

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



Halda u Buštěhradu – potenciální riziko toxických kovů

Bakalářská práce

Autor práce: Chocholatý Jindřich

Obor studia: Výživa a potraviny

Vedoucí práce: Ing. Barbora Burešová

© 2020 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Halda u Buštěhradu – potenciální riziko toxických kovů" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne _____

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval mé vedoucí práce Ing. Barboře Burešové za čas, který mi věnovala, její laskavý přístup, vedení a odborné rady při psaní mé bakalářské práce.

Halda u Buštěhradu – potenciální riziko toxických kovů

Souhrn

Vybraná lokalita halda u Buštěhradu vznikla za účelem uložení průmyslového odpadu, jež představuje potenciální zdroj rizikových prvků. Výsledky dřívějších měření, prováděných na haldě, prokázaly výskyt nadlimitních koncentrací rizikových prvků v některých místech odběru. Vegetací porostlá oblast haldy je v současné době veřejně přístupná, může tak docházet ke sběru a konzumaci kontaminovaných plodin. Zatížení půdy v této lokalitě může mít negativní dopad také na přilehlé oblasti haldy. V blízkém okolí se nachází zemědělsky využívaná půda, která je ohrožena smyvem rizikových prvků z haldy. Takto zamořená půda může představovat riziko produkce kontaminovaných potravin.

Mezi rizikové prvky patří široké spektrum prvků s možným nepříznivým vlivem na živé organismy. Skupina zahrnuje některé lehké kovy, polokovy a nekovy, což znemožňuje korektní označení rizikových prvků jako těžké kovy, které však tvoří jejich velkou část. Do tohoto souboru jsou řazeny i některé mikronutrienty, tedy prvky, které jsou v určitých nízkých koncentracích nezbytné pro správné fungování živých organismů. Naopak některé z rizikových prvků jsou výhradně toxické i ve velmi malých množstvích. V práci byla uvedena obecná charakteristika prvků, jejichž koncentrace na haldě je i vzhledem k její minulosti pravděpodobně zvýšená. Zároveň bylo pojednáno o možných zdrojích těchto prvků v prostředí a jejich toxických účincích na lidský organismus. V práci byly uvedeny nejčastěji využívané analytické metody stanovení rizikových prvků v půdě a zhodnoceny jejich přednosti a limity. Dále byly popsány faktory ovlivňující pohyb těchto prvků v prostředí a způsoby jejich vstupu do organismu. Rizikové prvky pronikají do živých organismů primárně z půdy, ovzduší a potravy. Člověk je nejčastěji přijímá konzumací kontaminovaných potravin nebo při expozici rizikovým prvkům v pracovním prostředí. Jelikož halda u Buštěhradu představuje možný zdroj kontaminovaných potravin, bylo by vhodné celé území oplotit, provést měření obsahu rizikových prvků na zemědělské půdě v jejím okolí a regulovat míru znečištění využitím fytoimediačních metod.

Klíčová slova: intoxikace, kadmium, olovo, půda, rtuť, těžké kovy, zamoření

Heap near Buštěhrad – potential risk of toxic metals

Summary

The selected locality heap near Buštěhrad was created for the purpose of storing industrial waste, which represents a source of potentially toxic elements. The results of previous measurements performed on the heap showed the occurrence of above-limit concentrations of potentially toxic elements in some sampling points. The vegetated area of the heap is currently publicly accessible, so contaminated crops can be collected and consumed. Contamination of soil in this locality can also have a negative impact on adjacent heap areas. In the vicinity of the heap, there is an agricultural land, which is endangered by the washing of potentially toxic elements from the heap. Such contaminated soil may pose a risk of producing contaminated food.

Potentially toxic elements include a wide range of elements with a possible adverse effects on living organisms. The groups includes some light metals, metalloids and non-metals, which makes it impossible to correctly categorise potentially toxic elements as heavy metals, which however form a large part of them. This set of elements also includes some micronutrients, elements that are necessary in certain low concentrations for the proper functioning of living organisms. On the contrary, some of the potentially toxic elements are exclusively toxic even in very small amounts. The general characteristics of the elements whose concentrations on the heap is probably increased due to its past were presented. At the same time, the possible sources of these elements in the environment and their toxic effects on the human body were discussed.

The most frequently used analytical methods for determination of potentially toxic elements in the soil were presented and their limits were evaluated. Furthermore, the factors influencing the movements of these elements in the environments and the ways of their entry into the organism were presented. Potentially toxic elements enter living organisms primarily from soil, air and food. Humans most often take in these elements by consuming contaminated food or when exposed to them in the workplace. As the heap near Buštěhrad is a possible source of contaminated food, it would be appropriate to fence the whole area, measure the content of potentially toxic elements on the agricultural land in its vicinity and regulate the level of pollution using phytoremediation methods.

Keywords: intoxication, cadmium, lead, soil, mercury, heavy metals, contamination

Obsah

1 Úvod	7
2 Cíl práce	8
3 Literární rešerše	9
3.1 Lokalita zájmu – Buštěhradská halda	9
3.2 Rizikové prvky.....	10
3.2.1 Antimon	11
3.2.2 Arsen.....	11
3.2.3 Hliník	11
3.2.4 Kadmium	12
3.2.5 Chrom	12
3.2.6 Měď	12
3.2.7 Olovo	13
3.2.8 Rtuť.....	13
3.2.9 Zinek.....	14
3.2.10 Vanad.....	14
3.2.11 Wolfram.....	15
3.2.12 Kobalt	15
3.2.13 Nikl.....	16
3.3 Toxicita.....	16
3.4 Kontaminace životního prostředí	16
3.4.1 Půda	18
3.4.1.1 Kontaminace haldy.....	19
3.4.2 Vodní prostředí	19
3.4.3 Příjem a význam rizikových prvků v rostlinách	19
3.4.3.2 Tolerance a toxicita	21
3.4.4 Kontaminace potravin.....	23
3.4.4.1 Toxicita pro člověka	24
3.5 Nejčastější analytické metody pro stanovení rizikových prvků	27
3.5.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	27
3.5.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) ...	28
3.5.3 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	29
3.5.4 Neutronová aktivační analýza.....	29
3.5.5 Rentgenová fluorescence	29
4 Závěr	30
5 Seznam literatury	31

1 Úvod

Antropogenní činnost má neopomíjitelný podíl na zvyšování koncentrace rizikových prvků v životním prostředí. Největším zdrojem znečištění prostředí je těžba a odpad z průmyslového využití těchto prvků. Zvýšená koncentrace rizikových prvků v přírodě může mít negativní dopad na všechny živé organismy, včetně člověka. Kontinuálním příjmem rizikových prvků dochází k jejich hromadění v organismu. Po překročení specifické koncentrace pro daný prvek i organismus se projeví toxickým účinkem. Buštěhradská halda sloužila od počátku 60. až let do 90. let 20. století jako úložiště odpadů z průmyslové výroby i jiného toxického materiálu. Může tedy představovat potenciální zdroj rizikových prvků, jež se z půdy šíří do rostlin a následně do celého potravního řetězce (Cílek 2002).

2 Cíl práce

Cílem mé bakalářské práce bylo zajistit dostatečný počet odborných publikací týkajících se rizikových prvků a vypracovat přehled problematických rizikových prvků se zaměřením na ty nejčastější a nejtoxičtější. Dále vyhledat a zpracovat způsoby kontaminace potravin a celého potravního řetězce. V neposlední řadě také zaměřit se na historii haldy u Buštěhradu a zjistit, zda by mohla být potenciálním zdrojem kontaminace okolní zemědělské půdy.

3 Literární rešerše

3.1 Lokalita zájmu – Buštěhradská halda

Buštěhradská halda se nachází mezi obcemi Stehelčevy a Buštěhrad nad údolím Dřetovického potoka, který spolu s Vinořským potokem patří mezi nejvíce znečištěné potoky středních Čech. V obou se ročně pohybuje několik tun těžkých kovů, jako je olovo, zinek, měď a kadmium. Tyto prvky pocházejí z bývalé kladenské Kablovky a závodu PAL v Kbelích. Díky sedimentačním nádržím se průtok kovů snižuje, ale při povodních může docházet k přesunům kontaminované půdy. Oba potoky se vlévají do Labe, jedné z nejdůležitějších řek České republiky a Německa. Odtud plyne zvýšení pozornosti ke znečištění řeky i jejím znečišťovatelům (Kukal & Riechmann 2000).

Halda zaujímá plochu 55 hektarů. Temeno haldy vytváří obdélníkový útvar o přibližných rozměrech 600×800 metrů. Výška se pohybuje mezi 20 metry směrem k Lidicím a 60 metry směrem do údolí Dřetovického potoka. Podloží tvoří svrchu turonské opuky a zvětralé proterozoikum. Směrem k Brandýsku to jsou propustné karbonské arkózy. Tyto vrstvy umožňují průchod povrchové vody k vodám podzemním.

Halda vznikala během 60. až 90. let 20. století, za účelem uložení hutních strusek a elektrárenského popílku. Její složení je nerovnoměrné. Je tvořena radiálními liniemi násypů, na které se vysypávala žhavá struska, a prostory mezi náspy. Tyto prostory se zasypávaly popílkem, ale i jiným materiálem. Postupem času docházelo ke změnám technologií i složení rud a šrotu. Proto má halda rozdílné složení v různých výsypných kolejištích. Struktura haldy by se dala přirovnat ke stratovulkánu, kde se střídají struskové a popelovité části. Zastoupení jednotlivých materiálů je popsáno v tabulce č. 1.

Geochemické a mineralogické složení do hloubky několika metrů je známo jen místy. Výsledky geologického průzkumu z 80. let poukazují na skutečnost, že halda je ložiskem druhotných surovin. Největší část materiálů byla nasypána před rokem 1975 a obsahovala asi 0,8 milionu tun železa (Cílek 2002).

Tabulka č. 1 Materiálové složení haldy (Cílek 2002)

Materiál	Tisíce tun
Vysokopecní strusky	3456
Nespecifikované materiály	2500
Ocelářenská struska	2000
Vysokopecní kaly	1870
Teplářenský popílek	1800
Popel a škvára	1200
Vysokopecní úlety	92

Cílek (2002) dále popisuje složení majoritně se vyskytujícími struskami. Ty obsahují 40 % oxidu křemičitého, 26-34 % oxidu vápenatého, 5-7 % oxidu hlinitého, dále chrom (0,4 %), mangan (0,9 %), zinek (0,05 %) a olovo (0,04 %). Dalšími často se vyskytujícími prvky ve struskách jsou baryum, beryllium, kadmium a nikl. V mineralogickém složení převládá křemen, mullit, β -dikalciumkarbonát, β -trikalciumkarbonát, monticellit a akermanit. Navzdory důvodnému podezření, že zde byl uložen i toxický materiál (olověné odpady a kyanidové kaly), ji bývalý vlastník nezařadil mezi ekologické zátěže (Cílek 2002).

Nyní je halda v rukou REAL ECO TECHNIK, spol. s r. o, která ji využívá jako řízenou skládku. Tato společnost uvádí následující podmínky trvalého uložení odpadů na skládce: „Na skládku „Halda Buštěhrad“ lze přejímat k trvalému uložení pouze inertní odpady kategorie „O“ od podnikajících fyzických osob a firem či společností na základě hodnocení vodního výluhu, který nepřekračuje limitní hodnoty v tabulce 2.1 přílohy č. 2 k vyhlášce č. 387/2016 Sb., pro výluhovou třídu I. a dále odpady nesmí obsahovat vyšší koncentrace organických škodlivin, než je uvedeno v tabulce č. 4. 1. přílohy č. 4 k vyhlášce č. 387/2016 Sb. Od nepodnikajících fyzických osob tyto laboratorní zkoušky nejsou potřeba a stačí doložit základní popis odpadu a čestné prohlášení o původu odpadu.“ (REAL ECO TECHNIK 2019).

Na konci 80. let byl v haldě zjištěn únik vzduchu, vodních par a oxidu uhličitého (CO_2). Průměrná teplota plynů vystupujících z půdních trhlin se pohybovala v rozmezí 30-40 °C, výjimečně dosahovala až 100 °C. Tyto anomálie lze vysvětlit pomalým chladnutím strusky, která byla převrstvována ještě před vychladnutím. Na haldě by proto neměl být skladován hořlavý materiál. Místní poklesy povrchu haldy lze vysvětlit vplavováním jemného materiálu, jako je popílek do volných prostorů v hrubším materiálu. Tento proces je nutné vzít v potaz při plánování stavebních projektů. Zvětráváním strusky se do prostředí uvolňují rizikové prvky. Díky mírně zásadité reakci půdy je však pohyb těchto prvků na haldě značně omezen (Cílek 2002).

3.2 Rizikové prvky

Pojmem rizikové prvky jsou označovány prvky s možným negativním účinkem na živé organismy (Appenroth 2010). Tyto prvky jsou toxické, když v organismu překročí určitou úroveň specifickou pro daný prvek a organismus. Patří mezi přirozeně se vyskytující prvky, jejichž koncentrace v prostředí se zvyšuje, zejména díky průmyslové aktivitě člověka. Zdroje prvků pro průmyslovou výrobu často představují i zdroj kontaminace prostředí (Bencko et al. 1995). Podstatnou část rizikových prvků tvoří těžké kovy s hustotou vyšší než 5 g.cm^{-3} (Hawkes 1997; Duffus 2002). Skupina rizikových prvků zahrnuje i některé polokovy a nekovy. Některé z těchto prvků jsou mikronutrienty, tedy prvky potřebné pro zajištění bezproblémového fungování živých organismů (potřeba pro organismy je specifická). Pro rostliny jsou to prvky: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn (Appenroth 2010) a pro živočichy: Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se a Sn (Bencko et al. 1995). Naopak za prvky výhradně toxické lze považovat As, Cd, Hg a Pb, kvůli jejich toxicitě ve velmi nízkých koncentracích (Appenroth 2010).

3.2.1 Antimon

Antimon je stříbrobílý, lesklý, tvrdý a křehký polokov. V přírodě se běžně vyskytuje ve dvou oxidačních stavech +III a +V. Je to typický stopový prvek, jehož přirozený výskyt v zemské kůře se pohybuje okolo 0,2 mg/kg (Trebichavský et al. 1998). V půdě je obsah antimonu 0-30 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Nejčastěji se vyskytuje ve formě sulfidů (Boyle & Jonasson 1984). Průmyslovým zdrojem jsou monometalické či polymetalické rudy (hlavně s rtuťí). V těchto rudách se vyskytuje hlavně jako antimonit (Sb_2S_3) a v menším množství jako valentinit (Sb_2O_3), kermezit ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$), stibiokonit ($\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$) nebo ve formě sulfosolů. V elementární formě se vyskytuje jen vzácně. (Trebichavský et al. 1998).

Antimon je hojně využíván jako katalyzátor při výrobě polyethylentereftalátu. Dále při výrobě legovaných ocelí (proti třecí vlastnosti), akumulátorů, keramických emailů, pigmentů, ve výrobě ohnivzdorných textilií a má využití i v medicíně, například jako léčivo proti tropickým chorobám (Bencko et al. 1995; Vojteková & Poperníková 2014).

3.2.2 Arsen

Arsen je stálý a křehký polokov. V přírodě se vyskytuje v oxidačních stavech +III a +V (Hojsak et al. 2015). Zastoupením je poměrně vzácný. V zemské kůře se nachází v koncentraci 1,5-2 mg/kg. Obsah arsenu v půdě se pohybuje v rozmezí 0-30 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). V přírodě je arsen obsažen ve velkém množství minerálů. Nejčastěji se vyskytuje ve formě sulfidů v doprovodu jiných kovů, z nichž nejrozšířenější je arsenopyrit (FeAsS). V elementární formě se vyskytuje velmi zřídka. Průmyslovým zdrojem arsenu jsou některé kovové rudy, kde arsen figuruje jako nechtěná látka, jelikož vyvolává technologické potíže při zpracování kovů. Důsledkem je snaha arsen z těchto rud odstraňovat (Trebichavský et al. 1998).

Arsen byl dříve používán při výrobě pesticidů (insekticidy, herbicidy), ale kvůli své toxicitě byl postupně nahrazován. V současnosti je využíván jako součást přípravků na ochranu dřeva proti houbám, konzervačních prostředků na kůži, v medicíně, sklářství, pro veterinární účely, pro výrobu otrávených vnařidel, pigmentů a nedá se vyloučit použití v bojových látkách. Elementární arsen je dále uplatňován při výrobě slitin (Tchounwou et al. 2012).

3.2.3 Hliník

V krystalické podobě je hliník stříbrně lesklý lehký kov. Nejčastěji se vyskytuje v oxidačním stavu +III, méně obvyklé jsou sloučeniny dvoumocného a jednomocného hliníku (Krewski et al. 2007). V zemské kůře je třetím nejpočetnějším prvkem (okolo 80000 mg/kg). Vyskytuje se zejména ve formě hlinitokřemičitanů. V půdě je obsah hliníku v průměru 70000 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Pro průmyslovou výrobu jsou nejdůležitějšími formami bauxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a kryolit, tvořící komplexní sloučeninu $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (Krewski et al. 2007).

V průmyslu má hliník značný význam. Z hlediska využití jsou důležité i jeho slitiny. Největší uplatnění má v elektrotechnice, dopravě, stavebnictví a výrobě obalů. V menší míře je využíván jako aditivum v palivech, součást pigmentů, výbušnin, dále pro úpravu vod, v lékařství a dalších odvětvích (Krewski et al. 2007).

3.2.4 Kadmium

Kadmium je stříbrobílý, lesklý a měkký kov. V organických i anorganických sloučeninách se vyskytuje v oxidačním čísle +II. S organickými sloučeninami tvoří komplexy (De Voogt et al. 1980). Kadmium patří k prvkům, jejichž obsah v zemské kůře je velmi nízký, pohybuje se okolo 0,15 mg/kg. V půdě je koncentrace kadmia také poměrně nízká a dosahuje průměrně 1 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). V přírodě se nejčastěji vyskytuje jako sulfid (Godt et al. 2006). Průmyslovým zdrojem kadmia jsou rudy ostatních kovů, zejména olova a zinku, kde se kadmium vyskytuje jako nečistota (Järup et al. 1998).

Kadmium má význam při výrobě plechů a ochraně kovů před korozí. Dále se využívá jako stabilizátor plastů, součást pigmentů, při výrobě slitin, jako součást elektrod v alkalických akumulátorech, při výrobě Ni-Cd baterií, jako součást regulačních tyčí v jaderných reaktorech a v zemědělství (Bernard 2008).

3.2.5 Chrom

Chrom je bílý a lesklý kov, který se v přírodě vyskytuje ve formě sloučenin v oxidačních číslech +III a +VI, přičemž v půdě se nachází zejména v oxidačním stavu +III (Guertin et al. 2016). V zemské kůře se koncentrace chromu pohybuje kolem 100 mg/kg. V půdě se koncentrace chromu může pohybovat mezi 0–100 mg/kg. Chrom se vyskytuje asi ve 40 různých minerálech, z nichž pro průmysl je nejdůležitější chromit ($\text{FeO} \cdot \text{CrO}_3$) (Trebichavský et al. 1998, Sáňka & Materna 2004).

Nejvyšší význam má chrom v metalurgickém průmyslu. Dále nalézá využití při výrobě zrcadel, v chemickém průmyslu, v kožedělnictví, při výrobě pigmentů, povrchových úpravách kovů, impregnaci dřeva, při výrobě slitin a žáruvzdorných materiálů, v medicíně a dalších odvětvích (Baruthio 1992; Guertin et al. 2016).

Chrom je pro člověka esenciálním stopovým prvkem. Některé zdroje potvrzují význam chromu při budování svalstva a poukazují na jeho pozitivní vliv při spoluúčasti s inzulinem na regulaci glukózy v krvi. Kromě zmíněných účinků chrom pravděpodobně přispívá k redukci nízkodenzitního cholesterolu v krvi (Krejpcio 2001; Costa & Klein 2006; Guertin et al. 2016). Tyto účinky jsou připisovány hlavně chromu v oxidačním stavu +III. Chrom v oxidačním stavu +VI je považován za toxický (Guertin et al. 2016).

3.2.6 Měď

Měď patří mezi ušlechtilé kovy. V krystalické formě je červené barvy. V přírodě se vyskytuje jako jednomocná a dvoumocná (Barceloux & Barceloux 1999). Koncentrace mědi v zemské kůře se pohybuje okolo 55 mg/kg (50 mg/kg v půdě). Nejčastěji se vyskytuje ve formě sulfidů, méně často ve formě uhličitánů, oxidů a vzácně jako čistá měď. Hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu mědi je chalkopyrit (CuFeS_2). Její rudy obsahují většinou i další kovy, například zinek a kadmium (Flemming & Trevors 1989).

Měď je, ve formě čistého kovu nebo slitin, hojně využívána v elektrotechnice, zejména při výrobě elektrických vodičů a jiných elektronických komponentů. V zemědělství má význam hlavně ve formě síranu měďnatého jako hnojivo či pesticid. Průmyslově je využívána při výrobě barev, rafinování ropy, úpravě vod, úpravě kovů a výrobě konzervačních prostředků na dřevo. Ve šperkařství má důležitou roli jako součást bílého zlata a při výrobě imitací. Měď je dále uplatňována v zubním lékařství a při výrobě antikoncepčních prostředků (Trebichavský et al. 1998).

Měď je pro člověka jedním z biogenních esenciálních prvků, proto je nutné ji doplňovat potravou. Podílí se na krvetvorbě a funkci některých enzymů. Měď je například nezbytnou součástí enzymu superoxid dismutázy (SOD), jež je důležitým tělním antioxidantem. Nedostatek mědi se mimo jiné projevuje chudokrevností a snížením aktivity cytochrom-c-oxidázy, což je enzymový komplex dýchacího řetězce, který zodpovídá za přenos elektronů na kyslík za vzniku vody (Srinivasan & Avadhani 2012; Stern 2010). Z organismu je měď vylučována především pomocí žluči, proto je nadbytek mědi nebezpečný zejména pro jedince s poruchou její exkrece do žluči, tzv. Wilsonova choroba (Stern 2010).

3.2.7 Olovo

Olovo je lesklý, šedý těžký kov, který je přirozenou součástí minerálů v zemské kůře. Může se vyskytovat v anorganické i organické formě. Obvykle se vyskytuje ve sloučeninách s jinými prvky, v elementární podobě se v prostředí nachází zřídka. V půdě je nejčastěji přítomno jako součást rud ve formě dvojmocné, případně čtyřmocné (Carocci et al. 2016). V zemské kůře je olovo méně zastoupené (15 mg/kg), jeho obsah v půdě se pohybuje v rozmezí 0–200 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Pro průmysl jsou primárními zdroji olova rudy obsahující minerály jako galenit (PbS), anglesit (PbSO₄), cerusit (PbCO₃) a některé jeho další sulfidické rudy (Carocci et al. 2016).

V minulých letech bylo olovo hojně používáno pro výrobu baterií a jako přísada do paliv. Ačkoliv je dnes jeho uplatnění v tomto směru značně omezeno, je olovo jedním z nejčastějších kontaminantů půd, zejména kvůli své nízké mobilitě a vysoké stálosti v prostředí. V současnosti je využíváno pro výrobu kabelů, pigmentů, slitin, munice a v chemickém průmyslu (Zhang et al. 2016).

3.2.8 Rtuť

Rtuť je těžký kov stříbřitě bílé barvy. Za normálních podmínek je v kapalném stavu a těká. Existuje ve formě anorganických i organických sloučenin a jako rtuť elementární. Ve svých sloučeninách nabývá oxidačních čísel +I a +II. Nejvýznamnější organickou formou pro bioakumulaci je metylrtuť (Clifton 2007). V zemské kůře se nachází přirozeně jen ve stopovém množství (0,1 mg/kg). Obsah rtuti v půdě je rovněž poměrně nízký a většinou nepřesahuje hranici 1 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Hlavním průmyslovým zdrojem rtuti je sulfid rtuťnatý (HgS) neboli rumělka (Kazantzis 2002).

Rtuť nachází v praxi široké uplatnění, které se však kvůli její toxicitě neustále snižuje. Elementární rtuť má význam při těžbě zlata, neboť na sebe dokáže navázat zlato z horniny za vzniku amalgámu a po oddělení od zlata může být znovu použita k těžbě. Amalgámy a slitiny rtuti se dříve hojně využívaly v zubním lékařství. Další možné aplikace rtuti jsou ve výrobě elektrických zařízení, měřících přístrojů, barviv, v zemědělství, elektrochemii, medicíně a jiných odvětvích (Park & Zheng 2012).

3.2.9 Zinek

Zinek je šedobílý, lesklý a měkký kov. V přírodě se nejvíce vyskytuje v oxidačním čísle +II. V půdách s kyselým pH je jedním z nejpohyblivějších rizikových prvků a zároveň jedním z prvků s největším potenciálem pro fytotoxicitu (Stephan et al. 2008). V zemské kůře je zinek bohatě zastoupen (okolo 100 mg/kg). V půdě může koncentrace zinku dosáhnout až 250 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Nejvýznamnějším zdrojem zinku pro průmysl je sulfid zinečnatý (ZnS) neboli sfalerit (Porter 1991).

Zinek má největší uplatnění při výrobě slitin a pokovování. Dále je využíván v zemědělství jako pesticid (karbamát) a v medicíně při potřebě doplnění tohoto esenciálního prvku. Oxid zinečnatý má význam v gumárenství nebo jako zinková běloba (Porter 1991).

Zinek je jedním z esenciálních prvků pro člověka a je nutné ho přijímat stravou. Na rozdíl od ostatních esenciálních stopových prvků zinek nepodléhá redoxním reakcím díky svému zaplněnému *d* orbitalu. Jeho největší část se v těle nachází ve svalech, kostech, v menší míře v kůži a játrech. Zinek slouží jako kofaktor řady různých enzymů a také je součástí tzv. zinkových prstů (zinkem stabilizované struktury řady bílkovin), zodpovědných za regulaci exprese genů. Zinek se mimo jiné podílí na dělení a diferenciaci buněk, syntéze DNA, transkripci RNA, funkci imunitního systému, produkci prostaglandinů, mineralizaci kostí, správném fungování štítné žlázy, srážení krve, tvorbě kolagenu a je potřebný pro správnou funkci reprodukčních orgánů. Zvýšený příjem zinku je nutný při růstu (včetně růstu plodu) pro bezproblémový rozvoj nervové soustavy a pohlavní vývoj (Plum et al. 2010; Nriagu 2011; Deshpande et al. 2013).

3.2.10 Vanad

Vanad je tvrdý šedobílý kov. Nejčastěji se v přírodě nalézá v oxidačních stavech +III, +IV a +V. V elementárním stavu se v přírodě nevyskytuje, jelikož při relativně nízkých teplotách reaguje s kyslíkem, dusíkem a uhlíkem. (Venkataraman & Sudha 2005). V zemské kůře je vanad poměrně hojně zastoupen (100-150 mg/kg). V půdě se koncentrace vanadu pohybuje v rozmezí 0–100 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Vyskytuje se ve více než 50 různých rudách, dále v uhlí a ropě. Pro průmysl je většina vanadu získávána jako vedlejší produkt při těžbě jiných prvků, například železa, uranu a fosforu (Gummow 2011; Rehder 2018).

V minulosti se vanad využíval při léčbě anémie, syfilidity, tuberkulózy a cukrovky. Zároveň měl význam jako tonikum, bakteriocid a antiseptikum. Hlavní překážkou v implementaci vanadu jako léčiva je jeho toxicita, ačkoliv není příliš vysoká. Vanad se v současnosti využívá při výrobě oceli, polovodičů, barviv a jako katalyzátor při výrobě kyseliny sírové. Kvůli zmíněné reaktivitě se s čistým vanadem jako surovinou v průmyslu prakticky nesetkáme (Venkataraman & Sudha 2005).

3.2.11 Wolfram

Wolfram je šedý kov s vysokou relativní atomovou hmotností a hustotou. V přírodě se nejčastěji vyskytuje v oxidačním stavu +VI (Zoroddu et al. 2018). Přirozeně se wolfram v zemské kůře i půdě vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích (0-30 mg/kg). V přírodě existuje pouze jako součást minerálních rud, obsahujících další prvky, nikdy jako čistý kov. Průmyslově nejvýznamnější minerály obsahují wolfram ve formě wolframianů, například wolframit (FeWO_4 či MnWO_4) a wolframan vápenatý (CaWO_4) neboli scheelit (Bolt & Mann 2016; Datta et al. 2017; Zoroddu et al. 2018).

Velká část výroby výroby využívá wolfram ve formě karbidu, který lze uplatnit při výrobě rychlořezné oceli, stavebních materiálů, radiačních štítů a vláken žárovek. Dále může wolfram sloužit jako alternativa olova v munici a rybářských těžítkách. Následkem zvyšující se implementace wolframu v průmyslu, dochází k neustálému růstu jeho koncentrace v prostředí (Datta et al. 2017).

3.2.12 Kobalt

Kobalt je tvrdý kov stříbrně šedé barvy. V přírodě se vyskytuje nejčastěji v oxidačních číslech +II a +III (Lison 2015; Leyssens et al. 2017). Přirozeně se kobalt v zemské kůře vyskytuje relativně vzácně (25 mg/kg). V půdě je obsah kobaltu v průměru 8 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Většina kobaltu pro průmysl se získává jako vedlejší produkt při těžbě jiného prvku (Ni, Ag, Pb, Cu a Fe) a recyklaci kovového šrotu. Průmyslově nejdůležitějšími minerály kobaltu jsou kobaltit (CoAsS), smaltit (CoAs_2) a erytrín [$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] (Paustenbach et al. 2013; Lison 2015).

Kobalt byl využíván k výrobě skla a keramiky modré barvy již před naším letopočtem. Dnes má kobalt a jeho oxidy význam ve výrobě dobíjecích baterií, slitin a oceli. Výhodou kobaltových slitin je jejich pevnost, vysoká teplota tání a odolnost vůči korozi. Slitiny kobaltu jsou využívány k produkci tvrdých řezných nástrojů, materiálů odolných vůči povrchovému opotřebení a protéz. Sloučeniny kobaltu také nachází uplatnění ve výrobě nanomateriálů, jako součást inkoustu, barviv, plastů, hnojiv, v ropném průmyslu, v chemickém průmyslu a omezeně v medicíně (Lauwerys & Lison 1994; Paustenbach et al. 2013; Lison 2015).

Kobalt je pro člověka esenciálním prvkem a jeho funkcí v organismu je krvetvorba, vývoj nervové soustavy, syntéza nukleových kyselin a regulace specifických metabolických reakcí ve formě kobalaminu (vitaminu B12), který působí jako kofaktor řady enzymů. Kobalamin je v nutričně významném množství obsažen zejména v potravinách živočišného původu (Lauwerys & Lison 1994; Paustenbach et al. 2013).

3.2.13 Nikl

Nikl je tvrdý, stříbřitě bílý kov, jež patří mezi feromagnetické prvky. Je nezbytný pro některé druhy zvířat, mikroorganismů a rostlin. Ve sloučeninách se nejčastěji vyskytuje v oxidačním stavu +II (Genchi et al. 2020). Nikl lze v hojném množství nalézt v půdě, ve vodě, vzduchu i v živých organismech (Duda-Chodak & Blaszczyk 2008). V zemské kůře se koncentrace niklu pohybuje kolem 100 mg/kg. Průměrný obsah niklu v půdě činí 40 mg/kg (Sáňka & Materna 2004). Vyskytuje se zejména ve formě sulfidů, oxidů a křemičitanů ve svých minerálech. Nejdůležitějšími minerály niklu jsou nikelin (NiAs), breithauptit (NiSb) a pentlandit [(Fe, Ni)₉S₈] (Cempel & Nickel 2006).

Nikl má široké spektrum využití, například v kosmickém vybavení, barvách, ve výrobě slitin, nerezových ocelí, mincí, keramiky, elektroniky, baterií, dále v chemickém průmyslu, šperkařství, lékařství a potravinářství. Toxické účinky niklu omezují jeho význam zejména v potravinářství a medicíně, kde je nahrazován bezpečným materiálem (Buxton et al. 2019).

3.3 Toxicita

Je schopnost cizorodé látky (xenobiotika) poškozovat živý organismus. Xenobiotikum se v organismu běžně nevyskytuje ani v něm metabolickou aktivitou nevzniká a stejně jako jakákoli jiná látka se od určité dávky stává jedem. Jed vyvolává poruchy funkce živých organismů. Toxické účinky rizikových prvků lze dle doby expozice rozdělit na akutní a chronické. K akutnímu účinku dochází při jednorázovém styku, chronický účinek má látka při dlouhodobé expozici. Dále lze rozdělit účinky dle mechanismu působení na přímé toxické (látka působí negativně svojí přítomností bez vazby na receptor), orgánově toxické (hepatotoxicita, nefrotoxicita a další), biochemické (blokace fyziologického pochodu), mutagenní (změna genetického kódu), karcinogenní (důsledek mutace nebo poruchy opravného mechanismu s následkem nekontrolovaného buněčného bujení), teratogenní (poškození plodu) a imunotoxické (potlačení či zvýšení reakce organismu na xenobiotikum). Specifita účinku látky závisí na vazbě na receptor (makromolekulární látka zodpovědná za iniciaci fyziologického pochodu), která může být vratná i nevratná. Část látky, která se nenaváže na receptor, nemusí vyvolat účinek nebo se projeví účinky nespecifickými. Toxický účinek látky závisí na organismu (metabolismus, biologický druh, genetické dispozice, zdravotní stav a další), vstupu do organismu, fyzikálně-chemických vlastnostech látky, dávce, opakování dávky a mnoha dalších okolnostech (Tisserand & Young 2014; Babička 2017).

3.4 Kontaminace životního prostředí

Kontaminací rizikovými prvky se rozumí jejich nežádoucí zvýšený obsah v životním prostředí, který může vést k negativním účinkům. Posuzujeme negativní vlivy na člověka a ostatní živé organismy. Rizikovými prvky může být znečištěna půda, voda a v neposlední řadě také vzduch, jež hraje významnou roli transportního média (Bencko et al. 1995).

Zdroje rizikových prvků v prostředí mohou mít původ jak v lidské činnosti, tak i v samotné přírodě. Mezi antropogenní zdroje rizikových prvků v prostředí patří zemědělství (pesticidy a hnojiva) průmysl, těžba, doprava, spalování paliv, odpadní či znečištěná voda a čistírenské kaly (zavlažování). Za hlavní přírodní zdroje lze označit atmosférickou depozici, vulkanickou činnost, lesní požáry a zvětrávání hornin (Edelstein & Ben-Hur 2018). Nejčastější antropogenní zdroje vybraných rizikových prvků jsou uvedeny v tabulce č. 2. Závažnost kontaminace prostředí je násobena činností vodních a půdních mikroorganismů. Působením obou typů těchto mikroorganismů může docházet k navázání rizikových prvků na organické látky, čímž se zvyšuje jejich vstřebatelnost pro ostatní živé organismy (Bencko et al. 1995).

Tabulka č. 2 Antropogenní zdroje kontaminace rizikových prvků

Prvek	Antropogenní zdroje	Zdroj
Antimon	odpady z těžby, úpravy rud, spalování paliv, průmyslové emise, recyklace a spotřeba výrobků s Sb	Sundar & Chakravarty 2010
Arsen	zpracování rud, zemědělství, průmyslové emise a spalování paliv	Tchounwou et al. 2012
Hliník	těžba, zemědělství, průmyslové emise a spalování paliv (uhlí)	Krewski et al. 2007
Kadmium	těžba, zemědělství, spalování fosilních paliv a průmyslové emise	Godt et al. 2006
chrom	průmyslové emise, odpady, odpadní vody, zemědělství	Kafka & Punčochářová 2002
Měď	težba, úprava rud, průmyslové emise, odpady, zemědělství, domácí odpady	Kafka & Punčochářová 2002
Olovo	úpravy rud, průmyslové emise, zemědělství, spalování fosilních paliv a v minulosti olovnatý benzín	Zhang et al. 2016
Rtuť	získávání zlata pomocí rtuti, zemědělství, průmyslové odpady, spalování fosilních paliv	Kazantzis 2002
Zinek	težba a úprava rud, průmyslové emise, odpady a zemědělství	Porter 1991
Vanad	spalování fosilních paliv a zpracování rud	Gummow 2011
Wolfram	těžba, zpracování rud, spalování odpadů, průmyslová výroba a wolfram v municích	Zoroddu et al. 2018
Kobalt	těžba, zpracování rud, zemědělství, likvidace odpadů a spalování fosilních paliv	Lison 2015
Nikl	těžba, zpracování rud, průmyslová výroba, likvidace odpadů a spalování paliv	Buxton et al. 2019

Z tabulky č. 2 vyplývá, že při procesu zpracovávání rizikových prvků se do prostředí dostává hlavně olovo, arsen, kadmium, rtuť a nikl. Při spalování paliv jsou do atmosféry uvolňovány sloučeniny chromu, olovo, selen, kadmium a rtuť. Používáním minerálních hnojiv (hlavně fosfátových) do prostředí proniká zejména kadmium a olovo. Aplikace pesticidů představuje riziko zvýšení koncentrace olova, arsenu, mědi, rtuti a kadmia v půdě. Jiné zdroje jsou specifické pro určitý prvek. Chrom se může uvolňovat z přípravků na ochranu dřeva. Z cigaretového kouře uniká hlavně kadmium a nikl. V minulosti byla velkým problémem kontaminace prostředí splodinami olovnatých paliv, které po jejich zákazu v roce 2001 nahradila paliva bezolovnatá (Kafka & Punčochářová 2002).

3.4.1 Půda

Mobilita a přístupnost rizikových prvků v půdě je kromě chemických vlastností prvku ovlivněna vlastnostmi půdy, jako je půdní pH, složení půdy (jílový a organický podíl půdy), kationtová výměnná kapacita, iontová síla, redoxní potenciál, struktura a provzdušnění půdy nebo činnost mikroorganismů. Nízké pH půdy zvyšuje přístupnost většiny rizikových prvků z půdního roztoku. Vodíkové kationty soutěží o vazebná místa v půdě a tím uvolňují rizikové prvky do půdního roztoku (Greger 1999).

Organické části (například huminové a fulvonové kyseliny) zvyšují schopnost půdy vázat rizikové prvky, čímž znesnadňují jejich příjem rostlinami. Vysoká hodnota kationtové výměnné kapacity zvyšuje šanci vázání rizikových prvků na negativně nabitě částice půdy. Obecně nižší pH a vyšší organický i jílový podíl znamená pevnější vazby rizikových prvků v půdě (Greger 1999).

Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělských půdách jsou uvedeny v tabulce č. 3. Tyto hodnoty představují horní hranice obsahů rizikových prvků stanovených právním předpisem a slouží k zamezení zvyšování koncentrace rizikových prvků v půdě (Vyhláška č. 153/2016 Sb.).

Tabulka č. 3 Preventivní hodnoty obsahů (v mg/kg) vybraných rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou (Příloha vyhlášky č. 153/2016 Sb.)

Prvek	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Preventivní hodnota	20	0.5	30	90	60	0,3	50	60	130	120

3.4.1.1 Kontaminace haldy

V oblasti haldy jsou hlavním zdrojem kontaminace rizikovými prvky materiály, jejichž potřeba uložení dala haldě vzniknout. Dle popisu materiálního složení haldy Cílkem (2002) je možné očekávat zvýšený výskyt těchto mikroelementů i čistě toxických prvků: Al, Cd, Cr, Ni, Pb, a Zn. Dalšími velmi pravděpodobnými kontaminanty jsou prvky využívané ve slitinách či ocelích, kde může navíc figurovat například Sb a Cu. Měřením obsahu vybraných rizikových prvků v roce 2018 byl v oblasti haldy potvrzen nadlimitní výskyt As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, W a Zn (Klímová 2018).

V bezprostředním okolí haldy se nachází zemědělsky využívaná půda, která může být kontaminována As, Cd, Cu, Hg a Pb, a to zejména vlivem aplikace minerálních hnojiv, pesticidů a zavlažováním kontaminovanou vodou. Ke znečišťování této půdy může však zároveň docházet smyvem potenciálně toxických prvků z haldy. Na zvyšování koncentrací rizikových prvků v oblasti haldy a jejím okolí může mít vliv také atmosférická depozice a déšť (Cílek 2002; Kafka & Punčochářová 2002).

3.4.2 Vodní prostředí

Ve vodním prostředí jsou pro příjem prvků důležité následující faktory: chemické vlastnosti prvku, pH vody, přítomnost organických ligandů, huminových látek, různých kovů a aniontů, dále iontová síla, redoxní potenciál, teplota, salinita, světlo a vzduch. Ve vodách s nízkým pH je zpravidla vyšší obsah rizikových prvků. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny ve vodách s hodnotou pH kolem 4. Ve vodách s nízkým redoxním potenciálem bývají prvky imobilizovány navázáním na sulfidy sedimentů. S rostoucí salinitou klesá dostupnost prvků organismům, neboť dochází k tvorbě jejich komplexů s chlorem, jež jsou pro organismy nesnadno přijatelné. Výjimkou jsou kovy jako olovo, které díky jejich afinitě k organickým složkám komplexují s chlorem netvoří (Greger 1999).

3.4.3 Příjem a význam rizikových prvků v rostlinách

Obsah rizikových prvků v rostlině je silně spjat s jejich koncentrací v půdě (Tlustoš et al. 2006). Některé rizikové prvky jsou nezbytné pro růst a vývoj rostlin. Patří mezi ně molybden a dále kovy, které se vyskytují v periodické tabulce prvků od zinku k vanadu (Clemens 2006). Jejich význam pro rostliny spočívá hlavně v tom, že jsou potřebné pro průběh enzymatických reakcí a také se podílí na ochraně před oxidačním stresem, neboť jsou součástí enzymu SOD (Manara 2012). SOD urychluje přeměnu (dismutaci) superoxidového radikálu na peroxid vodíku, který je dále zpracován enzymem katalázou (za spoluúčasti glutathionperoxidázy a askorbátperoxidázy) na vodu a molekulární kyslík (Scandalios 1993).

Přístupnost rizikových prvků pro rostliny je dána jejich vazbou v půdě. Příjem prvku a jeho osud v rostlinném organismu je ovlivněn jeho koncentrací a chemickou formou, činností enzymů, přítomností dalších prvků a jejich společnými interakcemi (Tlustoš et al. 2006).

Pro absorpci látek je nejdůležitější kořenová soustava rostlin. Proto je dalším faktorem, významným pro příjem rizikových prvků i morfologie kořene, přičemž více slabších kořenů hromadí větší množství prvků než méně kořenů silných. Příjem rizikových prvků prostřednictvím kořenového systému pozitivně koreluje s jejich dostupným množstvím na povrchu kořenů. To znamená, že při nedostatku prvku rostlina musí vynaložit energii, aby mohla tento prvek přijmout (Tlustoš et al. 2006).

Řada příjmu prvků kořeny rostlin je následující: $Zn > Cd > Ni > Cr > Pb$. Pro průnik rizikových prvků do těl rostlin je nutné, aby byly přítomné v iontové formě nebo jako rozpustné organické či anorganické komplexy. Rostlina samotná ovlivňuje příjem látek vypouštěním kořenových exudátů do okolí kořenů (rhizosféry). Jejich uvolňování je zvýšené při působení stresových faktorů (sucho, nedostatek živin a jiné) a snižuje se stárnutím rostliny. Tyto exudáty (například odumřelé buňky, polysacharidy, polygalakturonová kyselina, cukry, nízkomolekulární organické kyseliny, aminokyseliny a fenolické látky) mají vliv na půdní pH, aktivitu mikroorganismů a fyzikální vlastnosti, čímž nepřímo ovlivňují rozpustnost a příjem prvků do rostlin (Tlustoš et al. 2006). Kořenové exudáty mohou s rizikovými prvky vytvářet organické komplexy, které rostliny jednodušeji přijímají. Zároveň mohou přispívat k toleranci rizikových prvků tvořením stabilních a netoxických komplexů (s citráty, maláty a oxaláty). Stimulací či inhibicí mikroorganismů se podílejí na intenzitě půdních procesů (Fišer et al. 2014).

Samotné mikroorganismy hrají důležitou roli v příjmu rizikových prvků. Svou činností (produkcí chelátujících látek, změnou půdního pH a redoxního potenciálu půdy) mění dostupnost prvků pro rostliny. Změnou oxidačních stavů prvků (například redukce Cr^{+6} na Cr^{+3}) výrazně mění jejich pohyblivost v prostředí i toxicitu. Některé mikroorganismy dále tvoří látky schopné snižovat vliv stresového hormonu ethylenu (enzym štěpící prekurzor ethylenu). Zvýšená produkce ethylenu při stresové situaci v kombinaci s působením rizikových prvků vyvolává inhibici růstu kořenů (Fišer et al. 2014).

Další cestou pro průnik látek jsou listy. Příjem listy je vysoce ovlivněn emisemi rizikových prvků v atmosféře. Řada příjmu prostřednictvím listů je: $Pb > Cr > Ni > Zn$ a Cd . Z atmosféry jsou nejvíce přijímány méně pohyblivé kovy jako Pb , naopak pohyblivé prvky, jako Cd jsou hojněji přijímány z půdy (Tlustoš et al. 2006).

Prvky jsou po rostlinném organismu rozváděny zejména pomocí xylému a prostupují do něj symplasticky (Wardlaw 2012). Xylém je dřevní cévní svazek rostlin rozvádějící živiny přijaté pomocí kořenů do vyšších částí rostlin (Holbrook & Zwieniecki 2011). Symplastická cesta spočívá v aktivním transportu rozpuštěných látek skrz cytosol buněk (Wardlaw 2012). Všechny rizikové prvky jsou nejvíce kumulovány v kořenech, neboť zde dochází k jejich vázání na buněčné stěny (Greger 1999). V menší míře se ukládají do orgánů vegetativních a nejméně do generativních. Mezi nejvíce pohyblivé prvky v rostlině patří Zn , Cd , Mo (relativně vyšší obsah v nadzemních částech). Středně pohyblivými prvky jsou Ni , Co , Cu a mezi nejméně pohyblivé jsou řazeny Cr , Pb a Hg (většinou hromadící se v kořenech). Dalším faktorem pro ukládání rizikových prvků je stáří rostliny, kdy starší rostliny ukládají více rizikových prvků v nadzemních částech než rostliny mladé. Rostliny používané pro potravinářské účely se vyznačují různým příjmem rizikových prvků. Množství rizikových prvků, které rostlina přijme z kontaminovaného prostředí, záleží také na jejím druhu (Tlustoš et al. 2006).

3.4.3.1.1 Kategorie rostlin dle schopnosti akumulace rizikových prvků

Rozlišujeme 3 kategorie rostlin, jež rostou na zamořených půdách a to exkludory, akumulátory (hyperakumulátory) a indikátory. Exkludory jsou charakteristické tím, že limitují příjem kontaminantů z půdy a jejich translokaci z kořene, čímž chrání listy (fotosyntetické buňky) před poškozením. Koncentrace rizikových prvků v nadzemních částech tak zůstává ve srovnání s kořeny relativně nízká (Száková & Tlustoš 2017). Mezi exkludory patří například topol a borovice (Wei et al. 2005). Indikátory jsou rostliny akumulující rizikové prvky i v nadzemních částech. Koncentrace rizikových prvků v rostlině reflektuje kontaminaci půdy, proto je tento typ rostlin důležitým ekologickým ukazatelem zamoření půd rizikovými prvky. Patří sem většina kulturních plodin, jako například pšenice. Akumulátory jsou rostliny, které převyšují koncentrací rizikových prvků koncentraci v půdě nebo v neakumulátorových rostlinách rostoucích poblíž. Mezi tyto rostliny řadíme některé druhy brukvovitých, například penízek. Tento typ rostlin by byl ideálním nástrojem k odstraňování rizikových prvků z půdy, nebýt jejich pomalého vzrůstu a nízké produkce biomasy. Všechny rostliny kontinuálním příjmem rizikových prvků eventuálně zhynou. (Száková & Tlustoš 2017).

3.4.3.2 Tolerance a toxicita

Tolerance je definována jako schopnost rostliny přežít v kontaminované půdě, kde jiná rostlina nepřežije. Záleží tedy na genotypu rostliny. Prvními obrannými postupy rostliny jsou ukládání rizikových prvků do stěn buněk a změna propustnosti plazmatických membrán. Dvojjazné a trojjazné prvky jsou vázány na přítomné funkční skupiny, jako jsou skupiny karboxylové (-COOH), hydroxylové (-OH) a thiolové (-SH), čímž dojde k zamezení jejich dalšího pohybu v rostlině. Nejdůležitější součástí buněčných stěn rostlin pro tyto vazby je pektin obsahující skupiny -COOH. Rostlina také reguluje příjem rizikových prvků pomocí plazmatické membrány inhibicí jejich příjmu. Toho může být dosaženo: změnou kapacity buněčné stěny pro vazbu iontů, modifikací iontových kanálů v membráně, iontovou pumpou nebo uvolňováním kořenových exudátů. Dalším tolerančním či neutralizačním procesem je biosyntéza látek, jako jsou bílkoviny s nízkou molekulovou hmotností, metalochaperony a chelátory jako například nikotinamin, putrescin, spermin, organické kyseliny, glutathion, fytochelatiny a metalothioneiny. Dále mohou být za účelem ochrany rostliny před toxickým působením prvků syntetizovány fenolické látky, některé aminokyseliny (například prolin), hormony a další (Chandra & Kumar 2017).

V případě nezneutralizování rizikového prvku může docházet k indukci reaktivních forem kyslíku (ROS), jež způsobují oxidační změny buněčných komponent. Takto vzniklým radikálům se rostlina brání pomocí enzymatických (například SOD, glutathionperoxidáza a askorbátperoxidáza) a neenzymatických antioxidantů (například askorbát, fenolické látky, tokoferoly a karotenoidy). Po zneškodnění jsou toxické látky hromaděny ve vakuolách (Chandra & Kumar 2017).

Negativní vliv rizikových prvků na rostliny můžeme dělit na přímý a nepřímý. Přímý účinek se u rostlin obecně projevuje redukcí růstu, snížením výnosu, poruchami metabolismu, kompeticí s jinými prvky (například při nadbytku zinku rostlina hůře přijímá železo), negativním ovlivněním fotosyntézy a poškozením určité části rostliny. Nepřímým účinkem se rozumí zabírání vazebných míst v okolí kořenů rostlin (svou přítomností snižují místo pro prvky chtěné) a vliv na půdní mikroorganismy. Ovlivněním činnosti mikroorganismů dochází k nižší dekompozici a tím i k poklesu živin v půdě (Chibuike & Obiora 2014). V tabulce č. 4 jsou udány příklady negativních účinků rizikových prvků na vybrané rostliny.

Tabulka č. 4 Toxické účinky rizikových prvků na rostliny (Chibuike & Obiora 2014)

Prvek	Rostlina	Toxický účinek
Arsen	Řepka (<i>Brassica napus</i>)	nižší růst, chloróza, vadnutí
Kadmium	Kukuřice (<i>Zea mays</i>)	snížená délka výhonů, inhibice růstu kořenů
Kobalt	Rajče (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	úbytek nutričně důležitých částí rostliny
Chrom	Cibule (<i>Allium cepa</i>)	inhibice procesu klíčení, redukce biomasy
Měď	Fazole (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	akumulace v kořenech a jejich malformace a redukce
Rtuť	Rýže (<i>Oryza sativa</i>)	redukce růstu, bioakumulace ve výhonku a kořenech sazenic
Mangan	Bob (<i>Vicia faba</i>)	akumulace ve výhonu a kořenech, snížená délka výhonu a kořene, chloróza
Nikl	Pšenice (<i>Triticum sp.</i>)	úbytek živin
Olovo	Oves (<i>Avena sativa</i>)	inhibice aktivity enzymu ovlivňujícího fixaci oxidu uhličitého
Zinek	Hrách (<i>Pisum sativum</i>)	úbytek chlorofylu, změny struktury chloroplastu, negativní ovlivnění fotosyntetické aktivity, nižší růst

3.4.4 Kontaminace potravin

Člověk přijímá rizikové prvky ze všech kontaminovaných potravin rostlinného i živočišného původu (Gall et al. 2015). Primárním původcem kontaminace rostlinných potravin je půda. Zemědělské i nezemědělské plodiny vyprodukované na půdách v blízkosti průmyslových oblastí či v místech vysoce ovlivněných spalováním paliv v dopravě jsou jedním z významných zdrojů příjmu rizikových prvků pro člověka i ostatní živočichy. Na zemědělských půdách je kromě suché (atmosférický spad) a mokré depozice (déšť), problémem využití fosfátových a statkových hnojiv, pesticidů, čistírenských kalů a odpadních vod (Rai et al. 2019).

Při kontaminaci půdy a příjmu škodlivých látek rostlinami je ovlivněn celý potravní řetězec, jelikož každý organismus s příjmem živin z kontaminované rostliny přijímá i v ní akumulované rizikové látky. Menší savci přijímají rizikové prvky kromě potravy také inhalací, kůží, placentou a vodou. Větší savci jsou exponováni rizikovým prvkům podobně jako savci menší, zejména ohroženy jsou dravé druhy s častou predací na menších živočiších (Gall 2015). Ve vodním prostředí jsou organismy vystaveny kontaminaci toxickými prvky zejména lidskou činností (průmysl, odpady z domácností, těžba, zemědělství a jiné), v menší míře také přírodními vlivy (smyv). Nejvíce jsou postiženy větší organismy (ryby), které mají jako zdroj potravy menší organismy konzumující kontaminovanou vodní floru i jiné živočichy (Peralta-Video et al. 2009). Bezobratlí přijímají tyto látky také absorpcí exoskeletem (případně i jinými částmi těla). Způsob akumulace prvků je specifický pro daný organismus i prvek, a kromě potravních zvyklostí je ovlivněn pohlavím a stářím organismu. Dalším faktorem pro akumulaci prvku je jeho případná potřeba pro organismus. Esenciální rizikové prvky jsou metabolismem živočichů snadněji regulovány než prvky čistě toxické (Gall 2015).

Kromě enviromentálního znečištění mohou být potraviny kontaminovány během transportu vlivem spalování paliv či použitím chemického ošetření (pesticidy) pro vyšší údržnost. Ke kontaminaci potravin může dále docházet i během jejich zpracování například použitím nástrojů v nevhodném stavu nebo přidáním potravinových aditiv. Potenciálním zdrojem rizikových prvků mohou být také potravinové obaly, zejména v kombinaci s nesprávným skladováním (Nerín et al. 2016). Poslední možnou cestou kontaminace je manipulace v domácím prostředí, zejména využitím kontaminované vody, nevhodného nádobí nebo nepatřičným skladováním (Morgan 1999). V tabulce č. 5 jsou uvedeny nejčastěji kontaminované potraviny vybranými rizikovými prvky a toxické formy těchto prvků.

Tabulka č. 5 Zdroje vybraných rizikových prvků a jejich toxické formy (Appenroth 2010)

Prvek	Potenciální zdroje v potravě	Toxické formy
Cd	vejce, ryby, houby, česnek, špenát, pšenice, rýže, oves, kukuřice, sója, ořechy	všechny formy jsou toxické
Pb	vejce, kakaový prášek, rýže, pšenice, brambory, vápníkové suplementy, uzené produkty, víno, pivo, mléko, mrkev, rozinky	organické formy jsou nejnebezpečnější a nejlépe přijatelné organismem
As	zelená papája, rýže, rajčata, mrkev, mořské plody, indická hořčice, hovězí a kuřecí, víno, mléko	anorganické formy s As v oxidačním stavu As (+V) a As (+III) jsou více toxické
Hg	vejce, houby, mořské plody, rybí tuk	Hg (+II) organické formy (převážně methylrtuť)

3.4.4.1 Toxicita pro člověka

Toxické účinky rizikových prvků jsou způsobeny narušením fyziologických biochemických procesů v těle, k čemuž dochází zejména tvorbou komplexů rizikových prvků s biomolekulami těla. Takto zachycené rizikové prvky mohou způsobit různé biologické disfunkce. Dále může dojít k záměně iontů prvků obsažených ve funkčních enzymech za ionty rizikových prvků, což má za následek inaktivaci těchto enzymů. Nejvíce nebezpečné jsou rizikové prvky v jejich nejstabilnějších oxidačních stavech (Cd^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} a As^{+3}). V tomto stavu tvoří s biomolekulami těla velmi stabilní biotoxické sloučeniny, které jsou pak těžko odstranitelné z organismu detoxikačními terapiemi (Duruibe et al. 2007). Přestože jsou negativní účinky jednotlivých rizikových prvků na organismus specifické, lze obecně shrnout, že mezi nejčastější toxické účinky patří poruchy GIT, průjmy, stomatitida, třes, hemoglobinurie, ataxie, paralýza, zvracení, křeče, deprese a pneumonie (Jaishankar et al. 2014). V tabulce č. 6 jsou uvedeny toxické účinky rizikových prvků na člověka.

Tabulka č. 6 Toxické účinky vybraných rizikových prvků na lidský organismus

Prvek	Akutní toxicita	Chronická toxicita	Specifické účinky	Zdroj
Antimon	podráždění dýchacích cest, očí, pokožky, trávicí potíže, bolest svalů, teploty, leukocytóza a neutrofilie	záněty ústní dutiny, trávicí potíže, nervozita a hubnutí	karcinogenita Sb ₂ O ₃ a omezená karcinogenita Sb ₂ S ₃ , mutagenní a teratogenní účinky pouze ojedinele	Vojteková & Poperníková 2014
Arsen	závrať, slabost, trávicí potíže, pokles krevního tlaku, poškození jater a ledvin a selhání krevního oběhu	poškození kůže, očí, neurologické, hematologické a trávicí potíže, hubnutí a snížení potence	karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky	Tchounwou et al. 2012
Hliník	podráždění dýchacích cest, neurologické potíže a alergické reakce	rozvoj některých neurologických nemocí (Alzheimerova choroba), poškození ledvin	x	Krewski et al. 2007
Kadmium	trávicí potíže, poškození dýchacích cest, bolesti hlavy, závrať, slabost, třesavka, selhání ledvin a srdce	trávicí potíže, anémie, poškození jater, ledvin, plic, ztráta čichu, osteomalacie, osteoporóza a itai-itai (řidnutí kostí doprovázené bolestí)	karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky	Bernard 2008
Chrom	poškození dýchacích cest, jater, ledvin, zvracení a krvavé průjmy	poškození plic, jater, ledvin, nosní přepážky, dráždění očí, kůže, kardiovaskulární potíže, bolesti hlavy a závrať	karcinogenita je připisována chromu v oxidačním stavu +VI	Guertin et al. 2016
Měď	podráždění gastrointestinálního traktu (GIT), dýchacích cest, hemolýza, poškození jater a ledvin	nevolnost, zvracení a bolesti břicha	x	Stern 2010
Olovo	trávicí potíže, poškození jater, ledvin a zhroucení krevního oběhu	únava, malátnost, nespavost a zácpa	anorganické sloučeniny olova jsou pravděpodobně karcinogenní	Wani et al. 2015

Tabulka č. 6 Toxické účinky vybraných rizikových prvků na lidský organismus (pokračování)

Prvek	Akutní toxicita	Chronická toxicita	Specifické účinky	Zdroj
Rtuť	poškození plic, ledvin, trávicí soustavy a centrální nervové soustavy (účinky se mohou dostavit se spožděním)	zejména poškození centrální nervové soustavy, dále stomatitida a poškození ledvin	organická rtuť má teratogenní účinky (vysoká prostupnost tělními bariéramy, například placentou)	Rice et al. 2014
Zinek	podráždění kůže, očí, nevolnost, břišní křeče, průjem, horečka, bolest hlavy a poškození dýchací soustavy	poškození oběhové, trávicí, dýchací, nervové soustavy, narušení metabolismu lipidů	nedostatek i nadbytek zinku může vést ke karcinogenezi	Chasapis et al. 2011
Vanad	poškození očí, kůže, ledvin, dýchacích cest, nervové a trávicí soustavy	negativní vliv na oběhovou a dýchací soustavu, imunitní systém a ledviny	x	Rehder 2018
Wolfram	náhlý nástup záchvatů, ztráta vědomí, podráždění kůže, poškození ledvin a dýchací soustavy	plicní fibróza, dermatitida a poškození nervové soustavy	odpověď organismu na otravu se může výrazně lišit v závislosti na expozičním médiu	Wasel & Freeman 2018
Kobalt	trávicí potíže, poškození sliznice žaludku a mozku	změny funkce štítné žlázy, negativní vliv na kardiovaskulární a nervovou soustavu, plicní fibróza a podráždění kůže	směs karbidu wolframu a kobaltu je pravděpodobný karcinogen pro člověka	Leyssens et al. 2017
Nikl	poškození ledvin, podráždění kůže, přítomnost krve v moči, nevolnost a zvracení	poškození jater, ledvin, nervové soustavy a dýchacích cest	teratogenní a karcinogenní účinky	Genchi et al. 2020

3.5 Nejčastější analytické metody pro stanovení rizikových prvků

Tyto metody lze využít k monitoringu znečišťujících látek, což zajišťuje možnost regulace do přípustných hodnot a indikaci nebezpečných situací. Dále napomáhají k lokalizaci kontaminace, zjištění rozsahu znečištění a rozlišení kontaminantů (Draghici et al. 2011; Davidson 2013).

3.5.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je jednou z velmi často využívaných metod pro kvantitativní stanovení rizikových prvků v prostředí. Metoda je spolehlivá, ve srovnání s jinými metodami prvkové analýzy relativně jednoduchá a náklady spojené s jejím provedením nejsou příliš vysoké (Sarkar 2002).

Principem AAS je absorpce záření o specifických vlnových délkách (emitovaného daným prvkem) volnými atomy měřeného prvku (atomy v základním stavu). AAS je založena na Kirchhoffově zákoně, který říká, že volné atomy mohou pohltit pouze záření, které dokážou samy vyžářit. Změna intenzity toku záření je úměrná koncentraci prvku ve vzorku, přičemž neabsorbované záření je zaznamenáno jako absorbance. Jednotlivá měření lze provádět pro zjištění jednoho vybraného prvku, kdy využíváme jako zdroj záření stejný prvek, který chceme stanovit. Měření probíhá v oblasti vlnových délek ultrafialového záření (UV) nebo viditelného světla (VIS), proto je vhodné pro měření kovů a polokovů, které jsou schopny záření v této oblasti pohltit (Welz & Sperling 2008).

Instrumentace pro AAS se skládá ze zdroje záření, dále z absorpčního prostředí, monochromátoru a detektoru. Jako zdroj záření je nejčastěji využívána výbojka s dutou katodou. Skleněná výbojka je vyplněna inertním plynem, obsahuje dutou katodu vyrobenou z analyzovaného prvku a anodu z prvku jiného (kov). Elektrickým výbojem dochází k uvolňování a excitaci atomů katody. Při návratu z excitovaného do základního stavu atomy emitují záření, jehož energie odpovídá energii uvolněné při tomto přechodu. Jako další zdroj záření lze využít bezelektrodové výbojky. Tyto výbojky obsahují těžké sloučeniny analyzovaného prvku a do excitovaného stavu jsou převedeny pomocí vysokofrekvenčního elektrického zdroje. Záření je ze zdroje vedeno do absorpčního prostředí, kde se vyskytují volné atomy analyzovaného prvku, které část záření absorbují, čímž dojde k jeho zeslabení. Záření pokračuje na monochromátor, což je optické zařízení, které slouží k vymezení zvolené vlnové délky analyzovaného prvku ze spektra a dále na detektor, kde dochází k měření intenzity záření před a po atomizaci vzorku. Z rozdílu těchto záření je určena absorbance (Schlemmer 2019).

Absorpční prostředí vzniká při převedení vzorku (většinou roztok) do atomárního stavu. K tomu může být využíván plamen, jako v případě plamenové AAS (FAAS), grafitové kyvety u elektrotermické AAS (ETAAS), hydridový způsob rozkladu u AAS s hydridovou technikou (HGAAS) nebo studené páry rtuti v případě AAS s technikou studených par (CVAAS). Při využití plamene dosahujeme nižší citlivosti metody kvůli nízkému přechodu vzorku do atomárního stavu a vzniku spalin, které prostředí ředí a mohou reagovat s volnými atomy. Jako plyny pro spalování se využívá kombinace acetylenu a vzduchu nebo acetylenu a oxidu dusného. Použitím grafitových kyvet se zvyšuje citlivost metody, ale zvyšují se i chyby měření (problémy obdobné jako u FAAS). Výhodou metody ETAAS je značná citlivost měření, daná vyšší atomizací vzorku a zakoncentrováním atomů v prostoru kyvety. Odpařování a atomizace vzorku je dosaženo ohřevem za využití elektrického proudu. Grafit je nutné udržovat v inertním prostředí, aby nedošlo k jeho spálení. Metodu HGAAS lze aplikovat pouze pro prvky tvořící kovalentní plynné hydridy (Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Bi a Pb). Analyt je redukován na hydrid pomocí tetrahydridoboritanu sodného (NaBH_4). Hydridy jsou dávkovány do plamene za vzniku volných atomů. Metoda má výhodu vysoké citlivosti, ale je využitelná jen pro omezené spektrum prvků. Metoda CVAAS probíhá na podobném principu jako HGAAS, není však nutné zvyšovat teplotu pro atomizaci vzorku. Metoda je využívána pro stanovení rtuti. K převedení rtuti do elementárního stavu se využívá NaBH_4 nebo chlorid cínatý (SnCl_2). Páry rtuti jsou pak využity pro měření absorpce. Detekční limit pro FAAS je $<10 \mu\text{g/L}$. Ostatní metody jsou citlivější až o 3 řády (Schlemmer 2019).

3.5.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

ICP-MS je analytická metoda, která kombinuje hmotnostní spektrometrii (MS) s indukčně vázaným plazmatem (ICP) a jejím použitím je možné detekovat i velmi nízké koncentrace prvků. Principem této techniky je převedení atomů či molekul vzorku na ionty, které jsou detegovány. Intenzita signálu jednotlivých iontů odpovídá koncentraci prvku (a jeho izotopů) v analyzovaném vzorku. Indukčně vázané argonové plazma (ICP) slouží jako zdroj ionizace vzorku. ICP vzniká v proudu argonu pomocí jiskrového výboje a je udržováno přívodem vysokofrekvenční energie z indukční cívky. Teplota plazmatu se standardně pohybuje okolo 5500 K (může dosáhnout až 10000 K), kdy dochází k atomizaci až 90 % atomů. Vlastní hmotnostní spektrometr, kde jsou jednotlivé ionty detegovány, je tvořen iontovou optikou, analyzátozem a detektorem. Iontová optika slouží k rozostření a zaostření proudu iontů, aby nebyla zasažena destička chránící detektor před dopadem fotonů a ke vhodnému urychlení do analyzátoru. Hmotnostní analyzátor rozděluje ionty dle poměru hmotnosti a náboje a umožňuje pohyb iontů směrem k detektoru. Na detektoru dochází k vyhodnocení intenzit signálů separovaných iontů. Metodu lze citlivostí přirovnat k ETAAS a lze ji aplikovat při stanovení všech kovů a některých dalších prvků, například Br, I, S a P. Nevýhodou metody je cena laboratorního vybavení, potřeba rozsáhlých odborných znalostí operátorů a nutnost naředit vzorek k omezení vlivu nespektroskopických interferencí způsobených doprovodnými ionty solí ve vzorku, jež mohou změnit intenzitu signálu iontů (Mihaljevič et al. 2004; Beauchemin 2017).

3.5.3 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Principem atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) je atomizace (částečně i ionizace) a převedení atomů (iontů) vzorku do vyšších energetických stavů. Toho je dosaženo podobně jako u předchozí metody pomocí ICP. Atomy při návratu do nižších (původních) energetických stavů vyzařují spektrum se specifickými vlnovými délkami, které jsou dané rozdílem energií hladin. Elektrony zodpovědné za emisi jsou lokalizovány ve vnějších vrstvách obalu atomu. Záření s různými vlnovými délkami je pomocí monochromátoru využívajícího optickou mřížku rozloženo na čárové spektrum. Detektor měří intenzitu záření spektra o různých vlnových délkách. Koncentrace analyzovaného prvku je rovna intenzitě záření s vlnovou délkou charakteristickou pro sledovaný prvek. Citlivost metody je srovnatelná s FAAS. ICP-AES umožňuje multielementární analýzu podobně jako metoda předchozí. Nevýhodou metody je cena laboratorního vybavení, potřeba rozsáhlých odborných znalostí operátorů a poměrně vysoký detekční limit (Davidson 2013; Smith & Nordberg 2015; Pramanik & Das 2019).

3.5.4 Neutronová aktivační analýza

Neutronová aktivační analýza (NAA) je velmi senzitivní metoda pro určení koncentrací prvků v širokém rozsahu druhů matric. Principem je přeměna stabilních jader na radioaktivní izotopy a měření vyprodukované radiace při jejich rozpadu. Téměř výhradně je měřeno gama záření. Energie záření a poločas rozpadu jsou hodnoty charakteristické pro každý specifický prvek. Intenzita záření odpovídá koncentraci prvku. Neutrony potřebné k přeměně jader jsou získávány z reaktorů nebo z izotopových neutronových zdrojů. Výhodou metody je, že potřeba úpravy vzorku je nízká (nemusí být žádná). Nevýhodou jsou vyšší náklady a nízká dostupnost prostředků. Prvky s protonovým číslem <11 a některé těžké kovy (například olovo a bismut) nelze touto metodou detegovat. Tyto prvky nevyzařují gamma záření nebo mají příliš krátký poločas rozpadu a ve spektru se neprojeví. Ostatní prvky jsou pomocí této metody měřitelné. Detekční limit NAA je $0,1-10^7$ ng/g v závislosti na měřeném prvku. Těžší prvky s větším jádrem se s vyšší pravděpodobností přeměňují na nestabilní izotopy a tím je dosaženo vyšší citlivosti měření (Greenberg et al. 2011; Davidson 2013; Bode 2017).

3.5.5 Rentgenová fluorescence

Rentgenofluorescenční metody (XRF) využívají rentgenové záření jako primární zdroj pro excitaci. Zdrojem záření jsou většinou rentgenky nebo radioizotopy, které přimějí prvky ve vzorku vyzařovat sekundární rentgenové záření. Prvky ve vzorku jsou rozpoznávány pomocí vlnové délky záření, zatímco koncentrace jsou dány intenzitou záření. XRF umožňuje simultánní analýzu většiny prvků. Výjimkou jsou prvky s protonovým číslem menším než 8, jejichž záření je nesnadno měřitelné (nedosahuje detektoru) kvůli nízkým energetickým hladinám těchto prvků. Detekční limity XRF jsou $10-100$ $\mu\text{g/g}$ pro pevné látky a $0,5-10$ $\mu\text{g/L}$ pro kapalnou látku (Sarkar 2002; Davidson 2013; Shackley 2018).

4 Závěr

Rizikové prvky jsou přijímány živými organismy z kontaminovaného prostředí a při kontinuálním vstupu do jejich těl dochází ke kumulaci těchto prvků. Překročením koncentrace, specifické pro daný prvek a organismus, který prvek přijímá, dochází k toxickému účinku na tento organismus. Mezi rizikové prvky patří prvky esenciální i prvky výhradně toxické, které jsou nebezpečné již ve velmi malých množstvích. Rizikové prvky jsou přirozenou součástí prostředí, avšak antropogenní činností (těžba, zpracování, využití) dochází ke zvyšování jejich koncentrace nad přípustné hodnoty.

Člověk přijímá rizikové prvky nejčastěji skrz kontaminovanou potravu či vodu. Voda je nejvýznamněji znečišťována rizikovými prvky skrz odpadní vody, půdní erozi a atmosférickou depozici (déšť). Původcem kontaminace potravin rostlinného původu je primárně půda. Příjem rizikových prvků rostlinami je ovlivněn vnitřními faktory (druh rostliny, stáří rostliny a další) i faktory prostředí (míra znečištění, přístupnost prvku a jiné). Koncentrace rizikových prvků v tělech živočichů je dána především příjmem potravy bohaté na tyto prvky.

Z literárních zdrojů vyplývá, že halda u Buštěhradu skutečně představuje reálné riziko pro vstup rizikových prvků do organismu rostlin a živočichů. Nadlimitní koncentrace rizikových prvků na haldě je důsledkem její minulosti, protože sloužila jako úložiště průmyslového odpadu i jiného toxického materiálu. Největší riziko představují prvky jako olovo, kadmium a rtuť, jednak z důvodu, že toxické účinky těchto prvků na (lidský) organismus se mohou projevit již při velmi malých dávkách, ale také proto, že vzhledem k jejich širokému průmyslovému využití v minulosti (dnes vlivem vysoké toxicity omezeno) lze usoudit, že by jejich koncentrace na haldě mohla být zvýšená. V současné době je halda porostlá vegetací a přístupná veřejnosti, což představuje nebezpečí pro návštěvníky i živočichy žijící na haldě, neboť mohou kontaminované rostliny pozřít. Okolní zemědělsky využívaná půda je ohrožena smyvem rizikových prvků z haldy, a proto může být zdrojem kontaminovaných produktů. Na přilehlé zemědělské půdě je nutné provést měření obsahu rizikových prvků k potvrzení hypotézy o přechodu prvků z haldy do této půdy. Celé území haldy by bylo vhodné oplotit a snížit koncentraci rizikových prvků v půdě za pomoci fytoimediačních technik.

5 Seznam literatury

- Appenroth K-J. 2010. Soil Heavy Metals. *Crossroads* **19**:1–18. Available from <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-02436-8>.
- Babička L. 2017. Toxicky významné látky v potravinách. Potravinářská komora České republiky, Česká technologická platforma pro potraviny, Praha.
- Barceloux DG, Barceloux D. 1999. Copper. *Journal of toxicology: Clinical Toxicology* **37**:217–230.
- Baruthio F. 1992. Toxic effects of chromium and its compounds. *Biological Trace Element Research* **32**:145–153.
- Beauchemin D. 2017. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Methods. Pages 236–245 in Lindon JC, Tranter GE, Koppenaal DW, editors. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3rd edition. Elsevier. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11222-3>.
- Bencko V, Cikrt M, Lener J. 1995. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Grada, Praha.
- Bernard A. 2008. Cadmium & its adverse effects on human health. *Indian Journal of Medical Research* **128**:557–564.
- Bode P. 2017. Neutron activation analysis (NAA). Pages 209–219 in Kardjilov N, Festa G, editors. *Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage*. Springer. Available from https://doi.org/10.1007/978-3-319-33163-8_10.
- Bolt AM, Mann KK. 2016. Tungsten: an Emerging Toxicant, Alone or in Combination. *Current environmental health reports* **3**:405–415.
- Boyle RW, Jonasson IR. 1984. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* **20**:223–302.
- Buxton S, Garman E, Heim KE, Lyons-Darden T, Schlekat CE, Taylor MD, Oller AR. 2019. Concise Review of Nickel Human Health Toxicology and Ecotoxicology. *Inorganics* **7**:1–38.
- Carocci A, Catalano A, Lauria G, Sinicropi MS, Genchi G. 2016. Lead toxicity, antioxidant defense and environment. Pages 45–67 *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer.
- Cempel M, Nikel G. 2006. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies* **15**:375–382.
- Cílek V. 2002. Industriální příroda–problémy péče a ochrany: Případový problém: buštěhradská halda. *Ochrana přírody* **57**:313–316
- Clemens S. 2006. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie* **88**:1707–1719.

- Clifton JC. 2007. Mercury exposure and public health. *Pediatric Clinics of North America* **54**:237-269.
- Costa M, Klein CB. 2006. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Critical Reviews in Toxicology* **36**:155–163.
- ČR. Vyhláška 153/2016 ze dne 9. května 2016, o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. 2016. část 3. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153#cast>
- Datta S, Vero SE, Hettiarachchi GM, Johannesson K. 2017. Tungsten Contamination of Soils and Sediments: Current State of Science. *Current Pollution Reports* **3**:55–64.
- Davidson CM. 2013. Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. Pages 97–140 in Alloway, Brian J, editors. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Springer, New York.
- De Voogt P, Hattum B Van, Feenstra JF, Peereboom JWC. 1980. Exposure and Health Effects of Cadmium. *Toxicological & Environmental Chemistry* **3**:89–109.
- Deshpande J, Joshi M, Giri P. 2013. Zinc: The trace element of major importance in human nutrition and health. *International Journal of Medical Science and Public Health* **2**:1-6.
- Draghici C, Jelescu C, Dima C, Coman G, Chirila E. 2011. Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples. Pages 145–158 in Simeonov LI, Kochubovski MV, and Simeonova BG, editors. *Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development*. Springer, Netherlands, Dordrecht.
- Duda-Chodak A, Blaszczyk U. 2008. The impact of nickel on human health. *Journal of Elementology* **13**:685–693.
- Duffus JH. 2002. “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* **74**:793–807.
- Duruibe JO, Ogwuegbu MOC, Ekwurugwu JN. 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* **2**:112–118.
- Edelstein M, Ben-Hur M. 2018. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae* **234**:431–444. Elsevier. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>.
- Fišer J, Nováková M, Macek T. 2014. Mechanismy snižující toxicitu rizikových prvků u rostlin. *Chemicke Listy* **108**:566–571.
- Flemming CA, Trevors JT. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, Air, and Soil Pollution* **44**:143–158.
- Gall JE, Boyd RS, Rajakaruna N. 2015. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* **187**:1-21.

- Genchi G, Carocci A, Lauria G, Sinicropi MS, Catalano A. 2020. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **17**:1-21.
- Godt J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A, Groneberg DA. 2006. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* **1**:1–6.
- Greenberg RR, Bode P, De Nadai Fernandes EA. 2011. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **66**:193–241. Elsevier B.V. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>.
- Greger M. 1999. Metal Availability and Bioconcentration in Plants. Pages 1-27 in Prasad MNV, Hagemeyer J, editors. *Heavy Metal Stress in Plants*. Springer, Berlin, Heidelberg. Available from http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-07745-0_1.
- Guertin J, Avakian CP, Jacobs JA. 2016. *Chromium (VI) handbook*. CRC press. Available from <https://books.google.cz/books?id=DVdCqL9NbOcC>.
- Gummow B. 2011. Vanadium: Environmental Pollution and Health Effects. Pages 319-326 in Nriagu JO, editor. *Encyclopedia of Environmental Health*, 2nd edition. Elsevier. Available at <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444639516006616>.
- Hawkes SJ. 1997. What Is a “Heavy Metal”? *Journal of Chemical Education* **74**:1374. Available from <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed074p1374>.
- Hojsak I et al. 2015. Arsenic in rice: A cause for concern. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition* **60**:142–145.
- Holbrook NM, Zwieniecki MA. 2011. *Vascular Transport in Plants*. Elsevier. Available from https://books.google.cz/books?id=nAW5uIi_tQgC.
- Chandra R, Dubey NK, Kumar V. 2017. *Phytoremediation of Environmental Pollutants*. CRC Press. Available from <https://books.google.cz/books?id=owZDDwAAQBAJ>.
- Chasapis CT, Spiliopoulou CA, Loutsidou AC, Stefanidou ME. 2012. Zinc and human health: An update. *Archives of Toxicology* **86**:521–534.
- Chibuike GU, Obiora SC. 2014. Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods. *Applied and Environmental Soil Science* **2014**:1-13.
- Jaishankar M, Tseten T, Anbalagan N, Mathew BB, Beeregowda KN. 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology* **7**:60–72.
- Järup L, Berglund M, Elinder CG, Nordberg G, Vanter M. 1998. Health effects of cadmium exposure – a review of the literature and a risk estimate. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* **24**:1–51.
- Kafka Z, Punčochářová J. 2002. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemicke Listy* **96**:611–617.

- Kazantzis G. 2002. Mercury exposure and early effects: an overview. *Medicina del Lavoro* **93**:139–147.
- Klímová M. 2018. Obsah vybraných toxických prvků ve vzorcích odebraných z haldy u Buštěhradu. Diplomová práce. Praha.
- Krejpcio Z. 2001. Essentiality of chromium for human nutrition and health. *Polish Journal of Environmental Studies* **10**:399–404.
- Krewski D, Yokel RA, Nieboer E, Borchelt D, Cohen J, Harry J, Kacew S, Lindsay J, Mahfouz AM, Rondeau V. 2007. Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. Pages 1-269 in Kacew S, editor. *Journal of Toxicology and Environmental Health – Part B: Critical Reviews*. Taylor & Francis. Available from <https://doi.org/10.1080/10937400701597766>.
- Kukal Z, Reichmann F. 2000. Horninové prostředí České republiky: jeho stav a ochrana. Český geologický ústav, Praha.
- Lauwerys R, Lison D. 1994. Health risks associated with cobalt exposure – an overview. *Science of the Total Environment, The* **150**:1–6.
- Leysens L, Vinck B, Van Der Straeten C, Wuyts F, Maes L. 2017. Cobalt toxicity in humans— A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology* **387**:43–56.
- Lison D. 2015. Chapter 34 - Cobalt. Pages 743–763 in Nordberg GF, Bruce A, Nordberg F, Nordberg M, editors. Academic Press, San Diego. Available from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444594532000342>.
- Manara A. 2012. Plant Responses to Heavy Metal Toxicity. Pages 27-54 in Furuni A, editor. *Plants and Heavy Metals*. Springer, Netherlands, Dordrecht. Available from <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-4441-7>.
- Mihaljevič M, Strnad L, Šebek O. 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemicke Listy* **98**:123–130.
- Morgan JN. 1999. Effects of processing on heavy metal content of foods. *Advances in Experimental Medicine and Biology* **459**:195-211.
- Nerín C, Aznar M, Carrizo D. 2016. Food contamination during food process. *Trends in Food Science and Technology* **48**:63–68.
- Nriagu JO. 2011. Zinc Toxicity in Humans. Pages 801-807 in Nriagu JO, editor. *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier. Available from <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444522726006759>.
- Park JD, Zheng W. 2012. Human exposure and health effects of inorganic and elemental mercury. *Journal of Preventive Medicine and Public Health* **45**:344–352.
- Paustenbach DJ, Tvermoes BE, Unice KM, Finley BL, Kerger BD. 2013. A review of the health hazards posed by cobalt. *Critical Reviews in Toxicology* **43**:316–362.

- Peralta-Videa JR, Lopez ML, Narayan M, Saupe G, Gardea-Torresdey J. 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *International Journal of Biochemistry and Cell Biology* **41**:1665–1677.
- Plum LM, Rink L, Hajo H. 2010. The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **7**:1342–1365.
- Porter FC. 1991. *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. CRC Press. Available from <https://books.google.cz/books?id=BEHKq19MjAgC>.
- Pramanik S, Das P. 2019. *Metal-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites*. Page *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*. Elsevier. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814615-6.00003-5>.
- Rai PK, Lee SS, Zhang M, Tsang YF, Kim KH. 2019. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. *Environment International* **125**:365–385. Elsevier. Available from <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067>.
- REAL ECO TECHNIK, spol. s r.o. 2019. Skládka S-IO „Halda Buštěhrad“. Available from <https://www.skladka-bustehrad.cz/inpage/skladka-halda-bustehrad-skladkovani-inertniho-odpadu/> (accessed February 2019)
- Rehder D. 2016. Perspectives for vanadium in health issues. *Future medicinal chemistry* **8**:325–338.
- Rice KM, Walker EM, Wu M, Gillette C, Blough ER. 2014. Environmental mercury and its toxic effects. *Journal of Preventive Medicine and Public Health* **47**:74–83.
- Sáňka M, Materna J. 2004. Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR. *Planeta* **11**:1–84.
- Sarkar B. 2002. *Heavy Metals In The Environment*. Taylor & Francis. Available from <https://books.google.cz/books?id=OJboWGzbq1EC>.
- Scandalios JG. 1993. Oxygen stress and superoxide dismutases. *Plant Physiology* **101**:7–12.
- Shackley MS. 2018. *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)*, University of California, Berkeley, USA.
- Schlemmer G, Balcaen L, Todolí JL, Hinds MW. 2019. Atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence spectrometry. Pages 14–133 in Schlemmer G, Balcaen L, Todolí JL, Hind MW, editors. *Elemental Analysis*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, Boston.
- Smith DR, Nordberg M. 2015. General chemistry, sampling, analytical methods, and speciation. Pages 15–44 in Nordberg G, Fowler B, Nordberg M, editors. *Handbook on the Toxicology of Metals*, 4th edition. Elsevier. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00002-0>.
- Srinivasan S, Avadhani NG. 2012. Cytochrome c oxidase dysfunction in oxidative stress. *Free Radical Biology and Medicine* **53**:1252–1263.

- Stephan CH, Courchesne F, Hendershot WH, McGrath SP, Chaudri AM, Sappin-Didier V, Sauvé S. 2008. Speciation of zinc in contaminated soils. *Environmental Pollution* **155**:208–216.
- Stern BR. 2010. Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: Overview, update and regulatory considerations. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues* **73**:114–127.
- Sundar S, Chakravarty J. 2010. Antimony toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **7**:4267–4277.
- Szákóvá J, Tlustoš P. 2017. Mezidruhové rozdíly v příjmu rizikových prvků rostlinami. Page 14 in Kunzová E, Menšík L, Vach M, editors. *Živiny a rizikové prvky v půdě*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.
- Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* **101**: 133–164.
- Tisserand R, Young R. 2014. Toxicity. Pages 23-38 in Tisserand R, Young R, editors. *Essential oil safety*, 2nd edition. Elsevier. Available from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780443062414000035>.
- Tlustoš P, Szákóvá J, Šichorová K, Pavlíková D, & Balík J. 2006. Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. Vědecký výbor fytosanitární a životního prostředí, Praha.
- Trebichavský J, Havrdová D, Blohberger M. 1998. *Toxické kovy*. NSO, Kutná Hora-Sedlec.
- Venkataraman BV, Sudha S. 2005. Vanadium toxicity. *Asian J Exp Sci* **19**:127–134.
- Vojteková V, Poperníková Z, Abusenaina AMM. 2014. Antimón v rôznych zložkách životného prostredia. *Chemicke Listy* **108**:135–140.
- Wani AL, Ara A, Usmani JA. 2015. Lead toxicity: A review. *Interdisciplinary Toxicology* **8**:55–64.
- Wardlaw I. 2012. *Transport and Transfer Process in Plants*. Elsevier. Available from https://books.google.cz/books?id=z-GZ_7ho6zgC.
- Wasel O, Freeman JL. 2018. Comparative Assessment of Tungsten Toxicity in the Absence or Presence of Other Metals. *Toxics* **6**:1-16.
- Wei S, Zhou Q, Wang X. 2005. Identification of weed plants excluding the uptake of heavy metals. *Environment International* **31**:829–834.
- Welz B, Sperling M. 2008. *Atomic absorption spectrometry*. John Wiley & Sons, New York.
- Zhang W et al. 2016. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **61**:108–122.
- Zoroddu MA, Medici S, Peana M, Nurchi VM, Lachowicz JI, Laulicht-Glicke F, Costa M. 2018. Tungsten or Wolfram: Friend or Foe?. *Current Medicinal Chemistry* **25**:65–7.