

**Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie  
Studijní obor: Ložisková geologie



Bc. Marie Durajová

**Distribuce platinových kovů v půdách městských parků  
v Ostravě a Praze**

**Distribution of platinum group elements in soils of Prague  
and Ostrava**

Diplomová práce

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

Praha 2013

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 29.4.2013

Podpis

## Abstrakt

Automobilové katalyzátory snižují emise CO, NO<sub>x</sub> a CmHm ze spalovacích motorů. Současně s tím z automobilových katalyzátorů dochází k emisím platinových kovů (PGE – platinum group elements). Automobilové katalyzátory byly konstruovány zejména na bázi Pt, později se jejich významnou součástí stalo Pd. Hlavním cílem této studie je sledování distribuce kovů Pt, Pd a Rh v půdách městských parků Prahy a Ostravy, které se nacházejí v blízkosti silnic. Vzorky půd byly odebrány v městských parcích pod korunami vegetace a na volné ploše ve třech hloubkách (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm), poté byly laboratorně připraveny a zpracovány pomocí tavby do Ni-S pro měření na ICP-MS.

Největší koncentrace kovů obsažených v půdě byly Pt i Pd byly naměřeny v Praze na volné ploše v hloubce 0-10 cm (159,5 μg/kg pro Pt a 49,79 μg/kg pro Pd) na Karlově náměstí, protože se v této lokalitě nachází několik velkých křižovatek, kterými denně projede velké množství aut. Nejvyšší naměřené koncentrace kovů Pt i Pd v Ostravě byly mnohonásobně nižší. Nejvyšší koncentrace Pt (3,24 μg/kg) byla naměřena pod korunami vegetace v hloubce 0-10 cm v Sadu M. Horákové a Pd (0,91 μg/kg) v hloubce 0-10 cm v Komenského sadech na volné ploše. Na některých místech, byly maximální koncentrace PGE pozorovány i v hlubších částech profilu. Největší počet nových prodaných automobilů vybavených katalyzátory byl zjištěn v roce 1997. S předpokladem, že nové katalyzátory emitují nejvíce PGE, můžeme říci, že v průběhu let tyto kovy migrovaly do hlubších částí půdního profilu.

## Summary

Automobile catalysts reduce emissions of CO, NO<sub>x</sub> and CmHm from combustion engines. At the same time, the automotive catalysts produce emissions of platinum group elements (PGE). Automotive catalysts were designed especially on the basis of Pt and later became an important metal Pd. The main objective of this study is monitoring of distribution of metals Pt, Pd in the soils of municipal parks in two large cities Prague and Ostrava. Soils samples were taken from three depths levels (0-10, 10-20 and 20-30 cm) under crowns of vegetation and at the open site. Then followed docimastic separation into NiS and sample analysis using by ICP-MS.

The highest contents of Pt and Pd were determined in Prague in a open site at a depth of 0-10 cm - 159.5 µg/kg for Pt and 49.79 µg/kg for Pd at the Karlovo namesti. Several major road junctions which daily passes a large number of cars are located at this site. The maximum contents of PGE were much lower in the Ostrava then in Prague. The highest content of Pt (3.24 µg/kg) was measured at a depth of 0-10 cm under the crowns of vegetation at the Sad M. Horakove site. The highest content of Pd (0.91 µg/kg) was measured at a depth of 0-10 cm at the open site of the Komenske sady site. At some locations, the maximum PGE concentrations were observed in deeper parts of the profile. The maximum numbers of registered new vehicles equipped with automotive catalyst was in 1997. With assumption that new vehicles emit the highest amounts of PGE, over the years the PGE metals have migrated into the deeper parts of the soil profile.

## Obsah

|  |    |
|--|----|
| 1. Úvod.....   | 1  |
| 2. Platinové kovy.....                                 | 2  |
| 2.1. Výskyt a rozšíření platinových kovů na Zemi ..... | 2  |
| 2.2. Použití PGE .....                                 | 3  |
| 3. Automobilové katalyzátory a PGE.....                | 4  |
| 3.1. Princip katalyzátoru .....                        | 4  |
| 3.2. Historie katalyzátorů.....                        | 6  |
| 3.3. PGE emise z automobilových katalyzátorů .....     | 7  |
| 3.4. PGE v půdě .....                                  | 8  |
| 3.5. Vlastnosti půdy a jejich vliv na PGE .....        | 9  |
| 4. Praktická část .....                                | 11 |
| 4.1. Poměry města Ostravy .....                        | 11 |
| 4.2. Poměry města Prahy .....                          | 13 |
| 5. Metodika .....                                      | 15 |
| 5.1. Odběr půdních vzorků .....                        | 15 |
| 5.2. Příprava vzorku.....                              | 16 |
| 5.3. Stanovení PGE.....                                | 17 |
| 5.4. Rozpouštění NiS kamínku .....                     | 18 |
| 5.5. Princip ICP-MS.....                               | 19 |
| 6. Výsledky .....                                      | 21 |
| 6.1. Obsah PGE v půdách v Ostravě.....                 | 21 |
| 6.2. Obsahy PGE v půdách v Praze .....                 | 32 |
| 7. Diskuse.....  | 47 |
| 7.1. Ostrava.....                                      | 47 |
| 7.2. Praha .....                                       | 49 |
| 8. Závěr .....   | 52 |
| 9. Reference.....                                      | 53 |

## Seznam obrázků v textu

|  |    |
|--|----|
| Obr. 1. Graf vývoje ceny Pt za uplynulé tři roky – měna USD (zdroj: <a href="http://www.kurzy.cz">www.kurzy.cz</a> )... 2  | 2  |
| Obr. 2. Graf vývoje ceny Pd za uplynulé tři roky – měna USD (zdroj: <a href="http://www.kurzy.cz">www.kurzy.cz</a> ).. 3   | 3  |
| Obr. 3. Schéma třícestného katalyzátoru (zdroj: <a href="http://www.autorubik.sk">www.autorubik.sk</a> )..... 5  | 5  |
| Obr. 4. Mapa odběrových lokalit v Praze (zdroj: <a href="http://maps.google.cz">maps.google.cz</a> ). .... 15  | 15 |
| Obr. 5. Mapa odběrových lokalit v Ostravě (zdroj: <a href="http://maps.google.cz">maps.google.cz</a> )..... 16   | 16 |
| Obr. 6. Průřez šamotovým kelímkem po provedené tavbě a separaci PGE do NiS kamínku (Štědrý, 2010). .... 18   | 18 |
| Obr. 7. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (podle Mihaljevič a kol., 2004). .... 20   | 20 |
| Obr. 8. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace..... 21                            | 21 |
| Obr. 9. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace ..... 22                          | 22 |
| Obr. 10. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace..... 23                          | 23 |
| Obr. 11. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm (10 – 20 cm a 20 – 30 cm) na volné ploše a pod korunami vegetace. .... 24 | 24 |
| Obr. 12. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v lokalitě Plzeňská..... 25  | 25 |
| Obr. 13. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Husově sadu. .... 25   | 25 |
| Obr. 14. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Sadu J. Jabůrkové..... 26  | 26 |
| Obr. 15. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Sadu Míru..... 26  | 26 |
| Obr. 16. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Sadu M. Gorkého. .... 27   | 27 |
| Obr. 17. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Bezručově sadu. .... 27  | 27 |
| Obr. 18. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce na Výstavišti Černá louka. .... 28   | 28 |
| Obr. 19. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Sadu M. Horákové. .... 28  | 28 |
| Obr. 20. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Komenského sadech..... 29  | 29 |
| Obr. 21. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. .... 30                                    | 30 |
| Obr. 22. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. .... 31                                    | 31 |
| Obr. 23. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. .... 32                                    | 32 |
| Obr. 24. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. .... 33                            | 33 |
| Obr. 25. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. .... 34                           | 34 |
| Obr. 26. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. .... 35                           | 35 |

|  |    |
|--|----|
| Obr. 27. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. ....   | 36 |
| Obr. 28. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. ....  | 37 |
| Obr. 29. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. ....  | 38 |
| Obr. 30. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Královské oboře. ....  | 38 |
| Obr. 31. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Oboře Hvězda. ....   | 39 |
| Obr. 32. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Kinského sadech. ....  | 39 |
| Obr. 33. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce na Střeleckém ostrově. ....  | 40 |
| Obr. 34. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce na Karlově náměstí. ....   | 40 |
| Obr. 35. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Parku Družby. ....   | 41 |
| Obr. 36. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Parku přátelství. ....   | 41 |
| Obr. 37. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Malešickém parku. ....   | 42 |
| Obr. 38. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce na Letné. ....   | 42 |
| Obr. 39. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v lokalitě Vítkov. ....  | 43 |
| Obr. 40. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce na lokalitě Klamovka. ....   | 43 |
| Obr. 41. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v lokalitě Karlín. ....  | 44 |
| Obr. 42. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Záběhlicích. ....  | 44 |
| Obr. 44. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Praze v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. ....  | 45 |
| Obr. 45. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Praze v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. ....   | 45 |
| Obr. 46. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Praze v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace. ....   | 46 |
| Obr. 47. Koncentrace Pt, Pd a Rh ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) odebraných podél silnice A5 v Rakousku v roce 1994 a 2004 v hloubkách 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm a 12-16 cm (Zereini a kol., 2007). .... | 47 |
| Obr. 48. Poměry Pt/Pd v půdních vzorcích v různých městech (Pan a kol., 2009). ....  | 48 |
| Obr. 49. Graficky znázorněné počty nově zaregistrovaných automobilů v ČR v letech 1993 – 2011 (www.sap.cz). ....   | 51 |

## Seznam tabulek v textu

|   |    |
|---|----|
| Tab. 1. Vývoj počtu automobilů vybavených katalyzátory v ČR v letech 1990 – 2002 (podle Šucmanová a kol., 2003). .....                | 6  |
| Tab. 2. Odběrové lokality v Ostravě, možné zdroje znečištění a jejich vzdálenost od místa odběru. ....                                | 12 |
| Tab. 3. Odběrové lokality v Praze, možné zdroje znečištění a jejich vzdálenost od místa odběru. ....                                  | 14 |
| Tab. 4. Koncentrace PGE a Re ve vzorcích odebraných v okolí silnic v Rakousku (v ng/g) (upraveno podle Fritsche a Meisel, 2004). .... | 50 |



Poděkování:

Velké díky patří vedoucímu mé práce prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za odborné konzultace a vedení v průběhu zpracovávání diplomové práce, Mgr. Jakobovi Jarošovi za zpracování dat v programu ArcGIS, panu Doc. Ladislavu Strnadovi PhD. za zpracování vzorků na ICP-MS a Ing. Ivaně Galuškové za odběr vzorků v roce 2006. Poděkování také patří mé rodině a nejbližším za podporu a shovívavost při psaní této práce.

## 1. Úvod

Platinové kovy jsou v posledních letech středem zájmu při posuzování zátěže na životní prostředí (Bencs a kol., 2003). Tyto kovy, konkrétně Pt, Pd a Rh, jsou využívány především v katalyzátorech automobilů, aby redukovaly motorem produkované emise, které by mohly mít význačný dopad na životní prostředí.

V některých hlavních a velkých městech Evropy – v Německu, Rakousku, Itálii, Anglii apod. byly v minulosti naměřeny zvýšené koncentrace PGE ve vzorcích silničního prachu (Jarvis a kol., 2001), v půdách přiléhajících silnicím (Schäfer a Puchelt, 1998) a v rostlinách odebraných v blízkosti silnic (Hooda a kol. 2007). Tyto zvýšené koncentrace jsou způsobeny vysokým stupněm dopravy v těchto městech.

Půda je po vzduchu a vegetačnímu pokryvu dalším důležitým článkem přírody, která je v kontaktu s emisemi katalyzátorů aut. Naše znalosti o chování těchto kovů v půdách a jejich potenciálním dopadu na životní prostředí a lidské zdraví jsou zatím stále omezené.

Tato práce je zaměřena na rozšíření poznatků o distribuci PGE v městských půdách dvou velkých měst České republiky. Naším cílem je zjistit rozdíly v distribuci a obsahu PGE a jaký vliv má na tyto parametry doprava.

## 2. Platinové kovy

### 2.1. Výskyt a rozšíření platinových kovů na Zemi

V zemské kůře se přirozeně se vyskytují kovy ze skupiny platinových kovů ve stopovém množství a to  $<1 \mu\text{g/kg}$  (Hooda a kol., 2007). Jejich plošný a také objemový výskyt je velice vzácný a podle toho se také odvíjí jejich cena, která ke dni 26.3.2012 činila 1651 USD za trojskou unci Pt a 668,75 USD za trojskou unci Pd (zroj: [www.kurzy.cz/komodity](http://www.kurzy.cz/komodity)). Grafy vývoje cen Pt a Pd za poslední tři roky jsou znázorněny na Obr. 1 a Obr. 2. Tyto kovy často doprovázejí jiné rudy (zejména sulfidické, které obsahují nikl a měď) a vyskytují se v podobě čisté, popřípadě ryzí. Mimo jiné můžeme také PGE nalézt v přírodních slitinách (osmiridium) nebo ve formě arsenidů nebo sulfidů. Největší ložiska se nacházejí v Kanadě (Ontario) – ložisko Sudbury, Rusko (Ural), JAR, USA (Aljaška).



Obr. 1. Graf vývoje ceny Pt za uplynulé tři roky – měna USD (zroj: [www.kurzy.cz](http://www.kurzy.cz)).



Obr. 2. Graf vývoje ceny Pd za uplynulé tři roky – měna USD (zdroj: [www.kurzy.cz](http://www.kurzy.cz)).

## 2.2. Použití PGE

Platinové kovy jsou význačné vysokou tvrdostí a odolností proti korozi. Platina, palladium a rhodium jsou často přidávány do zlatých slitin. Rhodium se také přidává do stříbra, aby nedocházelo k jeho korozivnímu černání a je využíváno pro výrobu chemického nádobí, které se používá na rozklad vzorků tavením za vysokých teplot.

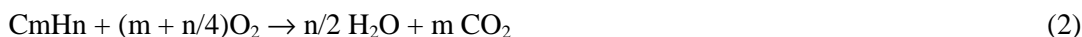
Nejvýznamnější vlastností PGE jsou jejich katalytické účinky pro oxidační nebo redukční procesy. Používají se hlavně v automobilovém průmyslu při výrobě automobilových katalyzátorů. Pro jejich výrobu se ze skupiny PGE uplatňují Pt, Rh, Pd a nebo také Ir. Své významné uplatnění má v tomto průmyslovém odvětví také Ir, které se využívá při výrobě elektrod zapalovacích svíček pro zážehové motory. Platinové kovy jsou využívány také jako katalyzátory při rafinaci ropy a při výrobě elektrických vodičů a přidávají se také do dentálních slitin (Hooda a kol., 2007).

### 3. Automobilové katalyzátory a PGE

#### 3.1. Princip katalyzátoru

Úkolem katalyzátoru je oxidace oxidu uhelnatého (CO) a uhlovodíků (C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>) a redukce oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>). Při spalovacím procesu vznikají v motoru v důsledku špatného promísení plynů a rozdílných teplot plynů a válců emise CO a C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> a NO<sub>x</sub>. Rovnice (1) - (5) zobrazují reakce základních dějů probíhajících v katalyzátoru. Moderní katalyzátory jsou schopny odstranit z výfukových plynů až 97% C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, 96% CO a více než 90% NO<sub>x</sub>.

Katalyzátor oxiduje nedokonale spálené plyny podle následujících reakcí (k oxidaci se používá kyslík přítomný ve výfukových plynech):



Redukce probíhající v katalyzátoru:

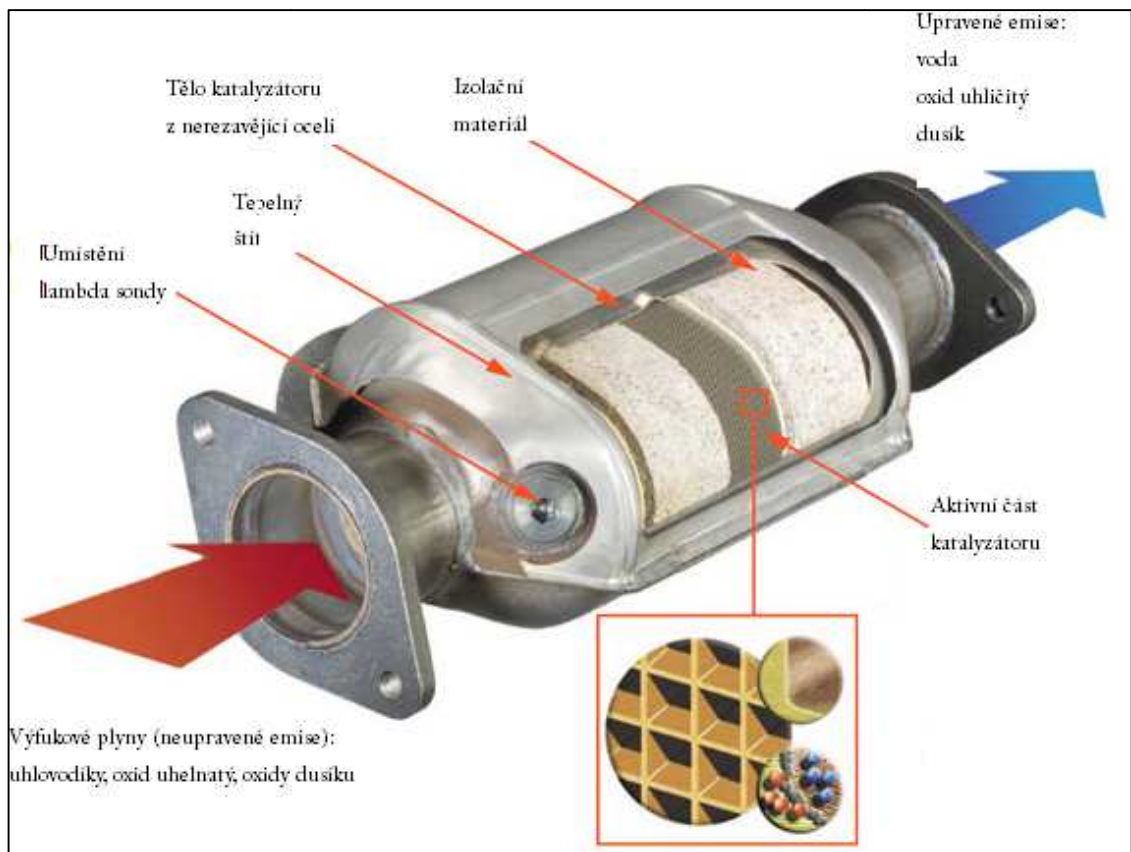


Tyto reakce probíhají naopak za nedostatku kyslíku ve výfukových plynech. Výsledným produktem je plynný dusík.

Automobilový katalyzátor je umístěn v přední části výfukového systému automobilu poblíž motoru. Je zde zabudován také tepelný štít, který snižuje teplotu unikajícího tepla. A právě kombinace tepla s katalytickými vlastnostmi PGE usnadňují oxidačně-redukční reakce.

V dřívějších dobách byly používány katalyzátory dvoucestné, které obsahovaly Pt a Pd, ale ty umožňovaly pouze oxidaci CO a C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> emisí ze předpokladu dostatku kyslíku ve spalinách. Moderní katalyzátory jsou navrhovány jako třícestné (tzv. řízené) katalyzátory, které obsahují Pt, Pd a někdy také Rh. Do těchto katalyzátorů se umísťuje lambda sonda. Tato sonda měří koncentraci kyslíku ve výfukovém potrubí a získaná hodnota napětí na jejím výstupu řídí poměr směsi palivo-vzduch v sání nebo ve válci tak, aby bylo dosaženo optimálního poměru směsi. Díky tomu probíhá v třícestných katalyzátorech dokonalé spalování, při kterém dochází k redukci NO<sub>x</sub>. Obrazové schéma třícestného katalyzátoru znázorňuje Obr. 3. U dieselových motorů nelze

regulovat poměr vzduchu a paliva při nasátí a probíhá tak spalování za velkého přebytku vzduchu. Katalyzátor se podílí pouze na oxidaci složek CO a CmHn. Složky NO<sub>x</sub> jsou redukovány přímo ve spalovací komoře motoru recirkulací výfukových plynů zpět do sání motoru. Katalyzátory pro tyto motory jsou stále ve vývoji, zatím nejúspěšnější je kombinace Pt a barya (umožňuje záchyt NO<sub>x</sub>).



**Obr. 3. Schéma třícestného katalyzátoru (zdroj: [www.autorubik.sk](http://www.autorubik.sk)).**

Jednou z nejdůležitějších složek vlastního katalyzátoru je kovový nebo keramický nosič aktivní hmoty. Pro výrobu kovových nosičů se používají materiály odolávající vysokým teplotám a korozi a keramické nosiče jsou vyráběny nejčastěji z cordieritu. Nosiče mají strukturu medového plástu, na kterém je nanášena vysoce porézní mezivrstva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u keramického nosiče i u kovového nosiče. Tato mezivrstva zajišťuje zvětšení povrchu a odolává vysokým teplotám (vysoko přes 800°C) i opakovanému střídání teplot. Na této pórovité mezivrstvě je nanášena vlastní katalytická vrstva vzácných kovů Pt, Pd a Rh. Nevýhodou Rh je jeho tvorba směsných oxidů s nosičem na bázi oxidu hlinitého při zvýšených teplotách. U keramického nosiče je vrstva nanášena v podobě impregnace hexachloroplatinické kyseliny (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> x 6 H<sub>2</sub>O), chloridu paladnatého (PdCl<sub>2</sub>) a chloridu rhoditého (RhCl<sub>3</sub>) a u kovového nosiče jsou nanášeny Pt, Pd a Rh v různých poměrech. Katalyzátory s keramickým nosičem jsou sice levnější než nosič kovový, ale jsou méně odolné jak

vůči mechanickému poškození (jsou křehčí než kovový nosič) tak vůči chemickému poškození (vliv složení výfukových plynů). Nosiče kovové umožňují rychlejší nástup na pracovní teplotu díky dobré tepelné vodivosti kovu.

Při startování motoru, který je v danou chvíli studený, dochází k vypouštění vysokého obsahu toxických zplodin, a tak je v prvních minutách provozu automobilu produkována více než polovina emisí pocházející z automobilové dopravy. Důvodem je, že znečišťující látky nemohou být dobře eliminovány, dokud katalyzátor nedosáhne požadované (pracovní) teploty. Teplota, při které začíná katalyzátor účinně pracovat, činí 350 °C.

Uvolňováním výfukových plynů z motoru je povrch nosiče chemicky a fyzikálně namáhán rychlou změnou oxidačních/redukčních podmínek, vysokou teplotou a mechanickou abrazí. PGE jsou emitovány z povrchu katalyzátoru spolu s výfukovými plyny převážně ve formě jemně rozptýlených kovových nanočástic adsorbovaných na částice oxidu hlinitého z porézní mezivrstvy. Katalyzátor navržený pro osobní auto obsahuje kolem 1,75g PGE (Morton a kol., 2001).

### 3.2. Historie katalyzátorů

V Evropě jsou automobily vybavovány katalyzátory od r. 1984 (Lustig a kol., 1996). V České republice (ČR) se katalyzátory staly povinnou součástí automobilu od roku 1993 v souvislosti s přijetím emisních norem EURO. Normy EURO stanovují limitní hodnoty pro emise škodlivých látek u nových automobilů. Vývoj počtu automobilů vybavených katalyzátory v ČR uvádí Tab. 1. V Číně byly například motory vybavovány katalyzátory až v roce 2006 přijetím normy EURO 4 (Pan a kol., 2009).

|                    | Rok  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
|                    | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000  | 2001 | 2002 |
| Počet (v tisících) | 19   | 58   | 141  | 183  | 280  | 436  | 517  | 670  | 842  | 981  | 1181  | 1470 | 1682 |
| %                  | 0,8  | 2,4  | 5,6  | 6,8  | 9,5  | 14,0 | 17,5 | 20,6 | 24,1 | 26,6 | 32,02 | 37,1 | 41,6 |

**Tab. 1. Vývoj počtu automobilů vybavených katalyzátory v ČR v letech 1990 – 2002 (podle Šucmanová a kol., 2003).**

V průběhu vývoje katalyzátorů obsahovala katalytická vrstva nejrůznější kombinace PGE v různých stechiometrických poměrech. Zpočátku byly používány katalyzátory na bázi Pt-Rh se stechiometrickým poměrem 10:1 (v USA) a 5:1 (v evropských zemích). Koncem osmdesátých let ovšem došlo k nárůstu cen těchto kovů na trhu, a tak se začaly vyrábět katalyzátory na bázi Pt-Pd. Na počátku devadesátých let se pak do výroby katalyzátorů začalo opět zavádět Rh. Tyto změny byly a jsou řízeny především kolísáním cen těchto kovů na světových trzích. V současné době se Pd začíná používat ve větším množství než Pt právě kvůli jeho nižší ceně na světových trzích. Důkazem je celosvětová spotřeba Pd, která v roce 1993 činila 22 t a v roce 2003 115 t. Během 12 let jeho spotřeba vzrostla téměř pětkrát (Zereini a kol., 2007; Cinti a kol., 2002). Změny ve složení

PGE v katalyzátorech aut se projevují na složení půd. Pan a kol. (2009) sledovali obsah Pt a Pd v půdě poblíž silnic velkých měst v Číně (Hong Kong, Macao, Peking a Guangzhou) a Indii (Kalkata a Bombaj). Ve městech Hong Kong, Peking a Kalkata naměřili ve vzorcích půd vyšší koncentrace Pt než Pd, což ukazuje, že zejména Pt byla v minulosti používána při výrobě katalyzátorů automobilů. Ale naopak ve městech Macao, Guangzhou a Bombaj už byly naměřeny vyšší koncentrace Pd než Pt. Podobně zjistili převahu Pd nad Pt v půdách v Sheffieldu Jackson a kol. (2007).

### **3.3. PGE emise z automobilových katalyzátorů**

Zavedením automobilových katalyzátorů sice dochází ke snižování emisí plynů CO, CmHn a NO<sub>x</sub> z dopravy, avšak do životního prostředí jsou zaváděny PGE pocházející právě z těchto katalyzátorů. Vzhledem ke zvyšujícímu se počtu aut vybavených katalyzátory mají tyto kovy rostoucí dopad na životní prostředí (Bencs a kol., 2003).

Množství emisí PGE, které se uvolní do okolí, závisí na rychlosti chodu motoru a roste se zvyšující se rychlostí automobilu a teplotou výfukových plynů. Při konstantní rychlosti byly zjištěny u 1,8 l motoru vyšší emise Pt při rychlosti 130 km/h (asi 90 ng/km) než při rychlosti 80 km/h. Automobily se slabšími motory (1,4 l) emitují čtyřikrát méně PGE než silnější motory (1,8 l) (Ravindra a kol., 2004). Nové automobilové katalyzátory uvolňují větší množství PGE a s rostoucím stářím katalyzátoru a s počtem najetých kilometrů klesá množství emisí těchto kovů (Ravindra a kol., 2004). U katalyzátorů diesellových motorů jsou emise Pt až o dva řády větší, než tomu je u motorů benzinových (Sikorová a kol., 2011).

Automobilové katalyzátory jsou během provozu běžně vystavovány mechanickému napětí, kyselým výfukovým komponentám (NO<sub>x</sub>) a často také špatným provozním podmínkám (selhávání motoru, obtížné jízdní podmínky nebo nevhodná obsluha). Následkem toho poté dochází k jejich nadměrnému opotřebení a zhoršení jejich účinnosti. Takto opotřeбенé katalyzátory mají rovněž za následek uvolňování většího množství PGE do životního prostředí, což může vysvětlovat také jejich relativně vyšší koncentrace naměřené v různých environmentálních vzorcích (Schäfer a Puchelt, 1998).

Množství emisí PGE uvolněných do prostředí můžeme stanovit přímo ve výfukových plynech. Takové stanovení ale potřebuje účinné odběrové zařízení, které je schopno zachytit reprezentativní množství uvolněných kovů. Experimenty se provádějí v laboratoři na počítačově řízených dynamometrech. Naopak nepřímo můžeme emise PGE stanovovat při měření koncentrací platinových kovů ve složkách životního prostředí, které jsou odebrány a poté zpracovány v laboratorních podmínkách. Naměřené hodnoty se pak porovnávají s dopravní statistikou



(Ravindra a kol., 2004). Nepřímý způsob stanovování množství PGE je velice žádoucí, protože nám umožňuje odhadovat expozici a související potenciaální rizika pro člověka a další žijící organismy. Například tímto způsobem zjistili Moldovan a kol. (2002), že méně než 10% PGE kovů emitovaných ve výfukových plynech nových katalyzátorů je rozpustných, kdežto u starších katalyzátorů byla rozpustná frakce vyšší.

Schäfer a Puchelt (1998) ve své práci zjistili, že podíl PGE obsažených v půdě v okolí silnic není ovlivněn pouze počtem nebo převládajícím druhem vozidel projíždějících po komunikacích, ale také převládajícím směrem větru. Studie Rauch a kol. (2005) se zabývá transportem částic emisí do vzdálenějších oblastí. Stopové množství PGE naměřili také vzorcích ledu odebraném v Grónsku. Zereini a kol., (2012) ve své studii použili meteorologický model CALMET (CALifornia METeorological model) pomocí kterého simulovali směr šíření PGE částic obsažených ve vzduchu od zdroje do vzdálenějších oblastí. Výsledky této simulace ukázaly, že PGE jsou transportovány ve směru hlavních meteorologických vzdušných mas.

### **3.4. PGE v půdě**

Obsah PGE v půdách je ovlivněn zejména dopravou a její frekvencí. Dalším faktorem, který ovlivňuje obsah PGE je vzdálenost půd od silnice. Koncentrace PGE v půdě klesají se zvyšující se vzdáleností od silnic a hloubkou (Cinti a kol., 2002) a jejich největší koncentrace bývají obvykle naměřeny v okolí tunelů (Barefoot, 1999, Bencs a kol., 2003, Hooda a kol., 2007, Morton a kol., 2001). Vegetace (stromy podél silnic atd.) má vliv na obsah PGE v půdách takový, že může zachytit emise PGE na povrchu listů a tím se PGE nedostanou do půd. Také protihlukové stěny zachytávají emise PGE a tím zabraňují usazování emisí na povrchu půd. Naopak deště, které splachují silniční prach z různých povrchů (střechy, vegetace), mohou obsah PGE v půdách zvyšovat.

Fritsche a Meisel (2004) při studiu koncentrací PGE ve vzorcích půdy odebrané v okolí rakouských silnic naměřili kromě zvýšených hodnot Pt, Pd a Rh také Ir. Naměřené hodnoty Ir byly malé, ale bylo tím poukázáno na to, že se tento kov vyskytuje v katalyzátorech automobilů také, kam se dostává s Pt jako příměs.

Mobilita PGE v půdě je závislá na formě, ve které je kov přítomen. Skoro 99% Pt vstupuje do půdy jako ryzí kov a 1% jako oxid  $PtO_2$  (Ravindra a kol., 2004; Alt a kol. 1997). Rovněž klimatické podmínky, které v dané lokalitě převládají, mají vliv na obsah PGE v půdě, což dokázali Whiteley a Murray (2003) a Whiteley (2004), kteří se zabývali zejména obsahem Pd v půdě. V oblastech, kde se vyskytují každoroční období sucha a je menší srážkový úhrn, byl zaznamenán vyšší obsah Pd v půdě. Naopak tomu je v oblastech s pravidelnými a častými srážkami, kde srážková voda

představuje dobré médium pro transport Pd v půdě. Podle jejich dosažených výsledků je tedy Pd rozpustnější než Pt a Rh a je mnohem více ovlivněno pohybem v roztocích.

Cinti a kol. (2002) ve své práci porovnávali obsah Pt ve vzorcích půd odebraných v roce 1992 a 2001 v Římě. Obsah Pt v půdách parků, které nejsou obklopeny příliš rušnými silnicemi, vzrostl z hodnot 5  $\mu\text{g/kg}$  (1992) na 7  $\mu\text{g/kg}$  (2001). Naopak ve vzorcích odebraných v parcích obklopených rušnými silnicemi v centru města se zvýšil obsah Pt z 4,1  $\mu\text{g/kg}$  na 11,5  $\mu\text{g/kg}$ . Na zatravněných částech obklopených rušnými silnicemi v centru města byl na dvou lokalitách naměřen obsah Pt v roce 1992 3,1  $\mu\text{g/kg}$  a 3,3  $\mu\text{g/kg}$  a v roce 2001 obsah Pt činil 19,4  $\mu\text{g/kg}$  a 10,6  $\mu\text{g/kg}$ .

Hooda a kol. (2007) studovali rozdíl mezi koncentracemi Pt a Pd v okolí křižovatek a v okolí kruhových objezdů. Výsledky z obou odběrových míst byly srovnatelné. Nejnižší koncentrace Pd byly naměřeny v místech, kde byly koncentrace Pt nejvyšší a v lokalitách, kde byla odlišná hustota dopravy, byly koncentrace Pd velice podobné. Výsledky, kterých dosáhli Ward a Dudding (2004), se oproti Hooda et al. (2007) lišily. Vyšší koncentrace Pt naměřili v okolí křižovatek, protože automobily se tady ve srovnání s kruhovými objezdy mnohem častěji zastavují, rozjíždějí a prudce zrychlují. Tím dochází k většímu uvolňování PGE. Dosažené výsledky také ukazují, že emise Pd jsou mnohem méně závislé na hustotě dopravy a rozptylových vlastnostech ve srovnání s Pt, což potvrzují ve své práci také Whiteley and Murray (2003).

Zereini a kol. (2007) studovali obsah Pt, Pd a Rh ve vzorcích půd odebraných kolem dálnice A5 mezi Frankfurtem nad Mohanem a Darmstádem v Německu v roce 2004. Vzorky byly odebrány v hloubkách 4, 16 a 30 cm. V přípovrchové části půdy (4 cm) bylo soustředěno 92% veškerého Rh, 82% Pt a 72% Pd. V hloubce 16 cm se koncentrace Pd pohybovaly mezi 20  $\mu\text{g/kg}$  a 191  $\mu\text{g/kg}$ . Koncentrace Pt se pohybovaly v rozmezí od 41 do 254  $\mu\text{g/kg}$  (průměrná hodnota - 132  $\mu\text{g/kg}$ ) a pro Rh mezi 7 – 36  $\mu\text{g/kg}$ . Ve své práci také zjistili silnou závislost v distribuci Pt, Pd a Rh směrem do hloubky 30 cm. Z toho lze vyvodit, že se značný obsah Pt a Pd se soustřeďuje do větších hloubek (16 cm).

### **3.5. Vlastnosti půdy a jejich vliv na PGE**

Fuchs a Rose (1974) sledovali jaký mají vliv vlastnosti půd na mobilitu Pt. Zjistili, že půdy extrémně kyselé a půdy bohaté chloridy ukazují významnou mobilitu Pt. Také Nachtigall a kol. (1996), potvrdili, že Pt může právě s chloridovými ionty v půdě tvořit rozpustné komplexy. Zereini a kol. (1997) studovali podle Fuchs a Rose (1974) vliv pH na rozpustnost PGE. Provedli experimenty, při kterých rozdrtili část automobilového katalyzátoru na drobný prach (zrnitosti menší než 63  $\mu\text{m}$ ), aby mohli pozorovat mobilitu platinových kovů, které jsou v něm obsaženy.

Část tohoto vzorku byla rozptýlena v půdě o určité vlhkosti a byla odvozena rozpustnost Pt a Rh v něm obsažených. Největší rozpustnost Pt a Rh zjistili při pH=1 (celková rozpustnost činila u Pt 0,35-0,5% a Rh 1%), a při pH v rozmezí 5-8 (pH srážek vyskytujících se v přírodě) byla naměřena rozpustnost nižší (rozpustnost pro Pt činila 0,01-0,025% a pro Rh 0,05%). Siderofory jsou látky produkované rostlinami a mikroorganismy v půdě. Tyto látky jsou schopné vázat a dále přenášet (mobilizovat) železo. Siderofory vytvářejí s Pt a Pd komplexy a zvyšují tak jejich pohyb v půdě.

Lustig a kol. (1998) sledovali interakci mezi přírodními komplexotvornými činidly – konkrétně huminovými kyselinami, které působily na různé sloučeniny Pt (ryzí Pt, tunelový prach obsahující platinové částice,  $KPtCl_4$  a  $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) v závislosti na čase. Během 60 dnů analyzovali vodný extrakt a zjistili, že většina sloučenin chloroplatiny přešla do roztoku. Naopak platinové částice obsažené v prachu se přetransformovaly do nepolárních sloučenin (ve vodě nerozpustných). Stejných výsledků bylo dosaženo při interakci mezi huminovými kyselinami a čistým platinovým práškem. V první fázi Pt oxidovala a následně se z povrchu uvolňovaly oxidy Pt, které se sorbovaly na huminové kyseliny. Huminové kyseliny mají totiž schopnost sorbovat těžké kovy (mezi něž se řadí také PGE) vytvářením komplexů s funkčními skupinami (COOH, C=O, OH) vázanými na povrchu kyselin.

Dikikh a kol. (2007) sledovali chování Pt, Pd a Rh s ohledem na jejich míru adsorpce a fixace v minerálech, které mohou být obsaženy v půdě. Vybrali pět minerálů: křemen, živec, kaolinit, kalcit a oxidy Fe/Mn, na kterých provedli dva experimenty, prvním byl vsádkový experiment a druhý byl kolonový experiment (1 g každého minerálu byl napuštěn vodou). Téměř všechna Pt se ve vsádkovém experimentu adsorbovala na povrch kaolinitu, v 70% na povrch kalcitu a ve 40% na povrchy živce. Pd a Rh byly téměř v celé míře adsorbovány na povrchy kaolinitu, kalcitu a oxidů Fe/Mn. Nízkou adsorbční kapacitu mají tedy minerály křemen a živec, naopak kaolinit, kalcit a oxidy Fe/Mn mají tuto kapacitu vysokou díky jejich vysokému specifickému povrchu a oxidy Fe/Mn mají navíc vysokou porozitu. V praxi to znamená, že tyto minerály dobře sorbují PGE v půdě ve srovnání s živcem a křemenem. Během tohoto experimentu byla také sledována adsorpce PGE na povrch minerálů v závislosti na čase. Experimenty ukázaly, že největší rychlost adsorpce vykazuje Rh (téměř 100% se adsorbovalo v průběhu prvního týdne) a naopak nejpomalejší adsorpce byla pozorována u Pt. V průběhu prvního dne se Pd rozpuštěné v roztoku adsorbovalo z 80% na povrchy všech minerálů a zbývající část se adsorbovala následujících 50 dní. V kolonových experimentech Dikikh a kol. (2007) zjistili, že Pd se desorbuje z povrchu minerálu do roztoku velice pomalu, protože není přímo adsorbováno na povrchy minerálů, ale tvoří vazby s huminovými kyselinami, které pokrývají povrchy těchto půdních minerálů, což také zjistili Lustig a kol. (1998).

## 4. Praktická část

### 4.1. Poměry města Ostravy

#### Geomorfologie a geografie

Město Ostrava se nachází v severním okraji Moravské brány na rozhraní karpatské a alpské horské soustavy. Město je vzdáleno asi 360 km od hlavního města Prahy a 310 km od Vídně. Ve vzdálenosti 10 km severně od centra se nachází státní hranice s Polskem a hranice se Slovenskem se nachází asi 60 km jihovýchodním směrem. Jeho průměrná nadmořská výška je 227 m n.m. a celková rozloha města je 21427 ha. Městem protékají řeky Odra, Ostravice, Opava a Lučina. Ostrava je třetím největším městem České republiky a největším městem Moravskoslezského kraje. Na jeho území se nachází jak pahorkatiny tak také roviny a údolní nivy. Město Ostrava je jedním z největších průmyslových měst v České republice. Je zde soustředěn hlavně těžký průmysl v podobě hutnictví železa, chemického průmyslu, těžké strojírenství, výroba elektrické energie a stavebnictví. Do roku 1994 se zde těžilo černé uhlí a ve spojení s těžbou se nachází v Ostravě spousta úpraven (koksovny).

#### Geologie a pedologie

Ostrava se rozprostírá na hornoslezské pánvi, která je součástí moravskoslezské oblasti, v nejvýchodnější části Českého masivu. Tato pánev se na našem území člení na ostravsko-karvinskou uhelnou pánev a jižnější podbeskydskou. Dnešní česká část hornoslezské pánve představuje už pouze denudační zbytek, jenž je vyplněn sedimenty devonu, spodního a svrchního karbonu. Její východní díl je označován jako brunovistulikum a je označován za předpolí dvou orogénů, které zde zasahovali. Jsou jimi variský orogén na západě a alpský na východě (Kachlík, 2003). V hornoslezské pánvi jsou vymezena tři strukturní patra: kadomské (které představuje podloží uhlonosného karbonu této pánve, tedy krystalinikum), variské (zde probíhala karbonátová sedimentace doplněna flyšovou sedimentací) a alpské (neoidní). Nachází se zde svrchní ostravské a hlouběji uložené karvinské souvrství, obojí obsahuje svrchnokarbonské uhlonosné sedimenty se slojemi černého uhlí. V nadloží se nalézají autochtonní sedimenty kenozoického stáří a horniny karpatských příkrovů (Dopita a kol., 1997).

Na území města Ostravy najdeme hnědé půdy na terasových uloženinách, nivní půdy a illimerizované půdy s illimerizovanými půdami oglejenými. Hnědé půdy jsou vývojově mladé půdy a mohou přejít v jiný půdní druh, například: hnědozem, podzol nebo půda illimerizovaná. Matečným substrátem jsou horniny skalního podkladu. Illimerizované půdy se vyskytují spíše ve středních výškových polohách a jejich matečným substrátem jsou sprašové hlíny, glaciální sedimenty, zahliněné terasovité sedimenty a zvětraliny pevných hornin. Nivní půdy (tedy

fluvizemě) se nachází podél řek Ostravice, Opava a Odra. Substrát těchto půd představují nivní uloženiny (náplavy říční a potoční) a na nich se nachází nevýrazný humusový horizont.

#### Zdroje znečištění

Ostrava se potýká s velkým problémem týkající se znečištěného ovzduší. I přesto, že v 90. letech minulého století došlo vlivem útlumu průmyslu a zavedením nových technologií ke zlepšení kvality ovzduší, od roku 2001 došlo opět ke zhoršení. A tak oblast Ostravska a Karvinska patří stále k nejzatíženějším nejen v ČR ale také v rámci celé Evropy.

V Ostravě je velké množství zdrojů, které znečišťují ovzduší. Hlavní podíl mají velké zdroje, jakými jsou Arcelor Mittal Ostrava, Vítkovické slévárny, Ostravské strojírnny, DIAMO a Vítkovice Power, a pak malé zdroje, kterými jsou lokální topeniště a doprava (zejména díky doplňování a výstavbě dopravní infrastruktury a zvyšující se dopravě). Popisy míst odběru našich vzorků a zdroj znečištění v Ostravě znázorňuje Tab. 2.

| <b>Park</b>                   | <b>Vzdálenost od možného zdroje znečištění</b>  | <b>Možný převládající zdroj znečištění</b>  |
|-------------------------------|---|---|
| <b>Bezručův sad</b>           | ul. Nádražní – 0,025 km   | Doprava                                     |
| <b>Husův sad</b>              | ul. Českobratrská – 0,027 km<br>ul. Přívozká – 0,03 km<br>křižovatka mezi ul. Českobratrská a ul. Přívozká – 0,039 km<br>Vysoké pece – 2 km | Doprava                                     |
| <b>Výstaviště Černá louka</b> | ul. Frýdecká – 0,2 km<br>Vysoké pece – 1,8 km   | Vysoké pece                                 |
| <b>Sad M. Horákové</b>        | ul. Varenská – 0,057 km<br>ul. 28.října – 0,273 km  | Historické znečištění, vysoké pece, doprava |
| <b>Komenského sady</b>        | řeka Ostravice – 0,08 km<br>ul. Bohumínská – 0,279 km<br>Vysoké pece – 2,8 km<br>ul. Sadová – 0,088 km                                      | Doprava                                     |
| <b>Plzeňská</b>               | Vítkovice Steel – 0,09 km<br>Vysoké pece – 1,5 km<br>ul. Plzeňská – 0,1 km  | Doprava, vysoké pece                        |
| <b>Sad. J. Jabůrkové</b>      | ul. Výstavní – 0,09 km<br>Stará ocelárna – 0,6 km<br>Vysoké pece – 0,8 km   | Historické znečištění, vysoké pece          |
| <b>Sad Míru</b>               | ul. Nad Porubkou – 0,04 km<br>Elektrárna Třebovice – 2 km   | Elektrárna Třebovice                        |
| <b>Sad M. Gorkého</b>         | Arcelor Mittal Vítkovice – 1,3 km<br>Vysoké pece – 1,5 km<br>ul. Rudná – 0,671 km   | Arcelor Mittal (Nová Huť)                   |

**Tab. 2. Odběrové lokality v Ostravě, možné zdroje znečištění a jejich vzdálenost od místa odběru.**

## 4.2. Poměry města Prahy

### Geomorfologie a geografie

Praha je hlavním a také plošně největším městem ČR. Geograficky leží ve středu ČR a sousedí pouze se Středočeským krajem. Prahou protéká řeka Vltava a do jejího katastru spadá i řeka Berounka. Do Vltavy se vlévá řada potoků (Libuňský, Kunratický, Rokyta, Botič, Prokopský, Dalejský, Motolský, Šárecký a Únětický aj.). Průměrná nadmořská výška Prahy je 235 m n.m. a celková rozloha 496 km<sup>2</sup>. Území Prahy patří ke dvěma subprovinciím České vysočiny: Českomoravská subprovincie (v jihovýchodním cípu Prahy) a Poberounská subprovincie (ta má 4 geomorfologické celky Brdské oblasti mezi něž patří Pražská plošina, na které leží převážná část území města Prahy). Převládajícím tvarem reliéfu jsou plochy zarovnaných povrchů, do kterých se zařezává údolí Vltavy a tím může Praha připomínat až vrchovinový reliéf. Nejvyšší členitost vykazuje oblast kolem Vltavy, odkud se ale směrem k Z a zejména k V členitost reliéfu výrazně snižuje (Kovanda a kol., 2001).

### Geologie a pedologie

Nejstarším útvarem je svrchní proterozoikum, kde převažují různé typy břidlic, drob, buližníků a také kyselých vulkanity. Kadomský horotvorný proces tyto horniny provrášnil, a tak se starší paleozoikum ukládalo na starším proterozoiku značně diskordantně. Starší paleozoikum se slepenci, vápenci, křemenci a bazaltoidními vulkanity (diabasy) bylo zvrásněno při variské orogenezi. Oba tyto jmenované celky náleží do tzv. Barrandienu (ten pokračuje z Prahy jz. směrem do Klatov). Mladší paleozoikum zastupují plutonické masivy – granitoidy. Později se pak ukládali jílovce, prachovce, pískovce, vápence a opuky. A nejmladšími uloženinami kvartérního stáří jsou písčité štěrky s písky říčních teras, spraše a sprašové hlíny, naváté písky a svahoviny (Kovanda a kol., 2001).

Mezi půdotvorné substráty této oblasti patří křídové horniny (slínovce, opuky, pískovce) a svrchnoproterozoické horniny (silicity, droby, břidlice). Skalní podloží je zde překryto vrstvou kvartérních sedimentů, především se jedná o spraše a na pravém břehu o fluviální písčité štěrky. Černozemě jsou dominujícím typem v této oblasti, méně zastoupeny jsou zde hnědozemě. Oba tyto typy se vytvářely na spraších a v případě černozemí také na karbonátových hlínách, vzácněji na slínovcích. V široké nivě řeky Vltavy převládají středně úživné typy půdy (typ vega), které jsou místy přerušované glejovými půdami. Na skalnatých srážech vltavského kaňonu zaujímají významné postavení rankery. Podle zásobenosti substrátu zde můžeme najít rankerové půdy od kyselých variet až po mezotrofní až eutrofní živné rankery. V západní části Prahy se nacházejí ještě rendziny až pararendziny (Tomášek, 2003).

## Zdroje znečištění

Hlavním zdrojem znečištění v Praze je hustá a stále rostoucí automobilová doprava, neboť Praha tvoří hlavní ekonomické centrum ČR. V Praze se soustřeďuje velké množství firem a podniků, které zde zaměstnávají značné množství obyvatel Středočeského kraje a ti využívají automobilovou a autobusovou dopravu k cestě do zaměstnání. Praha je také tranzitním městem, kterým projíždějí automobily osobní i nákladní z různých částí České Republiky. Od roku 2010 byl pro tyto auta, která Prahou pouze projíždějí, byl otevřen obchvat.

Mezi plošné zdroje patří lokální topeniště, která vytápí obytné zástavby a mezi bodové zdroje patří velké stacionární zdroje (komíny) na území města Prahy, kterých Magistrát města Prahy vykazuje 621. Popis místa odběru a zdroj znečištění v Praze znázorňuje Tab. 3.

| <b>Park</b>               | <b>Vzdálenost od možného zdroje znečištění</b>  | <b>Možný převládající zdroj znečištění</b> |
|---------------------------|---|--|
| <b>Střelecký ostrov</b>   | Most legií – 0,037 km<br>Vltava – 0,045 km  | Doprava                                    |
| <b>Karlovo náměstí</b>    | Křižovatka mezi ul. Ječná a Karlovo náměstí – 0,062 km<br>ul. Karlovo náměstí – 0,045 km<br>ul. Ječná – 0,041 km  | Doprava                                    |
| <b>Vítkov park Družby</b> | ul. Koněvova – 0,157 km<br>ul. Milevská – 0,093 km<br>ul. Pujmanové - 0,161 km  | Doprava<br>Doprava                         |
| <b>Klamovka</b>           | ul. Podbělohorská – 0,098 km<br>ul. Plzeňská – 0,087 km   | Doprava                                    |
| <b>Kinského sady</b>      | ul. Holečkova – 0,031 km  | Doprava,<br>závlahy                        |
| <b>Obora Hvězda</b>       | ul. Na Vypichu – 0,35 km  | Doprava                                    |
| <b>Královská obora</b>    | ul. Korunovační – 0,328 km<br>malá říčka – 0,387 km   | Doprava, Vltava                            |
| <b>Letná</b>              | ul. Chotkova – 0,247 km<br>ul. Milady Horákové – 0,417 km   | Doprava                                    |
| <b>Karlínské náměstí</b>  | ul. Sokolovská – 0,044 km<br>křižovatka mezi ul. Sokolovská a ul. U nádražní lávky – 0,079 km<br>ul. Křížkova – 0,094 km<br>ul. Kollářova – 0,062 km<br>ul. U nádražní lávky – 0,053 km | Doprava,<br>historické znečištění          |
| <b>Park Přátelství</b>    | ul. Vysočanská – 0,107 km   | Doprava                                    |
| <b>Záběhlice</b>          | ul. Spořilová – 0,561 km<br>Vltava – 0,353 km<br>ul. Choceradská – 0,224 km   | Doprava                                    |
| <b>Malešický park</b>     | ul. Malešická – 0,067 km<br>Spalovna Malešice – 3 km  | Doprava,<br>teplárna                       |

**Tab. 3. Odběrové lokality v Praze, možné zdroje znečištění a jejich vzdálenost od místa odběru.**

## 5. Metodika

Pro měření obsahu PGE (zejména Pt, Pd, Rh a Ir) ve vzorku byla použita metoda ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry). Před měřením na ICP-MS jsme vzorek řádně vysušili, namleli a poté zvolili dokimastickou tavbu do nikl-sulfidu. Při přípravě vzorku se PGE nakoncentrují ze silikátového vzorku do této fáze (Paukert a Rubeška, 1993).

### 5.1. Odběr půdních vzorků

Vzorky byly odebrány v parcích a okolí silnic. V Ostravě bylo vybráno 9 míst (převážně parků) a v Praze 13 míst. Mapy odběrových lokalit znázorňují Obr. 4 a Obr. 5. I přes podobnou topografii těchto měst, mají různý charakter původu znečištění. V Ostravě je původ emisí zejména z hutního průmyslu a v případě Prahy je původ emisí způsoben hlavně dopravou v centru města.



Obr. 4. Mapa odběrových lokalit v Praze (zdroj: maps.google.cz).





Obr. 5. Mapa odběrových lokalit v Ostravě (zdroj: maps.google.cz).

Celkem byly odebrány vzorky půd na 22 místech a na každém místě byly vybrány dvě pozice, ve kterých byl proveden odběr – v první pozici pod korunou stromů a v pozici druhé na volné ploše. Vzorky byly odebrány v létě (Praha – červen, Ostrava – srpen) v roce 2006 půdním vrtákem v hloubkách 0 – 10 cm, 10 – 20 cm a 20 – 30 cm. Jednalo se o směsný vzorek, který byl tvořen pěti vzorky, jenž byly odebrány ve vzdálenostech 10 m od sebe do tvaru čtverce a s pátým odebraným ve středu tohoto čtverce.

## 5.2. Příprava vzorku

Odebraná zemina byla vysušena na filtračních papírech při laboratorní teplotě. Následně byla podle potřeby nadrcena v achátových třecích miskách a přeseta sítím na jemnozem < 2 mm. Tato vybraná zrnitost byla zvolena, aby byl vzorek lépe homogenizován a byly tak minimalizovány potenciální chyby. Vzorky jsme uložili do polyetylenových sáčků.

Vzorek jsme mletli v achátových kulových mlýnech. Tyto mlýny se skládají z misky a třemi třecími koulemi. Mletí bylo prováděno s přebytkem ethanolu – tento roztok umožňuje lepší mísení vzorku. Vzorky byly mlety v achátovém mlýnu po dobu asi 40 minut. Následně jsme suspenzi obsaženou v misce přelili do laboratorních misek a zde se nechal ethanol vypařit. Vysušený vzorek jsme jemně vyklepali, seškrábali z laboratorní misky a umístili zpět do pytlíků.

### 5.3. Stanovení PGE

Pro měření PGE v geologických materiálech se metoda ICP-MS nejčastěji používá s Ni-S FA (Fire Assay) nebo-li dokimastickou tavbou do nikl sulfidu, kterou jsme použili v naší práci.

NiS kamínky byly připraveny podle modifikované metody Paukert a Rubeška (1993).

Postup byl následující:

Do šamotových kelímků o objemu cca 150 ml bylo naváženo:

*1 g vzorku*

*22 g tetraboritanu sodného ( $Na_2B_4O_6$ )*

*11 g uhličitanu sodného ( $Na_2CO_3$ )*

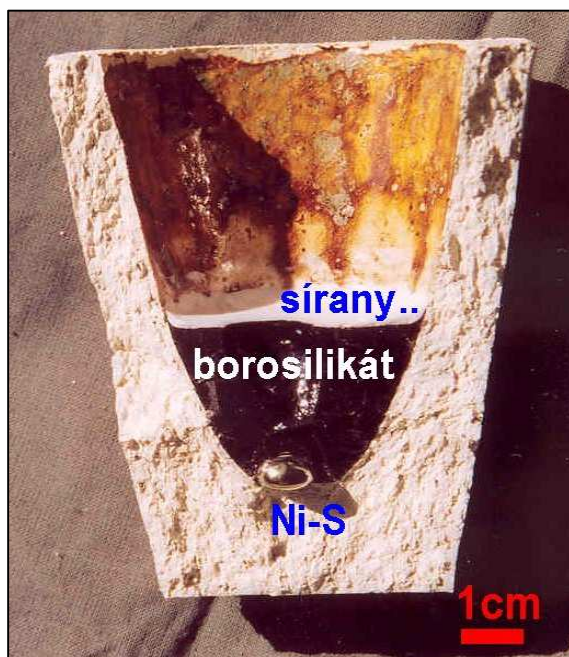
*1,75 g niklového prášku (Ni)*

*1,5 g sírového prášku (S)*

*18 g křemenného písku ( $SiO_2$ )*

Všechny složky obsažené v kelímku se dobře promíchaly (skleněnou tyčinkou) a kelímky se grafitem označily číslem vzorku. Takto připravené šamotové kelímky jsme umístili do víkové pece předehřáté na 500°C a následně se teplota nastaví na 1100°C. Asi po 60 minutách je dosažena požadovaná teplota, kterou necháme působit v peci ještě po dobu 20 minut. Poté, co bylo tavení dokončeno, se tavící kelímky vytáhly z pece a nechaly vychladnout.

Kladivem se kelímek rozbije a separuje se NiS kamínek (regulus). Regulus byl zvážen a jeho hmotnost činila cca 2 g. Pak jsme kamínky rozdrtili v achátovém hmoždíři do práškové formy a následně byly mlety v achátovém mlýnu, aby bylo dosaženo analytické jemnosti (< 65  $\mu$ m). Průřez kelímkem zobrazuje Obr. 6. Vzniklá fáze NiS (většinou se jedná o heazlewoodit -  $Ni_3S_2$ ) obsahuje PGE.



**Obr. 6. Průřez šamotovým kelímkem po provedené tavbě a separaci PGE do NiS kamínku (Štědrý, 2010).**

#### **5.4. Rozpouštění NiS kamínku**

Rozpouštění NiS kamínku probíhalo za stejných podmínek, jaké ve své práci uvedli Strnad a kol. (2008).

Použité chemikálie: destilovaná voda

kyselina chlorovodíková (HCl) asi 31%

peroxid vodíku ( $H_2O_2$ )

Prášek přesypeme do 250 ml kádinek z průhledného skla a zalijeme 50 ml koncentrované HCl. Kádinku zahřejeme na horké plotně ( $80-90^{\circ}C$ ) a vyčkáme asi 3 hodiny. Během zahřívání se kádinky mohou oplachovat destilovanou vodou za občasného promíchání. Vyčkáme asi jeden den, aby se NiS rozpustil, poté roztok přefiltrujeme přes kelímkem se skleněnou fritou a opláchneme 20 ml koncentrované HCl.

Reziduum, které obsahuje PGE kovy se v nové nádobě rozpustí přímo na fritě a přelijeme jej směsí 10 ml koncentrované HCl a 10 ml  $H_2O_2$ . Látky se nechají asi 5 minut působit a následně se filtrují. Rozpuštění se opakuje ještě dvakrát, ale tentokrát s použitím 5 ml HCl a 5 ml  $H_2O_2$ . Dle potřeby lze stěny kádinky oplachovat destilovanou vodou.

Získaný filtrát se přelije do kádinky a nechá se odpařovat na topné desce, která má počáteční teplotu  $130^{\circ}C$ . Teplotu je možno zvyšovat, ale roztok se nesmí vařit. Roztok necháme pozvolna

odpařovat až do 5 ml zbytku, který se pak přelije do odměrné baňky. Původní kádinka s filtrátem se vypláchne HCl a doplní se její objem až po rysku 1 M HCl. Tímto způsobem získaný roztok je připraven pro další ředění a měření na ICP-MS.

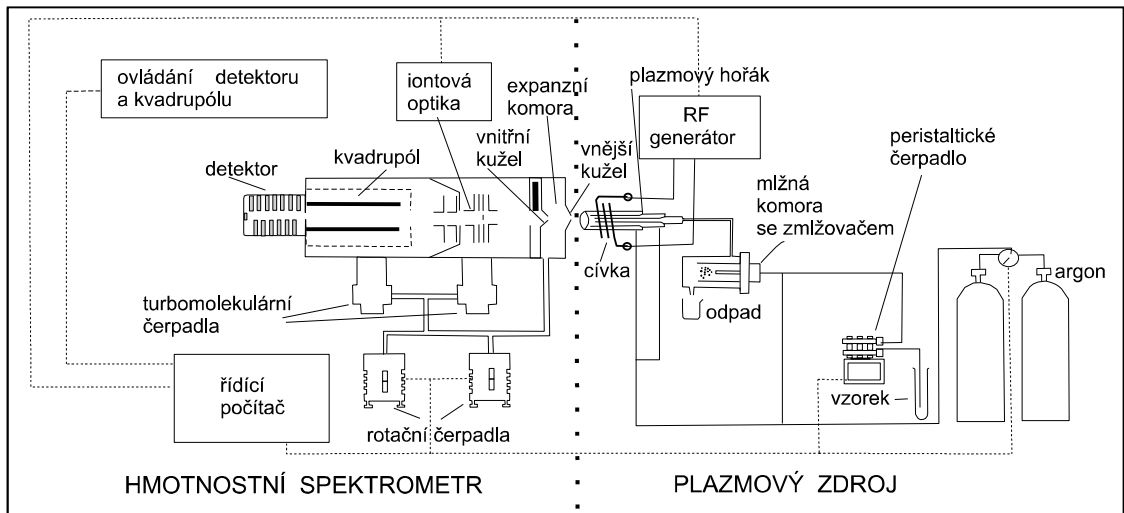
Složení vzorků, které byly takto připraveny, bylo měřeno metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Byl použit přístroj ICP-MS, X series 2, Thermoscientific. Jako referenční materiály byly použity NIST 2556 (Used Auto Catalyst Pelets, Nist USA), WMG-1 (Mineralized gabro, CCRMP Canada), MHD-1 (Ultramafic ore tailings PGE reference material, CCRMP Canada). Měření probíhalo shodně jak uvádí ve své publikaci Strnad a kol. (2008).

## 5.5. Princip ICP-MS

Základní součástí přístroje je plazmový zdroj a přechodnou část tvoří expanzní komora. Vlastní hmotnostní spektrometr je tvořen iontovou optikou, kvadrupólem a detektorem a jsou pomocí čerpadel zbavovány vzduchu, aby byl umožněn pohyb vznikajících iontů z plazmy do analyzátoru a aby částice vzduchu nenarušovaly vlastní stanovení.

Plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním generátorem, indukční cívkou, plazmovým hořákem, mlžnou komorou a zmlžovačem. V plazmovém hořáku vzniká díky radiofrekvenčnímu generátoru a indukční cívce v proudu argonu plazma. Pomocí argonu a zmlžovače vzniká v mlžné komoře z kapalného vzorku aerosol. Jeho jemná frakce se poté dostává do hořáku. Plazmový hořák je tvořen třemi koncentrickými křemennými trubicemi, mezi kterými proudí různými rychlostmi argon. Díky oscilacím v elektromagnetickém poli v prostředí argonu dochází ke kolizím jednotlivých částic, elektronů a iontů, které tvoří vlastní plazma. Plazmatem prochází aerosol vzorku a vzniká pára, následně atomy a ionty (Mihaljevič a kol., 2004).

Spojení mezi plazmatem a vlastním spektrometrem tvoří expanzní komora. Ta je od okolního prostředí oddělena dvěma děliči tlaku – kovové kužely vyrobené nejčastěji z Pt nebo Ni. Díky tlakovému gradientu vstupuje vytvořený paprsek ionizovaných částic přímo do spektrometru. Za expanzní komorou je umístěna iontová optika, která rozostřuje iontový svazek, aby obešel pohlcovač fotonů a poté ho opět zaostřuje a urychluje do kvadrupólového separátoru (kvadrupólu). Kvadrupól je tvořen čtyřmi kovovými (nejčastěji molybdenovými) tyčemi, které díky oscilaci svého elektromagnetického pole umožní pohyb iontu směrem k detektoru. Frekvence oscilací je konstantní a mění se pouze amplituda napětí na tyčích, které umožní průchod iontu v závislosti na jeho náboji a hmotnosti. Vakuovými pumpami jsou odstraněny ionty, které neprojdou kvadrupólem. Po průchodu kvadrupólem dopadají ionty na detektor a jejich signál je zesilován v elektronovém násobiči. Dopadem jednoho iontu zde vzniká kaskádový, který je zaznamenán jako výsledný signál a dále zpracováván (Mihaljevič a kol., 2004). Schéma hmotnostního spektrometru zobrazuje Obr. 7.

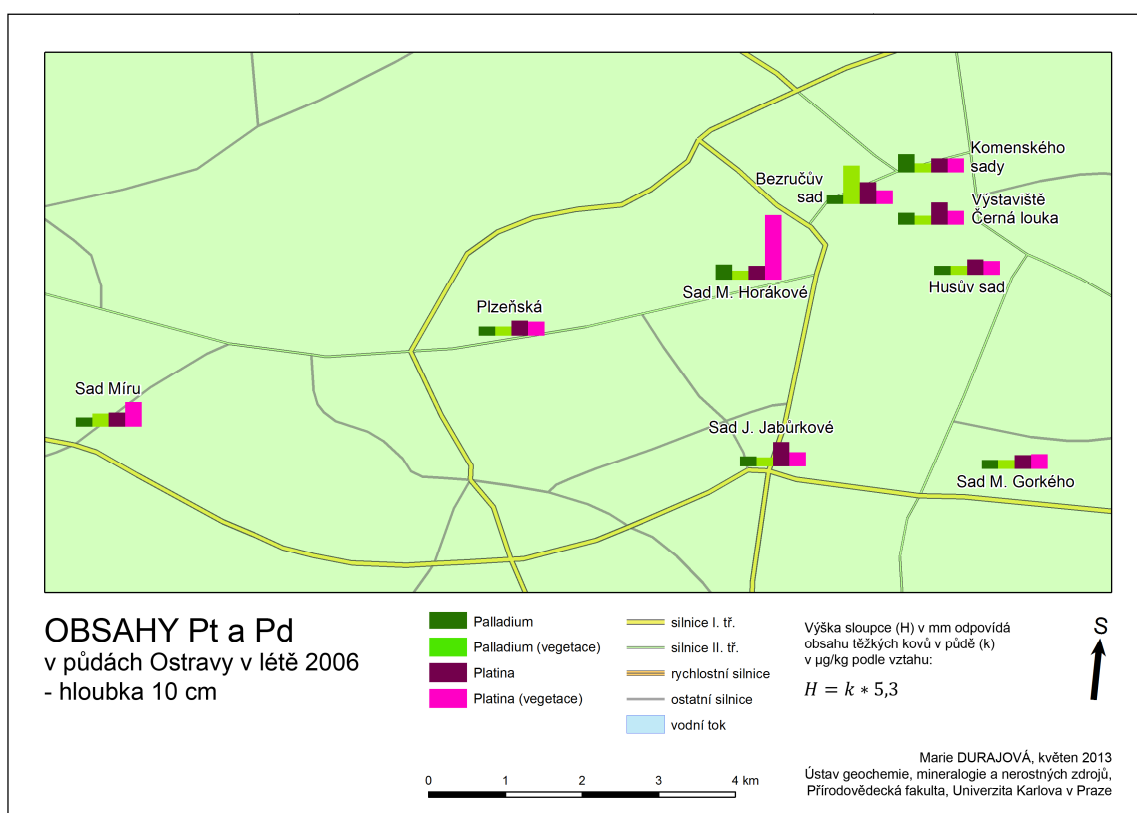


**Obr. 7. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (podle Mihaljevič a kol., 2004).**

## 6. Výsledky

### 6.1. Obsah PGE v půdách v Ostravě

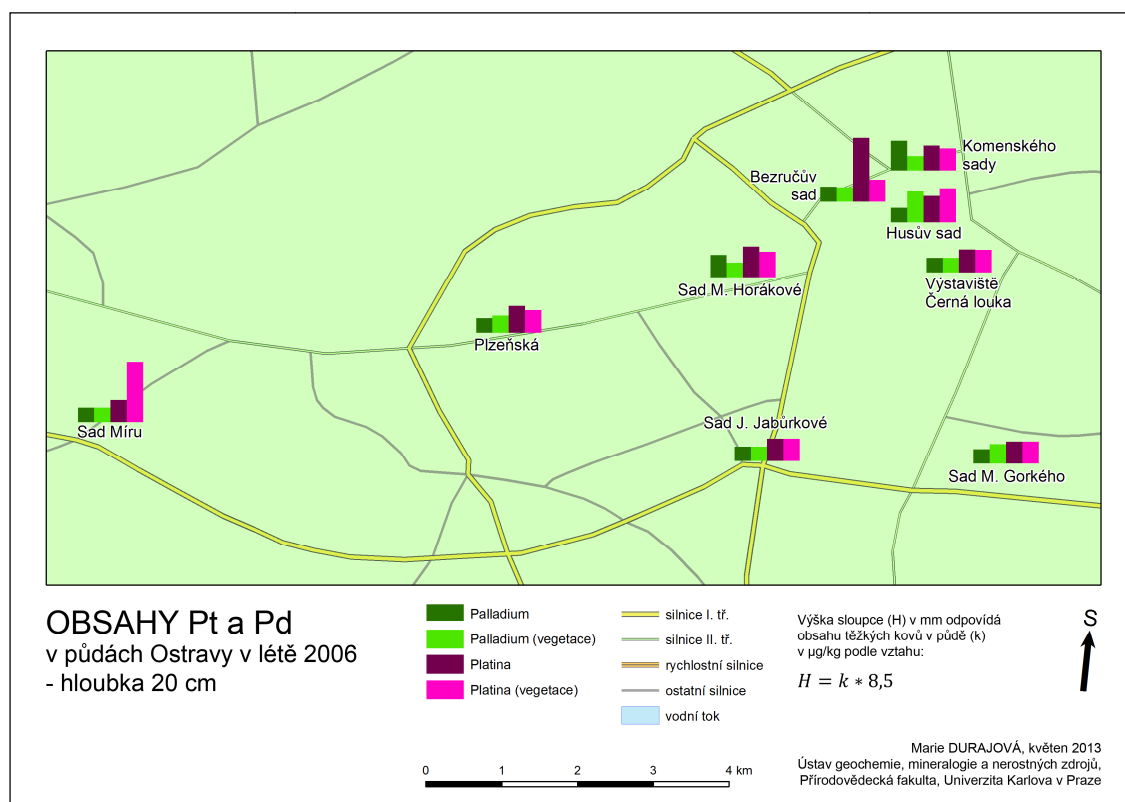
Koncentrace Pt a Pd v půdních vzorcích odebraných na volné ploše a pod korunami stromů v hloubce 0- 10 cm znázorňuje Obr. 8. Obsahy Pt a Pd jsou v této hloubce relativně vysoké. Nejvyšší koncentrace Pt na volné ploše byla naměřena v Sadu J. Jabůrkové (1,21  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) a pod korunami vegetace v Sadu M. Horákové (3,24  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Nejvyšší koncentrace Pd byla naměřena ve vzorku odebraném na volné ploše v Komenského sadech (0,91  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) a pod korunami vegetace v Bezručově sadu (1,93  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).



**Obr. 8. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

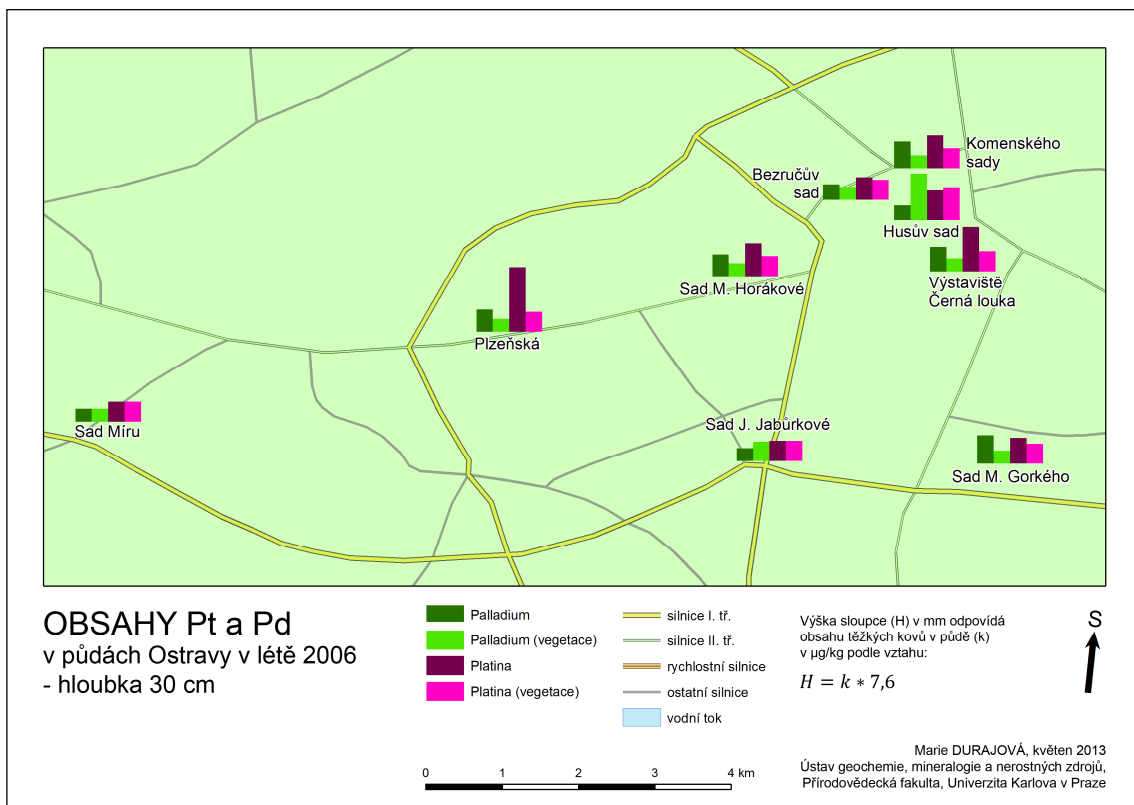
Průběh koncentrací Pt a Pd z půdních vzorků odebraných v hloubce 10 - 20 cm znázorňuje Obr. 9. Hodnoty koncentrací Pt na volné ploše jsou vyrovnané s koncentracemi Pd pohybujícími se mezi 0,45  $\mu\text{g}/\text{kg}$  – 0,94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Hodnoty Pt jsou kromě Bezručova sadu (koncentrace Pt dosahuje 2,02  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) v rozsahu hodnot 0,70  $\mu\text{g}/\text{kg}$  – 0,96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Pod korunami vegetace nepřesáhly koncentrace Pd 0,45  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a Pt 0,80  $\mu\text{g}/\text{kg}$  v lokalitách Sad J. Jabůrkové, Bezručův sad, Výstaviště Černá louka, Sad M. Horákové a Komenského sady. Husův sad, Plzeňská a Sad Míru dosáhli zvýšených

hodnot Pd a Pt právě v této hloubce oproti odběru v 0 - 10 cm. Pouze v Husově sadu je patrné zvyšování koncentrací obou těchto kovů v této hloubce a naopak v Sadu Míru se naměřené koncentrace snižují.



**Obr. 9. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na záznamných místech v Ostravě v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace**

V hloubce 20 - 30 cm na volné ploše nepřesáhly koncentrace hodnot Pt 0,70 µg/kg a Pd 0,45 µg/kg v lokalitách Sad J. Jabůrkové a Sad Míru. Naopak nejvyšší koncentrace Pt a Pd z celého hloubkového odběru byly naměřeny právě v této hloubce v odběrových místech Plzeňská (Pt: 0,78 µg/kg a Pd: 2,25 µg/kg), Sad M. Gorkého (Pt: 0,99 µg/kg a Pd: 0,90 µg/kg), Výstaviště Černá louka (Pt: 0,85 µg/kg a Pd: 1,53 µg/kg) a Komenského sady (Pt: 0,94 µg/kg a Pd: 1,15 µg/kg). Téměř ve všech odběrových lokalitách, s výjimkou Husův sad a Sad J. Jabůrkové, nepřesáhly koncentrace Pt pod korunami vegetace hodnot 0,70 µg/kg a Pd 0,45 µg/kg (Obr. 10).

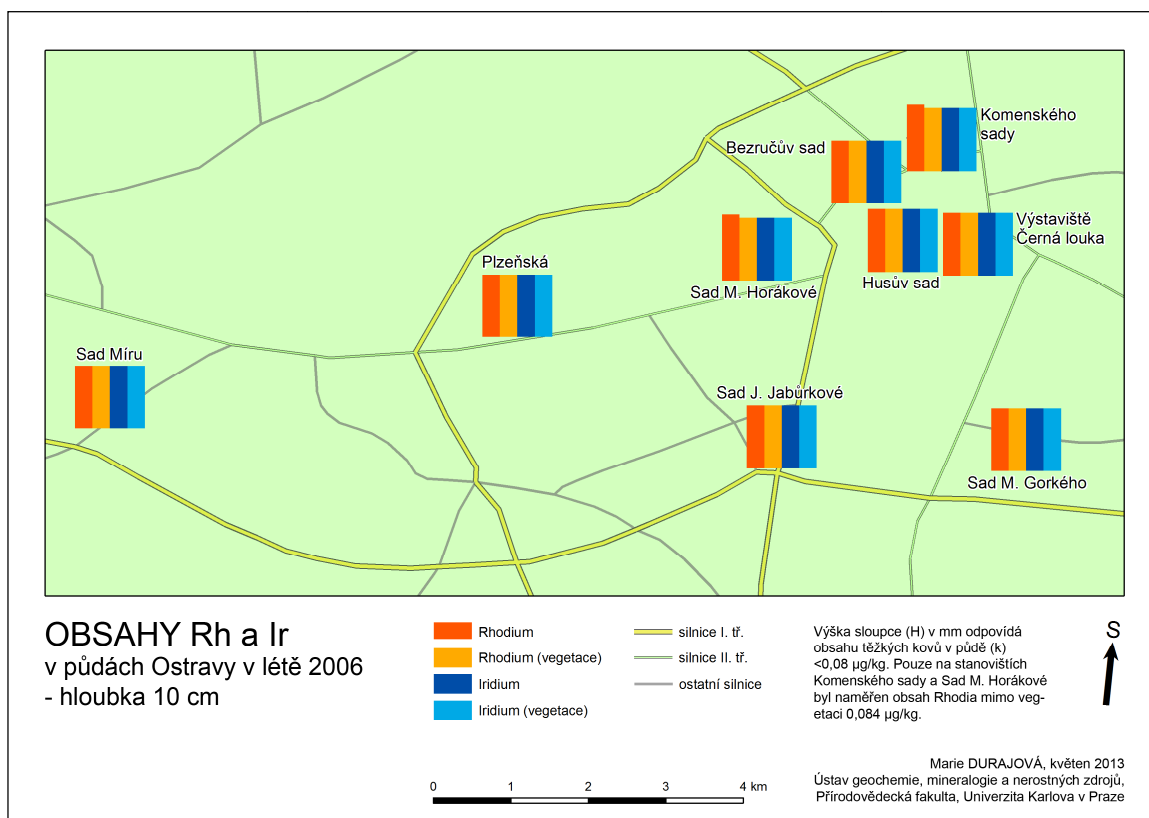


**Obr. 10. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

Koncentrace Rh a Ir odebrané v hloubkách 0 - 10 cm, 10 - 20 cm a 20 - 30 cm v půdě na volné ploše a pod korunami vegetace znázorňuje Obr. 11. Koncentrace obou prvků byly totiž v této hloubce odběru nízké a jejich hodnota nepřekročila mez 0,80 µg/kg. Proto jsme zvolili jeden obrázek pro prezentaci všech odběrů.

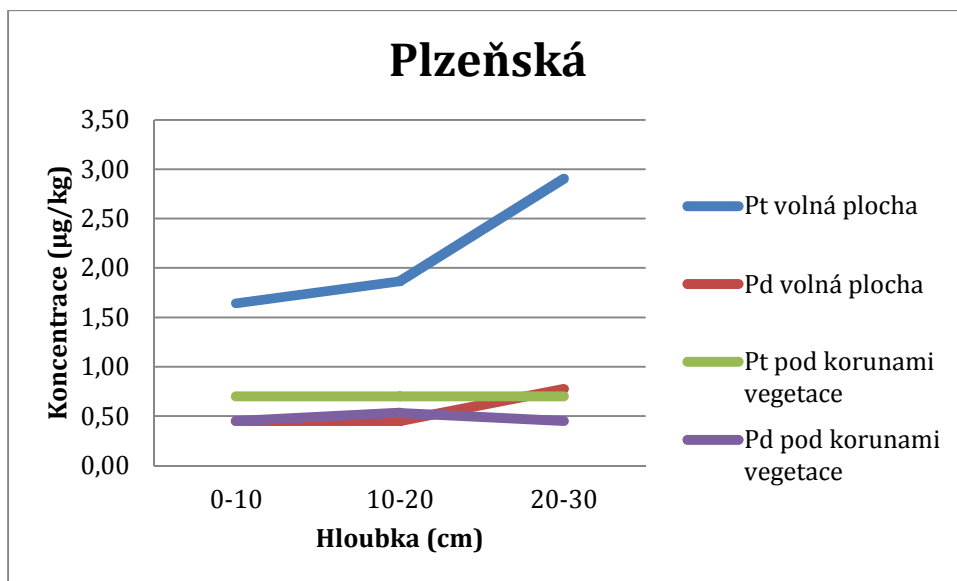
Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.



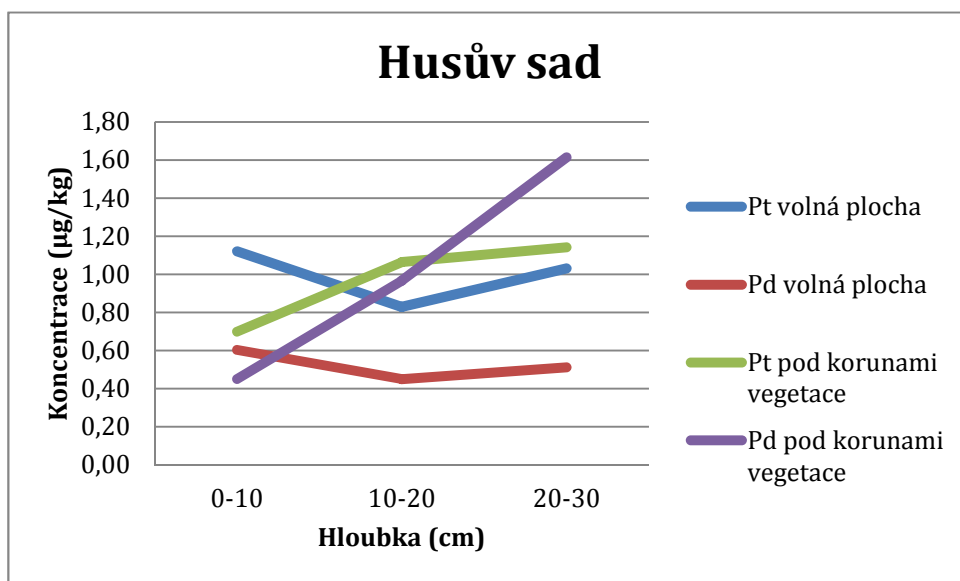


**Obr. 11. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm (10 – 20 cm a 20 – 30 cm) na volné ploše a pod korunami vegetace.**

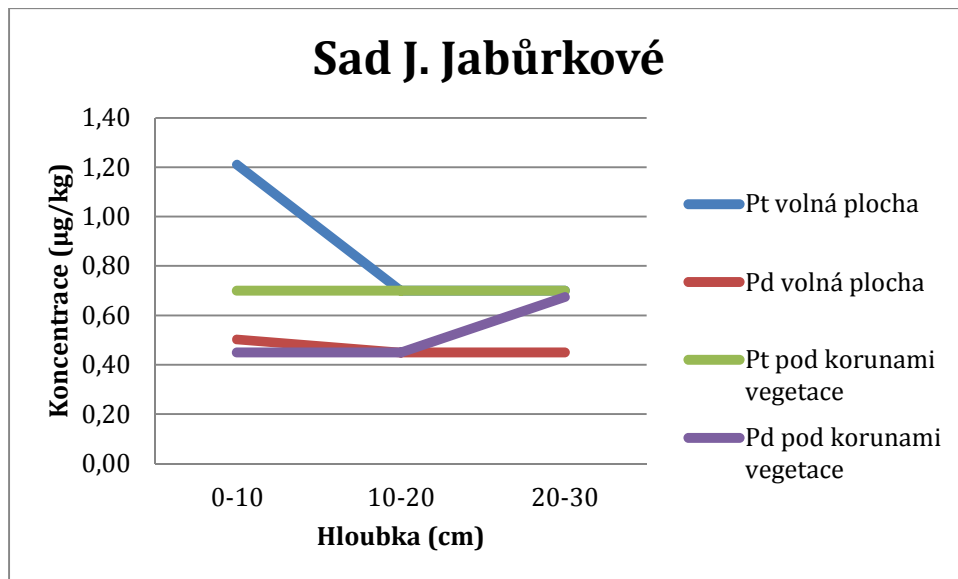
Následující obrázky znázorňují jak se mění hodnoty naměřených koncentrací v rámci půdního profilu 0-30 cm.



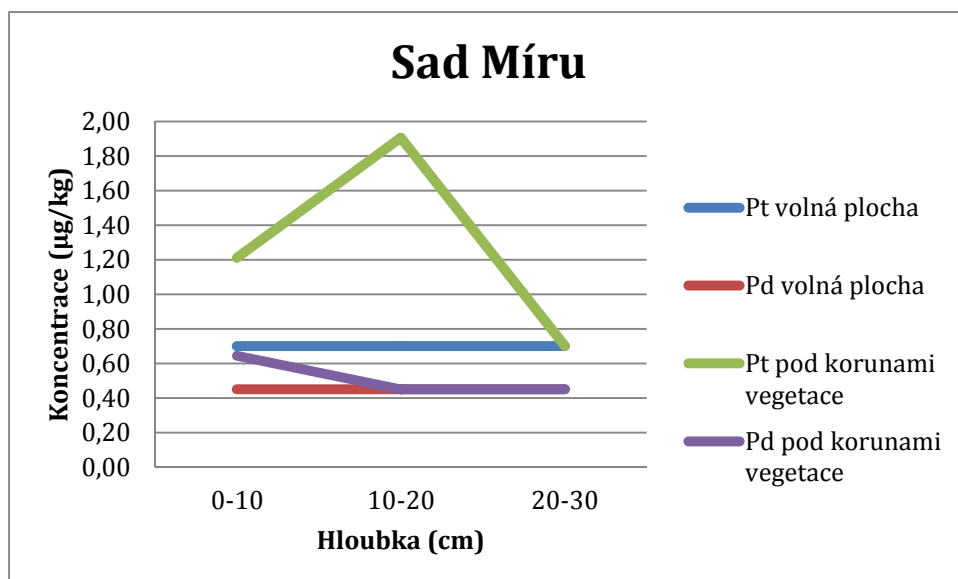
Obr. 12. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v lokalitě Plzeňská.



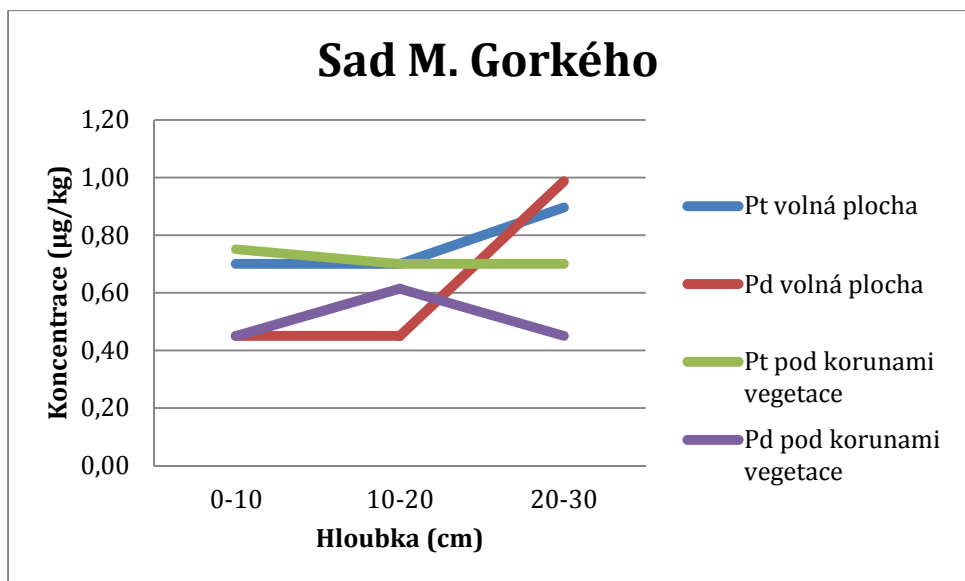
Obr. 13. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Husově sadu.



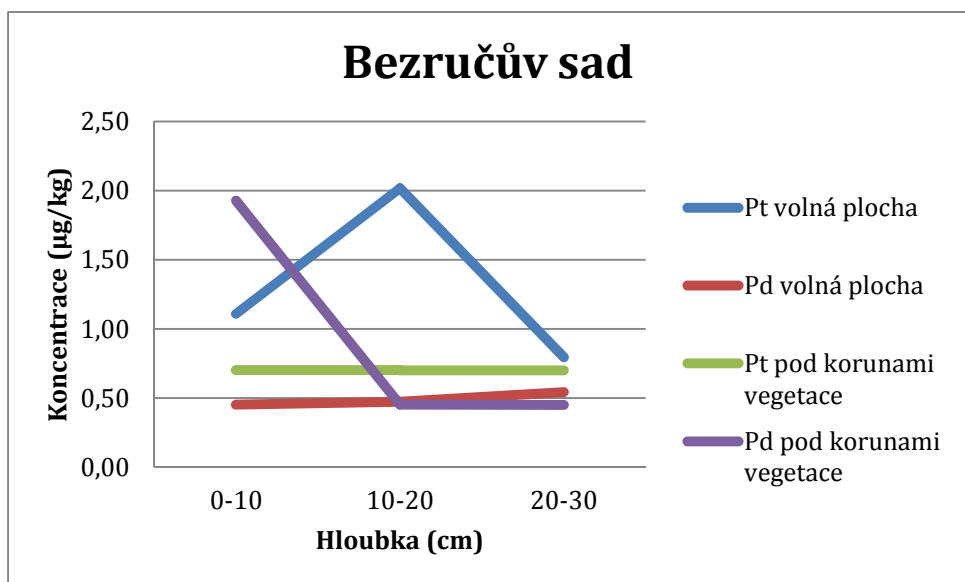
Obr. 14. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Sadu J. Jabůrkové.



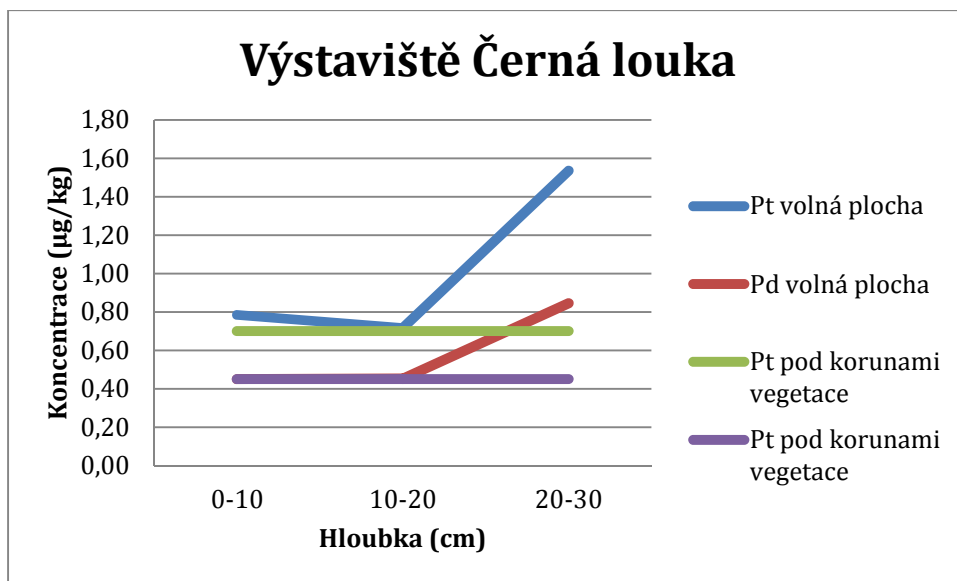
Obr. 15. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Sadu Míru.



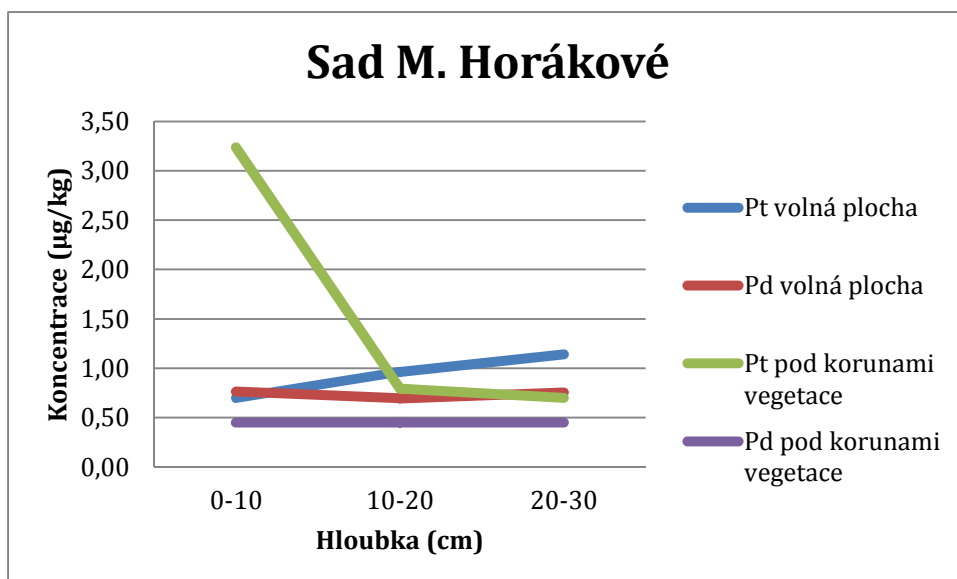
Obr. 16. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Sadu M. Gorkého.



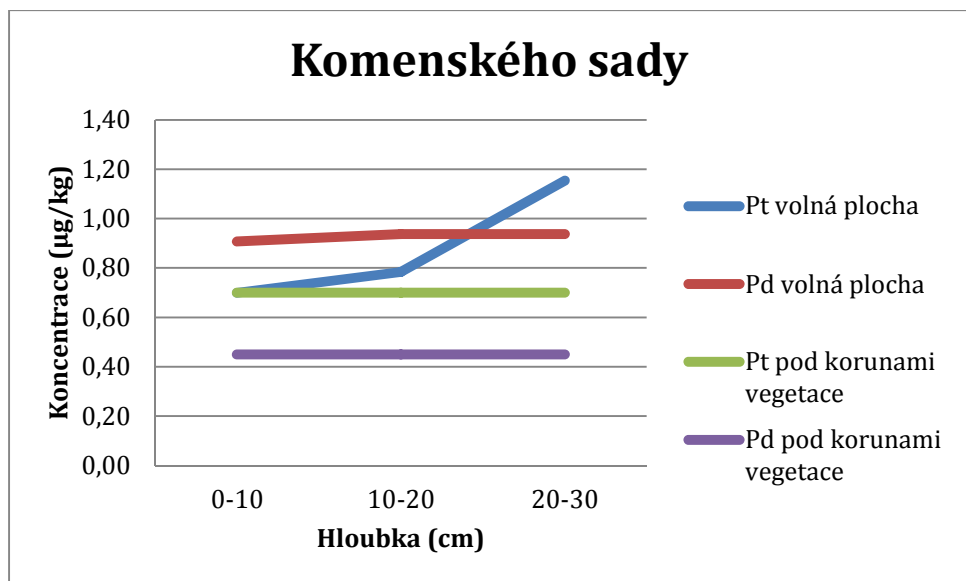
Obr. 17. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Bezručův sadu.



Obr. 18. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce na Výstavišti Černá louka.

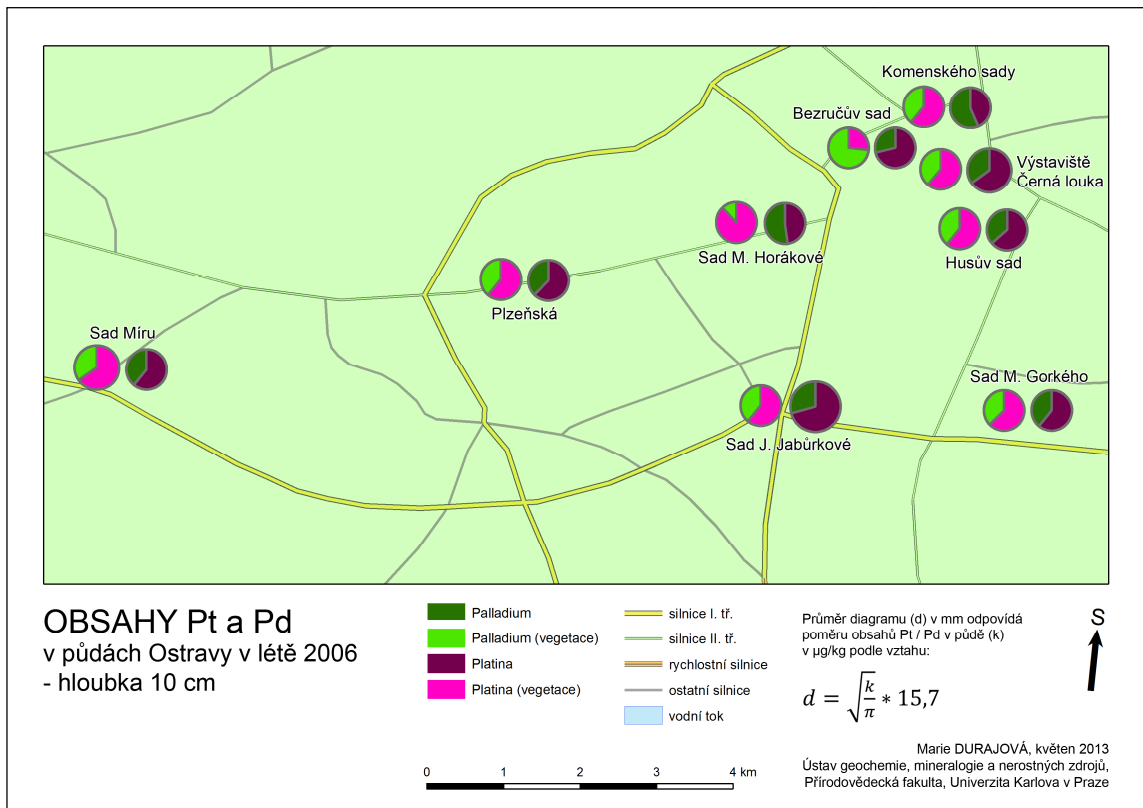


Obr. 19. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Sadu M. Horákové.



**Obr. 20. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Komenského sadech.**

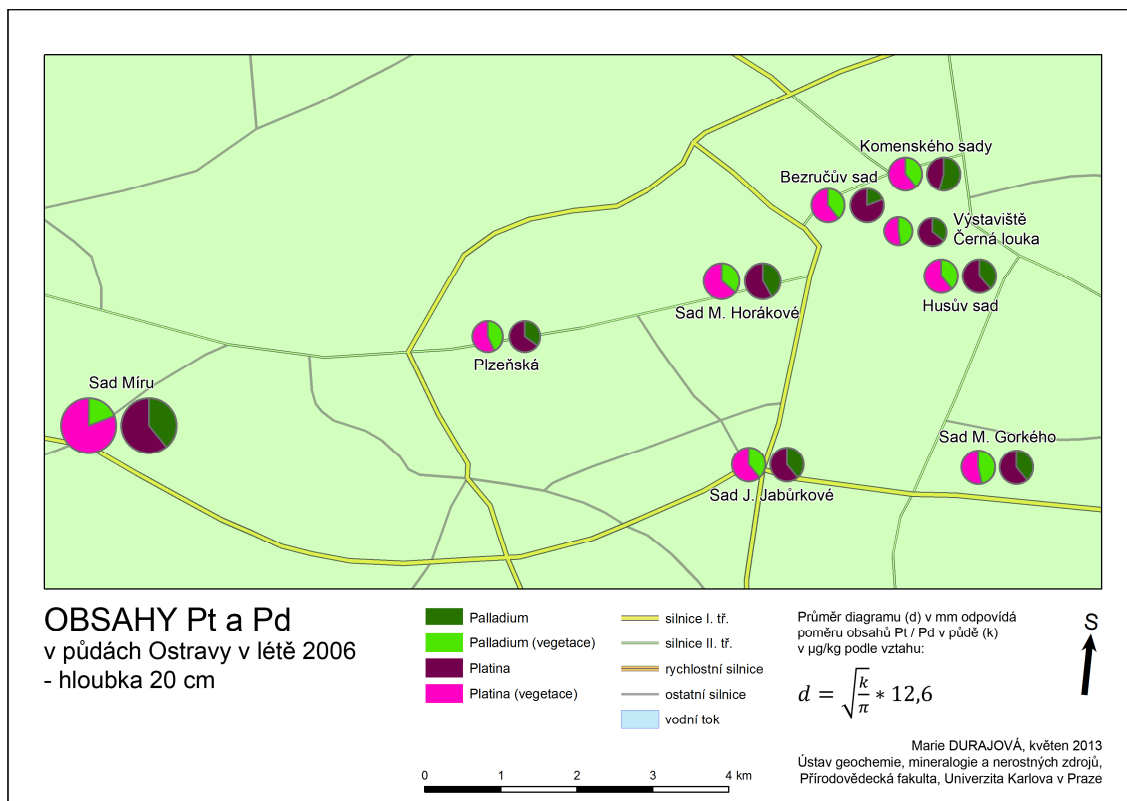
Pro hloubku 0 - 10 cm jsme rovněž vytvořili mapu (Obr. 21) poměru kovů Pt/Pd, která ukazuje poměrnou část daného kovu označenou v kruhu a průměr kruhu znázorňuje velikost poměru těchto dvou kovů. Nejvyšší hodnota poměru Pt/Pd na volné ploše byla vypočítána v Bezručově sadu 2,46 a poměrná část Pt je 1,11 µg/kg a Pd 0,45 µg/kg. Pod korunami vegetace činí nejvyšší hodnota 7,19 a byla vypočítána z koncentrace Pt 3,24 µg/kg a Pd 0,45 µg/kg v Sadu M. Horákové.



**Obr. 21. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

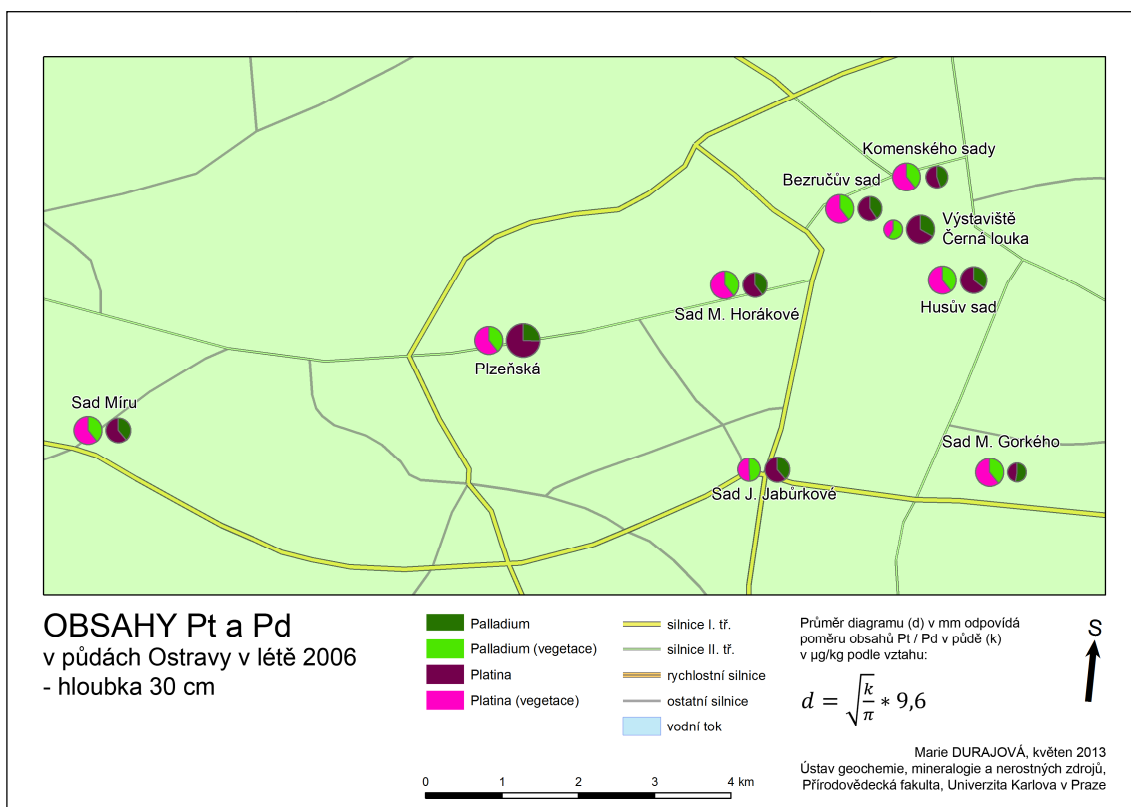
U lokalit Husův sad, Plzeňská, Výstaviště Černá louka, Komenského sady a Sad M . Horákové, kde poměry Pt/Pd vychází z koncentrací Pt a Pd odebraných na volné ploše, můžeme vidět, že v nejhlubším odběrovém místě (30 cm) vysoce vzroste Pt/Pd. V Bezručově sadu je hodnota Pt/Pd v hloubce 0 - 10 cm rovna 2,46, v hloubce 10 - 20 cm (Obr. 22) vzrostla skoro o jedenkrát větší hodnotu na 4,27 a v hloubce 20 - 30 cm (Obr. 23) je už hodnota nižší než v hloubce 0 - 10 cm, tedy 1,46.

Stoupající trend hodnot poměru Pt/Pd u vzorků odebraných pod korunami stromů směrem do hloubky je pouze v Bezručově sadu. V Sadu Míru poměr Pt/Pd naopak ukazuje jednou tak větší hodnotu v hloubce 10 - 20 cm, která činí 4,23. V lokalitě Plzeňská jsou poměry Pt/Pd v hloubce 0 - 10 cm a 20 - 30 cm rovny 1,56 a v hloubce 10 - 20 cm dochází k mírnému poklesu na 1,31.



**Obr. 22. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

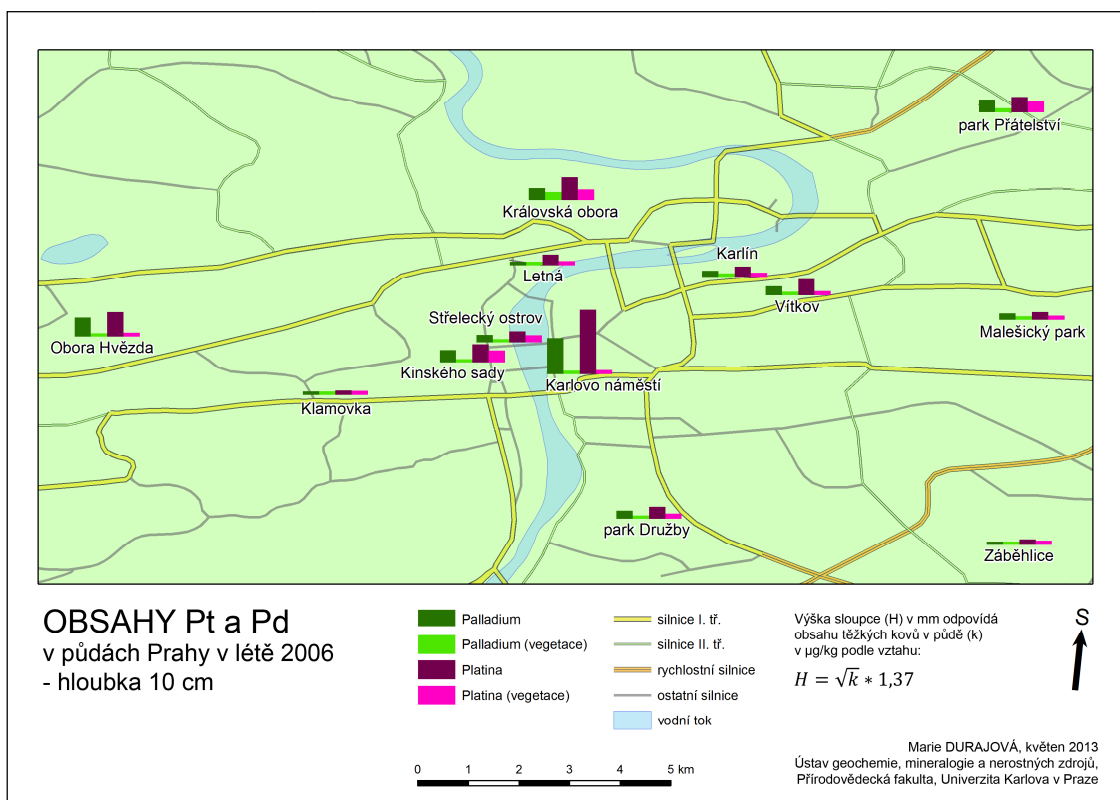




**Obr. 23. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na zázorněných místech v Ostravě v hloubce 0 -10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

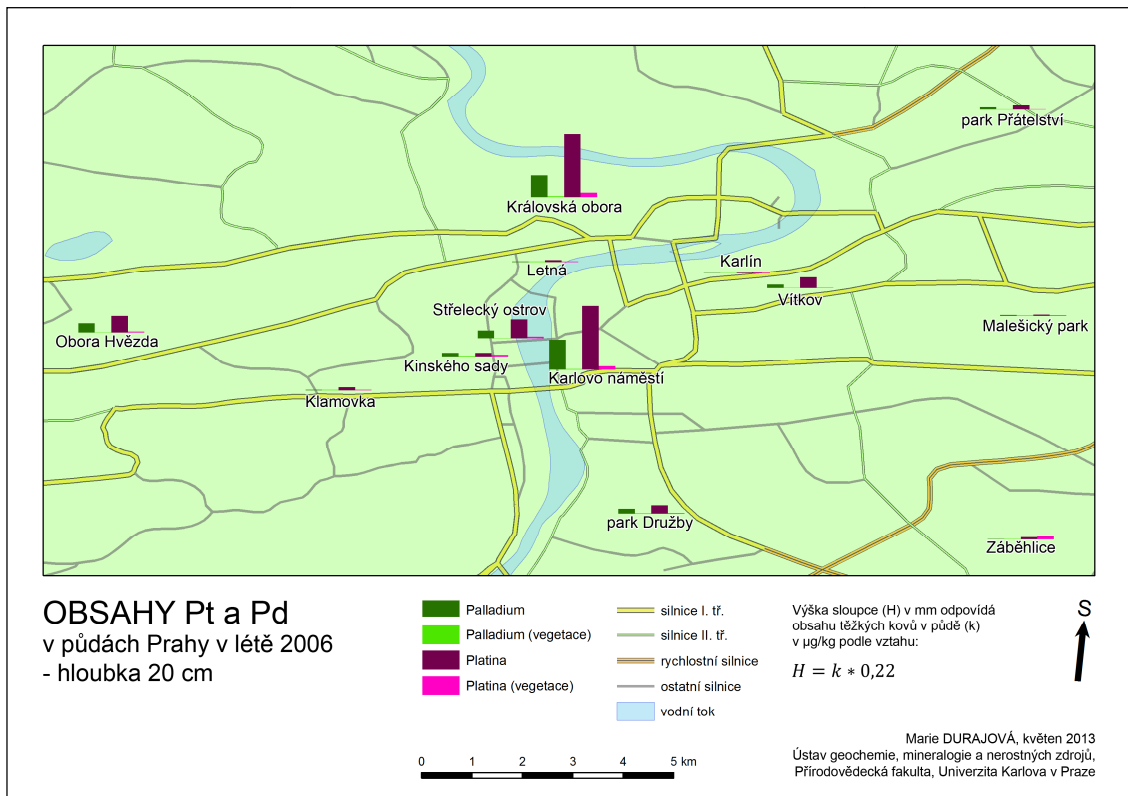
## 6.2. Obsahy PGE v půdách v Praze

Koncentrace Pt a Pd v půdních vzorcích odebraných na volné ploše a pod korunami vegetace v hloubce 0 - 10 cm znázorňuje Obr. 24. Na obrázku je patrné, že koncentrace Pt ve vzorcích odebraných na volné ploše v různých lokalitách značně kolísají. Nejvyšší koncentrace byla naměřena na Karlově náměstí, kde její hodnota činí 159,50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Hodnota Pd je zde rovněž nejvyšší a činí 49,79  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Pod korunami vegetace byla naměřená hodnota Pt v půdním vzorku nejvyšší v Kinského sadech (5,64  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) a koncentrace Pd byla nejvyšší v Královské oboře (2,51  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).



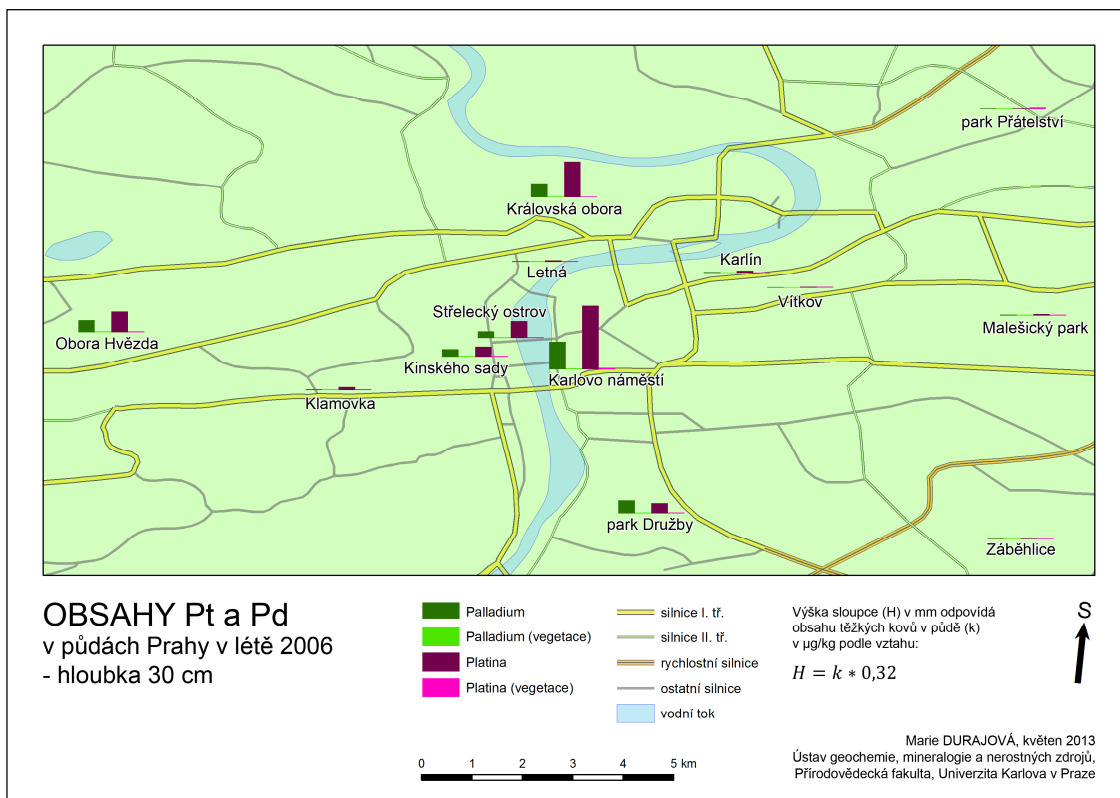
**Obr. 24. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

Odběry provedené v hloubce 10 - 20 cm znázorňuje Obr. 25. Na volné ploše byla naměřena nejnižší koncentrace Pd (0,45 µg/kg) v Záběhlicích, Karlíně a na Letné a naopak nejvyšší na Karlově náměstí (36,57 µg/kg). Nejnižší koncentrace Pt byla v lokalitě Malešický park (1,60 µg/kg) a nejvyšší byla stejně jako u Pd na Karlově náměstí (77,77 µg/kg). V lokalitách Královská obora, Střelecký ostrov, Vítkov a Klamovka byly v této hloubce naměřeny větší koncentrace Pt i Pd než v hloubce 0 - 10 cm. Pod korunami vegetace byly koncentrace nižší než na volné ploše. V lokalitě Královská obora byly naměřeny největší koncentrace Pt (5,64 µg/kg) i Pd (1,26 µg/kg). Koncentrace Pd v ostatních lokalitách nepřesáhly hodnotu 0,45 µg/kg. V Záběhlicích a na Karlově náměstí byly naměřeny ještě zvýšené hodnoty přesahující 3 µg/kg Pt obsažené ve vzorku.



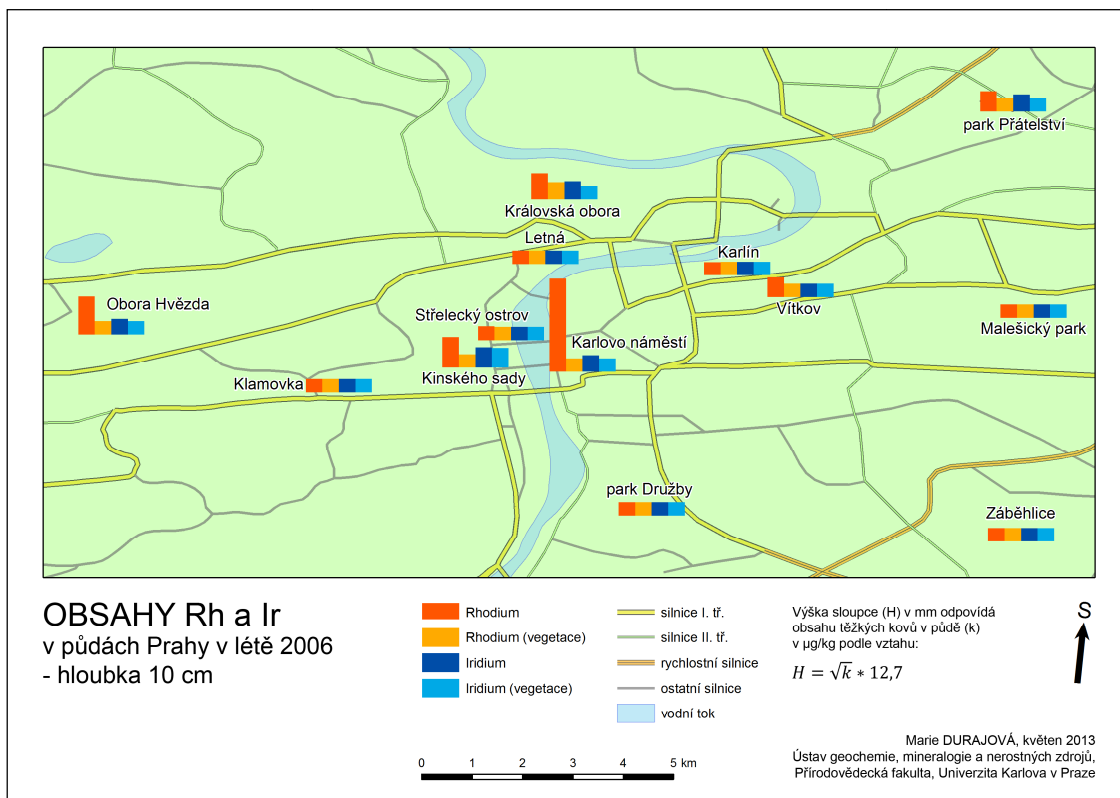
**Obr. 25. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

Obr. 26 zobrazuje naměřené koncentrace Pt a Pd v hloubce 20 - 30 cm. Nejvyšší koncentrace na volné ploše byly naměřeny na Karlově náměstí (Pt: 54,47 µg/kg; Pd: 23,51 µg/kg). Nejvyšší koncentrace Pd z celého odběrového profilu byla naměřena právě v této hloubce v parku Družby (11,10 µg/kg) a v Kinského sadech mají koncentrace Pt i Pd větší hodnoty než hloubce 10 - 20 cm, dochází tady k nárůstu. Pod korunami vegetace nejsou hodnoty koncentrací Pd větší než 0,45 µg/kg a koncentrace Pt kromě Karlova náměstí (1,29 µg/kg), parku Přátelství (1,34 µg/kg) a Vítkova (1,02 µg/kg) nedosahují hodnot větších než 0,65 µg/kg.



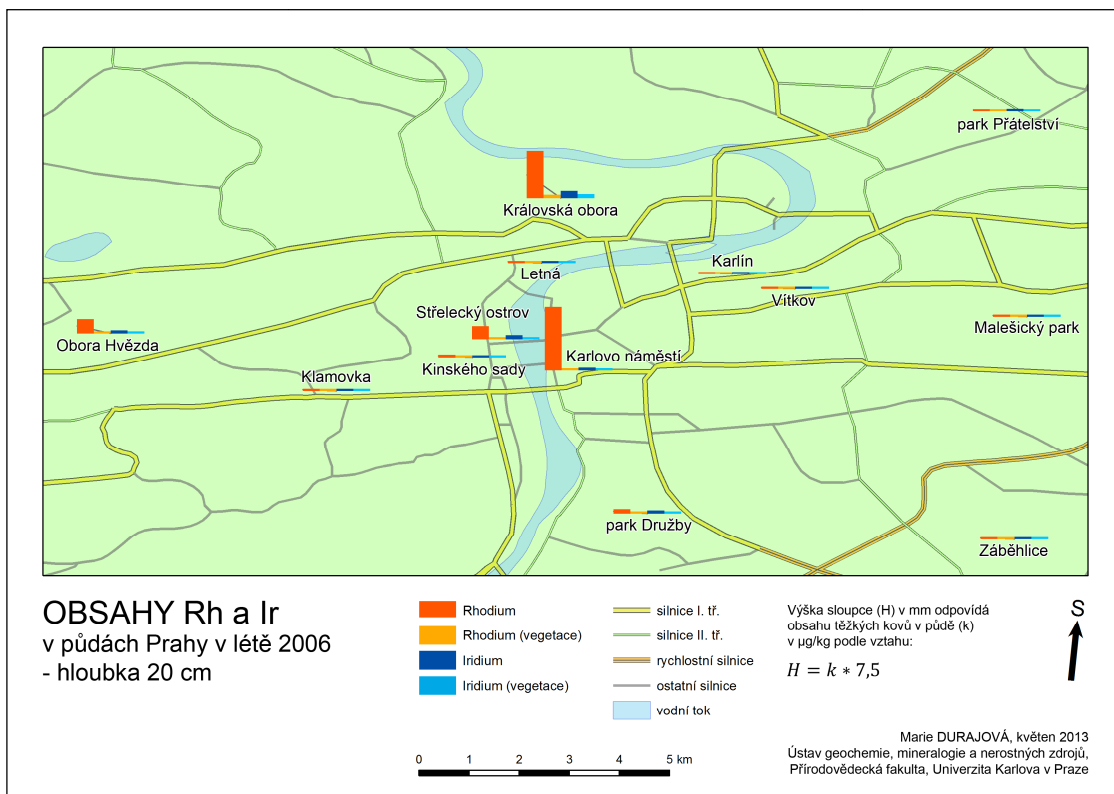
**Obr. 26. Naměřené koncentrace Pt a Pd v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

Koncentrace Rh v půdním vzorku odebraném v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše byla nejvyšší na Karlově náměstí (3,86 µg/kg) a nejvyšší koncentrace Ir byla naměřena v Kinského sadech (0,19 µg/kg). V ostatních lokalitách byly koncentrace těchto kovů nízké. Pod korunami vegetace byla naměřena nejvyšší naměřená koncentrace Rh v Královské oboře (0,14 µg/kg) a koncentrace Ir nepřesáhly hodnotu 0,80 µg/kg. Výsledné naměřené koncentrace jsou znázorněny na Obr. 27.



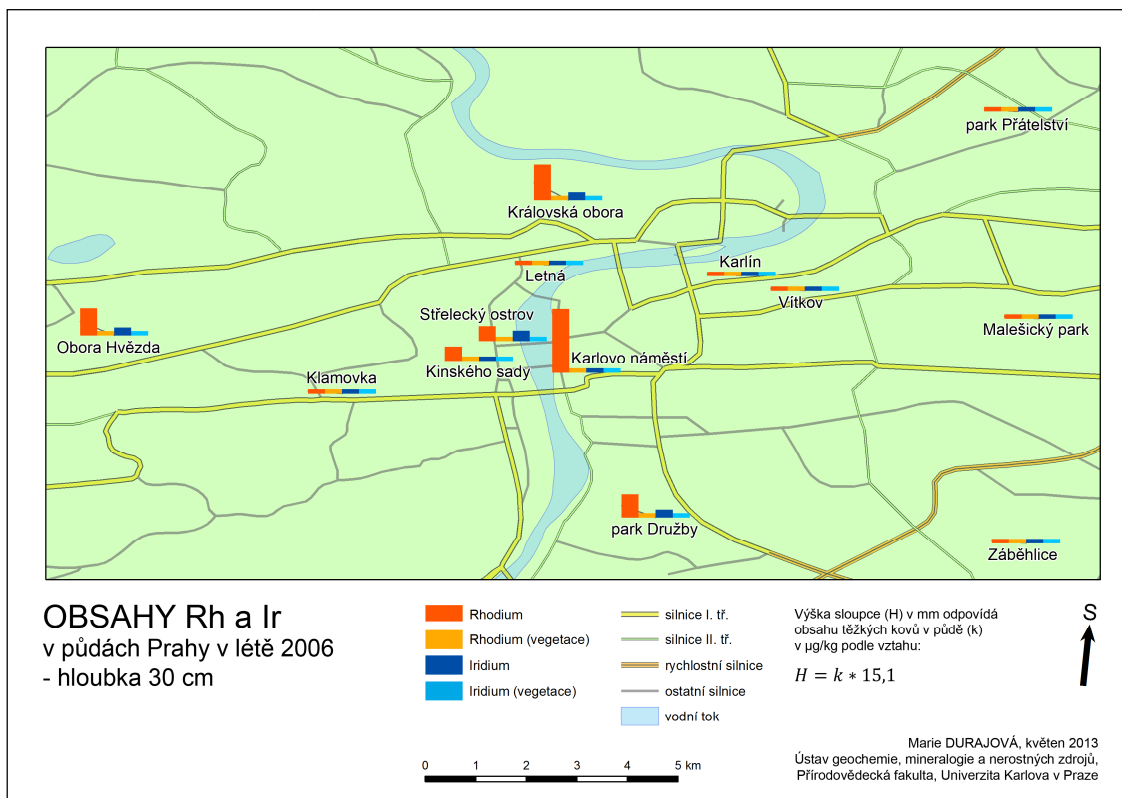
**Obr. 27. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

Nejvyšší koncentrace Rh byla naměřena na Karlově náměstí 2,36 µg/kg a Ir v Královské oboře 0,28 µg/kg. Pod korunami vegetace nepřesáhly naměřené koncentrace hodnoty 0,08 µg/kg kromě lokality Královská obora, kde byla hodnota Rh 0,13 µg/kg a Ir 0,15 µg/kg. Naměřené koncentrace znázorňuje Obr. 28.



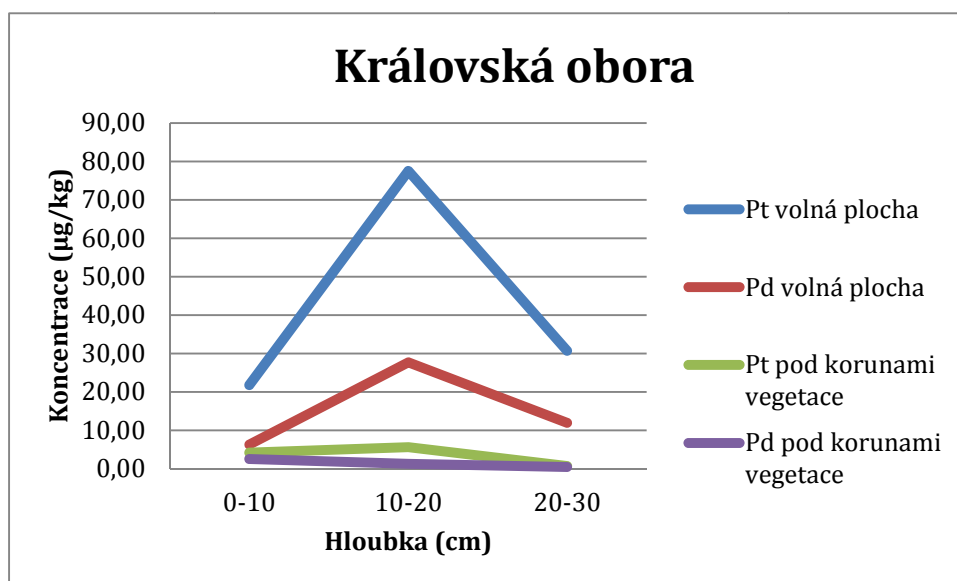
**Obr. 28. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

V hloubce 20 - 30 cm byla nejvyšší naměřená hodnota koncentrace Rh na volné ploše na Karlově náměstí (1,15 µg/kg) a Ir na Střeleckém ostrově (0,19 µg/kg). Pod korunami vegetace nepřesáhli koncentrace Rh a Ir nejnižší měřitelnou hodnotu 0,08 µg/kg. Hodnoty naměřených koncentrací obrazuje Obr. 29.

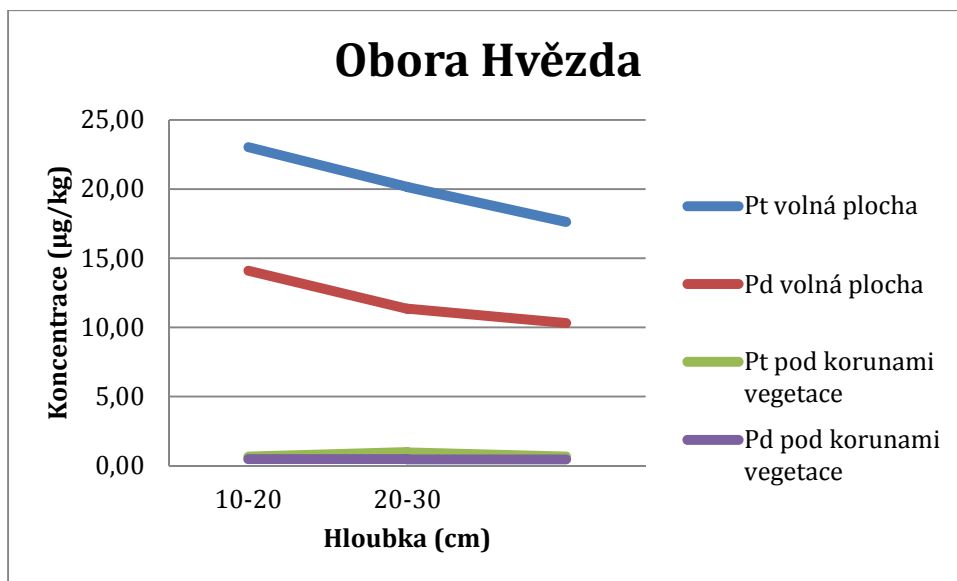


**Obr. 29. Naměřená koncentrace Rh a Ir v půdě odebrané na znázorněných místech v Praze v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

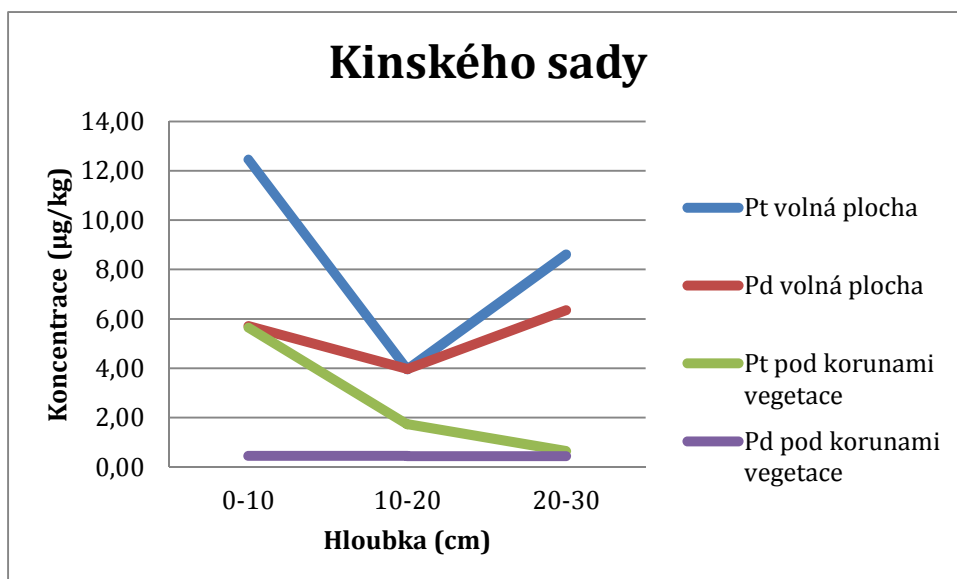
Následující obrázky znázorňují konkrétní velikost koncentrací Pt a Pd odebraných v půdách parků na volné ploše a pod korunami vegetace.



**Obr. 30. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce v Královské oboře.**

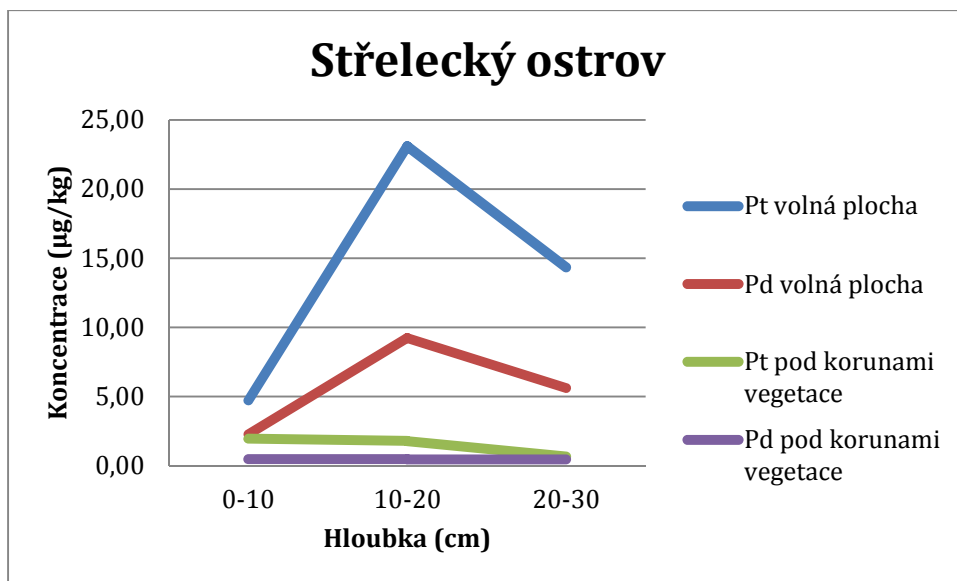


Obr. 31. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Oboře Hvězda.

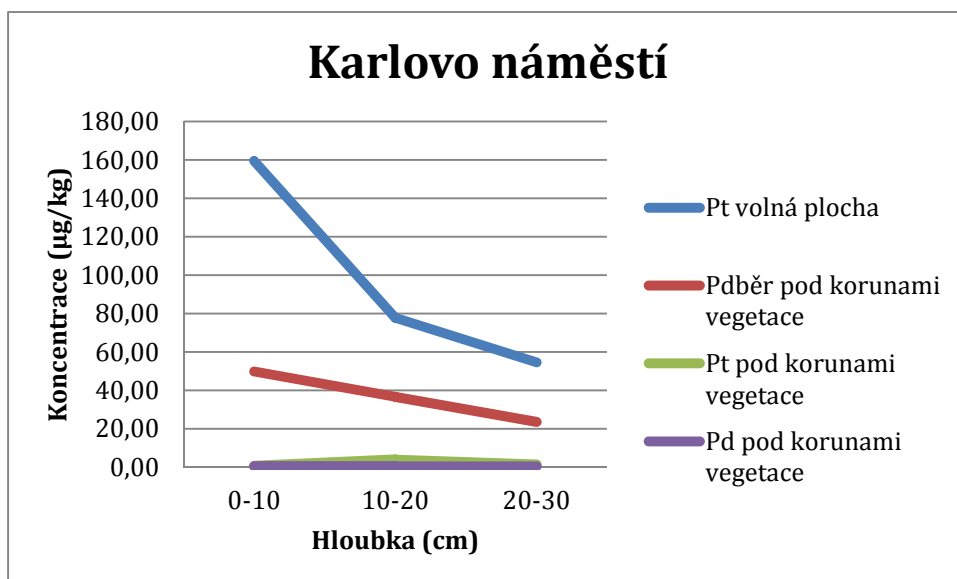


Obr. 32. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Kinského sadech.

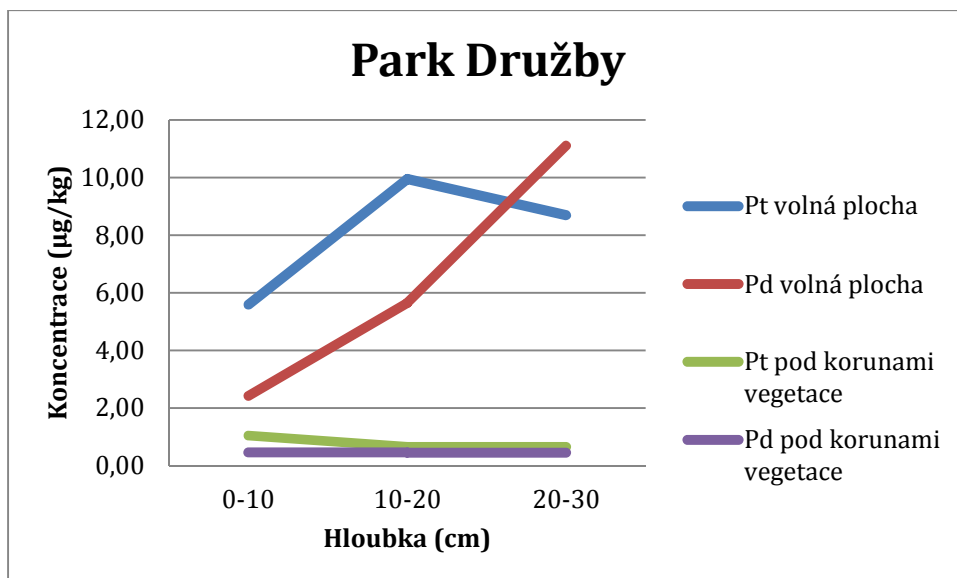




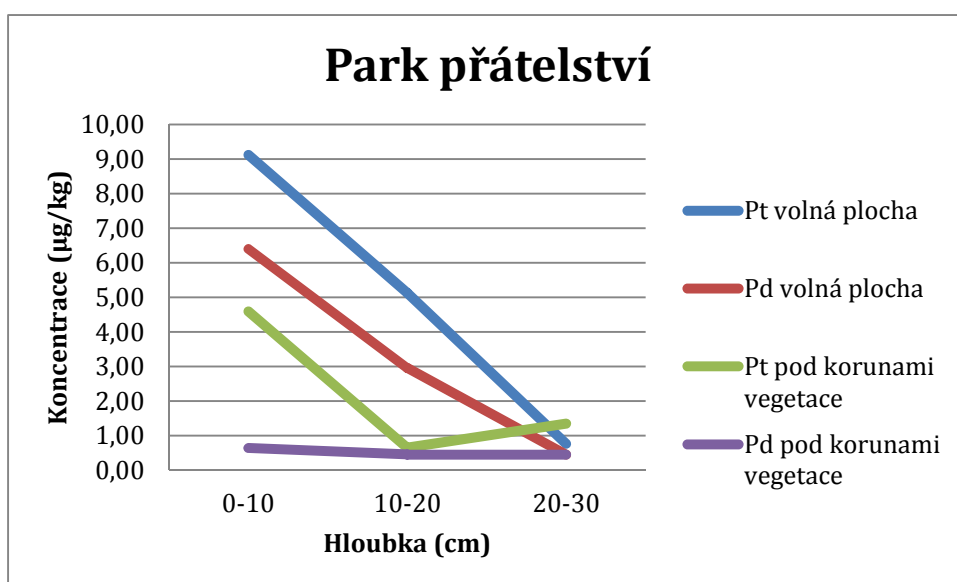
Obr. 33. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce na Střeleckém ostrově.



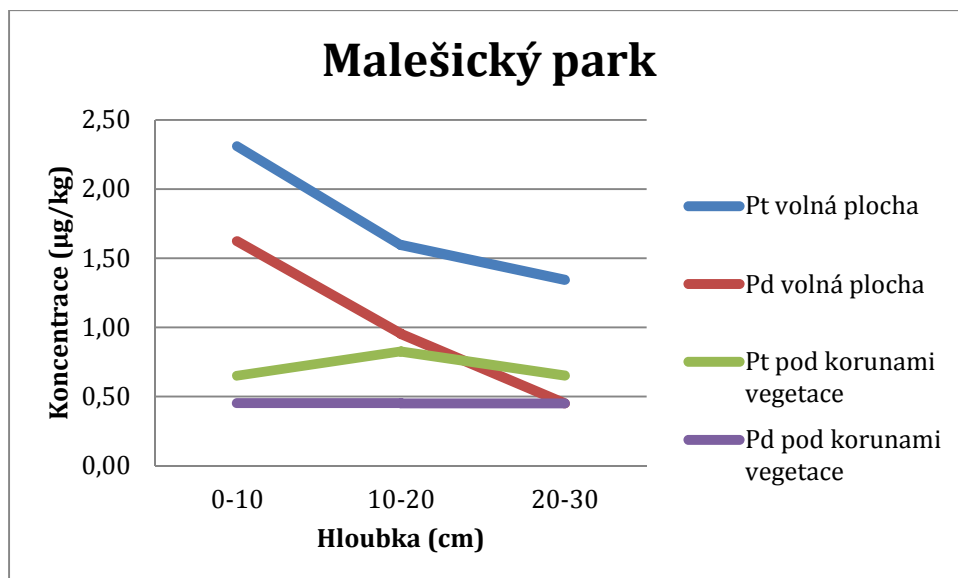
Obr. 34. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hloubce na Karlově náměstí.



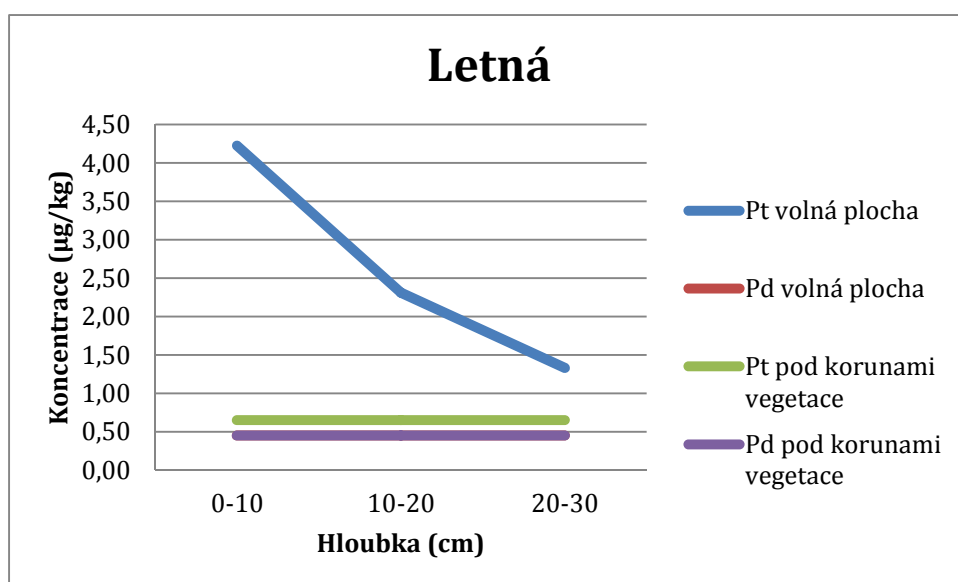
Obr. 35. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Parku Družby.



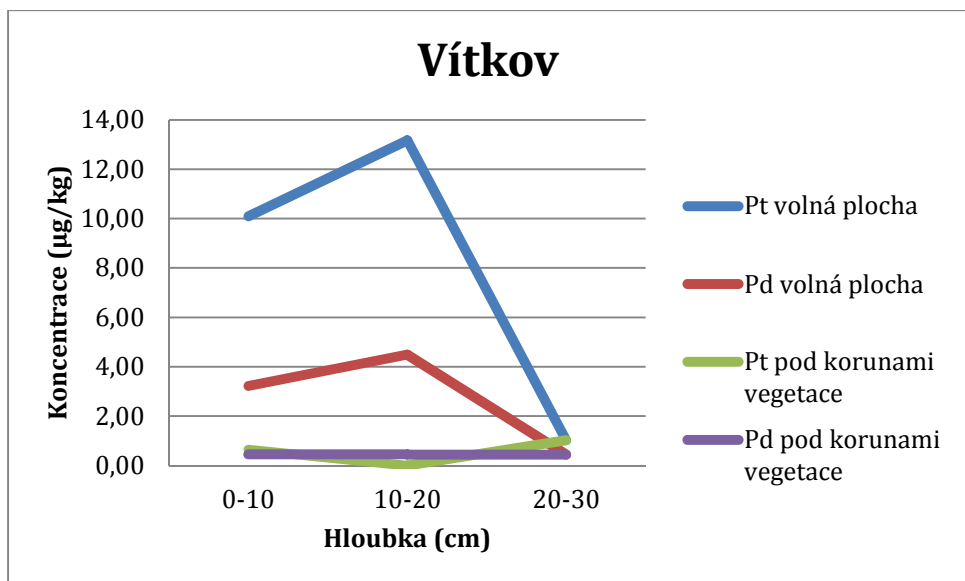
Obr. 36. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Parku přátelství.



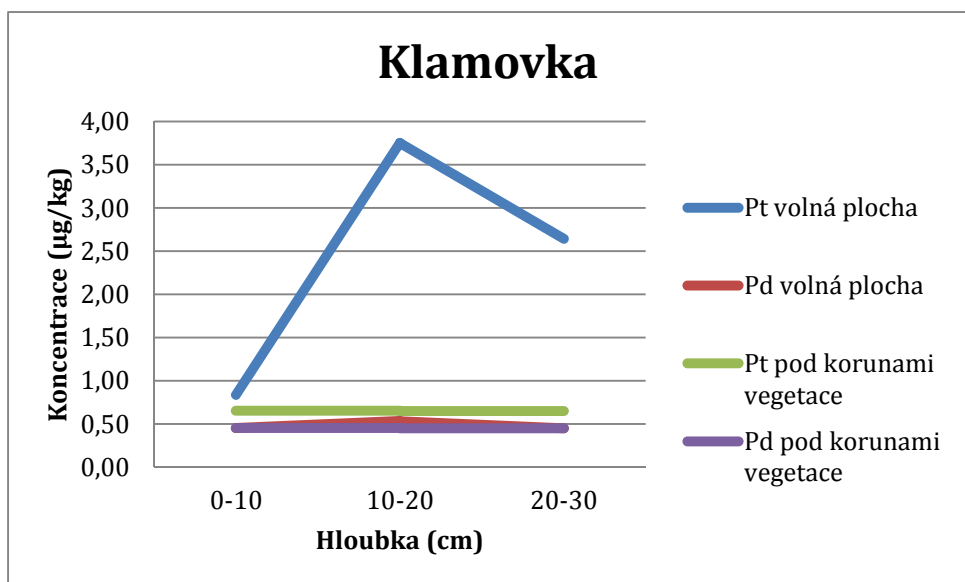
Obr. 37. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Malešickém parku.



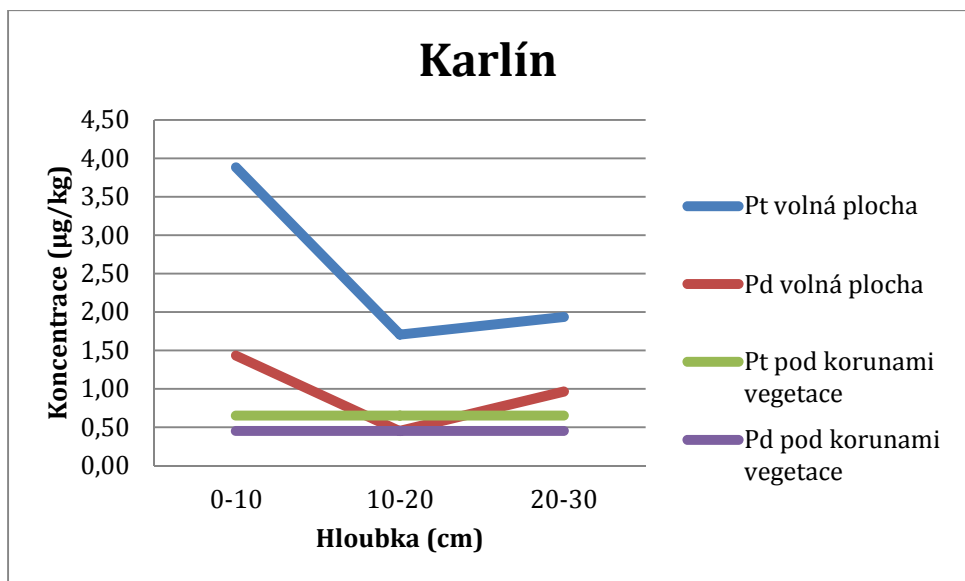
Obr. 38. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce na Letné.



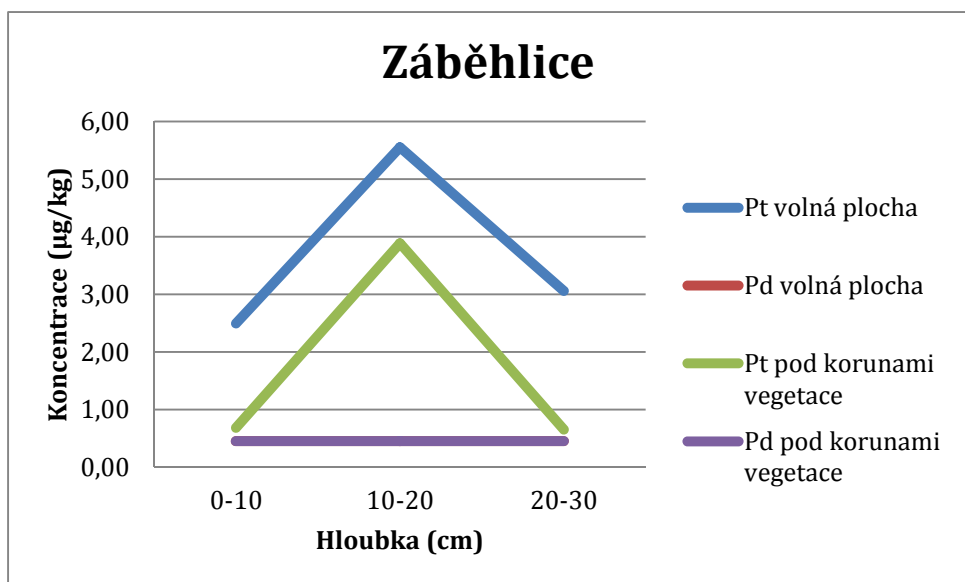
Obr. 39. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v lokalitě Vítkov.



Obr. 40. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce na lokalitě Klamovka.

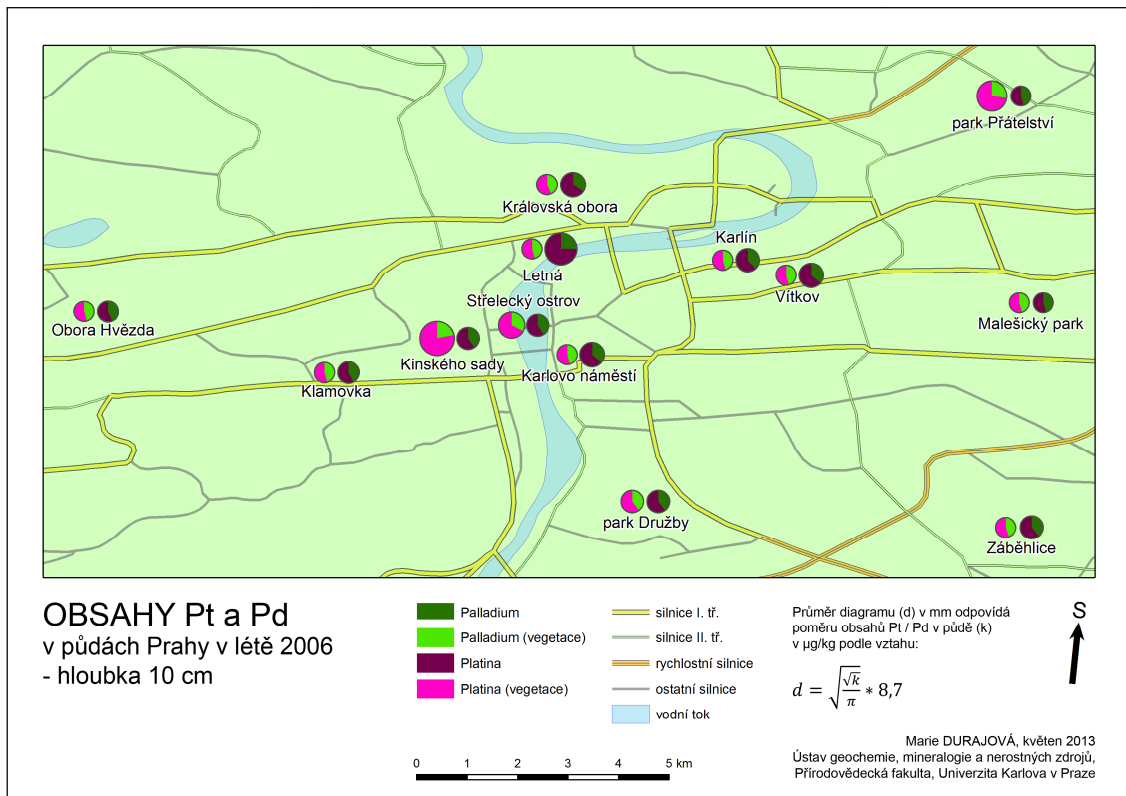


**Obr. 41. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v lokalitě Karlín.**

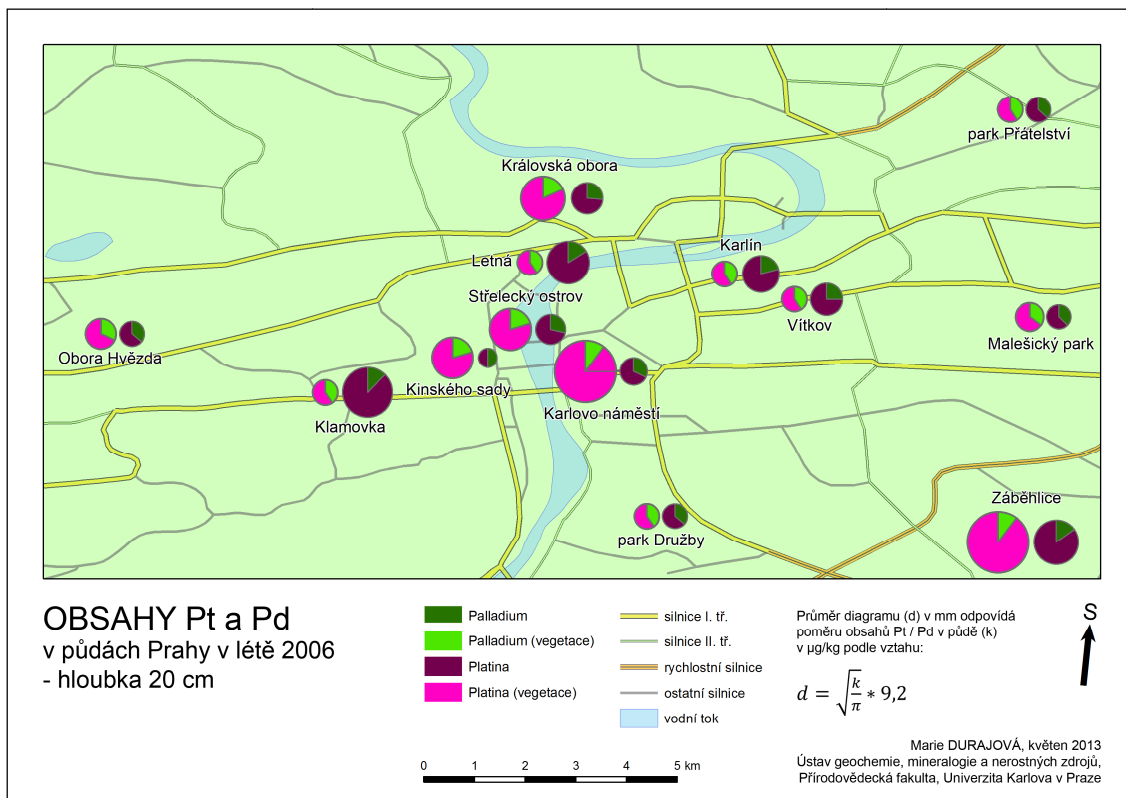


**Obr. 42. Koncentrace Pt a Pd na volné ploše a pod korunami vegetace v závislosti na hĺoubce v Záběhlicích.**

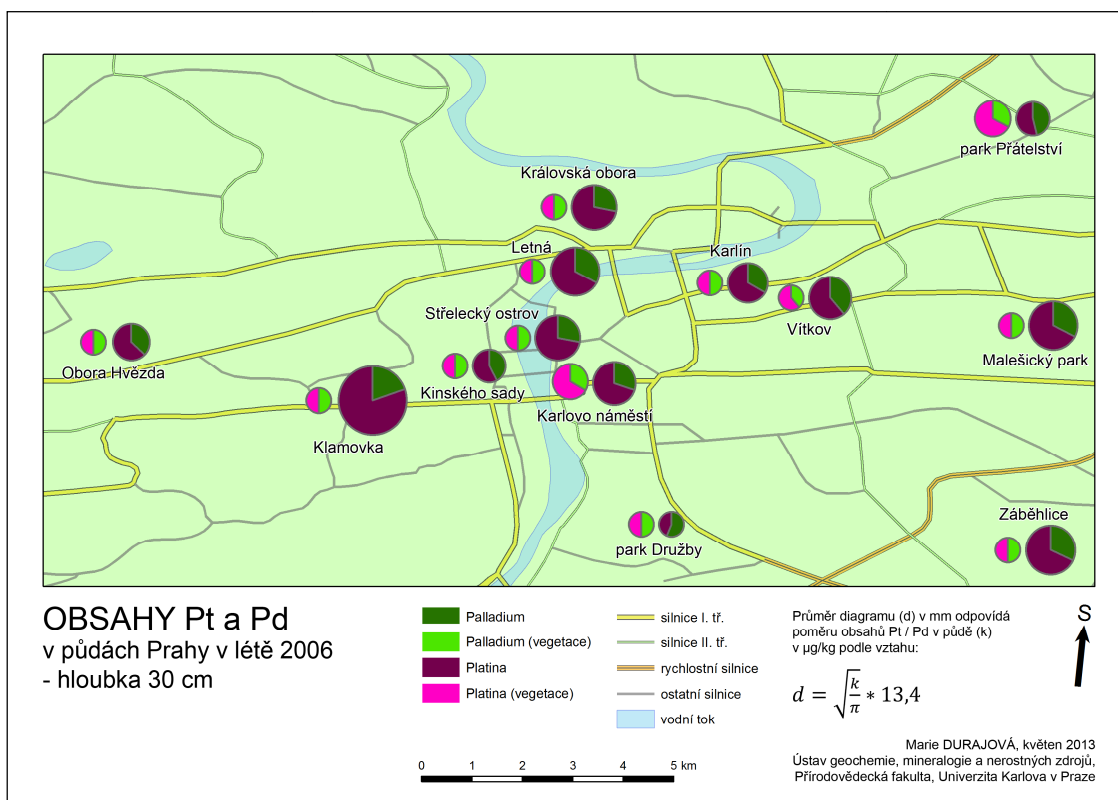
Dále jsme počítali poměry Pt/Pd. Na Letné byl vypočítán z hodnot 4,22 pro Pt a 0,08 pro Pd nejvyšší poměr na volné ploše, který se rovnal 9,39 (Obr. 43). Pod korunami vegetace činil nejvyšší poměr v Kinského sadech (12,54), kde Pt tvořilo poměrnou část 5,64 a Pd 0,08.



**Obr. 43. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Praze v hloubce 0 - 10 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**



**Obr. 44. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Praze v hloubce 10 - 20 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**



**Obr. 45. Poměr koncentrací kovů Pt/Pd v půdě na znázorněných místech v Praze v hloubce 20 - 30 cm na volné ploše a pod korunami vegetace.**

Z Obr. 43, Obr. 44 a Obr. 45 je patrné, hodnoty poměrů Pt/Pd se snižují směrem do hloubky ve vzorcích odebraných na volné ploše v lokalitách Královská obora, Park Družby, Karlovo náměstí, Letná a Vítkov. Velikost poměru Pt/Pd se zvyšoval směrem do hloubky v půdách na Střeleckém ostrově (hodnota v 0 - 10 cm byla 2,09 a v hloubce 20 - 30 cm činila 2,56) a v Malešickém parku (hodnota v 0 - 10 cm je 1,42 a v hloubce 20 - 30 cm činila 2,98). V lokalitách Obora Hvězda, Park Přátelství, Karlín, Klamovka a Záběhlice dosahují poměry své maximální hodnoty v hloubce 10 - 20 cm (Obr. 44). K největšímu skokovému zvýšení poměru Pt/Pd došlo na Klamovce, kde je počáteční hodnota 1,44 v 0 - 10 cm a ve 10 - 20 cm už 7,05.

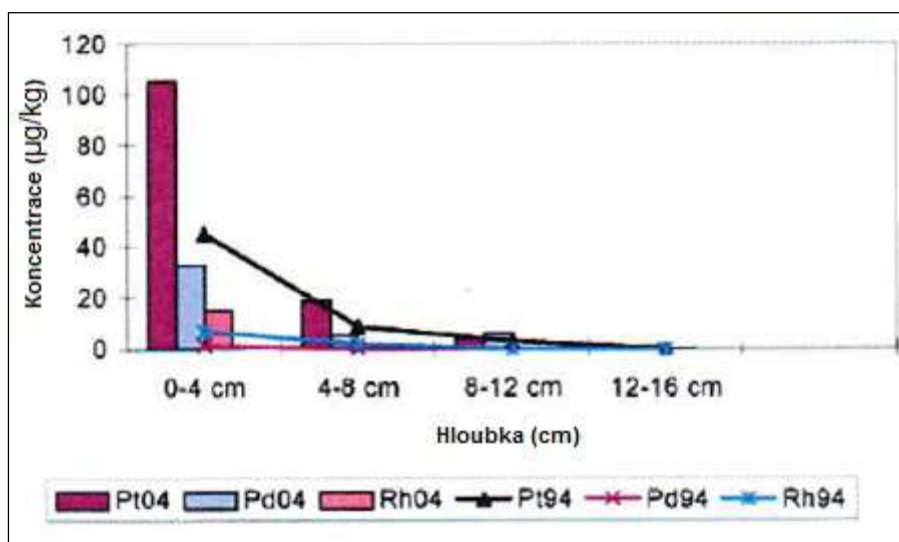
Pod korunami vegetace mají hodnoty Pt/Pd směrem do hloubky klesající průběh v Kinského sadech, na Střeleckém ostrově a v Parku Družby. Konstantní hodnoty ve všech hloubkách jsou v lokalitách Letná, Klamovka a Karlín. Nejvyšších hodnot ve 10 - 20 cm bylo naměřeno v místech odběru Královská obora, Karlovo náměstí, Malešický park a Záběhlice a opačný průběh, kdy byly ve stejné hloubce hodnoty nejmenší, má Park Přátelství.

## 7. Diskuse

### 7.1. Ostrava

V Ostravě dosahovala převážná část koncentrací Pd na volné ploše v různých hloubkách hodnot nižších než je mez stanovitelnosti 0,45 µg/kg.

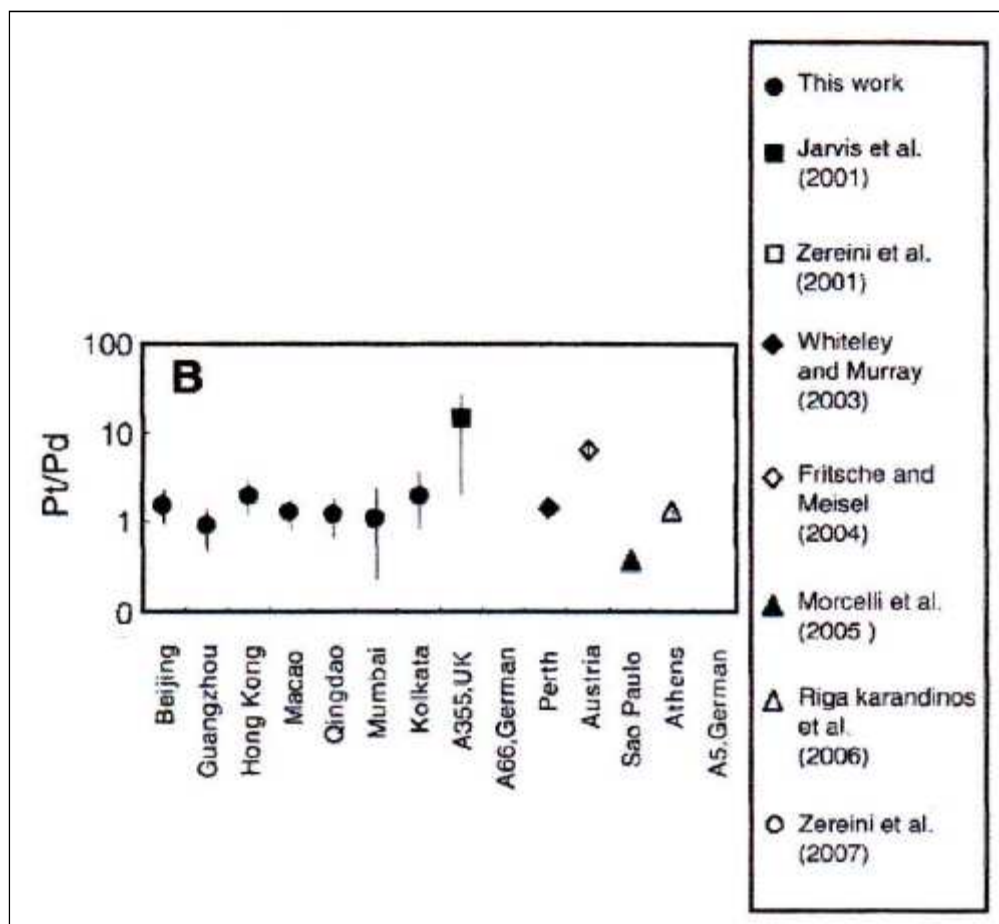
Naměřené koncentrace Pt a Pd jsou směrem do hloubky variabilní, což ukazuje nehomogenitu v distribuci těchto kovů. Ve některých případech jsou vyšší obsahy PGE na povrchu půd, ale v některých případech jsou vyšší obsahy PGE ve větších hloubkách. Výskyty zvýšených koncentrací Pd ve větších hloubkách oproti koncentracím naměřených při povrchu (lokality Plzeňská, Sad M. Gorkého, Bezručův sad, Výstaviště Černá louka a Komenského sady) mohou dokazovat schopnost transportu Pd do větších hloubek půdního profilu (Whiteley a Murray, 2003). Zvýšená mobilita Pd může souviset s vyšším obsahem písčité frakce obsažené v půdách (Zereini a kol., 2007). Zereini a kol. (1997) ve své práci zjistili, že obsahy Pt se směrem do hloubky půdního profilu snižují (Obr. 46). Zereini a kol. (2007) také zjistili, že menší obsah Pt se může také soustředit do větších hloubek, ovšem s předpokladem toho, že téměř 82% z celkového obsahu Pt se vyskytuje při povrchu. S těmito výsledky se ovšem neshodují ty naše. Nejvyšší koncentrace Pt byly totiž naměřeny v hloubce 20 – 30 cm ve všech lokalitách kromě Bezručova sadu, kde byly nejvyšší hodnoty Pt naměřeny v hloubce 10 - 20 cm a Sadu J. Jabůrkové a Husova Sadu, kde byly nejvyšší hodnoty Pt naměřeny v hloubce 0 - 0 cm. V ČR se automobily vybavují katalyzátory od roku 1993 a od této doby se začaly razantně zvyšovat emise PGE z nově nakoupených automobilů.



Obr. 46. Koncentrace Pt, Pd a Rh (µg/kg) odebraných podél silnice A5 v Rakousku v roce 1994 a 2004 v hloubkách 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm a 12-16 cm (Zereini a kol., 2007).



Hodnoty koncentrací pod korunami stromů dosahují hodnot menších, než koncentrace ve vzorcích půd odebraných na volné ploše. Vegetace totiž představuje bariéru, která je schopna část PGE částic zachytit (Zereini a kol., 2007). V podzimních měsících dochází k opadu listů, které je následně shrabáno a odvezeno pryč. Při shrabování opadaného listů se může část PGE dostat z povrchu listů také do půdy. Půdy odebrané v lokalitách Sad M. Horákové, Husův sad a Sad Míru, které se nachází v centru města Ostravy v blízkosti rušných silnic, mají koncentrace PGE pod korunami stromů vyšší oproti ostatním lokalitám. Poměry Pt/Pd byly pod korunami vegetace podobné a jejich hodnota byla větší než 1 téměř u všech lokalit. Ve vzorcích půd odebraných v hloubce 20 - 30 cm v Husově sadu a v hloubce 10 -20 cm v Bezručově sadu, byly vypočítány poměry Pt/Pd, jejichž hodnota nepřesáhla 1. Podobných výsledků dosáhli ve svých studiích Pan a kol. (2009) ve vzorcích půd z Bombaje, Macaa a Guangzhou a Morcelli a kol. (2005) ve vzorcích půd podél silnic v Sao Paulu (Obr. 47). Výsledky prezentované v těchto pracích značí podobnou skladbu kovů Pt a Pd emitovaných do okolí, resp. poměry využívání těchto kovů při výrobě katalyzátorů aut, které jsou tímto podobné s ČR.



Obr. 47. Poměry Pt/Pd v půdních vzorcích v různých městech (Pan a kol., 2009).

Koncentrace Pt a Pd naměřené v těchto dvou lokalitách půd ukazují různé poměry Pt/Pd používané při výrobě katalyzátorů aut a nebo také převládající typ vozidel, neboť dieselové motory uvolňují Pt a benzinové Pt i Pd. Naměřené koncentrace Pd jsou ve dvou ostravských lokalitách větší než koncentrace Pt. Tento závěr nám rovněž potvrzuje práce Wiseman a kol. (2009), kde na základě dosažených výsledků předpokládají zvyšující se využití Pd při výrobě katalyzátorů aut.

## 7.2. Praha

V půdách na volné ploše v Praze byly téměř ve všech lokalitách (kromě parku Družby) naměřeny vyšší koncentrace Pt oproti koncentracím ostatních měřených PGE. Na základě těchto výsledků můžeme podobně jako Pan a kol. (2009) předpokládat, že Pt je primárním kovem používaným při výrobě automobilových katalyzátorů. Nejvyšší koncentrace PGE byly naměřeny na Karlově náměstí, kde obsah Pt a Pd v půdních vzorcích klesal směrem do hloubky. Vysoká hodnota naměřených koncentrací je ovlivněna množstvím aut (lokalita se nachází v centru města), které místem za den projedou a převládajícím způsobem dopravy v dané lokalitě. Na Karlově náměstí se nachází několik velkých křižovatek, na kterých automobily soustavně zastavují a opět se rozjíždí. Takový způsob dopravy způsobuje vyšší uvolňování PGE z katalyzátorů. K podobným závěrům dospěli také Barefoot a kol. (1999) a Schäfer a Puchelt (1998). Koncentrace Rh jsou v některých pražských půdách vyšší, než je mez stanovitelnosti 0,08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Tuto situaci lze vysvětlit tak, že obsahy Rh jsou vyšší opět z důvodu větší hustoty dopravy v hlavním městě. Ovšem za zmínku stojí také to, že využití tohoto kovu v automobilovém průmyslu v posledních letech poklesl (Zereini a kol., 2007). V lokalitách Střelecký ostrov, Park Družby a Královská obora jsou koncentrace Rh vyšší ve větších hloubkách než při povrchu a to nám ukazuje transport kovu v průběhu času a také jeho používání v katalyzátorech vyrobených v dřívějších dobách.

Kromě naměřených koncentrací Pt a Pd a Rh se v Praze objevují také vysoké koncentrace Ir, které se v katalyzátorech aut objevuje jako izomorfní příměs (Fritsche a Meisel, 2004). Fritsche a Meisel (2004) dosáhli podobných výsledků jako tato práce. Měřili koncentrace PGE ve vzorcích půd odebraných v okolí rakouských silnic. Obsahy PGE se zvyšují v mnohých lokalitách směrem do hlubších částí půdního profilu.

| Vzorek                       | Vzdálenost od okraje silnice (m) | Hloubka (cm) | Ru   | Rh   | Pd   | Re   | Os   | Ir   | Pt                |
|------------------------------|----------------------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|-------------------|
| Přírodní výskyt <sup>a</sup> | -                                | -            | 0,1  | 0,06 | 0,4  | 0,4  | 0,05 | 0,05 | 0,4               |
| Sa-Lun-1                     | -                                | 0-5          | 0,02 | 0,03 | 0,36 | 0,13 | 0,04 | 0,04 | 0,28              |
| Sa-Lun-2                     | -                                | 5-10         | 0,03 | 0,05 | 0,29 | 0,24 | 0,09 | 0,03 | 0,16 <sup>b</sup> |
| St-Kni-00-1                  | 0,45                             | 0-5          | 0,79 | 3,11 | 6,77 | 0,96 | -    | 0,44 | 32,4              |
| St-Kni-00-2                  | 0,45                             | 5-10         | 5,77 | 1,17 | 1,97 | 0,53 | 2,36 | 0,89 | 25,6              |
| St-Kni-02-1                  | 2,55                             | 0-5          | 0,15 | 1,96 | 1,54 | 0,23 | 0,14 | 0,09 | 12,7              |
| St-Kni-02-1                  | 2,55                             | 5-10         | 0,79 | 0,19 | 2,28 | 0,22 | 1,03 | 0,29 | 1,57              |
| St-Kni-10-1                  | 10,50                            | 0-5          | 0,12 | 0,17 | 0,90 | 0,05 | 0,08 | 0,12 | 1,13              |
| Vo-Ran-00-1                  | 0,20                             | 5-10         | 0,89 | 13,2 | 21,2 | 9,8  | 0,25 | 1,1  | 134               |
| Vo-Ran-00-2                  | 0,20                             | 0-5          | 0,29 | 12,6 | 24,5 | 5,41 | 0,07 | 0,15 | 102               |
| Vo-Ran-02-1                  | 2,20                             | 5-10         | 0,07 | 1,05 | 1,57 | 2,18 | -    | 0,11 | 9,14              |
| Vo-Ran-02-2                  | 2,20                             | 0-5          | 0,01 | 0,40 | 0,91 | 1,35 | 0,03 | 0,04 | 3,62              |
| Vo-Ran-10-1                  | 10,20                            | 5-10         | 0,02 | 0,48 | 0,79 | 0,28 | 0,03 | -    | 2,89              |
| Wi-Sot-00-1                  | 0,65                             | 0-5          | 0,55 | 3,39 | 6,00 | 0,88 | 0,04 | 0,09 | 38,9              |
| Wi-Sot-00-2                  | 0,65                             | 5-10         | 0,10 | 0,15 | 1,13 | 0,65 | 0,04 | 0,24 | 2,01              |
| Wi-Sot-02-1                  | 2,65                             | 0-5          | 0,23 | 1,52 | 6,41 | 0,71 | 0,04 | 0,18 | 27,2              |
| Wi-Sot-02-2                  | 2,65                             | 5-10         | 0,23 | 0,36 | 0,86 | 1,22 | 0,08 | 0,11 | 6,78              |
| Wi-Sot-10-1                  | 6,50                             | 0-5          | 0,07 | 0,74 | 1,75 | 0,78 | 0,06 | 0,10 | 7,04              |

<sup>a</sup> Koncentrace obsažené v zemské kůře (Wedepohl, 1995)

<sup>b</sup> Pod mezí stanovitelnosti

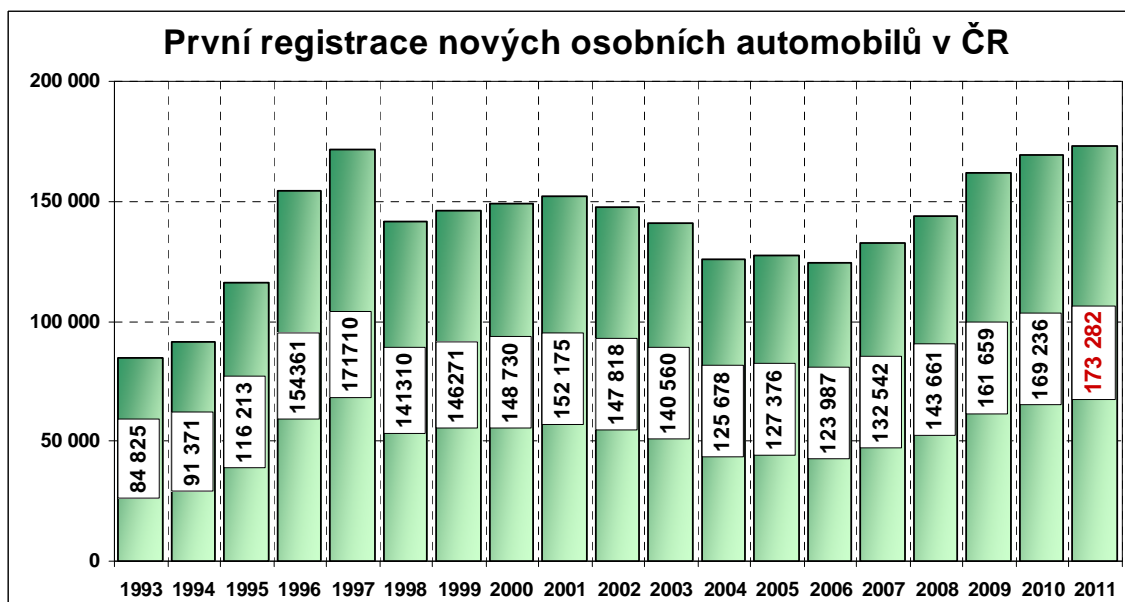
**Tab. 4. Koncentrace PGE a Re ve vzorcích odebraných v okolí silnic v Rakousku (v ng/g) (upraveno podle Fritsche a Meisel, 2004).**

Většina naměřených koncentrací Pd pod korunami vegetace v Praze jsou pod mezí stanovitelnosti 0,45 µg/kg kromě Královské obory. V tomto místě byly také naměřeny vysoké koncentrace Pt a zvýšené koncentrace Rh.

Vzhledem k tomu, že katalyzátory nových aut emitují PGE nejvíce, sledovali jsme statistiku nově zaregistrovaných vozů na území ČR od roku 1996 až do roku 2006. V ČR jsou automobily vybavovány katalyzátory povinně již od roku 1993. Největší počet prodaných aut byl v roce 1997 (s celkovým počtem 171 710 automobilů). Rok poté jejich počet razantně klesl, téměř o 30 400 prodaných aut (Obr. 48). Následující tři roky se počet postupně zvyšoval až na 152 141 (rok 2001) a v následujících letech už počet nových zaregistrovaných automobilů klesal.

Tyto statistické hodnoty zaregistrovaných nových automobilů můžeme porovnat s námi dosaženými výsledky. Pomocí těchto statistických údajů můžeme ukázat právě schopnost transportu PGE do hlubších částí půdního profilu. S ohledem na to, že největší počet zaregistrovaných automobilů byl v roce 1997, lze předpokládat, že právě vyšší hodnoty koncentrací naměřené ve větších hloubkách v lokalitách v Praze (Královská obora, Střelecký ostrov, park

Družby, Vítkov, Klamovka a Záběhlíce) a Ostravě (Plzeňská, Sad M. Gorkého, Bezručův sad, Sad M. Horákové a Komenského sady) nám ukazují, jak se kovy přemístily v průběhu let.



Obr. 48. Graficky znázorněné počty nově zaregistrovaných automobilů v ČR v letech 1993 – 2011 (www.sap.cz).

## 8. Závěr

Výsledné koncentrace PGE nám ukazují, nejen jak jsou tyto kovy široce rozšířeny v půdách, které jsou přilehlé silnicím, ale také jaký vliv má dopravní hustota na uvolňování těchto kovů do prostředí. Obecně můžeme říci, že vysoké koncentrace PGE byly naměřeny zejména v půdách odebraných v centrálních částech měst, kde je vysoký stupeň dopravy než na periferiích a na místech, kde není doprava hustá. Velký vliv má také převládající způsob dopravy, který je v těchto centrálních částech města pomalejší a automobily zde často zastavují a opět se rozjíždějí. Nejvyšší naměřené koncentrace PGE byly jednoznačně v Praze, která je hlavním a tranzitním městem České republiky.

V této jsme také potvrdili schopnost migrace těchto kovů do větších hloubek půdního profilu. V určitých lokalitách byly naměřeny nejvyšší koncentrace právě v hlubších částech půdního profilu, z čehož jsme při srovnání s ročními statistikami prodaných automobilů vyvodili, že právě počet nových prodaných automobilů vybavených katalyzátory aut zde odpovídá obsahu PGE v půdách.

Téměř ve všech lokalitách nám hodnoty poměrů Pt/Pd ukázaly, že Pt je pořád nejvíce používaným kovem při výrobě automobilových katalyzátorů na rozdíl od Pd, které se do výroby teprve začíná zavádět. Z toho také vyplývá, že stále ještě větší část vozidel pohybujících se na silnicích měst Praha a Ostrava jsou dieselové.

Do budoucna je očekáván stálý růst obsahu těchto kovů v environmentálních vzorcích zejména ve velkých městech a proto je důležité koncentrace těchto kovů sledovat a monitorovat. Neboť důsledky poté mohou být nejen na životní prostředí ale také na lidské zdraví.

## 9. Reference

Alt F., Eschnaur HR, Mergler B., Messerschmidt J., Tölg G. A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 357(1997);1013-1019.

Barefoot RR. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends in analytical Chemistry* 18 (1999); 702-707.

Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003); 1723-1755.

Cinti D., Angelone M., Masi U., Cremisini C. Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Lattin (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter. *Science of the Total Environment* 293 (2002); 47-57.

Dikikh J., Eckhardt J-D., Berner Z., Stüben D. Sorption behaviour of Pt, Pd and Rh on different soil components: results of an experimental study. *Springer* (2007); 283-294.

Dopita, M., Aust J. *Geologie české části hornoslezské pánve*. Ministerstvo životního prostředí ČR, Praha (1997). ISBN 8072120115.

Fritsche J., Meisel T. Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Science of the Total Environment* 325 (2004); 145-154.

Fuchs WA, Rose AW. The geochemical behaviour of platinum and palladium in the weathering cycle in the Stillwater complex, Montana. *Economic Geology* 69 (1974); 332-346.

Hooda PS, Miller A., Edwards AC. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of the Total Environment* 384 (2007); 384-392.

Jackson MT, Sampson J., Prichard HM. Platinum and palladium variations through the urban environment: Evidence from 11 sample types from Sheffield, UK. *Science of the Total Environment* 385 (2007); 117-131.

Jarvis K., Parry S., Piper M. Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in environment. *Science of the Total Environment* 35 (2001);1031-1036.

- Kachlík V., Chlupáč I. *Základy geologie*. Karolinum, Praha (2003). ISBN 8024602121.
- Kovanda a kolektiv spoluautorů. *Neživá příroda Prahy a jejího okolí*. Academia, Český geologický ústav (2001). ISBN 80-200-0835-7.
- Lustig S., Zang S., Beck W., Schramel P. Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. *Mikrochimica Acta* 129 (1998); 189-194.
- Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P., Beck W. Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations. *Science of the Total Environment* 188 (1996); 195-204.
- Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické Listy* 98 (2004); 123-130.
- Moldovan M., Palacios M. A., Gómez M. M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Pettersson C., Wass U., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Science of the Total Environment* 296 (2002); 199-208.
- Morcelli CPR., Figueiredo AMG., Sarkis JES., Enzweiler J., Kakazu M., Sigolo JB. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from Sao Paulo, Brazil. *Science of Total Environment* (2005) (in press, pages 11).
- Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E. Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration* 72 (2001); 223-227.
- Nachtigall D., Kock H., Artelt S., Levsen K., Wünsch G., Rühle T., Schlögl R. Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 3554 (1996); 742-746.
- Pan S., Zhang G., Sun Y., Chakraborty P. Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of the Total Environment* 407 (2009); 4248-4252.
- Paukert T., Rubeška I. Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button. *Analytica Chimica Acta* 278 (1993); 125-136.

Rauch S., Hemond HF, Barbante C., Owari M., Morrison GM, Peucker-Ehrenbrink B., Wass U. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposit of platinum, palladium and rhodium in the Northern Hemisphere. *Environmental Science & Technology* 39 (2005); 8156-8162.

Rawindra K., Bencs L., Van Grieken R. Platinum Group Elements in the environment and their health risk. *Science of the Total Environment* 318 (2004); 1-43.

Schäfer J., Puchelt H. Platinum-Group-Metals (PGE) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration* 64 (1998); 307-314.

Sikorová L., Adamec V., Ličbinský R. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy* 105 (2011); 361-366.

Strnad L., Mihaljevič M., Ettler V., Barsová L., Zuna M., Šebek O. Distribution of the Platinum Group Elements in peat deposit near a historic lead and silver mining district. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 81 (2008); 159-163.

Soukupová I., Kryštofová O., Šobrová P., Majzlík P., Zehnálek J., Adam V., Beklová M., Kizek R. Vliv platinových kovů na systém půda – rostlina. *Listy cukrovarnické a řepařské* 11 (2010); 415.

Štědrý R. Rozpouštěcí charakteristiky platinových kovů z automobilových katalyzátorů. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Praha (2011).

Šucmanová M., Zischka M., Adamec V. K metodám stanovení některých rizikových mikroelementů z dopravy v prachových částicích. Sekce životního prostředí, Centrum dopravního výzkumu (2003).

Ward NI, Dudding LM. Platinum emissions and levels in motorway dust samples: influence of traffic characteristics. *Science of the Total Environment* 334 (2004); 457-463.

Whiteley JD. Seasonal variability of platinum, palladium and rhodium (PGE) levels in road dusts and roadside soils, Perth, Western Australia. *Water, Air and Soil Pollution* 160 (2004); 77-93.

Whiteley JD, Murray F. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road and roadside soils from Perth, Western Australia. *Science of the Total Environment* 317 (2003); 121-135.

Wiseman CLS, Zereini F. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. *Science of the Total Environment* 407 (2009); 2493-2500.



Zereini F., Alsenz H., Wiseman CLS, Püttmann W., Reimer E., Schleyer R., Bieber E., Walasch M. 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 (2012); 261-268.

Zereini F., Wiseman C., Püttmann W. Changes in palladium, platinum and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004. *Environmental Science Technology* 41 (2007); 451-456.

Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E., Urban H. Geochemical behaviour of platinum group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Science of the Total Environment* 206 (1997); 137-146.

Internetové odkazy:

*[www.autorubik.sk](http://www.autorubik.sk)*

*[www.kuzy.cz](http://www.kuzy.cz)*

*[www.sap.cz](http://www.sap.cz)*