Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Diplomová práce

ODHAD HISTORIE ZNEČIŠŤOVÁNÍ OVZDUŠÍ OLOVEM POMOCÍ NOVÉHO BIOINDIKÁTORU - ZÁROSTU KŮRY

Markéta Coňková

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jana Kubizňáková, CSc.

Praha, 2006

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji a svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré použité údaje budou řádně citovány.

V Praze dne 1.5. 2006 Podpis:

Poděkování

Na tomto místě bych velice ráda poděkovala mé školitelce, RNDr. Janě Kubizňákové, CSc., za umožnění pracovat na tak zajímavé práci jako byla tato a za velmi cenné rady při zpracování této diplomové práce.

Poděkování patří také ČHMÚ, které umožnilo práce v laboratořích a analýzy na přístrojích. Zvláště pak patří mé dík pracovníkům ČHMÚ Mgr. J. Kolenčíkovi a Mgr. Š. Rychlíkovi, kteří provedli vlastní analýzu na ICP-MS.

Dále bych chtěla velmi poděkovat Doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za poskytnutí cenných rad k analýze izotopů olova na ICP-MS a hlavně za darování izotopického standardu NIST SRM 981, bez kterého by stanovení izotopického složení nebylo možné.

Poděkování patří také VÚLHM za pomoc a cenné rady při datování zárostů kůry a lesním správám oblastí, které umožnily odběr vzorků v jejich regionu.

Za konzultaci při závěrečném zpracování velmi děkuji RNDr. Ivě Hůnové, CSc. a RNDr. Janu Hovorkovi, Ph.D..

Děkuji také všem mým známým a přátelům za jejich všestrannou pomoc a psychickou podporu při psaní této práce.

Tato diplomová práce vznikla za finanční podpory MŠMT, v rámci česko-japonské spolupráce v programu Kontakt (mezinárodní projekty M606).

Seznam používaných zkratek

AAS – Atomová absorpční spektrometrie

ČAPPO – Česká asociace petrolejářského průmyslu a obchodu

ČGS – Česká geologická služba

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav

GCMS – Hmotnostní spektrometr s plynovou chromatografií

CHKO – Chráněná krajinná oblast

ICP-MS – Hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou

LA-ICP-MS - Hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou a laserovou ablací

NP – Národní park

ORH – Orlické hory

RSD – Relativní směrodatná odchylka

SRM – Standardní referenční materiál

TIMS – Hmotnostní spektrometr s termální ionizací

VÚLHM – Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti

VÚV - Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.M

Obsah

1. Úvod **8**

2. Hlavní cíle této práce **9**

3. Teoretická část **10**
3.1. Povrchová kůra jako bioindikátor stavu ovzduší 10
3.1.1. Faktory ovlivňující množství zadržených látek v povrchové kůře stromů 10
3.1.2. Výhody a nevýhody borky jako bioindikátoru stavu ovzduší 12
3.1.3. Příklady využití borky ke sledování znečištění ovzduší 13
3.2. Přirozené historické záznamníky 16
3.2.1. Zárosty kůry 17
3.2.1.1. Typy vzniku zárostů kůry 19
3.2.1.2. Příklady využití zárostů kůry 22
3.2.1.3. Datování zárostů 23
3.3. Olovo a izotopy olova 24
3.3.1. Historie globálního znečišťování atmosféry olovem 28

4. Metodika **30**
4.1. Výběr lokalit 30
4.2. Odběr vzorků na stanovišti 32
4.3. Datování vzorků 33
4.4. Separace zárostů a borky 33
4.4.1. Označení vzorků 34
4.5. Příprava vzorku k analýze 34
4.5.1. Mytí a čištění nádobí 35
4.6. Vlastní analýza na ICP – MS 36
4.7. Zpracování výsledků 38

5. Výsledky **39**
5.1. Přehled odebraných a zpracovaných vzorků 39
5.2. Obsahy olova ve vzorcích borek 40
5.3. Obsahy olova ve vzorcích zárostů kůry 41
5.4. Grafické znázornění obsahů olova ve vzorcích borek a zárostů kůry 45
5.5. Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ ve vzorcích borek 48
5.6. Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ ve vzorcích zárostů kůry 49
5.7. Grafické znázornění izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ ve vzorcích 51
5.8. Procentuální zastoupení olova z dopravy a olova z uhlí v zárostech 59

6. Diskuze **61**
6.1. Obsahy olova v povrchové kůře a v zárostech stromů 61
6.2. Izotopické složení olova v borce a v zárostech kůry 70
6.3. Původ olova v zárostech 76

7. Závěr **80**

8. Použitá literatura **82**

9. Přílohy **89**

Abstrakt

V této diplomové práci byl použit nový bioindikátor – zárost kůry. Jako historický záznamník znečišťování ovzduší byl poprvé popsán a použit v Japonsku. K odhadu historického znečišťování ovzduší, bylo stanoveno celkové olovo a jeho izotopy (^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb). Vzorky zárostů kůry stromů byly upraveny, rozloženy kyselinou dusičnou a analyzovány pomocí metody ICP-MS.

Vzorky byly odebrány z několika lokalit s různým stupněm znečištění (Praha, Orlické hory, Blanský les, Košetice, Průhonice) a ze čtyř druhů stromů (buk, cypřiš, jedle a smrk). Tyto vzorky zárostů pokryly období mezi roky 1913-2005. Zvýšené obsahy celkového olova (0.09-42.4 μg/g) potvrdily znečištění v městské aglomeraci Praha, ale jsou nižší než výsledky z průmyslových oblastí západní Evropy. Nejnižší obsahy olova (0.31-2.64 μg/g) v zárostech byly nalezeny na pozaďové lokalitě Košetice. Tyto bioindikátory historie ukázaly maximální hodnoty obsahů olova v 60.–80. letech spojené s nejvyššími emisemi olova na našem území v tomto období.

Stanovení jednotlivých izotopů olova a jejich poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ napomáhá odhadnout původ a podíly zdrojů. Zjištěný izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech se po druhé světové válce měnil a pohyboval se v rozmezí 1.137-1.169. Tyto změny ukazují rostoucí antropogenní olovo v atmosféře a následně v depozičních procesech. Některé změny nedávné historie znečišťování ovzduší olovem ze dvou hlavních zdrojů (doprava a spalování uhlí) jsou hodnoceny a diskutovány.

Klíčová slova: nový bioindikátor - zárost kůry, historický odhad znečištění ovzduší, stanovení olova a jeho izotopů

Abstract

In the following thesis new bioindicator - bark pocket has been used.. For the first time it was described and applied in Japan as historical recorder of atmospheric pollution. In this case, for the estimation of historical air pollution, the total lead and its isotopes ^{206}Pb, ^{207}Pb , ^{208}Pb have been determined. Samples of tree bark pocket were pre-treated, digested by nitric acid and analysed by ICP-MS technique.

Samples were collected in several different air pollution localities (Praha, Orlické hory, Blanský forest, Košetice, Průhonice) from four different tree species (beech, cypress, fir and spruce). These samples of bark pockets cover time period from 1913 to 2005. Enhanced lead contents (0.09-42.4 μg/g) confirmed air pollution in the urban agglomeration of Praque. However, the content is lower than in Western European industrial regions. The lowest lead contents (0.31-2.64 μg/g) in bark pockets were found in background locality Košetice. Maximum of lead contents in this historical bioindicator is estimated during 60's – 80's of the last century, which corresponds with the highest lead emissions.

Determination of lead isotopes and their ratios $^{206}Pb/^{207}Pb$ and $^{208}Pb/^{206}Pb$ can help to the estimation of origin and share of the emission sources. After the Second World War, the isotopic ratio $^{206}Pb/^{207}Pb$ in bark pockets has changed and ranged between 1.137-1.169. This change indicates increased anthropogenic lead in the atmosphere and consequently in deposition processes. Some recent historical changes in lead air pollution from two main sources (traffic and coal combustion processes) are estimated and discussed.

Keywords: new bioindicator – bark pocket, historical estimate of air pollution, determination of lead and its isotopes

1. Úvod

Odhad stavu znečišťování ovzduší v minulosti, kdy ještě nebyly měřící přístroje a neexistovalo kontinuální sledování kvality ovzduší, se provádí pomocí metod využívajících přírodních materiálů tzv. historických záznamníků jako jsou např. ledovce, sedimenty, vrstvy rašeliny, sbírky herbářů apod. Nově navrženou a námi aplikovanou metodou vyvinutou v Japonsku (Satake et al., 1996) bude metoda zárostů kůry stromů (bark pocket). Tato metoda je v České republice zcela nová a nebyla zde dosud vyzkoušena.

Je známo, že povrchová kůra stromů je díky své vysoké adsorpční schopnosti výborný bioakumulátor polutantů ze znečištěného ovzduší a byla mnohokrát využita jako bioindikátor stavu ovzduší. Metoda zárostů kůry vychází z přirozeného jevu tj. zarůstání povrchové kůry dovnitř kmene. Zárosty kůry ve stromu vznikají při přirozeném i anomálním poškození kmene v průběhu jeho růstu. Pomocí letokruhů lze velmi přesně určit stáří zárostů kůry.

Stanovení obsahu prvků v zárostech kůry různého stáří poskytuje historický záznam o stavu ovzduší v dané lokalitě. V enviromentálních studiích bývá nejčastěji zkoumáno olovo, a to především díky jeho negativním vlivům na lidské zdraví a jeho charakteristickým spojením s antropogenní činností. Člověk začal měnit přirozený geochemický cyklus olova již před 5000 lety. V současné době antropogenní emise olova mnohonásobně převyšují jeho přirozené emise. K odhadování znečištění prostředí olovem je vhodné zjišťovat nejen jeho koncentrace, ale také jeho izotopické složení. Využitím stabilních izotopů olova lze totiž určit jednotlivé zdroje olova. Tato metoda je založena na existujícím rozdílu izotopického složení mezi různými zdroji olova (spalování uhlí, tavení rud, spalování benzínu a přirozené zdroje). K velkému rozvoji metody izotopů olova došlo v posledních několika letech díky novým přesnějším analytickým technikám jako je např. ICP-MS.

Smyslem této práce je vyzkoušet novou metodu zárostů kůry ve spojení s obsahem olova a jeho izotopickým složením, jakožto velmi silného nástroje k historickému odhadu stavu ovzduší.

2. Hlavní cíle této práce

- Použít a vyzkoušet nový typ bioindikátoru – zárostu kůry (bark pocket) – k odhadu stavu ovzduší v období, kdy ještě neprobíhalo kontinuální sledování kvality prostředí
- Vybrat vhodné odběrové lokality s různou historií znečišťování
- Nalézt vhodné vzorky zárostů kůry, které by pokryly co nejdelší časové období (časové trendy)
- Určit stáří vzorků, upravit a převést je do roztoku před vlastní stopovou analýzou
- Stanovit obsah olova a izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech kůry pomocí ICP-MS
- Zpracovat a zhodnotit výsledky ve vztahu k historickému znečišťování ovzduší olovem

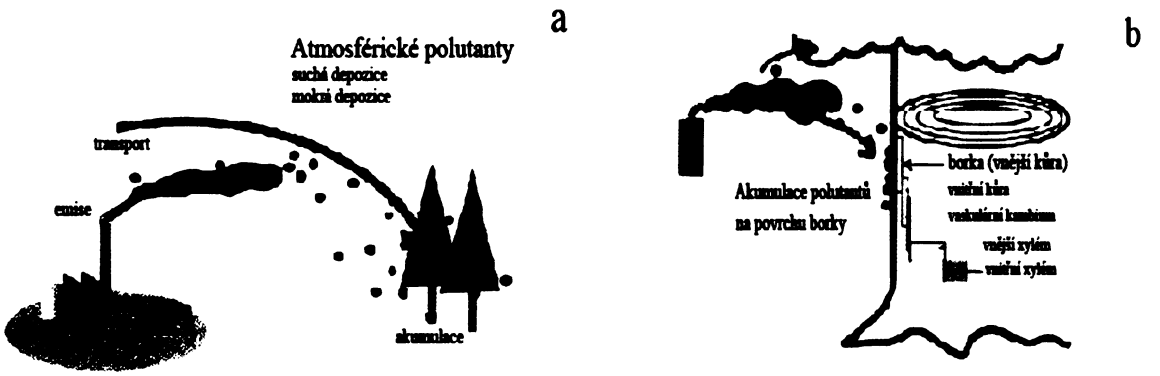
3. Teoretická část

3.1. Povrchová kůra jako bioindikátor stavu ovzduší

Kůra stromů je definována jako veškeré tkáně stromu vně od vrstvy kambia (Kramer a Kozlowski, 1979). Kůra je tvořena dvěma vrstvami – vnitřní a vnější kůrou. Vnější kůra, neboli borka (*rhytidoma*), je v podstatě mrtvá tkáň, která poskytuje minimální mechanickou obranu pro stromy. Tato vrstva vzniká činností korkotvorného kambia, které se nachází na vnější straně sekundárního floému (vnitřní kůry). Korkotvorné kambium (felogen) spolu s felemem a felodermem vytváří vrstvu, která se označuje jako periderm (druhotná kůra) (Cutter a Guyette, 1993). Kůra chrání strom před nadměrnou evaporací a škodlivými mechanickými, chemickými a biologickými vlivy.

3.1.1. Faktory ovlivňující množství zadržených látek v povrchové kůře stromů

Při využívání bioindikátorů k odhadu stavu ovzduší je důležité, aby naakumulované látky v indikátorovém organismu pocházely výhradně z atmosféry a po jejich zachycení nedocházelo k významnému přemisťování, především k jejich odstraňování z organismu. Povrchová kůra (borka) je v přímém kontaktu s atmosférou a pasivně zachytává atmosférické polutanty z mokré a suché depozice. Na Obr. 1 je znázorněn transport atmosférických látek z emisních zdrojů a jejich následná akumulace na povrchu stromové kůry.



Obr. 1 Schéma transportu (a) a zachycení polutantů v borce stromů (b) (převzato z internet 1)

Při odhadu stavu ovzduší pomocí bioindikátoru stromové kůry se využívá pouze borka. Tato část kůry je tvořena mrtvými buňkami a nemá prakticky žádný fyziologický kontakt s buňkami živými. To znamená, že metabolity stromu nejsou ukládány v borce a zároveň polutanty zachycené v povrchové kůře nemohou být využívány stromem (Suchara, 1993). Avšak rozsah, v jakém jsou prvky přemisťovány z kůry do vnitřní části kmene, je jen velmi málo znám a pravděpodobně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech prvků, povrchových vlastnostech a struktuře kůry (Walkenhorst et al., 1993). Několik autorů zaznamenalo protichůdné výsledky při zjišťování možnosti pronikání látek z kůry dovnitř kmene stromu. Např. Lepp a Dollard (1974) zkoumali pronikání ^{210}Pb skrz kůru v laboratorních podmínkách. Použili větve v zimním spánku několika druhů stromů a aplikovali ^{210}Pb na povrch kůry. Ve všech případech došlo k laterálnímu pohybu prvku. Tento přesun byl pomalý a tedy pravděpodobně nemetabolický. Podobný výzkum, avšak tentokrát ve venkovním prostředí, provedli Watmough a Hutchinson (2003), kteří aplikovali stabilní izotopy ^{207}Pb a ^{111}Cd v simulovaném dešti po dobu čtyř měsíců na povrchovou kůru tří různých druhů stromů. Koncentrace izotopů v simulovaném dešti odpovídaly silně znečištěné oblasti. Po čtyřech měsících od poslední aplikace zjišťovali koncentrace izotopů v kůře a v dřevní části stromů. Velká část aplikovaných izotopů (94%) zůstala přítomna v kůře a jen nepatrné množství proniklo do vnějších letokruhů. Autoři došli k závěru, že Pb a Cd může vstupovat do kmene stromu skrz kůru, ale ve srovnání s příjmem kovů z půdy je tato cesta zanedbatelná. Jiný postup ke zjišťování pronikání látek z kůry dovnitř kmene použili např. Satake et al.,1996; Bellis et al., 2003 a Schulz et al., 1997. Satake et al. (1996) stanovovali koncentrace Pb v jednotlivých vrstvách kůry pomocí LA-ICP-MS. Výsledky ukázaly exponenciální pokles koncentrace Pb v kůře s její klesající hloubkou, což poukazuje na omezené pronikání polutantu skrz kůru. Obdobné závěry byly získány i pro arzén, železo, síru a vápník (Bellis et al., 2003 a Schulz et al., 1997). Předpokládá se tedy, že se polutanty významně nepřemisťují z borky dovnitř kmene a naopak látky, které vstupují z půdy do kmene skrz kořeny neovlivňují kůru. V borce se však mohou zachytit větrem unášené půdní částice (Poikolainen, 2004).

Stok po kmeni (srážky stékající po kmeni z koruny stromu) může hrát velkou roli při využití borky k odhadu stavu ovzduší. Množství a složení stékající vody závisí na druhu stromu, tvaru koruny (uspořádání větví) a také na povrchové textuře borky. Např. u buku (*Fagus sylvatica*), který má korunu uspořádanou ve tvaru trychtýře a má poměrně hladkou kůru, je vliv stoku po kmeni větší než u jehličnanů, které mají větve uspořádané horizontálně a mají drsnější kůru. Celkové účinky stoku po kmeni na hladinu prvků v kůře však nejsou

zcela známy. Na jednu stranu mohou být zachycené prvky v kůře vymývány, což má za následek pokles obsahu prvků v borce. Na druhou stranu stok po kmeni může přemisťovat rozsáhlé množství prvků zachycených na listech a větvích do nižších částí kmene, a tak zvyšovat obsah prvků v těchto oblastech (Walkenhorst et al., 1993).

Významný vliv na množství zachycených polutantů, zejména kovů, v borce může mít i pH kůry. Hodnoty pH kůry se liší mezi jednotlivými druhy stromů (Staxäng, 1969). Všeobecně vyšší koncentrace znečišťujících příměsí jsou v borce listnatých stromů s vyššími hodnotami pH než v kyselejší borce jehličnanů (Rasmussen, 1978). Nižší hodnoty pH způsobují vyšší mobilitu kovů v kůře a tím se zvyšuje možnost jejich vymývání srážkami stékajícími po kmeni stromu (stok po kmeni). Barkman (1958) uvedl, že kůra listnatých stromů, která je méně kyselá v neznečištěných podmínkách, je více citlivý bioindikátor znečištění ovzduší než kůra jehličnatých stromů. Na pH kůry mají také vliv atmosférické látky. Kyselé polutanty snižují pH kůry a naopak zásadité polutanty jej zvyšují.

Obsah atmosférických polutantů v borce stromů může být také ovlivněn pokrytím stromové kůry epifytickými organismy jako jsou lišejníky a mechy. Tyto organismy jsou dobrými akumulátory atmosférických látek a tak mohou ovlivňovat množství zachycených prvků v kůře. Proto je nutné je při přípravě vzorků odstraňovat z povrchu kůry, nebo ještě lépe vybírat vzorky na kterých nejsou přítomny (Martin a Coughtrey, 1982).

Rozdíly v mikroklimatických podmínkách kolem stromů (rozdílný převládající směr větru způsobený blízkými budovami nebo skálami) a pozice stromu, ze kterého se odebírají vzorky, vůči okolním stromům a vegetaci mohou způsobit určité problémy, proto je nutné odebírat dostatečný počet vzorků, které tyto vlivy minimalizují (Walkenhorst et al., 1993).

3.1.2. Výhody a nevýhody borky jako bioindikátoru stavu ovzduší

Povrchová kůra stromů se jeví jako vhodný bioindikátor stavu ovzduší, jelikož zachytává a akumuluje látky přímo z ovzduší. Její hlavní výhodou oproti jiným bioindikátorům je rozsáhlý geografický výskyt. Stromy rostou v neznečištěných oblastech, ale také v oblastech silně znečištěných (města, průmyslové oblasti), kde většina klasických bioindikátorů (mechy a lišejníky) chybí, což umožňuje dobré porovnání výsledků. Na rozdíl od mechů a lišejníků k určení druhu stromu není zapotřebí odborníků. Mezi další výhody borky jako bioindikátoru stavu ovzduší patří poměrně snadný odběr velkého množství vzorku, který není omezen ročním obdobím (borka se vyskytuje po celý rok) a nepoškozuje stromy (odebírá se pouze mrtvá tkáň) (Walkenhorst et al., 1993).

Problémy spojené s využitím povrchové kůry k odhadu stavu ovzduší se týkají především standardizace odběrů vzorků. Odebrané vzorky z různých oblastí musí být co nejvíce reprezentativní a srovnatelné. V tomto směru je zásadní definovat tloušťku vzorkované borky a výšku nad zemí, ve které se provádí odběr apod.

Jelikož koncentrace polutantů klesají exponenciálně s hloubkou kůry a nejvyšší koncentrace jsou v 1-3 mm tlusté povrchové vrstvě kůry (Satake et al., 1996 a Schulz et al., 1999), je vhodné odebírat právě tuto vrstvu borky (Bellis et al., 2001a,b; Böhm et al., 1998; Türkan et al., 1995).

Vzhledem k tomu, že se obsahy polutantů v borce stromů liší v různých výškách, je zapotřebí odebírat vzorky vždy ze stejné výšky. Naprostá většina autorů odebírá vzorky ve výšce 1-2 m nad zemí (Lötschert a Köhm, 1978; Türkan et al., 1995; Böhm et al., 1998; Schulz et al., 1997 a Bellis et al., 2001ab).

Při odběru vzorků je také nutné zaznamenat orientaci odběrového místa vůči převládajícímu směru větru a pokud možno odebírat vzorky z jednoho druhu stromu přibližně stejného stáří.

3.1.3. Příklady využití borky ke sledování znečištění ovzduší

Jeden z prvních výzkumů odhadu znečištění ovzduší pomocí povrchové kůry stromů provedla Stäxang (1969) v jižním Švédsku. Odebrala vzorky kůry několika listnatých stromů a zjistila pH jejich extraktů. Zjištěné pH kůry bylo nižší v městských oblastech a výsledky poukázaly na vhodnost aplikované metody. K dalšímu rozvoji této metody přispěli Härtel a Grill (1972), kteří zjišťovali konduktivitu výluhu kůry ve vztahu ke znečištění ovzduší. Autoři poukázali na to, že pouze povrchová kůra (*rhytidoma*) se jeví jako vhodná k monitorování stavu znečištění ovzduší. Výsledky obou výzkumů se dobře shodovaly se znečištěním ovzduší sírou a se vzdáleností od emisních zdrojů. Celková vodivost, pH a obsah rozpuštěných síranů ve výluzích borky byly také zjišťovány ve vzorcích kůry z Prahy z České republiky (Suchara, 1993).

Borka stromů byla několikrát využita při odhadu stavu znečištění ovzduší těžkými kovy. Počáteční studie tohoto typu byly prováděny v oblastech s hustou dopravou. Vysoké koncentrace těžkých kovů, obzvláště olova, byly nalezeny ve vzorcích povrchové kůry stromů, které rostly poblíž silnic, ve srovnání s kontrolními vzorky kůry ze stromů rostoucích v odlehlých oblastech (Ward et al., 1974 a Barnes et al., 1976). Na možnost využití povrchové kůry jako bioindikátoru zatížení ovzduší těžkými kovy, obzvláště olova, poukázaly i další

výsledky, zejména obsahy olova klesající v borkách stromů s rostoucí vzdáleností od silnice a závislost množství olova na hustotě dopravy (Laaksovirta et al., 1976; Barnes et al., 1976). A navíc vyšší koncentrace olova v borce byly vždy na straně směrem k silnici a v místech převládajícího směru větru (Ward et al., 1974). V nedávné době bylo olovo postupně odstraněno z benzínu a jako nový indikátor hustoty dopravy byla použita platina, která je součástí automobilových katalyzátorů. Obsahy platiny v borce stromů z velkých měst byly vyšší ve srovnání s borkou z odlehlých oblastí (Ma et al., 2001).

Další studie, ve kterých byla využita borka k odhadu zatížení ovzduší těžkými kovy, byly zaměřeny na znečištění ovzduší v průmyslových oblastech (Türkan et al., 1995 a Schulz et al., 1999) a v okolí bodových zdrojů znečištění (Symeonides, 1979). I u těchto prací byly získány pozitivní výsledky. Např. Symeonides (1979) studoval koncentrace Zn, Cd, Pb a Cu ve stromové kůře *Pinus sylvestris* v okolí kovohutí ve Švédsku. Koncentrace těchto prvků byly vyšší v okolí emisních zdrojů ve srovnání s koncentracemi v pozaďových oblastech. Při srovnání znečištěných a neznečištěných oblastí byly největší koncentrační rozdíly u Pb a následně u Cu, Cd a Zn.

Jak již bylo řečeno výše, výskyt stromů v silně znečištěných oblastech jako jsou města, kde většinou citlivější bioindikátory (lišejníky a mechy) chybí, je velká přednost borky jako bioindikátoru stavu ovzduší. Studii, která byla výhradně zaměřena na městské prostředí, provedli Lötschert a Köhm (1978). Zjišťovali distribuci několika prvků (Pb, Cd, Ni, Mn) v povrchové kůře stromů *Fraxinus excelsior* ve Frankfurtu nad Mohanem (Německo) s cílem testovat vhodnost této metody ke sledování atmosférických polutantů. Z výsledků byli schopni nakreslit mapy s izočarami stejných koncentrací kadmia i olova, které závisely na lokálních emisních zdrojích, dopravě, vytápění domácností, průmyslových emisních zdrojích a převládajícím směru větru. To však nebylo možné v případě Mn, který je více mobilní ve stromové kůře. Autoři předpokládali, že by to mohlo být způsobeno vymýváním Mn z kůry kyselými srážkami a možná také částečně jeho příjmem z půdy.

V nedávné době došlo k dalšímu rozšíření využití kůry k odhadu stavu ovzduší, a to díky nástupu nových citlivějších analytických technik jako je např. ICP-MS, což umožnilo přesnější stanovení izotopů jednotlivých prvků. Toho využili např. Bellis et al. (2001a), kteří zjišťovali obsah olova a izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v povrchové kůře *Fagus sylvatica* na sedmi lokalitách v Anglii s cílem určit zdroje a stupeň znečištění olova v atmosféře. Za hlavní příspěvek olova v kůře ve většině lokalitách bylo označeno olovo pocházející z olovnatých aditiv v benzínu. Tento výzkum poukázal na možnosti poskytování nových a hodnotných informací o znečištění ovzduší olovem pomocí borky stromů.

Zcela nově byla úspěšně využita borka ke stanovení kontaminace ovzduší uranem (Ma et al., 2000 a Bellis et al., 2001c). Bellis et al. (2001c) zjišťovali obsah uranu a izotopický poměr $^{235}U/^{238}U$ v borce v různých oblastech (odlehlé, rurální a průmyslové). Nejvyšší koncentrace uranu nalezli v kůře stromů poblíž jaderné elektrárny. Vysoké koncentrace tohoto prvku byly také nalezeny poblíž uhelné elektrárny. Zjištěný izotopický poměr uranu posloužil k rozlišení jaderných a nejaderných emisních zdrojů. Po úspěšném stanovení obsahu uranu v borce Bellis et al. (2001b) zjišťovali také obsah thoria v povrchové kůře. Jeho nejvyšší koncentrace byly nalezeny poblíž uhelné elektrárny.

Borka stromů byla také využita při zjišťování znečištění ovzduší v regionálním a národním měřítku (Lippo et al., 1995, Poikolainen 1997 a 2004, Böhm et al., 1998). Böhm et al. (1998) využili borku *Quercus robur* a *Quercus petraea* k rozsáhlému monitoringu znečištění ovzduší v České republice. V povrchové kůře zjišťovali koncentrace 24 prvků s cílem stanovit distribuci znečištění ovzduší v západní části České republiky. Vzorky byly odebrány ze 457 míst. Velikost odběrového pole byla zhruba 132 km^2 - zde byly vybrány 2 lokality, ze kterých byly odebírány vzorky. Výsledná data byla analyzována pomocí faktorové analýzy Monte Carlo za účelem identifikování zdrojů znečištění. Některé faktory byly vysvětleny jako polétavý prach, spalování uhlí, Zn průmysl, spalovny odpadů, materiál zemské kůry a průmysl kovů. Pro jednotlivé typy znečištění byly nakresleny distribuční mapy.

Nejvíce využívanými druhy stromů při monitorování znečištění ovzduší jsou *Fagus sylvatica, Fraxinus excelsior, Quercus robur*, *Tilia cordata a Pinus sylvestris*.

3.2. Přirozené historické záznamníky

Historická data o environmentálním znečištění jsou velmi důležitá k hodnocení současného stavu prostředí. Informace o historických změnách znečišťování jsou však velmi omezené, a proto je nutné spoléhat se na odhad emisí ze záznamů průmyslové historie (Nriagu, 1996) nebo na retrospektivní analýzy přírodních materiálů tzv. historických záznamníků jako jsou ledovce, rašeliniště, sedimenty, letokruhy, sbírky herbářů a nejnověji zárosty kůry. Kvalita získaných záznamů z těchto přírodních materiálů závisí na několika faktorech: míře akumulace látek z prostředí, rychlosti jejich růstu nebo vzniku, míře zadržení polutantů bez následné disperze, přesnosti datování a na jejich dostupnosti apod. (Bellis et al., 2002b).

Nejvíce využívaným přírodním materiálem k historickému monitoringu znečišťování prostředí jsou vrchovištní rašeliniště. Vrchovištní rašeliniště přijímají veškerou vodu a živiny přímo z atmosféry a jsou tedy vhodné k odhadu historické atmosférické depozice kontaminantů, obzvláště pak imobilních prvků. Tento typ historického archívu má několik výhod: (a) délka záznamu může zasahovat až do Holocénu (0 - 10 000 let), (b) výskyt rašelinišť po celém světě, což umožňuje studování lokálních historických depozicí atmosférických látek a (c) vyšší koncentrace polutantů než v ledovcích, což usnadňuje chemickou analýzu a umožňuje sledovat větší počet látek (Weiss et al., 1999a). Nevýhodou však může být možná vertikální mobilita prvků v rašeliništi a určování stáří vzorků, které je závislé na správnosti a přesnosti měřících přístrojů.

Jiným historickým záznamníkem jsou polární ledovce. Jejich předností je, že stejně jako rašeliniště přijímají látky přímo z atmosféry z mokré a suché depozice. Záznamy z ledovců mohou být staré více než 100 000 let (Norton, 2005). Velkou nevýhodou jsou velmi nízké koncentrace polutantů v ledovcích, které se pohybují řádově v pg/g a někdy dokonce fg/g a s tím spojená možná kontaminace vzorků (Boutron et al., 1994 a Krachler et al., 2004). Při odběru těchto vzorků se musí dodržovat speciální podmínky a k analýze těchto záznamníků je potřeba pracovat v ultračistých podmínkách ve speciálních laboratořích a používat velmi citlivé přístroje jako je ICP-MS a TIMS (Boutron et al., 1994). Dalším omezením je geografický výskyt ledovců, díky kterému poskytují informace pouze o pozaďových oblastech a globálním historickém znečišťování.

Jezerní sedimenty jsou využívané k odhadu stavu znečišťování prostředí v několika posledních stoletích (Farmer et al., 1996). Jejich hlavní nevýhodou je, že vstupy látek nejsou

jen přímo z atmosféry, ale také z povodí. Další problém je stejně jako u rašelinišť možná vertikální mobilita prvků v sedimentech a určování stáří vzorků (Weiss et al., 1999a).

Nejčastěji využívanými materiály z herbářů jsou mechy, které jsou výbornými bioakumulátory atmosférické depozice (Farmer et al., 2002 a Herpin et al., 1997). Výhodou těchto historických záznamníků je, že poskytují záznam o znečišťování ovzduší v jednotlivých letech, který může být starý desítky let. Nevýhodou však je, že materiál může být ovlivněn konzervačními metodami během uskladnění (Herpin et al., 1997).

Dalším historickým přírodním archívem jsou letokruhy stromů. Stromy mají široký geografický výskyt a nacházejí se v oblastech (města, průmyslové a zemědělské oblasti), kde většinou ostatní přírodní materiály chybí. Výhodou letokruhů jako historických záznamníků je jejich velmi přesné datování. Využitím letokruhů k historickému odhadu stavu prostředí lze získat data stará i několik století. Je zde však velký problém s interpretací získaných dat. Letokruhy totiž nepřijímají látky přímo z atmosféry, ale především z půdy skrz kořeny. Tento příjem silně ovlivňují chemické vlastnosti půdy a rozpustnost daného prvku. Může zde také nastat značná časová prodleva mezi depozicí látek na půdu a příjmem, závisející na rychlosti migrace látek půdou ke kořenům (Bellis et al., 2002b). Navíc v kmenech stromů může také probíhat radiální přesun látek mezi letokruhy (Symeonides, 1979). Práce Bellise et al. (2002b a 2004) naznačují, že letokruhy nejsou vhodným historickým záznamníkem znečišťování ovzduší. Využití letokruhů k odhadu historických změn znečišťování prostředí podrobně popsali Hagemeyer (1993) a Cutter a Guyette (1993).

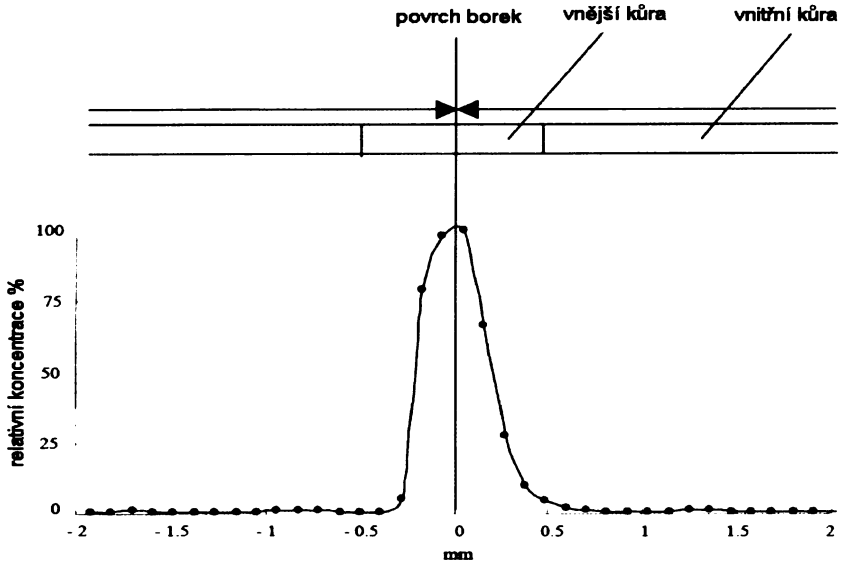
Nedávno objevený typ záznamníku-zárost kůry - je podrobně popsán v další kapitole.

3.2.1. Zárosty kůry

V nedávné době byl popsán a použit nový typ přírodního historického záznamníku - zárost kůry (bark pocket). Zárost kůry je kůra zarostlá v kmeni stromu (Satake et al., 1996). Vznik zárostů je velmi častý a přirozený jev, ke kterému dochází během růstu kmene a větví a také obvykle po poškození kmene. Vytváření zárostů kůry je podrobněji popsáno v podkapitole 3.2.1.1..

Jak již bylo řečeno dříve, povrchová kůra pasivně zachytává a akumuluje znečišťující látky přímo z atmosféry z mokré a suché depozice a odráží tak stav znečištění ovzduší v daném místě (kapitola 3.1.1.). Předpokládá se, že obsah polutantů (prvků) v zárostech odpovídá obsahu povrchové kůry za období, než se uzavřela dovnitř kmene, a odráží tak tehdejší hladinu znečištění ovzduší (Bellis et al., 2002b).

Přemisťování a disperze polutantů v zárostech po jejich uzavření dovnitř kmene se nepředpokládá. Borka je tvořena mrtvou tkání a uvnitř kmene se dotýkají pouze povrchy borky mezi sebou a nevedou přes ně transportní cesty vody a živin mezi kořeny a listy stromu (Satake et al., 1996 a internet 1). Toto tvrzení podporuje i výsledek práce Bellise et al. (2004), kteří zjišťovali na LA–ICP-MS koncentraci olova v jednotlivých vrstvách zarostlé kůry. Nejvyšší koncentrace byla na styku obou povrchových kůr a exponenciálně klesala s hloubkou zarostlé kůry (Obr. 2). Zárost je uzavřen uvnitř kmene, a tak nemůže ani docházet ke kontaminaci z vnějšího prostředí.



Obr. 2 Relativní distribuce olova uvnitř zárostu kůry (převzato z Bellis et al., 2004)

Oproti jiným přírodním historickým záznamníkům (ledovce, rašeliniště, jezerní sedimenty) je datování zárostů kůry velmi přesné. Určování stáří zárostů se provádí pomocí letokruhů.

Stromy se zárosty kůry mají nízkou komerční hodnotu, avšak z hlediska výzkumu se zdá, že mohou poskytnout cenné informace o minulosti, obzvláště v kombinaci s analýzou izotopů olova ve vzorcích.

Výhody využití zárostů kůry jako historických záznamníků lze shrnout takto:

- Široké geografické rozšíření stromů
- Přímý vstup a akumulace polutantů z atmosféry
- Analyticky stanovitelné množství polutantů (olova)

- Zachycení a konzervace polutantů v zárostech bez dalších metabolických přeměn
- Přesné datování pomocí letokruhů
- Nízké náklady při odběru vzorků (nízké komerční využití kmenů se zárosty)
- Vhodné především pro sledování změn ve znečišťování ovzduší po průmyslové revoluci
- Možnost výběru sledovaného polutantu dle charakteru znečištění lokalit (průmyslová, zemědělská, dopravní)

Nevýhody využití zárostů kůry jako historických záznamníků lze shrnout takto:

- Omezení využití této metody dané stářím zárostu (cca stovky let)
- Přes všudypřítomnost zárostů kůry, nalezení vhodných dlouhodobých zárostů vyžaduje zkušenost a zručnost
- Malé množství vzorku (čím podrobnější studie historie, tím méně vzorku)
- Stopová až ultrastopová analýza → možná kontaminace vzorků

3.2.1.1. Typy vzniku zárostů kůry

Existuje několik mechanických a biologických příčin vzniku zárostů kůry. Satake (2001) rozdělil mechanismy vzniku zárostů do čtyř základních skupin.

- **Typ 1 – uzavření poranění dovnitř kmene**

Obr. 3 ukazuje poranění kmene stromu, způsobené mechanickým poškozením, a jeho následné překrývaní nově se tvořící kůrou a xylémem. Toto je jeden z nejčastějších mechanismů vzniku zárostů.

- **Typ 2 – srůstání dvou kmenů nebo větví**

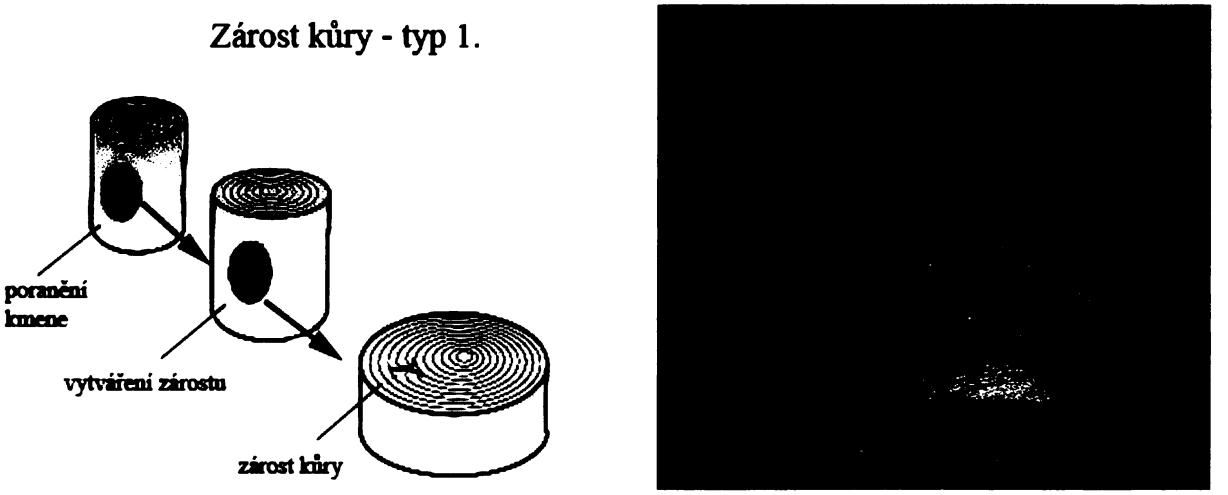
Obr. 4 znázorňuje počáteční kontakt dvou větví či kmenů a radiální část zárostu (Xm-Xn), který vznikl spojením těchto 2 větví či kmenů.

- **Typ 3 – zarůstání větve**

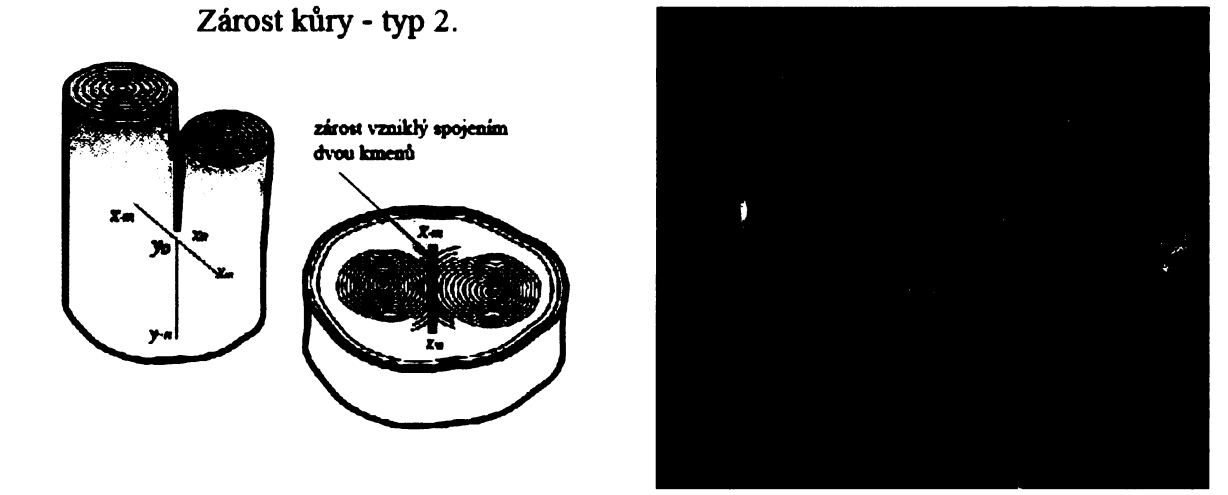
Obr. 5 znázorňuje postupné zarůstání větve. Tento typ zárostu lze snadno identifikovat, protože na povrchu kmene připomíná "kočičí oči" (viz. Foto III).

- **Typ 4 – srůstání nepravidelného kmene**

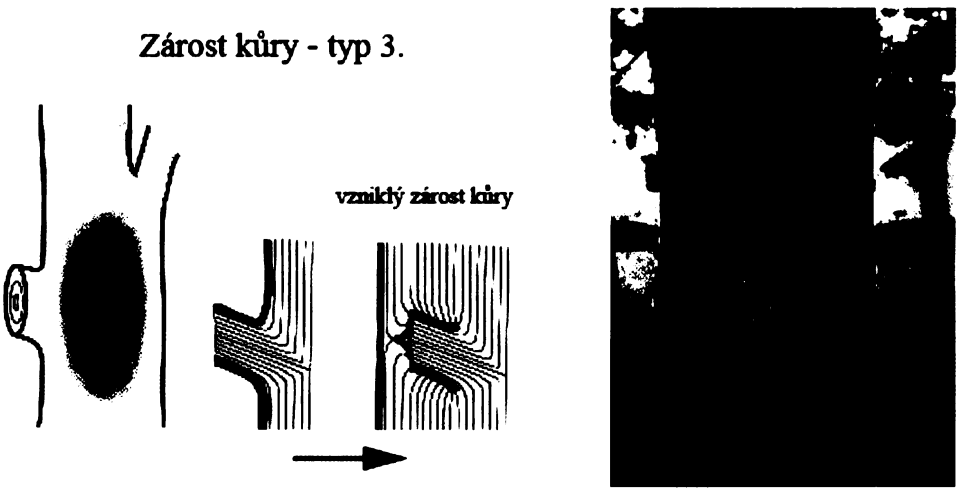
Obr. 6 zachycuje zárost, který vznikl při růstu nepravidelného kmene. Tento typ zárostů je často pozorován v kmenech buků, které mají nepravidelný kmen.



Obr. 3 Vznik zárostu kůry uzavřením poranění borky dovnitř kmene (převzato z Satake, 2001). Foto I Dub na lokalitě Průhonice autor: J. Kubizňáková (2002)



Obr. 4 Vznik zárostu kůry srůstem dvou kmenů či větví (převzato z Satake, 2001). Foto II Bříza na lokalitě Průhonice autor: J. Kubizňáková (2002)



Obr. 5 Vznik zárostu kůry zarůstáním větve dovnitř kmene (převzato z Satake, 2001). Foto III "kočičí oči" převzato z internet 1

Obr. 6 Vznik zárostu kůry srůstáním nepravidelného kmene (převzato z Satake, 2001).
Foto IV Jedle na lokalitě Průhonice autor: J. Kubizňáková (2002)

K poškození stromové kůry a následně k jejímu uzavření dovnitř kmene může docházet různými způsoby. Přirozené poranění kmene může být způsobeno klimatickými faktory nebo živočišnými škůdci. K nejvýraznějším škodlivým klimatickým faktorům patří vítr, námraza, sníh, kroupy a blesk. Sníh a vítr způsobují především lámání slabších kmenů a větví. Při krupobití může docházet k poškození pletiv uložených pod svrchní vrstvou kůry. Silné mrazy způsobují popraskání kmene. Mezi živočišnými škůdci má z bezobratlých prvořadý význam hmyz z obratlovců pak spárkatá zvěř a hlodavci. Z hmyzích škůdců narušují kůru především lýkožrouti, lýkohub a bělokaz, kteří se živí převážně lýkem, kůrou nebo dřevem stromů. K poranění kmene dochází ohryzáváním kůry drobnými hlodavci (např. hrabošem polním, hrabošem mokřadním). Kmen může být také poškozen otlučením kůry srncem obecným. Výrazná poškození na kmenech stromů působí ohryzem spárkatá zvěř (jelen evropský, sika východní, daněk skvrnitý, muflon). Poškození kůry zahrnuje i tzv. vytloukání, což je zbavování se kůže (myslivecky zvané „lýčí“) z nově se vytvářejících parohů o kmínky mladých stromků (Uhlířová a Kapitola, 2004). Významnou roli může sehrát i člověk, který svými činnostmi může poškodit kmen (např. oplocení s ostnatými dráty, manipulace s těžkou technikou v lesních porostech)

3.2.1.2. Příklady využití zárostů kůry

Nová metoda, která využívá zárosty kůry k historickému odhadu znečišťování ovzduší, byla poprvé popsána a vyzkoušena v Japonsku (Satake et al., 1996). Tito autoři zjišťovali koncentrace olova v zárostech kůry a v povrchové kůře Kryptomerie japonské (*Cryptomeria japonica*) z oblasti Nikko (100 km severně od Tokia) a z oblasti Yakushima Island (odlehlá jižní oblast Japonska). V Nikko byla koncentrace olova v povrchové kůře (1990) téměř 1000krát vyšší než v zárostech kůry (1760-1780). V případě lokality Yakushima Island byla koncentrace olova v povrchové kůře (1992) přibližně 10-20krát vyšší než v zárostech kůry (1786-1809). Výsledky tedy ukázaly značný rozdíl mezi obsahem olova v zárostech, který představoval znečištění ovzduší zhruba před 200 roky, a obsahem olova v povrchové kůře reprezentující moderní atmosférické znečištění.

V následující studii (Bellis et al., 2002a) byly v zárostech zjišťovány nejen obsahy olova, ale i poměr izotopů olova $^{206}Pb/^{207}Pb$ s cílem odhadnout historické znečišťování ovzduší v okolí průmyslového města Sheffield (Anglie). Vzorky byly odebrány z buku lesního (*Fagus sylvatica*) a pokrývaly časové období 1919-1998. S rostoucím obsahem olova v zárostech klesal izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$. Výsledky poskytly historický záznam o znečišťování ovzduší olovem a o hlavních lokálních zdrojích olova.

Na využití zárostů kůry k odhadu historického znečišťování ovzduší poukázaly i další studie, ve kterých byly zárosty srovnávány s jinými přirozenými historickými záznamníky. Bellis et al. (2002b) porovnávali koncentrace olova v zárostech a v letokruzích dubu (*Quercus crispula*) z Nikko (Japonsko). Zjištěné koncentrace olova v letokruzích (0.01-0.1 mg/kg) neukázaly žádné významné změny od roku 1750 do roku 2000. Naproti tomu vzorky zárostů kůry ukázaly nárůst koncentrace olova od roku 1875 do roku 2000 z 0.1 na 10 mg/kg. Tato práce ukázala, že zárosty jsou mnohem vhodnějším historickým záznamníkem než letokruhy. V zárostech byly zjištěny mnohem vyšší koncentrace olova než v letokruzích. Na rozdíl od letokruhů, zárosty akumulují polutanty přímo z atmosféry a výsledkem jsou vyšší obsahy látek (obzvláště nerozpuštěných) v zárostech. Letokruhy přijímají látky skrz kořeny a jsou tedy omezeny pouze na rozpuštěné látky v půdním roztoku, což může vést k nižším koncentracím v letokruzích. Ke stejným závěrům došli i autoři v jiné práci, kde navíc stanovovali poměr izotopů olova $^{206}Pb/^{207}Pb$ v letokruzích a v zárostech (Bellis et al., 2004). Zatímco v zárostech došlo k významnému poklesu poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$, v letokruzích se tento poměr významně nezměnil. Pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech byl vysvětlen rostoucím využíváním australské rudy v anglickém průmyslu, která má velmi nízké hodnoty $^{206}Pb/^{207}Pb$.

Naopak při srovnání metody zárostů s další metodou, která využívá k odhadu stavu znečišťování ovzduší v minulosti analýzu rašelinišť, autoři získali pozitivní výsledky. Data zjištěná ze zárostů se dobře shodovala s údaji z rašelinišť (Åberg et al., 2004).

Poté co byla tato nová metoda několikrát úspěšně využita při odhadu historického znečišťování ovzduší olovem (Satake et al., 1996; Bellis et al., 2002ab; Bellis et al.,2004 a Åberg et al., 2004), byly postupně stanovovány v zárostech i další látky jako Sb a Se (Idegawa et al., 2001), As (Bellis et al., 2003), organické látky-PAHs (Wang et al., 2004) a nejnověji V, Ni, Cu a Zn (Bellis et al., 2005). Ke stanovení koncentrací polutantů v zárostech byly použity různé analytické techniky jako AAS (Satake et al., 1996), TIMS (Åberg et al., 2004), GCMS (Wang et al., 2004) a však nejčastěji ICP-MS (Satake et al., 1996; Bellis et al., 2002ab; Bellis et al., 2003, 2004 a 2005).

V Japonsku byly využity k výzkumu dva druhy stromů *Cryptomeria japonica* (Satake et al., 1996 a Bellis et al., 2005) a *Quercus crispula* (Bellis et al., 2002b). Oba druhy jsou rozšířeny po celém Japonsku a dožívají se dlouhého věku. V Anglii byl výzkum zaměřen na *Fagus sylvatica* (Bellis et al., 2002a a Bellis et al., 2004). V Číně byla práce se zárosty vyzkoušena na *Fagus longipetiolata* (Wang et al., 2004). Poslední zemí, ve které byly zárosty využity k historickému odhadu stavu ovzduší, je Norsko, kde byly vzorky získány z *Pinus sylvestris* (Åberg et al., 2004).

3.2.1.3. Datování zárostů

Je všeobecně známo, že pomocí letokruhů se určuje věk stromů. Vědní obor zabývající se datováním a studiem letokruhů se nazývá dendrochronologie (z řeckých slov dendron - strom a chronos - čas). Základním postupem používaným v dendrochronologii je letokruhová analýza, což je soubor speciálních postupů (měřických, matematických, statistických a jiných), které umožňují řešení určitého problému (datování určitých událostí – např. vznik zárostů kůry, vliv antropogenních faktorů na tloušťkový přírůst, modelování klimatu apod.) pomocí rozboru šířek letokruhů, jejich vzájemných vztahů a míry působení vlivů okolního prostředí na jejich vznik a velikost (Drápela a Zach, 1995).

Činností dělivých pletiv – kambia a felogenu – zvětšuje strom každý rok svoji tloušťku tím, že na stromě vzniká nový plášť dřeva a kůry. Zjednodušeně řečeno, na poslední vnější vrstvu pláště dřeva navazuje vrstva kambia. Z ní se směrem dovnitř tvoří nová vrstva dřeva, směrem ven nová vrstva kůry (z toho vyplývá, že pořadí vrstev kůry a dřeva jsou opačné – nejstarší vrstva dřeva je u dřeně uprostřed kmene, kdežto nejstarší vrstva kůry je na vnější

straně kmene). Buňky, které se vytváří v první polovině vegetačního období jsou tenkostěnné a široké a tvoří tzv. jarní dřevo. Ke konci vegetačního období se tvoří užší, zploštěné a silnostěnné buňky, které tvoří tzv. letní dřevo. Vrstva jarního a letního dřeva vytvořená během jednoho vegetačního období vytváří letokruh. Právě vizuální rozdíl mezi tmavším a zpravidla užším letním dřevem a světlejším a zpravidla širším jarním dřevem umožňuje rozpoznání hranice letokruhu. Nejlépe je tento rozdíl patrný na jehličnanech a také na kruhovitě pórovitých listnáčích (např. dub, akát, jasan a další), naopak na roztroušeně pórovitých listnáčích (např. buk, bříza, javor) je rozpoznání letokruhů velmi obtížné a mnohdy vyžaduje speciální postupy (Drápela a Zach, 1995).

Při vytváření letokruhů může dojít k různým poruchám. Při prudkých změnách růstových podmínek může docházet nejen ke zmenšování anebo zvětšování přírůstu, ale i k nepravidelné tvorbě letokruhů, což se může projevit jednak vytvořením tzv. dvojitého letokruhu, jednak tím, že se v daném roce měřitelně veliký letokruh nevytvoří. První případ - "dvojité letokruhy" – znamená, že se v průběhu jednoho vegetačního období vytvoří dva letokruhy (z nichž jeden je zpravidla velmi úzký). K této poruše může dojít např. pokud po suchém létě následuje vlhký a teplý podzim. Druhý případ – "chybějící letokruhy" – nastává tehdy, jestliže se v daném vegetačním období nevytvoří příslušný letokruh, což znamená, že v daném roce strom prakticky tloušťkově nepřirůstá. Bývá to zpravidla způsobeno velmi nepříznivými klimatickými poměry po celou dobu vegetačního období. "Dvojité" nebo "chybějící" letokruhy mohou způsobit velké problémy při datování (Drápela a Zach, 1995).

3.3. Olovo a izotopy olova

Olovo se v přírodě vyskytuje ve čtyřech stabilních izotopech ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb a ^{208}Pb se současným zastoupením v zemské kůře 1,4%, 25%, 21% respektive 52% ($^{206}Pb/^{207}Pb=1.20$). Pouze ^{204}Pb je neradiogenní izotop a jeho abundance je tedy v čase konstantní. Radiogenní izotopy ^{206}Pb, ^{207}Pb a ^{208}Pb jsou konečné produkty radioaktivního rozpadu ^{238}U, ^{235}U respektive ^{232}Th:

$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$

($t_{1/2}=4.5\times10^{9}$ let; λ_{238}: 1.552×10^{-10}/rok)

$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$

($t_{1/2}=7.1\times10^{8}$ let; λ_{235}: 9.85×10^{-10}/rok)

$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb$

($t_{1/2}=1.4\times10^{10}$ let; λ_{232}: 0.49×10^{-10}/rok)

kde $t_{1/2}$ je poločas rozpadu a λ rozpadová konstanta.

Zastoupení jednotlivých izotopů olova v rudách a jiných geologických materiálech se značně liší a je závislé na době vzniku rudy a počátečním poměru U/Th (Bellis et al., 2001a). K odhadování znečištění prostředí olovem je vhodné zjišťovat nejen jeho koncentrace, ale také jeho izotopické složení. Pomocí stabilních izotopů olova lze totiž určit jednotlivé zdroje olova. Tato metoda je založena na existujícím rozdílu izotopického složení mezi různými zdroji olova (Monna et al., 1999). V environmentálních studiích se nejčastěji využívá poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ (Bellis et al., 2002 a 2004; Monna et al., 1995 a 2000 a Novák et al., 2003), protože ho lze určit s nejmenší analytickou chybou (Monna et al., 1995 a 1997) a je nejvíce citlivý na změny v prostředí (Bacon et al., 1996 a Novák et al., 2003). K získání podrobnějších informací o původu olova v různých materiálech se kromě poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ zjišťují i další poměry zejména $^{208}Pb/^{206}Pb$ (Monna et al., 1995 a 1997).

Antropogenní olovo v atmosféře pochází hlavně z vysokoteplotních průmyslových procesů (produkce oceli a neželezných kovů), ze spalování fosilních paliv (benzín, ropa a uhlí) a ze spalování odpadů (Nriagu, 1989). Olovo se přirozeně vyskytuje v zemské kůře a do atmosféry se může uvolňovat zvětráváním podloží, větrem unášenými půdními částicemi a sopečnou činností. Přirozené zdroje jsou však ve srovnání s antropogenními zanedbatelné (Gerhardsson, 2004). Olovo v prostředí je tedy směsí lokálního, přirozeného olova a olova z antropogenních činností. Pokud se izotopické poměry olova jednotlivých zdrojů liší, dají se pak příspěvky jednotlivých zdrojů kvantifikovat (Monna et al., 1997).

Všeobecně nejnižší izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ z antropogenních zdrojů má západoevropský olovnatý benzín. Izotopická signatura olovnatého benzínu závisí na tom, z jakých rud se olovnatá aditiva vyrábí. Ve Francii alkylolovo přidávané do benzínu pocházelo ze směsi australské ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.03–1.04), marocké ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.16–1.18) a švédské rudy ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 0.99–1.04). Občas byly použity i rudy ze Severní Ameriky, Jižní Afriky a Ruska (průměrný $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.15±0.04) (Véron et al., 1999). Véron et al. (1999) spočítali teoretické poměry olovnatého benzínu ve Francii v letech 1980-1995. Výsledky ukázaly, že izotopická signatura $^{206}Pb/^{207}Pb$ benzínu během tohoto období se výrazně neměnila a její hodnoty byly velmi nízké (<1.10) díky využívání australské rudy. Monna et al. (1997) zjišťovali izotopické složení benzínu ve Francii a získali průměrný $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.084±0.009. V této době bylo alkylolovo přidávané do benzínu vyráběno ze směsi dvou rud (80% australské a 20% marocké rudy), výsledný teoretický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ 1.06 byl srovnatelný s průměrným $^{206}Pb/^{207}Pb$, který byl změřen ve vzorcích benzínu z různých čerpacích stanic ve Francii. Oproti francouzskému benzínu izotopické složení anglického

benzínu vykazovalo nižší průměrnou hodnotu $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.067±0.007 (Monna et al., 1997). Hopper et al. (1991) zjišťovali izotopické složení olova některých evropských benzínů. V roce 1988 získali $^{206}Pb/^{207}Pb$ pro švédský benzín 1.140±0.010 a pro polský benzín 1.174±0.005. V roce 1990 byl zjištěný $^{206}Pb/^{207}Pb$ v maďarském benzínu 1.072±0.008 a v benzínu z Vídně 1.111±0.006. Uvedené příklady poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ evropského benzínu vykazují velký rozsah od 1.067 (Anglie) až 1.174 (Polsko), což ukazuje velkou rozmanitost využívaných rud při výrobě olovnatých aditiv v Evropě. V České republice jsou data o izotopickém složení olovnatého benzínu v dřívějších letech značně omezená. Jediné přímé zjišťování izotopických poměrů v českém benzínu provedli v roce 2000 Novák et al. (2003). Získaný průměrný poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ byl 1.11±0.016 a výsledky tedy naznačily, že významnou část olovnatých aditiv v benzínu využívaného v té době, představovalo olovo z australské rudy s velmi nízkým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$, stejně jako v západoevropských benzínech. Ettler et al. (2004) zjišťovali poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ českého benzínu nepřímo v popílku vznikajícího při spalování benzínu v Letenskému tunelu v Praze. Naměřené hodnoty tohoto poměru byly také nízké 1.135±0.001.

Definovat přesně izotopickou signaturu olova z průmyslu je velmi obtížné díky existující rozmanitosti emisních zdrojů (spalovny odpadů, tavírny, výroba oceli, spalování uhlí apod.). Hamester et al. (1994) a Monna et al. (1997) ukázali, že popílek ze spaloven odpadů lze využít jako indikátor průmyslového olova. Všechny produkty obsahující olovo jsou smíchány a spáleny a průměrné izotopické poměry popílku lze tedy považovat za jakousi reprezentativní "industriální signaturu" olova. Např. změřený poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ popílku z městské spalovny v Sète (Francie) byl v rozsahu od 1.143 do 1.155. Tyto hodnoty jsou vyšší než hodnoty pro benzín a shodují se světovým průměrem hlavních ložisek olova (Monna et al., 1997).

Zjištěná průměrná hodnota $^{206}Pb/^{207}Pb$ pro české, polské a anglické uhlí byla 1.18 (Åberg et al., 1999). Tato hodnota se neliší od rozsahu (1.17 – 1.19) získaného Novákem et al. (2003) pro české uhlí. Stejné hodnoty poměru platí i pro uhlí ze Švýcarska (Weiss et al., 1999b). Z uvedených příkladů je tedy zřejmé, že izotopická signatura evropského uhlí je poměrně vysoká a její hodnoty se blíží hodnotám přirozeného poměru olova.

Záznamy o atmosférické depozici olova z období, kdy člověk ještě neovlivňoval přirozený cyklus olova na Zemi, tedy z období Holocénu, jsou v Evropě značně omezená. Tyto záznamy však poskytují přirozené pozaďové koncentrace a izotopické poměry aerosolů a jsou tedy velmi důležité při hodnocení vlivů antropogenních činností na ekosystémy (Weiss et al., 1999a). Shotyk et al. (1998) byli mezi prvními, kteří získali informace o evropských

pozaďových koncentracích olova a jeho izotopickém složení v období Holocénu. Analýzou bazální vrstvy rašeliniště ze Švýcarska pokrývající období Holocénu získali $^{206}Pb/^{207}Pb \sim 1.20$. Velmi podobnou preantropogenní hodnotu $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.193$ obdrželi i u nás Novák et al. (2003), kteří také analyzovali bazální vrstvu rašeliniště (stáří 11 000 let) v severních Čechách. Z preindustriálních sedimentů (stáří cca 200 let) ve Švýcarsku byl zjištěn $^{206}Pb/^{207}Pb \sim 1.20$ (Moor et al., 1996) a poněkud nižší $^{206}Pb/^{207}Pb$ (1.17–1.19) v Anglii (Monna et al., 1997).

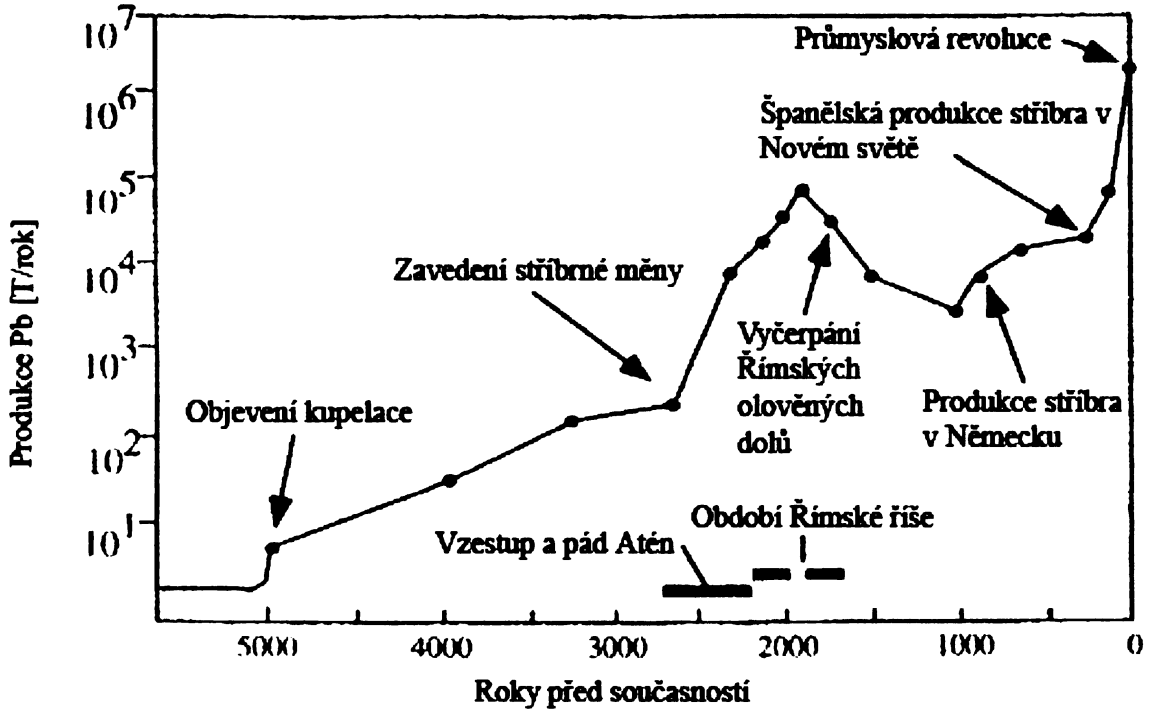
Izotopické složení olova se tedy liší mezi jednotlivými zdroji. Nejnižší poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ má evropský benzín a naopak nejvyšší $^{206}Pb/^{207}Pb$ náleží přirozeným zdrojům olova. Mezi těmito dvěmi izotopickými signaturami se nachází izotopický otisk pro olovo z průmyslu. V současné době s rozvojem nových citlivějších analytických technik jako je např. ICP-MS dochází k velkému rozmachu využívání izotopů olova k odhadu zdrojů znečišťování atmosféry. Izotopické poměry olova byly stanovovány v mnoho přírodních materiálech jako jsou mechy (Weiss et al., 1999b), lišejníky (Simonetti et al., 2003), borka stromů (Bellis et al, 2001a), půdy (Ettler et al., 2004), aerosoly (Bollhöfer a Rosman, 2001), sněhová pokrývka (Roux et al., 2005), v dešti (Farmer et al., 2000) atd. V Tab. 1 jsou uvedeny dostupné izotopické signatury jednotlivých zdrojů olova v České republice

Tab. 1 Charakteristické izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ jednotlivých zdrojů olova v ČR

Zdroj olova v ČR	**$^{206}Pb/^{207}Pb$**	**Literatura**
Ag-Pb rudy (ČR a Sasko)	1.172 ± 0.02	Novák et al., 2003
Benzín	1.11 ± 0.016	Novák et al., 2003
Galenit, Příbram	1.16	Novák et al., 2003
Metalurgický popílek (Pb-rudy)	1.167 ± 0.003	Ettler et al., 2004
Popílek z Letenského tunelu v Praze	1.135 ± 0.001	Ettler et al., 2004
Preantropogenní rašeliniště (stáří 11 000 let)	1.193	Novák et al., 2003
Struska (Pb-rudy)	1.165 ± 0.004	Ettler et al., 2004
Uhlí	1.17-1.19	Novák et al., 2003

3.3.1. Historie globálního znečišťování atmosféry olovem

Znečištění atmosféry je často označováno jako produkt moderního technologického rozvoje (Nriagu, 1996). Ve skutečnosti kontaminace atmosféry antropogenním olovem začala již s domestikací ohně a následným objevením první technologie na zpracování sulfidických rud zhruba před 5000 lety. Světová produkce olova v období před 4000 až 2700 lety byla okolo 160 tun/rok. Se zavedením stříbrné měny v 6. století př. n. l. se zvýšila tato produkce na 10 000 tun/rok. V období Římské říše (před 2000 lety) bylo množství vyprodukovaného olova už 80 000 tun/rok. Během středověku produkce olova klesla, avšak s příchodem průmyslové revoluce (kolem roku 1750) se produkce výrazně zvýšila ze 100 000 tun/rok až k 1 000 000 tun/rok na počátku 20. století (Settle a Patterson, 1980). Světová produkce dosáhla maxima v letech 1979-1980 a pohybovala se okolo 4 miliónů tun za rok (Nriagu, 1998). Historie celosvětové produkce olova (viz. Obr. 7) poskytuje důležitý základ pro odhad změn přirozené distribuce olova na Zemi.



Obr. 7 Světová produkce olova během posledních 5500 let (převzato z Settle a Patterson, 1980)

Počátky znečišťování atmosféry olovem v Evropě a nárůst jeho emisí během řeckých a římských časů odhalily studie ledovců, rašelinišť a jezerních sedimentů. Například Hong et al. (1994) analyzovali vrstvy grónského ledovce, které pokrývaly období před 3000 až 500 lety. Již z období 500 let př. n. l. až 300 let n.l. byly koncentrace olova ve vzorcích přibližně 4krát

vyšší než pozaďové hodnoty. Tyto výsledky ukazují, že těžba olověných rud a stříbra a především tavení rud v období Římské říše mělo za následek znečištění atmosféry severní polokoule Země a že znečišťování ovzduší olovem začalo dlouho před průmyslovou revolucí. Obsah olova v grónském ledovci klesl k pozaďovým hodnotám po pádu Římské říše a poté začal plynule růst s rostoucí těžbou v Evropě. Podobné výsledky získali i Bränvall et al. (1997) analýzou švédských rašelinišť a jezerních sedimentů. Vyšší obsahy olova ve vzorcích z období Římské říše, poté pokles po jejím rozpadu a postupný nárůst související s rozvojem Evropy během středověku. Avšak nejvýznamnější nárůst obsahu olova byl zaznamenán během průmyslové revoluce s maximem v 70. letech 20. století.

K získání podrobnějších informací o průběhu znečišťování atmosféry během průmyslové revoluce až do dnešní doby se jeví vhodné především historické záznamníky jako jsou sbírky herbářů a nově používané zárosty kůry, které poskytují podrobný záznam, lze ale také využít rašeliniště a jezerní sedimenty. Jako silného nástroje k odhadu historického stavu ovzduší a především zdrojů olova se využívá zkoumání izotopického složení olova v těchto záznamnících. Výsledky studií jezerních sedimentů ve Švýcarsku (Moor et al., 1996) a Skotsku (Farmer et al., 1996), rašelinišť ve Švýcarsku (Weiss et al., 1999c), sbírek herbářů v Anglii (Bacon et al., 1996), v Německu (Herpin et al., 1997) a ve Švýcarsku (Weiss et al., 1999b) a zárostů kůry v Anglii (Bellis et al., 2002a a 2004) ukázaly podobné změny znečišťování atmosféry olovem v Evropě v období po průmyslové revoluci. Tyto změny velmi dobře souhlasí s celosvětovou produkcí olova. V řadě studiích byly nejvyšší depozice olova zaznamenány na počátku 20. století a po roce 1950. Hlavním zdrojem olova do roku 1950 byl především průmysl zahrnující spalování uhlí a tavení rud. Po roce 1950 přibyl významný vliv olova z benzínu. Nejvyšší emise olova v Evropě byly mezi roky 1950 a 1980 především díky používání olovnatého benzínu. Značný pokles obsahu olova v historických záznamnících kolem 80. let 20. století a tedy i pokles emisí v následujících letech souvisí s postupným odstraňováním olovnatých aditiv v benzínu. Jako první zakázali používání olovnatého benzínu ve Spojených státech v roce 1988, poté v západní Evropě (1999) a Česká republika se přidala na konci roku 2000 (Novák et al., 2003).

Izotopické poměry olova v různých přirozených archívech vykazovaly podobné časové trendy. Především postupný pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ od 20. let 20. století po zavedení olovnatého benzínu až do 80. let 20. století. Po zavedení bezolovnatého benzínu a díky postupnému odstraňování olova z benzínu od 80. let minulého století začal izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ růst.

4. Metodika

Tato diplomová práce byla součástí bilaterálního česko–japonského projektu M606. Metodika byla převzata z Národního ústavu environmentálních studií (NIES) Tsukuba (Japonsko). Postup byl mírně pozměněn a přizpůsoben českým podmínkám, především se to týkalo separace zárostů kůry, která byla prováděna převážně manuálně. Jednotlivé kroky postupu jsou následující: výběr lokalit, výběr a odběr vzorků na stanovišti a jejich dokumentace, datování vzorků, separace zárostů, úprava vzorků k analýze (rozklad vzorků kyselou tlakovou digescí v mineralizačním zařízení), vlastní ultrastopová analýza celkového olova a jeho izotopického složení na ICP-MS a zpracování a vyhodnocení výsledků.

4.1. Výběr lokalit

Výběr vhodných lokalit vycházel z těchto kritérií:

- Oblasti s odlišnými antropogenními činnostmi (pozaďová, průmyslová, příměstská)
- Přítomnost současných měřících stanic znečištění ovzduší a atmosférických srážek po dobu alespoň 10 let (zjištění trendů depozice v odběrových lokalitách)
- Oblasti s různou nadmořskou výškou, která simuluje odlišné klimatické podmínky (300 m.n.m – 900 m.n.m)
- Oblasti s četnějším výskytem dlouhověkých stromů (CHKO, NP, městské parky)

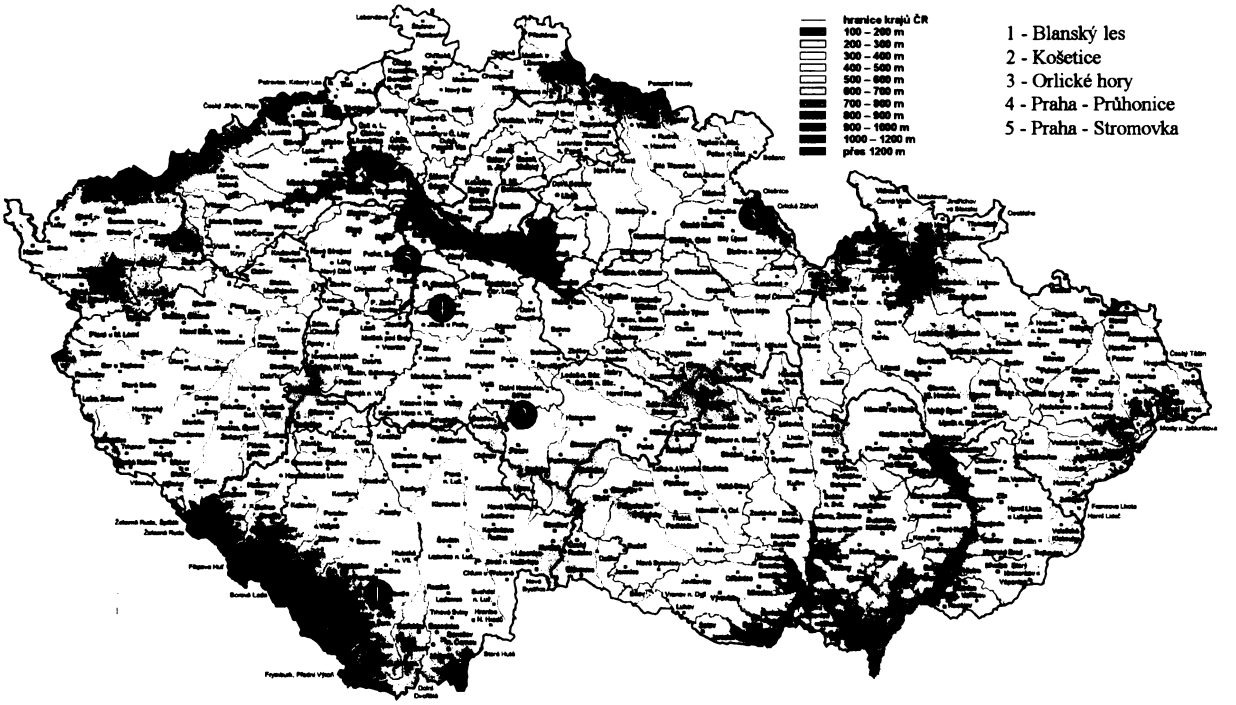
Mezi důležité a nezbytné podmínky patřila možnost získat historické záznamy a údaje o činnostech probíhajících v dané lokalitě (zakládání průmyslu, rozvoj dopravy a zemědělství apod.). Někdy se stávalo, že se nepodařilo sehnat vzorky z vybraných lokalit (KRNAP, Podkrušnohoří) a naopak jindy se objevila možnost získat vzorky z oblasti, která nebyla předem vytipovaná (Stromovka–rozsáhlé kácení stromů jako následek ničivých povodní 2002 v Praze). V Tab. 2 jsou uvedeny základní charakteristiky lokalit, z jejichž nejbližšího okolí byly odebírány vzorky. Uváděné souřadnice jsou s přesností minut z důvodu většího rozptylu odběrových míst a odlehlosti měřících stanic. Přehled lokalit vykazuje pestrost v nadmořské výšce. Roční srážkové úhrny byly převzaty z mapy normálů ročních srážkových úhrnů v letech 1961 – 1990 (internet 2). V Tab. 2 jsou také uvedeny rozsahy průměrných ročních koncentrací olova ve srážkách s atmosférickým spadem vážené srážkovým úhrnem na nejbližší měřící stanici. Data poskytl ČHMÚ.

Tab. 2 Přehled základních charakteristik odběrových lokalit (podrobnosti v textu)

Lokalita odběru zárostů	**Nejbližší měřící stanice**	**Geografické souřadnice s.šířka a v.délka**	**Nadmořská výška (m.n.m.)**	**Roční srážkový úhrn (mm)**	**Popis lokality**	**Hlavní antropogenní zdroje atmosférického olova**	***Rozsah Pb v atmosférických srážkách s prašným spadem [µg/l] (období měření)**
Blanský les	Na Lizu (ČGS)	49° 4' a 13° 41'	~ 800	> 800	Pozaďová, lesní (CHKO)	Lokální topeniště, dálkový transport	4.01-0.83 (1995-2004)
Košetice	Košetice (ČHMÚ)	49°35' a 15° 05'	~ 530	> 600	Pozaďová, zemědělská	Lokální topeniště, dálkový transport	11.3-1.59 (1990-2004)
Orlické hory	U dvou louček (ČGS)	50° 13' a 16°31'	~ 880	> 900	CHKO, pohraniční oblast	Dálkový transport ze spalování uhlí, těžby surovin	6.44-1.14 (1996-2004)
Praha - Stromovka	Podbaba (VÚV)	50° 7' a 14° 23'	~ 180	> 500	Městský park	Doprava	17.5-2.33 (1990-2004)
Praha - Průhonice	Libuš (ČHMÚ)	50°0' a 14°26'	~ 300	> 500	Příměstský park	Lokální topeniště, doprava	9.06-3.32 (1997-2004)

* průměrné roční koncentrace olova ve srážkách s atmosférickým spadem vážené srážkovým úhrnem

Ze všech odběrových lokalit reprezentují pozaďové oblasti, a tedy relativně čisté, bez průmyslu lokalita Blanský les, Košetice a Orlické hory. Lokalita Košetice byla také vybrána z důvodu dlouhodobého monitoringu stavu ovzduší. Zástupce příměstské oblasti představuje lokalita Praha – Průhonice. Nejvíce zatížená oblast je lokalita Praha – Stromovka. Všechny lokality, na kterých probíhal odběr vzorků, jsou znázorněny na Obr. 8.



Obr. 8 Mapa odběrových lokalit

4.2. Odběr vzorků na stanovišti

Odběry vzorků probíhaly v období vegetačního klidu, tj. období říjen-březen, v letech 2002/2003; 2003/2004 a 2005/2006. Vzhledem k ochraně přírody a krajiny byly využívány pouze stromy skácené při těžbách dřeva, z nucených těžeb nebo náhodně padlé stromy po vichřicích. V žádném případě nebyl pro tento výzkum pokácen jediný strom. Snahou bylo vybírat druhy stromů, které jsou typické pro naše území a jejich borka byla již úspěšně využita při pasivním biomonitoringu znečištění ovzduší v dřívějších studiích (smrk, jedle, buk). Výjimka byla pouze u lokality Stromovka, kde roste mnoho cizokrajných druhů stromů a kde byly odebrány vzorky také z cypřiše. Detekce a výběr vhodných zárostů nebyly vždy

snadné. Při prvém prozkoumání a ohledání kmene dostupných stromů docházelo mnohdy k mylným odhadům přítomnosti hledaného zárostu a naopak někdy po rozřezání kmene byly zárosty objeveny zcela nečekaně.

Velké kmeny byly rozřezány přímo na stanovišti na menší bloky a byly zabaleny do fólie, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků během jejich převozu do laboratoře. V laboratoři se části kmene nechaly vyschnout a byly zdokumentovány digitálním fotoaparátem.

4.3. Datování vzorků

Datování zárostů kůry se provádělo počítáním letokruhů (dendrochronologie). Zjišťování stáří vzorků nebylo zcela jednoduché a zpočátku bylo třeba spolupracovat s VÚLHM, v jejichž dendrochronologické laboratoři bylo jednak stanoveno stáří některých vzorků z prvního odběru a jednak nám poskytli cenné informace, které nám pomohly při samostatném datování.

Před zahájením samotného datování zárostů bylo potřeba maximálně zvýraznit hranice jednotlivých letokruhů tak, aby bylo možno je jednoznačně identifikovat. To se provádělo především dokonalým vyhlazením plochy příčného průřezu kmene pomocí brusky. Vlastní počítání letokruhů se provádělo pomocí lupy a na jednom příčném průřezu kmene bylo vždy spočítáno více letokruhových sérií (4 základní směry od středu k povrchu kmene). To napomáhá k odhalení slepých letokruhů a poskytuje kontrolu správnosti datování.

4.4. Separace zárostů a borky

Po určení stáří zárostů kůry následovala separace vzorků z kmene stromu. K separaci zárostů a povrchových kůr byly používány čisté speciální nástroje (keramické nože, titanové vrtáky) kvůli zamezení kontaminace vzorků. Se vzorky se manipulovalo pouze v rukavicích a v čistém prostředí. Jako první se odřezávala povrchová kůra. Odebírala se pouze 1-3 mm tlustá vnější vrstva borky, z důvodu nejvyšších koncentrací na povrchu borky (viz. kapitola 3.1.2.). Místo odběru povrchové kůry bylo z té strany kmene, kde došlo k uzavření zárostu. Zárosty kůry byly nejprve rozděleny po pěti letech, existovaly však i výjimky, kdy bylo nedostatečné množství vzorku a muselo se tedy přikročit k odběru časově delších segmentů. Před vlastní separací vzorků zárostů byla pomocí keramického nože odříznuta vrstvička z povrchu zárostu tak, aby byla odstraněna ta část, která mohla být kontaminována při

manipulaci s kmenem (rozřezání, broušení a leštění kmene). Zárosty se odřezávaly postupně od vnější strany směrem k vnitřní. Někdy bylo velmi problematické dostat se k zárostu a musel být postupně odvrtáván titanovým vrtákem. Odebrané vzorky byly označeny a skladovány v uzavřených plastových sáčcích.

4.4.1. Označení vzorků

Bylo vytvořeno vlastní označení vzorků. První byl napsán rok odběru a za lomítkem u povrchové kůry číslo vzorku arabskou číslicí a u zárostů číslo vzorku římskou číslicí. Ke každému takovému označení bylo v počítači zaznamenáno odkud vzorek pochází, druh stromu, stáří zárostu a případně nějaká poznámka.

4.5. Příprava vzorku k analýze

Jelikož se jedná o stopovou až ultrastopovou analýzu veškerá manipulace se vzorky byla prováděna v čisté laboratoři a pouze v rukavicích. Veškeré používané nádobí bylo z umělých hmot případně ze skla a podléhalo speciálnímu režimu mytí.

Před vlastní chemickou mineralizací byly vzorky na skleněných Petriho miskách vysušeny při 105°C po dobu 24 hodin do konstantní váhy. Poté bylo na analytických vahách odváženo přibližně 0.5 g sušiny a zaznamenala se váha s přesností na čtyři desetinná místa. Jednotlivé kroky převedení vzorků do roztoku kyselou tlakovou digescí byly následující:

- K odváženému vzorku v teflonových nádobkách bylo přidáno automatickou pipetou 5 ml 69.5% kyseliny dusičné p.a. (přídavek kyseliny odpovídal 1 ml na 0.1 g sušiny) a 1 ml 30% peroxidu vodíku p.a.
- Přikryté teflonové nádobky byly ponechány k odreagování v digestoři po dobu 24 hodin
- Poté se teflonové nádobky uzavřely, upevnily v rotoru a umístily do mikrovlnné trouby. K rozkladu byl používán program určený pro rozklad organických vzorků s rychlou exotermickou reakcí (dřevo, celulóza, listy, rostliny apod.). Jednotlivé kroky rozkladného programu jsou uvedeny v Tab. 4.
- Po vychladnutí a otevření nádobek byly vzorky naředěny deionizovanou vodou (18Ω) na 50 ml a uskladněny v plastových nádobkách v chladničce až do vlastní analýzy.

K naučení a testování celého procesu mineralizace byly nejdříve rozkládány vzorky povrchové kůry, jelikož byla dostupná ve velkém množství. Až po zvládnutí celého postupu se přikročilo k rozkladu vzorků zárostů kůry, jejichž množství často stačilo pouze na jednu mineralizaci. K dispozici bylo 12 teflonových mineralizačních nádobek, což znamená že za týden mohlo být zpracováno maximálně 24 vzorků.

Tab. 3 Seznam používaných chemikálií

Chemikálie	**Výrobce (Země)**	**Koncentrace [%]**	**Čistota**
Kyselina dusičná	Fluka (Švýcarsko)	69,5	p.a.
Peroxid vodíku	Merck (Německo)	30	p.a.

Tab. 4 Rozkladný program pro organické vzorky s rychlou exotermickou reakcí

	1.krok	**2.krok**	**3.krok**	**4.krok**	**5.krok**
Výkon [W]	250	0	250	400	600
Čas [min]	1	2	5	5	5

Tab. 5 Seznam používaných přístrojů

Přístroj	**Model**	**Výrobce**	**Země**
Analytické váhy	Voyager	Ohaus	USA
Mikrovlnná trouba	MLS - 1200	Milestone	Itálie
Přístroj na výrobu destilované vody	Demiwa 10 rosa	Watek	Česká republika
Přístroj na výrobu demineralizované vody	Purelab Ultra Analytic	Elga Labwater	Velká Británie
Sušárna	UNE 200	Memmert GmbH+Co.KG	Spolková republika Německo

4.5.1. Mytí a čištění nádobí

A. Mytí nádobí

Veškeré používané nádobí bylo před prvním použitím ponořené na týden v 10% HNO_3. Poté se nádobí třikrát opláchlo destilovanou vodou a naložilo se na 24 hodin do demineralizované vody. Takto vyčištěné nádobí se nechalo vyschnout na filtračním papíře a následně bylo uschováno do čistého uzavřeného igelitového sáčku.

Při opakovaném používání bylo nádobí vždy opláchnuto destilovanou vodou a ponořeno na 24 hodin do 2% HNO_3. Druhý den se nádobí opláchlo třikrát destilovanou vodou a naložilo se na 24 hodin do demineralizované vody. Takto umyté nádobí se opět nechalo vyschnout a skladovalo se v čistých uzavřených igelitových sáčcích do dalšího použití. Při každém čištění se vždy připravovala nová 2% HNO_3, a to v poměru 30 ml 65% HNO_3 na 1l destilované vody.

B. Čištění mineralizačních teflonových nádobek

Teflonové nádobky byly čištěny dle následujícího postupu. Do nádobek bylo nadávkováno 6 ml 65% HNO_3. Po uzavření byly dány do mikrovlnné trouby a byl spuštěn čistící program (500W po dobu 20 minut). Po skončení programu se nádobky nechaly vychladnout. Třikrát se vypláchly demineralizovanou vodou a nechaly vyschnout. Z takto vyčištěných nádobek byl připraven slepý vzorek (mineralizace bez vzorku). Slepý vzorek (blank) byl změřen na ICP-MS za účelem zjištění čistoty nádobek. Koncentrace studovaného prvku v blanku nesměla překročit 1 ppb, jinak musela být nádobka znovu vyčištěna. Tento čistící postup byl prováděn vždy před používáním nádobek po delší době (cca 1 měsíc), nebo po dvou mineralizačních rozkladech.

4.6. Vlastní analýza na ICP – MS

K vlastnímu stanovení obsahu olova a izotopů ^{206}Pb, ^{207}Pb a ^{208}Pb v borce a v zárostech kůry byla použita velmi citlivá ultrastopová metoda ICP–MS. Použití této metody vycházelo ze zkušeností spolupracujícího japonského partnera. Obsahy olova a jeho izotopy ve stromové kůře byly stanoveny pomocí ICP-MS Thermo Elemental X7 (Velká Británie). Analýza byla provedena v akreditované laboratoři ČHMÚ pracovníky Mgr. J. Kolenčíkem a Mgr. Š. Rychlíkem.

Měření celkových koncentrací olova ve vzorcích bylo provedeno podle standardního operačního postupu ČHMÚ, který je využíván při stanovování koncentrací prvků v aerosolech zachycených na membránových filtrech z derivátů celulózy. Ke kalibraci přístroje byl použit Merck-Multielement Standard XXI (Německo) na 3 koncentračních hladinách (1, 10 a 100 ppb). Ke kontrole správnosti měření byl použit standardní referenční materiál NIST SRM 1648 (USA, městský prach z ovzduší). Každý vzorek byl měřen třikrát. Po dvanácti vzorcích

byla vždy provedena kalibrace a proměřen kontrolní vzorek. Doba měření byla 3×10 s. Podmínky měření celkových koncentrací olova jsou uvedeny v Tab. 6. Hodnoty relativní směrodatné odchylky měření (3 opakování) koncentrací olova se pohybovaly v rozsahu od 0.1% do 4%. Průměrná hodnota RSD měření koncentrací byla 1%. 99% všech naměřených hodnot mělo RSD menší než 3%.

Tab. 6 Podmínky měření koncentrací olova a izotopického složení olova ve vzorcích na ICP-MS Thermo Elemental X7

Veličina	**Hodnota**
Výkon generátoru	1300 [W]
Průtok chladícího plynu Ar	13 [L.min^{-1}]
Průtok pomocného plynu Ar	1.1 [L.min^{-1}]
Průtok nosného plynu Ar	0.86 [L.min^{-1}]
Nasávání vzorku	1 [ml.min^{-1}]
Způsob měření	Peak jump
Doba setrvání na peaku (dwell time)	10 [ms]
Bodů na peaku	1- u koncentrace Pb a 3 u izotopů olova
Mód detektoru	Duální (Pulzní nebo analogový)

Po stanovení koncentrací olova ve vzorcích byla provedena analýza jeho izotopů. Stanovení izotopů ^{206}Pb, ^{207}Pb a ^{208}Pb bylo provedeno na stejném přístroji ICP–MS Thermo Elemental X7 v akreditované laboratoři ČHMÚ zcela nově. K měření těchto izotopů je třeba mnoho zkušeností. S touto částí analýzy nám velice pomohl RNDr. M. Mihaljevič CSc., který nám poskytl cenné informace o měření izotopů olova a daroval nám NIST SRM 981 (USA), bez kterého by stanovení nebylo možné. Před vlastním měřením izotopů olova byly všechny vzorky naředěny na koncentraci olova 20 µg/l ± 5 µg/l odpovídající izotopickému standardu (přibližně třetina vzorků měla koncentraci nižší než 20 µg/l). Toto ředění zvyšuje přesnost měření. Každý vzorek byl měřen desetkrát. Mezi každým vzorkem byl proměřován všeobecně používaný izotopický standard NIST SRM 981. Podmínky, při kterých byly měřeny jednotlivé izotopy olova ve vzorcích, jsou uvedeny v Tab. 6. Doba měření u izotopického stanovení byla 10×14 s. Hodnoty RSD měření pro deset opakování poměru ^{206}Pb/^{207}Pb a ^{208}Pb/^{206}Pb byly v rozsahu 0.4-1.8% respektive 0.4-1.6%. Průměrná hodnota RSD u poměru ^{206}Pb/^{207}Pb byla 0.8% a u poměru ^{208}Pb/^{206}Pb 0.9%.

4.7. Zpracování výsledků

Přepočet koncentrací olova (ppb) na obsah olova na gram sušiny byl proveden v programu Microsoft Excel. Základní statistické údaje jako minimum, maximum, aritmetický průměr, směrodatná odchylka a RSD% byly též počítány v Microsoft Excel. Směrodatná odchylka a RSD% byly počítány pouze u hodnot, jejichž počet byl vyšší než pět.

5. Výsledky

5.1. Přehled odebraných a zpracovaných vzorků

Zárosty kůry byly odebrány z pěti lokalit (Blanský les, Košetice, Orlické hory, Praha-Průhonice a Praha-Stromovka) a ze čtyř různých druhů stromů (buk, cypřiš, jedle a smrk). Z každého kmene, ze kterého byl separován zárost kůry, byla vždy odebrána povrchová kůra. Nejstarší zárosty (1913) pocházely z lokality Praha–Stromovka. Přehled získaných zárostů z jednotlivých lokalit je uveden v Tab. 7. Fotografie některých zpracovaných zárostů kůry jsou v Příloze I. Část zárostů kůry z prvního odběru byla odvezena do Japonska, kde byl jeden zárost kůry ze smrku z Orlických hor (ORH) využit k diplomové práci japonské studentky, bohužel zbylé zárosty kůry nebyly zpracovány. Japonská diplomová práce je napsána v japonštině, proto nemohou být její výsledky použity v této práci.

K závěrečnému vyhodnocování bylo k dispozici 157 výsledků z analýz vzorků. Z toho 138 vzorků zárostů kůry, 24 vzorků borky a 5 vzorků lišejníku zarostlého uvnitř kmene. Avšak celkem bylo odebráno a zpracováno 192 vzorků borky a zárostů kůry. Část zpracovaných vzorků byla před závěrečným hodnocením vyřazena. Jednalo se především o vzorky povrchové kůry na kterých byl zkoušen a učen celý postup práce. Dále byly vyřazeny některé vzorky z počátečních analýz na ICP-MS, kdy byl nový přístroj testován. Kvůli malé počáteční zkušenosti byly první vzorky bezprostředně po analýze vylity a nebylo možné je později přeměřit.

Tab. 7 Přehled odběrových lokalit a získaných zárostů kůry ze stromů

Lokalita	Druh stromu	Stáří zárostu
Blanský les	Buk (*Fagus sylvatica*)	1957-1997
	Buk (*Fagus sylvatica*)	1957-1981
	Buk (*Fagus sylvatica*)	1988-2003
	Buk (*Fagus sylvatica*)	1957-1993
	Buk (*Fagus sylvatica*)	1975-2003
Košetice	Smrk (*Picea abies*)	1963-2002
Orlické hory (ORH)	Buk (*Fagus sylvatica*)	1963-2005
	Smrk (*Picea abies*)	1965-2005
	Smrk (*Picea abies*)	1985-2005
Praha - Průhonice	Jedle (*Abies grandis*)	1954-2002
	Jedle (*Abies grandis*)	1944-1970
	Jedle (*Abies grandis*)	1952-2002
Praha - Stromovka	Buk (*Fagus sylvatica*)	1950-2003
	Buk (*Fagus sylvatica*)	1923-2003
	Cypřiš (*Cupressus*)	1913-1988
	Smrk (*Picea abies*)	1913-1953

5.2. Obsahy olova ve vzorcích borek

Zjištěné obsahy olova v borce stromů se pohybují v rozsahu od 0.63 μg/g (smrk, Košetice) do 48.6 μg/g (buk, Stromovka). V Příloze II je uveden v Tab. 8 přehled všech výsledků obsahů olova v borce. Výsledky jsou řazeny postupně dle čísla vzorku.

Z důvodu nedostatečného počtu zpracovaných vzorků povrchových kůr byly spočítány pouze aritmetické průměry, minimum a maximum obsahů olova v těchto vzorcích viz. Tab. 9. U vzorků borek smrků z lokality Košetice a všech borek z lokality Stromovka, jejichž počet byl vyšší, byly spočítány také směrodatné odchylky a RSD%.

Průměrný obsah olova v borce všech stromů byl nalezen nejnižší u smrků z Orlických hor (2.31 μg/g), naopak nejvyšší byl u buků ze Stromovky (23.6 μg/g). Při srovnání průměrného obsahu olova v borce smrků je nejvyšší v lokalitě Košetice (7.99 μg/g), poté následuje lokalita Stromovka (4.28 μg/g) a nejnižší je na lokalitě Orlické hory (2.31 μg/g). Průměrný obsah olova v povrchové kůře buků je nejvyšší v lokalitách Stromovka (23.6 μg/g) a Blanský les (20.3 μg/g) a nejnižší v lokalitě Orlické hory (3.56 μg/g).

Tab. 9 Přehled zjištěného obsahu olova v borce na jednotlivých lokalitách

Lokalita (rok odběru)	**Strom (počet vzorků)**	**Min. [μg/g]**	**Max. [μg/g]**	**Průměr [μg/g]**	**Sm. odchylka**	**RSD%**
Blanský les (2002-2003)	Buk (n=3)	10.7	35.5	20.3	-	-
Košetice (2002)	Smrk (n=9)	0.63	13.7	7.99	4.95	62
ORH (2005)	Buk (n=1)	-	-	3.56	-	-
ORH (2005)	Smrk (n=2)	1.70	2.92	2.31	-	-
ORH (2005)	(n=3)	1.70	3.56	2.73	-	-
Průhonice (2002)	Jedle (n=3)	4.43	5.70	5.08	-	-
Stromovka (2003)	Buk (n=4)	4.00	48.6	23.6	-	-
Stromovka (2003)	Cypřiš (n=1)	-	-	12.9	-	-
Stromovka (2003)	Smrk (n=1)	-	-	4.28	-	-
Stromovka (2003)	(n=9)	4.00	48.6	18.6	17.5	94

5.3. Obsahy olova ve vzorcích zárostů kůry

Zjištěné obsahy olova v zárostech se pohybují v rozsahu od 0.09 μg/g (buk, 1928-1933, Stromovka) do 42.4 μg/g (buk, 1978-1983, Stromovka). Přehled všech výsledků obsahů olova v zárostech je uveden v Tab. 10 v Příloze III, kde jsou výsledky řazeny dle čísla vzorků. Byly spočítány základní statistické údaje obsahů olova jako minimum, maximum, aritmetický průměr, směrodatná odchylka a relativní směrodatná odchylka vyjádřená v procentech ve vzorcích zárostů kůry na jednotlivých lokalitách viz. Tab. 11.

Na jednotlivých lokalitách byly navíc spočteny průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech stejného druhu stromu v určitém časovém rozpětí (Tab. 12-17). Směrodatné odchylky a RSD% jsou uvedeny pouze u vzorků, jejichž počet byl vyšší než pět. Snahou bylo vyjádřit průběh obsahů olova v zárostech během několika desetiletí, avšak někdy kvůli nedostatečnému počtu a množství vzorků byl časový úsek delší.

Na lokalitě Stromovka byly vzorky zárostů odebrány ze dvou kmenů buku a z kmene cypřiše a smrku. Obsahy olova v zárostech buků pokrývajících období 1923-2003 jsou v rozmezí hodnot 0.09 μg/g (1928-1933) a 42.4 μg/g (1978-1983) (Tab. 11). Z Tab. 12 je vidět trvalý nárůst průměrného obsahu olova v zárostech od 20. let 20. století až do 70. let 20. století, kde dosahuje maxima (18.1 μg/g). V 80. a 90. letech dochází k mírnému poklesu na průměrnou hodnotu 11.9 μg/g. U zárostů cypřiše (1913-1988) na stejné lokalitě jsou zjištěné hodnoty obsahů olova od 2.50 μg/g (1928-1933) do 21.8 μg/g (1978-1988) (Tab. 11). V 50. až 80. letech 20. století je průměrný obsah olova (17.5 μg/g) přibližně pětkrát vyšší oproti hodnotě na počátku 20. století (3.27 μg/g) (Tab. 13). Ve vzorcích zárostů smrku pokrývajících období 1913-1953 byl nalezen obsah olova v rozsahu od 1.26 μg/g (1913-1915) do 6.78 μg/g (1933-1938) (Tab. 11). Nedostatečný počet vzorků neumožňuje podrobnější hodnocení časového průběhu obsahu olova v těchto zárostech.

Na lokalitě Průhonice se zjištěný obsah olova v zárostech jedle pokrývajících období 1944-2002 pohybuje v rozmezí 0.46 μg/g (1997-2002) a 15.7 μg/g (1985-1990) (Tab. 11). Změna průměrného obsahu olova v průběhu času v zárostech je uvedena v Tab. 14. Je zde vidět mírný nárůst olova od 40. let do 60. let a poté pokles v 70. letech 20. století. Maxima dosahuje průměrný obsah olova v 80. letech (14.6 μg/g) a následně značně klesá na minimální hodnotu 3.14 μg/g v 90. letech 20. století.

Na lokalitě Blanský les byly vzorky zárostů odebrány z pěti kmenů buku. V těchto zárostech (1957-2003) se stanovené obsahy olova pohybují v rozsahu od 0.37 μg/g (1981) do 40.1 μg/g (1977-1978) (Tab. 11). Průměrné obsahy olova rostou z minimální hodnoty v 50. letech (3.17 μg/g) až k maximální hodnotě v 70. letech 20. století (10.4 μg/g) (Tab. 15). Během 80. a 90. let průměrné obsahy olova v zárostech klesají na hodnotu 3.71 μg/g.

Na lokalitě Košetice byly vzorky zárostů odebrány z jednoho kmene smrku. Zjištěné obsahy olova v těchto zárostech (1963-2002) se pohybují ve velmi malém rozmezí hodnot od 0.31 μg/g (1965-1970) do 2.64 μg/g (1990-1995) (Tab. 11). Navíc šest hodnot z devíti nepřesahuje hodnotu 1 μg/g a lze říct, že obsahy olova v zárostech smrku na lokalitě Košetice se s časem významně neměnily.

Na lokalitě Orlické hory byly vzorky zárostů odebrány ze dvou kmenů smrku a z kmene buku. V zárostech smrků (1965-2005) se obsahy olova pohybují v rozmezí hodnot od 0.19 μg/g (1995-2000) do 18.0 μg/g (1985-1990) (Tab. 11). Z Tab. 16 je vidět, že průměrné obsahy olova v zárostech smrku jsou vyšší v 60. – 80. letech (5.80 μg/g - 6.42 μg/g) a poté postupně klesají k nejnižší hodnotě 1.95 μg/g na počátku 21. století. V zárostech buku (1963-2005) jsou obsahy olova v rozpětí hodnot od 2.26 μg/g (1965-1970) do 9.73 μg/g (1970-1975). Maximální hodnota průměrného obsahu olova v zárostech buku je v 70. letech 20. století (7.35 μg/g) a v následujícím období je tato hodnota již nižší (4.80 μg/g) (Tab. 17).

V zárostu kmene buku na lokalitě Stromovka byl nalezen zarostlý lišejník. Vzorky zarostlého lišejníku odpovídaly období 1958-1978. Přehled obsahů olova těchto lišejníků je uveden v Tab. 18 v Příloze IV. Hodnoty obsahu olova jsou v rozpětí od 47.2 μg/g (doba uzavření 1973-1978) do 86.7 μg/g (doba uzavření 1958-1963) a vychází obecně vyšší než v zárostech.

Tab. 11 Přehled obsahů olova v zárostech kůry na jednotlivých lokalitách

Lokalita (rok odběru)	**Strom (počet vzorků)**	**Stáří zárostů**	**Min. [μg/g]**	**Max. [μg/g]**	**Průměr [μg/g]**	**Sm. odchylka**	**RSD%**
Blanský les	Buk (n=31)	1957-2003	0.37	40.1	6.23	7.85	126
Košetice	Smrk (n=9)	1963-2002	0.31	2.64	0.94	0.79	84
ORH	Buk (n=7)	1963-2005	2.26	9.73	4.91	2.51	51
ORH	Smrk (n=20)	1965-2005	0.19	18.0	4.13	4.09	99
Průhonice	Jedle (n=22)	1944-2002	0.46	15.7	6.22	5.29	85
Stromovka	Buk (n=31)	1923-2003	0.09	42.4	12.3	11.8	96
Stromovka	Cypřiš (n=10)	1913-1988	2.50	21.8	9.59	6.78	71
Stromovka	Smrk (n=6)	1913-1953	1.26	6.78	3.38	2.17	64

Tab. 12 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech buků na lokalitě Stromovka

Období	Stáří zárostů	Počet vzorků	Průměr [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	RSD %
20. léta	1923-1933	2	0.64	-	-
30. léta	1933-1943	2	0.69	-	-
40. léta	1943-1953	2	3.87	-	-
50. léta	1950-1963	5	12.6	8.78	70
60. léta	1963-1973	5	16.0	10.8	68
70. léta	1973-1983	5	18.1	14.7	82
80. léta	1983-1993	5	15.9	13.3	84
90. léta	1993-2003	5	11.9	14.6	122

Tab. 13 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech cypřiše na lokalitě Stromovka

Období	Stáří zárostů	Počet vzorků	Průměr [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	RSD %
10. léta	1913-1923	2	3.27	-	-
20. léta	1923-1933	2	5.54	-	-
30. – 40. léta	1933-1953	3	8.62	-	-
50. – 80. léta	1953-1988	3	17.5	-	-

Tab. 14 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech jedlí na lokalitě Průhonice

Období	Stáří zárostů	Počet vzorků	Průměr [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	RSD %
40. – 50. léta	1944-1962	7	5.64	4.88	86
60. léta	1960-1972	6	7.31	5.85	80
70. léta	1970-1982	4	3.71	-	-
80. léta	1980-1990	2	14.6	-	-
90. léta	1990-2002	3	3.14	-	-

Tab. 15 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech buků na lokalitě Blanský les

Období	Stáří zárostů	Počet vzorků	Průměr [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	RSD %
50. léta	1957-1963	4	3.17	-	-
60. léta	1962-1973	3	9.52	-	-
70. léta	1973-1983	9	10.4	12.6	122
80. léta	1981-1993	9	4.06	3.39	84
90. léta	1993-2003	6	3.71	2.20	59

Tab. 16 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech smrků na lokalitě Orlické hory

Období	Stáří zárostů	Počet vzorků	Průměr [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	RSD %
60. – 70. léta	1965-1980	3	5.80	-	-
80. léta	1980-1990	5	6.42	6.70	104
90. léta	1990-2000	8	3.16	2.93	92
Počátek. 21. století	2000-2005	4	1.95	-	-

Tab. 17 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech buku na lokalitě Orlické hory

Období	Stáří zárostů	Počet vzorků	Průměr [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	RSD %
60. léta	1960-1970	2	2.64	-	-
70. léta	1970-1980	2	7.35	-	-
80. - 90. léta	1985-2005	3	4.80	-	-

5.4. Grafické znázornění obsahů olova ve vzorcích borek a zárostů kůry

Grafické znázornění obsahů olova v zárostech kůry a v borkách na jednotlivých lokalitách je na Obr. 9 – 12. U hodnot obsahu olova v zárostech jednoho druhu stromu v rámci lokality a jejichž stáří začínalo stejným rokem byly vypočteny aritmetické průměry. Stejně tak byly vypočteny průměrné hodnoty obsahu olova u vzorků povrchových kůr. Roky v grafech reprezentují počáteční dobu vzniku jednotlivých zárostů a u borek rok odběru (v grafech vždy poslední bod odlišný od ostatních).

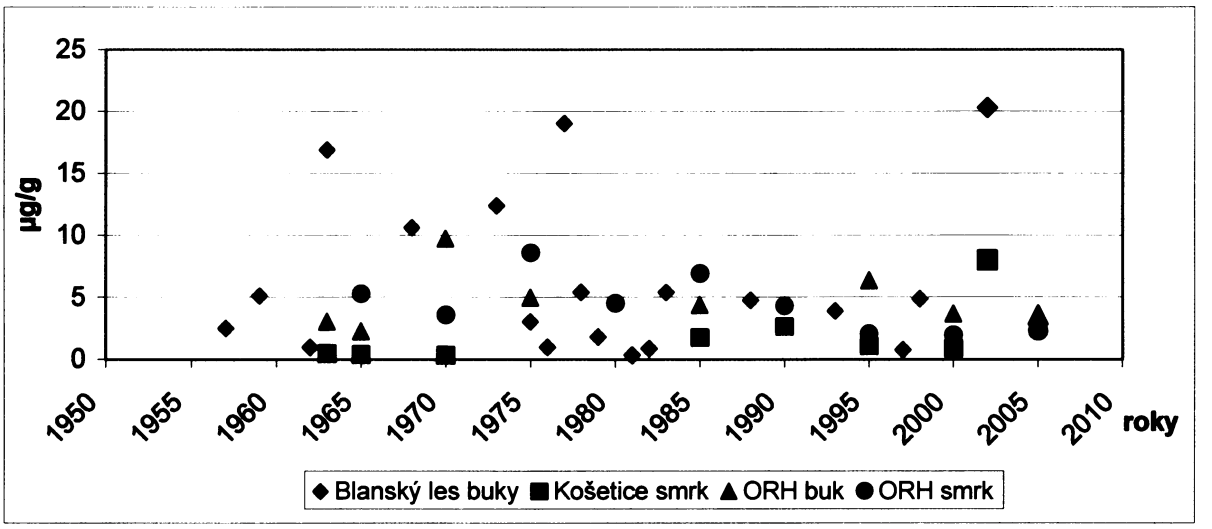
Na Obr. 9 je znázorněno zastoupení olova v zárostech kůry a v borce stromů na pozaďových lokalitách Blanský les, Košetice a Orlické hory. Z obrázku je patrno, že nejnižší obsahy olova jsou v zárostech smrku na lokalitě Košetice a naopak nejvyšší v zárostech buků na lokalitě Blanský les. Na lokalitě Blanský les jsou hodnoty obsahu olova v zárostech buků značně rozkolísané, nicméně nejvyšší hodnoty byly zaznamenány v období 60. – 70. letech 20. století a poté klesají. Obsah olova v borce buků je mnohem vyšší než v nejmladším zárostu. Na lokalitě Košetice se zjištěný obsah olova v zárostech smrků příliš nemění, určité maximum se nachází v letech 1990-1995. Obsah olova zaznamenaný v borce je však o mnoho vyšší oproti hodnotám v zárostech. Na lokalitě Orlické hory obsahy olova v zárostech buku dosahují maxima v letech 1970-1975 a poté klesají. V povrchové kůře buku je obsah olova srovnatelný s obsahem v nejmladším zárostu. V zárostech smrků na lokalitě Orlické hory jsou zjištěné hodnoty obsahů olova v nejstarších zárostech rozkolísané, avšak od období 1985-

1990 zde nastává plynulý pokles. Obsah olova v borce smrků je podobný jako v nejmladším zárostu kůry.

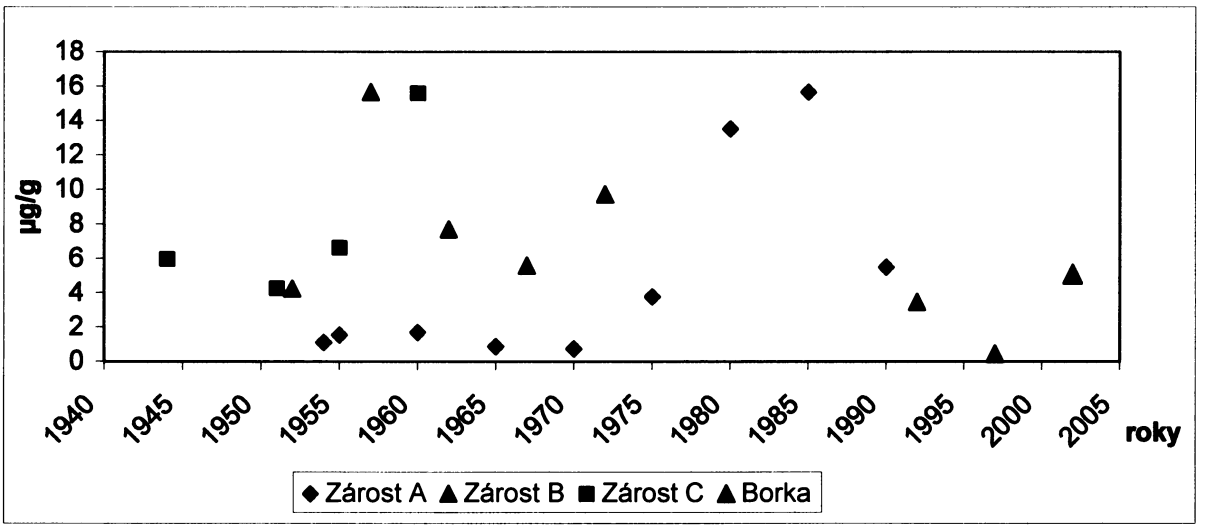
Na Obr. 10 je znázorněno zastoupení olova v jednotlivých zárostech a v borce jedle na lokalitě Průhonice. Hodnoty obsahu olova se liší mezi zárosty stejného stáří, avšak zaznamenaný průběh je podobný. Dochází zde k určitému nárůstu obsahu olova na počátku 60. letech 20. století, v následujícím období obsahy klesají a od 70. let prudce rostou až do let 1985-1990 a od té doby opět klesají až do 1997-2002. Stanovený obsah olova v borce je vyšší než v nejmladším zárostu kůry.

Zastoupení olova v zárostech a borce buků na lokalitě Stromovka je znázorněno na Obr. 11. Z obrázku je vidět plynulý nárůst obsahu olova od nejmladších zárostů (1923) až k počátku 50. let 20. století, poté jsou hodnoty obsahu olova značně rozkolísané, avšak vyšší než na počátku 20. století. Obsah olova v borce buků je o něco vyšší oproti nejmladšímu zárostu.

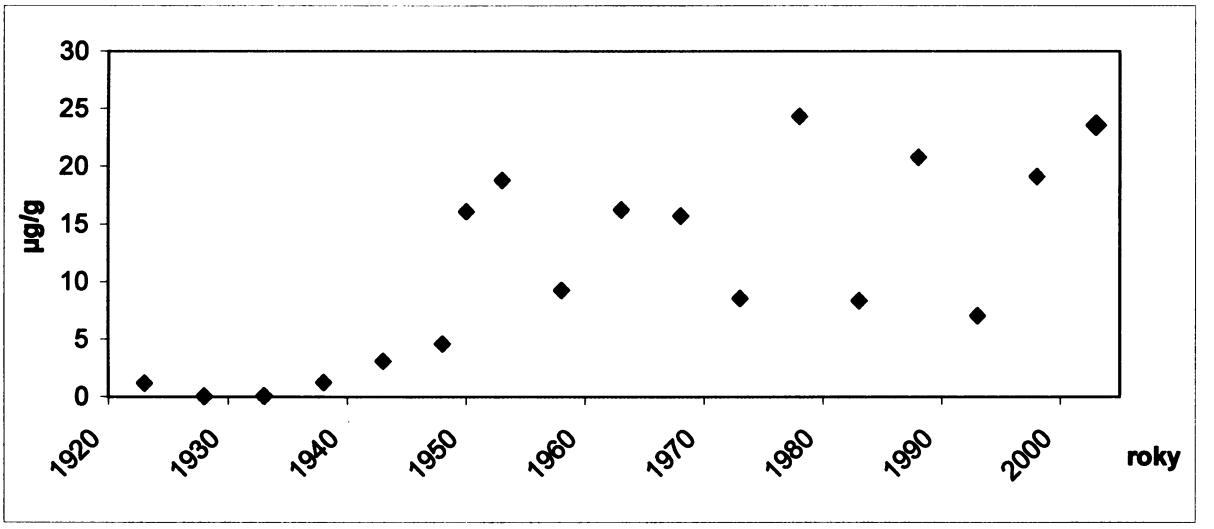
Na Obr. 12 je znázorněno zastoupení olova v zárostech a v borce cypřiše a smrku na lokalitě Stromovka. Hodnoty obsahu olova v zárostech těchto dvou stromů se příliš neliší. Je zde vidět určitý růst obsahů olova od nejstaršího zárostu (1913-1915) k nejmladšímu (1978-1988). Obsah olova v borce smrku je srovnatelný s obsahy v zárostech. U povrchové kůry cypřiše je obsah olova nižší než v nejmladším zárostu.



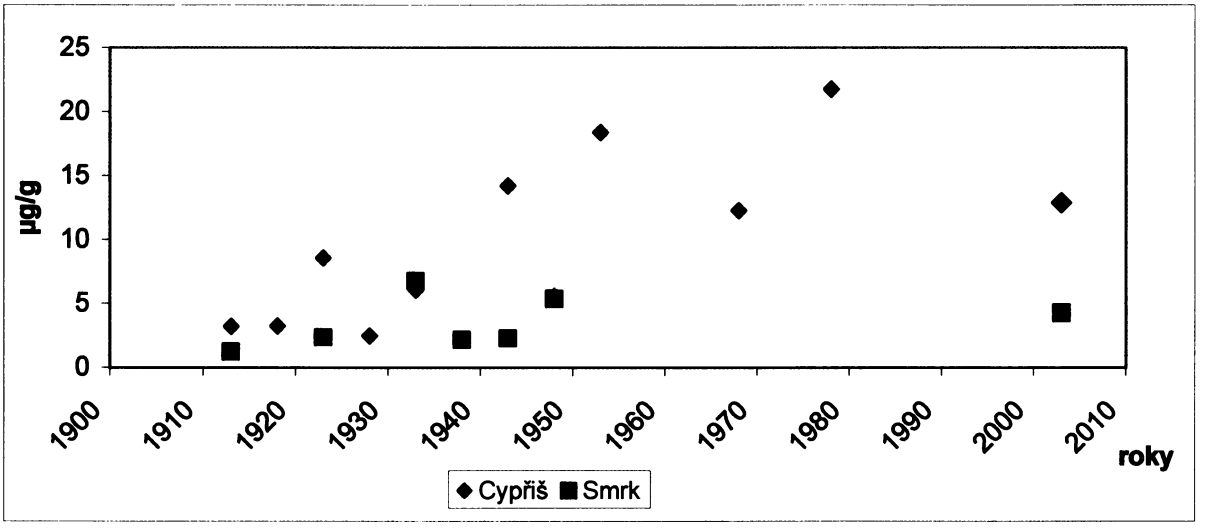
Obr. 9 Zastoupení olova v zárostech a v borce stromů na pozaďových lokalitách Blanský les, Košetice a Orlické hory



Obr. 10 Zastoupení olova v jednotlivých zárostech a v borce jedle na lokalitě Průhonice



Obr. 11 Zastoupení olova v zárostech a borce buků na lokalitě Stromovka



Obr. 12 Zastoupení olova v zárostech a v borce cypřiše a smrku na lokalitě Stromovka

5.5. Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ ve vzorcích borek

Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ byly zjištěny celkem u 139 vzorků, z toho je 11 borek, 123 zárostů kůry a 5 zarostlých lišejníků. Izotopické poměry nebyly změřeny u všech vzorků, protože při prvních analýzách nebyl použit izotopický standard, který jsme získali až později.

Zjištěné izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borkách jsou v rozmezí hodnot od 1.140 ± 0.008 (buk, Stromovka) do 1.164 ± 0.007 (jedle, Průhonice). Izotopické poměry $^{208}Pb/^{206}Pb$ v borkách se pohybují v rozsahu 2.122 ± 0.014 (jedle, Průhonice) a 2.148 ± (buk, Stromovka) Přehled všech izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v borkách spolu se směrodatnými odchylkami a RSD% měření pro deset opakování je uveden v Příloze II v Tab. 8.

V Tab. 19 jsou uvedeny izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v borkách stromů na všech lokalitách. Na lokalitách Orlické hory a Stromovka byly zjištěny izotopické poměry ve dvou respektive ve třech vzorcích borky a z nich vypočteny aritmetické průměry.
Nejvyšší izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ a současně nejnižší $^{208}Pb/^{206}Pb$ byl zjištěn v borce jedle na lokalitě Průhonice. Nejnižší poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ a současně nejvyšší $^{208}Pb/^{206}Pb$ byl zaznamenán v borce buků na lokalitě Stromovka. Na lokalitě Orlické hory se jen mírně liší hodnoty poměrů mezi borkou buku a borkou smrků. Stejně tak se liší i poměry v borce smrku, cypřiše a buků na lokalitě Stromovka.

Tab. 19 Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v borkách stromů na všech lokalitách

Lokalita (rok odběru)	**Strom**	**$^{206}Pb/^{207}Pb$**	**SD**	**RSD%**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**SD**	**RSD%**
Blanský les (2003)	Buk	1.150	0.012	1.0	2.139	0.023	1.1
ORH (2005)	Buk	1.150	0.006	0.5	2.138	0.011	0.5
ORH (2005)	Smrk	1.156*	-	-	2.139*	-	-
Košetice (2002)	Smrk	1.147	0.008	0.7	2.146	0.014	0.7
Průhonice (2002)	Jedle	1.164	0.007	0.6	2.122	0.014	0.6
Stromovka(2003)	Buk	1.142**	-	-	2.145**	-	-
Stromovka (2003)	Cypřiš	1.149	0.007	0.6	2.142	0.024	1.1
Stromovka (2003)	Smrk	1.153	0.009	0.8	2.143	0.022	1.0

* Průměr ze dvou hodnot,** Průměr ze tří hodnot, SD – Směrodatná odchylka měření pro deset opakování, RSD%- Relativní směrodatná odchylka v %

5.6. Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ ve vzorcích zárostů kůry

Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry se pohybuje v rozmezí hodnot od 1.137 ± 0.013 (buk, 1988-1993, Stromovka) do 1.169 ± 0.010 (jedle, 1962-1967, Průhonice). Izotopický poměr $^{208}Pb/^{206}Pb$ je v zárostech kůry v rozpětí hodnot od 2.119 ± 0.016-0.023 (buk, 1963-1965, ORH; cypřiš, 1928-1933, Stromovka a smrk, 1965-1968, Košetice) do 2.157 ± 0.016 (buk, 1983-1988, Stromovka). Přehled všech stanovených izotopických poměrů v zárostech společně s jejich směrodatnými odchylkami a RSD% měření pro deset opakování je uveden v Tab. 10 v Příloze III.

Byly spočítány základní statistické údaje izotopických poměrů jako minimum, maximum, aritmetický průměr a směrodatná odchylka a relativní směrodatná odchylka vyjádřena v procentech v zárostech na všech lokalitách viz. Tab. 20 a 21.

Na lokalitě Blanský les se zjištěné izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech buků (1957-2003) pohybují v rozsahu od 1.143 ± 0.008 (1988-1993) do 1.161± 0.009 (1957-1963) a od 2.126 ± 0.019 (1957-1963) do 2.150 ± 0.028 (1988-1993).

Stanovené izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech smrku (1963-2002) na lokalitě Košetice jsou v rozmezí hodnot do 1.166 ± 0.005 (1963-1965) a od 2.119 ± 0.023 (1965-1968) do 2.147 ± 0.015 (2000-2002).

Na lokalitě Orlické hory se hodnoty izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech buku (1963-2005) pohybují v rozmezí hodnot od 1.147 ± 0.021 (1980-1985) do a od 2.119 ± 0.016 (1963-1965) do 2.144 ± 0.012 (1965-1970). Na stejné lokalitě se izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech smrků (1965-2005) pohybují v rozsahu hodnot od 1.148 ± 0.009 (1995-2000) do 1.161 ± 0.006-0.010 (1970-1975 a 1975-1980) a od 2.120 ± 0.011 (1970-1975) do 2.143 ± 0.017-0.022 (1985-1990 a 1990-1995).

Na lokalitě Průhonice jsou zjištěné izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech jedle (1944-2002) v rozmezí hodnot od 1.150 ± 0.010 (1997-2002) do 1.169 ± 0.010 (1962-1967) a od 2.121 ± 0.018 (1962-1967) do 2.148 ± 0.019 (1980-1985).

Na lokalitě Stromovka se hodnoty izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech buků (1923-2003) pohybují v rozsahu od 1.137 ± 0.013 (1988-1993) do 1.161 ± 0.007–0.009 (1958-1963 a 1963-1968) a od 2.125 ± 0.030 (1963-1968) do 2.157 ± 0.016 (1983-1988). Na stejné lokalitě jsou izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech cypřiše (1913-1988) v rozmezí hodnot od 1.145 ± 0.010 (1978-1988) do 1.168 ± 0.007 (1918-1923) a od 2.119 ± 0.018 (1928-1933) do 2.152 ± 0.018 (1948-1953). V zárostech smrku (1913-1953) na lokalitě Stromovka se izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ pohybují

v rozsahu od 1.150 ± 0.006 (1943-1948) do 1.166 ± 0.011-0.012 (1923-1933 a 1933-1938) a od 2.123 ± 0.020 (1913-1915) do 2.148 ± 0.015 (1943-1948).

V Příloze IV v Tab. 18 jsou uvedeny všechny zjištěné izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zarostlém lišejníku spolu se směrodatnými odchylkami a RSD% měření pro deset opakování. Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ se v zarostlém lišejníku (1958-1978) pohybují v rozmezí hodnot od 1.141 ± 0.008 (1973-1978) do 1.149 ± 0.009 (1973-1978) a od 2.139 ± 0.014 (1973-1978) do 2.154 ± 0.017 (1973-1978).

Tab. 20 Přehled izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry na všech lokalitách

Lokalita	**Strom (počet vzorků)**	**Stáří zárostů**	**Min.**	**Max.**	**Průměr**	**Sm. odchylka**	**RSD%**
Blanský les	Buk (n=17)	1957-2003	1.143	1.161	1.151	0.005	0.4
Košetice	Smrk (n=9)	1963-2002	1.146	1.166	1.158	0.006	0.5
ORH	Buk (n=8)	1963-2005	1.147	1.166	1.153	0.006	0.5
ORH	Smrk (n=20)	1965-2005	1.148	1.161	1.155	0.004	0.4
Průhonice	Jedle (n=22)	1944-2002	1.150	1.169	1.160	0.005	0.4
Stromovka	Buk (n=31)	1923-2003	1.137	1.161	1.148	0.008	0.7
Stromovka	Cypřiš (n=10)	1913-1988	1.145	1.168	1.157	0.007	0.6
Stromovka	Smrk (n=6)	1913-1953	1.150	1.166	1.159	0.007	0.6

Tab. 21 Přehled izotopických poměrů $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech kůry na všech lokalitách

Lokalita	Strom (počet vzorků)	Stáří zárostů	Min.	Max.	Průměr	Sm. odchylka	RSD%
Blanský les	Buk (n=17)	1957-2003	2.126	2.150	2.141	0.006	0.3
Košetice	Smrk (n=9)	1963-2002	2.119	2.147	2.130	0.009	0.4
ORH	Buk (n=8)	1963-2005	2.119	2.144	2.134	0.008	0.4
ORH	Smrk (n=20)	1965-2005	2.120	2.143	2.133	0.006	0.3
Průhonice	Jedle (n=22)	1944-2002	2.121	2.148	2.132	0.006	0.3
Stromovka	Buk (n=31)	1923-2003	2.125	2.157	2.142	0.009	0.4
Stromovka	Cypřiš (n=10)	1913-1988	2.119	2.152	2.132	0.011	0.5
Stromovka	Smrk (n=6)	1913-1953	2.123	2.148	2.133	0.010	0.5

5.7. Grafické znázornění izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ ve vzorcích

Na Obr. 13 – 18 je graficky znázorněn poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a v borce stromů na jednotlivých lokalitách. Spolu s hodnotami izotopického poměru jsou znázorněny i směrodatné odchylky měření pro deset opakování. U hodnot izotopických poměrů v zárostech jednoho druhu stromu v rámci lokality a jejichž stáří začínalo stejným rokem byly vypočteny aritmetické průměry. Stejně tak byly vypočteny průměrné hodnoty izotopických poměrů u více stejných vzorků borek. V případech, kdy byla vypočítána průměrná hodnota izotopického poměru, byla ponechána nejvyšší směrodatná odchylka měření z jednotlivých hodnot. Roky v grafech reprezentují počáteční dobu vzniku zárostu kůry a u borek rok odběru (v grafech vždy poslední bod odlišený od ostatních).

Na Obr. 13 je znázorněn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a v borce buků na lokalitě Blanský les. Je zde vidět mírný trvalý pokles poměru od nejstaršího zárostu (1957-1963) z hodnoty 1.161 ± 0.009 na hodnotu 1.146 ± 0.008 v letech 1988-1993. Poté tento izotopický poměr mírně roste až k hodnotě 1.150 ± 0.012 v povrchové kůře (2003).

Na Obr. 14 je znázorněn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a v borce smrku na lokalitě Košetice. Je zde vidět trvalý pokles tohoto poměru od nejstaršího zárostu (1963-1965)

k nejmladšímu (2000-2002) z hodnoty 1.166 ± 0.005 na 1.146 ± 0.010. Zaznamenaný poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce (2002) je srovnatelný s tím v nejmladším zárostu.

Na Obr. 15 je znázorněn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a v borce buku a smrků na lokalitě Orlické hory. U zárostů buku je vidět mírný pokles hodnot poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v nejstarších zárostech v období 1963-1985 z hodnoty 1.166 ± 0.009 na 1.147 ± 0.021. Poté se hodnoty v zárostech i v borce pohybují v úzkém rozmezí hodnot od 1.148 ± 0.007 do 1.150 ± 0.006. Hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a v borce buku jsou mírně nižší než poměr v zárostech a v borce smrků. U zárostů a borky smrků zde není vidět žádná výrazná změna zjištěného poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v čase a hodnoty se pohybují v úzkém rozmezí hodnot od 1.161 ± 0.010 do 1.153 ± 0.012, avšak vyšší hodnoty poměru jsou v nejstarších zárostech (1965-1980).

Na Obr. 16 je znázorněn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a borce jedle na lokalitě Průhonice. Je zde vidět značná rozkolísanost hodnot tohoto poměru v celém období 1944-2002, avšak dochází zde k určitému poklesu izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ od počátku 60. let až do let 2000-2002. Stanovený poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce jedle je vyšší než v nejmladším zárostu.

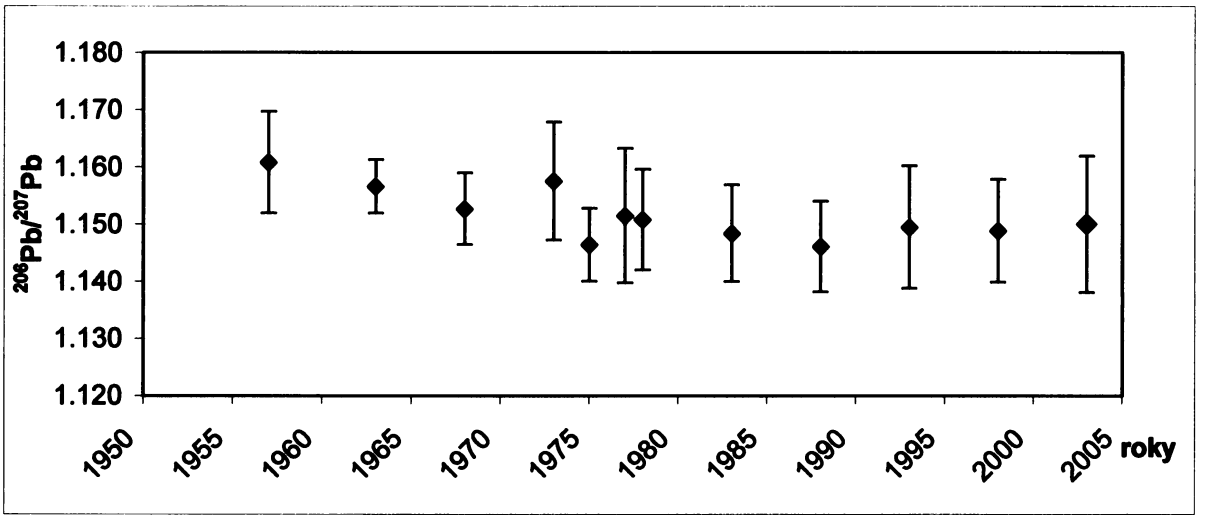
Na Obr. 17 je znázorněn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a borce buků a v zarostlém lišejníku na lokalitě Stromovka. V nejstarších zárostech buků jsou hodnoty zjištěného poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ mírně rozkolísané, ale jsou obecně vyšší než v nejmladších zárostech a pohybují se v rozmezí od 1.150 – 1.160. Od roku 1950 až do roku 1983 je zde plynulý pokles tohoto poměru z hodnoty 1.159 ± 0.010 na 1.142 ± 0.009. V období 80. let 20. století se poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ příliš nemění a na počátku 90. let začíná plynule růst. Zjištěný poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v povrchové kůře buků (2003) je trochu nižší než v nejmladším zárostu. Hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ zaznamenané v zarostlém lišejníku se mírně liší od těch v zárostech.

Na Obr. 18 je znázorněn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a borce cypřiše a smrku. Hodnoty tohoto poměru v zárostech obou stromů jsou mírně rozkolísané, ale v nejstarších zárostech jsou vyšší než v nejmladších zárostech. Pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ začal již v období 1933-1943. Zárosty cypřiše pokrývají delší období a z Obr. 18 je vidět, že pokles poměru trval až do období 1978-1988. Hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce obou stromů jsou podobné a jsou nižší než v nejstarších zárostech obou stromů.

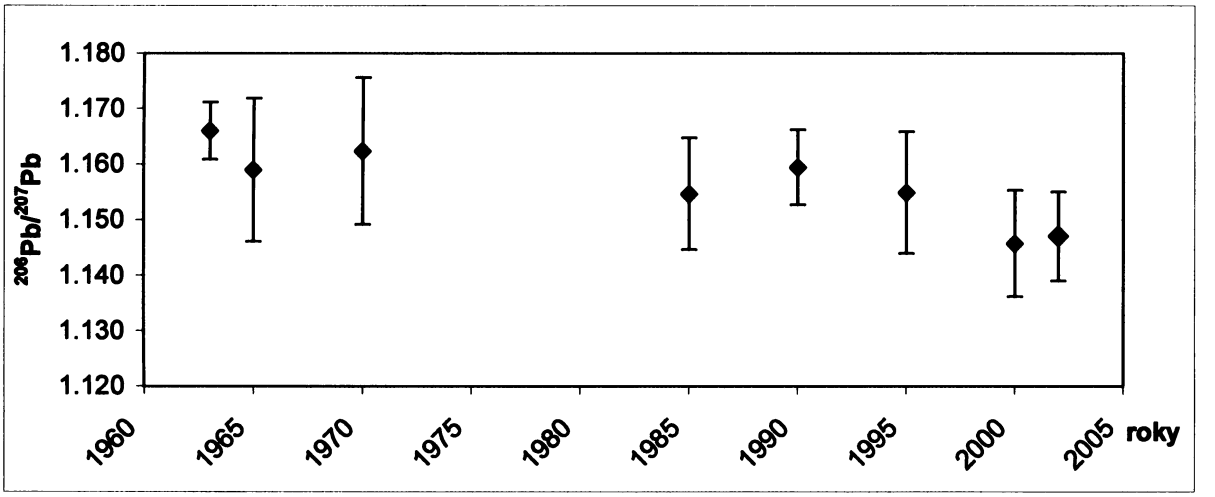
Na Obr. 19 je znázorněn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry i v borce studovaných stromů na všech lokalitách. Z obrázku je vidět, že nejnižší zaznamenané poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ jsou v zárostech buků na lokalitě Stromovka a naopak nejvyšší v zárostech jedle

na lokalitě Průhonice. V zárostech buků na lokalitách Stromovka, Orlické hory a Blanský les se sice hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ ve stejném období liší, ale vykazují podobný trend. Je zde patrný plynulý pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ od 50. let 20. století až k počátku 90. let 20. století. Poté tento izotopický poměr v zárostech buků začíná růst. U zárostů smrků na lokalitách Košetice a Orlické hory a u zárostů jedle na lokalitě Průhonice jsou hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ vcelku podobné, avšak zaznamenaný trend není příliš výrazný. Je zde mírný pokles poměru od 60. let 20. století až do 90. let 20. století.

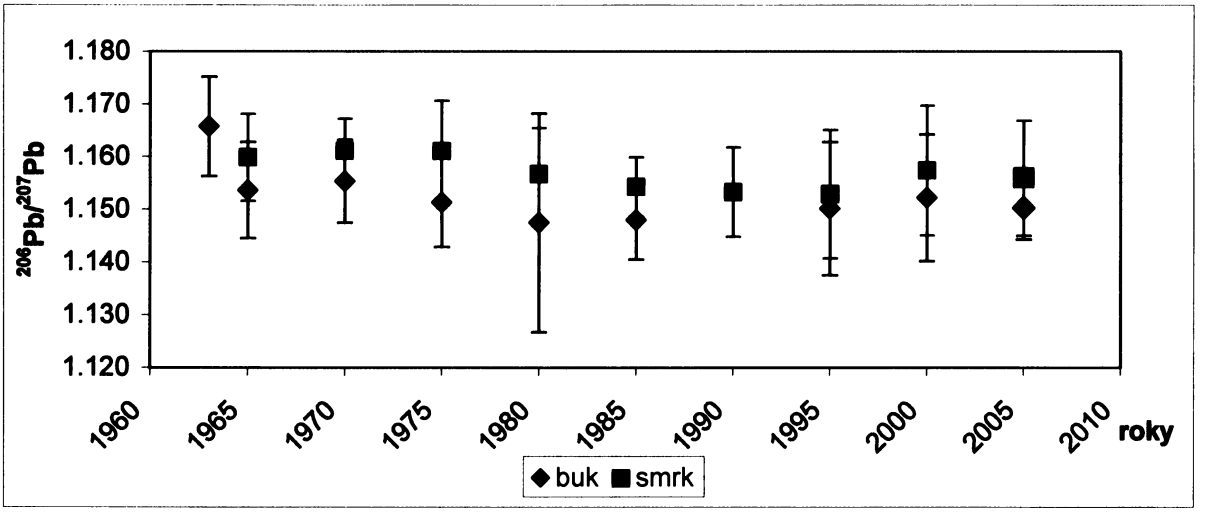
Na Obr. 20a jsou znázorněny poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech kůry i v borce všech studovaných stromů a na Obr. 20b jsou spolu se vzorky uvedeny i typické poměry antropogenních a přirozených zdrojů olova v atmosféře. Z těchto obrázků je vidět, že hodnoty v levém horním rohu grafu náleží antropogennímu olovu z benzínu a naopak hodnoty v pravém dolním rohu představují přirozené zdroje olova. Hodnoty uhlí se velmi blíží přirozeným hodnotám olova. Izotopické složení v zárostech a v borkách odpovídá oblasti mezi olovnatým benzínem a uhlím.



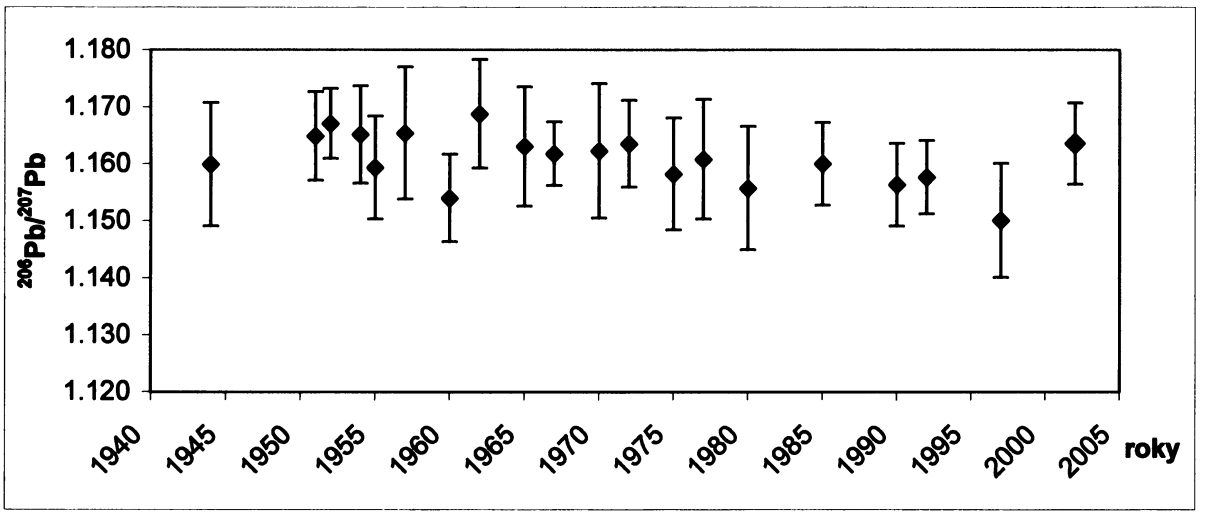
Obr. 13 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce buků na lokalitě Blanský les (hodnota ± směrodatná odchylka měření pro 10 opakování)



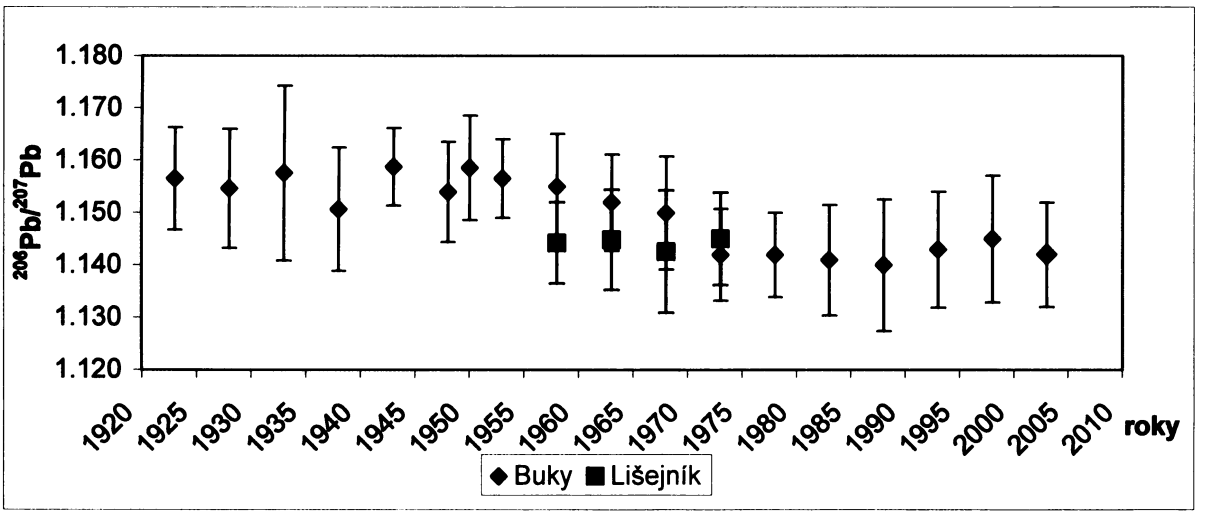
Obr. 14 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce smrku na lokalitě Košetice (hodnota ± směrodatná odchylka měření pro 10 opakování)



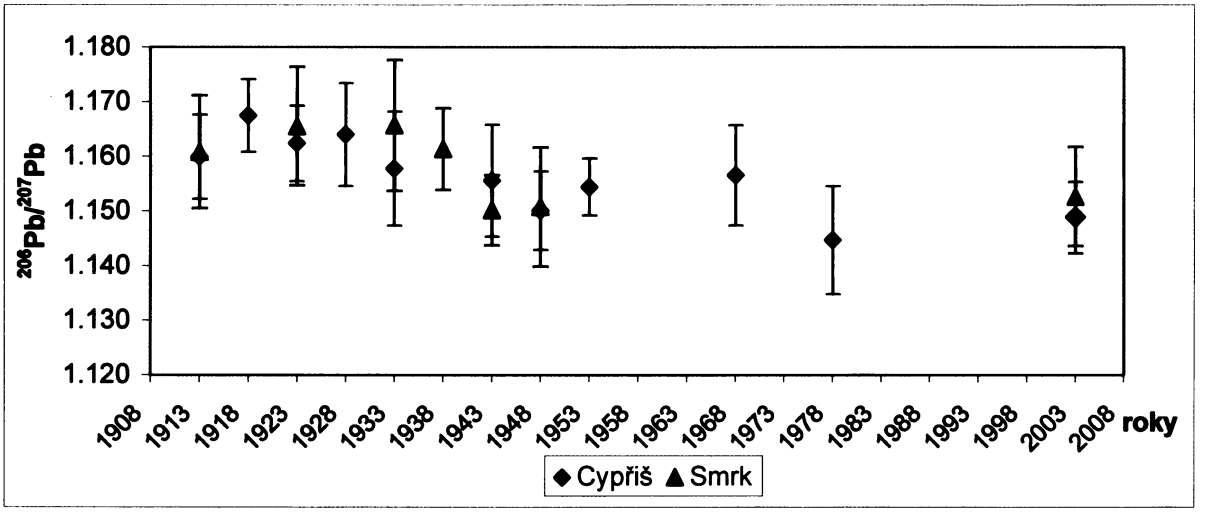
Obr. 15 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borkách buku a smrcích na lokalitě Orlické hory (hodnota ± směrodatná odchylka měření pro 10 opakování)



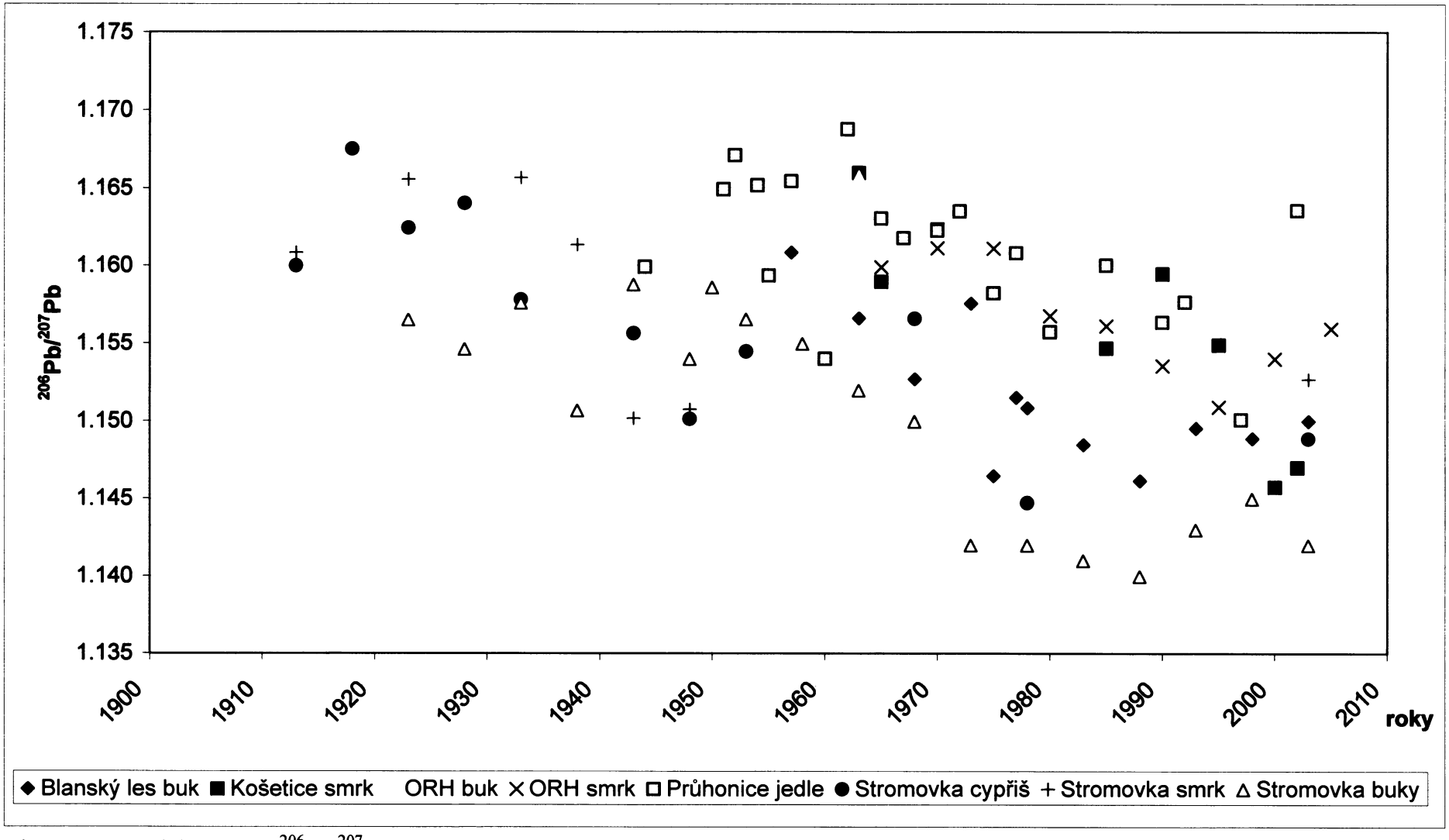
Obr. 16 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce jedle na lokalitě Průhonice (hodnota ± směrodatná odchylka měření pro 10 opakování)



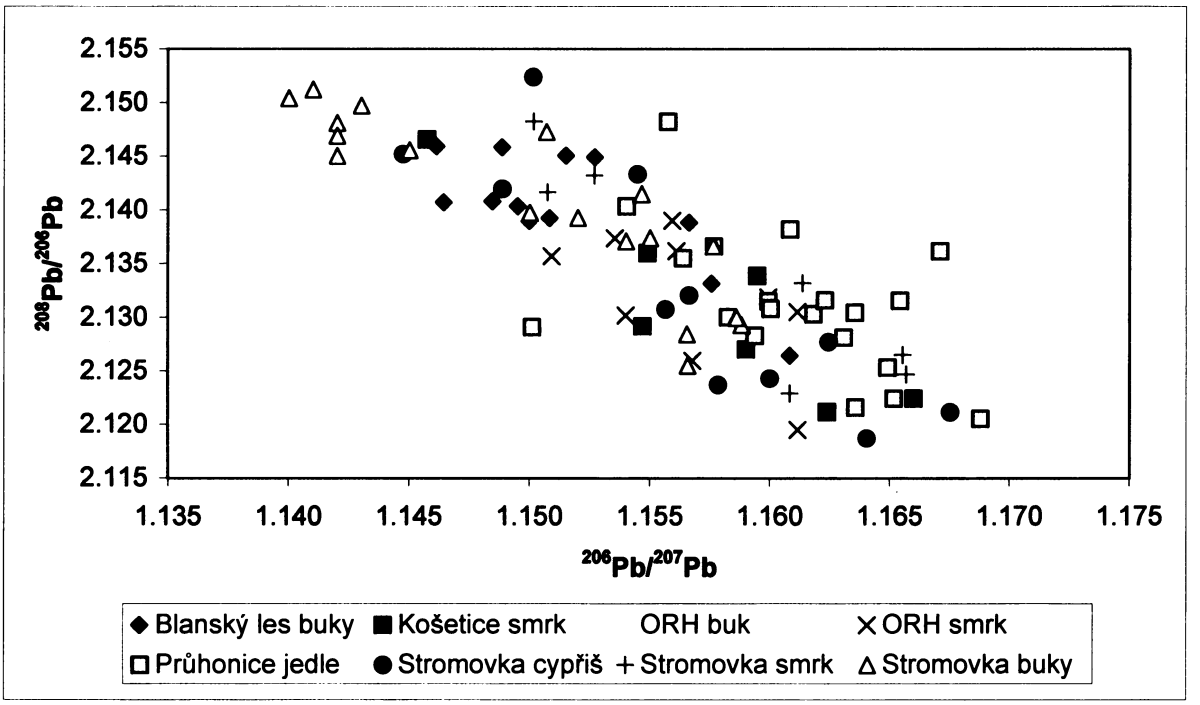
Obr. 17 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce buků a v zarostlém lišejníku na lokalitě Stromovka (hodnota ± směrodatná odchylka měření pro 10 opakování)



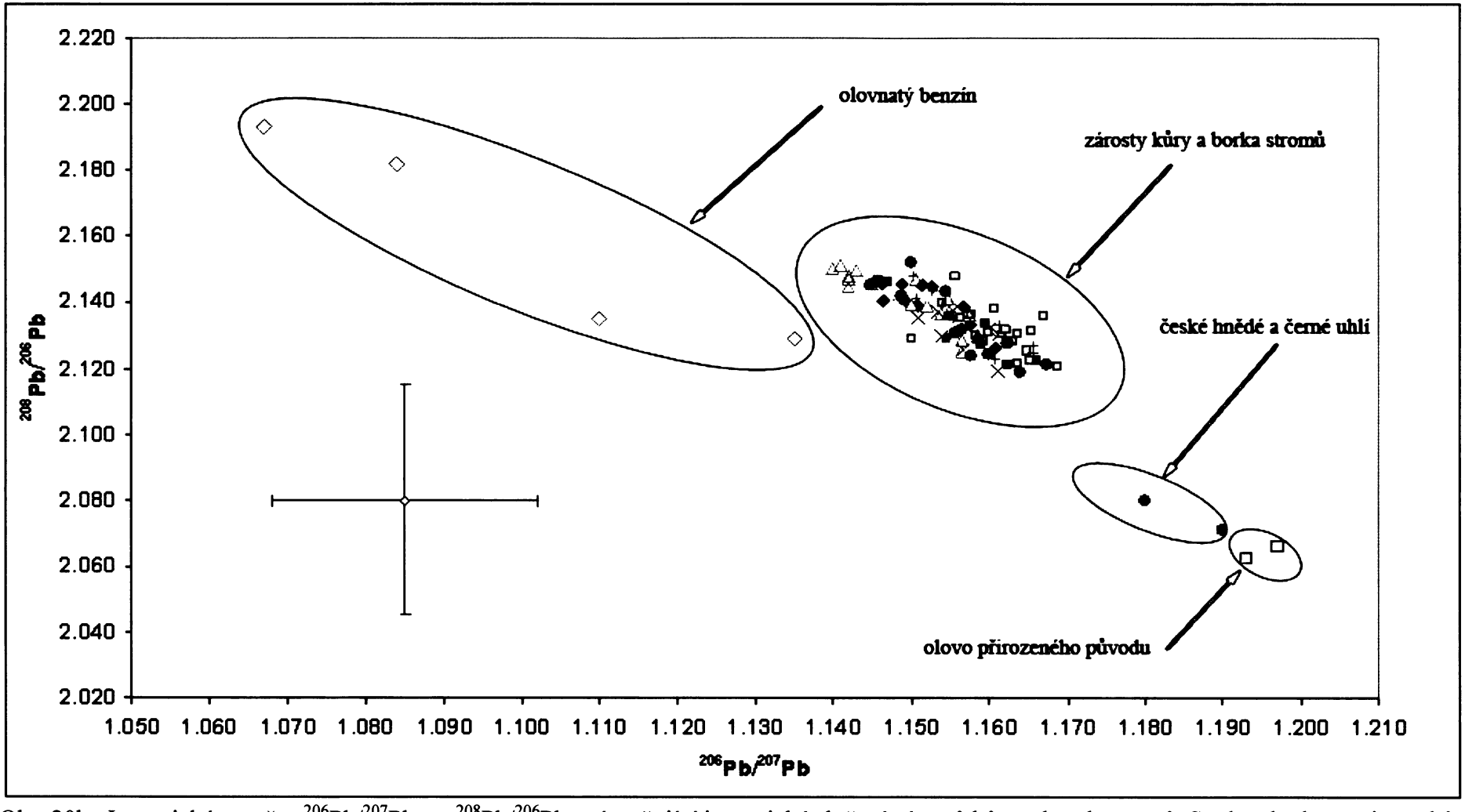
Obr. 18 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce cypřiše a smrku na lokalitě Stromovka (hodnota ± směrodatná odchylka měření pro 10 opakování)



Obr. 19 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a v borce studovaných stromů na všech lokalitách



Obr. 20a Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$ znázorňující izotopické složení zárostů kůry a borek studovaných stromů.



Obr. 20b Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$ znázorňující izotopické složení zárostů kůry a borek stromů. Spolu s hodnotami vzorků jsou uvedeny i typické izotopické poměry pro české hnědé a černé uhlí ● (Åberg et al., 1999 a Novák et al., 2003), olovnatý benzín ◇ (Monna et al., 1997; Novák et al., 2003 a Ettler et al., 2004) a pro olovo přirozeného původu □ (Monna et al., 1997 a Novák et al., 2003). ⋄ Max. SD měření pro 10 opakování. Znaky zárostů kůry a borky jsou stejné jako u Obr. 20a

5.8. Procentuální zastoupení olova z dopravy a olova z uhlí v zárostech

K odhadu podílu jednotlivých zdrojů olova se používá různých scénářů podle typu znečištění dané lokality a uváděných izotopických poměrů o původu zdroje. K odhadu procentuálního podílu jednotlivých zdrojů olova ve vzorcích lze využít následující rovnice:

$$X_A = \frac{(^{206}Pb/^{207}Pb)_{vzorek} - (^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\,B}}{(^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\,A} - (^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\,B}} \times 100\% \qquad (1)$$

$$X_B = \frac{(^{206}Pb/^{207}Pb)_{vzorek} - (^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\,A}}{(^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\,B} - (^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\,A}} \times 100\% \qquad (2)$$

kde X_A a X_B je procentuální podíl zdroje A respektive zdroje B; $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{vzorek}$ izotopický poměr olova ve vzorku; $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\ A}$ izotopický poměr zdroje A a $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{zdroj\ B}$ izotopický poměr zdroje B (Shotyk et al., 1997).

Tento model předpokládá míšení dvou zdrojů olova (A a B) s odlišnými izotopickými otisky. Ke správné interpretaci je třeba znát přesné izotopické složení zdrojů olova, jejichž podíl chceme určit, což bylo v našem případě trochu omezené. Při odhadu příspěvků jednotlivých zdrojů olova v zárostech byly uvažovány 2 scénáře: v jednom případě byl využit pro olovnatý benzín izotopický otisk 1.11, stejný jako využili Novák et al. (2003) ve své práci a v druhém případě byl uvažován izotopický poměr benzínu 1.13 do roku 1989 a poté 1.11. V obou případech byl uvažován izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ pro uhlí 1.19, stejný jako využili již zmínění autoři. Odhady podílů olova z dopravy a olova v zárostech byly spočteny pro období od roku 1980 a pro lokality Stromovka a Průhonice. Výsledky těchto odhadů uvádí Tab. 22 a 23.

Tab. 22a Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Stromovka (při uvažovaném neměnném izotopickém složení olovnatého benzínu)

Stáří zárostu	Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$	Podíl olovnatého benzínu (1.11) [%]	Podíl uhlí (1.19) [%]
1978-1983	1.142	60	40
1983-1988	1.141	61	39
1988-1993	1.140	63	37
1993-1998	1.143	59	41
1998-2003	1.145	56	44

Tab. 22b Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Stromovka (při uvažované změně izotopického složení olovnatého benzínu)

Stáří zárostu	Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$	Podíl olovnatého benzínu (1.13 a 1.11) [%]	Podíl uhlí (1.19) [%]
1978-1983	1.142	80	20
1983-1988	1.141	82	18
1988-1993	1.140	83	17
1993-1998	1.143	59	41
1998-2003	1.145	56	44

Tab. 23a Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Průhonice (při uvažovaném neměnném izotopickém složení olovnatého benzínu)

Stáří zárostu	Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$	Podíl olovnatého benzínu (1.11) [%]	Podíl uhlí (1.19) [%]
1980-1985	1.156	43	57
1985-1990	1.160	37	63
1990-1995	1.156	42	58
1992-1997	1.158	40	60
1997-2002	1.150	50	50

Tab. 23b Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Průhonice (při uvažované změně izotopického složení olovnatého benzínu)

Stáří zárostu	Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$	Podíl olovnatého benzínu (1.13 a 1.11) [%]	Podíl uhlí (1.19) [%]
1980-1985	1.156	57	43
1985-1990	1.160	50	50
1990-1995	1.156	42	58
1992-1997	1.158	40	60
1997-2002	1.150	50	50

6. Diskuze

6.1. Obsahy olova v povrchové kůře a v zárostech stromů

Zjištěné obsahy olova v borce stromů se pohybují v rozsahu od 0.63 μg/g (smrk, Košetice) do 48.6 μg/g (buk, Stromovka). Při porovnání výsledků s výsledky jiných studií (0.12 μg/g – 9100 μg/g), ve kterých byla borka využita k odhadu současného znečištění ovzduší, a pokud nebereme v úvahu, že se jedná o různé druhy stromů, jsou obsahy olova v borce v této práci poměrně nízké viz. Tab. 24. To naznačuje, že v lokalitách, kde byly odebrány vzorky povrchové kůry, není v současnosti žádný přímý velký zdroj olova v atmosféře. Obzvláště obsahy olova v borce na lokalitách Orlické hory a Průhonice jsou velmi nízké a při srovnání s výsledky jiných studií odpovídají pozaďové až mírně znečištěné oblasti. Nejvyšší obsahy olova v borce byly zaznamenány v borce buků na lokalitě Stromovka (23.56 μg/g) a Blanský les (20.31 μg/g). Při porovnání s pracemi Bellise et al. (2001a a 2004), ve kterých byla také použita borka buků k odhadu znečištění ovzduší olovem, odpovídají tyto výsledky městské oblasti a oblasti poblíž dálnice, což v případě lokality Stromovka odpovídá jejímu charakteru zatížené oblasti v centru města. V případě lokality Blanský les jsou však tyto vyšší obsahy překvapivé, jelikož reprezentuje pozaďovou a relativně čistou oblast.

Vzorky borky a zárostů byly odebrány ze čtyř druhů stromů (buk, cypřiš, jedle a smrk). Obsahy olova (a jiných polutantů) se liší mezi druhy stromů (viz. kapitola 3.1.1.), proto by se měly odebírat vzorky z jednoho druhu stromu, aby bylo možné lépe porovnávat výsledky mezi sebou. To však v praxi není vždy možné. V této práci byla dána přednost především bukům, které se osvědčily v předchozích studiích využívajících zárosty a borku k odhadu stavu znečištění ovzduší olovem (Bellis et al., 2001a; 2002a a 2004). Borka buků je dlouhodobě vystavena vlivům okolního ovzduší, protože roste velmi pomalu převážně rozpínáním a velmi pomalu se olupuje, což vede k vyššímu obsahu olova v povrchové kůře (Bellis et al., 2002a), na rozdíl od stromů jejichž borka se odlupuje pravidelně (borovice lesní – Schulz et al., 1999). Pokud se nepodařilo získat buky, byly využity jiné druhy stromů. Především se jednalo o smrky, které jsou na našem území velmi rozšířené, avšak literární informace o využití tohoto druhu ve vztahu ke znečištění ovzduší olovem jsou velmi omezené. Omezené informace jsou i o využití jedle a cypřiše k odhadu stavu ovzduší. Cypřiš, který byl získán pouze na lokalitě Stromovka, kde roste mnoho cizokrajných druhů, byl využit i pro jeho podobnost s Kryptomerií japonskou, která byla využita u našich japonských partnerů (Satake et al., 1996).

Tab. 24 Porovnání výsledků obsahů olova v borce s literárními výsledky

Druh stromu	Lokalita	Charakter lokality	Obsah Pb v borce [μg/g]	Literární zdroj
Sambacus nigra	Scilly ostrov (Anglie)	Pozaďová	10	Bellis et al., 2001a
Fagus sylvatica	Nr. Hathersage (Anglie)	Odlehlá oblast poblíž silnice	32	Bellis et al., 2001a
Fagus sylvatica	S. Yorkshire (Anglie)	Okolí dálnice	25	Bellis et al., 2001a
Fagus sylvatica	Sheffield (Anglie)	Městská	41	Bellis et al., 2001a
Acer pseodoplatanus	Drax (Anglie)	Uhelná elektrárna	287	Bellis et al., 2001a
Fagus sylvatica	Stocksbridge (Anglie)	Průmyslová (zpracování oceli)	66	Bellis et al., 2001a
Fagus sylvatica	Darley Dále (Anglie)	Tavírny	9100	Bellis et al., 2001a
Fagus sylvatica	Sheffield (Anglie)	Příměstská	46	Bellis et al. 2002a
Quercus crispula	Nikko (Japonsko)	Pozaďová	3 – 10	Bellis et al., 2002b
Fagus sylvatica	Longshaw (Anglie)	Průmyslová	184	Bellis et al., 2004
Cryptomeria japonica	Nikko (Japonsko)	Pozaďová	150	Satake et al., 1996
Cryptomeria japonica	Yakushima (Japonsko)	Pozaďová	1.4	Satake et al., 1996
Pinus sylvestris	NP Jostedalsbreen (Norsko)	Pozaďová	1.9	Schulz et al., 1999
Pinus sylvestris	Syktywkar (Rusko)	Pozaďová	2.2	Schulz et al., 1999
Pinus sylvestris	Bialowieska (Polsko)	Mírně znečištěná	4.5	Schulz et al., 1999
Pinus sylvestris	Neuglobsow (Německo)	Mírně znečištěná	15.2	Schulz et al., 1999
Pinus sylvestris	Rösa (Německo)	Průmyslová	20.9	Schulz et al., 1999
Prunus sargentii a Acer saccharum	Tristan da Cunha	Pozaďová	0.12 ± 0.14	Suzuki, 2006
Prunus sargentii a Acer saccharum	Darley Dále (Anglie)	Tavírny	1070 ± 1760	Suzuki, 2006
Prunus sargentii a Acer saccharum	Drax (Anglie)	Uhelná elektrárna	147 ± 379	Suzuki, 2006
Prunus sargentii a Acer saccharum	Galway (Anglie)	Pozaďová	3.20 ± 0.09	Suzuki, 2006
Pinus brutia	Izmir (Turecko)	Průmyslová	50 - 375	Türkan et al., 1995
Fagus sylvatica	Blanský les	Pozaďová	20.3	Tato práce
Picea abies	Košetice	Pozaďová	7.99	Tato práce
Fagus sylvatica	Orlické hory	Pozaďová	3.56	Tato práce
Picea abies	Orlické hory	Pozaďová	2.31	Tato práce
Abies grandis	Praha-Průhonice	Příměstská	5.08	Tato práce
Fagus sylvatica	Praha-Stromovka	Městský park	23.6	Tato práce
Cupressus	Praha-Stromovka	Městský park	12.9	Tato práce
Picea abies	Praha-Stromovka	Městský park	4.28	Tato práce

Podrobnější studium obsahů olova v borce bylo nad rámec této práce. Obsahy olova v borkách jsou jen doplňující informací k výsledkům obsahů olova v historických zárostech kůry. Z tohoto důvodu byl zpracován malý počet analyzovaných vzorků borky, v některých případech byl odebrán pouze jeden vzorek (buk v Orlických horách a cypřiš a smrk ve Stromovce). Nízký počet připravených vzorků borky také souvisí s finanční náročností analýzy vzorků. Přednost byla dána vzorkům zárostů kůry, které byly hlavním předmětem v této studii. Povrchová kůra byla analyzována především k porovnání se zárosty kůry. Obsah olova v borce reprezentuje stav ovzduší v okolí stromu v době odběru, se kterým se porovnávají obsahy olova v historických zárostech. Z tohoto důvodu byla borka stromů odebírána vždy v místě vzniku zárostu kůry, což znamená, že pocházela z různých výšek kmene a ze stromů různého stáří. Ani orientace vůči převládajícímu směru větru nemohla být zaznamenána, jelikož se vzorky odebíraly z již pokácených a často rozřezaných stromů. Borka stromů není na rozdíl od zárostů, které jsou uzavřeny uvnitř kmene, nijak chráněna a mohlo tedy dojít k její kontaminaci již před odběrem vzorků (např. při kácení stromů apod.). Obsahy olova v borce budou diskutovány hlavně ve vztahu k obsahům olova v zárostech.

Zárosty kůry poskytují historický záznam o změně obsahu olova (a jeho izotopického složení) v kůře stromů. Zárosty vznikají v jedné radiální rovině, čímž jsou zaručeny stejné podmínky akumulace látek z atmosféry (výška nad zemí, orientace vůči převládajícímu směru větru, mikroklimatické podmínky apod.) (Bellis et al., 2002b). Použití zárostů kůry k odhadu stavu historie znečišťování ovzduší lze považovat za metodu relativní. Ze změny obsahů olova v zárostech lze odhadovat změnu depozice olova z atmosféry v daném místě.

Obsah olova v zárostech kůry v této práci se pohybuje v rozmezí od 0.09 μg/g do 42.4 μg/g. V porovnání s jinými studiemi, kde byly využity zárosty kůry k historickému odhadu znečišťování (viz. Tab. 25), a také v porovnání s obsahem olova v borkách (Tab. 24), jsou obsahy olova v zárostech této práce poměrně nízké. Při porovnání s výsledky z období konce 18. století z Japonska (0.1 - 0.22 μg/g), které reprezentují přirozené pozaďové hodnoty (Satake et al., 1996), jsou naše výsledky vyšší a naznačují zvýšený přísun olova do ovzduší ve 20. století na území našeho státu. Na druhou stranu při srovnání s výsledky ze zárostů buků z Anglie (7-260 μg/g) (Bellis et al., 2002a a 2004) pokrývajících podobné období (1900-1998) jako v naší práci, jsou obsahy olova v zárostech na našem území nižší. To naznačuje, že v místech, kde byly odebírány vzorky zárostů kůry, nebyl přímý velký zdroj olova na rozdíl od lokality Longshaw v Anglii, kde byly nalezeny poměrně vysoké obsahy olova v zárostech díky těžbě a zpracování rud.

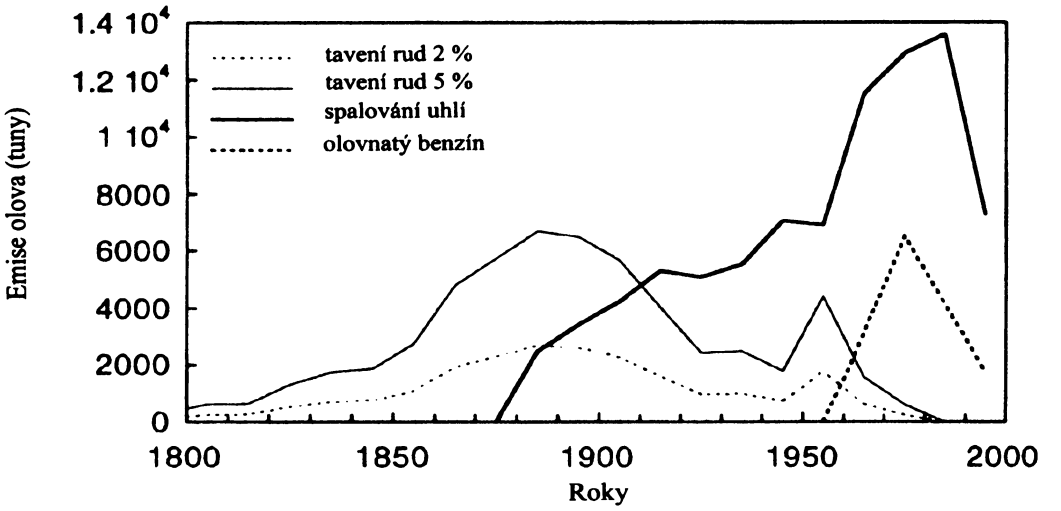
Tab. 25 Porovnání výsledků obsahů olova v zárostech kůry s literárními výsledky

Druh stromu	Lokalita	Typ lokality	Stáří zárostů	Obsah olova [μg/g]	Literatura
Fagus sylvatica	Sheffield (Anglie)	Příměstská	1919-1998	7.0-78	Bellis et al., 2002a
Quercus crispula	Nikko (Japonsko)	Pozaďová	1875-2000	0.1-10	Bellis et al., 2002b
Fagus sylvatica	Longshaw (Anglie)	Průmyslová	1914-1998	78-260	Bellis et al., 2004
Cryptomeria japonica	Yakushima (Japonsko)	Pozaďová	1900-1998	0.1-4.6	Bellis et al., 2005
Cryptomeria japonica	Nikko (Japonsko)	Pozaďová	1760-1780	0.1	Satake et al., 1996
Cryptomeria japonica	Yakushima (Japonsko)	Pozaďová	1786-1809	0.22	Satake et al., 1996
Fagus sylvatica	Blanský les	Pozaďová	1957-2003	0.37-40.1	Tato práce
Picea abies	Košetice	Pozaďová	1963-2002	0.31-2.64	Tato práce
Fagus sylvatica	Orlické hory	Pozaďová	1963-2005	2.26-9.73	Tato práce
Picea abies	Orlické hory	Pozaďová	1965-2005	0.19-18.0	Tato práce
Abies grandi	Praha-Průhonice	Příměstská	1944-2002	0.46-15.7	Tato práce
Fagus sylvatica	Praha-Stromovka	Městský park	1923-2003	0.09-42.4	Tato práce
Cupressus	Praha-Stromovka	Městský park	1913-1988	2.50-21.8	Tato práce
Picea abies	Praha-Stromovka	Městský park	1913-1953	1.26-6.78	Tato práce

Nejnižší průměrný obsah olova v zárostech (0.94 ± 0.79 μg/g) byl zjištěn u smrku (1963-2002) v pozaďové oblasti Košetice a naopak nejvyšší (12.3 ± 11.8 μg/g) v zárostech buků (1923-2003) na lokalitě Stromovka, což velmi dobře souhlasí s nízkým, respektive vyšším znečišťováním ovzduší olovem na uvedených lokalitách. Nízké obsahy olova v zárostech smrku na lokalitě Košetice se také shodují s obsahy olova, které byly zjištěny v Japonsku v odlehlých oblastech (Bellis et al., 2002b a 2004 a Satake et al., 1996), což poukazuje na velmi nízké znečišťování ovzduší olovem v této lokalitě. Poměrně nízké obsahy olova v porovnání s těmi v zárostech buků na lokalitě Stromovka byly získány i na pozaďové lokalitě Orlické hory v zárostech buku (4.91 ± 2.51 μg/g) i smrků (4.13 ± 4.09 μg/g), na lokalitě Průhonice v zárostech jedle (6.22 ± 5.29 μg/g) a v zárostech buků na lokalitě Blanský les (6.23 ± 7.85) viz. Tab. 11. Toto porovnání obsahů olova v zárostech může být však

zkresleno díky různým druhům stromů na jednotlivých lokalitách, ze kterých byly odebírány zárosty, odlišnou výškou odběrového místa a různým obdobím, které zárosty pokrývají na jednotlivých lokalitách. Nicméně na lokalitě Orlické hory, kde byly odebrány vzorky jak z buku tak i ze smrku, se obsahy olova v zárostech mezi těmito dvěma stromy příliš neliší.

Na všech lokalitách, kromě lokality Košetice, byl zaznamenán nárůst obsahů olova v zárostech od doby jejich vzniku. Maximální hodnoty obsahu olova v zárostech na těchto lokalitách byly zaznamenány v 60.-80. letech 20. století. Zvyšující se obsah olova v zárostech naznačuje rostoucí toky olova do ovzduší a následně vyšší depozici tohoto polutantu na daných lokalitách. Nárůst obsahu olova v zárostech pravděpodobně odráží značný růst emisí olova z antropogenních činností jako je spalování uhlí od roku 1945 a nárůst emisí olova z dopravy po roce 1950. Přestože těžba uhlí začala na našem území již kolem roku 1860, růst znečišťování ovzduší z emisí ze spalování uhlí začal v roce 1945, kdy se začalo používat méně kvalitní hnědé uhlí k výrobě energie a v domácích topeništích (Moldán a Schnoor, 1992 a Novák et al., 2003). Maximální emise olova z uhlí byly okolo roku 1980 viz. Obr. 21. Z tohoto obrázku je vidět, že nejvyšší emise olova z benzínu byly také okolo roku 1980. Pokles emisí olova z dopravy v následujícím období souvisí s postupným omezováním obsahu olova v benzínu. Mezi lety 1960-1983 obsahoval benzín v České republice kolem 0.60 g Pb/l. V roce 1984 byly koncentrace olova sníženy na hodnotu 0.40 g/l. Mezi lety 1984-1989 se koncentrace olova v benzínu pohybovala kolem 0.25 g/l. Další snížení obsahu olova v benzínu na hodnotu 0.15 g/l bylo v roce 1989 (o 3 roky později oproti západní Evropě). Používání olovnatého benzínu u nás bylo zakázáno 31.12. 2000 (Novák et al., 2003).



Obr. 21 Emise olova v České republice (převzato z Novák et al., 2003)

Zjištěné maximální obsahy olova v zárostech v 60.–80. letech tedy souhlasí s vysokými emisemi z uhlí a z olovnatého benzínu v tomto období. Vile et al. (2000) zaznamenali nejvyšší historickou depozici olova (57-16 mg/m^2/rok) v rašeliništích na našem území v letech 1965-1992. Přičemž vyšší depozice olova byly na severu Čech a nižší v jižních Čechách. Podle Hlásenského (2002) byly nejvyšší depozice olova v českých rašeliništích zjištěny v 70. letech 20. století. Maximální historická depozice olova v 60.-70. letech byla také zaznamenána v sedimentech Plešného a Prášilského jezera na Šumavě (Veselý et al., 2000). Porovnání výsledků z právě uvedených historických záznamníků se zárosty není příliš vhodné, jelikož pokrývají mnohem delší období (několik století) než zárosty kůry, které naopak poskytují podrobný záznam o historii znečišťování ovzduší 20. století. Nicméně výsledky této práce nijak nevybočují od údajů ze sedimentů a rašelinišť. Na českém území nebyly provedeny jiné studie, které by mohly poskytnout podrobnější záznam o historii znečišťování u nás, ale nepředpokládá se, že by obsahy olova v zárostech ze starší doby byly vyšší než zjištěné obsahy olova v 60.–80. letech.

V západní Evropě v druhé polovině 20. století převažovaly emise olova z olovnatého benzínu nad emisemi z uhlí a odstraňování olovnatého benzínu začalo o něco dříve než u nás. Ve Švýcarsku byly nejvyšší historické depozice olova zaznamenány v sedimentech v 70. letech 20. století (Monna et al., 1999 a Moor et al., 1996). V Anglii v zárostech byly nejvyšší obsahy olova zjištěny v letech 1951-1973 (Bellis et al., 2002a), tedy o něco dříve než v této práci, což souvisí s odlišnou historií zemí západní Evropy.

Nejvyšší obsahy olova zjištěné v zárostech buků na lokalitě Stromovka odpovídají vyšší hladině znečišťování ovzduší olovem v této lokalitě než v ostatních lokalitách. Je zde plynulý růst obsahu olova od nejstaršího zárostu (1923-1928) až k zárostům z 50. let 20. století viz. Obr. 11. Tento růst obsahu olova byl také zaznamenán na této lokalitě v zárostech cypřiše a smrku viz. Obr. 12. Zvyšující se obsah olova v zárostech odráží rostoucí toky olova do ovzduší, které pravděpodobně souvisí s rozvojem průmyslu v tomto období. Od 50. let byl očekáván další růst znečišťování ovzduší olovem díky začínajícímu využívání olovnatého benzínu u nás. Tento další růst se projevil rostoucími obsahy olova v zárostech buků i cypřiše pokrývajících toto období. I když jsou obsahy olova v zárostech buků z let 1953-2003 značně rozkolísané, jsou vyšší než na počátku 20. století a odpovídají tedy vyššímu znečišťování ovzduší olovem v druhé polovině 20. století. Tato rozkolísanost může být způsobená přirozenou variabilitou a částečně problematickým odběrem. Přestože byla snaha odebírat vždy povrchovou vrstvu kůry v zárostu, mohlo se stát, že byly odebrány i hlubší vrstvy

s nižším obsahem olova. Byla také provedena pouze hrubá homogenizace vzorků a k analýze byl většinou použit pouze jeden vzorek o navážce 0.5 g.

Na lokalitě Stromovka byly nalezeny vzorky zarostlého lišejníku. Obsahy olova v zarostlém lišejníku jsou značně vyšší než v samotných zárostech buků. To potvrzuje, že lišejníky jsou mnohem lepšími kumulátory atmosférických příměsí než povrchová kůra stromů. Lišejníky (obdobně jako borka) jsou však použitelné pro okamžitý pasivní biomonitoring bez možnosti retrospektivního zhodnocení. Porovnání lišejníků a borky stromů jako bioindikátorů stavu znečištění ovzduší je popsáno např. v Poikolainen, 2004.

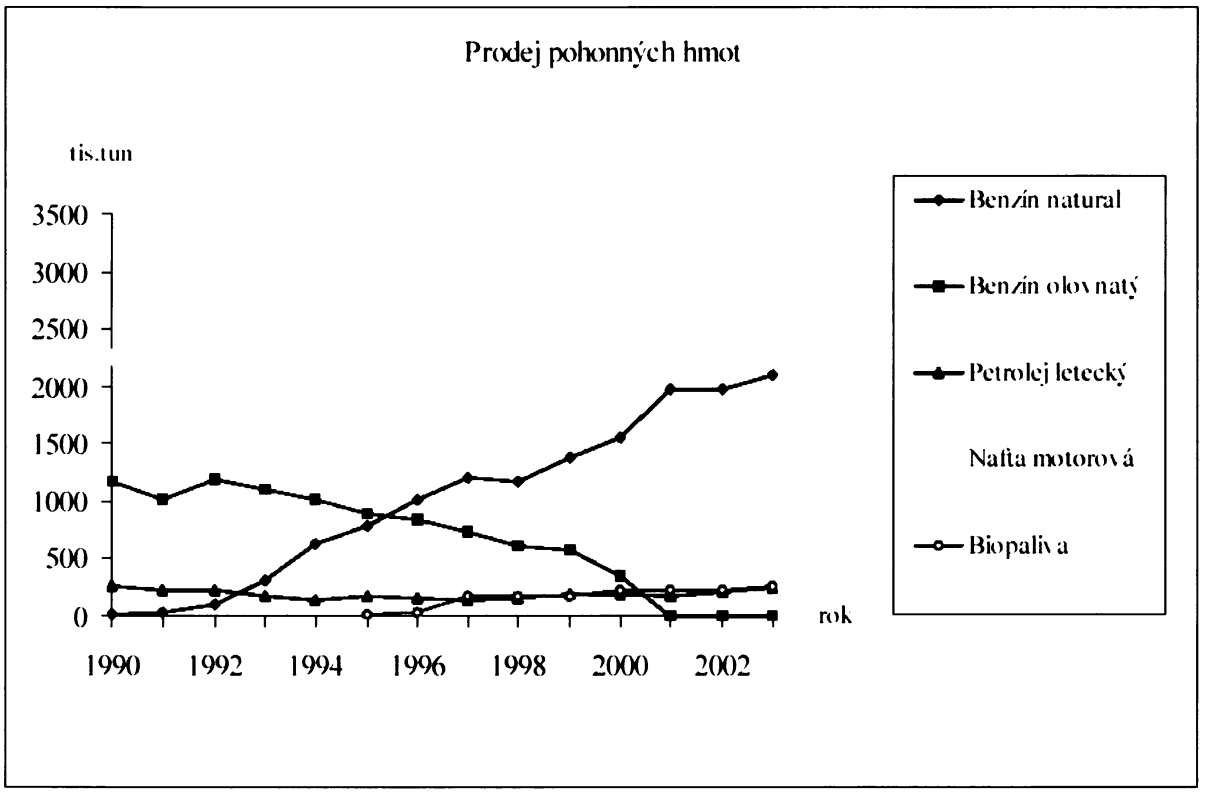
Na lokalitě Průhonice byly vzorky odebrány ze tří zárostů jedle. Průměrný obsah olova v těchto zárostech ze všech vzorkovaných jehličnanů je nejvyšší, což může znamenat, že na této lokalitě je znečištění olovem vyšší než na ostatních lokalitách, kde byly vzorky odebrány z jiných jehličnanů. Na Obr. 10 jsou znázorněny trendy průběhů obsahů olova v jednotlivých zárostech jedle. Hodnoty obsahu olova v zárostech stejného stáří se liší. Tyto rozdíly mohou být způsobeny jejich rozdílnou orientací vůči převládajícímu směru větru (na straně převládajícího směru větru jsou obsahy polutantů vyšší). Nicméně je zde vidět obdobný trend průběhu obsahu olova v jednotlivých zárostech. Dochází zde k určitému nárůstu obsahů olova od počátku 50. let a v zárostu C, který pokryl období 1954-2002, došlo k plynulému růstu obsahu od let 1970-1975 téměř na 15tinásobnou hodnotu v letech 1985-1990. Tento růst pravděpodobně odráží nárůst olova z rostoucí dopravy v této době. Část dálnice D1 vedoucí kolem Průhonic byla zprovozněna právě v roce 1971 (internet 3).

Na lokalitě Blanský les jsou obsahy olova poměrně vysoké, přestože je považována za pozaďovou lokalitu viz. Tab. 2. Průběh obsahů olova v zárostech buků je znázorněn na Obr. 9. Hodnoty obsahu olova v těchto zárostech jsou značně rozkolísané, což by mohlo být způsobeno především větším počtem jednotlivých zárostů z více stromů buků. Při větším počtu zárostů z různých stromů mohou být obsahy olova zkresleny různými podmínkami akumulace olova z ovzduší jednotlivých zárostů (různá výška, orientace vůči převládajícímu směru větru, mikroklimatické podmínky apod.). Nicméně nejvyšší hodnoty byly zaznamenány v období 60.-70. let 20. století a poté klesají. Nedaleko této lokality zaznamenali Vile et al. (2000) v rašeliništích také maximální historické depozice olova v období 1955-1975.

Na lokalitě Orlické hory byly obsahy olova v zárostech buku a smrků vcelku podobné a v porovnání s ostatními lokalitami poměrně nízké. Přičemž nejvyšší hodnoty byly zaznamenány v zárostech z období 70.-80. let. To se poměrně dobře shoduje s maximálními emisemi ze spalování uhlí a z olovnatého benzínu na území našeho státu.

Na lokalitě Košetice byly zjištěny významně nejnižší obsahy olova v zárostech smrku, což ukazuje na velmi nízké znečišťování olovem této lokality. Bohužel byl tento zárost od roku 1972 do roku 1985, tedy v předpokládaném období nejvyššího znečištění ovzduší olovem u nás, přerušen a záznam o znečišťování je tedy nesouvislý. Nicméně obsahy olova v zárostech se s časem významně nemění, nejvyšší hodnota v letech 1990-1995 je přibližně šestkrát vyšší než nejnižší zaznamenaná hodnota. To naznačuje mírný nárůst olova v této době v lokalitě Košetice.

Od počátku 90. let 20. století v České republice klesají celkové emise olova. V roce 1990 byly odhadnuté celkové emise olova 241.4 $t.rok^{-1}$, zatímco v roce 2003 byly celkové emise 39.4 $t.rok^{-1}$ (ČHMÚ). Jak je vidět z Obr. 22, tento pokles souvisí především se zavedením bezolovnatého benzínu na počátku 90. let a jeho rostoucí spotřebou a naopak klesající spotřebou olovnatého benzínu a jeho zákazem používání na konci roku 2000. Pokles emisí olova odráží také snižování množství spáleného uhlí v průmyslových topeništích a zaváděním odlučovačů popílků v uhelných elektrárnách. Tento pokles emisí olova byl zaznamenán v celorepublikovém biomonitoringu využívající mechy, který se provádí každých pět let v rámci mezinárodního programu. Zjištěný průměrný obsah olova v mechu v České republice v roce 2000 byl poloviční ve srovnání s rokem 1995 (Sucharová a Suchara, 2000).



Obr. 22 Prodej pohonných hmot na území České republiky (převzato z ČAPPO)

Na všech lokalitách, kde probíhal odběr vzorků zárostů, byly získány dostupné roční průměrné koncentrace olova v atmosférické depozici „bulk“ (srážky s prašným spadem) vážené srážkovým úhrnem z nejbližší měřící stanice na dané lokalitě. Data poskytl ČHMÚ a jsou uvedena v Tab. 2. Na všech lokalitách došlo k poklesu koncentrací olova v atmosférických srážkách s prašným spadem během měřícího období. V zárostech kůry se tento pokles projevil snížením obsahu olova v zárostech smrků a buku v 90. letech na lokalitě Orlické hory. Obsahy olova v borce těchto stromů jsou velmi podobné těm v nejmladších zárostech, což naznačuje, že v současné době nedochází k významným změnám ve znečišťování ovzduší olovem v Orlických horách. Určitý pokles obsahu olova od počátku 90. let 20. století v zárostech smrků byl zaznamenán i na lokalitě Košetice. Avšak obsah olova v borce smrků je o dost vyšší oproti těm v zárostech. To může být způsobeno tím, že na této lokalitě byly vzorky povrchové kůry odebírány z různých smrků, a tedy i z různých výšek a nikoliv z místa vzniku zárostu. Odběr vzorků na této lokalitě byl jeden z prvních a díky tomu byla povrchová kůra odebrána z různých smrků a nikoliv pouze z místa vzniku zárostu. Pokles obsahu olova v zárostech od počátku 90. let byl zjištěn i v zárostech jedle v Průhonicích odrážející pokles emisí olova v České republice. Obsah v borce jedle je mírně vyšší než v nejmladším zárostu, ale nedosahuje tak vysokých hodnot jako v období 1985-1990, což poukazuje na to, že v současné době pravděpodobně nedochází k nárůstu olova v ovzduší v Průhonicích. Na lokalitách Blanský les a Stromovka jsou hodnoty obsahu olova v zárostech buků značně rozkolísané, což je pravděpodobně způsobeno větším počtem zárostů z různých kmenů buků. Obsahy olova v borce těchto buků jsou značně vysoké ve srovnání s nejmladšími zárosty, což by mohlo znamenat, že v době odběru bylo znečištění ovzduší olovem vyšší na této lokalitě. Avšak nelze ani vyloučit kontaminaci těchto vzorků způsobenou před jejich odběrem, tj. mohlo např. dojít ke kontaminaci při kácení daného stromu, jelikož borka stromů není nijak chráněna a je vystavena vlivům bezprostředního okolí.

Přestože jsou obsahy olova v některých zárostech rozkolísané, je zde vidět postupný růst obsahů olova od počátku 20. století až do 60.-80. let 20. století, což odráží růst emisí olova ze spalování uhlí a od 50. let zvyšující se využívání olovnatého benzínu. Následný pokles obsahů olova v zárostech se shoduje s poklesem celkových emisí olova na našem území a následným poklesem koncentrací olova v „bulcích“. V Japonsku poskytly zárosty kůry detailní popis historie znečišťování ovzduší, který přesně kopíroval rozvoj průmyslu dané lokality (Bellis et al., 2003) a ukázalo se tak, že zárosty kůry poskytují skutečný záznam o znečišťování ovzduší. Na tomto místě je potřeba zdůraznit, že studie v Japonsku byly

provedeny ve specializovaných laboratořích Národního ústavu environmentálních studií. V naší práci bylo technické zázemí poněkud omezenější a zejména separace zárostů probíhala manuálně pomocí keramických nožů. Na rozdíl od studií prováděných v Japonsku se nám nepodařilo získat souvislý zárost kůry, který by pokrýval dlouhé období. Byl zpracován velký počet zárostů pokrývající kratší období z různých stromů, což pravděpodobně zapříčinilo větší rozkolísanost hodnot obsahu olova oproti japonským studiím, ve kterých byly použity souvislé zárosty pokrývající dlouhé historické období.

6.2. Izotopické složení olova v borce a v zárostech kůry

K objasnění historických změn stavu znečišťování ovzduší olovem bylo stanoveno izotopické složení olova v zárostech a v borce stromů. Obdobně jako v jiných studiích, ve kterých byly využity různé přirozené historické záznamníky k odhadu znečišťování ovzduší, byl stanoven v našich vzorcích izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$. Tento poměr je nejvíce citlivý na změny v prostředí (Bacon et al., 1996 a Novák et al., 2003) a lze ho určit s nejmenší analytickou chybou (Monna et al., 1995 a 1997). K podrobnější představě o izotopickém složení olova v zárostech byl zjištěn také poměr $^{208}Pb/^{206}Pb$.

Zjištěný izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech a v borce stromů se pohybuje v rozmezí od 1.137 ± 0.013 do 1.169 ± 0.010. Nejvyšší hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ byly zaznamenány v nejstarších zárostech na všech lokalitách, kromě Průhonic a zárostů buků na lokalitě Stromovka. Jelikož zárosty kůry na jednotlivých lokalitách pokrývají různě dlouhá období, odpovídají maximální hodnoty různé době. Nejvyšší izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ na lokalitě Blanský les byl zjištěn v zárostech buků v letech 1957-1963 (1.161 ± 0.009), na lokalitě Košetice v zárostech smrků v letech 1963-1965 (1.166 ± 0.005), na lokalitě Orlické hory v zárostech buku a smrků v letech 1963-1965 (1.166 ± 0.009) respektive v období 1970-1975 a 1975-1980 (1.161 ± 0.006-0.010), na lokalitě Průhonice v zárostech jedle v letech 1962-1967 (1.169 ± 0.010) a na lokalitě Stromovka v zárostech buků v letech 1958-1963 a 1963-1968 (1.161 ± 0.007–0.009), v zárostech cypřiše v letech 1918-1923 (1.168 ± 0.007) a v zárostech smrku byl tento poměr maximální v letech 1923-1933 a 1933-1938 (1.166 ± 0.011-0.012). Z uvedeného výčtu maximálních hodnot izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ na jednotlivých lokalitách je vidět, že se pohybují v rozmezí od 1.161-1.169. Tyto hodnoty jsou nižší než izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ olova přirozeného původu ~1.120, což poukazuje na antropogenní znečišťování ovzduší olovem v období, kdy byly zjištěny. Novák et al. (2003)

zjistili v českých rašeliništích, že se izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ okolo roku 1800 pohyboval v rozmezí 1.168-1.178, což naznačuje znečišťování ovzduší olovem z antropogenních činností (tavení rud) ještě před začátkem průmyslové revoluce. Během 19. století byl izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v rašeliništích konstantní s hodnotou 1.175, reprezentující směs olova z těžby a zpracování rud a dále z počínajícího využívání uhlí. Od počátku 19. století tento izotopický poměr v rašeliništích plynule klesal. S tímto poklesem tedy souhlasí námi zjištěné nejvyšší hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v nejstarších zárostech a jeho pokles v následujícím období na většině lokalitách. Zaznamenaný pokles má různý charakter mezi jednotlivými lokalitami. Nejstrmější pokles nastal v zárostech buků na lokalitě Stromovka a naopak k nejmenšímu poklesu došlo v zárostech smrků na lokalitě Orlické hory. Pokles izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech trval také různě dlouhou dobu, avšak nejméně do roku 1980. Stejný trend byl zaznamenán i v českých rašeliništích, kde izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ klesal nejméně do roku 1980, na některých lokalitách pokles poměru trval až do doby odběru vzorků (1992) (Novák et al., 2003). Nejnižší hodnoty izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v rašeliništích na našem území v 80. a 90. letech 20. století zaznamenal také Hlásenský (2002).

Na lokalitě Stromovka pokrývají zárosty nejdelší období (1913-2003). Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v první polovině 20. století se v zárostech cypřiše pohybuje v rozmezí 1.150-1.168, v zárostech smrku 1.150-1.166 a v zárostech buků 1.151-1.159. Přičemž izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech cypřiše a smrku stejného stáří je velmi podobný a dochází zde k mírnému poklesu od období 1933-1938 viz. Obr. 18. V zárostech buků jsou hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v tomto období mírně rozkolísané a jsou nižší než v zárostech cypřiše a smrku viz. Obr. 17. Pokles izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ doprovázený rostoucím obsahem olova v zárostech v první polovině 20. století je překvapivý, protože olovnatý benzín s nízkým izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$ se u nás začal využívat až od roku 1950. V této době lze uvažovat dva hlavní zdroje olova v ovzduší - těžbu a zpracování rud a spalování uhlí. Avšak tyto zdroje mají izotopický otisk v rozmezí hodnot 1.16-1.19 (Novák et al., 2003) a nemohou tedy objasnit nižší poměry (1.15) zjištěné v zárostech do roku 1950. Stejný pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v první polovině 20. století zjistili na našem území v rašeliništích Novák et al. (2003). Autoři se domnívají, že tento pokles by mohl být vysvětlen dálkovým transportem po směru převládajícího směru větru na našem území ze zemí západní Evropy. V Anglii (Bacon et al., 1996), ve Švýcarsku (Weiss et al., 1999c) a v Německu (Le Roux et al., 2005) byl také zjištěn pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v přirozených historických archívech před zavedením olovnatých aditiv v benzínu. Tento pokles v západních zemích Evropy byl

vysvětlen díky začínajícímu využívání dovezené australské rudy s velmi nízkým izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$ 1.04 v průmyslu. Avšak do našeho státu se australská ruda nedovážela (Novák et al., 2003). Období první poloviny 20. století pokrývající 1. a 2. světovou válku je spojené s velkými změnami v průmyslu na našem území, které mohly zapříčinit pokles izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech v této době. Pokles tohoto izotopického poměru v zárostech i v rašeliništích v první polovině 20. století je velmi zajímavý a bylo by dobré zpracovat více zárostů kůry z tohoto období, ale i starších, k porozumění tohoto trendu. V současné době je stále nedostatek informací o historickém izotopickém složení olova na území našeho státu. Právě zárosty kůry, které poskytují podrobnější záznam o historii znečišťování ovzduší než rašeliniště, by mohly napomoci při objasňování již zmíněných nižších izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ v první polovině 20. století.

Po roce 1950 na lokalitě Stromovka pokračuje pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech buků a v zárostech cypřiše. Tento pokles je plynulý a pravděpodobně odráží rostoucí využívání olovnatého benzínu u nás. Pokles poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ trval až do období 1988-1993, avšak od let 1973-1978 byl velmi nepatrný. Tato stagnace a následný růst poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech odráží pokles znečišťování ovzduší olovem v Praze díky postupnému odstraňování olova z benzínu a zavedení bezolovnatého benzínu na počátku 90. let v našem státě. Lokalita Stromovka se nachází v centru Prahy a lze zde tedy očekávat velký vliv dopravy, což izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech dokazují, jelikož velmi dobře souhlasí s historií využití benzínu u nás. Zjištěné hodnoty izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borkách cypřiše a smrku jsou velmi podobné (1.149 a 1.150), v borce buků je tento izotopický poměr nižší (1.142). Hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce smrku a cypřiše jsou v souladu s rostoucím izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$ v posledním desetiletí v zárostech buků naznačujících pokles znečišťování ovzduší olovem v Praze. Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce buků je o něco nižší než v nejmladším zárostu kůry, ale zároveň je vyšší než zjištěný nejnižší poměr v letech 1988-1993 a potvrzuje tedy pokles olova v atmosféře na území Prahy v posledním desetiletí.

Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zarostlém lišejníku v zárostech buku na lokalitě Stromovka se mírně liší od izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v odpovídajících zárostech viz. Obr. 17. Toto srovnání je omezeno počtem zpracovaných vzorků. Byl zpracován pouze jeden vzorek lišejníku pro každé období. Podobnost izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v lišejníku a v zárostech však naznačuje stejnou dobu akumulace olova z ovzduší pro borku i pro lišejníky.

Zjištěný průběh izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech jedle na lokalitě Průhonice se liší od ostatních odběrových lokalit. Hodnoty tohoto poměru jsou rozkolísané viz. Obr. 16.

Je zde určitý růst poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v nejstarších zárostech a spolu s tím rostou i obsahy olova v zárostech. Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v nejstarších zárostech je poměrně vysoký a pohybuje se v rozmezí hodnot 1.160 – 1.170 naznačujících vliv spalování uhlí. Je velmi překvapivé, že ačkoliv obsah olova v zárostech roste od počátku 70. letech, kdy byla uvedena do provozu dálnice D1, izotopické poměry se významně nemění. Je zde sice určitý pokles až do roku 1997-2002, avšak hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ jsou po celou dobu poměrně vysoké, nejnižší hodnota je 1.150. Relativně malá změna a poměrně vysoký izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech jedle v Průhonicích by mohl být způsoben větším vlivem lokálního zdroje s vyšším izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$, tedy spalováním uhlí v domácích topeništích, který by potlačoval vliv olova z dopravy s nízkým izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$. Bylo by potřeba zpracovat další vzorky, které by tuto domněnku vyvrátily nebo potvrdily, na základě výsledků z jednoho stromu nelze vyvozovat konkrétnější závěry. Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce jedle, reprezentující současný stav ovzduší, je vyšší než v nejmladším zárostu a odráží tak pravděpodobně ukončení využívání olovnatého benzínu na území našeho státu na konci roku 2000.

Na lokalitách Blanský les, Košetice a Orlické hory pokrývají zárosty období druhé poloviny 20. století. Jelikož tyto lokality reprezentují relativně čisté lokality bez významných lokálních zdrojů znečištění, lze tedy předpokládat, že olovo v zárostech je směsí olova z přirozeného zdroje a olova z dálkového transportu převážně dvou antropogenních zdrojů v tomto období. Prvním zdrojem je spalování uhlí (1.17-1.19) a druhým je využívání olovnatého benzínu (1.11-1.13) na území našeho státu (Novák et al., 2003). Na všech pozaďových lokalitách byl zaznamenán pokles izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ pravděpodobně odrážející rostoucí využití olovnatého benzínu od roku 1950 u nás. Postupný růst tohoto poměru související s postupným odstraňováním olovnatého benzínu byl však na jednotlivých pozaďových lokalitách zjištěn v různém období. Na lokalitě Blanský les se izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ začal zvyšovat v zárostech buků od počátku 90. let 20. století, což tedy souhlasí s poklesem využívání olovnatého benzínu u nás. I izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce buků na této lokalitě naznačuje současný návrat k vyšším přirozeným hodnotám izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$. Na lokalitě Orlické hory byl také zaznamenán růst izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech buku a smrků v 90. letech 20. století. I když na této lokalitě byla změna tohoto izotopického poměru v průběhu celého období nejmenší. Stejně jako obsahy olova v borce buku a smrků na lokalitě Orlické hory odpovídají hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v borce těm v nejmladších zárostech, což naznačuje, že v současné době nedochází k výrazným změnám znečištění ovzduší olovem na této lokalitě. Na lokalitě

Košetice pokles izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ trval až do nejmladšího zárostu (2000-2002). Toto je velmi překvapivé, jelikož obsahy olova v zárostech smrku klesají od roku 1990-1995 a odráží tak pokles emisí a depozice olova na území našeho státu, měl by také izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ začít růst. Klesající izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ spolu s klesajícím obsahem olova byl zjištěn také v nejmladších zárostech jedle na lokalitě Průhonice. Tento překvapivý průběh izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ byl zaznamenán také v českých rašeliništích (Novák et al., 2003). Tito autoři nenalezli žádné vysvětlení pro tento jev a zůstává nevysvětlen.

Při porovnání hodnot izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech mezi jednotlivými lokalitami, byly nejnižší hodnoty zaznamenány v zárostech buků na lokalitě Stromovka a nejvyšší v zárostech jedle na lokalitě Průhonice viz. Obr. 19. Tento rozdíl by mohl být způsoben rozdílným poměrným příspěvkem zdrojů olova v ovzduší na těchto lokalitách. Zatímco na lokalitě Stromovka bylo převažujícím zdrojem olovo z dopravy s nižším izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$, na lokalitě Průhonice se zdá, že převažujícím zdrojem bylo uhlí s vyšším izotopickým otiskem. Z Obr. 19 je dále vidět, že v zárostech buků na lokalitách Stromovka, Orlické hory a Blanský les se sice hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ ve stejném období liší, ale vykazují podobný trend. Je zde plynulý pokles poměru od 50. let 20. století až k počátku 90. let 20. století. Poté tento poměr v zárostech buků začíná růst. U zárostů smrků na lokalitách Košetice a Orlické hory a u zárostů jedle na lokalitě Průhonice jsou hodnoty poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ vyšší než v zárostech buků a zaznamenaný trend není příliš výrazný. Je zde mírný pokles tohoto poměru od 60. let 20. století až do 90. let 20. století. Borka buků je před uzavřením vystavena vlivům okolního ovzduší po dlouhou dobu, protože se velmi pomalu olupuje a roste velmi pomalu převážně rozpínáním. To by mohlo mít za následek, že borka buků by mohla reagovat pomaleji na změny znečištění ovzduší (Bellis et al., 2004). Avšak naše výsledky ukazují, že právě borka buků, na rozdíl od borky smrků, reaguje poměrně rychle na změnu znečištění, což se projevilo výraznější změnou izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech buků v druhé polovině 20. století. Je však nutné poznamenat, že nejvýraznější pokles zaznamenaný v zárostech buků na lokalitě Stromovka je pravděpodobně spojen s velkým zatížením této lokality dopravou. Menší změny izotopického složení v zárostech smrků tedy nemusí znamenat, že borka smrků reaguje na změnu znečištění ovzduší pomaleji.

V zemích západní Evropy (Bacon et al., 1996; Bellis et al., 2002a a 2004 a Farmer et al., 2002) se zjištěné nejnižší poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ v historických záznamnících pohybovaly v rozmezí 1.10-1.12. Oproti tomu je i nejnižší zaznamenaný izotopický poměr (1.137)

v zárostech buků na lokalitě Stromovka vyšší. Velmi nízké izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ zaznamenané v zemích západní Evropy jsou způsobeny především využíváním olovnatých benzínů s charakteristickými nízkými izotopickými otisky 1.06-1.08 (Monna et al., 1997). Olovnatý benzín se začal v západní Evropě využívat ve 20. letech 20. století a jeho spotřeba rychle rostla až do 70.- 80. let 20. století. A navíc spotřeba uhlí (vyšší izotopický otisk 1.17) kulminovala o mnoho let dříve v zemích západní Evropy než u nás (Novák et al., 2003).

Z této práce a z podobné studie Nováka et al. (2003) je vidět, že změny izotopického složení během 20. století na našem území jsou odlišné od zemí západní Evropy, kde s rostoucím obsahem klesal izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ a naopak s klesajícím obsahem začal izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ opět růst. Je zde několik překvapivých výsledků zejména: (a) klesající poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ na počátku 20. století, kdy k nám nebyla dovážena australská ruda s nízkým izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$ a nevyužíval se ještě olovnatý benzín, a za (b) klesající poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ spolu s klesajícími obsahy olova v zárostech. V současné době bylo u nás provedeno velmi málo studií o izotopickém složení olova oproti západoevropským státům a je zde také nedostatek informací o izotopickém složení jednotlivých zdrojů olova. Právě nové přirozené historické záznamníky jako jsou zárosty kůry mohou poskytnout více informací o stavu znečišťování ovzduší olovem v minulosti na našem území.

I přes velkou snahu vyšly hodnoty RSD měření pro deset opakování poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ vyšší ve srovnání s jinými studiemi (Farmer et al., 1996 a 2002; Moor et al., 1996 a Novák et al., 2003). Hodnoty RSD měření (n=10) jsou v této práci v rozsahu 0.4-1.8% u poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ a 0.4-1.6% u poměru $^{208}Pb/^{206}Pb$. Průměrná hodnota RSD měření (n=10) u poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ byla 0.8% a u poměru $^{208}Pb/^{206}Pb$ 0.9%. Zdá se, že je to způsobeno poměrně nízkými koncentracemi olova ve vzorcích (třetina vzorků měla nižší koncentraci než 20 ppb). K vlastnímu stanovení izotopických poměrů je zapotřebí velká zkušenost. Stanovení izotopického složení olova bylo provedeno na ICP-MS v ČHMÚ zcela nově, dle rad a zkušeností RNDr. M. Mihaljeviče CSc.

Výsledky izotopického zastoupení olova v zárostech a v borkách stromů by měly být považovány za informativní díky poměrně vysokým hodnotám RSD měření (n=10). Avšak je zde jasný vztah mezi rostoucí spotřebou olovnatého benzínu a změnou izotopického složení olova v zárostech. Obzvláště na lokalitě Stromovka, která byla pod velkým vlivem dopravy, došlo k výraznému poklesu izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$. V pozaďových lokalitách je zaznamenaný pokles $^{206}Pb/^{207}Pb$ méně výrazný, což je dáno menším stupněm znečišťování na těchto lokalitách a také zárosty kůry pokrývají poměrně krátké období. V budoucích studiích by bylo vhodné vybrat lokality s vyšším stupněm zatížení olovem jako je třeba okolí

Příbrami, kde probíhala těžba a zpracování rud, zároveň zde byly dělány studie izotopického složení olova v rašeliništích (Zuna, 2005), půdách (Ettler et al., 2004) a v říčních sedimentech (Ettler et al., *In press*). Zajímavé by bylo také zpracovat vzorky zárostů poblíž uhelné elektrárny (Mostecko, Sokolovsko, Ostravsko apod.).

6.3. Původ olova v zárostech

Ke stanovení podílu jednotlivých zdrojů olova ve vzorcích byly využity rovnice 1 a 2 (viz. kapitola 5.6.). Jak již bylo naznačeno, informace o izotopickém složení uhlí a olovnatého benzínu jsou u nás poněkud omezené. Pro české hnědé a černé uhlí Novák et al. (2003) zjistili izotopický otisk $^{206}Pb/^{207}Pb$ v rozmezí 1.17 – 1.19. K výpočtu pro příspěvek olova z uhlí byla uvažována hodnota 1.19, stejná jako při výpočtu použili právě zmínění autoři. V případě olovnatého benzínu je situace komplikovanější, data o izotopickém složení olova v benzínu v postkomunistických zemích jsou značně omezená. Výše zmiňovaní autoři zjistili v roce 2000 izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ pro olovnatý benzín na našem území 1.11 ± 0.016, tedy velmi podobný západoevropským benzínům. Avšak informace o izotopickém složení olovnatého benzínu před rokem 1989 nejsou dostupné. Například v Polsku v roce 1988 byl zjištěn izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ olova v benzínu 1.17, tedy poměrně vysoký (Hopper et al., 1991). Jak je vidět z izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ zjištěných v zárostech a ze zjištěných v českých rašeliništích (Novák et al., 2003), dochází po roce 1950 k značnému poklesu tohoto poměru, který nemůže být vysvětlen jinak, než působením australské rudy s velmi nízkým izotopickým poměrem $^{206}Pb/^{207}Pb$ (1.04), která byla využívaná k výrobě olovnatých aditiv přidávaných do benzínů (viz. kapitola 3.4.). Během období 1948-1989 k nám byl dovážen benzín výhradně z tehdejšího Sovětského svazu a z východního Německa (ústní sdělení Ing. V. Matějovský). Satir a Bracke (1999) uvádějí, že ve východním Německu v 80. letech měl olovnatý benzín izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ 1.13, tento poměr je tedy také relativně nízký a nevylučuje zjištěný pokles poměru v našich vzorcích během druhé poloviny 20. století. Proto byly při odhadu příspěvků jednotlivých zdrojů olova v zárostech uvažovány 2 scénáře: v jednom případě byl využit pro olovnatý benzín izotopický otisk 1.11, stejný jako využili Novák et al. (2003) ve své práci a v druhém případě byl uvažován izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ benzínu 1.13 do roku 1989 a poté 1.11.

Odhad procentuálního podílu uhlí a benzínu byl spočítán dle uvedených rovnic 1 a 2 pro lokalitu Stromovka a Průhonice, kde díky vyšším obsahům olova v zárostech v druhé

polovině 20. století lze zanedbat vliv olova z přirozených zdrojů. V pozaďových lokalitách lze očekávat větší vliv přirozeného olova a odhad příspěvku benzínu a uhlí by mohl být zkreslený. Odhad příspěvků olova z benzínu a z uhlí byl proveden pro období od počátku 80. let, kdy byl na našem území vliv olova z úpravy rud minimální (Novák et al., 2003) a lze tedy předpokládat, že olovo v zárostech v této době na lokalitách Stromovka a Průhonice je směsí olova z dopravy a ze spalování uhlí.

V Tab. 22a a 23a jsou uvedeny procentuální zastoupení olova z dopravy a olova z uhlí v zárostech na lokalitách Stromovka a Průhonice při uvažovaném neměnném izotopickém složení olovnatého benzínu. Z Tab. 22a je vidět, že podíl olovnatého benzínu na lokalitě Stromovka činil na počátku 80. let 60% a podíl olova z uhlí tedy 40%. V letech 1993-2003 činil podíl olovnatého benzínu v zárostech na lokalitě Stromovka 59-56% a olovo z uhlí představovalo 41-44%. Na lokalitě Průhonice (Tab. 23a) byl odhadnutý podíl olovnatého benzínu na počátku 80. let 43% a poté jeho podíl mírně klesal a na konci 90. let se jeho příspěvek zvýšil na 50%. Příspěvek olova z uhlí z lokálních topenišť v zárostech na lokalitě Průhonice činil na počátku 80. let 57%, poté jeho podíl mírně rostl a na konci 90. let byl 50%.

V případě druhé možnosti, kdy budeme předpokládat, že se izotopický otisk olova měnil během druhé poloviny 20. století a budeme uvažovat pro olovnatý benzín v období 1948-1989 izotopický otisk 1.13, zjištěný ve východním Německu a izotopický otisk 1.11 po roce 1989, zjištěný Novákem et al. (2003) na našem území v roce 2000, podíl olovnatého benzínu a uhlí se změní v 80. letech 20.století. Na lokalitě Stromovka (viz. Tab. 22b) se na počátku 80. let zvýší podíl benzínu ze 60% na 80% a podíl uhlí klesne z 40% na 20%. Na lokalitě Průhonice (viz. Tab. 23b) se podíl benzínu zvýší z 43% na 57%, podíl uhlí se sníží z 57% na 43%. V 90. letech zůstává podíl benzínu a uhlí stejný jako v prvním případě. V obou případech je vliv olovnatého benzínu na lokalitě Stromovka vyšší než na lokalitě Průhonice, což odpovídá charakteru lokalit. Zatímco lokalita Stromovka se nachází v centru Prahy, kde je hustota dopravy velká, lokalita Průhonice představuje příměstský park se zástavbou rodinných domů. Poblíž lokality Průhonice se sice nachází dálnice D1, ale vůči odběrové lokalitě je ve směru převládajícího směru větru (tedy na východ od lokality).

Vzhledem k tomu, že na přelomu 80. a 90. let lze očekávat pokles příspěvku olovnatého benzínu díky zavedení bezolovnatého benzínu a postupnému odstraňování olovnatého benzínu, jak je také patrné z Obr. 22., zdá se, že představa o změně izotopického otisku benzínu během druhé poloviny 20. století je reálnější. Při uvažované změně izotopického otisku olovnatého benzínu totiž nastává na obou lokalitách výraznější pokles příspěvku olova z dopravy. V České republice byl teoretický odhadnutý podíl olova z dopravy na celkových

KNIHOVNA PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UK Praha 2 Benátská 2 128 01

emisí olova v roce 1990 80%, v roce 1995 78% a v roce 2000 63% (Adamec et al., 2005). V porovnání s tím jsou naše odhadnuté podíly olova z benzínu na obou lokalitách v této době nižší. Ale opět se ukazuje, že odhadnutý 80% příspěvek olova z benzínu v 80. letech na lokalitě Stromovka při uvažované změně izotopického otisku benzínu, se více blíží odhadům Adamce et al. (2005), než když budeme uvažovat stejný izotopický otisk benzínu od roku 1950.

Je zde jisté omezení v neznalosti přesného izotopického složení zdrojů olova (spalování uhlí a olovnatého benzínu) v České republice a též byl zanedbán podíl přirozeného olova a olova z tavení rud. Jsou zde i poměrně vysoké hodnoty RSD měření (n=10) izotopických poměrů, proto musí být vypočtené podíly olova z benzínu a z uhlí z izotopického složení olova v zárostech považovány za hrubé odhady. Obzvláště lze očekávat, že na konci 90. let, kdy klesají obsahy olova v zárostech, bude narůstat význam přirozeného zdroje olova v ovzduší a tak mohou být výsledné odhady zkresleny.

Pro odlišení různých zdrojů olova lze využít také tzv. trojizotopový graf tj. poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ vs. poměr $^{208}Pb/^{206}Pb$ (Obr. 20a a 20b), kde je izotopické složení olova v zárostech a v borce stromů dáno do kontextu s izotopickým složením přirozených a antropogenních zdrojů olova. Z těchto obrázků je vidět, že čím více se v grafu nacházíme v pravém dolním rohu, tím se izotopické složení olova blíží přirozenému původu. A naopak čím více se v grafu pohybujeme k levému hornímu rohu, tím více se izotopické složení blíží antropogennímu olovu z olovnatých benzínů. Izotopické složení olova z uhlí se velmi blíží izotopickému složení olova přirozeného původu. V Obr. 20b jsou graficky naznačeny oblasti jednotlivých zdrojů olova. Hodnoty izotopického složení přirozeného olova byly převzaty z izotopického složení českých preindustriálních rašelinišť (Novák et al., 2003) a z evropských preindustriálních jezerních sedimentů (Monna et al., 1997). Izotopické složení českého uhlí bylo převzato z práce Nováka et al. (2003) a z práce Åberga et al. (1999). Hodnoty izotopického složení českých olovnatých benzínů byly převzaty z práce Nováka et al. (2003) a z práce Ettlera et al. (2004). Pro doplnění je znázorněno izotopické složení západoevropských benzínů (Monna et al., 1997). Z Obr. 20a je vidět, že izotopické složení zárostů kůry a borky buků na lokalitě Stromovka se velmi přibližuje izotopickému složení olovnatých benzínů, což opět potvrzuje převládající vliv dopravy na území Prahy. A naopak izotopické složení zárostů a borky jedle na lokalitě Průhonice se přibližují izotopickému složení uhlí z lokálních topenišť. I izotopické složení zárostů cypřiše a smrku pokrývající období první poloviny 20. století na lokalitě Stromovka se přibližuje izotopickému složení

uhlí a přirozeného olova. Izotopické složení ostatních vzorků se nachází mezi izotopickým složením olovnatých benzínů a uhlí.

K přesnějšímu stanovení podílu antropogenních zdrojů olova v zárostech, by bylo zapotřebí stanovit izotopické složení studovaných antropogenních zdrojů a přirozeného olova dané lokality a určit podíl olova z přirozených zdrojů. Tento podíl lze zjistit ze zárostů kůry, které by pocházely z období před průmyslovou revolucí (cca před 250 lety), nebo spočítáním tzv. faktoru nabohacení. Tento faktor vztahuje koncentraci vybraného antropogenního prvku (olova) k některému hlavnímu prvku zemské kůry (Al, Ti, Sc nebo Fe) v aerosolech (nebo přímo v borce) ku průměrnému poměru těchto prvků v zemské kůře. Čím vyšší jsou hodnoty faktoru nabohacení, tím větší je vliv antropogenních zdrojů (např. olova). Pokud se hodnoty tohoto faktoru blíží jedné, lze uvažovat jako dominantní zdroj eolické půdní částice (Bellis et al., 2001d).

7. Závěr

- Zárosty kůry se jeví jako velmi vhodné historické záznamníky kvůli snadné dostupnosti, poměrné jednoduchosti odběru a jejich přesnému datování. Jejich prvé použití v České republice ke studiu distribuce a kumulace olova poskytuje historický záznam o znečišťování ovzduší tímto polutantem. Zjištěné průběhy obsahu olova a jeho izotopického složení v zárostech odráží stav ovzduší na dané lokalitě a v daném čase. Jako obzvlášť vhodné se jeví zárosty kůry buků.

- Zárosty kůry byly odebrány ze čtyř druhů stromů (buk, cypřiš, jedle a smrk) a z pěti lokalit s různým stupněm znečištění ovzduší (Blanský les, Košetice, Orlické hory, Praha-Průhonice a Praha-Stromovka). Zpracované vzorky zárostů kůry pokryly období 1913-2005. Pomocí ICP-MS bylo ve vzorcích stanoveno celkové olovo a jeho izotopy ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb.

- Zjištěné nejvyšší obsahy olova v zárostech v městské lokalitě Praha-Stromovka odpovídaly nejvíce znečištěné lokalitě, ale oproti jiným západoevropským průmyslovým lokalitám byly nižší. Naopak nejnižší obsahy olova v zárostech byly zjištěny na pozaďových lokalitách (obzvláště na lokalitě Košetice). Průběhy obsahů olova v zárostech naznačují nárůst atmosférického toku olova po druhé světové válce s nejvyššími hodnotami v 60.–80. letech, kdy docházelo k nejvyšším emisím olova na našem území.

- Nejnižší hodnoty izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ byly zjištěny v městské lokalitě Praha-Stromovka a odpovídaly největšímu zatížení dopravou této lokality. V porovnání se západoevropskými lokalitami jsou však tyto izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ poněkud vyšší. Zdá se, že izotopické složení olova na našem území bylo ovlivněno vyššími emisemi olova z uhlí v druhé polovině 20. století. Zatímco v západoevropských státech jednoznačně převažovaly emise olova z dopravy. Na všech lokalitách byl zaznamenán pokles izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$ spojený s využíváním olovnatého benzínu u nás. Po zavedení bezolovnatého benzínu v 90. letech došlo na většině lokalitách k růstu izotopického poměru $^{206}Pb/^{207}Pb$.

- V České republice je poměrně málo informací o izotopickém složení zdrojů olova, obzvláště olovnatého benzínu před rokem 1989. Naše výsledky naznačují, že charakteristický „izotopický otisk" olovnatého benzínu se na území našeho státu pravděpodobně měnil během jeho využívání.

Doporučení, rady a nové možnosti při budoucím využití zárostů kůry k historickému odhadu stavu ovzduší:

- Vybrat lokality s význačnými bodovými zdroji znečištění jako je např. okolí Příbrami, kde probíhala těžba a zpracování rud a kde byly dělány studie izotopického složení olova. Zajímavé by bylo také zpracovat vzorky zárostů i v dalších oblastech s historickou těžbou a zpracováním rud (Kutná hora, Jáchymov), či poblíž uhelné elektrárny (Mostecko, Sokolovsko, Ostravsko apod.).

- Pokud možno nalézt souvislé zárosty kůry, které by pokryly dlouhé období (více než 100 let).

- Navrhnout metodiku pro jednotný odběr vzorků (standardizace metody).

- Stanovit v zárostech kůry další antropogenní prvky charakteristické pro danou kontaminovanou oblast (As, Be, Cd, Hg, Ni, V, U apod.).

- Obzvláště by bylo vhodné stanovit obsahy některých typických prvků zemské kůry (Al, Ti, Sc nebo Fe) tak, aby bylo možné odhadnout podíl přirozeného původu polutantu (faktor nabohacení).

- Dosud nebylo v ČR vyzkoušeno použití zárostů kůry k odhadu historického stavu znečišťování ovzduší vybranými organickými látkami.

8. Použitá literatura

Åberg G., Pacyna J.M., Stray H. a Skjelkvåle B.L. (1999) The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atm. Environ.* 33, 3335-3344.

Åberg G., Abrahamsen G., Steinnes E. a Hjelmseth H. (2004) Utilization of bark pockets as time capsules of atmospheric-lead pollution in Norway. *Atm. Environ.* 38, 6231-6237.

Adamec V., Dufek J., Jedlička J., Huzlík J., Cholava R. a Machálek P. (2005) Kompendium ochrany ovzduší-znečištění ovzduší z dopravy. *Příloha Ochrany ovzduší*, 2, 1-27.

Bacon J.R., Jones K.C., McGrath S.P. a Johnston A.E. (1996) Isotopic character of lead deposited from atmosphere at grassland site in the United Kingdom since 1860. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2511-2518.

Barnes D., Hamadah M.A. a Ottaway J.M. (1976) The lead, copper and zinc content of tree rings and bark A measurement of local metallic pollution. *Sci. Total. Environ.* 5, 63-67.

Bellis D., McLeod C.W. a Satake K. (2001a) The potential of elemental and isotopic analysis of tree bark for discriminating sources of airborne lead contamination in the UK. *J. Environ. Monit.* 3, 194-197.

Bellis D.J, Ma R. a McLeod C.W. (2001b) Characterisation of airborne uranium and thorium contamination in Northern England through measurment of U, Th and $^{235}U/^{238}U$ in tree bark. *J. Environ. Monit.* 3, 198-201.

Bellis D., Ma R., Bramall N., McLeod C.W., Chapman N. a Satake K. (2001c) Airborne uranium contamination — as revealed through elemental and isotopic analysis of tree bark. *Environ. Pollut.* 114, 383-387.

Bellis D., Cox A.J., Staton I., McLeod C.W. a Satake K. (2001d) Mapping airborne lead contamination near a metals smelter in Derbyshire, UK: spatial variation of Pb concentration and "enrichment factor" for tree bark. *J. Environ. Monit.* 3, 512-514.

Bellis D.J., McLeod C.W. a Satake K. (2002a) Pb and $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotopic analysis of a tree bark pocket near Sheffield, UK recording historical change in airborne pollution during the 20th Century. *Sci. Total. Environ.* 289, 169-176.

Bellis D.J., Satake K., Noda M., Nishimura N. a McLeod C.W. (2002b) Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. *Sci. Total. Environ.* 295, 91-100.

Bellis D.J., Satake K., Tsunoda K. a McLeod C.W. (2003) Environmental monitoring of historical change in arsenic deposition with tree bark. *J. Environ. Monit.* 5, 671-674.

Bellis D.J., Satake K. a McLeod C.W. (2004) A comparison of lead isotope ratios in the bark pockets and annual rings of two beech trees collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK. *Sci. Total. Environ.* 321, 105-113.

Bellis D.J., Satake K. a Kagawa A. (2005) Chronological trends in trace metals recorded by a tree bark pocket in Yakushima Island, Japan. *J. Environ. Monit.* 7, 384-387.

Böhm P., Wolterbeek H., Verburg T. a Musílek L. (1998) The use of tree bark for environmental pollution monitoring in the Czech Republic. *Environ. Pollut.* 102, 243-250.

Bollhöfer A. a Rosman K.J.R. (2001a) Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1727-1740.

Bollhöfer A. a Rosman K.J.R. (2001b) Lead isotopic ratios in European atmospheric aerosols. *Phys. Chem. Earth (B)* 26, 835-838.

Boutron C.F., Candelone J.-P., a Hong S. (1994) Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: a review. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3217-3225.

Brännvall M.-L., Bindler R., Emteryd O., Nilsson M. a Renberg I. (1997) Stable isotope and concentration records of atmospheric lead pollution in peat and lake sediments in Sweden. *Water, Air, Soil Pollut.* 100, 243-252.

Cutter B.E. a Guyette R.P. (1993) Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *J. Environ. Qual.* 22, 611-619.

Drápela K. a Zach J. (1995) *Dendrometrie: (dendrochronologie)*. Vydavatelství Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno, 149.

Ettler V., Mihaljevič M. a Komárek M. (2004) ICP-MS measurments of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 311-317.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T. a Zeman J. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district Příbram, Czech Republic. *Environ. Pollut. In Press*, 1-9.

Farmer J.G., Eades L.J., Mackenzie A.B., Kirika A. a Bailey-Watts T.E. (1996) Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D.. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3080-3083.

Farmer J.G., Eades L.J., Graham M.C. a Bacon J.R. (2000) The changing nature of the $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotopic ratio of lead in rainwater, atmospheric particulates, pine needles and leaded petrol in Scotland, 1982-1998. *J. Environ. Monit.* 2, 49-57.

Farmer J.G., Eades L.J., Atkins H. a Chamberlain D.F. (2002) Historical trends in the lead isotopic composition of archival *Sphagnum* mosses from Scotland (1838-2000). *Environ. Sci. Technol.* 36, 152-157.

Gerhardsson L. (2004) Lead In: Merian E., Anke M., Ihnat M. a Stoeppler M. (eds.) *Elements and their Compounds in the Environment.* 2nd Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 879-895.

Hagemeyer J. (1993) Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. In: Markert B. (ed) *Plants as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment.*, VCH Verlags-Gesellschaft, Weinheim, 523-540.

Hamester M., Stechmann H., Steiger M. a Dannecker W. (1994) The origin of lead in urban aerosols — a lead isotopic ratio study. *Sci. Total. Environ.* 146-147, 321-323.

Härtel O. a Grill D. (1972) Die Leitfähigkeit von Fichtenborken-Extrakten als empfindlicher Indikator für Luftverunreinigungen. *Eur. J. For. Pathol.* 2, 205-215.

Herpin U., Markert B., Weckert V., Berlekamp J., Friese K., Siewers U. a Lieth H. (1997) Retrospective analysis of heavy metal concentrations at selected locations in the Federal Republic of Germany using moss material from a herbarium. *Sci. Total. Environ.* 205, 1-12.

Hlásenský I., (2002) *Recentní vrchovištní rašeliniště jako archive záznamů historických úrovní atmosférické depozice.* Disertační práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 176., 1 příloha.

Hong S., Candelone J.-P. Patterson C.C. a Boutron C.F. (1994) Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* 265, 1841-1843.

Hopper J.F., Ross H.B., Sturges W.T. a Barrie L.A. (1991) Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* 43B, 45-60.

Idegawa R., Ohata M., Furata N. a Satake K. (2001) Local analysis of trace elements and lead isotope ratios in bark and bark pockets by laser ablation/ICP-MS. *Bunseki Kagaku* 50, 441-446.

Krachler M., Zheng J., Fisher D. a Shotyk W. (2004) Direct determination of lead isotopes (^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) in Arctic samples at picogram per gram levels using inductively coupled plasma-sector field MS coupled with a high-efficiency sample introduction system. *Anal. Chem.* 76, 5510-5517.

Kramer P.J. a Kozlowski T.T. (1979) *Physiology of woody plants.* Academic press, New York, 811

Laaksovirta K., Olkkonen H. a Alakuijala P. (1976) Observations on the lead content of lichen and bark adjacent to highway in Southern Finland. *Environ. Pollut.* 11, 247-255.

Lepp N.W. a Dollard G.J. (1974) Studies on lateral movement of ^{210}Pb in woody stems. *Oecologia* 16, 179-184.

Le Roux G., Aubert D., Stille P., Krachler M., Kober B., Cheburkin A., Bonani G. A Shotyk W. (2005) Recent atmospheric Pb deposition at a rural site in southern Germany assessed using a peat core and snowpack, and comparison with other archives. *Atm. Environ.* 39, 6790-6801.

Lippo H., Poikolainen J. a Kubin E. (1995) The use of moss, lichen and pine bark in the nationwide monitoring of atmospheric heavy metal deposition in Finland. *Water, Air, Soil Pollut.* 85, 2241-2246.

Lötschert W. a Köhm H.-J. (1978) Characteristics of tree bark as an indicator in high-immission areas. *Oecologia* 37, 121-132.

Ma R., Bellis D. a McLeod C.W. (2000) Isotopic analysis of uranium in tree bark by ICP mass spectrometry: A strategy for assessment of airborne contamination. *Anal. Chem.* 72, 4878-4881.

Ma. R., Staton I., McLeod C.W., Gomez M.B. a Palacios M.A. (2001) Assessment of airborne platinum contamination via ICP-mass spectrometric analysis of tree bark. *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 1070-1075.

Martin M.H. a Coughtrey P.J. (1982) *Biological monitoring of heavy metal pollution: land and air*. Appplied Science Publishers, London, 114-121.

Moldán B. a Schnoor J.L. (1992) Czechoslowakia: examining critically ill environment. *Environ. Sci. Technol.* 26, 14-21.

Monna F., Ben Othman D. a Luck J.M. (1995) Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origins and fluxes of metals. *Sci. Tot. Environ.* 166, 19-34.

Monna F., Lancelot J., Croudace I.W., Cundy A.B. a Lewis J.T. (1997) Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277-2286.

Monna F., Dominik J., Loizeau J.-L., Pardos M. a Arpagaus P. (1999) Origin and evolution of Pb in sediments of Lake Geneva (Schwitzerland-France). Establishing a stable Pb record. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2850-2857.

Monna F., Clauer N., Toulkeridis T. a Lancelot J.R. (2000) Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. *Appl. Geochem.* 15, 1291-1305.

Moor H.Ch., Schaller a Sturm M. (1996) Recent changes in stable lead isotope ratios in sediments of Lake Zug, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2928-2033.

Norton S.A. (2005) Atmospheric metal pollutants-archives, methods, and history. In: Hůnová I. (ed) *Acid rain 2005: 7th international conference on acidic deposition*, Prague (Czech Republic), June 12-17, conference abstracts, 15.

Novák M., Emmanuel S., Vile M.A., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder R.K., Vaněček M., Štěpánková M., Břízová E. a Hovorka J. (2003) Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environ. Sci. Total.* 37, 437-445.

Nriagu J.O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.

Nriagu J.O. (1996) A history of global metal pollution. *Science* 272, 223-224.

Nriagu J.O.(1998) Tales told in lead. *Science* 281, 1622-1623.

Poikolainen J. (1997) Sulphur and heavy metal concentrations in Scots pine bark in northern Finland and the Kola Peninsula. *Water, Air, Soil Pollut.* 93, 395-408.

Poikolainen J. (2004) *Mosses, epiphytic lichens and tree bark as biomonitors for air pollutants-specifically for heavy metals in regional surveys.* Academic dissertation, Faculty of Science University of Oulu, Oulu, 64.

Rasmussen L. (1978) Element content of epiphytic *Hypnum cupressiforme* related to element content of the bark of different species of phorophytes. *Lindbergia* 4, 209-218.

Satir M. a Bracke G., (1999) In: Matschullat J., Tobsschall H.J. a Voigt H.J. (eds.) *Geochemie und Umwelt,* Springer, Berlin.

Satake K. (2001) New eyes for looking back to the past and thinking of the future. *Water, Air, Soil Pollut.* 130, 31-42.

Satake K., Tanaka A. a Kimura K. (1996) Accumulation of lead in tree trunk bark pockets as pollution time capsules. *Sci. Total. Environ.* 181, 25-30.

Settle D.M. a Patterson C.C. (1980) Lead in Albacore : Guide to lead pollution in Americans. *Science* 207, 1167-1176.

Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Frankhauser A. a Kramers J.D. (1997) Lead in three peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland: enrichment factors, isotopic composition and chronology of atmospheric deposition. *Water, Air, Soil Pollut.* 100, 297-310.

Shotyk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Frei R., Gloor M. a Kramers J.D. (1998) History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science* 281, 1635-1640.

Schulz H., Huhn G., Schüürmann G., Niehus B. a Liebergeld G. (1997) Determination of throughfall rates on the basis of pine bark loads: results of a pilot field study. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47, 510-516.

Schulz H., Popp P., Huhn G., Stärk H.-J. a Schüürmann G. (1999) Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. I. Temporal and spatial variations. *Sci. Total. Environ.* 232, 49-58.

Simonetti A., Gariépy C. a Carignan J. (2003) Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atm. Environ.* 37, 2853-2865.

Staxäng B. (1969) Acidification of bark of some deciduous trees. *Oikos* 20, 224-230.

Suchara I. (1993) The use of some urban park woody species in an estimation of air pollution level. Tree bark extract characteristics. *Zahradnictví* 20, 241-260.

Sucharová J. a Suchara I., 1998, Biomonitoring the atmospheric deposition of metals and sulphur compounds using moss analysis in the Czech Republic.Results of the international biomonitoring programme 1995, Research Institute of Ornamental Gardening, Průhonice.

Suzuki K. (2006) Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. *Atm. Environ.* 40, 2626-2634.

Symeonides C. (1979) Tree-ring analysis for tracing the history of pollution: application to a study in northern Sweden. *J. Environ. Qual.* 8, 482-486.

Türkan I., Henden E., Çelik Ü. a Kivilcim S. (1995) Comparison of moss and tree bark samples as biomonitors of heavy metals in highly industrialized area in Izmir, Turkey. *Sci. Total. Environ.* 166, 61-67.

Uhlířová H., Kapitola P. a koletiv (2004) *Poškozození lesních dřevin.* Vydavatelství Lesnická práce, Kostelec nad Černými lesy, 280.

Walkenhorst A., Hagemeyer J., Breckle S.W. a Markert B. (1993) Passive monitoring of airborne pollutants, particularly trace elements, with tree bark. In: Markert B. (ed) *Plants as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment.*, VCH Verlags-Gesellschaft, Weinheim, 523-540.

Wang Q., Zhao Y., Yan D., Yang L., Li Z. A Huang B. (2004) Historical records of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by analyzing dated corks of the bark pocket in a longpetiole beech tree. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4739-4744.

Ward N.I., Brooks R.R. a Reeves R.D. (1974) Effect of lead from motor vehicle exhausts on trees along a major throughfare in Palmerston North, New Zealand. *Environ. Pollut.* 6, 149-158.

Watmough S.A. a Hutchinson T.C. (2003) Uptake of 207Pb and 111Cd through bark of mature sugar maple, white ash and white pine: a field experiment. *Environ. Pollut.* 121, 39-48.

Weiss D., Shotyk W. a Kempf O. (1999a) Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissenschaften* 86, 262-275.

Weiss D., Shotyk W., Kramers J.D. a Gloor M. (1999b) *Sphagnum* mosses as archives of recent and past atmospheric lead deposition in Switzerland. *Atm. Environ.* 33, 3751-3763.

Weiss D., Shotyk W., Appleby P.G., Kramers J.D. a Cheburkin A.K. (1999c) Atmospheric lead deposition since the industrial revolution recorded by five Swiss peat profiles: Enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1340-1352.

Vile M.A., Wieder R.K. a Novák M. (2000) 200 years of Pb deposition throughout the Czech Republic: patterns and sources. *Environ. Sci. Technol.* 34, 12-21.

Véron A., Flament P., Bertho M.A., Alleman L., Flegal R. a Hamelin B (1999) Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Environ.* 33, 3377-3388.

Zuna M. (2005) *Záznam Pb znečištění příbramské metalurgie v rašelinném profilu.* Diplomová práce Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 119., 12 příloh.

Internetové stránky

Internet 1: http://ecosocio.tuins.ac.jp/ishii/myenvironmentalism/science/treebark/satake.htm

Internet 2: http://www.chmi.cz/meteo/ok/nsrz6190.jpg

Internet 3: http://www.rsd.cz/rsd/rsd.nsf/0/3ECF0A96FBF3FA5BC1256DBF002CCEEC?OpenDocument

9. Přílohy

Příloha I. Fotografie vybraných zárostů kůry

Příloha II. Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v borkách

Příloha III. Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech kůry

Příloha IV. Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zarostlém lišejníku

Příloha V. Seznam obrázků

Příloha VI. Seznam tabulek

Příloha I. Fotografie vybraných zárostů kůry

Foto V Zárost buku (1975-2003) z lokality Blanský les autor: J. Kubizňáková

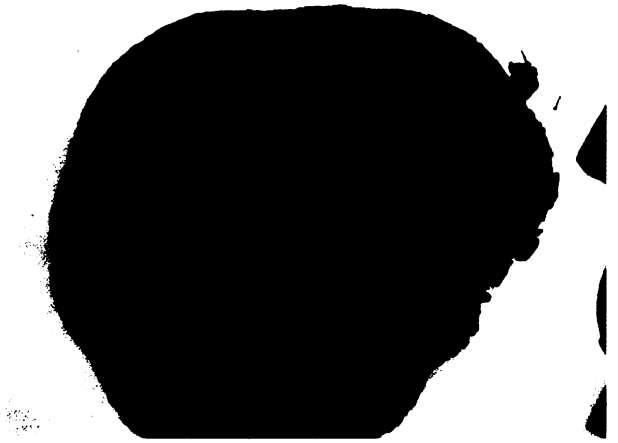


Foto VI Zárost smrku (1963-2002) z lokality Košetice autor: J. Kubizňáková

Foto VII Zárost smrku z lokality Orlické hory (1965-2005) autor: J. Kubizňáková

Foto VIII Zárost buku z lokality Orlické hory (1963-2005) autor: J. Kubizňáková

Foto IX Zárosty cypřiše z lokality Stromovka (1913-1988) autor: J. Kubizňáková

Foto X Zárost jedle z lokality Průhonice (1952-2002) autor: J. Kubizňáková

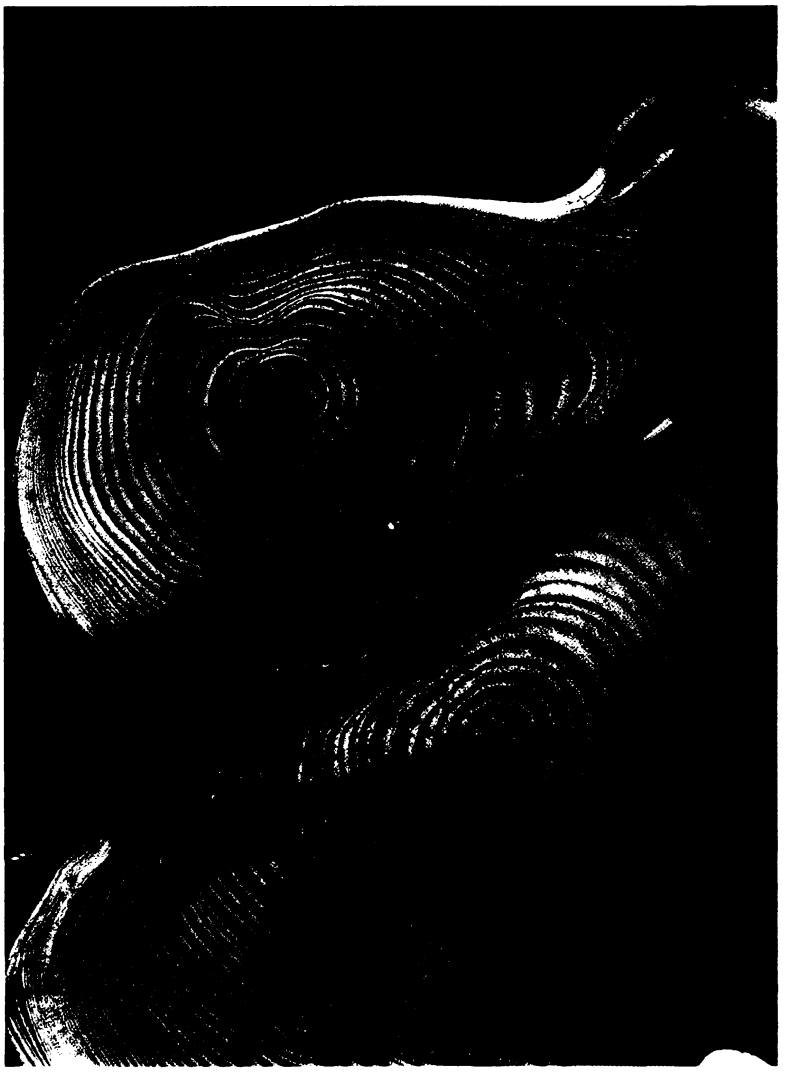


Foto XI Zárost jedle z lokality Průhonice (1954-2002) autor: J. Kubizňáková

Příloha II. Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v borkách

Tab. 8 Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů v borce stromů

číslo vzorku	rok odběru	Lokalita	druh stromu	obsah [µg/g]	$^{206}Pb/^{207}Pb$	směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%	$^{208}Pb/^{206}Pb$	směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%
2002/1	2002	Blanský les	Buk	14.7	-	-	-	-	-	-
2002/1	2002	Blanský les	Buk	10.7	-	-	-	-	-	-
2002/5	2002	Košetice	Smrk	13.7	-	-	-	-	-	-
2002/8	2002	Košetice	Smrk	3.30	-	-	-	-	-	-
2002/8	2002	Košetice	Smrk	1.45	-	-	-	-	-	-
2002/9	2002	Košetice	Smrk	12.0	-	-	-	-	-	-
2002/9	2002	Košetice	Smrk	12.7	-	-	-	-	-	-
2002/10	2002	Košetice	Smrk	9.36	-	-	-	-	-	-
2002/10	2002	Košetice	Smrk	0.63	-	-	-	-	-	-
2002/11	2002	Košetice	Smrk	10.1	-	-	-	-	-	-
2002/11	2002	Košetice	Smrk	8.73	1.147	0.008	0.7	2.146	0.014	0.7
2002/17	2002	Průhonice	Jedle	5.70	1.164	0.007	0.6	2.122	0.014	0.6
2002/17	2002	Průhonice	Jedle	4.43	-	-	-	-	-	-
2002/17	2002	Průhonice	Jedle	5.11	-	-	-	-	-	-
2003/1	2003	Stromovka	Buk	48.6	-	-	-	-	-	-
2003/4	2003	Blanský les	Buk	35.5	1.150	0.012	1.0	2.139	0.023	1.1
2003/6	2003	Stromovka	Smrk	4.28	1.153	0.009	0.8	2.143	0.022	1.0
2003/7	2003	Stromovka	Buk	11.4	1.140	0.008	0.7	2.148	0.019	0.9
2003/8	2003	Stromovka	Cypříš	12.9	1.149	0.007	0.6	2.142	0.024	1.1
2003/9	2003	Stromovka	Buk	4.00	1.146	0.009	0.8	2.143	0.022	1.0
2003/10	2003	Stromovka	Buk	30.3	1.141	0.010	0.9	2.144	0.019	0.9
2005/1	2005	ORH	Buk	3.56	1.150	0.006	0.5	2.138	0.011	0.5
2005/2	2005	ORH	Smrk	1.70	1.156	0.011	0.9	2.139	0.020	0.9
2005/3	2005	ORH	Smrk	2.92	1.156	0.007	0.6	2.139	0.015	0.7

Příloha III. Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech kůry

Tab. 10 Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů v zárostech kůry

Číslo vzorku	Stáří zárostu	Lokalita	Druh stromu	Obsah [μg/g]	$^{206}Pb/^{207}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%	$^{208}Pb/^{206}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%
2002/I	1997	Blanský les	Buk	0.77	-	-	-	-	-	-
2002/II	1977	Blanský les	Buk	1.25	-	-	-	-	-	-
2002/III	1982	Blanský les	Buk	0.87	-	-	-	-	-	-
2002/IV	1979	Blanský les	Buk	1.80	-	-	-	-	-	-
2002/V	1962-1968	Blanský les	Buk	0.99	-	-	-	-	-	-
2002/VI	1957	Blanský les	Buk	0.39	-	-	-	-	-	-
2002/VII	1957	Blanský les	Buk	1.32	-	-	-	-	-	-
2002/VIII	1973	Blanský les	Buk	8.38	-	-	-	-	-	-
2002/IX	1959	Blanský les	Buk	5.12	-	-	-	-	-	-
2002/X	1976	Blanský les	Buk	0.98	-	-	-	-	-	-
2002/XI	1981	Blanský les	Buk	0.37	-	-	-	-	-	-
2002/XV	1965-1970	Průhonice	Jedle	0.87	1.166	0.010	0.9	2.127	0.029	1.4
2002/XVI	1970-1975	Průhonice	Jedle	0.76	1.162	0.012	1.0	2.132	0.022	1.0
2002/XVII	1965-1975	Průhonice	Jedle	12.4	1.160	0.005	0.5	2.130	0.013	0.6
2002/XVIII	1954-1955	Průhonice	Jedle	1.12	1.165	0.009	0.7	2.122	0.019	0.9
2002/XVIV	1955-1960	Průhonice	Jedle	1.56	1.158	0.007	0.6	2.126	0.020	0.9
2002/XX	1960-1965	Průhonice	Jedle	1.70	1.155	0.008	0.7	2.143	0.010	0.5
2002/XXI	1975-1980	Průhonice	Jedle	3.79	1.158	0.010	0.8	2.130	0.016	0.7
2002/XXII	1980-1985	Průhonice	Jedle	13.5	1.156	0.011	0.9	2.148	0.019	0.9
2002/XXIII	1985-1990	Průhonice	Jedle	15.7	1.160	0.007	0.6	2.131	0.013	0.6
2002/XXIV	1990-2002	Průhonice	Jedle	5.50	1.156	0.007	0.6	2.136	0.016	0.7
2002/XXV	1944-1951	Průhonice	Jedle	5.97	1.160	0.011	0.9	2.132	0.014	0.7
2002/XXVI	1951-1955	Průhonice	Jedle	4.27	1.165	0.008	0.7	2.125	0.030	1.4
2002/XXVII	1955-1960	Průhonice	Jedle	6.63	1.161	0.009	0.8	2.130	0.023	1.1
2002/XXVIII	1960-1970	Průhonice	Jedle	15.6	1.153	0.005	0.5	2.138	0.019	0.9
2002/XXIX	1963-1965	Košetice	Smrk	0.50	1.166	0.005	0.4	2.122	0.017	0.8
2002/XXX	1965-1968	Košetice	Smrk	0.52	1.162	0.013	1.1	2.119	0.023	1.1
2002/XXXI	1970-1972	Košetice	Smrk	0.36	1.162	0.013	1.1	2.121	0.019	0.9

Číslo vzorku	Stáří zárostu	Lokalita	Druh stromu	Obsah [µg/g]	$^{206}Pb/^{207}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%	$^{208}Pb/^{206}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%
2002/XXXII	1965-1967	Košetice	Smrk	0.41	1.154	0.012	1.0	2.135	0.022	1.0
2002/XXXV	1952-1957	Průhonice	Jedle	4.24	1.167	0.006	0.5	2.136	0.018	0.9
2002/XXXVI	1957-1962	Průhonice	Jedle	15.7	1.165	0.012	1.0	2.132	0.021	1.0
2002/XXXVII	1962-1967	Průhonice	Jedle	7.69	1.169	0.010	0.8	2.121	0.018	0.9
2002/XXXVIII	1967-1972	Průhonice	Jedle	5.59	1.162	0.006	0.5	2.130	0.017	0.8
2002/XXXIX	1972-1977	Průhonice	Jedle	9.72	1.164	0.008	0.7	2.130	0.017	0.8
2002/XL	1977-1982	Průhonice	Jedle	0.57	1.161	0.011	0.9	2.138	0.019	0.9
2002/XLI	1992-1997	Průhonice	Jedle	3.46	1.158	0.006	0.6	2.137	0.021	1.0
2002/XLII	1997-2002	Průhonice	Jedle	0.46	1.150	0.010	0.9	2.129	0.017	0.8
2002/XLIV	2000-2002	Košetice	Smrk	0.89	1.146	0.010	0.8	2.147	0.015	0.7
2002/XLV	1985-1990	Košetice	Smrk	1.77	1.155	0.010	0.9	2.129	0.012	0.6
2002/XLVI	1990-1995	Košetice	Smrk	2.64	1.159	0.007	0.6	2.134	0.022	1.1
2002/XLVII	1965-1970	Košetice	Smrk	0.31	1.160	0.011	1.0	2.128	0.023	1.1
2002/XLVIII	1995-2000	Košetice	Smrk	1.08	1.155	0.011	0.9	2.136	0.025	1.1
2003/I	1993-2003	Blanský les	Buk	1.66	-	-	-	-	-	-
2003/II	1988-1993	Blanský les	Buk	0.66	-	-	-	-	-	-
2003/III	1983-1988	Blanský les	Buk	3.65	-	-	-	-	-	-
2003/IV	1998-2003	Stromovka	Buk	36.8	1.140	0.012	1.1	2.153	0.021	1.0
2003/V	1993-1998	Stromovka	Buk	11.5	1.145	0.006	0.5	2.143	0.013	0.6
2003/V	1993-1998	Stromovka	Buk	7.95	1.141	0.007	0.6	2.152	0.020	0.9
2003/VI	1988-1993	Stromovka	Buk	15.9	1.143	0.010	0.8	2.156	0.020	0.9
2003/VI	1988-1993	Stromovka	Buk	38.8	1.139	0.008	0.7	2.146	0.016	0.7
2003/VII	1983-1988	Stromovka	Buk	7.30	1.141	0.011	0.9	2.145	0.024	1.1
2003/VIII	1978-1983	Stromovka	Buk	42.4	1.142	0.008	0.7	2.143	0.019	0.9
2003/VIII	1978-1983	Stromovka	Buk	14.0	1.141	0.008	0.7	2.146	0.019	0.9
2003/IX	1973-1978	Stromovka	Buk	14.8	1.143	0.006	0.6	2.152	0.019	0.9
2003/X	1968-1973	Stromovka	Buk	6.14	1.152	0.011	0.9	2.138	0.015	0.7
2003/X	1968-1973	Stromovka	Buk	21.8	1.150	0.011	1.0	2.145	0.013	0.6
2003/XI	1963-1968	Stromovka	Buk	3.52	1.161	0.009	0.8	2.125	0.030	1.4

Číslo vzorku	Stáří zárostu	Lokalita	Druh stromu	Obsah [µg/g]	$^{206}Pb/^{207}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%	$^{208}Pb/^{206}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%
2003/XII	1958-1963	Stromovka	Buk	3.84	1.161	0.007	0.6	2.133	0.018	0.9
2003/XII	1958-1963	Stromovka	Buk	2.51	1.159	0.010	0.9	2.134	0.022	1.0
2003/XIII	1950-1958	Stromovka	Buk	16.1	1.159	0.010	0.9	2.130	0.025	1.2
2003/XVIII	1957-1963	Blanský les	Buk	5.86	1.161	0.009	0.8	2.126	0.019	0.9
2003/IXX	1963-1968	Blanský les	Buk	16.9	1.157	0.005	0.4	2.139	0.025	1.2
2003/XX	1968-1973	Blanský les	Buk	10.7	1.153	0.006	0.5	2.145	0.020	0.9
2003/XXI	1973-1977	Blanský les	Buk	16.5	1.158	0.010	0.9	2.133	0.011	0.5
2003/XXII	1975-1978	Blanský les	Buk	3.03	1.146	0.006	0.6	2.141	0.013	0.6
2003/XXIII	1978-1983	Blanský les	Buk	5.42	1.151	0.009	0.8	2.139	0.024	1.1
2003/XXIV	1983-1988	Blanský les	Buk	4.68	1.144	0.006	0.5	2.145	0.019	0.9
2003/XXV	1988-1993	Blanský les	Buk	3.29	1.146	0.008	0.7	2.144	0.018	0.8
2003/XXV	1988-1993	Blanský les	Buk	10.4	1.143	0.008	0.7	2.150	0.028	1.3
2003/XXVI	1993-1998	Blanský les	Buk	5.36	1.149	0.010	0.8	2.135	0.015	0.7
2003/XXVI	1993-1998	Blanský les	Buk	4.68	1.150	0.011	0.9	2.145	0.019	0.9
2003/XXVII	1998-2003	Blanský les	Buk	6.45	1.152	0.009	0.8	2.143	0.022	1.0
2003/XXVIII	1988-1993	Blanský les	Buk	4.68	1.146	0.008	0.7	2.148	0.019	0.9
2003/XXIX	1983-1988	Blanský les	Buk	7.90	1.149	0.006	0.5	2.144	0.017	0.8
2003/XXX	1977-1983	Blanský les	Buk	15.9	1.153	0.008	0.7	2.136	0.021	1.0
2003/XXXI	1977-1978	Blanský les	Buk	40.1	1.152	0.012	1.0	2.146	0.015	0.7
2003/XXXII	1948-1953	Stromovka	Smrk	5.38	1.151	0.008	0.7	2.145	0.010	0.4
2003/XXXIII	1943-1948	Stromovka	Smrk	2.30	1.151	0.011	0.9	2.142	0.019	0.9
2003/XXXIV	1938-1943	Stromovka	Smrk	2.19	1.150	0.006	0.6	2.148	0.015	0.7
2003/XXXV	1933-1938	Stromovka	Smrk	6.78	1.161	0.007	0.6	2.133	0.016	0.8
2003/XXXVI	1923-1933	Stromovka	Smrk	2.38	1.166	0.012	1.0	2.125	0.019	0.9
2003/XXXVII	1913-1915	Stromovka	Smrk	1.26	1.166	0.011	0.9	2.127	0.026	1.2
2003/XXXVIII	1923-1928	Stromovka	Buk	1.20	1.161	0.010	0.9	2.123	0.020	0.9
2003/XXXIX	1928-1933	Stromovka	Buk	0.09	1.157	0.010	0.8	2.128	0.014	0.7
2003/XL	1933-1938	Stromovka	Buk	0.12	1.155	0.011	1.0	2.142	0.035	1.6
2003/XLI	1938-1943	Stromovka	Buk	1.25	1.158	0.017	1.4	2.137	0.031	1.5

Číslo vzorku	Stáří zárostu	Lokalita	Druh stromu	Obsah [µg/g]	$^{206}Pb/^{207}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%	$^{208}Pb/^{206}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%
2003/XLII	1943-1948	Stromovka	Buk	3.11	1.159	0.007	0.6	2.129	0.018	0.9
2003/XLIII	1948-1953	Stromovka	Buk	4.63	1.154	0.006	0.5	2.136	0.017	0.8
2003/XLIV	1953-1958	Stromovka	Buk	18.8	1.157	0.007	0.6	2.126	0.016	0.8
2003/XLV	1958-1963	Stromovka	Buk	21.5	1.146	0.006	0.6	2.145	0.019	0.9
2003/XLVI	1963-1968	Stromovka	Buk	29.0	1.143	0.006	0.5	2.153	0.019	0.9
2003/XLVII	1968-1973	Stromovka	Buk	19.4	1.149	0.006	0.5	2.136	0.015	0.7
2003/XLVIII	1973-1978	Stromovka	Buk	2.37	1.142	0.009	0.8	2.144	0.019	0.9
2003/XLIX	1978-1983	Stromovka	Buk	16.7	1.142	0.006	0.5	2.152	0.018	0.8
2003/L	1983-1988	Stromovka	Buk	9.47	1.140	0.008	0.7	2.157	0.016	0.7
2003/LI	1988-1993	Stromovka	Buk	7.82	1.137	0.013	1.1	2.149	0.024	1.1
2003/LII	1993-1998	Stromovka	Buk	1.78	1.143	0.011	1.0	2.154	0.031	1.4
2003/LIII	1998-2003	Stromovka	Buk	1.47	1.149	0.006	0.5	2.138	0.022	1.0
2003/LXIV	1953-1968	Stromovka	Cypřiš	18.4	1.154	0.005	0.5	2.143	0.015	0.7
2003/LXV	1968-1978	Stromovka	Cypřiš	12.3	1.157	0.009	0.8	2.132	0.018	0.9
2003/LXVI	1978-1988	Stromovka	Cypřiš	21.8	1.145	0.010	0.9	2.145	0.023	1.1
2003/LVII	1913-1918	Stromovka	Cypřiš	3.26	1.160	0.008	0.7	2.124	0.021	1.0
2003/LVIII	1918-1923	Stromovka	Cypřiš	3.28	1.168	0.007	0.6	2.121	0.015	0.7
2003/LIX	1923-1928	Stromovka	Cypřiš	8.58	1.162	0.007	0.6	2.128	0.016	0.8
2003/LX	1928-1933	Stromovka	Cypřiš	2.50	1.164	0.009	0.8	2.119	0.018	0.8
2003/LXI	1933-1943	Stromovka	Cypřiš	6.07	1.158	0.010	0.9	2.124	0.012	0.5
2003/LXII	1943-1948	Stromovka	Cypřiš	14.2	1.156	0.010	0.9	2.131	0.024	1.1
2003/LXIII	1948-1953	Stromovka	Cypřiš	5.58	1.150	0.007	0.6	2.152	0.018	0.8
2005/I	2000-2005	ORH	Buk	3.68	1.152	0.012	1.0	2.133	0.022	1.0
2005/II	1995-2000	ORH	Buk	6.36	1.150	0.013	1.1	2.140	0.026	1.2
2005/III	1985-1995	ORH	Buk	4.37	1.148	0.007	0.6	2.140	0.019	0.9
2005/IV	1980-1985	ORH	Buk	-	1.147	0.021	1.8	2.138	0.024	1.1
2005/V	1975-1980	ORH	Buk	4.98	1.151	0.008	0.7	2.133	0.019	0.9
2005/VI	1970-1975	ORH	Buk	9.73	1.155	0.008	0.7	2.128	0.018	0.9
2005/VII	1965-1970	ORH	Buk	2.26	1.154	0.009	0.8	2.144	0.012	0.6

Číslo vzorku	Stáří zárostu	Lokalita	Druh stromu	Obsah [µg/g]	$^{206}Pb/^{207}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%	$^{208}Pb/^{206}Pb$	Směrodatná odchylka měření (n=10)	RSD%
2005/VIII	1963-1965	ORH	Buk	3.03	1.166	0.009	0.8	2.119	0.016	0.8
2005/IX	2000-2005	ORH	Smrk	3.66	1.155	0.006	0.5	2.130	0.017	0.8
2005/X	1995-2000	ORH	Smrk	0.19	1.148	0.009	0.8	2.136	0.019	0.9
2005/XI	1990-1995	ORH	Smrk	9.22	1.159	0.007	0.6	2.134	0.022	1.1
2005/XII	1985-1990	ORH	Smrk	18.0	1.155	0.010	0.9	2.129	0.012	0.6
2005/XIII	1980-1985	ORH	Smrk	4.51	1.157	0.009	0.8	2.126	0.021	1.0
2005/XIV	1975-1980	ORH	Smrk	8.57	1.161	0.010	0.8	2.130	0.022	1.0
2005/XV	1970-1975	ORH	Smrk	3.57	1.161	0.006	0.5	2.120	0.011	0.5
2005/XVI	1965-1970	ORH	Smrk	5.27	1.160	0.011	1.0	2.128	0.023	1.1
2005/XVII	2000-2005	ORH	Smrk	1.48	1.159	0.009	0.8	2.138	0.019	0.9
2005/XVII	2000-2005	ORH	Smrk	1.62	1.159	0.012	1.1	2.129	0.013	0.6
2005/XVII	2000-2005	ORH	Smrk	1.02	1.157	0.008	0.7	2.124	0.017	0.8
2005/XVIII	1995-2000	ORH	Smrk	1.69	1.157	0.006	0.5	2.137	0.010	0.5
2005/XVIII	1995-2000	ORH	Smrk	1.38	1.152	0.012	1.1	2.135	0.020	1.0
2005/XVIII	1995-2000	ORH	Smrk	4.91	1.152	0.006	0.5	2.134	0.011	0.5
2005/XVIV	1990-1995	ORH	Smrk	2.41	1.158	0.008	0.7	2.130	0.022	1.0
2005/XVIV	1990-1995	ORH	Smrk	4.35	1.149	0.005	0.5	2.138	0.017	0.8
2005/XVIV	1990-1995	ORH	Smrk	1.17	1.152	0.005	0.4	2.139	0.013	0.6
2005/XX	1985-1990	ORH	Smrk	3.13	1.151	0.004	0.4	2.143	0.017	0.8
2005/XX	1985-1990	ORH	Smrk	5.60	1.153	0.006	0.5	2.134	0.013	0.6
2005/XX	1985-1990	ORH	Smrk	0.90	1.153	0.009	0.8	2.142	0.020	0.9

Příloha IV. Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zarostlém lišejníku

Tab. 18 Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů v zarostlém lišejníku

Číslo vzorku	**Stáří lišejníku**	**Obsah [μg/g]**	**$^{206}Pb/^{207}Pb$**	**Směrodatná odchylka měření (n=10)**	**RSD%**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**Směrodatná odchylka měření (n=10)**	**RSD%**
2003/1*	1958-1963	88.65	1.144	0.008	0.7	2.150	0.019	0.9
2003/2*	1963-1968	71.13	1.145	0.010	0.8	2.152	0.029	1.3
2003/3*	1968-1973	66.14	1.143	0.012	1.0	2.145	0.019	0.9
2003/4*	1973-1978	47.15	1.149	0.009	0.8	2.139	0.014	0.7
2003/5*	1973-1978	51.30	1.141	0.008	0.7	2.154	0.017	0.8

Příloha V. Seznam obrázků

Obr. 1 Schéma transportu (a) a zachycení polutantů v borce stromů (b)
Obr. 2 Relativní distribuce olova uvnitř zárostu kůry
Obr. 3 Vznik zárostu kůry uzavřením poranění borky dovnitř kmene
Obr. 4 Vznik zárostu kůry srůstem dvou kmenů či větví
Obr. 5 Vznik zárostu kůry zarůstáním větve dovnitř kmene
Obr. 6 Vznik zárostu kůry srůstáním nepravidelného kmene
Obr. 7 Světová produkce olova během posledních 5500 let
Obr. 8 Mapa odběrových lokalit
Obr. 9 Zastoupení olova v zárostech a v borce stromů na pozaďových lokalitách Blanský les, Košetice a Orlické hory
Obr. 10 Zastoupení olova v jednotlivých zárostech a v borce jedle na lokalitě Průhonice
Obr. 11 Zastoupení olova v zárostech a borce buků na lokalitě Stromovka
Obr. 12 Zastoupení olova v zárostech a v borce cypřiše a smrku na lokalitě Stromovka
Obr. 13 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce buků na lokalitě Blanský les
Obr. 14 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce smrku na lokalitě Košetice
Obr. 15 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borkách buku a smrcích na lokalitě
Obr. 16 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce jedle na lokalitě Průhonice
Obr. 17 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce buků a v zarostlém lišejníku na lokalitě Stromovka
Obr. 18 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a borce cypřiše a smrku na lokalitě
Obr. 19 Izotopický poměr $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry a v borce studovaných stromů na všech lokalitách
Obr. 20a Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$ znázorňující izotopické složení zárostů kůry a borek studovaných stromů.
Obr. 20b Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$ znázorňující izotopické složení zárostů kůry a borek stromů, spolu s hodnotami vzorků jsou uvedeny i typické izotopické poměry pro zdroje olova
Obr. 21 Emise olova v České republice
Obr. 22 Prodej pohonných hmot na území České republiky

Příloha VI. Seznam tabulek

Tab. 1 Charakteristické izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ jednotlivých zdrojů olova v ČR
Tab. 2 Přehled základních charakteristik odběrových lokalit
Tab. 3 Seznam používaných chemikálií
Tab. 4 Rozkladný program pro organické vzorky s rychlou exotermickou reakcí
Tab. 5 Seznam používaných přístrojů
Tab. 6 Podmínky měření koncentrací olova a izotopického složení olova ve vzorcích na ICP-MS Thermo Elemental X7
Tab. 7 Přehled odběrových lokalit a získaných zárostů kůry ze stromů
Tab. 8 Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů v borce stromů
Tab. 9 Přehled zjištěného obsahu olova v borce na jednotlivých lokalitách
Tab. 10 Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů v zárostech kůry
Tab. 11 Přehled obsahů olova v zárostech kůry na jednotlivých lokalitách
Tab. 12 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech buků na lokalitě Stromovka
Tab. 13 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech cypřiše na lokalitě Stromovka
Tab. 14 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech jedlí na lokalitě Průhonice
Tab. 15 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech buků na lokalitě Blanský les
Tab. 16 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech smrků na lokalitě Orlické hory
Tab. 17 Průměrné hodnoty obsahů olova v zárostech buku na lokalitě Orlické hory
Tab. 18 Přehled všech výsledků obsahů olova a izotopických poměrů v zarostlém lišejníku
Tab. 19 Izotopické poměry $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ v borkách stromů na všech lokalitách
Tab. 20 Přehled izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ v zárostech kůry na všech lokalitách
Tab. 21 Přehled izotopických poměrů $^{208}Pb/^{206}Pb$ v zárostech kůry na všech lokalitách
Tab. 22a Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Stromovka (při uvažovaném neměnném izotopickém složení olovnatého benzínu)
Tab. 22b Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Stromovka (při uvažované změně izotopického složení olovnatého benzínu)
Tab. 23a Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Průhonice (při uvažovaném neměnném izotopickém složení olovnatého benzínu)
Tab. 23b Procentuální zastoupení olovnatého benzínu a uhlí v zárostech na lokalitě Průhonice (při uvažované změně izotopického složení olovnatého benzínu)
Tab. 24 Porovnání výsledků obsahů olova v borce s literárními výsledky
Tab. 25 Porovnání výsledků obsahů olova v zárostech kůry s literárními výsledky

KNIHOVNA ÚSTAVU PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UK Praha 2 Benátská 2 128 01