

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Geochemie



Bc. Martin Šimeček

Distribuce vybraných prvků v půdách městských parků Prahy a Brna

Distribution of selected elements in soils of urban parks in Prague and Brno

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha, 2014

ABSTRAKT

Praha a Brno patří k jedněm z nejvíce znečištěných měst ČR. Předmětem této práce bylo porovnat koncentrace PGE a obsahy rizikových prvků (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sb, Hg) v pražských a brněnských půdách parků. Vzorky půd byly odebírány v hloubkách 0–10 cm, 10–20 cm a 20–30 cm. Spolu s půdou byly v hloubce 0–30 cm odebírány vzorky písku z dětských pískovišť. Obsahy Pd, Pt a Rh byly stanoveny pomocí ICP-MS po dokimastické prekoncentraci do Ni-S v celkem 52 vzorcích půd a písku. Vzorky půd byly navíc analyzovány na izotopové složení Pb. Vyšší koncentrace PGE byly zjištěny v Praze; nejvyšší hodnoty byly změřeny na lokalitě Ortenovo náměstí ($50,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, $33,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd a $11,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh). Zvýšené hodnoty PGE se ve většině půd obou měst nacházely ve svrchní vrstvě. Zvýšené obsahy rizikových prvků byly zjištěny zejména na silněji dopravně zatížených lokalitách. U většiny vzorků se ukázalo, že obsahy rizikových prvků klesají s hloubkou. Nejvyšších koncentrací dosahovaly prvky Zn ($394 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Pb ($290 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a Cu ($181 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Izotopový poměr Pb byl v Praze určen v rozmezí 1,136–1,181; v Brně se pohyboval v rozmezí 1,161–1,192. Zjištěné poměry nasvědčují kontaminaci jak ze spalování benzínu, tak z uhlí.

Klíčová slova: platinové kovy, stopové prvky, izotopy olova, městské půdy

SUMMARY

Prague and Brno belong to one of the most contaminated cities of Czech Republic. The main objective of this study was to compare PGE contents and concentrations of risk elements (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sb, Hg) in the soils of both cities's municipal parks. Soil samples were taken from depths of 0–10 cm, 10–20 cm and 20–30 cm. Besides soil samples, the sand samples from children sandpits were taken from depth 0–30 cm. In 52 samples of soil and sand Pd, Pt and Rh contents were determined by ICP-MS after Ni-S fire assay procedure. Soil samples were additionally analysed on Pb isotopic composition. Higher PGE contents were determined in Prague; the highest contents were measured at location of Ortenovo náměstí (50,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, 33,9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd a 11,3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh). Elevated PGE concentrations were found in the upper layers of most soils in both cities. Elevated contents of risk elements were determined at locations with high traffic density. Most of samples showed that contents of risk elements decrease with depth. The highest concentrations reached Zn (394 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Pb (290 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and Cu (181 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). In Prague, the isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vary from 1,136 to 1,181; in Brno from 1,161 to 1,192. Measured isotopic ratios suggest contamination both from gasoline and ore combustion.

Key words: platinum group elements, trace elements, lead isotopes, urban soils

Obsah	
1	Úvod..... 1
2	Platinové kovy..... 2
2.1	Přírodní zdroje..... 2
2.2	Antropogenní zdroje..... 3
2.3	Využití..... 3
3	Katalyzátory a PGE..... 5
3.1	Historie katalyzátorů 5
3.2	Princip a struktura katalyzátorů..... 5
4	Platinové kovy v životním prostředí 7
4.1	Geochemické chování a biologická dostupnost PGE..... 7
4.1.1	Toxikologie PGE a vliv na lidské zdraví..... 9
4.2	Emise PGE z automobilových katalyzátorů 9
4.2.1	Emise PGE ve formě pevných a rozpustných částic 10
4.2.2	PGE v atmosférickém aerosolu 11
4.2.3	PGE v půdách a silničním prachu 11
4.3	PGE v kalech a odpadních vodách 14
4.4	Depozice PGE v rašeliništích..... 15
4.5	PGE v říčních a jezerních sedimentech..... 15
4.6	Kontaminace odlehlých míst..... 15
5	Urbánní půdy..... 17
5.1	Charakteristika urbánních půd 17
5.2	Klasifikační systém urbánních půd 18
5.3	Význam urbánních půd 18
5.4	Rizikové prvky v městských půdách..... 18
5.4.1	Definice rizikových prvků..... 19
5.4.2	Chování rizikových prvků..... 19
5.4.3	Charakteristika vybraných rizikových prvků (Pb, Cd, Zn, Cu, As, Hg, Sb) 20
5.4.4	Limitní koncentrace rizikových prvků podle legislativy ČR 23
6	Metodika 25
6.1	Geologicko-pedologická charakteristika Prahy..... 25
6.1.1	Zdroje znečištění města Prahy..... 25
6.2	Geologicko-pedologická charakteristika Brna 25
6.2.1	Zdroje znečištění města Brna 25
6.3	Charakteristika vybraných lokalit 26
6.4	Odběr vzorků..... 28
6.5	Příprava vzorků 28

6.6	Analýza vzorků	29
6.6.1	Stanovení pH odebraných vzorků	29
6.6.2	Celkové koncentrace organického uhlíku (TOC) a síry (TS).....	29
6.6.3	Stanovení PGE	29
6.6.4	Rentgenová prášková difrakce (XRD)	31
6.6.5	Celkový rozklad vzorků	32
6.6.6	Stanovení izotopového složení Pb.....	32
6.6.7	Stanovení obsahu rtuti ve vzorcích půdy	32
6.7	Statistické hodnocení výsledků měření	33
7	Výsledky	34
7.1	Fyzikálně-chemické parametry půd	34
7.1.1	pH	34
7.1.2	Koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) a síry (TS).....	35
7.2	Obsahy PGE v půdách, pískovištích a horninách.....	37
7.3	Izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	40
7.4	Rizikové prvky	41
7.5	Výsledky statických analýz.....	47
8	Diskuze.....	50
8.1	Fyzikálně – chemické parametry.....	50
8.2	Distribuce PGE v půdách, pískovištích a horninách	50
8.3	Izotopické složení Pb a obsahy rizikových prvků	53
9	Závěr	56
10	Použitá literatura	57

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma hlavních zdrojů emisí PGE a jejich následné transformace (upraveno podle Sobrová a kol. 2012)	3
Obr. 2. Změny v celkové poptávce po Pt, Pd a Rh v letech 1985-2013 (zdroj dat: Matthey 2007)	4
Obr. 3. Schéma třicestného automobilového katalyzátoru (převzato z www 1)	6
Obr. 4. Rozpustnost Pt v závislosti na typu půdy a pH (upraveno podle Kalbitze a kol. 2008)	7
Obr. 5. Růst vozového parku v závislosti na růstu světové populace (upraveno podle Zereiniho a kol. 2006)	9
Obr. 6. Energiově disperzní spektra prachových částic obsahujících PGE (upraveno podle Raucha a kol. 2005).....	11
Obr. 7. Koncentrace Pt, Pd a Rh v závislosti na vzdálenosti od komunikace (upraveno podle Zereiniho a kol. 2007).....	13
Obr. 8. Mobilita rizikových prvků v závislosti na pH (upraveno podle Kabata-Pendias 2011).....	19
Obr. 9. Lokality v Praze: A-Karlovo náměstí, B-Vrchlického sady, C-Ortenovo náměstí, D-Královská obora, E-Folimanka, F-Podolské nábřeží, G-Slovanský ostrov, H-Pobřežní cesta (převzato z www 2).....	26
Obr. 10. Lokality v Brně: A-Lužánky, B-Moravské náměstí, C-Sady Osvobození, D-Tyršův sad, E-Špilberk (převzato z www 3).....	27
Obr. 11. Šamotové kelímky obsahující vzorky po tavbě.....	30
Obr. 12. Průřez šamotovým kelímkem po provedené tavbě a separaci PGE do NiS	30
Obr. 13. Rozpouštění Ni-S regulu v konc. HCl (90°C).....	31
Obr. 14. Zfiltrovaný roztok s Ni-S	31
Obr. 15. Roztok obsahující rozpuštěné PGE	31
Obr. 16. Hodnoty pH _{H2O} v půdách Prahy a Brna.....	34
Obr. 17. Hodnoty pH _{KCl} v půdách Prahy a Brna	34
Obr. 18. Obsahy TOC v půdách Prahy a Brna	35
Obr. 19. Obsahy TS v půdách Prahy a Brna.....	35
Obr. 20. Krabicový graf pro koncentrace PGE v půdách Prahy v závislosti na hloubce. Křížky znázorňují odlehlé hodnoty.	38
Obr. 21. Krabicový graf pro koncentrace PGE v půdách Brna v závislosti na hloubce. Křížky znázorňují odlehlé hodnoty.	39
Obr. 22. Krabicové grafy pro koncentrace Zn v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna.....	44
Obr. 23. Krabicové grafy pro koncentrace Cd v půdách v závislosti na hloubce, porovnání	44
Obr. 24. Krabicové grafy pro koncentrace Pb v půdách v závislosti na hloubce, porovnání.....	44
Obr. 25. Krabicové grafy pro koncentrace Cu v půdách v závislosti na hloubce, porovnání	45
Obr. 26. Krabicové grafy pro koncentrace As v půdách v závislosti na hloubce, porovnání.....	45
Obr. 27. Krabicové grafy pro koncentrace Sb v půdách v závislosti na hloubce, porovnání.....	45
Obr. 28. Krabicové grafy pro koncentrace Hg v půdách v závislosti na hloubce, porovnání	46
Obr. 29. Grafické znázornění korelací PGE pražských a brněnských půd.....	48

Obr. 30. Izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v Praze a Brně	53
Obr. 31. Graf izotopového složení pražských a brněnských půd ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Zobrazeny jsou také hodnoty uvedené v literatuře: 1) Prach Letenský tunel (Ettler a kol. 2004) 2) Evropský benzín (Monna a kol. 1995, 1997) 3) Metalurgie Příbram (Ettler a kol. 2004) 4) Půdy pražských vinic (Mihaljevič a kol. 2006) 5) Hnědé uhlí (Mihaljevič a kol. 2009) 6) Mihaljevič a kol. 2006) 7) Černé uhlí (Mihaljevič a kol. 2009).....	54

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Antropogenní zdroje těžkých kovů v městských půdách (Albanese a Cicchella 2012).....	17
Tab. 2. Limitní hodnoty rizikových prvků v půdách dle vyhlášky č. 13/1994 Sb.....	23
Tab. 3. Limitní koncentrace rizikových prvků v půdách dle metodického pokynu MŽP	24
Tab. 4. Limitní hodnoty vybraných prvků v pískovištích dětských hřišť dle přílohy č. 14 vyhlášky 238/2011 Sb.	24
Tab. 5. Pražské a brněnské lokality, příslušné GPS souřadnice a vzdálenost od hlavních zdrojů znečištění.....	27
Tab. 6. Fyzikálně chemické parametry půd Prahy a Brna	36
Tab. 7. Obsahy PGE v pražských půdách a pískovištích (* Hodnoty nacházející se pod detekčním limitem)	37
Tab. 8. Obsahy PGE v brněnských půdách a pískovištích (* Hodnoty nacházející se pod detekčním limitem)	38
Tab. 9. Detekční limity a změřené obsahy PGE v referenčních materiálech ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	39
Tab. 10. Obsahy PGE v pražských horninách (n=8)	39
Tab. 11. Izotopové složení $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace Pb v jednotlivých hloubkách odběru v Praze.....	40
Tab. 12. Izotopové složení $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace Pb v jednotlivých hloubkách odběru v Brně.....	41
Tab. 13. Koncentrace rizikových prvků v půdách a pískovištích Prahy.....	42
Tab. 14. Koncentrace rizikových prvků v půdách a pískovištích Brna	43
Tab. 15. Porovnání naměřených a certifikovaných hodnot ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	43
Tab. 16. Obsahy stopových prvků v pražských horninách (n=8).....	46
Tab. 17. Porovnání naměřených a certifikovaných hodnot ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	46
Tab. 18. Korelační analýza půdních charakteristik, PGE, rizikových prvků a REE v půdách Prahy. Průkazné závislosti jsou vyznačeny tučně.....	49
Tab. 19. Korelační analýza půdních charakteristik, PGE, rizikových prvků a REE v půdách Brna. Průkazné závislosti jsou vyznačeny tučně.....	49

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AMA 254	Hg spektrometr (Advanced Mercury Analyser)
ANOVA	analýza rozptylu (Analysis of variance)
ČGS	Česká geologická služba
DI	deionizovaná voda
DOC	rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
GPS	Global Positioning System
GSC	Geological Survey of Canada
HC	uhlovodíky
ICP – MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
NIST	National Institute of Standards and Technology
PE – LD	polyethylen s nízkou hustotou (Low density polyethylene)
PGE	Platinum group elements (prvky platinové skupiny)
PM_x	prachové částice o velikosti < x μm (Particulate Matter)
PřF UK	Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
PTFE	polytetrafluorethylen
REE	prvky vzácných zemin (Rare earth elements)
SRM	standardní referenční materiál (Standard Reference Material)
TOC	celkový organický uhlík (Total organic carbon)
TS	celková síra (total sulphur)
USGS	United States Geological Survey
WRB	World Reference Base for Soil Resources
XRD	rentgenová difrakce

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval svému školiteli Prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za vstřícné jednání při vedení této práce. Veliké poděkování patří také Doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi PhD. za rady a pomoc při zvládnutí metody dokimastické separace a za změření vzorků na ICP-MS. Paní laborantce Marii Fayadové děkuji za neobyčejnou ochotu a pomoc při práci v laboratoři. Mé poděkování patří také Lence Jílkové za pomoc a trpělivost při mém zaškolení při měření na AMA.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně pod vedením svého školitele prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc. a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 11. 8. 2014

Martin Šimeček

1 Úvod

Městské prostředí představuje nejkompexnější systém interakcí mezi člověkem a životním prostředím. S pokračujícím rychlým růstem světové městské populace se stále více pozornosti soustřeďuje na urbánní geochemii, jejíž rozvoj přinesl značné množství informací o geochemických jevech týkajících se městského prostředí jako je distribuce, disperze a geochemické vlastnosti některých toxických a potenciálně toxických stopových prvků.

Kovy jsou biologicky nerozložitelné a akumulují se v přírodě. Zvýšené emise a jejich depozice v průběhu času mohou vést k anomálnímu obohacení a kontaminaci povrchových složek životního prostředí. Dlouhotrvající přítomnost kontaminantů v městském prostředí, zejména v městských půdách, může významně zesílit expozici městského obyvatelstva kovy prostřednictvím vdechnutí, požití a kontaktu s kůží (Wong a kol. 2006). Takovým kontaminantům je třeba se dlouhodobě věnovat, neboť mohou obsahovat například Pb a Cd, které mohou být toxické i ve stopovém množství, a také biologicky esenciální prvky jako jsou Cu a Zn, které však mohou mít toxické účinky při zvýšených koncentracích. V průběhu 20. století patřilo mezi největší polutanty Pb. To sice v mnoha oblastech zůstává hlavním problémem, zároveň se však objevily nové kontaminanty, které si zaslouží nemalou pozornost.

Mezi hlavní zdroje kontaminace městského prostředí patří automobilová doprava. Pro zlepšení kvality ovzduší a redukci polutantů ve výfukových plynech se začaly automobily vybavovat katalyzátory obsahujícími Pt, Pd a Rh, které napomáhají snižovat množství polutantů. Nicméně tato technologie vedla k novým emisím a rapidní akumulaci těchto prvků v prostředí.

Cílem této práce je přispět k poznání kontaminace půd městských parků ve dvou největších městech ČR, Praze a Brně, které se dlouhodobě potýkají s intenzivní automobilovou a tranzitní dopravou. Mezi hlavní cíle patří (1) srovnání koncentrací PGE v půdách parků (2) potvrdit zvýšené obsahy rizikových prvků Zn, Pb, Cu, As, Sb a Hg v městském prostředí (3) určení izotopového složení Pb. Protože na kontaminanty nejcitlivěji reaguje dětská populace, okrajově byla také do studie zahrnuta analýza dětských pískovišť, která se vyskytovala ve studovaných městských parcích.

2 Platinové kovy

2.1 Přírodní zdroje

Prvky platina (Pt), paladium (Pd), iridium (Ir), rhodium (Rh), ruthenium (Ru) a osmium (Os) jsou běžně označovány jako skupina platinových kovů (PGE). Tyto vzácné kovy jsou tepelně stabilní a vysoce odolné vůči oxidaci, pokud jsou vystaveny působení atmosférických vlivů, vzdušné vlhkosti a zředěným kyselinám či zásadám. Jsou však citlivé na oxidační účinky silných kyselin. Celosvětově se PGE vyskytují zejména v horninových komplexech s peridotity a dunity. Tyto kovy jsou siderofilní s výraznou afinitou k chalkofilním prvkům (Hooda 2010). Jejich hlavním zdrojem jsou sulfidické rudy obsahující společně Ni a Cu (Greenwood a Earnshaw 1993). Prvky platinové skupiny jsou koncentrovány v zemské kůře a plášti. V zemské kůře jsou neobyčejně vzácné a vyskytují se zde v koncentracích $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt a Pd, $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Ru, $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh a $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Os a Ir (Hooda 2010). Rauch a Morrison (2008) uvádí koncentrace PGE ve svrchní kontinentální kůře v rozmezí od $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro Ir do $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro Pt a Pd.

V přírodě se Pt vyskytuje v koncentracích $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ve vápencích, $3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ v ultramafických horninách (Kabata-Pendias 2011) a $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ve spraších (Rauch a Hemond 2003). Některé sulfidické minerály, ilmenit a zirkon mohou obsahovat Pt v rozsahu od $0,2$ až $2 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias 2011). Finkelman (1999) uvádí průměrný obsah Pt v uhlí v USA $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

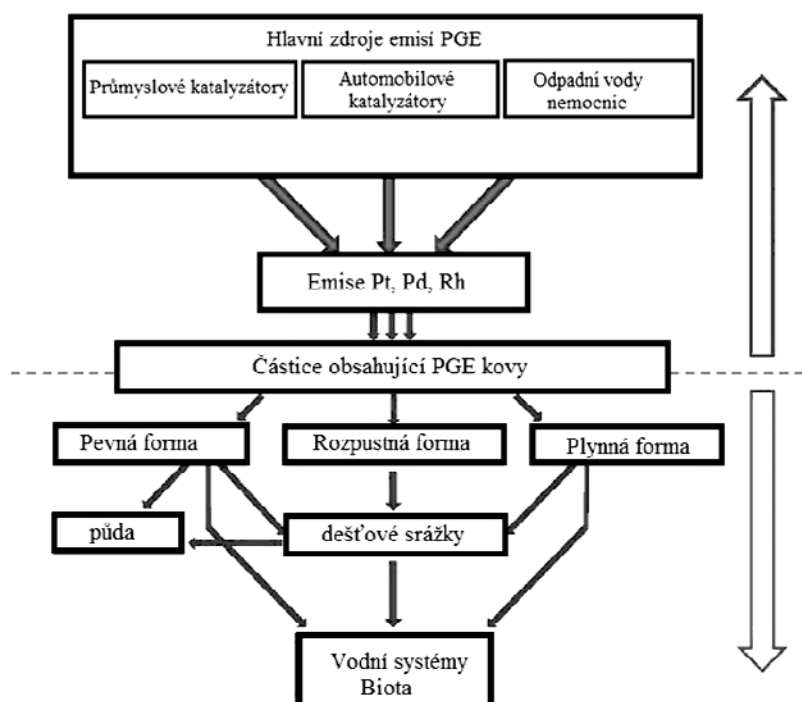
Paladium může být koncentrováno v ultramafických horninách, černých břidlicích, uhlí a fosforitech. Vyšší koncentrace obsahují basalty, krystalické břidlice a některé fosfority. Průměrný obsah Pd v uhlí v USA je $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Finkelman 1999). Rudy Mn a konkrece jsou schopné akumulovat Pd v rozmezí $3,7$ až $11,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Paladium je poměrně silně chalkofilního charakteru s variabilními oxidačními stavy. Paladium je více chemicky reaktivní než ostatní PGE, a proto se vyskytuje ve větším množství minerálů. Mezi známější minerály patří arsenopalladinit (Pd_3As), stibiopalladinit (Pd_3Sb) a potarit (PdHg). Obvyklé jsou také sulfidické minerály jako braggit (Pt,Pd,Ni)S a cooperit (Pt,Pd)S. Paladium je relativně běžné v Cu a Ni sulfidech v koncentračním rozsahu $0,7$ až $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a může být v asociaci s ilmenitem, zirkonem a chromitem (Kabata-Pendias 2011).

Rhodium je považováno za nejméně rozšířený prvek ze skupiny PGE. Průměrná koncentrace Rh v kontinentální kůře je $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s rozmezím od $0,01$ až $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ v černých břidlicích. V uhlí byly stanoveny koncentrace $< 100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pyrrhotin může obsahovat až $7 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh. Také Rh je siderofilního a chalkofilního charakteru. V minerálech se Rh vyskytuje s ostatními PGE a to především v As sulfidech. Některé Pt minerály jako sperylit mohou obsahovat velký podíl Rh. Rhodium mohou obsahovat také některé Fe a Cr minerály v rozmezí $0,0\text{X}$ – $0,\text{X} \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias 2011).

Pokud PGE vytváří ložiska, jsou ekonomicky atraktivní pro těžbu při koncentraci vyšší než 10g PGE na tunu horniny. Mezi celosvětově významné akumulace PGE patří Bushveld, magmatický komplex v Jižní Africe, Stillwater Massif, Montana a Ni-Cu bohatá gabra a nority ze Sudbury, Kanada a Norilsk, Rusko (Hooda 2010). Dalšími možnými přírodními zdroji PGE jsou vulkanické aerosoly, spalování biomasy a lesní požáry. Nezanedbatelným zdrojem je vstup kosmického materiálu do zemské atmosféry, který je odhadován na $150\,000 \text{t}\cdot\text{rok}^{-1}$. Z tohoto množství jsou odhadované koncentrace PGE v kosmickém prachu pro Pt $990 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pd $550 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a Rh $134 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Barbante a kol. 2001).

2.2 Antropogenní zdroje

Mezi významné antropogenní zdroje PGE, které přispívají k distribuci PGE v biosféře a troposféře, patří katalyzátory výfukových plynů automobilů, chemický průmysl, extrakce ušlechtilých kovů a zpracovatelský průmysl. Také odpadní vody nemocnic mohou být významným zdrojem PGE v životním prostředí. Zmíněné hlavní zdroje PGE a jejich následné transformace jsou uvedeny na Obr. 1. Sloučeniny na bázi Pt, jako cis-platina a karboplatina, jsou používány v chemoterapii při léčbě rakoviny, u které dochází k hromadění Pt v krvi, moči a játrech a následnému vyloučení do odpadních vod. Odhaduje se, že v roce 1996 bylo v Německu emitováno z nemocnic celkem 14,2 kg Pt. Některá hnojiva mohou obsahovat 0,032–23 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt a přispívat ke zvýšení úrovně Pt v obdělávaných půdách (Hooda 2010).



Obr.1. Schéma hlavních zdrojů emisí PGE a jejich následné transformace (upraveno podle Sobrová a kol. 2012)

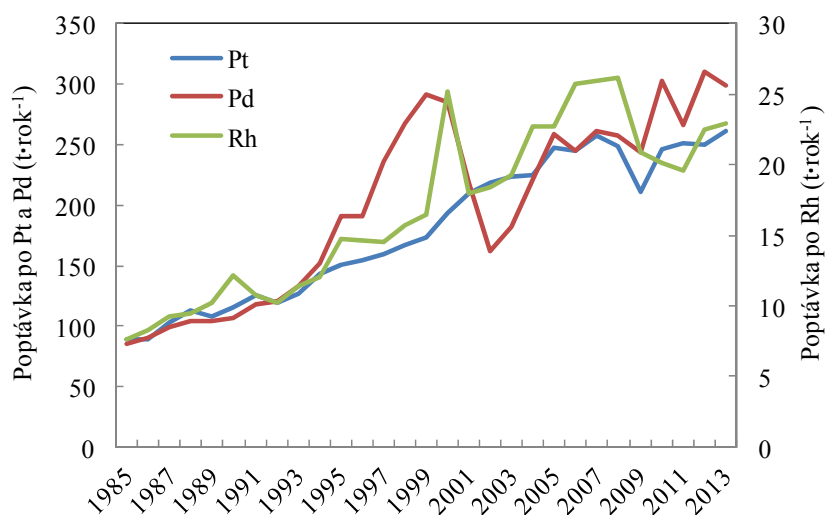
Těžba a hutnictví PGE se významnou měrou podílejí na akumulaci těchto kovů v životním prostředí. Například v půdních vzorcích odebraných v okolí ložiska Lac Des Iles v Ontariu v Kanadě dosahují koncentrace Pt více jak 340 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vyšší koncentrace Pd $\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ byly zjištěny v půdách v okolí komplexu Sudbury. Také půdy nacházející se nad ložiskem Cu-Ni Lac Sheen v Quebecu v Kanadě obsahují více než 1600 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt a 33 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd. Koncentrace až 30 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt obsahují půdy na ostrově Unst, který je součástí souostroví Shetlandy (Hooda 2010).

2.3 Využití

V současnosti je automobilový průmysl a výroba katalyzátorů hlavním spotřebitelem PGE. V roce 2007 bylo použito na výrobu katalyzátorů celkem 54,2 % světové produkce Pt. Významné využití nachází platina také ve šperkařství, kde bylo ve stejném roce spotřebováno 20,4 % světových dodávek. Mezi další primární uživatelé Pt patří výrobci chemických látek, elektroniky, skla a minerálních olejů, jejichž spotřeba tvořila společně 18,1 % z celkové produkce v roce 2007.

Výroba katalyzátorů byla také největším spotřebitelem Pd a Rh, s využitím celkem 58 % a 87 % ze světové produkce těchto dvou kovů v roce 2007 (Hooda 2010). Ve slitinách se Pt používá v zubním lékařství, pro neurologické protézy a některé dlouhodobé elektrodové implantáty (Kabata-Pendias 2011). Globálně použití Pd v katalyzátorech značně vzrostlo od počátku 90 let. V roce 1993 byla spotřeba Pd v automobilovém průmyslu ~ 22 tun, v roce 2005 již 115 tun (Zereini a kol. 2007).

Produkce Pd pro průmyslové účely se téměř zdvojnásobila ze 133 tun v roce 1993 na 258 tun v roce 2007. Produkce Pt rostla podobným tempem ze 137 tun v roce 1993 na 207 tun v roce 2007. Rusko v roce 2007 produkovalo 51 % celosvětových dodávek Pd, zatímco asi 34 % pocházelo z Jižní Afriky. Spojené státy americké a Kanada produkují asi 12 % PGE (Hooda 2010). Nárůst celosvětové poptávky po PGE ukazuje Obr. 2.



Obr. 2. Změny v celkové poptávce po Pt, Pd a Rh v letech 1985-2013 (zdroj dat: Matthey 2007)

3 Katalyzátory a PGE

3.1 Historie katalyzátorů

Během 60. let 20. století se zhoršující kvalita ovzduší v mnoha městech Spojených států amerických a Evropy stala vážným problémem. Příčinou byly rychle rostoucí emise uhlovodíků, oxidu uhelnatého a oxidů dusíku z automobilové dopravy (Barbante a kol. 2001). Pro snížení těchto emisí se v USA od roku 1975 automobily vybavují katalyzátory obsahující PGE (Shelef a McCabe 2000). V Evropě byly katalyzátory použity nejprve v Německu v roce 1984 (Wichmann a kol. 2007), v České republice se používají od roku 1993 v souvislosti s přijetím norem EURO (Sikorová a kol. 2011). Následkem tohoto technologického opatření významně pokleslo znečištění ovzduší měst. Nepřímo došlo také ke snížení znečištění životního prostředí sloučeninami Pb, protože katalyzátory vyžadují používání bezolovnatého benzínu (Wichmann a kol. 2007).

Od poloviny 70. let 20. století do poloviny 90. let byly automobily postupně vybaveny čtyřmi hlavními generacemi katalyzátorů. První generací používanou mezi roky 1976–1979 byly dvoucestné katalyzátory obsahující Pt a Pd, které umožňovaly snížení emisí HC a CO. Mezi roky 1979 a 1986 následovaly třicestné katalyzátory obsahující Pt, Pd a Rh, které slouží ke snížení emisí NO_x. Dále v letech 1986–1992 vznikla nová generace třicestných katalyzátorů založená také na Pt a Rh, ale uzpůsobená vyšším teplotám, kterým byly katalyzátory vystaveny v nových palivově účinnějších motorech (Barbante a kol. 2001).

V Evropě byly Pt a Rh běžně používány v katalyzátorech v poměru přibližně 5:1, v USA 10:1. Během technologických změn došlo k nahrazení Rh za Pd. Pt/Pd katalyzátory byly používány především v 80. letech 20. století. Na začátku 90. let byla Pt nahrazena Pd. Později byly používány Pd/Rh a pouze Pd katalyzátory. Zatímco starší katalyzátory obsahovaly 0,9–2 g Pt a 0,1–0,4 g Rh na 1 litr objemu katalyzátoru, novější pracují s asi 0,3 g Pt a 1,5–5 g Pd, tedy s až 4 násobným množstvím katalyticky aktivních kovů (Shelef a McCabe 2000).

3.2 Princip a struktura katalyzátorů

Použití PGE jako aktivního katalytického materiálu v katalyzátorech je výsledkem tří faktorů:

- 1) Pouze PGE mají požadovanou aktivitu potřebnou k odstranění polutantů ve velmi krátké době, vzhledem k velkému objemovému toku výfukových plynů a ve vztahu k celkové velikosti katalyzátoru
- 2) PGE jsou katalytický materiál s požadovanou odolností proti zbytkovému množství oxidů síry ve výfukových plynech
- 3) PGE jsou méně náchylné k deaktivaci prostřednictvím vysokoteplotní interakce s oxidy Al, Zr nebo Ce, které jsou součástí mezivrstvy, na jejímž povrchu jsou platinové kovy dispergovány.

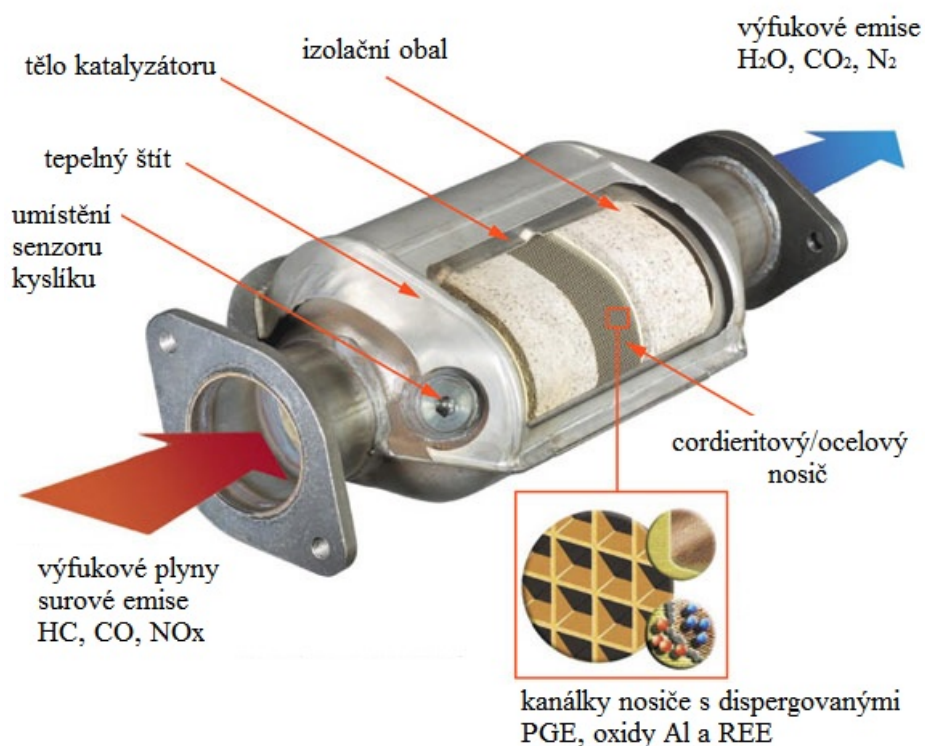
Hlavní výhodou PGE je značná konverzní aktivita polutantů již při 220 °C, zatímco obvykle teplotní oxidační proces vyžaduje teploty 600 až 700 °C (Shelef a McCabe 2000).

Odstraňování polutantů z výfukových plynů se skládá ze dvou hlavních procesů. Jedná se o redukční a oxidační reakce. Při redukci se NO_x mění na N₂ a CO₂. Oxidací dochází k přeměně CO a HC na CO₂ a H₂O. Platina a Pd se podílejí na oxidaci HC a CO, zatímco Rh je využíváno pro redukci NO_x (Schäfer a Puchelt 1998; Shelef a McCabe 2000; Moldovan a kol. 2002).

Dalšími nežádoucími polutanty jsou SO_x a v případě vznětových motorů vznikající uhlíkaté pevné částice. Na produkci těchto nežádoucích plynů má vliv kvalita spalování, režim chodu motoru, kvalita a čistota paliva (Moldovan a kol. 2002).

Katalyzátor je nejčastěji tvořen cordieritovým (2MgO 2Al₂O₃ 5SiO₂), nebo ocelovým nosičem (Obr. 3), jehož struktura připomíná medový plást (Schäfer a Puchelt 1998; Cicchella a kol. 2008).

Nosič je tvořen 45–90.cm⁻² kanálky. Na stěnách kanálek je impregnována vysoce porézní mezivrstva (tzv. washcoat) tvořena ~ 90 % γ -Al₂O₃ schopna odolávat teplotám přes 800 °C a jejich opakovanému střídání. Výhodou využití γ -Al₂O₃ je jeho kladné nebo záporné nabití povrchu a následná selektivní absorpce iontů (Zereini a kol. 2006). Tloušťka mezivrstvy je ~ 20–60 μ m o specifickém povrchu cca 50–200 m².g⁻¹ (Moldovan a kol. 2002). Jejimi hlavními složkami jsou oxidy Al a oxidy REE, jako La₂O₃, CeO₂, Y₂O₃, nebo oxidy jiných kovů, a to ZrO₂, BaO, TiO₂, NiO a WO₃. Kromě těchto oxidů tvoří mezivrstvu v menší míře CaO a MgO. Tyto oxidy se používají jako stimulatory zvyšující katalytickou aktivitu, nebo ke stabilizaci struktury katalyzátoru (Ravindra a kol. 2004). Na pórovité mezivrstvě je nanášena vlastní katalytická vrstva tvořena velmi jemně dispergovanými PGE v podobě H₂PtCl₆ 6H₂O, PdCl₂ a RhCl₃ (Ravindra a kol. 2004).



Obr. 3. Schéma třicestného automobilového katalyzátoru (převzato z www 1)

4 Platinové kovy v životním prostředí

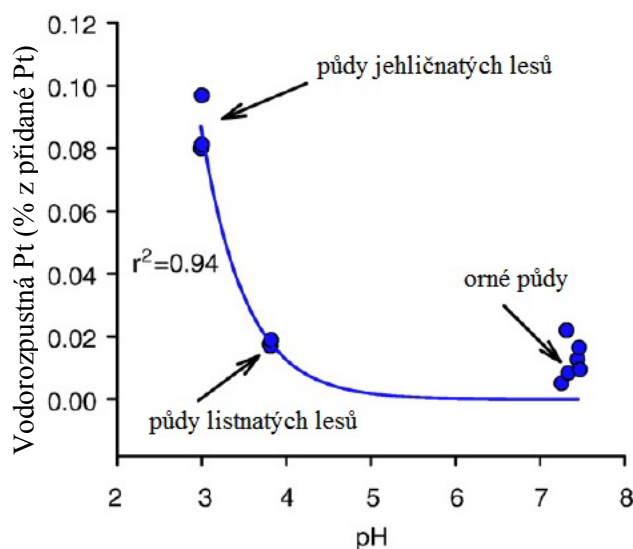
4.1 Geochemické chování a biologická dostupnost PGE

Znalosti o geochemickém chování PGE v biosféře, jejich mobilitě a rozpustnosti v půdě v přírodních podmínkách a jejich účincích na půdní procesy jsou velmi omezené. V době zavádění katalyzátorů se předpokládalo, že PGE jsou v životním prostředí převážně inertní. Postupně se ukazuje, že PGE vázané na částicích Al_2O_3 mohou být za působení přírodních podmínek rozpouštěny, a stát se tak biologicky dostupnými pro rostliny a zvířata (Kalbitz a kol. 2008).

Reaktivita Pt se zvyšuje, dostanou-li se částice Pt do kontaktu s půdou, ve které podléhají působení biologických a chemických látek (Schäfer a Puchelt 1998; Barefoot 1999). Při transformaci PGE v půdě dochází k chemické oxidaci, komplexotvorným reakcím s organickými látkami a k biochemické transformaci za účasti bakterií (Sobrová a kol. 2012).

Mezi důležité procesy podílející se na environmentálním chování kovů, jejich mobilitě a biologické dostupnosti patří sorpce kovů na pevné fáze. Retenci kovů v půdě ovlivňují faktory jako pH, složení půdního roztoku, oxidační stav a charakter kovů. Anorganická minerální fáze, především jílová frakce, Fe-oxidy, organická hmota a huminové látky mohou adsorbovat těžké kovy (Soro a kol. 2013).

V lesních a zemědělských půdách obsahujících tunelový prach dochází k vyšší mobilizaci Pt v půdách z jehličnatých lesů. Obr. 4 ukazuje, že množství mobilizované Pt závisí na pH půdy. Až 5 krát vyšší koncentrace Pt obsahuje vodný extrakt lesní půdy s pH 3. Celkově se při interakci Pt–půda do rozpuštěné fáze uvolní ~ 0,1 % z celkového množství přidané Pt. Kontaminace půdy Pt nevykazuje výrazné nepříznivé účinky na mikrobiální procesy mineralizace organické hmoty. Obsah DOC v půdách nemá výrazný vliv na mobilitu kovů, ačkoliv je možné že mnohem vyšší koncentrace DOC vyskytující se při tání sněhu, opadu listů nebo po dlouhém suchém období mohou mobilizovat více Pt (Kalbitz a kol. 2008).



Obr. 4. Rozpustnost Pt v závislosti na typu půdy a pH (upraveno podle Kalbitze a kol. 2008)

Na zvětrávání minerálů, mobilitu živin a toxických látek mají vliv nízkomolekulární organické látky jako kyselina citronová obsažená v kořenových exudátech. K mobilizaci PGE do roztoku dochází působením anorganických ligandů, zejména fosfátů, chloridů a kyanidů, které pocházejí ze zemědělské činnosti, zimní chemické údržby komunikací nebo jsou přítomny v lesních půdách (Šebek a kol. 2011).

Po smíchání Pt–černě a půdy dochází k uvolnění maximálně 0,51 % Pt ve vodném extraktu. Forma PtO_2 která se může vyskytovat ve výfukových plynech, netvoří po přidání do půdy významné množství vodorozpustných částic. Sloučeniny $Na_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ a K_2PtCl_4 vykazují po přidání do půdy podobné chování. Tyto původně vodorozpustné sloučeniny se kontaktem s půdou transformují na zcela nerozpustné specie, jejichž obsah s časem prudce klesá. Při interakci tunelového prachu s půdou dochází k uvolnění až 3,9 % vodorozpustné frakce. Podobné množství (3,1 %) bylo stanoveno v extraktu tunelového prachu, půdy a methanolu. To ukazuje, že rozpustné formy Pt obsažené v tunelovém prachu formované z tunelového prachu jsou organického charakteru (Lustig a kol. 1996).

Biologická dostupnost Pt uvolňované z katalyzátorů může záviset na komplexotvorných látkách v půdě. Po smíchání Pt–černě a chloroplatinových sloučenin s EDTA dochází v půdě ke vzniku stabilních těžko rozpustných Pt komplexů. Zcela opačně se chová tunelový prach, ze kterého se po přidání EDTA do půdy rozpustí 52 % Pt. Efektivnější oxidace Pt v tunelovém prachu oproti Pt černi pravděpodobně souvisí s menší velikostí a jemnou disperzí částic. EDTA tak zvyšuje biologickou dostupnost Pt a Pd v půdě (Lustig a kol. 1996).

Nejvyšší adsorpční kapacitu Pt vykazuje mezi složkami půdy kaolinit, následován hematitem a huminovými kyselinami. Rozdíl v sorpční kapacitě je výsledkem většího specifického povrchu kaolinitu a tím většího počtu aktivních míst. Zároveň může být nižší sorpční kapacita huminových kyselin způsobena jejich negativním povrchovým nábojem, zatímco kaolinit a hematit mají kladný povrchový náboj. Na oxidech Fe je Pt adsorbována jako mono vrstva fyzikální adsorpcí, na kaolinitu a huminových kyselinách dochází k adsorpci ve více vrstvách s dominantním typem chemické adsorpce (Soro a kol. 2011).

V přirozených povětrnostních podmínkách přijímají zemědělské plodiny během vegetačního období 0,02–0,6 % Pt přítomné v půdě ve formě tunelového prachu. Zvýšené koncentrace Pt obsahují především vegetativní části rostlin, zatímco v generativních částech jsou velmi nízké. Příjem platiny obsažené v půdě rostlinami potvrzují i Helmers a Mergel (1998). Studium travin rostoucích v okolí dálnic zjistili až $30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ platiny v sušině. V porovnání stejné rostliny rostoucí v oblasti vzdálené od kontaminace obsahují $< 0,03 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ v sušině. Zvýšené obsahy v rostlinách ukazují, že Pt emitovaná do prostředí může tvořit rozpustné sloučeniny a vstupovat do potravního řetězce. Nicméně zvýšené koncentrace jsou z velké části způsobeny ukládáním PGE na povrchu rostlin a skutečný příjem z půdy je omezen. Příjem z půdy vyžaduje remobilizaci deponovaných PGE, zatímco atmosférická depozice vede k adsorpci v přímém kontaktu (Zimmermann a Sures 2004). Ve studii zaměřené na biologickou dostupnost PGE pro rostliny zjistili Schäfer a kol. (1998), že mobilita PGE klesá v pořadí $Pd > Pt > Rh$. Zároveň Pd vykazovalo stejnou mobilitu jako Zn, zatímco Pt a Rh byly stejně mobilní jako Cu.

Migrace kovů půdním profilem závisí na mnoha faktorech, jako jsou srážky, půdní organická hmota a obsah jílu (Komárek a kol. 2008). Rychlost pohybu PGE půdním profilem stanovil Mihaljevič a kol. (2013) na 1,1 až $2,2 \text{ cm}\cdot\text{rok}^{-1}$. Podobné hodnoty migrace kovů půdním profilem $0,82\text{--}1,9 \text{ cm}\cdot\text{rok}^{-1}$ uvádí Miller a Friedland (1994).

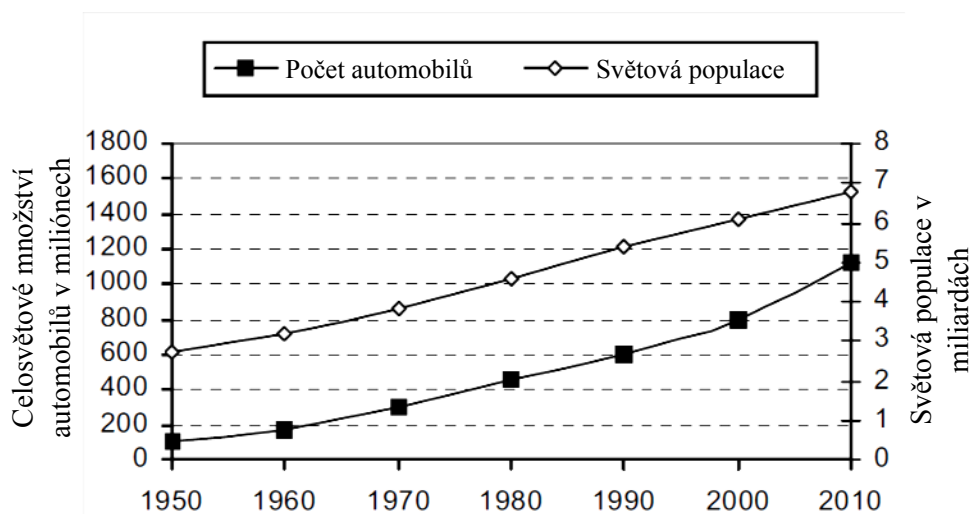
4.1.1 Toxikologie PGE a vliv na lidské zdraví

Akutní toxicita PGE závisí především na jejich rozpustnosti. Rozpustné formy PGE s potenciálem přímého ovlivňování organismů a rostlin představují vyšší riziko pro životní prostředí. Rozpustné Pt soli jsou více toxické během laboratorních testů na zvířatech, než sloučeniny s nízkou rozpustností jako PtO, PtO₂ a PtCl₂. Některé Pt sloučeniny vykazují mutagenní účinky na bakteriálních systémech a savčích buňkách. Pro PdCl₂ a RhCl₃ byla pozorována rostoucí incidence nádorů během testů na myších. Zkoumané cytotoxické a mutagenní vlastnosti průmyslově používaných sloučenin Pt, Pd a Rh ukazují na 3–30 krát menší toxicitu Pd a Rh komplexů v porovnání s Pt komplexy. Schopnost vyvolat alergickou reakci mají především Pt skupiny iontových komplexů obsahující halogenové ligandy. Tyto komplexy jsou pravděpodobně hlavní složkou rozpustné frakce výfukových plynů z důvodu jejich vysoké úrovně v palivových aditivech (Moldovan a kol. 2002).

Jedním z rizik spojených s přítomností PGE v městském ovzduší je vdechování jemného prášného aerosolu, který se ukládá v plicích. PGE mohou následně přecházet přímo do krve, nebo být transformovány do biologicky dostupných specií (Palacios a kol. 2000). U dětí byla pozorována významná korelace mezi koncentracemi Pd a Rh v moči a hustotou provozu (Rauch a Morrison 2008). Biologický monitoring řidičů autobusů a policistů vykazuje zvýšené hodnoty PGE v moči vlivem dopravní expozice (Zereini a kol. 2012). Testy mikrotoxicity na bakteriích rodu *Photobacterium* ukazují, že EC 50 Pt chloridů je 25 µg·l⁻¹. Tato hodnota je mnohem nižší než u Cu (200 µg·l⁻¹) (Kalbitz a kol. 2008). Na buněčné úrovni je toxicita Pt (II), Pt (IV) a Pd (II) srovnatelná s účinky Cd (II) a Cr (IV) ačkoliv pro Rh byl zjištěn nízký toxický potenciál (Kalavrouziotis a Koukoulakis, 2009). Buněčné testy prokázaly vztah mezi PGE a senzibilizací dýchacích cest, alergické reakce, dermatitidu, kopřivku, poškození epitelu plicních buněk, astma, proliferaci lymfocytů a případně rakovinu (Kalavrouziotis a Koukoulakis 2009). Ve studii využívající extrakční testy simulující plicní a gastrointestinální kapaliny vykazuje Pd větší rozpustnost ve srovnání s ostatními PGE obsaženými v katalyzátorech (Colombo a kol. 2008).

4.2 Emise PGE z automobilových katalyzátorů

Silniční doprava má významný dopad na kvalitu ovzduší, které ovlivňuje životní prostředí a lidské zdraví. Během posledních 60 let na světě rapidně vzrostlo množství automobilů, jak je vidět na Obr. 5 (Zereini a kol. 2006). Celosvětově je v provozu asi 500 milionů automobilů, které jsou vybaveny katalyzátory (Barbante a kol. 2001).



Obr. 5. Růst vozového parku v závislosti na růstu světové populace (upraveno podle Zereiniho a kol. 2006)

Přestože PGE disponují chemickou a tepelnou stabilitou, dochází k jejich uvolňování z katalyzátorů (Hooda 2010). Množství a rychlost emitovaných PGE z katalyzátorů prostřednictvím výfukových plynů závisí na typu a stáří katalyzátoru, typu a výkonu motoru, rychlosti jízdy vozidla, stylu jízdy a meteorologických podmínkách (Moldovan a kol. 2002; Rauch a Hemond 2003; Zereini a kol. 2007; Cicchella a kol. 2008). K maximálnímu uvolňování Pt dochází při vysokých rychlostech v rozsahu 80–140 km·h⁻¹. Nejnižší průměrné emise Pt z nových katalyzátorů byly zjištěny při konstantní rychlosti 80 km·h⁻¹ (Artelt a kol. 1999).

Povrch katalyzátoru je zatěžován chemicky a fyzikálně rychle se měnícími oxidačně-redukčními podmínkami a teplotním stresem (Zereini a kol. 2012; Soro a kol. 2013). Hlavní mechanismus emisí PGE je mechanická abraze povrchu katalyzátoru a proces sintrace (Rauch a kol. 2002; Rauch a kol. 2005). Účinnost a životnost katalyzátoru závisí na obsahu Pb, Zn, S a P a dalších složek výfukových plynů, které mohou inhibovat výkon a vést k jeho chemické deaktivaci (Schäfer a Puchelt 1998). Životnost snižuje také chybné zapalování, používání vozidla na krátké cesty, které brání katalyzátoru v dosažení optimální pracovní teploty ~ 400 °C, dále také poruchy motoru, těžké jízdni podmínky a nesprávná údržba motoru (Moldovan a kol. 2002; Ravindra a kol. 2004).

Většina PGE je emitována ve formě kovových částic (Pt⁰, Pd⁰), ale malé množství mohou tvořit také oxidované formy Pt (II) a Pt (IV) (Artelt a kol. 1999; Hooda 2010; Soro a kol. 2013). PGE vázané na povrchu částic Al₂O₃ uvolňovaných z mezivrstvy jsou v experimentálních studiích zastoupeny především částicemi > 10 μm (Schäfer a Puchelt 1998; Artelt a kol. 1999; Moldovan a kol. 2002; Rauch a Hemond 2003), které se na celkovém množství podílejí v rozmezí 43–74 % (Artelt a kol. 1999). Suspendované částice takovéto velikosti vlivem gravitace rychle sedimentují (Kalavrouziotis a Koukoulakis 2009). Alveolární frakce (< 3 μm) je zastoupena v rozmezí 11–36 % v závislosti na výkonu motoru (Artelt a kol. 1999). Částice velikosti < 10 μm zůstávají v atmosféře 10–30 dní a jsou odstraněny vymýváním nebo usazováním (Kalavrouziotis a Koukoulakis 2009).

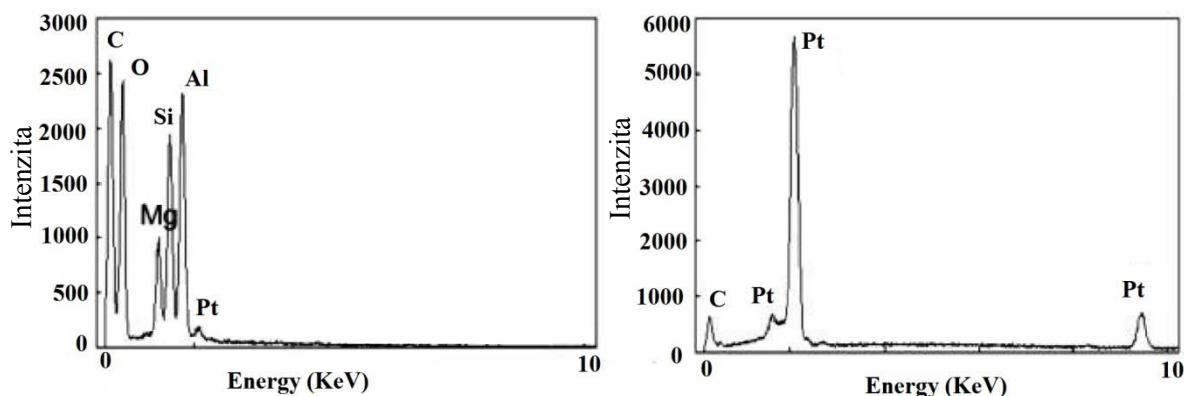
4.2.1 Emise PGE ve formě pevných a rozpustných částic

Zatímco nové dieselové a benzinové katalyzátory emitují PGE v podobném rozsahu, při opotřebení motoru dochází u dieselových katalyzátorů k méně uniformnímu chování. Z katalyzátoru je uvolňováno 111,5 ng·km⁻¹ Pt z nového benzinového katalyzátoru a 82,2 ng·km⁻¹ z nového dieselového. Při intervalu opotřebení motoru 30–80 000 km se uvolňuje 8,8 ng·km⁻¹ Pt z benzinového a 128,6 ng·km⁻¹ z dieselového katalyzátoru (Moldovan a kol. 2002). Důvodem výrazně vyššího množství Pt částic u dieselových katalyzátorů je pravděpodobně rozdíl ve složení mezivrstvy katalyzátorů a provozních podmínkách vznětových motorů. Benzinové katalyzátory uvolňují Pt v nízkých úrovních během celé doby životnosti, dieselové naopak 10 až 100 krát více (Moldovan a kol. 2002).

Rozpustné částice jsou z katalyzátorů emitovány výrazně méně. Podíl rozpustné Pt ve vzorcích výfukových plynů nových benzinových a dieselových katalyzátorů je signifikantní, ale v celkovém množství představuje < 10 % (Moldovan a kol. 2002), < 5 % (Palacios a kol. 2000). Oproti tomu podíl rozpustného Pd a Rh v případě opotřebeného motoru převyšuje až o 50 % PGE ve formě částic. Důvodem vyššího uvolňování rozpustných forem je pravděpodobně tvorba rozpustných PtCl₆²⁻, PdCl₄²⁻ nebo RhCl₆³⁻ a vznik organických komplexů s karbonylovými sloučeninami (Palacios a kol. 2000).

4.2.2 PGE v atmosférickém aerosolu

V městských podmínkách je množství PGE v atmosférickém aerosolu závislé na intenzitě dopravy a meteorologických podmínkách. Koncentrace PGE vykazují značnou sezónní heterogenitu. Nejvyšších koncentrací dosahuje PGE v zimních měsících následkem výskytu četných teplotních inverzí (Zereini a kol. 2012). Pozorované částice PM_x mají odlišné velikosti, tvary a složení. PGE se v těchto částicích vyskytují buď jako součást Al/Si oxidů nebo tvoří dominantní složku, jak je vidět na Obr. 6 (Rauch a kol. 2005).



Obr. 6. Energiově disperzní spektra prachových částic obsahujících PGE (upraveno podle Raucha a kol. 2005)

Koncentrace PGE v městském aerosolu ve Frankfurtu nad Mohanem klesají od frakce PM_{10} směrem k PM_1 . Frakce PM_{10} obsahuje průměrně $12,4 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ Pt a $44 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ Pd, nejnižších hodnot dosahuje Rh. Zvýšené průměrné koncentrace Pt a Pd obsahuje také frakce $PM_{2,5}$. Celkově se $\sim 70 \%$ Pd o velikosti frakce $< 10 \mu\text{m}$ vyskytuje v částicích $< 2,5 \mu\text{m}$ a z toho $\sim 37 \%$ v částicích $< 1 \mu\text{m}$. Podobné procentuální zastoupení vykazuje také Pt (Zereini a kol. 2012). Stejní autoři poukazují na 3–12 násobný nárůst koncentrací PGE v atmosférickém aerosolu během 7 let od předchozího vzorkování. Vyšší koncentraci Pd v PM_{10} v porovnání s Pt lze vysvětlit rostoucím použitím Pd v katalyzátorech. Podobné průměrné koncentrace Pt obsahují vzorky atmosférického aerosolu v Madridu $17,7$; Göteborgu $4,1$; Římě $8,1$ a Mnichově $4,1 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejvyšší průměrné koncentrace Pd ($47,2 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) obsahují vzorky aerosolu v Římě (Goméz a kol. 2002). Stejní autoři nepozorovali významný rozdíl v obsahu PGE v aerosolu ve vzorcích odebraných v centru a u městského okruhu. Větší variace v aerosolu byly zjištěny mezi uvedenými městy. Odlišnosti způsobují nižší frekvence srážek v Madridu a Římě ve srovnání s Mnichovem a Göteborgem. Ve všech uvedených městech byl ve vzorcích zjištěn velice podobný poměr Pt/Rh, který ukazuje na původ kontaminace v automobilových katalyzátorech.

4.2.3 PGE v půdách a silničním prachu

V půdách, prachu a rostlinách vystavených vysoké hustotě dopravního provozu přesahují koncentrace PGE výrazně přírodní pozadíové hodnoty. Obsahy v běžných environmentálních vzorcích vykazují vzestupný trend PGE koncentrací v čase (Ravindra a kol. 2004). V porovnání s prašným aerosolem je obsah PGE v městském silničním prachu o několik řádů vyšší a je také vyšší než v půdách (Palacios a kol. 2002). Městský silniční prach obsahuje oproti mimo městskému prachu vyšší koncentrace PGE (Schäfer a Puchelt 1998). Prach hromadící se podél dálnic a dopravně zatížených městských ulic může obsahovat Pt v hodnotách $> 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a o polovinu více Pd. Platina a Pd akumulované v prachu po delší periodě suchého počasí mohou být při prvním dešti

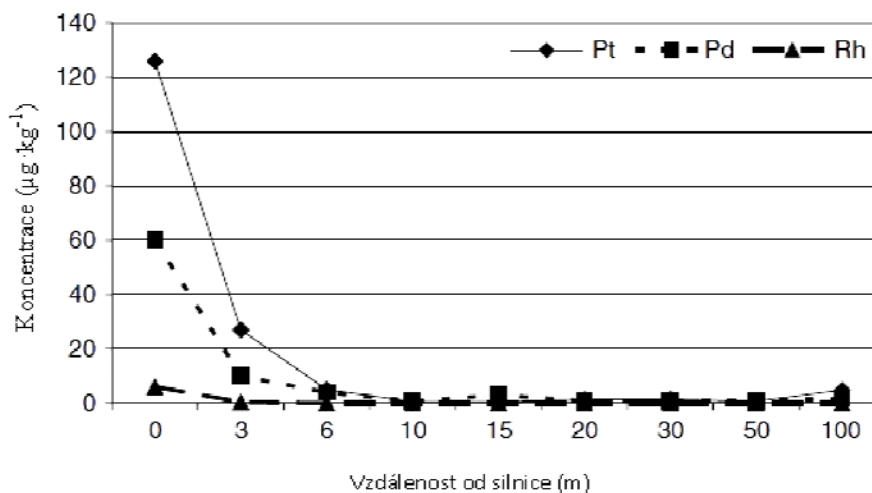
přítomny v povrchovém odtoku v množství 0,1 až 0,7 ng.l⁻¹ (Ravindra a kol. 2004). Následným transportem se mohou rozpuštěné nebo nerozpuštěné formy PGE akumulovat v dešťových retenčních nádržích (Zereini a kol. 2007).

Podobně jako ostatní stopové prvky uvolňované z automobilové dopravy, také PGE dosahují nejvyšších koncentrací v bezprostřední blízkosti silnic, kde depozice PGE dosahuje až 8,8 μg.m⁻².rok⁻¹ (Rauch a kol. 2005). Podobné hodnoty difúzní atmosférické depozice Pt 0,73–4,4 μg.m⁻².rok⁻¹ uvádějí Helmers a Kümmerer (1999). Depozice v okolí silnic představuje < 5 % z celkového emitovaného množství PGE (Rauch a kol. 2005). Chování PGE během sedimentace z atmosféry podél silnic může ovlivnit také vodní tříšť z pneumatik. Na suché vozovce mohou být částice PGE transportovány větrem. Atmosférický transport je závislý na morfologii a velikosti emitované částice (Zereini a kol. 2007). K obohacování Pt v půdě dochází také používáním čistírenských kalů při hnojení zemědělské půdy, ve které se do roku 2018 odhaduje nárůst Pt na 46–460 ng.kg⁻¹ (Helmers a Kümmerer 1999).

Obsahem PGE v silničním prachu a půdě v závislosti na intenzitě dopravy se zabývali Whiteley a Murray (2003). Autoři nezjistili jednoznačný vliv intenzity dopravního zatížení na výsledný obsah PGE v silničním prachu nebo půdě. Vyšší koncentrace PGE se obecně nacházejí v místech s převládajícím stylem jízdy „stop and go“, tj. světelných křižovatek. Ukazuje se, že styl jízdy, topografie a konstrukční provedení vozovky ovlivňují množství emitovaných PGE významněji než hustota dopravy. Nejnižší koncentrace tak autoři zjistili v prachu i v půdě u vysoce dopravně zatížené dálnice, zatímco nejvyšší koncentrace byly změřeny na místech s nižším dopravním zatížením, ale s častým výskytem dopravních kolon. Autoři uvádějí Pt a Rh koncentrace v silničním prachu v rozsahu 30–420 μg.kg⁻¹ a v půdách 3,5–91 μg.kg⁻¹.

Změnami koncentrací PGE v čase a jejich prostorovou distribucí v okolí dálnice se zabývali Zereini a kol. (2007). Průměrná koncentrace Pd v bezprostřední blízkosti dálnice byla v roce 2004 15 krát vyšší než v roce 1994, zatímco koncentrace Pt se zvýšily dvojnásobně a nacházely se v rozmezí 41–254 μg.kg⁻¹. Výrazný nárůst koncentrace Pd je způsoben dominantním použitím tohoto kovu v katalyzátorech po roce 1993. Až 92 % PGE se nachází do hloubky 4 cm. Výjimku tvoří Pd zjištěné také v hloubce 12–16 cm. Důvodem může být vyšší mobilita a rozpustnost Pd (Zereini a kol. 2007). Nejvyšší koncentrace PGE v horní vrstvě půdy 0–2 cm a jejich ostrý pokles s hloubkou zjistili i Schäfer a Puchelt (1998). Stejní autoři uvádějí, že laterální a vertikální rozšíření PGE je podobné s ostatními těžkými kovy emitovanými z dopravy (Pb, Zn a Cu). V porovnání s PGE je jejich maximální obsah v hloubce 2–5 cm. Vertikální rozdíly v distribuci PGE a ostatních těžkých kovů souvisí s rozdílnou velikostí částic, půdní mobilitou a dlouhodobým vývojem depozice (Schäfer a Puchelt 1998).

Koncentrace PGE závisí jak v obdělávaných, tak v neobdělávaných půdách na vzdálenosti od hlavní komunikace, jak je vidět na Obr. 7 (Zereini a kol. 2007). Oba typy půd vykazují během 10 let výrazný nárůst koncentrací. Příčinou neobvykle nízkých koncentrací zjištěných v obdělávaných půdách ve vzdálenosti do 6 m od dálnice může být orba půdy. Koncentrace Pt v neobdělávaných půdách ve vzdálenosti 10–100 m se během 10 let 3 krát zvýšily a pohybuje se mezi 1–9 μg.kg⁻¹. Nárůst koncentrací byl pozorován také v lesních půdách (Zereini a kol. 2007). V jiné studii Zereini a kol. (1998) zjistili, že koncentrace Pt, Pd a Rh jsou v blízkosti komunikace 40 krát vyšší než geogenní pozadí, zatímco koncentrace Pt a Pd v lesních půdách v blízkosti zpracovatelského závodu PGE rud převyšují geogenní hodnoty 15 krát. Lesní půdy obsahovaly také vysokou koncentraci Ir a Ru, jejichž absence v katalyzátorech ukazuje na průmyslový zdroj v lesní půdě. Výrazně vyšší koncentrace byly nalezeny v částech překrývání dvou zdrojů, tedy komunikace a zpracovatelského závodu.



Obr. 7. Koncentrace Pt, Pd a Rh v závislosti na vzdálenosti od komunikace (upraveno podle Zereiniho a kol. 2007)

Obecně jsou PGE koncentrace podél komunikací vysoce variabilní. Důvodem nehomogenní distribuce může být brzdné a akcelerační chování automobilů na dálničních nájezdech a výjezdech (Zereini a kol. 1998; Zereini a kol. 2007). Distribuci PGE v okolí dálnic ovlivňuje také převládající směr větru a vegetační bariéry (Schäfer a Puchelt 1998).

Stanovení obsahu PGE v půdách městských parků v Praze a Ostravě se věnovali Mihaljevič a kol. (2013). Autoři uvádějí klesající obsahy PGE v pořadí Pt, Pd, Rh a Ir. Nejvyšší obsahy zaznamenali v Praze pro Pt $160 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pd $49 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $3,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro Rh. V porovnání s Prahou vykazují ostravské půdy významně nižší koncentrace, přičemž většina vzorků leží pod detekčními limity použité metody. Nižší koncentrace přisuzují autoři nižšímu počtu obyvatel a osobních automobilů včetně pomalejší obměně vozového parku vozidly vybavenými katalyzátory. Nejvyšší koncentrace v Praze byly zjištěné v centru, tedy místě vysokého dopravního zatížení. Studie Cicchely a kol. (2008) v italském regionu Kampánie uvádí nejvyšší koncentrace 278 a $432 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro Pt a Pd ve městě s největším dopravním a průmyslovým zatížením. Zjištěné hodnoty překračují v průměru 15 krát geogenní pozadí.

Mezi půdami ležícími na volné ploše a těmi pod korunami stromů existují významné rozdíly v koncentracích PGE. Městské půdy v otevřených plochách obsahují 200 krát vyšší koncentrace Pt v Praze a 3 krát vyšší v Ostravě než půdy pod korunami stromů. Koruny stromů zachycují atmosférické aerosoly a prachové částice, které následně prostřednictvím opadu listů vstupují do půdy. Zatímco v prostředí přírodních lesů jsou tak koncentrace těžkých kovů v lesních půdách vyšší, situace ve městech je opačná. Důvodem je každoroční odvezení spadané rostlinné hmoty, se kterou jsou odstraněny i částice PGE (Mihaljevič a kol. 2013).

Koncentrace Pt a Pd v blízkosti dopravou zatížených půd silně korelují ($r=0,98$), stejně jako Pd a Rh ($r=0,97$). Vysoké pozitivní korelační koeficienty ukazují na společný původ v katalyzátorech (Schäfer a Puchelt 1998). Také Zereini a kol. (1998) zjistili signifikantní korelaci mezi Pt a Rh ($r=0,93$), zatímco pro Pt a Pd pouze $r=0,35$. Korelační koeficient pro Rh a Pd ($r=0,51$) je mírně kladný, ale ne významný. Tento trend přisuzují autoři odlišným poměrům PGE v automobilových katalyzátorech, které od roku 1993 obsahují stále více Pd. Další významné korelace mezi PGE a Ce ($r=0,72$) popisují ve vzorcích prachu a půdy Whiteley a Murray (2003). Ve vzorcích půdy korelační koeficienty pro Pt a Y dosahují hodnoty až $r=0,95$. Oba prvky ze skupiny REE jsou jednou z hlavních složek mezivrstvy katalyzátorů. Yttrium je zároveň používáno v antikoročních

nátěrech, lambda sondách a zapalovacích svíčkách automobilů. Uváděné vztahy jsou důsledkem automobilových emisí. Vysoké korelační koeficienty s PGE vykazují také prvky Fe, Zn, Cu, Sn a Pb. Tento vztah je důsledkem téměř identické distribuce v půdě a společných emisních zdrojů. Tyto těžké kovy jsou emitovány v důsledku opotřebení pneumatik, brzdových destiček, koroze a jejich přítomnosti v palivu (Schäfer a Puchelt 1998). Naopak Whiteley a Murray (2003) neexistující korelaci mezi PGE a Pb v půdách a silničním prachu vysvětlují zaváděním katalyzátorů, jejich rostoucím využitím a současně ukončováním výroby olovnatého benzínu.

Vhodným nástrojem pro identifikaci původu PGE jsou jejich vzájemné poměry v půdách. Platina a Rh v katalyzátorech vyráběných mezi roky 1984 a 1992 vykazují relativně konstantní poměr 5:1 nebo 6:1, který byl pozorován v půdách, sedimentech i silničním prachu. Tento poměr je charakteristický pro využívání Pt a Rh při výrobě katalyzátorů v Evropě (Whiteley a Murray 2003; Zereini a kol. 2007). V současnosti však vlivem technologického vývoje katalyzátorů dochází k náhradě Pt a zavádění pouze Pd nebo Pd/Rh katalyzátorů a následně k posunu jejich poměrů v půdě. Změny poměru znemožňují dříve snadnou identifikaci PGE v prostředí (Whiteley a Murray 2003). Přesto autoři Ely a kol. (2001) definovali oblast založenou na poměru Pt/Pd mezi 1 a 2,5; Pd/Rh mezi 4 a 9 a Pt/Rh mezi 5 a 16. Jejich přístup dovoluje pro některé variabilní poměry nadále identifikovat třicestné katalyzátory jako zdroj PGE v životním prostředí.

Znalost původních poměrů v katalyzátorech (5:1) a zjištěných poměrů Pt/Rh 5,5 v půdě ukazují, že se jejich poměr po depozici do půdy nemění a nedochází k mobilizaci a frakcionačním procesům, které by poměr během času měnily. Poměry PGE tedy objasňují geochemické chování v půdách, během transportu a depozice (Zereini a kol. 1998). Relativně konstantní poměr Pt/Rh ve vzdálenosti 0–10 m od komunikace naznačuje, že alespoň část PGE je transportována dále od zdroje (Jarvis a kol. 2001). Poměr Pt/Rh se zvyšuje, pokud se hodnoty PGE přibližují geogenním hodnotám (Schäfer a Puchelt 1998).

Poměr Pt/Pd je oproti poměru Pt/Rh variabilnější, z čehož plyne rozdílné chemické chování Rh a Pd. Poměr Pt/Rh v půdě neovlivňuje množství srážek a koreluje tedy s poměrem v katalyzátorech. Odlišný poměr Pt/Pd po depozici do půdy ukazuje na snazší rozpustnost Pd v prostředí a tvorbu chemických specií (Jarvis a kol. 2001). K podobným zjištěním došli také Zereini a kol. (1998), podle kterých v půdách poměr Pt/Rh kolísá mezi 4,6–5,6. Vysvětlením je opět inertní a nemobilní chování Pt a Rh. Poukazují také na snižující se poměr Pt/Pd v povrchové vrstvě půdy s rostoucí vzdáleností od komunikace, z čehož stejně jako Jarvis a kol. 2001 vyvozují vyšší mobilitu Pd v porovnání s Pt. Jarvis a kol. (2001) mimo jiné zjistili, že ačkoliv jsou koncentrace PGE ve vzdálenosti do 10 m $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nepředstavují geogenní hodnoty, protože poměr prvků se podobá poměru získanému bezprostředně vedle komunikace.

4.3 PGE v kalech a odpadních vodách

Vymýváním silničního prachu dochází ke zvyšování obsahu PGE v odpadních vodách a následně v čistírenských kalech (Schäfer a Puchelt 1998). Nárůst Pt koncentrací v čistírenských kalech souvisí se zavedením PGE katalyzátorů v dopravě. Do kanalizačního systému se dostává přibližně 50 % Pt emitované z automobilů. Dalším zdrojem Pt v odpadních vodách jsou nemocnice. Čistírny odpadních vod eliminují přibližně 72 % Pt, zbývajících 28 % se dostává do vodních toků. V Německu se 30 % odpadních kalů používá jako hnojivo v zemědělství, zbývajících 70 % se ukládá na skládky nebo spaluje. Během procesu spalování se část PGE uvolňuje zpět do atmosféry. Kaly z čistírny v Karlsruhe obsahují výrazné koncentrace PGE s dominantním zastoupením Pd a Pt. Koncentrace Rh jsou významně nižší. Během 90. let došlo k výraznému zvýšení Pt koncentrací z 64 na 138 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, zatímco obsah Rh rostl pomaleji. Platina a Rh jsou emitovány z dopravy v poměru 6:1 a frakcionace transportem a zpracováním v čistírně odpadních vod, včetně spalování

je vzhledem k jejich podobným geochemickým vlastnostem zanedbatelná. Zjištěný poměr Pt/Rh v kalech tak ukazuje na jiný původ kontaminace než pouze z dopravy (Schäfer a kol. 1999).

4.4 Depozice PGE v rašeliníštích

Rašeliníště se často využívají jako geochemické archivy kontaminace životního prostředí těžkými kovy. Poskytují dlouhodobější záznam kontaminace a informace o možném transportu PGE částic na delší vzdálenosti.

Minerotrofní rašeliníště nedaleko hutí obsahují PGE v rozsahu $0,015 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ až $11,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nejvyšší průměrné koncentrace vykazuje Pt ($2,15 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), zatímco koncentrace Pd a Rh jsou výrazně nižší a srovnatelné s průměrnými obsahy v kontinentální kůře. Zvýšené koncentrace PGE (zejména Pt) byly pozorovány ve dvou periodách. První koncentrační vrchol v 2. polovině 19. století souvisí s růstem těžby Pb-Ag rud na Příbramsku. Druhý koncentrační vrchol v recentních vrstvách je důsledkem zavedení PGE katalyzátorů a procesu recyklace elektroodpadu (Strnad a kol. 2008).

4.5 PGE v říčních a jezerních sedimentech

Dešťové srážky mohou vymývat částice PGE emitované z dopravy do říčního systému, kde se akumulují v sedimentech. Ve vodě je přitom úroveň koncentrace PGE nízká. Ve sladkovodních ekosystémech jsou převládající anorganickou formou Pd neutrální hydroxidové specie. V mořské vodě převažuje forma PdCl_4^{2-} (Ek a kol. 2004).

V říčních sedimentech se vyskytují částice PGE společně s Ce. Společný výskyt indikuje přímý transport PGE a Ce částic do vodního prostředí a sedimentu. Cer je významnou součástí aktivní vrstvy katalyzátoru, kde zvyšuje ukládací kapacitu O_2 . V říčním sedimentu zůstávají PGE spojeny s částicemi Ce, nebo můžou být částečně uvolňovány za vzniku rozpustných specií. Pouze $< 10 \%$ částic obsahujících PGE neobsahuje současně Ce. Cer tak představuje vhodný stopovací prvek při zkoumání chování a původu PGE v prostředí (Rauch a kol. 2002). V jiné studii však Rauch a Hemond (2003) nepozorovali žádný vztah mezi Pt a Ce koncentracemi v jezerních sedimentech. Neexistující korelace může souviset s nízkou koncentrací Pt $< 1,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ v sedimentu.

Kontaminací vodního prostředí se zabývali Crocket a Teruta (1976). V jezerních sedimentech dosahovaly koncentrace PGE až $2800 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt a $230 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd. Takovéto hodnoty překračují 100–1000 krát hodnoty geogenního pozadí. Zdrojem kontaminace byla huť ležící nedaleko od jezera.

V jezerních sedimentech hustě urbanizovaného povodí jsou koncentrace v rozmezí let 1870–1975 $< 5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Po roce 1975, ve kterém se v USA zavedly katalyzátory, se koncentrace Pt zvyšují až na $29,2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ v roce 1992. Hodnoty koncentrací odpovídají před rokem 1975 depozici $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ Pt a $7,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ v 90. letech (Rauch a Hemond 2003).

Přístavní sedimenty vykazují vysokou variabilitu koncentrací Pt v různých vrstvách, což indikuje remobilizaci Pt v důsledku oxidace organických látek (Ek a kol. 2004).

4.6 Kontaminace odlehlých míst

Sníh plní funkci efektivního akceptoru odstraňujícího polutanty z ovzduší. Ve sněhu vázané polutanty jsou v průběhu tání uvolňovány do okolních vodních systémů, půdy a vegetace (Moldovan a kol. 2007). Antarktický sníh umožňuje sledovat globální atmosférické změny a antropogenní změny v geochemických cyklech prvků (Soyol-Erdene a kol. 2011).

Geogenní koncentrace PGE v grónském ledu starém 7000 let jsou extrémně nízké, $0,0007$ až $0,01 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$. Vzorky ledu z let 1969–1975 dokumentují 6 až 45 násobně vyšší koncentrace PGE oproti

geogenním hodnotám. Předpokládaným zdrojem kontaminace jsou hutě PGE v Jižní Africe a v ruské části Arktidy. Po zavedení katalyzátorů jsou koncentrace PGE v ledu 40 až 120 krát vyšší. Mezi další zdroje kontaminace odlehlých oblastí patří využití PGE v chemickém a ropném průmyslu, spalování odpadu, výroba železa, oceli a spalování fosilních paliv (Barbante a kol. 2001).

Dálkovým transportem PGE se zabýval také Moldovan a kol. (2007), kteří analyzovali čerstvý sníh v Pyrenejích. Koncentrace PGE ve sněhu se během let mění, v roce 2004 byly vyšší než v roce 2003. Výpočtem faktoru obohacení byly zjištěné hodnoty určeny jako antropogenní. Poměr PGE ukazuje, že zdrojem kontaminace je hutní komplex na ruském poloostrově Kola. Tomuto zjištění odpovídají také synoptická pozorování proudění vzdušných mas v období před a po vzorkování. Kontaminaci PGE v odlehlejších místech potvrzuje také Zereini a kol. (2012), který uvádí zvýšené hladiny PGE ve venkovských oblastech. Předpokladem je transport částic PGE z metropolí.

5 Urbánní půdy

Městské půdy představují specifické půdy v městských a příměstských oblastech. Urbánní půdy patří mezi půdy s nejvyšší intenzitou využití co do počtu uživatelů na jednotku plochy. V současnosti jsou předmětem širokého zájmu z důvodu předpokládaného dalšího růstu městských oblastí a jejich populace (Lehmann 2006). V průběhu 20. století světová městská populace vzrostla více než desetkrát z 220 milionů na 2,8 miliardy a v současnosti již více jak polovina světové populace žije v městských oblastech (United Nations 2012). V urbanizovaných oblastech dochází k silnému tlaku na životní prostředí. Města s vysokou populační hustotou, velkou spotřebou energie, dopravou a průmyslovou činností vykazují dlouhodobě největší problémy se znečištěním životního prostředí (Perk 2006).

5.1 Charakteristika urbánních půd

Přírodní, nenarušené půdy obvykle vykazují vertikální vrstevnatost označovanou horizonty A, B a C, přičemž každý horizont představuje zónu specifických vlastností (Wong a kol. 2006). Městské půdy jsou silně ovlivněny lidskou činností (stavebnictví, doprava, průmysl). Dochází k přidávání pevných látek jako stavební suti, hutních odpadů, kapalin, kalů, popílků a plyných látek. Přidávání materiálů je často doprovázeno hlubokým mícháním půdy a úpravou povrchu vedoucí k alkalizaci, kontaminaci a hnojení. U městských půd je častým jevem značné zhutnění a zakrývání povrchu půdy asfaltem, betonem a jiným nepropustným materiálem. Výsledkem těchto antropogenních činností je vysoká prostorová a vertikální heterogenita urbánních půd (Meuser 2010).

Městské půdy vykazují zvýšené hodnoty pH, které obvykle souvisí s přítomností suti, cihel, cementu, omítek, malty a betonu (Meuser 2010).

V městském prostředí se půda stává významným zdrojem stopových prvků pro člověka, který je neustále vystaven kontaminaci v důsledku inhalace prachu, požití půdy či na ní pěstovaných rostlin (Kabata–Pendias a Mukherjee 2007). Kontaminovaná půda může mít potenciálně nepříznivý dopad na lidské zdraví nebo životní prostředí. Pojmy kontaminované a znečištěné by vždy měly zahrnovat srovnání naměřených koncentrací s empiricky stanovenými prahovými hodnotami, nebo s hodnotami geogenními. V městských oblastech se také vyskytuje řada izolovaných lokalit s průmyslovou historií, které se vyznačují vysokými koncentracemi polutantů, tzv. hot spots. V současnosti jsou města ovlivněna mnoha zdroji znečištění, které se v prostoru a čase překrývají (Tab. 1).

Tab. 1. Antropogenní zdroje těžkých kovů v městských půdách (Albanese a Cicchella 2012)

Zdroj	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	As	Sb	PGE	ostatní
Těžba (uhlí)		+							
Hutnictví	+	+	+	+	+	+	+	+	
Ocelárny	+					+			
Těžké strojírenství	+		+						Mn, Mo, W
Galvanický průmysl	+		+	+					
Elektronika	+			+	+	+	+	+	REE
Keramika, sklo		+					+		
Spalovny					+	+			
Spalování fosilních paliv (popílký)		+		+			+		
Doprava	+	+	+				+	+	Ba, Mn
Krematoria					+				
Nemocnice					+			+	

5.2 Klasifikační systém urbánních půd

Taxonomický klasifikační systém půd ČR označuje půdy vzniklé výraznou modifikací půdních horizontů kultivačními a melioračními opatřeními, pohřbením původních půdních horizontů a přemístěním značného množství materiálu jako *antroposoly*, dále se členící na kultizem a antrozem. Antrozem, kam patří také urbánní půdy, představuje půdy vytvořené z člověkem nakupených substrátů získaných při těžební a stavební činnosti. Charakter antrozemě a tedy i městských půd je dán zčásti vlastnostmi původního materiálu, zčásti antropogenním vrstvením (Němeček a kol. 2001). Taxonomie urbánních půd zohledňuje skutečnost, že městské půdy jsou převážně mladé a zpravidla vykazující jen slabé znaky pedogeneze (Lehmann 2006, Meuser 2010).

Světový klasifikační systém WRB 2006 uvádí referenční třídu *Technosols*. Jedná se o půdy silně ovlivněné lidskou činností s obsahem > 50 % artefaktů technického materiálu průmyslové a řemeslné výroby (cihly, keramika, sklo, drcené kameny, průmyslové odpady, zpracované ropné produkty a důlní hlušina). Takové půdy mají téměř nepropustnou konstrukční vrstvu do 100 cm od povrchu a technickou tvrdou horninou v 5 cm od povrchu (chodníky, dlažba, betonové panely, asfalt) (Rossiter 2007).

5.3 Význam urbánních půd

V městských oblastech jsou půdy využívány především pro obytné a rekreační účely a druhotně k produkci potravin. Zdravotním rizikům vlivem přímého kontaktu, požitím nebo vdechováním jsou vystaveny především děti. Vzhledem k přímé konzumaci půdy (chování z ruky do pusy) je důležitá znalost celkových koncentrací než rozpustné frakce (Meuser 2010).

V městském prostředí plní půda funkci mechanického filtru a chemického pufrčního média. Zadržuje, imobilizuje a degraduje potenciálně rizikové prvky a organické kontaminanty prostřednictvím půdních mikroorganismů. Kvalitu životního prostředí ovlivňuje zachycením prachu, vyrovnáváním teplot a vlhkosti, ochranou před škodami způsobenými bouřemi a povodněmi pomocí infiltrace vody. Mezi další funkce patří podpora infrastruktury, rekreace a budování městských parků (Lehmann 2006).

Městské půdy umožňují odhalit jednotlivé etapy historického vývoje města. Původní přírodní horizonty jsou často pohřbeny v hloubce až 20 m pod vrstvou antropogenního materiálu. Hlubší vrstvy půdního profilu zaznamenávají stupeň znečištění v historii. V čínském městě Nanjing byly nad původními sprašemi zjištěny vysoké koncentrace Cu, Pb a Zn. Obsah Pb se zde pohyboval v rozsahu 100–2000 mg.kg⁻¹. Akumulace těžkých kovů odpovídá historické tavně Pb rud ve starověku. Historická kontaminace má nezanedbatelný význam při posuzování aktuálního stupně znečištění (Meuser 2010).

5.4 Rizikové prvky v městských půdách

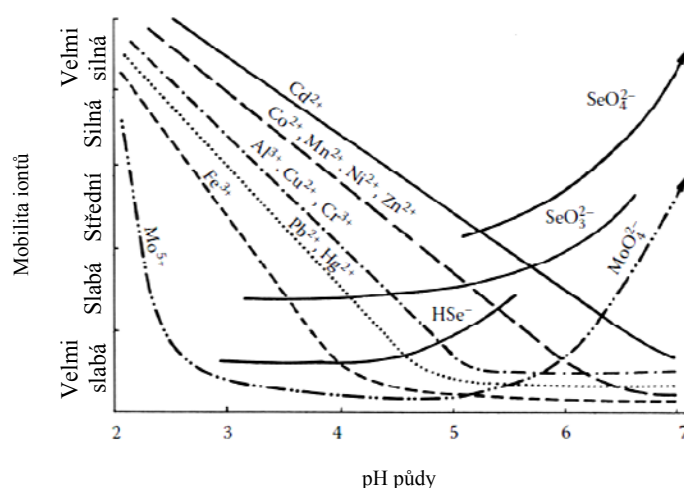
Důležitým zdrojem rizikových prvků v půdě je kromě antropogenní činnosti také matečná hornina, na které se půda vyvinula. Přestože městské půdy prošly mnoha antropogenními změnami, koncentrace prvků v podloží a matečné hornině jsou významné. Často dochází k transportu a míchání tohoto materiálu, což vede k jeho následné přítomnosti v celém půdním profilu (Meuser 2010). Významnými antropogenními zdroji stopových prvků v městském prostředí jsou doprava (spalování fosilních paliv, únik provozních kapalin, otěr pneumatik), průmyslové aktivity, likvidace komunálního odpadu (spalování a skládkování) či koroze stavebních materiálů (Wong a kol. 2006).

5.4.1 Definice rizikových prvků

Stopové prvky představují skupinu prvků, jejichž koncentrace v půdě nepřesahuje $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mezi stopové prvky se řadí také Mn, Fe, Zn, B, Cu, Mo, které jsou pro život nezbytné. Kromě těchto esenciálních prvků se mezi stopovými prvky vyskytují prvky rizikové, často nesprávně nazývané toxické. Tyto prvky sice mají významné toxikologické vlastnosti, ale toxickými se stávají až při určitých koncentracích (Hooda 2010). Zároveň u většiny z nich hrozí zvýšený vnos do prostředí v souvislosti s lidskou činností. Mezi rizikové prvky řadíme As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V a Zn (Rotter a kol. 2013).

5.4.2 Chování rizikových prvků

Chování a mobilita prvků v půdě závisí na mnoha půdních procesech jako rozpouštění, sorpce, komplexace nebo precipitace. Všechny tyto procesy jsou řízeny půdními charakteristikami, z nichž pH a redox potenciál patří mezi nejdůležitější (Kabata-Pendias 2011). Obr. 8 ukazuje, že rozpustnost stopových prvků se obecně zvyšuje s klesající hodnotou pH. Stopové prvky mají tendenci být méně mobilní v redukčních podmínkách než v oxidačních. Redoxní potenciál ovlivňuje mobilitu především takových prvků, které se mohou vyskytovat ve více než jednom oxidačním stupni (Fe, Mn, As, Cu, Hg a Pb) (Hooda 2010). Mobilita prvků v půdě klesá v pořadí $\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ (Hornburg a Brümmer 1993).



Obr. 8. Mobilita rizikových prvků v závislosti na pH (upraveno podle Kabata-Pendias 2011)

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím retenci stopových prvků je struktura půdy. Hrubozrnné zeminy mají obecně nižší sorpční schopnost kovů, a v lehkých písčitéch půdách tak kovy rychle migrují. Jemnozrnné půdy obsahují půdní částice s velkým povrchem a velkou povrchovou reaktivitou jako jsou jílové minerály, oxyhydroxidy Fe a Mn a huminové kyseliny. Z tohoto důvodu dochází v těžkých jílovitých půdách k silnému zadržování kovů (Bradl 2004; Hooda 2010). Mobilita kovů v půdě závisí také na způsobu jejího využití. Kovy v lesních půdách se snadněji mobilizují a vyplavují než kovy v půdách zemědělských, což je dáno nízkým pH a vyšším výskytem nízkomolekulárních organických látek v lesních půdách (Kabata-Pendias 2011).

Rozpustnost kovů ovlivňuje také množství a druh organické hmoty (Kabata-Pendias 2011). Imobilizačně v půdě působí huminové kyseliny, zatímco fulvokyseliny mohou s kovy vytvářet rozpustné komplexy. Tyto komplexy jsou rozpustné jak v kyselé tak v zásadité reakci, a proto přispívají ke zvýšené mobilitě na ně vázaných stopových prvků. Huminové kyseliny jsou nerozpustné při kyselém a neutrálním pH, kdy mohou snižovat obsah kovů v roztoku, ale stávají se více rozpustnými v alkalickém prostředí (Borůvka a Drábek 2004; Hooda 2010).

V městském prostředí velká část Cu, Pb a Zn akumulovaných v půdách poblíž komunikací podléhá vyluhování v důsledku vystavení vysokým koncentracím NaCl pocházejícího ze zimní údržby komunikací (Norrström a Jacks 1998).

5.4.3 Charakteristika vybraných rizikových prvků (Pb, Cd, Zn, Cu, As, Hg, Sb)

Olovo

Olovo je chalkofilní prvek vyskytující se především jako sulfid (PbS). Mezi jeho významné minerály patří PbSO₄, PbCO₃ (Fergusson 1990). V prostředí se Pb vyskytuje ve formě čtyř hlavních izotopů. Procentuální vyjádření zastoupení jednotlivých izotopů je: ²⁰⁸Pb (52 %), ²⁰⁶Pb (24 %), ²⁰⁷Pb (23 %) a ²⁰⁴Pb (1 %). Zatímco radiogenní izotopy ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb jsou produkty radioaktivního rozpadu ²³⁸U, ²³⁵U a ²³²Th, je ²⁰⁴Pb jediným stabilním izotopem s konstantním množstvím na Zemi a v čase. Množství izotopů Pb ve vzorku je přímo závislé na koncentraci primárního Pb, U, Th a na poločasu rozpadu mateřských izotopů. Fyzikálně–chemické procesy mají malý vliv na izotopové složení Pb, a proto jsou tyto izotopy vhodné pro určení zdroje a způsobu kontaminace prostředí (Komárek a kol. 2008).

Průměrná koncentrace Pb v zemské kůře je 16 mg.kg⁻¹. Vyšší obsah Pb, 10–40 mg.kg⁻¹, mají magmatické horniny a jílovité sedimenty (Kabata-Pendias 2011). Vyšší koncentrace Pb obsahují také černé břidlice, které jsou bohaté na organické látky a sulfidické minerály (Hooda 2010). V půdách se vyskytuje především jako Pb²⁺ nebo jako méně stabilní Pb⁴⁺ (Perk 2006).

Mezi přírodní zdroje Pb v povrchovém prostředí patří zvětrávání hornin, vulkanická činnost, mořská voda ve formě aerosolu a lesní požáry (Cibulka a kol. 1991). Velmi nízká mobilita Pb je dána nízkou rozpustností Pb karbonátů a síranů, výraznou adsorpcí na jílovou koloidní frakci a humus. Fulvokyseliny však mohou Pb chelatizovat a zvyšovat jeho mobilitu a biodostupnost (Beneš 1994). V půdách může být Pb metylováno organismy v sedimentech na volatilní tetramethylolovo, které je toxické a velmi mobilní (Ďuriš 2005). Olovo patří mezi neesenciální prvky s výraznou biologickou toxicitou. Mezi nejvíce toxické patří organokovové sloučeniny, které mají lipofilní charakter a relativně lehce pronikají skrze buněčné membrány (Kafka a Punčochářová 2002).

Nejvýznamnější antropogenní zdroj Pb ve městech představuje doprava. Olovo bylo používáno jako antidetonační přísada v benzínu ve formě methylolova a tetraethylolova od roku 1920. Dalšími zdroji jsou spalování uhlí, důlní a hutní produkce, recyklace Pb akumulátorů a zemědělství (Komárek a kol. 2008; Ajmone-Marsan a Biasioli 2010). Ačkoliv je v současnosti ve většině zemí používán bezolovnatý benzín, dlouhá doba používání Pb v benzínu a stálost v životním prostředí má za následek jeho akumulaci v městských oblastech (Ajmone-Marsan a Biasioli 2010).

Přírodní nekontaminované půdy obsahují Pb v průměru 5–50 mg.kg⁻¹ (Beneš 1994). Půdy vyvinuté na vulkanických horninách obsahují Pb až 80 mg.kg⁻¹ (Cicchella a kol. 2008). V pražských půdách se obsah Pb pohybuje v rozmezí 13–420 mg.kg⁻¹. Nejvyšší koncentrace Pb obsahují půdy v centru města a kolem hlavních dopravních komunikací. Ačkoliv koncentrace směrem k okraji města klesají, téměř nikde nejsou nižší než 40 mg.kg⁻¹ (Ďuriš 2005). Extrémně vysoké koncentrace Pb v oblastech historicky zatížených těžbou a zpracováním rud zjistili Ettler a kol. (2004). Vzorky lesních půd v okolí Příbrami obsahují až 35300 mg.kg⁻¹ Pb a obdělávané zemědělské půdy 1233 mg.kg⁻¹ Pb. V lesních půdách je až 72 % Pb mobilní a biologicky dostupné, přítomné jako PbSO₄ pocházející z hutí. Půdy v Neapoli obsahují průměrně 204 mg.kg⁻¹ Pb (Cicchella a kol. 2008). Obsah Pb v městských parcích v Římě se pohybuje v rozmezí 92,3–3601,2 mg.kg⁻¹ (Calace a kol. 2012). V Berlíně obsahy Pb v průmyslových oblastech dosahují až 769 mg.kg⁻¹, hustě obydlené oblasti obsahují v průměru 133 mg.kg⁻¹ Pb (Birke a Rauch 2000). Půdy v městském parku ve

Stockholmu vykazují až 8x vyšší koncentrace Pb oproti venkovské půdě (Öborn a Linde 2000). V Pekingu byly zjištěny obsahy Pb v městských parcích v rozsahu 25,5–207,5 mg·kg⁻¹. Nejvyšší koncentrace Pb obsahují půdy historického centra, které je výrazně dopravně zatíženo (Chen a kol. 2005).

Kadmium

Průměrný obsah Cd v zemské kůře je 0,1–0,2 mg·kg⁻¹. V přírodě se v čisté formě objevuje pouze vzácně. Běžně se vyskytuje společně se Zn v ZnS. Mobilitu Cd v půdě určuje poměr huminových kyselin a fulvokyselin (Beneš 1994). Při pH vyšším než 7,5 je Cd v půdách imobilní a jeho mobilita je řízena rozpustností CdCO₃ nebo Cd₃(PO₄)₂. Adsorpční kapacita Cd klesá v přítomnosti Cu, Zn, Pb vlivem konkurence těchto prvků při sorpci. V půdách se vyskytuje ve formě Cd²⁺ a ve sloučeninách CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺ a CdSO₄ (Kabata-Pendias 2011). Kadmium představuje jeden z nejvíce ekotoxických prvků vykazující negativní účinky na všechny biologické procesy (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007).

Významným antropogenním zdrojem Cd je metalurgie a spalování fosilních paliv a komunálního odpadu. Kadmium je obsaženo v bateriích, pigmentech a plastech a je také vedlejším produktem rafinace Zn, Pb a Cu. Další zdroj představuje automobilová doprava, neboť Cd je obsaženo v motorových olejích a pneumatikách (Ajmone-Marsan a Biasioli 2010).

Na území Prahy dosahuje nejvyšší obsah Cd v parcích 1 mg·kg⁻¹, v Ostravě 1,3 mg·kg⁻¹ (Galušková a kol. 2011). V průmyslových oblastech Prahy je maximální hodnota až 9,1 mg·kg⁻¹ (Ďuriš 2005). V Berlíně obsahují půdy hustě obydlené oblasti 20,3 mg·kg⁻¹ Cd, zemědělské půdy 53,0 mg·kg⁻¹ Cd a lesní půdy 2,5 mg·kg⁻¹ Cd (Birke a Rauch 2000). V silničním prachu v čínské městě Guangzhou se obsah Cd pohybuje v rozmezí 1,67–6,74 mg·kg⁻¹ (Zhong a kol. 2012).

Zinek

Zemská kůra obsahuje Zn v rozmezí 52–80 mg·kg⁻¹. Průměrná koncentrace Zn v půdách je 50 mg·kg⁻¹. V půdách se vyskytuje ve formě volných a komplexních iontů jako kationty Zn²⁺, ZnCl⁺, and ZnOH⁺, ZnHCO₃ nebo jako anionty ZnO₂²⁻, Zn(OH)₃⁻ a ZnCl₃⁻ (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007). V kyselém prostředí může být adsorpce Zn²⁺ snížena kompeticí s ostatními kationty a následně tak dochází k snadné mobilizaci a vymývání (Beneš 1994). Zatímco v kyselém prostředí dochází k sorpci výměnou kationtů, v alkalických podmínkách dochází k chemisorpci ovlivněné organickými ligandy (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007).

Nejvýznamnější antropogenní zdroj Zn představuje těžba a zpracování rud. Zinek se poté využívá jako antikoroziční ochrana ocelových komponentů, bývá součástí slitin a používá se jako katalyzátor při výrobě pneumatik, pigmentů, plastů, maziv a pesticidů (Hooda 2010).

V pražských půdách se obsah Zn pohybuje mezi 41 a 912 mg·kg⁻¹ (Ďuriš 2005). Koncentrace Zn v parcích a travnatých plochách mezi silničními pruhy dosahují v Římě 996 mg·kg⁻¹ a korelují s intenzitou dopravy (Calace a kol. 2012). V centru Stockholmu obsahují půdy 260 mg·kg⁻¹ Zn (Öborn a Linde 2000). Půdy parků v Palermu obsahují Zn v rozsahu 52–433 mg·kg⁻¹ (Manta a kol. 2002). Silniční prach v čínské městě Guangzhou obsahuje až 4086 mg·kg⁻¹ Zn a v průměru obsah neklesá pod 1254 mg·kg⁻¹ (Zhong a kol. 2012). Půdy městských parků v Pekingu obsahují Zn průměrně 87,6 mg·kg⁻¹ (Chen 2005).

Měď

Měď se v zemské kůře vyskytuje v rozsahu 25–75 mg·kg⁻¹. V půdách se obsah Cu pohybuje mezi 20 a 30 mg·kg⁻¹. V těžkých jílovitých půdách až 80 mg·kg⁻¹. Vzhledem k silné afinitě k S jsou jejími hlavními minerály CuFeS₂, Cu₅FeS₄, Cu₂S a CuS. Oxidované minerály Cu jsou Cu₂O, Cu₂CO₃(OH)₂ a Cu₂(CO₃)₂(OH)₂. Častý je výskyt se ZnS, FeS a PbS (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007). V půdě se Cu vyskytuje ve formě iontů Cu²⁺ a v komplexech (Beneš 1994).

Mezi antropogenní zdroje Cu patří těžba a hutnictví Cu. Měď se používá jako kov nebo ve slitinách pro výrobu plechů, drátů, trubek a jiných kovových produktů. Kontaminaci způsobují také odpadní vody z čistíren. V zemědělství je Cu používána k léčbě chorob na vinicích a v sadech (Perk 2006).

Půda v průmyslových oblastech Berlína obsahuje až 12300 mg·kg⁻¹ Cu, půda hustě obydlených oblastí průměrně 54,3 mg·kg⁻¹, obsah v okolních půdách města dosahuje 986 mg·kg⁻¹. Ve Varšavě se obsah Cu v půdě pohybuje kolem 560 mg·kg⁻¹, v Hamburku dosahuje obsah až 3688 mg·kg⁻¹ (Birke a Rauch 2000). V Pekingském parku dosahovaly nejvyšší obsahy Cu 458 mg·kg⁻¹ (Chen a kol. 2005). Obsahy Cu v půdách městského centra Stockholmu uvádějí Öborn a Linde (2000) v rozsahu 12–105 mg·kg⁻¹. Půdy italského Palerma obsahují Cu v rozmezí 10–344 mg·kg⁻¹. Nejvyšší koncentrace Cu obsahují půdy parků ležící v blízkosti komunikací (Manta a kol. 2002).

Arsen

Obsah As v zemské kůře je ~ 1,8 mg·kg⁻¹. Nekontaminované půdy obsahují < 10 mg·kg⁻¹ As. Průměrný obsah As v půdách ČR je 7 mg·kg⁻¹ (Beneš 1994). Běžným minerálem je arzenopyrit, který se vyskytuje v sedimentárních útvech bohatých na organické látky, především břidlicích, uhlí a rašeliništích (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007). Hlavní oxidační stavy As jsou -3, 0, +3 a +5, přičemž As³⁺ je více toxický než As⁵⁺ (Kabata-Pendias 2011). Vysoký redox-potenciál zvyšuje mobilitu půdního As redukcí As⁵⁺ na As³⁺ (Beneš 1994).

Přírodním zdrojem As v půdě je vulkanická činnost, travní požáry a mořský aerosol. Mezi hlavní antropogenní zdroje patří spalování uhlí, hutní a důlní aktivity (Ajmone-Marsan a Biasioli 2010; Hooda 2010).

V půdách na území Prahy se As vyskytuje v rozmezí 7–105 mg·kg⁻¹ (Ďuriš 2005). V průmyslové oblasti Berlína dosahují koncentrace As 126 mg·kg⁻¹. Půdy obydlených oblastí obsahují As 42,3 mg·kg⁻¹, půdy městských zahrad 18,7 mg·kg⁻¹ As (Birke a Rauch 2000). Stejní autoři uvádějí obsah 2830 mg·kg⁻¹ v půdách Varšavy a Hamburku 918 mg·kg⁻¹. Linde a kol. (2001) v půdách ovlivněných průmyslovou činností ve Stockholmu zjistili obsah As 37,3 mg·kg⁻¹, v půdách městských parků 8,9 mg·kg⁻¹. Městské půdy v Trondheimu obsahují 83 mg·kg⁻¹ As v okolí krematoria (Andersson a kol. 2010).

Rtuť

Výskyt Hg v zemské kůře je velmi nízký v rozmezí od 0,02–0,06 mg·kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007). V půdách se průměrný obsah Hg pohybuje od 0,002–0,2 mg·kg⁻¹ (Beneš 1994). V životním prostředí se Hg vyskytuje v řadě chemických a fyzikálních formách jako Hg⁰, HgCl₂, HgO, HgS (Kabata-Pendias 2011). Rtuť je chalkofilní a vykazuje afinitu k Ag, Zn a Cd (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007). V životním prostředí se Hg vyznačuje schopností mikrobiální metylace na organické sloučeniny, které jsou vysoce toxické (CH₃HgCl a (CH₃)₂Hg). Tyto sloučeniny se snadno akumulují v organismech. Při nízkém pH se Hg sorbuje na humus. Organické sloučeniny, především metylrtuť, jsou sorbovány minimálně. (Beneš 1994).

Mezi antropogenní zdroje Hg patří hutnictví, spalování uhlí a odpadů. Rtuť se nachází v zářivkách, zubních amalgámech nebo teploměrech (Ajmone-Marsan a Biasioli 2010).

Obsahy Hg v Brně se pohybují v rozmezí 0,05–0,92 mg.kg⁻¹ (Debnárová a Doležalová Weissmanová 2010). V Praze odpovídá obsah Hg rozmezí 0,03–2,45 mg.kg⁻¹. Nejvyšší koncentrace obsahovaly půdy v centrálních a průmyslových částech Holešovic, Libni a Vysočanech (Ďuriš 2005). Koncentrace Hg v rozsahu 0,04–56 mg.kg⁻¹ byly zjištěny v povrchových vrstvách půdy v parcích Palerma (Manta a kol. 2002). Vysoké koncentrace Hg až 71,7 mg.kg⁻¹ se vyskytují v okolí oceláren, čistíren odpadních vod a skládek v Berlíně. V obytných oblastech, městských parcích a zahradách dosahují koncentrace Hg maximálně 4,4 mg.kg⁻¹. Zdrojem kontaminace zelených ploch a parků jsou především komposty a čistírenské produkty, které se zde běžně aplikují (Birke a Rauch 2000).

Antimon

Obsah Sb ve vyvřelých horninách je 0,1–0,9 mg.kg⁻¹ a až 2 mg.kg⁻¹ v jílovitých horninách. V půdách se Sb vyskytuje v rozmezí 0,05–4,0 mg.kg⁻¹. Antimon je chalkofilní, vysoce rozpustný a silně reaktivní. Objevuje se převážně v oxidačních stavech Sb³⁺ a Sb⁵⁺. V přírodě se Sb nachází ve více jak 100 minerálech. Běžnými Sb minerály jsou Sb₂S₃ a Sb₂O₃. (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007). V půdách bohatých na organický materiál se s poklesem pH zvyšuje sorpce Sb^V na huminových kyselinách. Sorpce na amorfních Fe oxyhydroxidech vykazuje menší závislost na pH (Hooda 2010).

Mezi hlavní přírodní zdroje patří sopečná činnost, mořský aerosol a lesní požáry. Antropogenní zdroje tvoří spalování uhlí a odpadu, cementárny a hutní průmysl. Antimon zvyšuje pevnost a tvrdost Pb slitin a používá se jako legující prvek pro Pb baterie. V plastech, vinylových a syntetických vláknech se využívá jako retardér hoření. V městském prostředí je hlavním zdrojem kontaminace půd otěr brzdových destiček (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007).

Pražské půdy obsahují Sb v rozmezí 0,1–8,6 mg.kg⁻¹ (Ďuriš 2005). Švédské zemědělské půdy obsahují 0,07–0,41 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007). Půdy městských parků Lisabonu obsahují 0,1–3,5 mg.kg⁻¹ Sb (Cachada a kol. 2013). V půdách městských parků Palerma zjistili Manta a kol. (2002) koncentrace 1,1–27,5 mg.kg⁻¹.

5.4.4 Limitní koncentrace rizikových prvků podle legislativy ČR

Vyhláška č. 13/1994 Sb. uvádí maximálně přípustné hodnoty rizikových prvků v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu. Vyhláška rozlišuje maximálně přístupné hodnoty rizikových prvků na základě použité extrakční (výluh 2 M HNO₃ při poměru půdy k vyluhovačce 1:10) nebo rozkladné metody (rozklad lučavkou královskou) v lehkých (písčitých a hlinitopísčitých) a ostatních půdách. Uvedené údaje platí pro směsné vzorky získané z horní vrstvy analyzovaných minerálních půd v tloušťce 0,25 m. Údaje o obsahu rizikových prvků tak neplatí pro organické půdy. Vyhláškou stanovené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2. Limitní hodnoty rizikových prvků v půdách dle vyhlášky č. 13/1994 Sb.

Prvek	výluh 2 M HNO ₃		celkový obsah	
	lehké půdy mg.kg ⁻¹	ostatní půdy mg.kg ⁻¹	lehké půdy mg.kg ⁻¹	ostatní půdy mg.kg ⁻¹
Zn	50	100	130	200
Cd	0,4	1	0,4	1
Pb	50	70	100	140
Cu	30	50	60	100
As	4,5	4,5	30	30
Hg	-	-	0,6	0,8

V platnosti je také Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí ze dne 31. 7. 1996, který uvádí kritéria znečištění zemin nezemědělského charakteru (Tab. 3). Kritéria znečištění jsou dělena na A, B a C. Kritéria A odpovídají přibližně přirozeným obsahům sledovaných prvků v přírodě. Překročení tohoto kritéria je posuzováno jako znečištění složky životního prostředí, kromě oblastí s přirozeným vyšším obsahem sledovaných prvků. Překročení kritéria B je posuzováno jako znečištění s potenciálně negativním vlivem na lidské zdraví a jednotlivé složky životního prostředí, kterým je třeba se dále zabývat, zjistit zdroj a příčiny a případně zahájit monitoring. Překročení kritérií C představuje znečištění tvořící významné riziko ohrožení zdraví a složek životního prostředí. Závažnost rizika je posuzována analýzou, která doporučí cílové parametry pro asanaci a zhodnotí technické a ekonomické aspekty navrženého řešení. Kritéria C jsou uváděna pro jednotlivé typy využití krajiny.

Tab. 3. Limitní koncentrace rizikových prvků v půdách dle metodického pokynu MŽP

Prvek**	A mg·kg ⁻¹	B mg·kg ⁻¹	C mg·kg ⁻¹			
			obytné území	rekreační území	průmyslové území	všestranné území
Zn	150	1500	2500	3000	5000	720
Cd	0,5	10	20	25	30	12
Pb	80*	250	300	500	800	300
Cu	70	500	600	1000	1500	190
As	30	65	70	100	140	55
Hg	0,4	2,5	10	15	20	10
Sb	1	25	40	50	80	-

* může být i vyšší ve velkých městských aglomeracích a oblastech s intenzivní automobilovou dopravou

** celkový obsah (rozklad lučavkou královskou za varu)

Dalším legislativním nástrojem upravující obsahy rizikových prvků je vyhláška 238/2011 Sb., která řeší maximální celkové obsahy rizikových prvků v pískovištích dětských hřišť (Tab. 4).

Tab. 4. Limitní hodnoty vybraných prvků v pískovištích dětských hřišť dle přílohy č. 14 vyhlášky 238/2011 Sb.

Prvek	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Hg
Celkový obsah (mg·kg⁻¹)	150	0,5	60	100	10	0,3

6 Metodika

6.1 Geologicko-pedologická charakteristika Prahy

Území Prahy a jejího okolí tvoří pestrá směs hornin různého původu a stáří. Praha se nachází ve střední části Českého masivu a náleží do tepelsko-barrandienské oblasti. Nejstarším útvarem vystupujícím na povrch terénu je svrchní proterozoikum, jehož horniny se vytvářely v mořském prostředí. Převažují v něm různé typy břidlic, drob, buližníků, ale i bazické a kyselé vulkanity. Na území Prahy jsou nejrozšířenější horniny ordoviku. Ordovik, silur a devon je reprezentován opět různými břidlicemi, pískovci, křemenci, slepenci, ale i vápenci a bazaltoidními vulkanity. Nejmladší uloženiny představují různé písčité štěrky s písky říčních teras, spraše a sprašové hlíny, naváté písky a svahoviny, náležející kvartéru (Kovanda a kol. 2001).

Převážná část území Prahy se nachází na Pražské plošině. Vltava jako hydrografická osa a erozní báze Pražské plošiny vytváří kromě území Pražské kotliny hluboce zaříznuté údolí směru J-S, přetínající napříč strukturní směry barrandienských hornin (Kovanda a kol. 2001).

Stejně jako geologické poměry Prahy jsou i půdní poměry značně pestré. Pestrost půdního pokryvu spočívá ve vysokém počtu půdních jednotek a v jejich plošné roztržitosti. Převažujícím půdním typem v Praze a okolí jsou černozemě vytvořené na spraších či karbonátových hlínách s vysokým podílem eolického materiálu. Setkáme se zde také s hnědozemí a v JZ části s rendzinami. Na území Prahy se ve velkém množství vyskytují půdy antropogenní, a to jak v pražské zástavbě, tak i mimo ni (Kovanda a kol. 2001).

6.1.1 Zdroje znečištění města Prahy

Praha patří z hlediska znečištění ovzduší mezi nejvíce zatížené oblasti v České republice. Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší uvádí, že největším stacionárním znečišťovatelem ovzduší (REZZO 1) v Praze je Pražská teplárenská, a.s. (teplárna Malešice), která svými emisemi mnohonásobně převyšuje ostatní stacionární zdroje znečištění. Mezi další významné znečišťovatele patří Pražská teplárenská, a.s. (teplárna Holešovice) a CPB, a.s. (cementárna Radotín).

Praha je významnou křižovatkou silniční sítě ČR a automobilová doprava v Praze je jedním z nejvýznamnějších jevů, které ovlivňují místní životní prostředí. Počet osobních automobilů se k roku 2013 pohybuje kolem 665 866. Mezi mobilní zdroje znečištění, kam spadá automobilová doprava, se řadí emise z liniových zdrojů, z křižovatek a ze zdrojů stacionárních (autobusové terminály, čerpací stanice).

6.2 Geologicko-pedologická charakteristika Brna

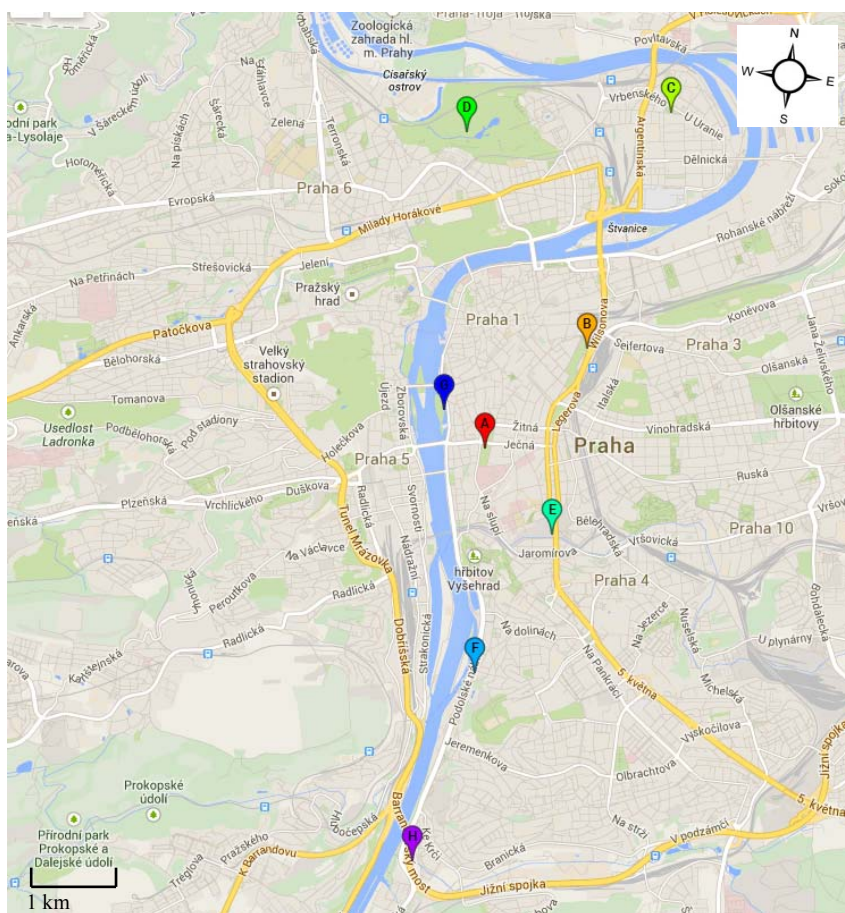
Brno a jeho okolí představuje stejně jako Praha pestré geologické území, neboť se nachází na rozhraní dvou odlišných geologických celků, Českého masivu a Západních Karpat. V oblasti se nachází horniny různého původu a stáří. Najdeme zde velmi staré vyvřelé horniny i horniny vulkanické, dále se tu nachází množství třetihorních sedimentárních hornin, jakými jsou jíly či písky. Mezi nejmladší části patří různé kvarterní naplaveniny a hlíny (Müller a kol. 2000).

6.2.1 Zdroje znečištění města Brna

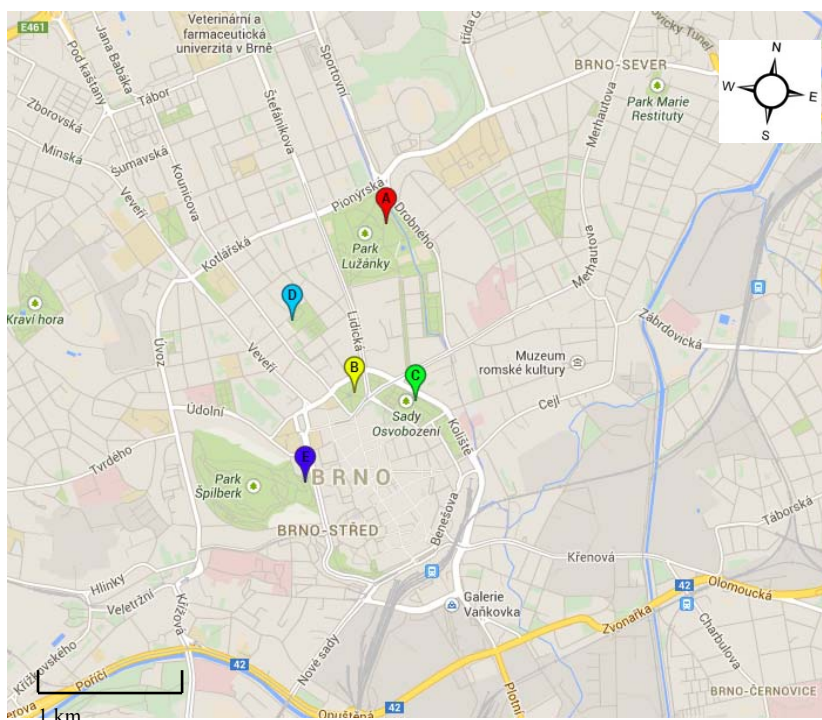
Brno leží na důležité křižovatce tranzitních koridorů silniční i železniční dopravy. Centrální část města, koridory malého i velkého okruhu a některé další komunikace na území města se vyznačují vysokou intenzitou dopravní zátěže až 50 000 vozidel/den. Počet osobních automobilů se k roku 2012 pohybuje kolem 164 834.

6.3 Charakteristika vybraných lokalit

Obsah PGE a rizikových prvků byl stanovován v půdách na plochách veřejné zeleně v Praze a v Brně. Ve většině případů se jednalo o městské parky. Místa odběru byla volena v blízkosti komunikací, komunikací s křižovatkami a světelnými signalizačními zařízeními. Zároveň byla v každém městě vybrána jedna méně dopravně zatížená lokalita (Královská obora v Praze a Špilberk v Brně). Dalším kritériem pro výběr lokality byla přítomnost pískovišť, která byla stejně jako půdy analyzována na koncentrace PGE a dalších rizikových prvků. V obou městech je předpokládán dominantním zdrojem kontaminace doprava. V Praze bylo vybráno 8 prostranství, v Brně 5. Zvolené lokality v Praze jsou zobrazeny na Obr. 9, v Brně potom na Obr. 10. Jednotlivé GPS souřadnice vybraných lokalit včetně vzdálenosti od potenciálních zdrojů kontaminace jsou uvedeny v Tab. 5.



Obr. 9. Lokality v Praze: A-Karlovo náměstí, B-Vrchlického sady, C-Ortenovo náměstí, D-Královská obora, E-Folimanka, F-Podolské nábřeží, G-Slovanský ostrov, H-Pobřežní cesta (převzato z [www 2](#))



Obr. 10. Lokality v Brně: A-Lužánky, B-Moravské náměstí, C-Sady Osvobození, D-Tyršův sad, E-Špilberk (převzato z www 3)

Tab. 5. Pražské a brněnské lokality, příslušné GPS souřadnice a vzdálenost od hlavních zdrojů znečištění

Lokalita	GPS	Vzdálenost od možného zdroje kontaminace	Dopravní zatížení (vozidel/den)
Praha			
Karlovo náměstí	50°4'31.318"N 14°25'11.284"E	Ul. Ječná 0,048 km	24 400
		Ul. Resslova 0,081 km	40 300
Vrchlického sady	50°5'5.911"N 14°26'6.497"E	Ul. Wilsonova 0,050 km	89 000
		Ul. Bolzanova 0,108 km	-
		Ul. Opletalova 0,105 km	-
Ortenovo náměstí	50°6'28.339"N 14°26'52.166"E	Ul. Plynární 0,013 km	64 400
		Ul. Argentinská 0,296 km	68 000
Královská obora	50°6'21.899"N 14°25'1.261"E	Ul. Korunovační 0,423 km	32 100
		Malá říčka 0,373 km	-
Folimanka	50°4'1.134"N 14°25'47.476"E	Nuselský most 0,032 km	83 400
		Ul. Sekaninova 0,058 km	-
Podolské nábřeží	50°3'12.434"N 14°25'5.239"E	Botič 0,043 km	-
		Podolské nábřeží 0,036 km	22 600
Slovanský ostrov	50°4'44.714"N 14°24'48.606"E	Masarykovo nábřeží 0,044 km	19 600
		Jiráskův most 0,276 km	53 000
		Vltava 0,007 km	-
Pobřežní cesta	50°2'6.601"N 14°24'31.619"E	Barrandovský most 0,035 km	136 000
		Ul. Modřanská 0,107 km	40 300
Brno			
Lužánky	49°12'26.161"N 16°36'33.901"E	Ul. Pionýrská 0,208 km	-
		Ul. Lidická 0,329 km	-
		Ul. Drobného 0,108 km	-
Moravské náměstí	49°11'56.941"N 16°36'25.621"E	Ul. Koliště 0,076 km	58 090
		Moravské náměstí 0,071 km	-
Sady osvobození	49°11'55.619"N 16°36'41.760"E	Ul. Kounicova 0,097 km	-
		Ul. Koliště 0,032 km	-
Tyršův sad	49°12'9.478"N 16°36'9.179"E	Ul. Jezuitská 0,151 km	-
		Ul. Smetanova 0,070 km	-
Špilberk	49°11'41.341"N 16°36'12.781"E	Ul. Kounicova 0,098 km	-
		Ul. Husova 0,047 km	24 230

6.4 Odběr vzorků

Na 13 lokalitách bylo odebráno 52 vzorků půd a písku z dětských pískovišť. Vzorkování bylo provedeno na konci listopadu 2012. V každé lokalitě bylo vybráno místo na nezastíněné volné ploše vzdálené alespoň 10 m od stromů rostoucích v okolí. Zároveň byla vybírána taková místa, která nevykazovala známky narušení povrchu půdy stavebními či jinými udržovacími pracemi.

Vzorky půd byly odebírány půdním vrtákem (Eijkelkamp, Holandsko) v hloubkách 0–10 cm, 10–20 cm, 20–30 cm. Vzorky byly odebrány jako směsné z 5 pěti dílčích vzorků pocházejících z vytyčené čtvercové plochy o velikosti 10 x 10 m. Odběr byl prováděn vždy v rozích čtverce a v jeho středu. Hmotnost základního terénního vzorku byla ~ 1.5 kg půdy. Odebraná půda byla umístěna do inertních PE-LD pytlů a po odběru ihned transportovaná do laboratoře.

Vzorky písku byly odebírány plastovou lopatkou (Fiskars) v hloubce 0–30 cm. Vzorky byly odebírány jako směsné ze 4 dílčích vzorků pocházejících z vytyčené čtvercové plochy o velikosti 1 x 1 m. Odběr byl prováděn vždy v rozích čtverce. Hmotnost základního terénního vzorku byla ~ 2 kg. Odebraný písek byl umístěn do inertních PE-LD pytlů a po odběru ihned transportován do laboratoře.

Většina odebraných vzorků půdy vykazuje různé, nepůvodní zvrstvení, přítomnost cizích složek a především zbytků stavebních materiálů.

Pro hodnocení antropogenní kontaminace byly stanoveny hodnoty přírodního pozadí PGE a stopových prvků na základě analýzy 8 horninových vzorků. Odběr těchto vzorků byl proveden geologickým kladivem na horninových výchozech převážně pražského ordoviku a devonu. Vzorek odebíraných hornin měl hmotnost ~ 3kg. Jednalo se o prachovce, jílovité a černošedé břidlice a vápenec. V brněnských půdách byla pro stejné účely použita data z Litogeochemické databáze ČGS (www 4) a z hodnot průměrného zastoupení PGE v zemské kůře.

6.5 Příprava vzorků

Základní směsný vzorek půdy odebraný v terénu byl v laboratoři vysypán na filtrační papír, následně přesunut na plastový podnos a umístěn do sušárny vzorků s regulovatelným prouděním vzduchu (Bender, Německo). Sušení vzorku probíhalo při 45 °C a trvalo 48 hodin. V další fázi byl vzorek důkladně homogenizován, dle potřeby rozmělněn a proséván přes nerezové síto (Retsch, Německo) < 2 mm. Získaná podsítná frakce byla opět důkladně homogenizována a pomocí kvartace byl zmenšen její objem na ~ 250 g. Z tohoto množství bylo 50 g vzorku dále pulverizováno v achátovém kulovém mlýnu na analytickou jemnost < 63 µm. Namletý vzorek byl žíhán s cílem odstranit organickou hmotu. Žíhání probíhalo v programovatelné muflové peci v procesu suchého žíhání po dobu 12 hodin. Konečná teplota programu byla stanovena na 450 °C s nárůstem teploty o 50 °C za 1 hodinu. Po skončení programu byly vzorky vyjmuty a umístěny do exsikátoru, kde postupně zchladly.

Část odebraného kvartovaného materiálu s frakcí < 2 mm byla také proseta sítem < 250 µm. Tato frakce byla použita pro přímé stanovení obsahu Hg. Získaná frakce byla uchována v plastických sáčcích při laboratorní teplotě pro další zpracování a analýzy.

Stejným postupem se připravily vzorky písku, které byly prosety přes nerezové síto (Retsch, Německo) < 2mm a dále < 250 µm.

Odebrané vzorky hornin byly v laboratoři mechanicky očištěny pomocí kartáče a omyty destilovanou vodou. Zvětralé části byly ořezány diamantovou pilou. Omyté a ořezané vzorky se nechaly volně oschnout na vzduchu. Po oschnutí byly vzorky dezintegrovány pomocí čelistového drtiče na drobné kousky o velikosti ~ 5 mm. Tyto kousky byly dále drceny na velikost ~ 2 mm. Poté byl vzorek zmenšen pomocí kvartace na ~ 150 g. Rozdrcený vzorek po kvartaci byl posléze

namlet pomocí achátového kulového mlýnu na analytickou jemnost $< 63 \mu\text{m}$. Namletý vzorek byl uchován v plastických sáčcích při laboratorní teplotě pro další zpracování a analýzu.

6.6 Analýza vzorků

6.6.1 Stanovení pH odebraných vzorků

Aktuální půdní reakce odebraných vzorků byla měřena v suspenzi půdy a DI vody (Millipore, USA). Výměnné pH bylo měřeno ve výluhu 1 M KCl. V obou případech bylo do 100 ml PE lahvičky naváženo 5 g vzorku frakce $< 2 \text{ mm}$ a přidáno 25 ml DI vody nebo 1 M KCl. Poté byla lahvička s půdní suspenzí míchána po dobu 1 hodiny na třepacím zařízení. Po 30 minutové dekantaci byla v roztoku změřena půdní reakce pomocí pH-metru (pH 540 GLP, Německo).

6.6.2 Celkové koncentrace organického uhlíku (TOC) a síry (TS)

Stanovení obsahu TOC a TS v půdách bylo provedeno pomocí simultánního analyzátoru Eltra CS 500 (Německo) v laboratořích geologických ústavů. Stanovení probíhalo spálením 250 mg vzorku při teplotě $\sim 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ v odporové peci s následnou detekcí CO_2 a SO_2 v infračervených celách. Pro kalibraci a kontrolu správnosti měření byl použit referenční materiál NIST 2711 (Montana soil, USA).

6.6.3 Stanovení PGE

Stanovení velmi nízkých koncentrací PGE vyžaduje analytické postupy vedoucí k jejich prekoncentraci nebo separaci z matrice obsahující celou řadu interferujících složek (Strnad a kol. 2008). Pro kvantitativní stanovení stopových koncentrací PGE ve vzorcích půd, písku a hornin byla použita modifikovaná metoda dokimastické prekoncentrace (Paukert a Rubeška 1993; Strnad a kol. 2008; Mihaljevič a kol. 2013).

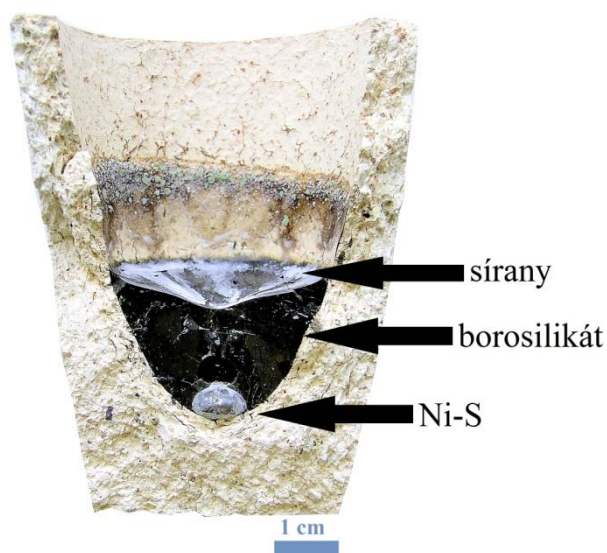
6.6.3.1 Tavení

Do šamotového kelímku o objemu 150 ml se navázilo 12 g Na_2CO_3 (Fluka, p.a.) + 24 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Merck, p.a.) + 1,75 g Ni (INCO, Suprapure) + 1,55 g S (Fluka, p.a.) + 10 g SiO_2 (Sigma aldrich, p.a., acid purified) a 10 g vzorku. Všechny složky vsázky se důkladně promíchaly silnou skleněnou tyčinkou. Následně byla provedena extrakce PGE do Ni-S regulu.

Šamotový kelímek se vsázkou byl umístěn do odporové pece (Clasic, ČR) předeřhřáté na $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Po 5 minutách se teplota zvýšila na $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Spolu se vzorky byl vložen také kelímek s grafitem k udržování redukční atmosféry v peci. Vzorek byl žhán 45 minut od doby dosažení nastavené teploty. Poté se teplota snížila na $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a po ~ 2 minutách byl kelímek vyndán kleštěmi a položen na silnou keramickou podložku (Obr. 11). Se vzorkem se následně nehýbalo do doby jeho vychladnutí při laboratorní teplotě. Dokonalým protavením směsi se oddělila silikátová a sulfidická tavenina, jak je vidět na Obr. 12. Po vychladnutí byl kelímek rozbit kladivem, regulus oddělen od strusky a zvážen. Hmotnost regulů se pohybovala v rozmezí 2,3–2,6 g.



Obr. 11. Šamotové kelímky obsahující vzorky po tavbě



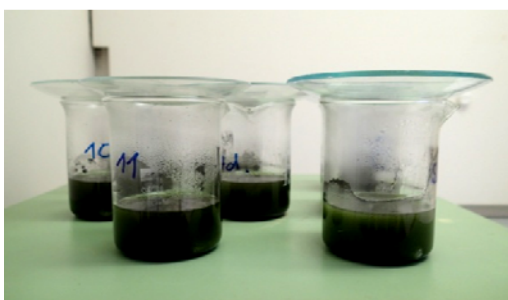
Obr. 12. Průřez šamotovým kelímkem po provedené tavbě a separaci PGE do NiS

6.6.3.2 Selektivní rozpouštění Ni-S regulu

Celistvý regulus byl rozdrcen v Plattnerově hmoždíři a kvantitativně převeden do misky achátového vibračního mlýnu (Retsch, Německo), kde byl následně pulverizován. Po dosažení analytické jemnosti byl rozetřený regulus převeden do 150 ml kádinky a přelit 50 ml konc. HCl (Penta, p.a.). Dále bylo do kádinky vloženo magnetické PTFE míchadlo a vzorek společně s HCl byl zahříván na 90 °C (Obr. 13). Po hodině ohřevu byla kádinka přesunuta z topné desky na elektronická míchadla. Otáčky míchadla byly nastaveny na nejnižší možné úrovni. Důvodem je zabránění příliš intenzivnímu zvření obsahu kádinky a možné nežádoucí oxidaci PGE v této fázi. Cílem selektivního rozpouštění je rozpouštění Ni-S fáze. K mobilizaci PGE dochází až v další části

selektivního rozpouštění. Vzorek byl tímto způsobem při laboratorní teplotě rozpouštěn do doby, kdy se již nevolňuje sulfan. Celý proces trvá ~ 4 hodiny.

Po dokonalém rozpouštění Ni-S se roztok rychle zfiltroval pomocí vodní vývěvy přes filtrační soupravu se dvěma borosilikátovými filtry (Macherey – Nagel, Německo) o průměru 55 mm. Poté se filtry krátce promyly DI vodou. Sběrná nádoba na filtrační soupravě s rozpuštěným Ni-S (Obr. 14) byla vyměněna a následně byl rozkládán nerozpustný zbytek na filtru obsahující PGE. Odděleně bylo přelito 10 ml konc. HCl a 10 ml H₂O₂ (Penta, p.a.). Po ~ 30 vteřinách došlo k reakci mezi nerozpustným zbytkem a chemikáliemi doprovázené vývojem par a tepla (filtrační souprava se zahřívala). Chemikálie se nechaly působit 3 minuty a následně se roztok obsahující rozpuštěné PGE filtroval a jímál do sběrné baňky (Obr. 15). Rozpouštění se opakovalo ještě 2x, pokaždé s 5 ml HCl a 5 ml H₂O₂. Chemikálie se opět nechaly 3 minuty působit. Během celého procesu rozkládání a filtrace byly stěny filtrační soupravy dle potřeby oplachovány DI vodou.



Obr. 13. Rozpouštění Ni-S regulu v konc. HCl (90°C)



Obr. 14. Zfiltrovaný roztok s Ni-S



Obr. 15. Roztok obsahující rozpuštěné PGE

Filtrát byl pomocí 2 M HCl vmyt zpět do 150 ml kádinky a následně odpařován na topné desce. Počáteční teplota odpařování byla 120 °C. Postupně se teplota zvyšovala na 160 °C. Roztok byl odpařen do zbytku ~ 5 ml. Po vychladnutí byl zbytek převeden do 25 ml odměrné baňky a původní kádinka byla 2 x vypláchnutá 2 M HCl. Nakonec bylo do baňky přidáno 0,2 ml konc. HNO₃ a byla doplněna po rysku 2 M HCl. Jednotlivé vzorky byly 4 x naředěny 0,5% (v/v) HCl. Tímto postupem se získaly vzorky připravené pro následné ředění a měření na ICP–MS (X Series II, Thermo Scientific, Německo; operátor: Doc. RNDr. Ladislav Strnad Ph.D.).

Za účelem získání spolehlivých výsledků analýz a ověření správnosti metodiky a účinnosti dokimastické tavby byly použity certifikované referenční materiály GSC WGB-1 (gabbro powder, Canada) a GSC WMG-1 (gabbro powder, Canada).

6.6.4 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Po dokimastické tavbě byly 3 vzorky analyzovány pomocí XRD pro ověření vznikající Ni-S fáze. Jednotlivé vzorky regulu byly proměřeny na práškovém rentgenovém difraktometru PANalytical X'Celerator. Podmínky měření byly následující: 40 kV a 30 mA, záření CuK α , rozsah měření od 5° do 80° 2 θ , krok 0,02° 2 θ a čas měření 100 s. Vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí programu X'Pert High Score s databází PDF 2 (ICDD, 2003).

6.6.5 Celkový rozklad vzorků

Pro celkový rozklad vzorků byly použity půdy a písek namleté na analytickou jemnost $< 63 \mu\text{m}$. Do Pt misek bylo naváženo $0,2000 \text{ g} \pm 0,0005 \text{ g}$ vzorku a přidáno 10 ml HF a 0,5 ml HClO_4 . Misky byly umístěny na plotnu a zahřívány při teplotě $175 \text{ }^\circ\text{C}$ až do odpaření veškeré kapaliny a vzniku vlhkých solí. Následně bylo přidáno 5 ml HF a 0,5 ml HClO_4 a vzorek byl odpařen do vzniku bílých dýmů. Odpařený vzorek byl převeden pomocí 2% (v/v) HNO_3 do 100 ml odměrné baňky a doplněn 2% (v/v) HNO_3 po rysku.

Takto zpracované vzorky byly 10x naředěny 2% (v/v) HNO_3 a analyzovány pomocí ICP-MS (X Series II, Thermo Scientific, Německo), (operátor: Doc. RNDr. Ladislav Strnad Ph.D.). Ve vzorcích byl stanoven obsah Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sb, Ba, Y, La a Ce. Pro kontrolu analýzy byly použity certifikované referenční materiály NIST SRM 2711a (Montana II Soil, USA), USGS BCR-2 (Basalt Columbia river, USA) a BRP-1 (Basalt Ribeirão Preto, Brazílie).

Vzorky hornin byly podrobeny kyselinovému rozkladu za účelem zjištění celkové koncentrace stopových prvků. Do Pt misek bylo naváženo $0,2000 \text{ g} \pm 0,0005 \text{ g}$ na analytickou jemnost namletého horninového vzorku a přidáno 10 ml HF a 0,5 ml HClO_4 . Misky byly umístěny na plotnu a zahřívány při teplotě $175 \text{ }^\circ\text{C}$ až do odpaření veškeré kapaliny a vzniku vlhkých solí. Následně bylo přidáno 5 ml HF a 0,5 ml HClO_4 a vzorek byl odpařen do vývinu bílých dýmů. Odpařený vzorek byl dále rozpuštěn v DI vodě a přefiltrován pomocí papírového filtru $2,5 \mu\text{m}$ (Fischer Scientific, Whatman Grade 42, Německo) do 100 ml odměrné baňky. Filtr byl následně spálen v peci při $900 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 minut. K nerozloženému zbytku bylo přidáno 0,5 g tavidla $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6$ v poměru 3:1 a dále byla tato směs vytavena nad kahanem. Proces vytavení následoval po kyselinovém rozkladu z důvodu rozložení odolných akcesorických minerálů, jako jsou zirkon, turmalín a některé sulfidy. Vytavený vzorek byl nakonec rozpuštěn v DI vodě + 2 ml HNO_3 , přidán k filtrátu a doplněn na 100 ml. Dále vzorky byly 10x naředěny 2% (v/v) HNO_3 a analyzovány pomocí ICP-MS (X Series II, Thermo Scientific, Německo), (operátor: Doc. RNDr. Ladislav Strnad Ph.D.). Ve vzorcích byl stanoven obsah Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sb, Ba, Y, La a Ce. Pro kontrolu analýzy horninových rozkladů byl použit certifikovaný referenční materiál OU-6 (slate powder, USA) a Přf UK Mrač (granodiorit, ČR).

6.6.6 Stanovení izotopového složení Pb

Pro stanovení izotopového složení Pb byly použity vzorky hornin, půd a písku po celkovém rozkladu HF + HClO_4 . Každý vzorek byl naředěn 2% HNO_3 tak, aby výsledná koncentrace v roztoku byla $\sim 20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V takto naředěných vzorcích byly následně měřeny izotopy Pb pomocí ICP-MS (X Series II, Thermo Scientific, Německo), (operátor: Doc. RNDr. Ladislav Strnad Ph.D.). Pro ověření správnosti analýzy izotopů byl použit standardní referenční materiál NIST SRM 981 (lead metal, USA).

6.6.7 Stanovení obsahu rtuti ve vzorcích půdy

Celkový obsah Hg v jednotlivých vzorcích půdy byl stanoven pomocí analyzátoru AMA 254 (Altec, ČR). Měření probíhalo za standardních podmínek doporučených výrobcem pro pevné vzorky (30s doba sušení, 200s doba rozkladu). Pro získání RSD $< 5 \%$ byly jednotlivé vzorky měřeny nejméně třikrát.

Pro analýzu byly použity nenamleté vzorky půd frakce $< 250 \mu\text{m}$. Během stanovení celkové Hg probíhal rozklad půdního vzorku *in situ* přímo v přístroji v uzavřeném systému. Vzorek byl v přístroji nejprve termicky rozložen v proudu O_2 , spaliny transportovány proudem O_2 do amalgamátoru, kde byla selektivně zachycena Hg. Následně byla po prekoncentraci Hg vypuzena rychlým ohřevem do kyvet o různé optické délce a absorpce Hg byla měřena při 253,65 nm. Metoda se vyznačuje velmi nízkou mezí detekce stanovení (0,01 ng Hg) nezávisle na matici

vzorku. Kontrolu kvality měření Hg zajistila analýza standardního referenčního materiálu NIST SRM 2711 (Montana Soil, USA) a NIST 2709a (San Joaquin Soil, USA).

6.7 Statistické hodnocení výsledků měření

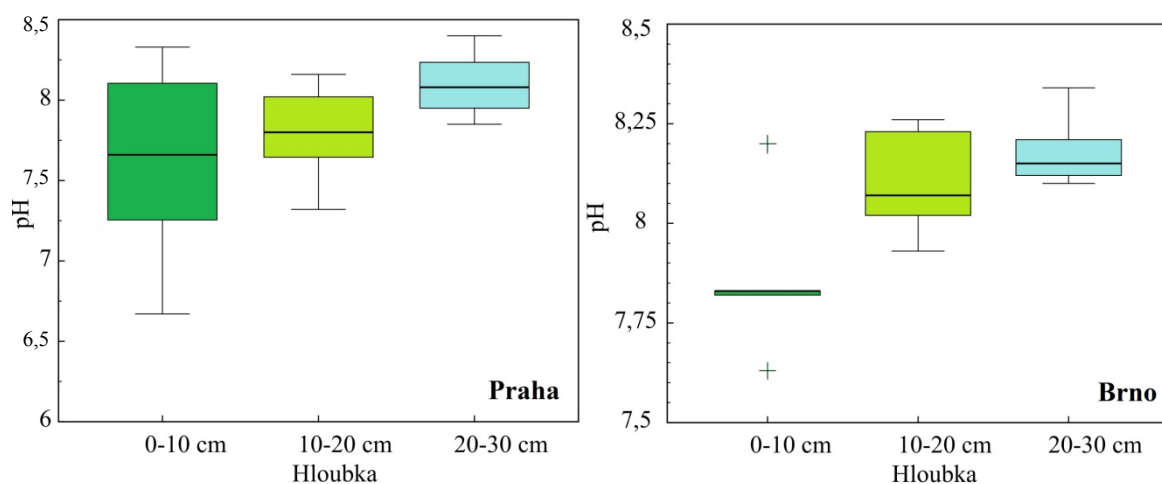
Výsledky byly statisticky vyhodnoceny pomocí programu IBM SPSS Statistics 20 a programu GCD-Kit. Jednotlivé půdní charakteristiky a analyzované koncentrace byly navzájem posouzeny pomocí korelační analýzy (Pearson). Rozdíly mezi oběma městy byly analyzovány za použití dvouvýběrového t-testu. Jednofaktorovou analýzou rozptylu (ANOVA) byly porovnány analyzované charakteristiky do hloubky.

7 Výsledky

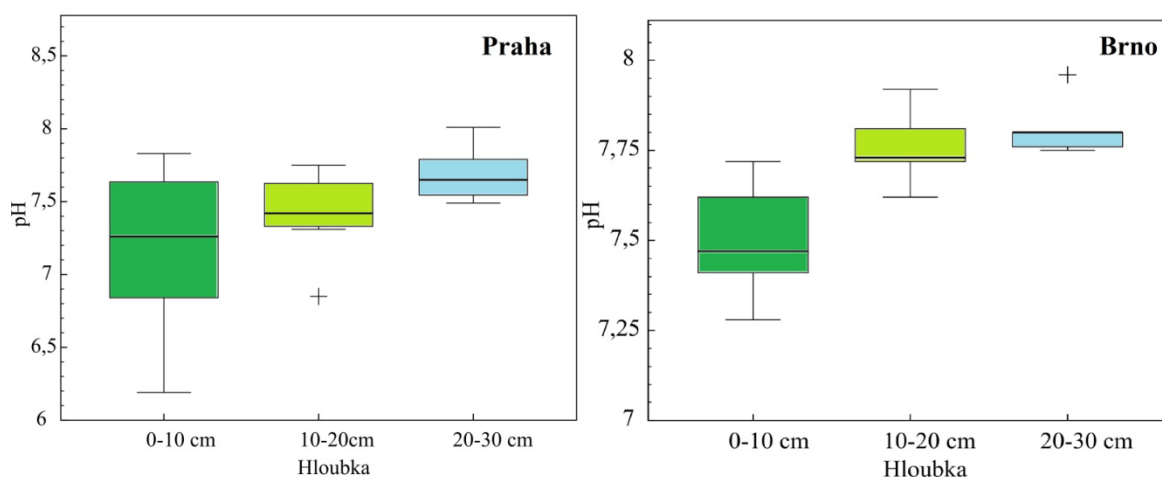
7.1 Fyzikálně-chemické parametry půd

7.1.1 pH

Změřené hodnoty $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ u vzorků půd dosahovaly v Praze rozmezí 6,67–8,4 (medián 7,92), v Brně 7,63–8,34 (medián 8,1). Rozmezí stanovených hodnot pH_{KCl} u všech vzorků půd odebraných v Praze se pohybovalo od 6,19 do 8,01 (medián 7,54), v Brně byly změřené hodnoty v rozsahu od 7,28 až 7,96 (medián 7,73). Na Obr. 16 a Obr. 17 vidíme, že půdní reakce se v obou městech měnila s hloubkou odběrného horizontu. V Praze i v Brně bylo nejnižší pH změřeno v nejsvrchnější vrstvě (0–10 cm) a s hloubkou rostlo. V Praze bylo nejnižší pH zjištěno v hloubce 0–10 cm na lokalitě Karlovo náměstí (6,19) a na lokalitě Pobřežní cesta (6,72). V Brně byla nejnižší hodnota půdní reakce zaznamenána na lokalitě Sady osvobození v hloubce 0–10 cm (7,28). Hodnoty pH písku se v Praze pohybují v rozmezí 6,39–9,3; v Brně v rozmezí 6,75–7,56. Hodnoty půdní reakce pražských a brněnských půd jsou uvedeny v Tab. 6.



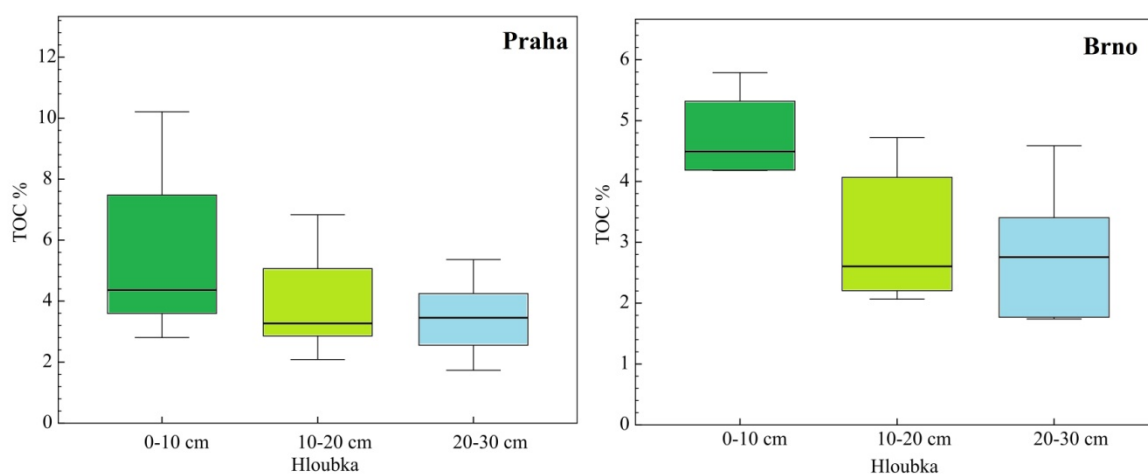
Obr. 16. Hodnoty $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ v půdách Prahy a Brna



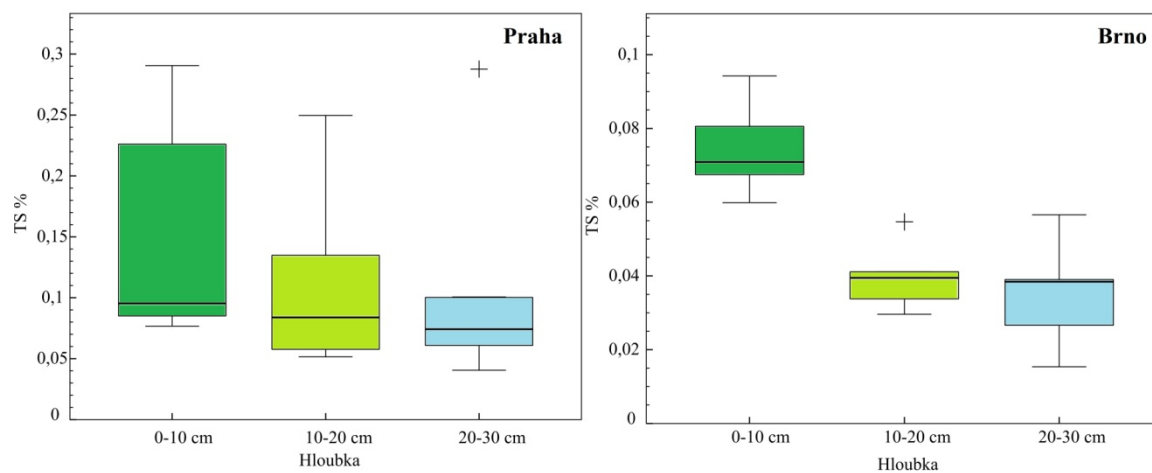
Obr. 17. Hodnoty pH_{KCl} v půdách Prahy a Brna

7.1.2 Koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) a síry (TS)

Ve srovnání s Brnem byly v pražských půdách zjištěny vyšší obsahy TOC (Obr. 18). Nejvíce TOC obsahuje v Praze půda z lokality Karlovo náměstí v hloubce 0–10 cm (10,2 %). V Brně byl změřen nejvyšší obsah TOC 5,79 % také ve svrchní vrstvě půdy. Vyšší obsah byl změřen v pražských půdách, kde průměr dosahoval 4,28 %, zatímco v Brně činil 3,59 %. V půdách Prahy se obsah pohyboval v rozpětí 1,73–10,21 % TOC. Půdy města Brna vykazují menší rozpětí, od 1,74 % do 5,79 %. V pražských i brněnských půdách byl obsah TS velmi nízký v rozmezí stovek $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ až desetin procent. Na Obr. 19. vidíme, že nejvyšší hodnota byla zaznamenána v Praze v hloubce 0–10 cm (0,29 %) a v Brně (0,09 %). Na většině lokalit v Praze i Brně se obsah TS s hloubkou snižoval. Veškeré hodnoty TOC a TS jsou uvedeny v Tab. 6.



Obr. 18. Obsahy TOC v půdách Prahy a Brna



Obr. 19. Obsahy TS v půdách Prahy a Brna

Tab. 6. Fyzikálně chemické parametry půd Prahy a Brna

Praha	hloubka (cm)	pH (KCl)	pH (H₂O)	TOC (%)	TS (%)
Karlovo náměstí	0-10	6,19	6,67	10,2	0,26
	10-20	6,85	7,32	6,53	0,17
	20-30	7,49	7,98	4,52	0,1
Vrchlického sady	0-10	7,02	7,48	9,04	0,29
	10-20	7,31	7,71	6,83	0,25
	20-30	7,61	8,05	5,36	0,29
Ortenovo náměstí	0-10	6,96	7,34	5,92	0,19
	10-20	7,39	7,75	3,59	0,1
	20-30	7,5	7,85	3,25	0,07
Pobřežní cesta	0-10	6,72	7,17	3,62	0,08
	10-20	7,35	7,58	2,08	0,06
	20-30	7,59	7,92	1,73	0,05
Folimanka	0-10	7,64	8,11	3,78	0,1
	10-20	7,68	8,13	2,96	0,08
	20-30	7,82	8,28	2,7	0,07
Královská obora	0-10	7,5	7,84	4,95	0,09
	10-20	7,57	7,91	3,14	0,05
	20-30	7,69	8,11	2,4	0,04
Slovanský ostrov	0-10	7,63	8,1	3,57	0,08
	10-20	7,75	8,16	2,75	0,06
	20-30	7,76	8,19	3,97	0,07
Podolské nábřeží	0-10	7,83	8,33	2,8	0,09
	10-20	7,45	7,85	3,4	0,09
	20-30	8,01	8,4	3,66	0,1
Minimum		6,19	6,67	1,73	0,04
Maximum		8,01	8,40	10,21	0,29
Průměr		7,43	7,84	4,28	0,12
Medián		7,54	7,92	3,61	0,09

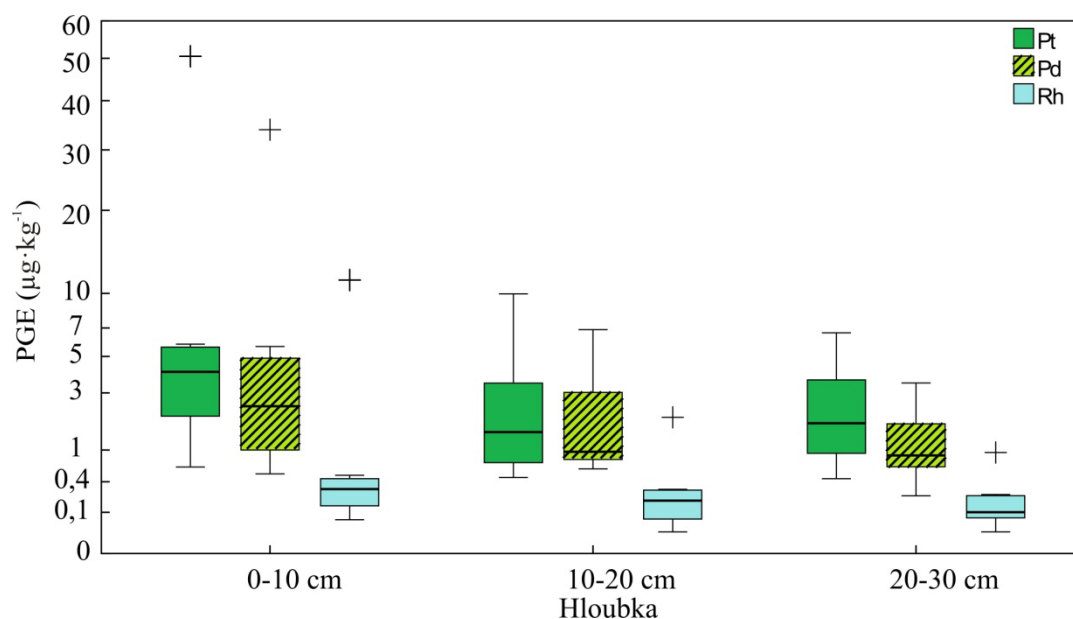
Brno	hloubka (cm)	pH (KCl)	pH (H₂O)	TOC (%)	TS (%)
Lužánky	0-10	7,72	8,2	4,49	0,07
	10-20	7,81	8,26	2,6	0,03
	20-30	7,76	8,15	2,76	0,04
Moravské náměstí	0-10	7,47	7,83	5,32	0,06
	10-20	7,72	8,07	4,72	0,05
	20-30	7,8	8,21	4,59	0,06
Sady osvobození	0-10	7,62	7,83	4,19	0,07
	10-20	7,92	8,23	2,07	0,03
	20-30	7,96	8,34	1,77	0,04
Tyršův sad	0-10	7,28	7,63	4,18	0,08
	10-20	7,73	8,02	2,21	0,04
	20-30	7,75	8,1	1,74	0,02
Špilberk	0-10	7,41	7,82	5,79	0,09
	10-20	7,62	7,93	4,07	0,04
	20-30	7,8	8,12	3,4	0,03
Minimum		7,28	7,63	1,74	0,02
Maximum		7,96	8,34	5,79	0,09
Průměr		7,69	8,05	3,59	0,05
Medián		7,73	8,1	4,07	0,04

7.2 Obsahy PGE v půdách, pískovištích a horninách

Rentgenovou difrakcí bylo zjištěno, že během dokimastické tavby vzniká fáze Ni_3S_2 (minerál heazlewoodite), což potvrzuje kvantitativní přechod PGE do vznikající sulfidické fáze. Nejvyšší koncentrace PGE byly naměřeny ve vzorcích půd pražských parků. Obsah PGE ve vzorcích půd klesá v pořadí Pt, Pd a Rh. Nejvyšší koncentrace dosahují PGE v půdě z lokality Ortenovo náměstí v hloubce 0–10 cm. Hodnoty zde dosahují $50,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, $33,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd a $11,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh. Obsahy uvedených prvků s hloubkou odběrného místa klesají. Trend poklesu PGE s hloubkou však nebyl zjištěn na všech sledovaných lokalitách. V půdách z Vrchlického sadů byl zjištěn vyšší obsah Pd ($6,87 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) v hloubce 10–20 cm než v hloubce 0–10 cm ($3,18 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ve stejné lokalitě byl také zjištěn nepatrně vyšší obsah Pt v hloubce 20–30 cm oproti hloubce 10–20 cm. Půdy v parku Folimanka vykazují nejvyšší obsah Pd ($6,63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) v nejhlubší odběrné hloubce. Koncentrace Pt na lokalitách Pobřežní cesta a Podolské nábřeží v hloubce 10–20 cm od povrchu klesají a v hloubce 20–30 cm opět mírně rostou. V Královské oboře byl obsah Rh v hloubce 10–30 cm pod detekčním limitem použité metody. Zjištěné koncentrace v Praze byly v rozmezí $0,44\text{--}50,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, $0,23\text{--}33,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd a $0,02\text{--}11,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh. Pro území Prahy byl medián pro Pt $2,20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pd $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a Rh $0,19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nejvyšší obsahy PGE ve vzorcích pískovišť byly zjištěny na lokalitě Pobřežní cesta. Paladium zde dosahuje hodnot $3,77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a Pt $1,58 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pískoviště na Karlově náměstí obsahuje $1,57 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt. Hodnoty Pt, Pd a Rh leží v některých vzorkovaných pískovištích pod detekčním limitem. Obsahy PGE v jednotlivých vzorcích půd a písku jsou uvedeny v Tab. 7. Graficky znázorněné obsahy PGE v závislosti na hloubce znázorňuje Obr. 20.

Tab. 7. Obsahy PGE v pražských půdách a pískovištích (* Hodnoty nacházející se pod detekčním limitem)

Lokalita	Horizont Hloubka (cm)	Půda (n=24)			Pískoviště (n=8)		
		Pt $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pd $\mu\text{g kg}^{-1}$	Rh $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pt $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pd $\mu\text{g kg}^{-1}$	Rh $\mu\text{g kg}^{-1}$
Praha	Karlovo náměstí	0-10	5,81	4,19	0,40		
		10-20	2,33	1,80	0,28	1,57	0,82
		20-30	1,35	1,14	0,25		0,03
Vrchlického sady		0-10	3,07	3,18	0,50		
		10-20	2,13	6,87	0,30	0,54	*
		20-30	2,28	2,53	0,22		
Ortenovo náměstí		0-10	50,5	33,9	11,3		
		10-20	9,96	4,63	1,99	*	0,5
		20-30	5,30	3,48	0,94		*
Pobřežní cesta		0-10	2,07	1,77	0,33		
		10-20	0,54	0,97	0,07	1,58	3,77
		20-30	2,34	0,92	0,08		0,16
Folimanka		0-10	5,41	1,04	0,28		
		10-20	4,91	0,72	0,25	1,03	0,6
		20-30	6,63	0,53	0,09		0,14
Královská obora		0-10	5,26	0,52	0,06		
		10-20	0,46	0,60	*	0,28	*
		20-30	0,44	0,23	*		*
Slovanský ostrov		0-10	0,64	5,65	0,13		
		10-20	0,98	0,94	0,06	1,15	0,29
		20-30	0,62	0,76	0,06		0,05
Podolské nábřeží		0-10	1,98	0,96	0,15		
		10-20	0,94	0,86	0,13	1,1	1,02
		20-30	1,29	0,82	0,11		0,31
Minimum		0,44	0,23	0,02	0,15	0,13	0,02
Maximum		50,5	33,9	11,3	1,58	3,77	0,31
Průměr		4,89	3,29	0,75	0,93	0,92	0,09
Medián		2,20	1,00	0,19	1,07	0,55	0,04

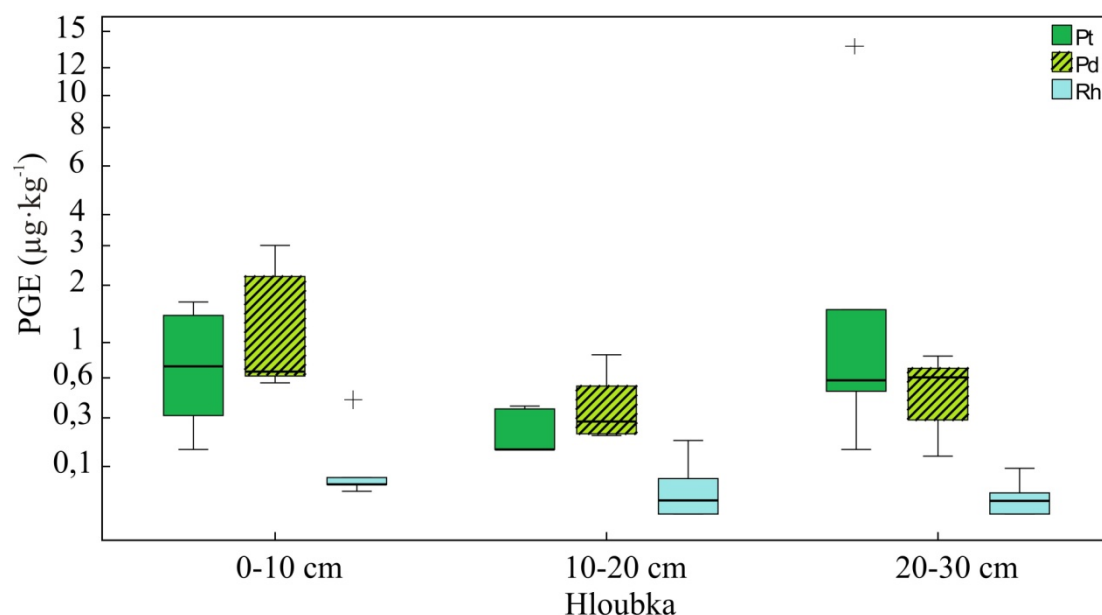


Obr. 20. Krabicový graf pro koncentrace PGE v půdách Prahy v závislosti na hloubce. Křížky znázorňují odlehle hodnoty.

Nejvyšší koncentrace v půdách brněnských parků vykazuje Pt ($13,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) na lokalitě Sady osvobození v hloubce 20–30 cm. Nejvyšší obsah Pd ($3,01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) byl zjištěn v půdě z Moravského náměstí v hloubce 0–10 cm. Nejvyšší obsah Rh ($0,43 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) byl změřen ve vrstvě 0–10 cm v Sadech osvobození. Stanovené obsahy PGE v půdách se pohybovaly v rozmezí $0,15\text{--}13,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, $0,13\text{--}3,01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd a $0,02\text{--}0,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh. Zjištěný medián pro všechny brněnské půdy je $0,37 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, $0,60 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd a $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh. V 8 analyzovaných vzorcích půdy se obsah PGE pohyboval pod detekčním limitem. Zjištěné obsahy v pískovištích byly v rozsahu $0,15\text{--}0,57 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, $0,13\text{--}0,48 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd a $0,02\text{--}0,09 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh. Celkem v 7 vzorcích pískovišť byl obsah PGE pod detekčním limitem. Hodnoty PGE analyzované v půdách a pískovištích jsou uvedeny v Tab.8. Graficky znázorněné koncentrace a jejich porovnání mezi horizonty zobrazuje Obr. 21.

Tab. 8. Obsahy PGE v brněnských půdách a pískovištích (* Hodnoty nacházející se pod detekčním limitem)

Lokalita	Horizont Hloubka (cm)	Půda (n=15)			Pískoviště (n=5)		
		Pt $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pd $\mu\text{g kg}^{-1}$	Rh $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pt $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pd $\mu\text{g kg}^{-1}$	Rh $\mu\text{g kg}^{-1}$
Brno	Lužánky	0-10	1,66	0,62	0,06		
		10-20	*	0,22	*	*	
		20-30	0,48	0,83	*		0,33
Moravské náměstí		0-10	0,15	3,01	0,06		
		10-20	0,15	0,53	0,07	0,26	0,29
		20-30	1,51	0,69	0,10		
Sady osvobození		0-10	1,41	2,20	0,43		
		10-20	*	0,85	0,19	0,57	0,48
		20-30	13,7	0,29	0,05		
Tyršův Sad		0-10	0,72	0,66	0,05		
		10-20	0,37	0,28	*	0,25	0,32
		20-30	*	*	*		
Špilberk		0-10	0,31	0,55	0,07		
		10-20	0,35	0,21	0,03	*	*
		20-30	0,58	0,60	0,03		
Minimum		0,15	0,13	0,02	0,15	0,13	0,02
Maximum		13,7	3,01	0,43	0,57	0,48	0,09
Průměr		1,46	0,78	0,08	0,28	0,31	0,03
Medián		0,37	0,60	0,05	0,25	0,32	0,02



Obr. 21. Krabicový graf pro koncentrace PGE v půdách Brna v závislosti na hloubce. Křížky znázorňují odlehlé hodnoty.

Detekční limity pro PGE byly vypočteny jako trojnásobek směrodatné odchylky průměrného slepého pokusu a do grafů byly použity hodnoty 2/3 DL. Hodnoty DL jsou uvedeny v Tab. 9 společně s hodnotami změřených referenčních materiálů pro PGE.

Tab. 9. Detekční limity a změřené obsahy PGE v referenčních materiálech ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Prvek	DL	WMG-1 (n=6)			WGB-1 (n=3)		
		změřeno	certifikováno	RSD%	změřeno	certifikováno	RSD%
Pt	<0,23	613	731 ± 41	0,41	6,25	6,1 ± 1,6	2,32
Pd	<0,195	374	382 ± 29	0,94	12,6	13,9 ± 2,1	0,76
Rh	<0,03	24,1	26,3 ± 3,2	1,38	0,3	0,32 ± 0,21	5,7

Hodnoty geochemického pozadí PGE byly stanoveny analýzou pražských hornin (n=8). Obsahy PGE se pohybovaly v rozmezí 0,02–3,42 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nejméně PGE z analyzovaných hornin obsahovaly vápence, nejvíce Pd obsahovaly jílovité břidlice a nejvíce Pt droby a prachovce. Zjištěné koncentrace PGE v pražských horninách jsou uvedeny v Tab. 10.

Tab. 10. Obsahy PGE v pražských horninách (n=8)

Lokalita	Pt	Pd	Rh
Praha	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Minimum	0,16	0,43	0,02
Maximum	2,81	3,42	0,02
Průměr	0,86	1,81	0,02
Medián	0,46	1,56	0,02

7.3 Izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Izotopová analýza Pb byla použita v kombinaci s koncentracemi Pb v půdách k odlišení přírodních nebo antropogenních zdrojů kontaminace. V případě prokazatelně antropogenně zatížených parků v centrech obou měst bylo snahou odlišit případné rozdílné zdroje Pb kontaminace. Očekávaným majoritním zdrojem je atmosférická depozice (automobilová doprava, spalování uhlí), a případně zabudování Pb z podloží. Celkem byly izotopy Pb měřeny ve 24 vzorcích Prahy a 15 vzorcích Brna. Pro studium půdy byly použity izotopové poměry $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

V půdách pražských parků byly zjištěné izotopové poměry $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v rozmezí 2,087–2,129 a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí 1,136–1,181 (Tab. 11). Nejnižší hodnoty radiogenity $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byly zjištěny v Holešovicích (1,136) v povrchové vrstvě, kde byla koncentrace Pb 235 mg.kg⁻¹. Nižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl zjištěn také v parku Vrchlického sady v rozmezí 1,160–1,163 (koncentrace Pb 94,6 mg.kg⁻¹). Nejvyšší hodnoty radiogenity $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byly změřeny u vzorků z Královské obory (1,181), kde také byly zjištěny nejvyšší koncentrace Pb ve spodním horizontu (36,1 mg.kg⁻¹). Obecně se poměr na všech lokalitách s hloubkou měnil pouze minimálně a spíše byl konstantní, nebo byly rozdíly v rámci stanovené SD. Mírný rozdíl byl zaznamenán pouze v Holešovicích – Ortenovo náměstí mezi hloubkou 0–10 cm a 20–30 cm ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,136–1,156) s nepatrně vyššími poměry v nejspodnějším horizontu. Také analýza rozptylu nezobrazuje žádný statisticky významný rozdíl mezi hloubkou a izotopovými poměry Pb.

Tab. 11. Izotopové složení $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace Pb v jednotlivých hloubkách odběru v Praze

Lokalita	Horizont Hloubka	Půda (n=24)		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		Pb (mg.kg ⁻¹)
		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SD	SD		
Praha	(cm)					
Karlovo náměstí	0-10	2,129	0,003	1,161	0,002	290
	10-20	2,124	0,004	1,165	0,001	254
	20-30	2,114	0,004	1,165	0,003	286
Vrchlického sady	0-10	2,110	0,003	1,160	0,002	94,6
	10-20	2,123	0,025	1,160	0,001	85,7
	20-30	2,110	0,005	1,163	0,003	89,9
Ortenovo náměstí	0-10	2,113	0,005	1,136	0,003	235
	10-20	2,115	0,001	1,145	0,001	166
	20-30	2,113	0,003	1,156	0,001	116
Pobřežní cesta	0-10	2,100	0,003	1,176	0,002	39,9
	10-20	2,106	0,002	1,174	0,001	43,6
	20-30	2,093	0,005	1,173	0,002	76,2
Folimanka	0-10	2,102	0,001	1,166	0,002	75
	10-20	2,104	0,001	1,166	0,002	87,8
	20-30	2,103	0,002	1,166	0,002	92,2
Královská obora	0-10	2,087	0,007	1,181	0,003	43,1
	10-20	2,090	0,006	1,179	0,003	45,5
	20-30	2,092	0,002	1,181	0,002	36,1
Slovanský ostrov	0-10	2,104	0,002	1,168	0,001	77,6
	10-20	2,102	0,007	1,171	0,002	64,3
	20-30	2,108	0,001	1,165	0,002	119
Podolské nábřeží	0-10	2,110	0,002	1,164	0,001	88,2
	10-20	2,106	0,002	1,164	0,003	110
	20-30	2,116	0,009	1,163	0,001	122
Minimum		2,087	0,001	1,136	0,001	36,1
Maximum		2,129	0,025	1,181	0,003	290
Průměr		2,107	0,004	1,165	0,002	114
Medián		2,107	0,003	1,165	0,002	89,1

V parcích Brna byly zjištěné izotopové poměry $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v rozmezí 2,078–2,114 a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od 1,161 až 1,192 (Tab. 12). Nejvyšší hodnoty radiogenity $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,192) byly zjištěny v Lužánkách v hloubce 0–10 cm a 10–20 cm. Nejnižší poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,161) byly naopak změřeny na Moravském náměstí v hloubce 20–30 cm. Na druhé nejzatíženější lokalitě Špilberk byly zjištěné poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ s hloubkou velice konstantní. Největší rozptyl $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl zjištěn v parku Sady osvobození (1,166–1,179). V porovnání s Prahou jsou tak zjištěné poměry mírně variabilnější. Ačkoliv ani zde nebyla prokázána významná statistická závislost mezi izotopovými poměry a hloubkou.

Tab. 12. Izotopové složení $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace Pb v jednotlivých hloubkách odběru v Brně

Lokalita	Horizont Hloubka (cm)	Půda (n=15)		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		Pb (mg·kg ⁻¹)
		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SD	SD		
Brno						
Lužánky	0-10	2,085	0,003	1,185	0,002	30,5
	10-20	2,079	0,004	1,192	0,002	23,0
	20-30	2,078	0,001	1,191	0,001	27,1
Moravské náměstí	0-10	2,111	0,010	1,165	0,001	140
	10-20	2,112	0,005	1,162	0,001	172
	20-30	2,110	0,006	1,161	0,001	192
Sady osvobození	0-10	2,107	0,007	1,166	0,002	52,5
	10-20	2,096	0,003	1,172	0,002	31,1
	20-30	2,085	0,003	1,179	0,003	26,3
Tyršův Sad	0-10	2,085	0,004	1,181	0,001	38,5
	10-20	2,085	0,005	1,184	0,002	31,5
	20-30	2,080	0,002	1,190	0,001	28,5
Špilberk	0-10	2,110	0,017	1,172	0,002	118
	10-20	2,104	0,008	1,173	0,002	116
	20-30	2,114	0,017	1,173	0,002	125
minimum		2,078	0,001	1,161	0,001	23,0
maximum		2,114	0,017	1,192	0,003	192
průměr		2,096	0,006	1,176	0,002	76,7
medián		2,096	0,005	1,173	0,002	38,5

7.4 Rizikové prvky

Koncentrace rizikových prvků (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sb) byly analyzovány ve vzorcích půd pražských a brněnských parků a pískovišť a pražských horninách. Vzorky půd byly navíc analyzovány na obsah Hg. V pražských půdách byly nejvyšší hodnoty Pb, Cu, As a Hg naměřeny na lokalitě Karlovo náměstí v centru města a ve svrchní vrstvě (0–10 cm). Koncentrace Pb zde dosahovala 290 mg·kg⁻¹, Cu 181 mg·kg⁻¹, As 61,7 mg·kg⁻¹ a Hg 2,87 mg·kg⁻¹. Kontaminace Hg v půdách Karlova náměstí neklesá ani v hloubce 20–30 cm pod 2,46 mg·kg⁻¹. Nejvyšší koncentrace Zn (394 mg·kg⁻¹) a Sb (9,64 mg·kg⁻¹) byly zjištěny v Holešovicích ve svrchní vrstvě půdy, kde byly zjištěny i druhé nejvyšší koncentrace Pb (235 mg·kg⁻¹). Nejnižší koncentrace 36,1 mg·kg⁻¹ Pb byla zjištěna v hloubce 20–30 cm na lokalitě Královská obora. Nižší hodnoty Pb (39,9 mg·kg⁻¹) obsahuje také svrchní vrstva půdy z pražské lokality Pobřežní cesta. Na této lokalitě se nejvyšší koncentrace Pb, Cu, As, Sb a Hg nachází v nejhlubší vrstvě půdy. Nejvyšší koncentrace Cd 4,18 mg·kg⁻¹ byla zjištěna ve Vrchlického sadech v hloubce 0–10 cm a v hloubce 20–30 cm neklesá pod 2,61 mg·kg⁻¹. Koncentrace Cd jsou také > 1 mg·kg⁻¹ ve všech odběrných hloubkách Karlova náměstí. V lokalitě Karlovo náměstí se ve vzorcích pískovišť nacházely nejvyšší koncentrace Zn, Cd a Pb. Celkové koncentrace studovaných prvků v půdách a pískovištích pražských parků jsou uvedeny v Tab. 13. Grafické znázornění vybraných rizikových prvků v půdách Prahy ukazují Obr. 22, Obr. 23, Obr. 24, Obr. 25, Obr. 26, Obr. 27 a Obr. 28.

Tab. 13. Koncentrace rizikových prvků v půdách a pískovištích Prahy

Lokalita	Horizont	Půda (n=24)							Pískoviště (n=8)						
		Zn	Cd	Pb	Cu	As	Sb	Hg	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Sb	
Praha	Hloubka (cm)	mg kg ⁻¹							mg kg ⁻¹						
Karlovo náměstí	0-10	345	2,24	290	181	61,7	8,21	2,87							
	10-20	219	1,80	254	137	50,8	6,80	2,68	53,4	0,18	19,8	9,96	51,9	0,81	
Vrchlického sady	20-30	163	1,50	286	126	33,0	5,50	2,46							
	0-10	345	4,18	94,6	147	53,2	3,35	0,83							
Ortenovo náměstí	10-20	288	3,72	85,7	121	40,2	2,83	0,85	9,73	0,06	9,97	3,66	14,5	0,4	
	20-30	222	2,61	89,9	88,5	36,7	3,05	0,70							
Pobřežní cesta	0-10	394	1,56	235	128	40,3	9,64	0,48							
	10-20	254	1,25	166	81,7	49,2	6,37	0,76	26,8	0,11	19,2	9,85	34,3	0,98	
Folimanka	20-30	184	0,94	116	61,2	32,3	4,63	0,59							
	0-10	114	0,49	39,9	39,0	18,0	2,30	0,11							
Královská obora	10-20	102	0,46	43,6	36,4	36,9	2,18	0,14	12,9	0,06	9,93	4,93	31,8	0,47	
	20-30	104	0,46	76,2	41,0	38,3	2,54	0,17							
Slovanský ostrov	0-10	171	0,72	75,0	47,8	20,8	2,70	0,54							
	10-20	176	0,71	87,8	49,3	26,1	2,77	0,65	32,9	0,14	18,2	10,0	59,1	0,67	
Podolské nábřeží	20-30	176	0,85	92,2	45,2	19,8	2,41	0,53							
	0-10	112	0,54	43,1	35,9	15,4	2,17	0,16							
Průměr	10-20	102	0,64	45,5	35,2	16,5	2,53	0,15	24,9	0,1	16,5	6,23	49,3	0,64	
	20-30	95,1	0,42	36,1	28,8	21,6	2,24	0,11							
Medián	0-10	199	0,86	77,6	47,4	40,9	2,71	0,50							
	10-20	149	0,70	64,3	40,1	30,3	2,37	0,34	26,4	0,12	14,4	7,04	49,2	0,65	
Minimum	20-30	244	0,90	119	61,0	32,8	3,57	0,64							
	0-10	229	0,88	88,2	64,6	46,9	5,89	0,57							
Maximum	10-20	230	0,93	110	84,9	27,6	5,09	0,47	13,9	0,06	10,0	5,02	30,7	0,5	
	20-30	240	0,99	122	79,7	34,1	5,32	0,48							
Průměr		202	1,27	114	75,3	34,3	4,05	0,74							
Medián		192	0,89	89,1	61,1	33,6	2,94	0,54	25,6	0,11	15,4	6,64	41,8	0,65	

V Brně patří Moravské náměstí mezi nejzatíženější z celkem 5 studovaných lokalit. Byly zde zjištěny nejvyšší obsahy Zn (643 mg·kg⁻¹), Pb (192 mg·kg⁻¹), Cu (122 mg·kg⁻¹), As (46,9 mg·kg⁻¹), Sb (5,08 mg·kg⁻¹) i Hg (1,39 mg·kg⁻¹). V případě Zn, Cd, Pb a As byl pozorován trend růstu koncentrace s hloubkou a maximem ve 20–30 cm, zatímco Cu a Sb dosahují maxima v hloubce 10–20 cm. Zjištěná maximální koncentrace Hg byla v hloubce 0–10 cm. Druhým nejvíce zatíženým parkem je Špilberk, kde byl změřen nejvyšší obsah Cd (1,56 mg·kg⁻¹) z brněnských parků a i zde byl maximální obsah Pb (125 mg·kg⁻¹) a Hg (0,71 mg·kg⁻¹) v hloubce 20-30 cm. Naopak nejnižší koncentrace Pb (23,0–52,5 mg·kg⁻¹), Cu (24,8–40,2 mg·kg⁻¹), As (9,56–29,0 mg·kg⁻¹) byly zjištěny v parcích Lužánky, Tyršův sad a Sady osvobození. Hodnoty Hg v těchto třech parcích nepřevyšovaly 0,15 mg·kg⁻¹. Celkové koncentrace studovaných prvků v půdách a pískovištích brněnských parků jsou uvedeny v Tab. 14. Zjištěné koncentrace rizikových prvků jsou znázorněny na Obr. 22, Obr. 23, Obr. 24, Obr. 25, Obr. 26, Obr. 27 a Obr. 28.

Tab. 14. Koncentrace rizikových prvků v půdách a pískovištích Brna

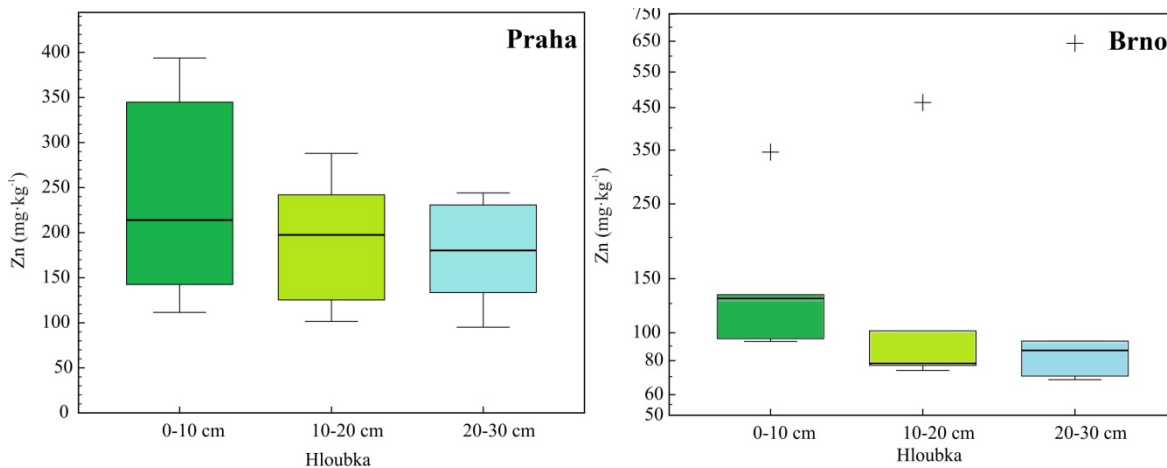
Lokalita	Horizont	Půda (n=15)							Pískoviště (n=5)						
		Hloubka (cm)	Zn	Cd	Pb	Cu mg kg ⁻¹	As	Sb	Hg	Zn	Cd	Pb	Cu mg kg ⁻¹	As	Sb
Brno	Lužánky	0-10	93,4	0,55	30,5	32,8	25,3	1,03	0,07						
		10-20	73,8	0,32	23,0	30,9	23,6	0,81	0,04	49,6	0,29	23,5	12,6	66,3	0,21
		20-30	93,7	1,16	27,1	35,1	23,5	1,02	0,05						
Moravské náměstí		0-10	346	1,33	140	95,4	36,8	4,38	1,39						
		10-20	463	1,49	172	122	35,7	5,08	0,95	51,6	0,17	20,8	10,3	49,2	0,85
		20-30	643	1,52	192	107	46,9	4,69	1,06						
Sady osvobození		0-10	130	0,58	52,5	40,2	29,0	2,27	0,15						
		10-20	78,2	0,33	31,1	24,8	26,9	1,32	0,09	33,9	0,15	18,2	10,0	55,4	0,77
		20-30	68,3	0,26	26,3	25,8	27,1	1,10	0,08						
Tyršův Sad		0-10	95,4	0,49	38,5	37,0	17,7	1,44	0,11						
		10-20	77,0	0,37	31,5	29,5	9,56	1,14	0,14	46,9	0,32	23,4	14,6	52,9	0,16
		20-30	70,4	0,34	28,5	26,9	11,2	1,00	0,09						
Špilberk		0-10	134	1,35	118	61,9	41,6	2,35	0,66						
		10-20	102	1,56	116	57,4	21,2	1,95	0,64	25,6	0,10	18,1	8,88	31,9	0,92
		20-30	86,9	1,02	125	65,3	33,7	1,69	0,71						
minimum		68,3	0,26	23,0	24,8	9,56	0,81	0,04	25,6	0,10	18,1	8,88	31,9	0,16	
maximum		643	1,56	192	122	46,9	5,08	1,39	51,6	0,32	23,5	14,64	66,3	0,92	
průměr		170	0,84	76,7	52,8	27,3	2,08	0,42	41,5	0,21	20,8	11,27	51,1	0,58	
medián		93,7	0,58	38,5	37,0	26,9	1,44	0,14	46,9	0,17	20,8	10,29	52,9	0,77	

Hodnoty prvků změřené v referenčních materiálech po celkovém rozkladu jsou uvedeny v Tab. 15 jako průměr z počtu měření (n).

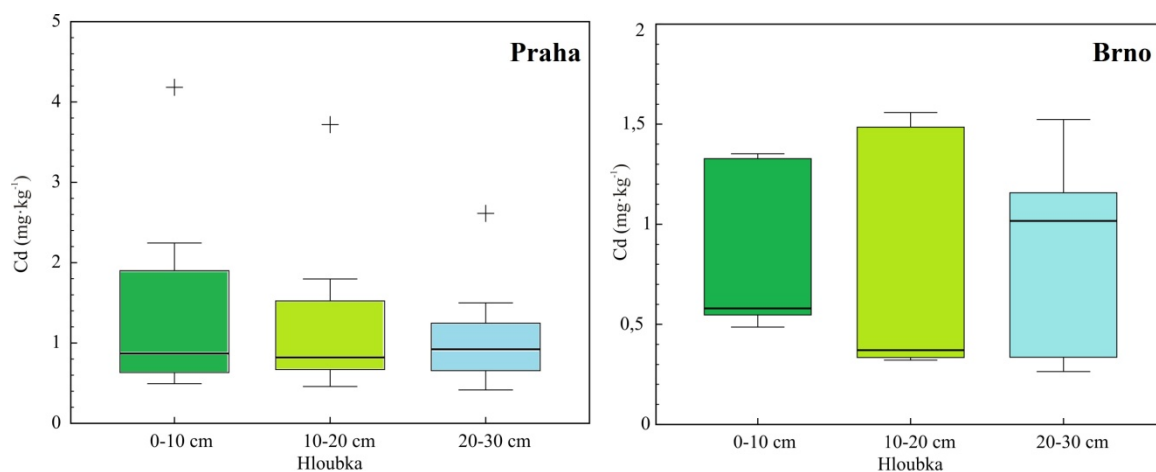
Tab. 15. Porovnání naměřených a certifikovaných hodnot (mg·kg⁻¹)

Prvek mg·kg ⁻¹	NIST 2711a (n=5)		BCR-2 (n=4)		BRP-1 (n=2)	
	změřeno	certifikováno	změřeno	certifikováno	změřeno	certifikováno
Zn	406,7	414 ± 11	130	127 ± 9	140	142 ± 2
Cd	51,0	54,1 ± 0,5	0,75	-	0,25	0,2 ± 0,1*
Pb	1395	1405 ± 9	10,4	11 ± 2*	5,74	5,5 ± 0,3
Cu	143	140 ± 2	20,7	19 ± 2*	161	160 ± 3
As	113	107 ± 5	62,2	-	68,7	-
Sb	21,6	23,8 ± 1,4	0,20	-	0,07	0,06 ± 0,01
Y	25,1		35,2	37 ± 2	38,9	42,0 ± 1,0
Ba	729	730 ± 15	664	683 ± 28	549	555 ± 7
La	36,1	38 ± 1	23,8	25 ± 1	39,8	42,6 ± 1
Ce	73,3	74 ± 2	50,8	53 ± 2	91,4	93,3 ± 1,2

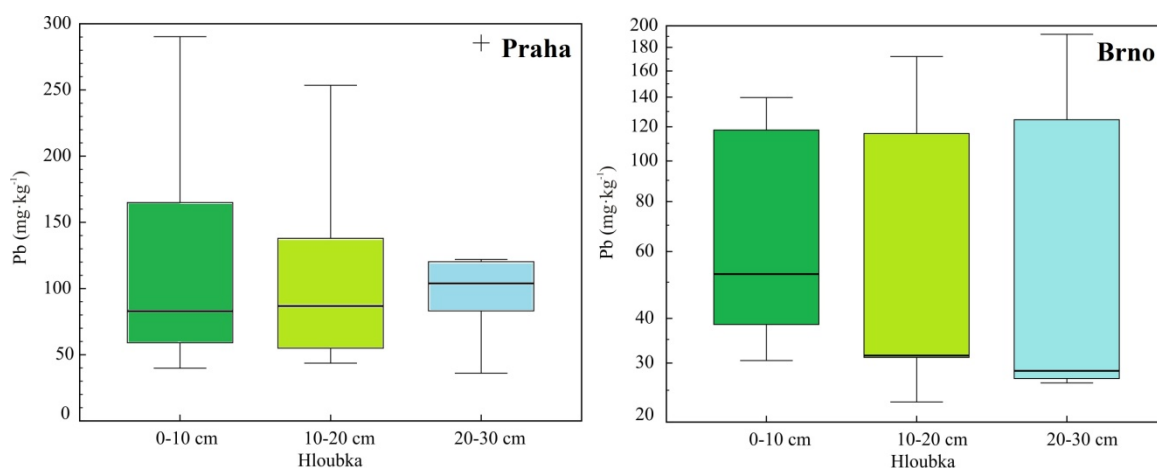
*Informativní hodnoty



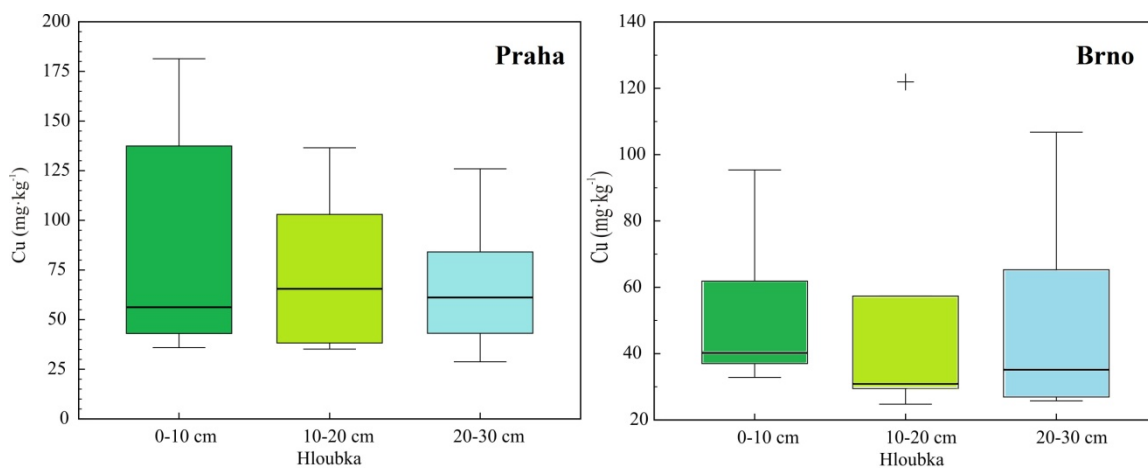
Obr. 22. Krabicové grafy pro koncentrace Zn v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna



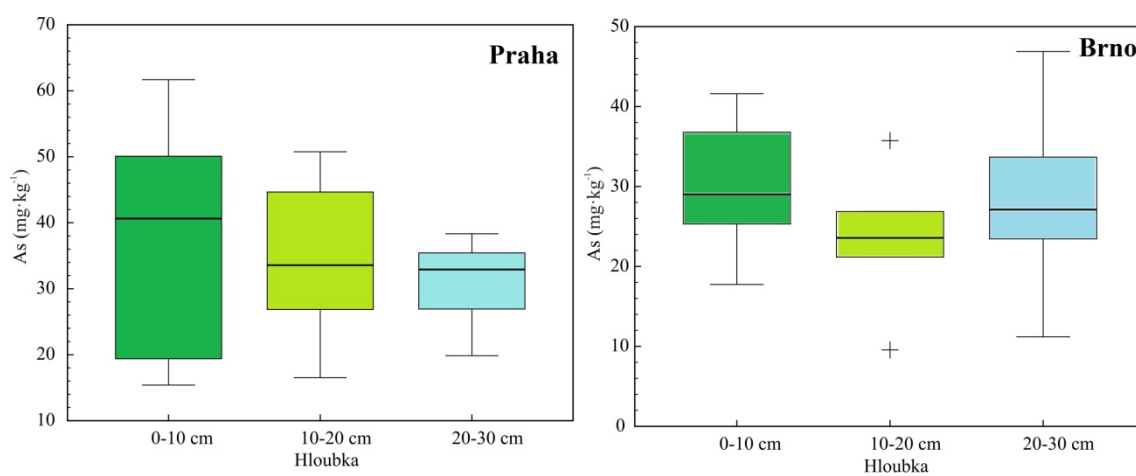
Obr. 23. Krabicové grafy pro koncentrace Cd v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna



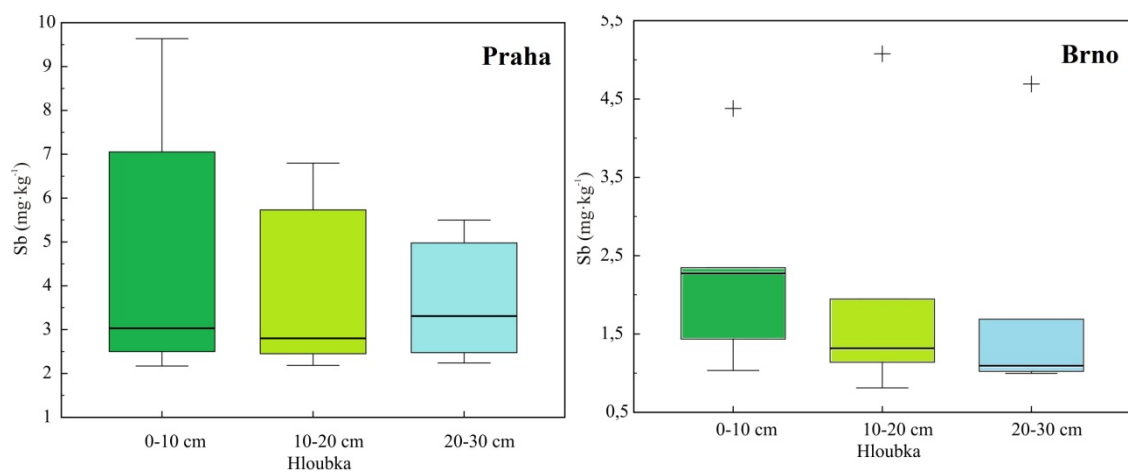
Obr. 24. Krabicové grafy pro koncentrace Pb v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna



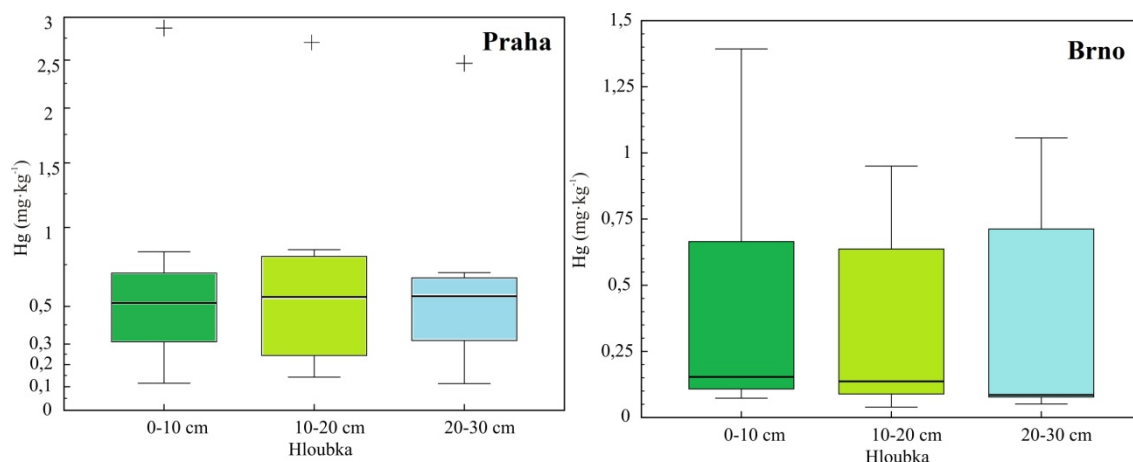
Obr. 25. Krabicové grafy pro koncentrace Cu v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna



Obr. 26. Krabicové grafy pro koncentrace As v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna



Obr. 27. Krabicové grafy pro koncentrace Sb v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna



Obr. 28. Krabicové grafy pro koncentrace Hg v půdách v závislosti na hloubce, porovnání Prahy a Brna

Hodnoty geochemického pozadí rizikových prvků a REE jsou uvedeny v Tab. 16.

Tab. 16. Obsahy stopových prvků v pražských horninách (n=8)

Lokalita	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Sb	Ba	Y	La	Ce
Praha	mg·kg⁻¹									
Minimum	11,2	0,02	5,74	7,79	1,05	0,12	25,0	9,09	11,1	15,4
Maximum	66,9	0,25	32,0	23,9	56,8	0,73	692	29,4	55,6	118
Průměr	37,2	0,10	19,5	14,2	28,0	0,27	343	20,6	31,2	66,5
Medián	30,7	0,09	18,8	13,8	22,3	0,23	443	22,2	36,3	78,6

Celkové rozklady horninových vzorků byly kontrolovány standardním referenčním materiálem OU-6 a Mrač. Koncentrace prvků změřené v referenčních materiálech jsou uvedeny v Tab. 17.

Tab. 17. Porovnání naměřených a certifikovaných hodnot (mg·kg⁻¹)

mg·kg ⁻¹	OU-6		Mrač	
	změřeno	certifikováno	změřeno	certifikováno
Zn	108	111,4 ± 3,4	90,4	86
Cd	0,14	-	0,28	0
Pb	27,1	28,8 ± 0,79	31,8	34
Cu	41,2	40,4 ± 4,9	24,5	20
As	13,3	13,23 ± 0,66	79,5	-
Sb	0,51	0,56 ± 0,13	0,47	-
Y	26,9	27,75 ± 0,74	24	24
Ba	484	480 ± 13	842	822
La	31,5	33,2 ± 1,8	51,5	52
Ce	74,5	77,1 ± 2,7	108	109

7.5 Výsledky statických analýz

Pomocí korelační analýzy byly posouzeny vztahy změřených půdních charakteristik a prvků. Korelace byla provedena zvláště pro data získaná v Praze a Brně. Pro korelační analýzu, t-test a analýzu variance byla vynechána vrchní vrstva lokality Ortenovo náměstí a spodní vrstva lokality Sady osvobození pro přítomnost odlehlých hodnot v souboru dat. Platinové kovy byly korelovány také s La, Ce, Y a Ba, které se společně vyskytují v katalyzátorech.

Silnou pozitivní korelaci vykazuje pH s TOC ($r=0,72$; $P=0,01$) v Praze, zatímco v Brně je tato korelace negativní ($r=-0,71$; $P=0,01$). Významná negativní korelace existuje v Praze i Brně také s TS ($r=-0,52$; $P=0,05$), ($r=-0,78$; $P=0,01$). V pražských půdách pH významněji negativně koreluje s Cu ($r=-0,63$), Cd ($r=-0,41$), Pb ($r=-0,47$; $P=0,05$), As ($r=-0,47$; $P=0,05$), Hg ($r=-0,58$), Ba ($r=-0,57$) i La ($r=-0,47$; $P=0,05$). V půdách Brna nebyly zjištěné negativní korelace s rizikovými prvky významné. Analýza variance odhalila v pražských půdách významný rozdíl mezi hloubkou a pH ($P=0,024$). V Brně byla zjištěna závislost na hloubce pro TOC ($P=0,04$), TS i pH ($P=0,003$). V porovnání obou měst byl zjištěn významný rozdíl mezi TS ($p < 0,001$) a pH ($P=0,024$).

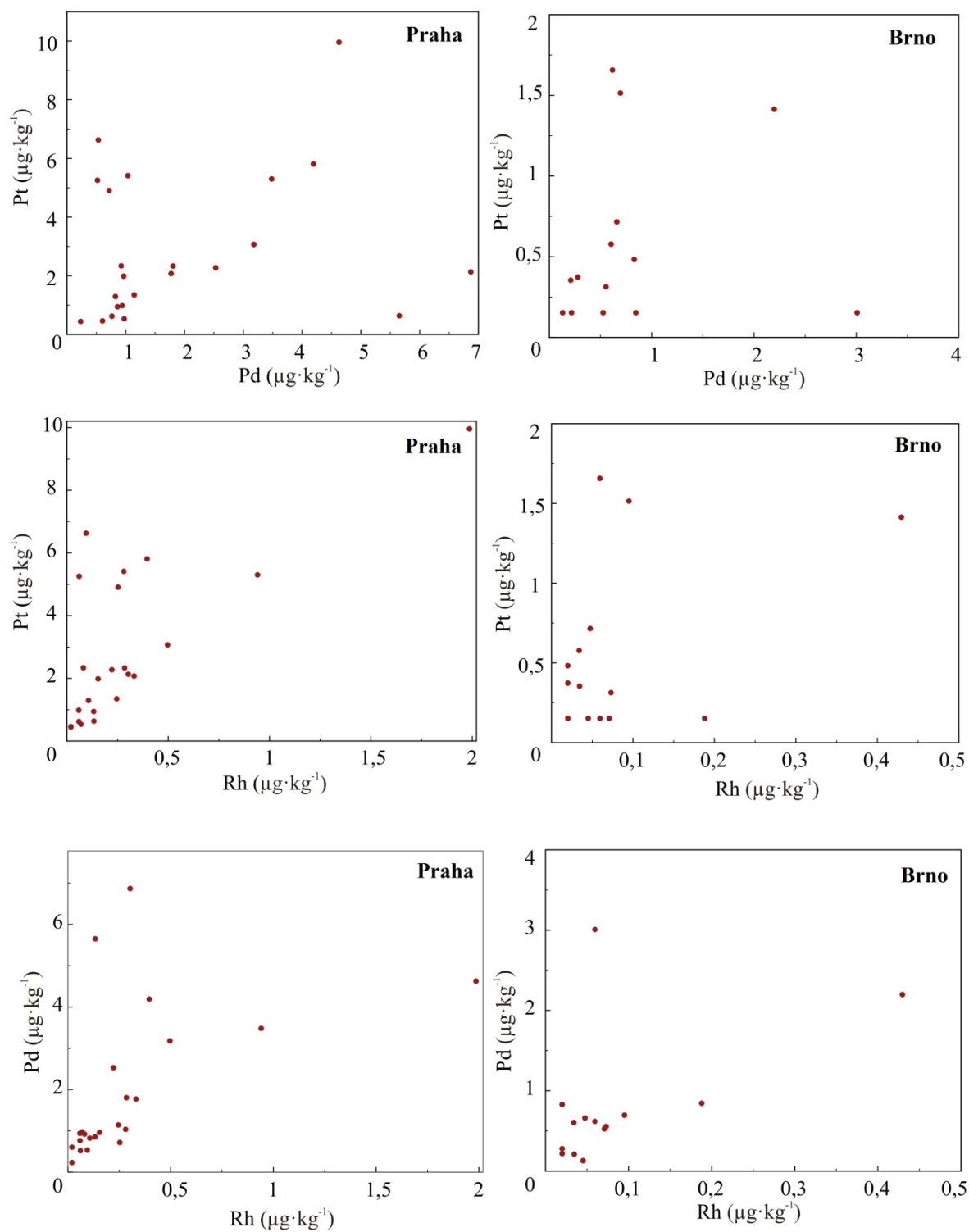
Silná významná korelace byla v Praze stanovena pro TOC a Pd ($r=0,51$; $P=0,05$), Zn ($r=0,76$; $P=0,01$), Cd ($r=0,82$; $P=0,01$), Pb ($r=0,54$; $P=0,01$), Cu ($r=0,88$; $P=0,01$), As ($r=0,6$; $P=0,01$), Hg ($r=0,67$; $P=0,01$), Ba ($r=0,66$; $P=0,01$) a méně významná byla pro Sb ($r=0,46$; $P=0,05$). Také v Brně byly korelace významné a podobné pro Cd ($r=0,68$; $P=0,01$), Pb ($r=0,67$; $P=0,01$), Cu ($r=0,66$; $P=0,05$), As ($r=0,6$; $P=0,05$), Sb ($r=0,65$; $P=0,05$) a Hg ($r=0,67$; $P=0,01$). Celkový organický uhlík koreluje významně také s TS v Praze ($r=0,88$; $P=0,01$) a v Brně ($r=0,77$; $P=0,01$). V případě Brněnských půd se obsah TOC mezi 0-10 cm a 20-30 cm statisticky významně lišil ($P=0,04$).

V půdách Brna celkový obsah S nevykazoval významnější korelaci s ostatními prvky. Opačná situace byla v Praze, kde existují silné významné korelace pro Pd ($r=0,56$), Zn ($r=0,76$), Cd ($r=0,93$), Cu ($r=0,80$), As ($r=0,60$), Hg ($r=0,50$) a Ba ($r=0,46$).

Korelace PGE v pražských a brněnských půdách ukazuje Obr. 29. S ostatními rizikovými prvky vykazuje významnější závislost pouze Pd ($r=0,61$; $P=0,01$) s Cd, Zn ($r=0,58$; $P=0,01$) a As ($r=0,57$; $P=0,01$). Významně koreluje také Rh s Sb ($r=0,43$; $P=0,05$). Žádný vztah nebyl zjištěn pro PGE a La, Ce, Y a Ba. Výjimkou bylo Pd a Y kde existuje významná negativní korelace ($r=-0,50$; $P=0,05$). V případě Prahy a Brna nebyla prokázána statisticky významná závislost obsahu PGE na hloubce. V porovnání půd obou měst (t-test) byl zjištěn statisticky významný rozdíl pro Pt ($p < 0,001$), Pd ($P=0,014$) a Rh ($P=0,034$).

Vysoce významné pozitivní korelace existují mezi Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sb, Hg v půdách Prahy i Brna, bez statisticky významné závislosti na hloubce. Porovnáním obou měst nebyl zjištěn statistický rozdíl v jejich obsahu.

V případě izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl pomocí t-testu zjištěn statisticky významný rozdíl mezi Prahou a Brnem ($P=0,002$). Nebyl však pozorován v rámci jednotlivých měst mezi jednotlivými horizonty. Pozorován byl významný vztah ($r=-0,59$, $P=0,01$) mezi celkovým obsahem Pb v půdě a izotopovým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Kompletní údaje korelační analýzy mezi měřeními prvky a půdními charakteristikami jsou shrnuty v Tab. 18. a Tab. 19.



Obr. 29. Grafické znázornění korelací PGE pražských a brněnských půd

Tab. 18. Korelační analýza půdních charakteristik, PGE, rizikových prvků a REE v půdách Prahy. Průkazné závislosti jsou vyznačeny tučně.

	TOC %	TS %	pH	Pt	Pd	Rh	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Sb	Hg	Ba	Y	La	Ce
TOC %	1																
TS %	0,88**	1															
pH	0,72**	-0,52*	1														
Pt	0,19	0,14	-0,19	1													
Pd	0,51*	0,56**	-0,39	0,25	1												
Rh	0,14	0,14	-0,22	0,72**	0,50*	1											
Zn	0,76**	0,76**	-0,36	0,26	0,58**	0,34	1										
Cd	0,82**	0,93**	-0,41	0,08	0,61**	0,19	0,77**	1									
Pb	0,54**	0,37	-0,47*	0,24	0,23	0,29	0,51*	0,32	1								
Cu	0,88**	0,80**	-0,63	0,15	0,48*	0,24	0,82**	0,79**	0,80**	1							
As	0,6**	0,60**	-0,47*	0,14	0,57**	0,38	0,75**	0,59**	0,60**	0,75**	1						
Sb	0,46*	0,31	-0,42*	0,28	0,24	0,43*	0,61**	0,24	0,85**	0,72**	0,68**	1					
Hg	0,67**	0,50*	-0,58	0,17	0,26	0,15	0,51*	0,43*	0,95**	0,84**	0,60**	0,76**	1				
Ba	0,66**	0,46*	-0,57	0,19	0,29	0,20	0,70**	0,41	0,87**	0,84**	0,79**	0,86**	0,87**	1			
Y	-0,42*	-0,65**	0,07	-0,14	-0,50*	-0,41	-0,46*	-0,68*	-0,22	-0,47*	-0,31	-0,20	-0,24	-0,05	1		
La	0,07	-0,21	-0,47*	0,04	-0,23	-0,18	-0,15	-0,30	0,28	0,07	0,19	0,18	0,32	0,45*	0,74**	1	
Ce	-0,01	-0,26	-0,41	0,03	-0,31	-0,21	-0,19	-0,35	0,32	0,06	0,16	0,21	0,36	0,45*	0,73**	0,97**	1

Průkazná závislost na hladině významnosti **0,01 *0,05

49

Tab. 19. Korelační analýza půdních charakteristik, PGE, rizikových prvků a REE v půdách Brna. Průkazné závislosti jsou vyznačeny tučně.

	TOC %	TS %	pH	Pt	Pd	Rh	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Sb	Hg	Ba	Y	La	Ce
TOC %	1																
TS %	0,77**	1															
pH	-0,71**	-0,78**	1														
Pt	0,31	0,38	-0,07	1													
Pd	0,42	0,30	-0,36	0,15	1												
Rh	0,11	0,28	-0,02	0,41	0,51	1											
Zn	0,50	0,19	-0,02	0,23	0,25	0,03	1										
Cd	0,68**	0,21	-0,29	0,01	0,17	-0,17	0,64*	1									
Pb	0,67**	0,19	-0,18	0,05	0,19	-0,06	0,82**	0,86**	1								
Cu	0,66*	0,20	-0,18	0,02	0,27	-0,08	0,89**	0,81**	0,95**	1							
As	0,60*	0,30	-0,01	0,17	0,30	0,16	0,7**	0,61*	0,76**	0,72**	1						
Sb	0,65*	0,29	-0,20	0,06	0,42	0,12	0,92**	0,72**	0,89**	0,96**	0,72**	1					
Hg	0,67**	0,17	-0,26	-0,08	0,42	-0,12	0,76**	0,81**	0,93**	0,92**	0,71**	0,88**	1				
Ba	0,49	0,20	-0,05	0,18	0,26	0,05	0,99**	0,63*	0,83**	0,90**	0,67**	0,95**	0,77**	1			
Y	0,20	0,08	-0,28	0,12	-0,04	-0,32	-0,14	0,32	-0,08	-0,03	-0,14	-0,18	-0,09	-0,19	1		
La	0,40	0,22	-0,53	0,18	-0,08	-0,40	-0,03	0,35	0,12	0,13	-0,16	-0,04	0,10	-0,07	0,84**	1	
Ce	0,31	0,19	-0,47	0,17	-0,14	-0,42	-0,12	0,26	-0,01	0,02	-0,27	-0,14	-0,03	-0,15	0,88**	0,98**	1

Průkazná závislost na hladině významnosti **0,01 *0,05

8 Diskuze

8.1 Fyzikálně – chemické parametry

Odebrané vzorky půd z obou měst ukazují na značnou heterogenitu půdních profilů projevující se rozdílným, nepůvodním zvrstvením a přítomností cizorodých částic, především zbytků stavebních materiálů. Zjištěné hodnoty pH v Praze odpovídají slabě kyselé až alkalické půdní reakci, v Brně slabě alkalické až alkalické. Podobné hodnoty půdní reakce jsou uváděny také pro město Lodž, kde 46% vzorků půd vykazuje neutrální reakci (6,6–7,2) a 39,5 % alkalickou reakci (pH > 7,2). Ještě vyšší pH (8,8) je uváděno pro půdy analyzované v New Yorku (Meuser 2010). Mihaljevič a kol. (2013) zjistili v Praze hodnoty půdní reakce v rozmezí 5,8 až 8,0 (průměr 6,7), kdy zjištěné nižší hodnoty dosahují půdy především v místech pod korunami stromů, v důsledku většího zachytu acidifikujících oxidů. Duriš a Maňour (2003) zjistili pH v rozsahu hodnot od 3 do 8,5. Nízké anomálie souvisí pravděpodobně s průmyslovými aktivitami a lze v takových případech očekávat rychlejší mobilizaci a migraci stopových prvků deponovaných v půdách.

Zjištěné hodnoty v Praze a Brně neodpovídají předpokládanému antropogennímu ovlivnění městské půdy směrem ke kyselé reakci prostřednictvím emisí SO₂ a NO_x, které jsou produktem automobilové dopravy. Zvýšené hodnoty pH zjištěné v této práci pravděpodobně souvisí právě s přítomností stavební suti a cihel, cementu, omítek, malty a betonu. Alkalické substráty mají tendenci zvětrávat a uvolňovat Ca do půdy. Obecně přítomnost alkalických materiálů, jako struska a popel v městských půdách zvyšují hodnoty pH (Meuser 2010). Uváděné hodnoty pH některých materiálů běžně přidávaných do půdy jsou 7,8 pro škváru, 10,4 pro stavební suť a 7,7 pro domovní odpad. Přestože jsou celkové koncentrace rizikových prvků v antropogenních půdách mnohem vyšší, dochází k jejich mnohem nižšímu vyluhování oproti přirozeným acidifikovaným lesním půdám ve městech (Hiller a Meuser 1998). S ohledem na jednotlivé složky půdních substrátů popel vykazuje extrémní tendenci k adsorpci kovů, zatímco konstrukční suť, kaly a odpady prokazují tuto schopnost v menší míře, a může tak v jejich přítomnosti docházet ke zvýšené mobilitě kovů (Meuser 2010).

Pro posouzení možné mobility rizikových prvků v povrchové půdní vrstvě je kromě hodnoty pH důležité zohlednit také obsah organických látek (Meuser 2010). Organická hmota se v případě obou měst hromadila nejvíce v povrchové vrstvě, což je charakteristický znak urbánních půd (Duriš a Maňour 2003). Nejvyšší obsahy organické hmoty ve svrchní vrstvě odpovídají především rozložení kořenů rostlin a travního pokryvu. Na některých lokalitách (Podolské nábřeží a Slovanský ostrov) byl zaznamenán nejvyšší obsah v hloubce 20–30 cm, což může souviset s vertikálním převrstvením a disturbancí půdy. Podobné hodnoty 10,8 % TOC v nejsvrchnějším horizontu uvádí také Stroganova a kol. (2010) v Moskvě. Vyšší obsahy TOC v povrchových vrstvách však mohou souviset také s vyššími obsahy rizikových prvků, které se negativně podílejí na mineralizaci organické hmoty a následně dochází k její vyšší akumulaci.

8.2 Distribuce PGE v půdách, pískovištích a horninách

Obsahy PGE analyzovaných půd jsou v jednotlivých hloubkách poměrně variabilní. Statisticky vyšší koncentrace Pt, Pd a Rh zjištěné v pražských půdách odpovídají velikosti vozového parku. Půdy v Praze jsou vystaveny vyššímu dopravnímu zatížení, nachází se zde ~ 4 krát více registrovaných osobních automobilů než v Brně. Na distribuci PGE v parcích má vliv také stáří automobilů vybavených katalyzátory (Mihaljevič a kol. 2013), kdy především nové katalyzátory emitují největší množství PGE (Moldovan a kol. 2002). V Praze však nebyly na některých silně dopravně zatížených lokalitách zjištěny výrazně vyšší koncentrace nad litogenními hodnotami. Toto zjištění se týká především lokality Karlovo náměstí (40 300 vozidel/den), místa

charakteristického častými kolonami a přítomností světelné signalizace. Dalším příkladem je komunikace v ulici Resslerova, která je navíc ve směru od Vltavy situována do kopce a je zde tak předpokládán vyšší fyzikální stres na povrchu katalyzátoru. Nejvyšší koncentrace zde dosahuje Pt $5,81 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; Pd $4,19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a Rh $0,40 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ v povrchové vrstvě. Tyto hodnoty jsou mnohem nižší oproti studii autorů Mihaljeviče a kol. (2013), kteří zde zjistili $160 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt a $49,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd. Rozdílné hodnoty (i přes vzorkování v téměř stejné vzdálenosti a směru od komunikace) jsou pravděpodobně zapříčiněny velice heterogenní distribucí PGE a tzv. nugett efektem při vzorkování. Nehomogenní distribuci odpovídá také skutečnost, že PGE nejsou atmosférické prvky a jsou z katalyzátorů dominantně emitovány ve formě kovových částic, které vlivem hmotnosti rychle sedimentují v okolí komunikací (Cinti a kol. 2002). Další lokalitou, kde zjištěné koncentrace neodpovídají dopravnímu zatížení, je lokalita Pobřežní cesta (136 000 vozidel/den) nacházející se v těsné blízkosti Barrandovského mostu a obklopená třemi jízdními pruhy v obou směrech. Maximální hodnoty Pt ($2,34 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) v hloubce 20–30 cm, Pd ($1,77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) v hloubce 0–10 cm a Rh ($0,33 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) v 0–10 cm jsou pouze mírně zvýšené. Překvapivě nízké koncentrace PGE ale i ostatních analyzovaných rizikových prvků mohou souviset s přítomností terénního valu a jeho pokrytím vegetací, která může významně zachycovat částice PGE, nebo převládajícím směrem vzdušného proudění ve směru opačném od lokality (Schafer a Puchelt 1998). Ve shodě se zjištěním Whiteleye a Murraye (2003) se více než intenzita dopravy na distribuci PGE podílí typ dopravního zatížení a meteorologické podmínky na dané lokalitě společně s konstrukčními řešeními komunikací a terénu s nimi sousedícími.

Výrazně zvýšené koncentrace PGE v hloubce 0–10 cm (Pt 50,5; Pd 33,9 a Rh 11,3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) vykazují půdy z lokality Ortenovo náměstí, což odpovídá významné antropogenní kontaminaci převyšující ~ 18 krát geogenní hodnoty pro Pt, ~ 10 krát pro Pd a více jak 500 krát pro Rh. Tyto vysoké hodnoty jsou v přímém vztahu k vysokému dopravnímu zatížení v ulici Plynární a Argentinské. Vyšší hodnoty Pt zjištěné na lokalitě Folimanka v hloubce 20–30 cm mohou souviset s přítomností některých oxidovaných Pt specií, které jsou snadněji mobilizovatelné tvorbou komplexů s chloridy a organickou hmotou. Především zvýšená úroveň Cl v půdě podporuje mobilitu Pt (Hooda 2010). Lokalita leží v údolí s relativně hustým stromovým patrem a nad ní se nachází silně dopravně zatížený Nuselský most. Zjištěné koncentrace Pt jsou nepochybně antropogenního původu, přestože i zde byla předpokládána podstatně vyšší koncentrace. Na transportu PGE částic na větší vzdálenosti se tak pravděpodobně podílí výška mostu 42,5 m. Vliv polohy vozovky nad terénem a vyšší přepravu PGE částic do vzdálenějších míst oproti částicím emitovaným v blízkosti zemského povrchu potvrzují také Jarvis a kol. (2001). Další možný zdroj kontaminace představuje potok Botič, který tímto údolím protéká a tamější půdy pravidelně zaplavuje. Přestože Schäfer a kol. (1998) pozorovali zřetelný pokles koncentrací PGE s hloubkou, jsou vyšší obsahy Pd ($6,87 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) zjištěné na lokalitě Vrchlického sady v hloubce 10–20 cm pravděpodobně způsobeny vyšší mobilitou a rozpustností Pd (Zereini a kol. 2007).

Ani v Brně mnohdy zjištěné koncentrace neodpovídají dopravnímu zatížení, a to především na lokalitách Moravské náměstí a Sady osvobození. Oba parky jsou ze 4 stran obklopeny komunikacemi a patří mezi nejvíce zatížená místa v Brně. Přesto na Moravském náměstí vyšší koncentrace Pt v hloubce 20–30 cm a Pd v hloubce 0–10 cm nepochybně pocházejí z katalyzátorů. Také další park Lužánky s poměrně hustým stromovým porostem (stáří i > 180 let) je ze všech stran obklopen komunikacemi s vysoce dopravně zatíženou světelnou křižovatkou na severním okraji parku, kde dochází ke křížení ulic Pionýrská, Sportovní a Drobného. Pravděpodobně právě vegetace je důvodem zjištěných nízkých koncentrací PGE navzdory intenzivní dopravě v okolí.

V půdách pražských parků vykazuje nejvyšší hodnoty korelace Pd s TS ($0,56$; $P=0,01$), dále potom s TOC ($r=0,51$; $P=0,05$), což ukazuje na vazbu Pd na organickou hmotu. Existence silné korelace mezi Rh a Pt ($r=0,72$; $P=0,01$) ukazuje na společný zdroj těchto prvků v katalyzátorech.

V pražských i brněnských parcích byl zjištěn nižší, ale významný korelační koeficient mezi Rh a Pd (pro Prahu $r=0,50$ a pro Brno $r=0,51$). Tento trend může být přisuzován odlišným poměrům PGE v automobilových katalyzátorech, které od roku 1993 obsahují stále více Pd (Zereini a kol. 1998). V Praze ukazují významné korelace především Pd s ostatními kovy a metaloidy Zn, Cd, Cu, As také na společný zdroj kontaminace a případně na podobné geochemické chování. Naopak nízké korelační koeficienty vykazují lokality s velice nízkým dopravním zatížením a hodnotami vzorků pod DL, nebo velice blízko geogennímu pozadí (Cicchella a kol. 2008).

V Brně poukazují neexistující korelace mezi PGE a ostatními prvky emitovanými z dopravy (Cu, Zn, Cd) na více zdrojů těchto kovů v půdách. Zatímco Schäfer a Puchelt (1998), nebo Ely a kol. (2001) popisují silné pozitivní korelace mezi PGE a Pb, v pražských ani brněnských půdách tyto závislosti nebyly pozorovány, stejně jako v případě studie Riga-Karandinos a kol. (2006) v půdách Athén. Absenci tohoto vztahu lze vysvětlit faktem, že zavedení a růst používání katalyzátorů se shoduje s postupným vyřazováním Pb benzínu z distribuce, nebo skutečností, že Pt a Pd se ve svrchních vrstvách půdy akumulují podstatně kratší dobu v porovnání s tradičními dopravními kontaminanty (Whiteley a Murray 2003; Riga-Karandinos a kol. 2006).

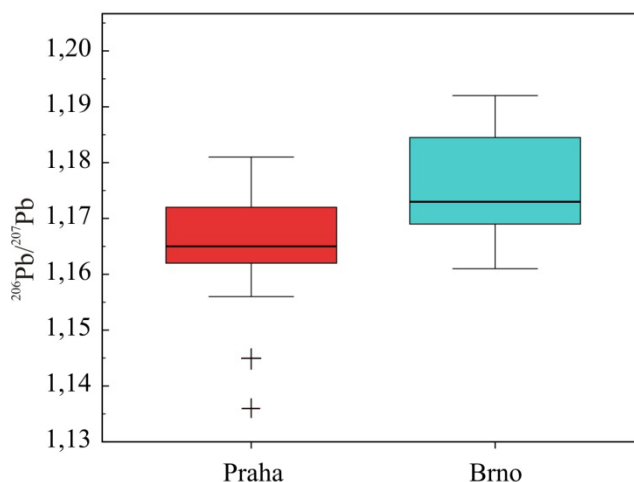
Pro studium PGE v půdách parků bylo využito Ce, La, Y a Ba jako možných analogů pro jejich společný výskyt v katalyzátorech (Whiteley a Murray 2003; Rauch a kol. 2005; Zhong a kol. 2012). Významná pozitivní korelace zjištěná mezi La, Ce a Y pravděpodobně odráží jejich podobnou geochemickou povahu a přírodní zdroj. Nicméně každý z nich vykazuje slabou korelaci s Pt, Pd a Rh. Jedním z důvodů i u vzorků ovlivněných dopravou může být skutečnost, že pozadové koncentrace Ce v půdě jsou obvykle mnoho desítek $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, zatímco přírůstek z katalyzátorů je mnohem nižší a tudíž neměřitelný nad geogenním pozadím REE.

Obsahy PGE v půdách jsou v porovnání s koncentracemi zjištěnými ve vybraných horninách pražského ordovíku převážně zvýšené. Vyšších hodnot PGE v horninách dosahují břidlice (Pd $2,33 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; Pt $1,13 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) pocházející ze stavebních prací historického domu, kde je možné vyloučit potenciální atmosférickou kontaminaci. Vyšší hodnoty obsahují také droby a prachovce. Podobné litogenní hodnoty v různých půdách jihozápadního Německa v rozmezí $0,5\text{--}4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ stanovili autoři Schäfer a Puchelt (1998), přičemž vyšší hodnoty byly zjištěny v kvarterních sedimentech než v bazaltoidních horninách. Přestože byly v některých horninách zjištěny zvýšené obsahy PGE, je vliv podloží na konečné obsahy v půdách diskutabilní z důvodu nejistoty, zda se jedná v dané lokalitě o půdy autochtonní či nikoliv. Lokální litogenní koncentrace PGE nejsou pro Brno známy a ani nebyly v této práci analyzovány. Přesto v porovnání naměřených koncentrací v brněnských půdách s průměrným zastoupením PGE v kontinentální kůře ($< 1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Wedepohl 1995) lze poukázat na vyšší koncentrace PGE v prostředí.

Hodnoty PGE ve vzorcích písku nebyly až na výjimky zvýšené nad litogenní koncentrace. Důvodem nízkých koncentrací může být častá výměna písku v pískovištích, která se podle legislativního opatření provádí nejméně 1x ročně. Mírně zvýšené koncentrace PGE se vyskytují v lokalitách Karlovo náměstí ($1,57 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) a Pobřežní cesta ($3,77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Nejde však s jistotou tvrdit, zda se jedná o atmosférickou kontaminaci či přírodní hodnoty písku. Pro posouzení zdroje by bylo třeba znát obsahy PGE ve zdrojovém materiálu, ze kterého byl písek do pískoviště odebrán. V řadě pískovišť v Praze (5 z 24) a Brně (7 z 15) se koncentrace PGE nacházely pod DL. Nejčastěji se pod DL dostaly koncentrace Rh, v Praze 3 vzorky z 8 a v Brně dokonce 4 vzorky z 5. Tyto velmi nízké koncentrace odpovídají skutečnosti, že Rh je v přírodě oproti ostatním PGE nejméně hojným prvkem.

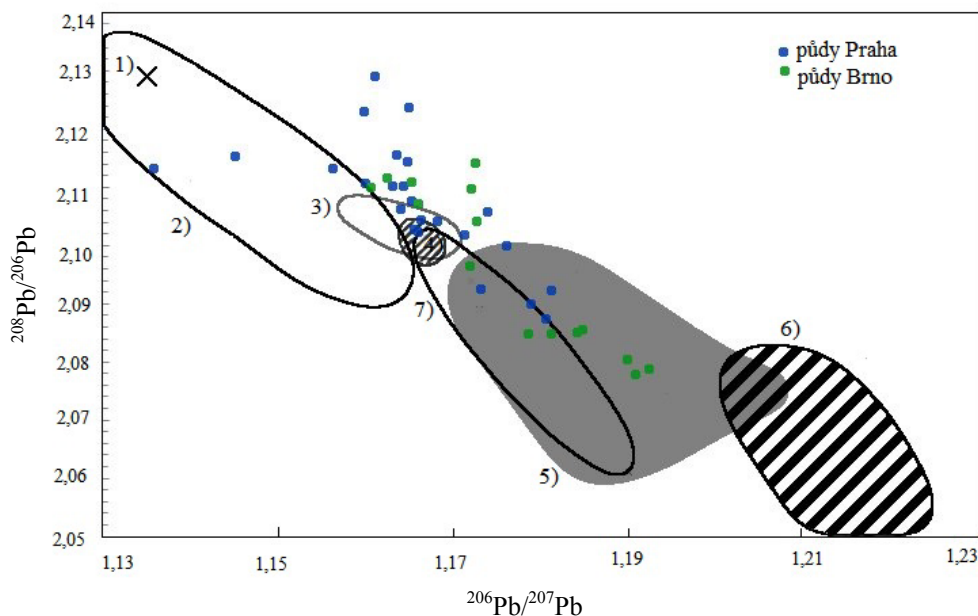
8.3 Izotopické složení Pb a obsahy rizikových prvků

Znalost izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ různých zdrojů znečištění (průměrně 1,11 pro benzín, 1,16 pro rudy a 1,19 pro uhlí) umožňuje porovnat hlavní zdroje kontaminace Pb (Novák a kol. 2010). Při studiu původu Pb je nutná znalost primárního zdroje Pb rudy. V západní Evropě bylo hlavním zdrojem Pb v benzínu ložisko Broken hill v Austrálii, které se vyznačuje velice nízkým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,03–1,04. Benzín používaný ve střední a východní Evropě odráží lehce vyšší hodnoty 1,11–1,13 díky přidávání Pb pocházejícího z východního Německa a Ruska. Během 80. let 19. století se do benzínu přidávalo Pb pocházející z různých ložisek a ve střední Evropě tak poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dosahuje až 1,17 (Novák a kol. 2003). Poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ zjištěné v Praze a Brně se nachází v rozmezí 1,136–1,192 (Obr. 30), což ukazuje jak na Pb pocházející z dopravy, tak na Pb pocházející z jiných zdrojů.



Obr. 30. Izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v Praze a Brně

Nejnižší hodnoty radiogenity $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,136 zjištěné na lokalitě Ortenovo náměstí jsou srovnatelné se zjištěným poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,135 v pražském tunelu Letná (Ettler a kol. 2004), a původ Pb v této lokalitě je tak nepochybně z dopravy. V půdách pražských vinic ovlivněných depozicí Pb z automobilové dopravy je poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí 1,147–1,168 (Mihaljevič a kol. 2006). Na základě zmíněné studie lze usuzovat, že v Praze představuje hlavní zdroj Pb doprava. V Brně se jedná převážně o Pb pocházející ze spalování uhlí a zjištěné poměry jsou podobné hodnotám, které zjistili Mihaljevič a kol. (2009) v hnědém a černém uhlí. Poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se na nejednom místě překrývají (Obr. 31), z čehož plyne vliv několika zdrojů současně. V Brně byl v parku Lužánky v hloubce 10–20 cm změřen nejvyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,192 a zároveň nejnižší koncentrace Pb, z čehož lze vyvodit, že se nemusí jednat o antropogenní zdroje znečištění. Tomuto tvrzení odpovídá studie Nováka a kol. (2003), kteří pro ČR uvádí poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,193 pro neantropogenní záznam.



Obr. 31. Graf izotopového složení pražských a brněnských půd ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Zobrazeny jsou také hodnoty uvedené v literatuře: 1) Prach Letenský tunel (Ettler a kol. 2004) 2) Evropský benzín (Monna a kol. 1995, 1997) 3) Metalurgie Příbram (Ettler a kol. 2004) 4) Půdy pražských vinic (Mihaljevič a kol. 2006) 5) Hnědé uhlí (Mihaljevič a kol. 2009) 6) Mihaljevič a kol. 2006) 7) Černé uhlí (Mihaljevič a kol. 2009).

Zjištěné koncentrace rizikových prvků potvrzují vyšší zatížení půd v Praze než v Brně, což odpovídá většímu množství zdrojů znečištění a intenzivnější dopravě. Obsah rizikových prvků v půdách se až na výjimky snižoval v pořadí $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Cd} > \text{Hg}$. Na všech pražských lokalitách obsahy Zn významně přesahují přírodní koncentrace, na lokalitě Ortenovo náměstí dokonce desetinásobně. Stejný závěr lze v porovnání s hodnotami pro litogenní pozadí uvedenými v Litogeochemické databázi ČGS (www 4) konstatovat i v brněnských půdách. Zdrojem zvýšených koncentrací Zn v Praze i v Brně je zejména automobilová doprava a obušování pneumatik, které mohou obsahovat až 1 hm % Zn (Councell a kol. 2004). Distribuce Pb v pražských půdách je ovlivněna především intenzitou dopravy, a nejvyšší koncentrace se tak vyskytují v parcích přilehlých dlouhodobě nejzatíženějším komunikacím. Přestože byl prodej Pb benzínu v ČR zastaven v roce 2000, koncentrace Pb na nejzatíženějších lokalitách v Praze (Karlovo a Ortenovo náměstí) až 15x převyšují zjištěné litogenní hodnoty a významně přesahují limity celkových obsahů pro půdy stanovené ve vyhlášce č. 13/1994 Sb. Koncentrace Pb v několika dalších lokalitách se k těmto hodnotám přibližují. V Brně jsou tyto limity překročeny v parku Moravské náměstí a Špilberk. Zjištěné koncentrace Pb vypovídají o jeho nízké mobilitě v půdách (Hornburg a Brümmer 1993), která je způsobena především tvorbou stabilních Pb komplexů s organickou hmotou a seskvioxydy. Takto vázané Pb zůstává v půdě různě dlouhou dobu v závislosti na pohybu organické hmoty a zmíněných seskvioxydů v půdě (Erel a kol. 1997). V lesních půdách se Pb může zdržovat 17–80 let (Miller a Friedland 1994). Vazbu Pb na organickou hmotu potvrzují také vysoké korelační koeficienty v Praze ($r=0,54$; $P=0,01$) a ještě významněji v Brně ($r=0,67$; $P=0,01$). Vysoké korelace Pb s Sb a Cu v obou městech potvrzují společný zdroj těchto prvků v dopravě. Podobné geochemické vlastnosti Pb a Zn se odrážejí na zjištěné korelaci v Brně ($r=0,82$; $P=0,01$) a nižší v Praze ($r=0,51$; $P=0,05$), která patrně odráží vliv dopravních a průmyslových činností. Oproti předpokládanému obsahu Pb dominantně z dopravy, bylo v pražských půdách analyzováno Pb, pocházející také ze spalování fosilních paliv.

Podobně jako u Pb i u ostatních rizikových prvků byla korelací prokázána významná vazba na organickou hmotu. V Praze se průkazná závislost na hladině 0,01 objevila u Zn, Cd, Cu, As a Hg, v Brně se tato vysoká závislost prokázala u Cd a Hg. Nejvyšší koncentrace rizikových prvků se vyskytují převážně ve svrchní vrstvě. V několika případech, v lokalitě Folimanka nejvýrazněji, byly nejvyšší koncentrace zjištěny v hloubce 10–20 cm. Zvýšené hodnoty pod svrchní vrstvou mohou nasvědčovat pohřbení původního svrchního horizontu novým materiálem. Lokalita Špilberk v Brně je poměrně hustě zalesněná a na rozdíl od ostatních se v její blízkosti nachází pouze jedna nepříliš dopravně zatížená komunikace. Proti očekávání se však po parku Moravské náměstí jedná o druhou nejvíce kontaminovanou lokalitu. Vysoké koncentrace rizikových prvků mohou být zapříčiněny právě přítomností vzrostlých stromů, které zachycují atmosférickou depozici a při srážkách následně dochází k vymývání polutantů do půdy. Na většině pražských lokalit byla zjištěna koncentrace Hg převyšující přírodní hodnoty, které jsou v půdách ČR v rozmezí 0,02–0,2 mg·kg⁻¹ (Beneš 1994). Pouze na lokalitách Pobřežní cesta a Královská obora lze koncentrace Hg (0,11–0,17 mg·kg⁻¹) označit za přirozené. Vyšší variabilita koncentrací Hg mezi lokalitami může odrážet přírodní zdroje, předchozí antropogenní činnosti a rozdílné stáří parků a využívání půdy, stejně jako umístění v městské oblasti (Rodrigues a kol. 2006).

9 Závěr

Ve dvou největších městech ČR, Praze a Brně, byly studovány koncentrace PGE v půdách městských parků a znečištění půd rizikovými prvky. Na všech odebraných vzorcích byla provedena dokimastická prekoncentrace do Ni-S fáze, dále byly vzorky podrobeny celkovým rozkladům a bylo v nich stanoveno izotopové složení Pb.

V případě porovnání PGE koncentrací mezi oběma městy byly průkazně vyšší koncentrace zjištěné v Praze, což odpovídá většímu dopravnímu zatížení tohoto města. I přes vyšší intenzitu dopravy však nebyla zjištěna přímá závislost obsahů PGE na objemu dopravy, neboť zvýšené koncentrace se vyskytují i na méně dopravně zatížených lokalitách. Toto zjištění potvrzuje skutečnost, že distribuce PGE nepodléhá pouze dopravnímu zatížení, ale podílejí se na ní také specifické podmínky lokalit. V případě dětských pískovišť byly koncentrace PGE velmi nízké, často pod DL, a nepředstavují tedy žádný potenciálně rizikový zdroj. Přestože zjištěné koncentrace PGE nejsou dramaticky vysoké, jejich emise v podobě malých částic jsou pro lidské zdraví nebezpečné, je časté monitorování jejich úrovně v budoucnu žádoucí a vhodné.

Z výsledků koncentrací rizikových prvků představují pro Prahu i Brno největší kontaminanty Zn, Pb a Cu. Pozitivní korelace mezi Zn, Cu a PGE vypovídají o společném zdroji, automobilové dopravě. Zjištěné izotopové poměry Pb ukazují na různé zdroje znečištění, mezi kterými hraje důležitou roli také automobilová doprava. Ačkoli prodej Pb benzínu byl v ČR před 14 lety zastaven, vysoké hodnoty Pb ve svrchních vrstvách mohou být důsledkem recyklace prachu z kontaminovaných půd v městském ovzduší. V obou městech se nejvyšší koncentrace rizikových prvků až na výjimky nacházely v povrchové vrstvě půdy a v obou případech byla potvrzena poměrně výrazná afinita rizikových prvků na organickou hmotu.

Nejméně kontaminované lokality představují parky Tyršův sad a Lužánky v Brně, nejhorší stav byl zjištěn na lokalitách Karlovo a Ortenovo náměstí v Praze. Studie půd městských parků ukázala, že se v obou městech nachází lokality s výrazně zvýšenými hodnotami oproti litogennímu pozadí. Tyto lokality představují pro urbánní populaci, zejména pro starší a nejmladší jedince, riziko a je třeba je nadále monitorovat.

10 Použitá literatura

- Ajmone-Marsan F., Biasioli M., 2010. Trace Elements in soils of Urban Areas. *Water Air Soil Pollution*, 213: 121–143.
- Albanese S., Cicchella D., 2012. Legacy Problems in Urban Geochemistry. *Elements*, 8: 423–428.
- Andersson M., Ottesen R. T., Langedal M., 2010. Geochemistry of urban surface soils – Monitoring in Trondheim, Norway. *Geoderma*, 156: 112–118.
- Artelt S., Kock H., König H. P., Levsen K., Rosner G., 1999. Engine Dynamometr experiments: platinum emissions from differently aged free-way catalytic convertes. *Atmospheric Environment*, 33: 3559–3567.
- Bäckström M., Karlsson S., Bäckman L., Folkesson L., Lind B., 2004. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research*, 38: 720–732.
- Barbante C., Veyseyre A., Ferrari Ch., Van de Velde K., Morel Ch., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G., Boutron C., 2001. Greenland Snow Evidence of Large Scale Atmospheric Contamination for Platinum, Palladium, and Rhodium. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 835–839.
- Barefoot R. R., 1999. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends in analytical chemistry*, 18: 702–707.
- Beneš S., 1994. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, II. Část*. MZe, Praha, str. 91–102.
- Birke M., Rauch U., 2000. Urban Geochemistry: Investigation in the Berlin metropolitan area, *Environmental Geochemistry and Health*, 22: 233–248.
- Borůvka L., Drábek O., 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substance in heavily polluted soils. *Plant, Soils and Environment*, 50: 339–345.
- Bradl H. B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 1–18.
- Cachada A., Dias A. C., Pato P., Mieiro C., Rocha-Santos T., Pereira M. E., Ferreira da Silva E., Duarte A. C., 2013. Major inputs and mobility of potentially toxic elements contamination in urban areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185: 279–294.
- Calace N., Caliendo L., Petronio B. M., Pietrantonio M., Pietroletti M., Trancalini V., 2012. Distribution of Pb, Cu, Ni a Zn in urban soils in Rome city (Italy): effect of vehicles. *Environmental Chemistry Letters*, 9: 69–76.
- Cibulka J., Domažlická E., Kozák J., Kubizňáková J., Mader P., Machálek E., Maňkovská B., Musil J., Pařízek J., Piša J., Pohunková H., Reisnerová H., Svobodová Z., 1991. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia, Praha, 432 str.
- Cicchella D., Fedele L., De Vivo B., Albanese S., Lima A., 2008. Platinum group element distribution in the soils from urban area of the Campania region (Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8: 31–40.
- Cinti D., Angelone M., Masi U., Cremisini C., 2002. Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter. *The science of total Environment*, 293: 47–57.

- Colombo C., Monhemius A. J., Plant J. A., 2008. The estimation of the bioavailabilities of platinum, palladium and rhodium in vehicle exhaust catalysts and road dust using a physiologically based extraction test. *The Science of the Total Environment*, 389: 46–51.
- Councell T. B., Duckenfield K. U., Landa E. R., Callender E., 2004. Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment. *Environmental Science a Technology*, 38: 4206–4214.
- Crocket J. H., Teruta Y., 1976. Pt, Pd, Au and Ir content of Kelley Lake botom sediments. *Can. Mineral.*, 14: 58–61.
- Debnárová A., Doležalová Weissmannová H., 2010. Assessment of Heavy Metal Pollution (Cd, Cu, Pb, Hg) in Urban Soils of Roadsides in Brno. *Transactions on Transport Sciences*, 3: 147–156.
- Řuriš M., 2005. Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy, Deklasifikovaný dokument. *Výzkumný ústav rostlinné výroby*, Praha, 36 str.
- Řuriš M., Maňour J., 2003. Znečištění půd stopovými prvky a jeho vliv na potravinový řetězec, Deklasifikovaný dokument. *Výzkumný ústav rostlinné výroby*, Praha, 12 str.
- Ek H. K., Morrison M. G., Rauch S., 2004. Environmental routes for platinum group elements to biological materials: a review. *The science of total Environment*, 334–335: 21–28.
- Ely J. C., Neal C. R., Kulpa C. F., Schneegurt M. A., Seidler J. A., Jain J. C., 2001. Implications of platinum-group element accumulation along U.S. roads from catalytic-converter attrition. *Environmental Science a Technology*, 35: 3816–3822.
- Erel Y., Veron A., Halicz L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 61: 4495–4505.
- Ettler V., Mihaljevič M., Komárek M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378: 311–317.
- Fergusson J. E., 1990. *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Oxford, str. 22–23.
- Finkelman R. B., 1999. Trace elements in coal. Environmental and health significance. *Biol. Trace Element Res.* 67: 197–204.
- Galušková I., Borůvka L., Drábek O., 2011. Urban Soil Contamination by Potentially Risk Elements. *Soil a Water Research*, 6: 55–60.
- Gómez B., Palacios M. A., Gómez M., Sanchez J. L., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Petterson C., Wass U., 2002. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *The Science of the Total Environment*, 299: 1–19.
- Greenwood N. N., Earnshaw A., 1993. *Chemie prvků*. Informatorium, Praha, 842 str.
- Helmers E., Kümmerer K., 1999. Anthropogenic Platinum Fluxes: Quantification of Sources and Sinks, and Outlook. *Environ. Sci. a Pollut. Res.* 6: 29–36.
- Helmers E., Mergel N., 1998. Platinum and Rhodium in the polluted environment: Studying the emission of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 362: 522–528.

- Helmers E., Schwarzer M., Schuster M., 1998. Comparison of Palladium and Platinum in Environmental Matrices: Palladium Pollution by Automobile Emissions? *Environ. Sci. a Pollut. Res.*, 5: 44–50.
- Hiller D. A., Meuser H., 1998. *Urban soils*. Springer, Berlin, 161 str.
- Hooda S. P., 2010. *Trace elements in soils*, Wiley a Sons Ltd. Publication, Chichester, 596 str.
- Hornburg V., Brümmer G., 1993. Heavy metals in soils: 1. Experiments on heavy metal mobility. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 156: 467–477.
- Chen T. B., Zheng Y. M., Lei M., Huang Z. Ch., Wu H. T., Chen H., Fan K. K., Yu K., Wu X., Tian Q. Z., 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60: 542–551.
- ICDD, 2003. *PDF-2 Database, Release 2003*; International Centre for Diffraction Data: Newton.
- Jarvis K. E., Parry S. J., Piper J. M., 2001. Temporal and Spatial Studies of Autocatalyst-Derived Platinum, Rhodium, and Palladium and Selected Vehicle-Derived Trace Elements in the Environment. *Environmental Science a Technology*, 35: 1031–1036.
- Kabata-Pendias A., 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*, 4nd edition, CRC Press, London, 467 str.
- Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, Berlin, 550 str.
- Kafka Z., Punčochářová J., 2002. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*, 96: 611–617.
- Kalavrouziotis I.K., Koukoulakis P.H., 2009. The Environmental Impact of the Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) Emitted by the Automobile Catalyst Converters. *Water Air Soil Pollution*, 196: 393–402.
- Kalbitz K., Schwesig D., Wang W., 2008. Effects of platinum from vehicle exhaust catalyst on carbon and nitrogen mineralization in soils. *The Science of the Total Environment*, 405: 239–245.
- Komárek M., Ettler V., Chrástný V., Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental science: A review. *Environment International*, 34: 562–577.
- Kovanda J., Balatka B., Bernard J. H., Brunnerová Z., Březinová D., Bukanovská M., Cílek V., Fridrichová M., Havlíček V., Holub V., Hrdlička L., Chlupáč I., Kadlecová R., Kachlík V., Kaprasová E., Kleček M., Král J., Kříž J., Lochmann Z., Lysenko V., Mašek J., Šalanský K., Tomášek M., Zelenka P., 2001. *Neživá příroda Prahy a jejího okolí*. Academia, ČGÚ, Praha, 215 str.
- Lehmann A., 2006. Technosols and other proposals on urban soils for the WRB (World Reference Base for Soil Resources). *International Agrophysics*, 20: 129–134.
- Linde M., Bengtsson H., Öborn I., 2001. Concentrations and pools of heavy metals in urban soils in Stockholm, Sweden. *Water, Air, and soil Pollution*, 1: 83–101.
- Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P., Beck W., 1996. Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigation. *The Science of the Total Environment*, 188: 195–204.
- Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P., Beck W., 1997. Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with respect to the hafnium oxide interference. *Journal of Analytical Chemistry*, 357: 1157–1163.

- Manta D. S., Angelone M., Bellanca A., Neri R., Sprovieri M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environment*, 300: 229–243.
- Matthey J., *Market Data Tables*. 2007. Dostupné z <<http://www.platinum.matthey.com/publications/market-data-charts>>
- Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí (MŽP) ze dne 31. července 1996.
- Meuser H., 2010. *Contaminated Urban Soils*. Springer, Berlin, 318 str.
- Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Chrástný V., 2006. Lead isotopic signature of wine and vineyard soils-tracers of lead origin. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 130–133.
- Mihaljevič M., Ettler V., Strnad L., Šebek O., Vonásek F., Dražota P., Rohovec J., 2009. Isotopic composition of lead in Czech coals. *International Journal of Coal Geology*, 78: 38–46.
- Mihaljevič M., Galušková I., Strnad L., Majer V., 2013. Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 124: 212–217.
- Miller E. K., Friedland A. J., 1994. Lead migration in forest soils: Response to changing atmospheric inputs. *Environmental Science and Technology*, 28: 662–669.
- Moldovan M., Palacios M. A., Gómez M. M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Pettersson C., Wass U., Luna M., Saenz J. C., Santamaría J., 2002. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *The Science of the Total Environment*, 296: 199–208.
- Moldovan M., Veschambre S., Amouroux D., Bénech B., Donard O. F. X., 2007. Platinum, Palladium, and Rhodium in Fresh Snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environmental Science and Technology*, 41: 66–73.
- Monna F., Ben Othman D., Luck J. M., 1995. Lead isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *The Science of the Total Environment*, 166: 19–34.
- Monna F., Lancelot J., Croudace I. W., Cundy A. B., Lewis J. T., 1997. Lead isotopic composition of airborne material from France and the Southern U.K. implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science and Technology*, 31: 2277–2286.
- Müller, Pavel. *Geologie Brna a okolí*. 1. vyd. Praha: Český geologický ústav, 2000, 90 s
- Němeček J., Macků J., Vokoun J., Vavříček D., Novák P., 2001. *Taxonomický klasifikační systém půd ČR*, ČZÚ Praha, str. 39–65.
- Norra S., Fjer N., Li F., Chu X., Xie X., Stuben D., 2008. The influence of different land uses on mineralogical and chemical composition and horizonation of urban profiles in Qingdao, China. *Soils and Sediments*, 8: 4–13.
- Norrström A. C., Jacks G., 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *Science of The Total Environment*, 218: 161–174.
- Novák M., Emmanuel S., Vile M. A., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder R. K., Vaněček M., Štěpánová M., Břizová E., Hovorka J., 2003. Origin of Lead in Eight Central European Peat Bogs Determined from Isotope Ratios, Strengths, and Operation Times of Regional Pollution Sources. *Environmental Science and Technology*, 37: 437–445.

- Novák M., Míková J., Krachler M., Kosler J., Erbanová L., Prechová E., Jackova I., Fottova D., 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 4207–4218.
- Öborn I., Linde M., 2000. Solubility and potential mobility of heavy metals in two contaminated urban soils from Stockholm, Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1: 255–265.
- Palacios M. A., Gómez M., Moldovan M., Gómez B., 2000. Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchemical Journal*, 67: 105–113.
- Paukert T., Rubeška I., 1993. Effects of P sion charge composition on the determinativ of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulfide button. *Analytica Chimica Acta*, 278: 125–136.
- Perk Van der M., 2006. *Soil and Water Contamination from molecular to catchment scale*. Taylor a Francis Group plc, London, 389 str.
- Pouyat R. V., Yesilonis I. D., Russell-Anelli J., Neerchal N. K., 2007. Soil chemical and physical properties that differentiate urban land-use and cover types. *Soil Science Society American Journal*, 71: 1010–1019.
- Rauch S., Hemond F. H., 2003. Sediment Based Evidence of Platinum Concentration Changes in an Urban Lake near Boston, Massachusetts. *Environmental Science a Technology*, 37: 3283–3288.
- Rauch S., Hemond H.F., Barbante C., Owari M., Morrison G.M., Peucker – Ehrenbrink B., Wass U., 2005. Importance of Automobile Exhaust Catalyst Emission for the Deposition of Platinum, Palladium, and Rhodium in the Northern Hemisphere. *Environmental Science a Technology*, 39: 8156–8162.
- Rauch S., Morrison G. M., 2002. Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles. *The Science of the Total Environment*, 286: 243–251.
- Rauch S., Morrison G. M., 2008. Environmental Relevance of the Platinum-Group Elements. *Elements*, 4: 259–263.
- Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R., 2004. Platinum group elements in the environment and their health risk: a review. *The Science of the Total Environment*, 318: 1–43.
- Riga-Karandinos A. N., Saitanis C. J., Arapis G., 2006. First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece. *Water, Air, and soil Pollution*, 172: 3–20.
- Ročenka dopravy Praha 2013*. Praha: TSK hl.m. Prahy, 2014, 95 str.
- Rodrigues S., Pereira M. E., Duarte A. C., Ajmone-Marsan F., Davidson C. M., Grčman H., Hossack I., Hursthouse A. S., Ljung K., Martini C., Otabbong E., Reinoso R., Ruiz-Cortés E., Urquhart G. J., Vrščaj B., 2006. Mercury in urban soils: A comparison of local spatial variability in six European cities. *The Science of the Total Environment*, 386: 926–936.
- Rossiter D. G., 2007. Classification of Urban and Industrial Soils in the World Reference Base for Soil Resources. *J Soils Sediments*, 7: 96–100.
- Rotter P., Šrámek V., Vácha R., Borůvka L., Fadrhonsová V., Sáňka M., Drábek O., Vortelová L., 2013. Rizikové prvky v lesních půdách: Review. *Zprávy lesnického výzkumu*, 58: 17–27.
- Shelef M., McCabe R. W., 2000. Twenty-five years after introduction of automotive catalyts: what next? *Catalysis Today*, 62: 35–50.

- Schäfer J., Eckhardt J. D., Berner Z. A., Stüben D., 1999. Time-Dependent Increase of Traffic-Emitted Platinum-Group Elements (PGE) in Different Environmental Compartments. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3166–3170.
- Schäfer J., Puchelt H., 1998. Platinum Group Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 64: 307–314.
- Sikorová L., Ličbínský R., Adamec V., 2011. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy*, 105: 361–366.
- Sobrová P., Zehnálek J., Adam V., Beklová M., Kizek R., 2012. The effects on soil/water/plant/animal systems by platinum group elements. *Central European Journal of Chemistry*, 10: 1369–1382.
- Soro J.L., Hamdous O. A., Béchet B., Legret M., 2013. Evaluation of platinum distribution between different soil compounds. *Journal of Soils and Sediments*, 13: 569–574.
- Soyol-Erdene T. O., Huh Y., Hong S., Hur S. D., 2011. A 50-Year Record of Platinum, Iridium, and Rhodium in Antarctic Snow: Volcanic and Anthropogenic Sources. *Environmental Science a Technology*, 45: 5929–5935.
- Strnad L., Mihaljevič M., Ettler V., Barsová L., Zuna M., Šebek O., 2008. Distribution of the Platinum Group Elements in Peat Deposit Near a Historic Lead and Silver Mining District. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 81: 159–163.
- Stroganova, M., Myagkova, A., Prokof'ieva, T., & Skvortsova, I., IN Meuser H., 2010. *Contaminated Urban Soils*. Springer, Berlin, 318 str.
- Šebek O., Mihaljevič M., Strnad L., Ettler V., Ježek J., Štědrý R., Drahotka P., Ackerman L., Adamec V., 2011. Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *Journal of Hazardous Materials*, 198: 331–339.
- United Nations: *World Urbanization Prospects, 2011 Revision*, 2012, 32 str.
- Územně analytické podklady hl.m. Prahy 2010. ÚRM, 2010, 1–27, 175–203. Dostupné z: <<http://www.iprpraha.cz/clanek/101/textova-cast>>
- Vyhláška 238/2011 Sb. příloha č. 14. In: *Sbírka zákonů*. 2014.
- Vyhláška č. 13/1994 Sb. In: *Sbírka zákonů*. 1994.
- Wedepohl K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1217–1232.
- Whiteley J. D., Murray F., 2003. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *The science of total Environment*, 317: 121–135.
- Wichmann H., Anquandah G. A. K., Schmidt Ch., Zachmann D., Bahadir M. A., 2007. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *The science of total Environment*, 388: 121–127.
- Wong C. S. C., Li X., Thornton I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals, Review. *Environmental Pollution*, 142: 1–16.
- Zereini F., Alsenz H., Wiseman C.L.S., Püttmann W., Reimer E., Schleyer R., Bieber E., Wallasch M., 2012. Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban

areas of Germany. Concentrations and spatial patterns of distribution. *Science of the Total Environment*, 416: 261–268.

Zereini F., Alt F., 2006. *Palladium Emissions in the Environment, Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects*. Springer, Berlin, 623 str.

Zereini F., Dirksen F., Skerstupp B., Urban H., 1998. Sources of Anthropogenic Platinum-Group Elements (PGE): Automotive Catalysts versus PGE-Processing Industries. *Environ. Sci. a Pollut. Res.*, 5: 223–230.

Zereini F., Wiseman C., Püttmann W., 2007. Changes in Palladium, Platinum, and Rhodium Concentration in Soils Along a Major Highway in Germany from 1994 to 2004. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 451–456.

Zhong L., Li J., Yan W., Tu X., Huang W., Zhang X., 2012. Platinum-group and other trace-related heavy metal contamination in road sediment, Guangzhou, China. *Journal of Soils and Sediments*, 12: 942–951.

Zimmermann S., Sures B., 2004. Significance of platinum-group metals emitted from automobile exhaust gas converters for the biosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 11: 194–199.

www 1

<http://www.cateran.com.au/cateran/data.aspx>, 31.7.2014

www 2

<https://mapsengine.google.com/map/edit?mid=zCorWiw30YJc.kWd8NCszIu9A>, 30.7.2014

www 3

<https://mapsengine.google.com/map/edit?mid=zCorWiw30YJc.kWd8NCszIu9A>, 30.7.2014

www 4

Litogeochemie ČR [databáze online]. Ver. 9.0. Praha: Česká geologická služba (ČGS), 2001. [citováno 2014-07-20]. Dostupné z <<http://www.geology.cz/extranet/mapy/mapy-online/mapove-aplikace#>>.

www 5

<http://envi.upce.cz/pisprace/starsi/cibulka.html>, 25.7.2014