

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

**FAKULTA AGROBIOLOGIE, POTRAVINOVÝCH A
PŘÍRODNÍCH ZDROJŮ**

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Biologická dostupnost rizikových prvků v půdě a
rostlinách v kontaminované oblasti**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Ing. Dagmar Zádřapová

Vedoucí práce: prof. Ing. Jiřina Száková, CSc.

2019

PROHLÁŠENÍ AUTORA

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením prof. Ing. Jiřiny Szákové, CSc. a uvedla jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala. Zároveň prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Praze dne

VYJÁDŘENÍ K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Z výzkumu uváděného v této diplomové práci byl napsán článek, který byl přijat do časopisu *Journal of Environmental Science and Health* a aktuálně (k datu 3. 4. 2019) prochází recenzním řízením. Potvrzení o přijetí článku se nachází v přílohách (Příloha 2).

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí své diplomové práce prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc. za metodické vedení, mnoho cenných rad a čas, který mi po celou dobu tvorby práce věnovala. Velké poděkování patří také Ing. Janě Najmanové za pomoc s laboratorní částí práce, za ochotu a trpělivost. Poděkování patří samozřejmě také České zemědělské univerzitě v Praze a Fakultě agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů za umožnění dosažení vzdělání v oboru, který jsem si zvolila. Závěrem bych ráda poděkovala svým rodičům za jejich podporu během celého studia.

ABSTRAKT A KLÍČOVÁ SLOVA

V této studii bylo hodnoceno potenciální environmentální riziko vybraných prvků pro rostliny a živočichy v oblasti zasažené povrchovou těžbou uhlí a spalováním uhlí. Ke stanovení biodostupných podílů rizikových prvků v kontaminované půdě byla použita řada laboratorních testů biodostupnosti. 30 půdních vzorků bylo odebráno v okolí místa těžby uhlí v Sokolovské uhelné pánvi. Pro odhad biodostupnosti rizikových prvků v trávící soustavě byla použita metoda PBET, z dostupných metod pro určení biodostupnosti epitelem dýchací soustavy byly zvoleny Gambliův a Hatchův roztok. Potenciálně dostupné podíly prvků pro rostliny byly zjištěny 0.11 mol/L roztokem kyseliny octové a na základě těchto analýz byl stanoven pro jednotlivé půdy Risk Assessment Code (RAC), parametr sloužící k odhadu rizika obsahu daného prvku v půdě pro ostatní složky životního prostředí.

Výsledky ukázaly zvýšené pseudocelkové obsahy As, Be, Cd, Cu, Pb, V a Zn v půdách. Z těchto prvků pouze Cd s vysokou hodnotou RAC (47 %) vykazovalo značnou biodostupnost pro rostliny. Simulované trávící a dýchací tekutiny rovněž ukázaly nejvyšší biodostupnost Cd, ale také značné biodostupné podíly As a Be, prvků spojených s těžbou a zpracováním uhlí. Zatímco Cd vykazovalo schéma potenciálního transportu půda-rostlina-zvíře, v případě As a Be musí být uvažována přímá cesta půda-zvíře. Pro lepší pochopení mechanismu biodostupnosti ve specifických podmínkách by měl být uvolněný podíl prvku vztažen k fyzikálněchemickým parametrům konkrétní půdy.

Klíčová slova: rizikové prvky, půda, těžba uhlí, biologická dostupnost

ABSTRACT AND KEYWORDS

In this study, the potential environmental hazard of risk elements in the area affected by the opencast coal mine and/or coal combustion for plants and animals was assessed by using suite of the laboratory bioaccessibility tests. As the sampling area, the vicinity of the largest coal mine spoil in the Sokolov coal basin (Czech Republic) was chosen, and 30 composite soil samples was collected. For an estimation of the oral bioaccessibility of the risk elements in soils, the Physiologically Based Extraction Tests (PBET) was applied. Among the available methods estimating the pulmonar bioaccessibility of elements, the Gamble's and Hatch's tests were chosen. Potential plant-accessible proportions of elements were estimated by using the 0.11 mol/L solution of acetic acid, where Risk Assessment Code (RAC) considering the ability of metals to be released and subsequently enter into the other parts of the environment was calculated.

The results showed elevated pseudototal contents of As, Be, Cd, Cu, Pb, V and Zn. Among these elements, only Cd showed substantial bioaccessibility for plants, as documented by high Risk Assessment Code (RAC) reaching up to 47%, and the highest plant-availability. The simulated gastrointestinal and pulmonary fluids showed the highest bioaccessibility of Cd as well, but also substantial bioaccessible pools of As and Be, the elements connected with the coal mining and processing. Therefore, Cd pattern demonstrated potential soil-plant-animal transport, whereas direct soil-animal pathway can be considered for Cd, As, and Be. For better understanding of the risk element bioaccessibility in the specific conditions, the released element pools should be related to the particular soil physicochemical parameters.

Keywords: risk elements, soil, coal mining, bioavailability

OBSAH

1. ÚVOD	2
2. CÍLE PRÁCE A VĚDECKÁ HYPOTÉZA	3
3. LITERÁRNÍ REŠERŠE	4
3.1. Charakteristika zájmové oblasti	4
3.1.1. Sokolovsko.....	4
3.1.2. Těžební a průmyslová činnost	4
3.2. Uhlí.....	5
3.2.1. Těžba uhlí	6
3.2.2. Hnědé uhlí	6
3.3. Kontaminace půdy a ovzduší rizikovými prvky.....	7
3.3.1. Možnosti remediacce	8
3.4. Legislativní úprava	9
3.5. Biodostupnost	11
3.6. <i>In vivo</i> a <i>in vitro</i> metody stanovení biodostupnosti	12
3.6.1. <i>In vivo</i> metody	12
3.6.2. <i>In vitro</i> metody	12
3.7. Risk Assessment Code (RAC).....	13
3.8. Zdravotní rizika.....	14
3.8.1. Trávicí soustava	14
3.8.2. Dýchací soustava.....	15
3.9. Rizikové prvky.....	16
3.9.1. Arzen	16
3.9.2. Beryllium	17
3.9.3. Kadmium	18
3.9.4. Vanad	19
3.9.5. Zinek.....	20

4. MATERIÁL A METODIKA	22
4.1. Půdní vzorky	22
4.2. Analytické metody	23
4.2.1. Kyselina octová	23
4.2.2. PBET	23
4.2.3. Gamblův a Hatchův test	24
4.2.4. Stanovení obsahu prvků v půdních extraktantech	25
4.3. Zpracování dat	25
5. VÝSLEDKY	26
5.1. Půdní pH	26
5.2. Obsah rizikových prvků v půdě	26
5.3. Mobilita rizikových prvků v půdě	27
5.4. Biodostupnost prvků simulovanou plicní tekutinou	28
5.5. Biodostupnost prvků simulovanou trávicí tekutinou	29
6. DISKUZE	31
7. ZÁVĚR	36
8. SEZNAM LITERATURY	37
9. SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A PŘÍLOH	45
10. PŘÍLOHY	46

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ANOVA	Analýza rozptylu <i>(Analysis of variance)</i>
BAL	Bronchoalveolární laváž
BAT	Bronchoalveolární tekutina
CBD	Chronická berylióza
ČOV	Čistírna odpadních vod
CHKO	Chráněná krajinná oblast
ICP – MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem <i>(Inductively coupled plasma mass spectrometry)</i>
ICP – OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem <i>(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)</i>
PBET	Physiologically Based Extraction Test
PM	Pevné částice <i>(Particulate Matter)</i>
RAC	Risk Assessment Code
SHIME	Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystem

1. ÚVOD

Půda je velmi důležitou složkou životního prostředí, ovlivňuje stanovištní podmínky, charakter vegetace i hydrické poměry v krajině. Od nepaměti je podmínkou přežití lidské společnosti, je zdrojem potravy, produkce dřeva apod. Půda ovlivňuje vlastnosti atmosféry, hydrosféry i biosféry, a má tak nepřímo vliv také na lidské zdraví. Významný vliv na zdraví má však půda i přímým působením, neboť každý člověk je během svého života vystaven přímému požití půdních částic, inhalaci i dermálnímu kontaktu s půdou (ABRAHAMS 2002).

Složení půdy ovlivňuje složení v ní rostoucích plodin a obsah prvků v těchto plodinách. Zvýšené koncentrace prvků v půdě mohou být způsobeny řadou přírodních procesů jako je zvětrávání hornin, přítomnost ložisek minerálních rud, sopečná činnost a další. Výrazně více se však na znečištění životního prostředí v současnosti podílí antropogenní aktivity, jejichž vliv roste se zvyšující se úrovní industrializace. Aktivity jako je těžba a zpracování nerostných surovin, doprava, zemědělství či růst lidských sídel jsou zdrojem mnoha rizikových prvků, které se dostávají do životního prostředí, resp. do půdy. Všechny tyto aktivity přispívají k navyšování koncentrací prvků vstupujících z půdy dále do potravního řetězce (LUO ET AL. 2011).

Kontaminace půd rizikovými prvky je závažným problémem zejména v oblastech zatížených těžbou uhlí. Právě těžba a zpracování uhlí patří k nejvýznamnějším zdrojům rizikových prvků jako je As, Be, Cd, Ni, Pb či Zn do životního prostředí. Tyto prvky představují potenciální riziko pro půdní společenstva, rostliny, živočichy a v neposlední řadě i zdraví lidí, neboť rizikové prvky mohou pronikat do potravního řetězce. Znalost vlastností rizikových prvků je důležitá pro správné vyhodnocení jejich působení v prostředí i při plánování remediačních opatření.

Sokolovsko představuje v rámci České republiky významné průmyslové centrum, kde je soustředěna těžba a následné zpracování hnědého uhlí. Právě tato oblast je tedy potenciálně ohrožena negativními vlivy spojenými s těžbou uhlí, jako jsou zvýšené hodnoty rizikových prvků v půdě, a je proto předmětem zájmu studia rizikových prvků.

2. CÍLE PRÁCE A VĚDECKÁ HYPOTÉZA

Kontaminovaná půda může být zdrojem potenciálně rizikových prvků (např. As, Be, Cd, Hg, Zn), pokud jsou zde přítomny ve zvýšených koncentracích. Prostřednictvím pastvy býložravců může docházet ke vstupu těchto prvků do potravních řetězců. V této diplomové práci bude sledován potenciální environmentální dopad rizikových prvků pocházejících především z důlní a hutní činnosti (přičemž nejvýznamnějším zdrojem kontaminace bude těžba a zpracování hnědého uhlí) z pohledu jejich vstupu do potravních řetězců. Reprezentativní vzorky půdy budou odebrány na vybraných místech Severočeského kraje (zejména na Sokolovsku), které jsou ovlivněny těžbou hnědého uhlí.

Pomocí *in vitro* testů bude odhadnuta míra biologické dostupnosti těchto prvků pro živočichy i člověka. Biologicky dostupné podíly prvků budou stanoveny s využitím extrakce metodou PBET, tedy čidly simulujícími složení žaludeční šťávy a trávicích šťáv obsažených ve dvanáctníku. Ve vzorcích půd budou dále stanoveny obsahy prvků extrahovatelné tzv. Hatchovým činidlem, které simuluje složení tekutiny produkované epitelem dolních cest dýchacích. Výsledky budou zpracovány adekvátními statistickými metodami a interpretovány. Diskuzní část se věnuje shrnutí výsledků analýz, porovnání se závěry obdobných studií ve vědecké literatuře, posouzení využití poznatků v praxi a možnostem dalšího výzkumu vycházejícího ze závěrů této diplomové práce.

Hypotéza – antropogenní původ kontaminace půdy rizikovými prvky má za následek vyšší biologickou dostupnost těchto prvků pro živočichy žijící v dané oblasti, včetně člověka.

3. LITERÁRNÍ REŠERŠE

3.1. Charakteristika zájmové oblasti

3.1.1. Sokolovsko

Okres Sokolov se nachází v **severní části západních Čech v Karlovarském kraji**. Na severu sousedí se spolkovou republikou Sasko (SRN), na západě a na jihu s okresem Cheb, na východě s okresem Karlovy Vary. Rozloha regionu činí 754 km², na jeho území zasahuje v severní části masív Krušných hor a na jihu se rozkládá pahorkatina Slavkovský les (ČSÚ 2019).

Vzhledem k členitému terénu je půdní fond na území okresu nesouvislý, významně jsou zastoupeny především louky, pastviny a ostatní nezemědělské půdy. Přirozeně se na Sokolovsku vyskytují hnědé půdy, které jsou většinou velmi kyselé a zemědělství tak nemá v tomto regionu zásadní význam. Hospodaření na půdě je navíc ovlivněno složitostí a členitostí terénu, přítomností velkého podílu výměry přírodních rezervací (např. CHKO Slavkovský les), ochranných pásem zdrojů pitné a minerální vody a také oblastí zasažených v minulosti exhalacemi. Ačkoli z důvodu důlní činnosti docházelo v minulosti k výraznému odlesňování, je dnes území okresu více než z poloviny zalesněno, nejvíce v oblasti Krušných hor a CHKO Slavkovského lesa (HRUŠKA-TVRDÝ ET AL. 2011; ČSÚ 2019).

3.1.2. Těžební a průmyslová činnost

Vzhled okresu v minulosti formovaly a v současnosti stále významně ovlivňují především důlní činnost a průmysl, neboť toto území vždy vynikalo svým přírodním surovinovým bohatstvím. Již od středověku byla využívána hojná ložiska vzácných a užitkových rud (převážně cínových) nacházející se v horských pásmech (SUAS 2008).

Území Sokolovska z velké části leží v **Sokolovské hnědouhelné pánvi**, která je druhým nejvýznamnějším zdrojem hnědého uhlí v České republice. Kromě ložisek hnědého uhlí se zde také nachází zdroje wolframových a měděných rud, jílu, kaolinu, stavebního kamene a šterkopísku. Těžba nerostných surovin má na území sokolovského regionu dlouhou tradici. První zmínky o důlní činnosti pochází z 16. století, kdy docházelo k těžbě železné rudy. První záznamy o těžbě uhlí se datují do poloviny 18. století (SUAS 2008). Právě **těžba hnědého uhlí** a dalších nerostných surovin staví okres Sokolov mezi přední průmyslová centra České republiky. V roce 2016 činil celkový objem těžby v Karlovarském kraji **10.8 mil. t**. Na území Karlovarského kraje je nejvýznamnější těžba hnědého uhlí v Sokolovské uhelné pánvi, v roce 2016 se zde vytěžilo 7.6 mil. t této energetické suroviny. V roce 2016 činila plocha dotčená těžbou v kraji 7 306 ha, což odpovídá 2.2 % rozlohy kraje. Dále zde v tomto roce bylo 1 592 ha rozpracovaných rekultivací a 5 389 ha ukončených rekultivací (MERTL ET AL. 2016).

Z odvětví průmyslu je nejpočetněji zastoupen průmysl paliv, dále je zde rozšířen průmysl strojírenský, chemický, textilní a průmysl skla, keramiky a porcelánu (HRUŠKA-TVRDÝ ET AL. 2011; ČSÚ 2019).

Průmyslová činnost, těžba a následné zpracování hnědého uhlí mají za následek, že **životní prostředí okresu Sokolov je nejhorší v Karlovarském kraji** (ČSÚ 2019). Narušené životní prostředí není ani příliš vhodné k rekreaci. Z toho plyne, že cestovní ruch nemá důležitou roli v oblasti ekonomiky v sokolovském okrese.

3.2. Uhlí

Uhlí je hořlavá **sedimentární hornina** hnědé, hnědočerné či černé barvy. Vytvářelo se v bažinných ekosystémech jezerních pánví, říčních delt nebo nízko položených území (OKD 2012) a je výsledkem **akumulace a následného pomalého tlení zbytků těl pravěkých rostlin**. Většina uhlí vznikala v prvohorách v období karbonu před přibližně 360 miliony let.

Během tvorby uhlí docházelo nejprve k odumření rostlin a jejich uložení pod hladinu bažiny. Zde v prostředí **bez přítomnosti kyslíku** docházelo k biochemickým procesům jako dekompozice činností bakterií, dehydratace, devolatilizace (tj. ztrátě volatilních příměsí jako metan, oxid uhličitý, dusík, hydrogenuhličitany apod.) a zhutnění do podoby různých druhů uhlí v závislosti na environmentálních podmínkách (teplota, tlak, pH). V prostředí úplné anoxie rostlinný materiál podléhal dalším fyzikálním a chemickým změnám zapříčiněných činností anaerobních bakterií. Teplo, tlak a dlouhá časová perioda způsobovaly pomalou přeměnu, kdy hmota zpočátku podobná rašelině klesala do větších hloubek a se zvyšujícím se tlakem a teplotou ztrácela vodu, a naopak podíl uhlíku rostl. Rašelina se tak postupně přeměňovala na lignit, hnědo-černé uhlí, černé uhlí a následně na nejhodnotnější typ uhlí, antracit (ŠLEJKOVEC & KANDUČ 2005). Konečným a nejdokonaleji přeměněným produktem procesu zuhelňování je grafit (tuha) s téměř stoprocentním obsahem uhlíku. Následné další geologické procesy překryly vrstvy biologického původu jinými materiály a vytvořily pozvolné přechody mezi uhelnými slojemi a okolní horninou (OKD 2012).

3.2.1. Těžba uhlí

Uhlí hraje zásadní roli jako energetická surovina, v současnosti pokrývá 38 % světové výroby elektřiny a 71 % světové výroby oceli (WCA 2019). Přibližně 13.5 % světové produkce uhlí tvoří jeho nejméně kvalitní forma lignit (HEAL 2018).

Těžba uhlí probíhá dvěma způsoby – povrchově či podpovrchově. Většina světové těžby uhlí probíhá v **podpovrchových dolech**, které umožňují těžbu z větších hloubek a jsou považovány za méně destruktivní. Environmentální riziko podpovrchové těžby spočívá převážně v nutnosti odtěžení velkého množství zeminy a hornin, které mohou být při kontaktu se vzduchem a vodou potenciálním zdrojem toxických látek. Výrazná environmentální rizika jsou však spjata zejména s **povrchovou těžbou**, kdy dochází k odtěžení svrchní vrstvy zeminy a k těžbě uhlí uloženého blízko k povrchu. Tvorba velkoplošných povrchových dolů představuje výrazný zásah do krajinného rázu. Způsobuje velkoplošné odlesnění, které má za následek půdní erozi a ničení zemědělské půdy. Výstavbou dolu dochází k ničení habitatů i k přímému ohrožení druhů vyskytujících se na lokalitě. Ačkoli je povrchový způsob těžby výrazně destruktivní, je často preferován, protože je méně náročný z hlediska financí i lidských zdrojů a v současnosti stále tvoří přibližně 40 % světových uhelných dolů (DONTALA ET AL. 2015).

3.2.2. Hnědé uhlí

Lignit, často nazývaný jako hnědé uhlí, tvoří přechodné stádium mezi rašelinou a dobře zuhelnatělým černým uhlím. Geologicky je hnědé uhlí mladší než uhlí černé a obsahuje také menší podíl uhlíku (HÜTTINGER & MICHENFELDER 1987). Rozdíly ve struktuře černého uhlí a lignitu jsou patrné na obrázku 1.



Obrázek 1 – porovnání lignitu (vlevo) a černého uhlí (vpravo), převzato z geologie.vbs.cz

Zatímco černé uhlí bývá získáváno podpovrchovou těžbou, **většina lignitu je získávána v povrchových dolech**. Z toho vyplývá, že těžba lignitu je výrazně **levnější** než těžba černého uhlí. Z důvodu relativně vysokého obsahu vody (40-60 %) je přeprava hnědého uhlí na velké vzdálenosti velmi obtížná. Zařízení spalující hnědé uhlí se tak většinou nachází poblíž místa těžby (WANG ET AL. 2016). Vysoký obsah vody v hnědém uhlí má také za následek jeho **menší energetickou hodnotu** na jednotku hmotnosti, a je tedy považováno za **méně kvalitní uhlí**. Energetická hodnota (výhřevnost) černého uhlí se nachází mezi 16.5-32.5 MJ/kg, u hnědého uhlí je to **méně než 16.5 MJ/kg**. Z této vlastnosti lignitu vyplývá, že k získání stejného množství energie je třeba spálit větší množství lignitu než černého uhlí. Příklad z Turecka uvádí, že k získání stejného množství energie je v porovnání s černým uhlím zapotřebí 3.4 násobné množství lignitu (HEAL 2018).

Spalováním obou typů uhlí vznikají emise pevných částic (PM), SO₂, NO_x, rizikových prvků a dalších polutantů. Spalování uhlí pro výrobu elektrické energie také patří k nejvýznamnějším průmyslovým zdrojům emisí CO₂ přispívajících ke změnám klimatu. Ačkoli skladba polutantů závisí na typu a složení uhlí a také na technologickém vybavení elektrárny, obecně má **lignit větší obsah síry a obsah popela** a jeho spalováním dochází k tvorbě více emisí na MW vyrobené energie (HEAL 2018).

Se stále významnou spotřebou uhlí se i méně kvalitní uhlí jako je lignit stalo významnou energetickou komoditou z důvodu **svých velkých zásob a nízké ceny** (MO ET AL. 2019). V celosvětovém měřítku je největším producentem Německo, které v roce 2016 tvořilo 17.3 % světové produkce, následované Čínou (14.1 %) a Ruskem (7.4 %). **Česká republika zaujímá desáté místo z celosvětového měřítka a čtvrté místo v Evropě**, produkce představovala v roce 2016 38.6 Mt, což činí 3.9 % světové produkce. V roce 2010 produkce činila 43.9 Mt a meziročně tedy poklesla (HEAL 2018).

3.3. Kontaminace půdy a ovzduší rizikovými prvky

Dobývání nerostných surovin, stejně jako další antropogenní aktivity, má výrazný negativní vliv na životní prostředí (BOROK ET AL. 2013), přičemž právě **těžba a zpracování těžebních produktů je jedním z nejvýznamnějších zdrojů kontaminace životního prostředí rizikovými prvky**. Nejvíce bývají zasaženy půdy v okolí místa těžby či zpracování a nejčastěji se kovy do půd dostávají prostřednictvím odpadních vod či plynů vznikajících ve velkém množství během těžby (BHUIYAN ET AL. 2010; BOUSSEN ET AL. 2010; SONG ET AL. 2018).

Těžba uhlí je spjatá s **okyselováním půdy** v okolí místa těžby a výskytem **zvýšených koncentrací rizikových prvků** (MADEJÓN ET AL. 2002). Mimo jiné je to důsledek odtoku vody z místa těžby, neboť tato odpadní voda často obsahuje zvýšené množství kyselinotvorných kovových sulfidů (např. pyrit, FeS₂).

Tyto sulfidy oxidují za přítomnosti atmosférického kyslíku a vytváří velmi kyselé pH s mnoha rozpuštěnými sírany (SO_4^{2-}), železem a rizikovými prvky (BHUIYAN ET AL. 2010; LI ET AL. 2017). Nízké pH této vody může způsobit následné rozpouštění dalších hornin v okolí těžby a další uvolňování rizikových prvků do půdy či vody (TABAKSBLAT 2002). Znečištění životního prostředí rizikovými prvky je **celosvětovým problémem**, protože dojde-li k jejich uložení do půdy a k jejich zabudování do půdních struktur, mohou zde zůstat velmi dlouhou dobu (DAI ET AL. 2004a). Většina těchto převážně kovových prvků má ve zvýšených koncentracích toxické účinky na organismy (MACFARLANE & BURCHETT 2000; WONG 2003). Kontaminace rizikovými prvky může výrazně narušit aktivitu půdní fauny a vést tak ke **kvantitativním a kvalitativním změnám půdních ekosystémů**. Zároveň představuje riziko pro potravní řetězec z důvodu přenosu rizikových prvků na predátory půdní fauny a k procesu **biomagnifikace**¹ (DAI ET AL. 2004b).

Negativní vliv se ale neprojevuje jen v blízkosti místa těžby či zpracování. Z důvodu **dálkového přenosu** polutantů se jejich negativní účinek může projevit ve velkých vzdálenostech od místa vzniku. Právě transport rizikových prvků vzdušnými imisemi na půdy a vegetaci je v industrializovaných regionech závažný a velmi dobře popsán environmentální problém (BEYER ET AL. 2009; BRADHAM ET AL. 2014).

3.3.1. Možnosti remediace

Mezi běžné metody remediace půdy kontaminované rizikovými prvky patří odtěžení půdy a nahrazení nekontaminovanou půdou, či **překrytí kontaminované půdy nepropustnou vrstvou**, která zmírňuje expozici polutantů do okolí. Řada z těchto metod je však poměrně finančně náročná a ne vždy příliš efektivní (BROWN ET AL. 2005). Další z metod je **promývání půdy**, které může probíhat *in situ* i *ex situ*. *In situ* metody spočívají ve vpravení extrakčního činidla do půdy přímo v kontaminované oblasti a převedení kontaminantu do kapalné fáze prostřednictvím desorpce a solubilizace. Tato varianta je levnější oproti *ex situ* variantě, kdy je zapotřebí kontaminovanou půdu nejprve odtěžit a ke smísení s extrakčním činidlem dochází v oddělených nádobách (DI PALMA ET AL. 2005).

Pozornost se tak čím dál více obrací k vývoji **alternativních remedičních metod**, které pracují na principu ponechání kontaminantů v půdě a omezování jejich biodostupnosti pomocí přísad určitého činidla do půdy (BASTA ET AL. 2001). Mobilita zvyšuje riziko spojené s obsahem prvků v půdě, proto hlavním cílem **imobilizace (stabilizace)** prvků je omezení jejich mobility a biodostupnosti. Tímto přístupem nedojde k poklesu celkové koncentrace prvku v půdě, ale snížením jeho mobility je výrazně sníženo jeho environmentální riziko. Tato strategie je vhodná v případech, kdy jsou jiné možnosti

¹ vzrůstající akumulace škodlivin v organismech podél potravního řetězce od nižších k vyšším trofickým úrovním

remediace limitovány. Základem imobilizace rizikových prvků je **úprava vlastností půdy** jako je pH či kationtová výměnná kapacita pomocí přísadků do půdy anorganického původu (oxidy Fe, Al, Mn, popel, zeolity), organického původu (rašelina, piliny, granulární lignit) či jejich kombinacemi. Následnými procesy sorpce, precipitace či tvorbou komplexů jsou prvky **převezeny do stabilnějších sloučenin**. Příznivé účinky má taky přísadek kompostu či kompostu z ČOV, které zvyšují aeraci půdy, schopnost půdy zadržovat vodu a živiny apod. (GUSIATIN & KULIKOWSKA 2016). *In situ* imobilizace kovů může být dále doplněna jejich **fyto-stabilizací** s využitím rostlin (ALVARENGA ET AL. 2008).

3.4. Legislativní úprava

Problematikou výskytu rizikových prvků a látek v půdě se zabývá **vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy** vydaná MŽP v souladu se zákonem č. 334/1992 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu (MŽP 2016). Vyhláška stanovuje **preventivní a indikační hodnoty** obsahů rizikových prvků a rizikových látek² v zemědělské půdě. Preventivní hodnoty (tabulka 1) jsou takové hodnoty, při jejichž překročení je zakázáno používání upravených kalů a sedimentů na půdu. Při překročení indikačních hodnot je zakázáno použití přípravků a hnojiv, které obsahují rizikový prvek či látku, u nichž došlo k překročení hodnot. Indikační hodnoty jsou takové hodnoty obsahu prvků, při jejichž překročení může nastat ohrožení zdravotní nezávadnosti potravin a krmiv (tabulka 2), ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy (tabulka 3), či zdraví lidí a zvířat (tabulka 4). Vyhláška rovněž stanovuje postupy zjišťování a hodnocení obsahu prvků, včetně postupu odběru půdních vzorků a postupu hodnocení obsahů rizikových prvků a rizikových látek v zemědělské půdě porovnáním s preventivními a indikačními hodnotami.

Tabulka 1 – preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě

Kategorie půdy ³	preventivní hodnota [mg.kg ⁻¹ sušiny]										
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
běžné půdy	20	2	0,5	30	90	60	0.3	50	60	130	120
lehké půdy	15	1.5	0.4	20	55	45	0.3	45	55	120	105

² Např. benzo(a) pyren, PAU, PCB, PCDD/F, DDT a další.

³ Vyhláška rozlišuje půdy běžné a lehké. Běžné půdy (písčito-hlinité, hlinité, jílovitohlinité, hlinité) jsou půdy s normálním půdním vývojem a s normální variabilitou prvků. Lehké půdy (písky či štěrkopísky) se vyznačují velmi nízkou sorpční kapacitou, a je tedy u nich možno očekávat vyšší mobilitu prvků.

Tabulka 2 – indikační hodnoty pro ohrožení zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv

Rizikový prvek	Půdní druh	pH/CaCl ₂	indikační hodnota [mg.kg ⁻¹ sušiny]	
			extrakce lučavkou královskou	extrakce NH ₄ NO ₃
As	-	-	40.0	1.0
Cd	běžné půdy	≤ 6.5	1.5	-
		> 6.5	2.0	0.1
	lehké půdy	> 6.5	2.0	0.04
Ni	-	≤ 6.5	150	-
	-	> 6.5	200	-
	-	-	-	1.0
Pb	-	-	300	1.5
Hg	-	-	1.5	-

Tabulka 3 – indikační hodnoty pro podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy

Rizikový prvek	pH/CaCl ₂	indikační hodnota [mg.kg ⁻¹ sušiny]	
		extrakce lučavkou královskou	extrakce NH ₄ NO ₃
Zn	-	400.0	-
	-	-	20
Ni	≤ 6.5	150	-
	> 6.5	200	-
	-	-	1.0
Cu	< 5.0	150	-
	5.0 - 6.5	200	-
	> 6.5	300	-
	-	-	1.0

Tabulka 4 – indikační hodnoty pro ohrožení zdraví lidí a zvířat

Rizikový prvek	indikační hodnota [mg.kg ⁻¹ sušiny]
As	40
Cd	20
Pb	400
Hg	20

3.5. Biodostupnost

Pro stanovení úrovně znečištění půdy je nejběžnějším kritériem koncentrace rizikových prvků v půdě stanovená na základě jejich množství v půdních vzorcích. Tato informace však neposkytuje dostatečné informace o schopnosti absorpce prvků do živočišného či rostlinného organismu, jeho přenosu do potravního řetězce (DAI ET AL. 2004b, 2004a) či jeho vlivu na lidské zdraví (SYSALOVÁ ET AL. 2014). Tato schopnost je označována jako biodostupnost prvku, která vychází z faktu, že celkový obsah prvku v daném materiálu neposkytuje dostatek informací pro posouzení vlivu daného prvku na organismus a charakterizuje tedy ten podíl prvku, který je v daném systému biologicky aktivní (TREMLOVÁ ET AL. 2010).

Biodostupnost kovových prvků lze také definovat jako **míru jejich systematické absorpce organismem**. Toxický účinek kovů zpravidla zahrnuje interakci mezi volným kovovým iontem a cílovým organismem, přičemž množství navázaných iontů na cílový organismus představuje skutečnou biodostupnost, a tudíž toxickou dávku (BROCK & STOPFORD 2003; BERLINGER ET AL. 2008). Při stanovování biodostupnosti kovových prvků sehrává roli jejich **speciace**, tedy výskyt kovových prvků v přesně definovaných a identifikovatelných chemických formách, jako jsou různá mocenství, organokovové sloučeniny nebo komplexy (DAVIDSON ET AL. 1998; DAI ET AL. 2004b).

Z hlediska rostlin biodostupnost prvků v půdě reflektuje, v jakém rozsahu je prvek přítomný v potenciálním zdroji kontaminace (tzv. v půdě) schopen vstoupit do rostliny a být rostlinou absorbován (BERLINGER ET AL. 2008). Biodostupnost je tedy výsledkem geologické dostupnosti prvku, schopností disperze a mobility, ale také vlastnostmi exponovaného rostlinného organismu jako jsou jeho biologické a individuální charakteristiky. Mezi hlavní faktory ovlivňující absorpci prvku rostlinou se řadí celkový obsah potenciálně absorbovatelných prvků v půdě, koncentrace a podíl prvků v půdní vodě, pohyb prvků z pevné do kapalné fáze a jejich následný příjem kořeny a transport do nadzemních částí rostliny (KICIŇSKA ET AL. 2019).

Biodostupnost z hlediska člověka závisí na způsobu expozice. Rizikový prvek může do organismu proniknout zejména prostřednictvím dýchací soustavy, trávicí soustavy či skrz pokožku. **Inhalační biodostupnost** lze posuzovat jako podíl toxikantu, který je schopen prostoupit bariérou dýchacího ústrojí, tedy projít přes rozhraní vzduch-krev, a dostat se do krevního oběhu (KASTURY ET AL. 2017). Obdobně je tomu v případě trávicí soustavy. **Orální biodostupnost** reprezentuje podíl prvku, který je rozpustný v prostředí trávicí soustavy v průběhu procesu trávení, a tím se stává přístupným pro absorpci a může vstoupit do krevního oběhu (ČADKOVÁ ET AL. 2015; CAI ET AL. 2017).

3.6. *In vivo* a *in vitro* metody stanovení biodostupnosti

Pro posouzení biodostupnosti rizikových prvků existuje řada metod, které se obecně dělí na *in vivo* metody, při kterých studie probíhá na pokusném zvířeti, či *in vitro* metody, kdy je biodostupnost ověřována v tělesných tekutinách nebo v jejich simulovaných náhražkách. *In vitro* metody lze použít např. také pro ověření rozpustnosti daných sloučenin, neboť řada rizikových prvků se v zasaženém organismu vyskytuje se více sloučeninách či vazbách, a slouží jako předstupeň při přípravě a optimalizaci *in vivo* pokusů (BERLINGER ET AL. 2008).

3.6.1. *In vivo* metody

Studie biodostupnosti rizikových prvků *in vivo* zahrnují **exponování pokusného organismu** (např. potkan, myš, křeček, pes či primáti) různým dávkám sledovaného rizikového prvku orální, dermální či inhalační cestou. Délka expozice může být **akutní/subakutní** v délce několika dnů, subchronická v řádu týdnů, či **chronická** trvající až 3 měsíce (BAKAND ET AL. 2005). V některých případech může být analyzovaná látka vpravována přímo do dýchací soustavy pokusného organismu, např. pokud látka netvoří aerosol, je příliš toxická či je obtížně přijatelná vdechutím. Po ukončení expozice je pokusný organismus usmrcen a poté je zjišťována koncentrace rizikového prvku v různých tělesných tekutinách (v krvi, plazmě, bronchoalveolární tekutině), buňkách, tkáních či orgánech (plíce, mozek, játra, kosti apod.) či v exkrementech (KASTURY ET AL. 2017).

In vivo metody skýtají řadu nevýhod. Jednou z největších nevýhod je, že modelové organismy jsou exponovány **dávkám, které výrazně převyšují koncentrace toxikantů v běžném prostředí**, čímž je sporná jejich validita pro případy běžné lidské expozice. Pokusy s jednotlivými toxikanty navíc **neobsahují informaci o působení směsí toxikantů** běžně se vyskytujících v prostředí, neboť tyto směsi mohou mít výrazně odlišný účinek než pouze jeho jednotlivé složky. Kritika *in vivo* metod také zdůrazňuje ekonomické a především **etické hledisko** pokusů na zvířatech. MORFELD ET AL. (2015) navíc uvádí, že **přenositelnost výsledků na pokusných zvířatech na lidi je sporná**, z důvodu mezidruhových fyziologických odlišností mezi modelovými organismy a člověkem.

3.6.2. *In vitro* metody

Alternativou *in vivo* metodám jsou metody posuzující biodostupnost *in vitro*. Pokusná zvířata jsou v těchto metodách nahrazena **uměle vypěstovanými kulturami lidských či zvířecích buněk**, které jsou exponovány roztokům obsahující toxikant. Jak uvádí GRAY ET AL. (2010), studie s *in vitro* buněčnými kulturami jsou jednodušší, méně časově i finančně náročné, lze je opakovat ve větším počtu replikací a není zde etické hledisko usmrcování zvířat.

Další alternativní metodou posuzování biodostupnosti je použití **simulovaných tělních tekutin**, kdy je pozorována rozpustnost rizikových látek v těchto tekutinách. Metody zahrnují vylouhování vzorku v simulované tělní tekutině po definovanou dobu (s třepáním či bez), separaci nerozpuštěného materiálu centrifugací či membránovou filtrací a určení množství vylouhovaného prvku pomocí analytické metody (např. ICP-MS, ICP-OES či ET-AAS). Biodostupnost prvku je poté vypočtena jako **podíl vyextrahovaného množství v simulované tekutině k celkovému množství prvku ve vzorku** (MUKHTAR & LIMBECK 2013a, 2013b; KASTURY ET AL. 2017).

Do této kategorie se řadí metody založené na **fyziologické extrakci**, které používají simulované tekutiny jako rozpouštědlo, čímž vytvářejí podmínky co možná nejbližší podmínkám dýchacího či trávicího ústrojí. Dvě nejčastěji používané simulované plicní tekutiny používané pro *in vitro* analýzy je **Gambliův roztok**, který svým složením představuje simulovanou intersticiální plicní tekutinu (GAMBLE 1967), a jeho modifikace **Hatchův roztok** simulující tekutinu produkovanou epitelem dolních cest dýchacích (BERLINGER ET AL. 2008). Obdobou pro zjišťování biodostupnosti rizikových prvků a jejich schopnosti absorpce v trávicím traktu je např. metoda **PBET** (RUBY ET AL. 1996). Tato metoda představuje extrakci, jejíž průběh odpovídá fyziologickým parametrům lidského organismu, např. složení a pH žaludku a tenkého střeva, poměr vzorku a rozpouštědla, pohyby v žaludku způsobené peristaltikou apod. Metoda PBET je jednou z nejčastěji používaných *in vitro* metod pro zjišťování biodostupnosti rizikových prvků v žaludku i tenkém střevě, nicméně metoda nezahrnuje potenciální absorpci v tlustém střevě. Tlusté střevo je poslední část trávicího ústrojí, která je osídlena velkým množstvím bakteriálních společenstev, která absorpci prvků výrazně ovlivňují. Zde lze využít např. *in vitro* metodu **SHIME**, která zahrnuje do modelu efekt střevní mikrobioty (CAI ET AL. 2017).

3.7. Risk Assessment Code (RAC)

Environmentální riziko prvku v půdě je posuzováno na základě koeficientu RAC, který je založen na množství kovů, které jsou vázány na povrchu půdních částic nebo v karbonátech (RODRÍGUEZ ET AL. 2009) a reflektuje tedy **podíl rizikových prvků s potenciálem vstupu do potravního řetězce**. Podle podílu prvku vázaného na zmíněné frakce půdy se rozlišuje 5 úrovní environmentálního rizika od žádného po velmi vysoké (JAIN 2004; SINGH ET AL. 2005). Extrahovatelné množství prvků nepřekračující **1 %** nepředstavuje environmentální riziko. Rozmezí **1 – 10 %** reprezentuje nízké riziko, **11 – 30 %** střední riziko. Vysoké riziko znamená extrahovatelné množství prvků v rozmezí **31 – 50 %** a velmi vysoké riziko v rozmezí **51 – 100 %** (MARRUGO-NEGRETE ET AL. 2017).

RAC je základem mnoha epidemiologických studií, ale taky je důležitým podkladem pro další výzkum a tvorbu legislativních opatření. Vychází z něj např. **BARGE** (the Bioaccessibility Research Group of Europe) – evropská organizace spojující mezinárodní instituce a výzkumná pracoviště za účelem studia biodostupnosti prioritních rizikových prvků v půdě jako jsou As, Pb či Cd prostřednictvím trávicího traktu (WRAGG ET AL. 2011).

3.8. Zdravotní rizika

Kovové prvky jako např. Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni či Zn zastávají v organismu řadu biologických funkcí. Ve stopovém množství (řádově v ng/g či ug/g) jsou důležité či dokonce **esenciální** pro buněčný metabolismus a všechny živé organismy potřebují přijímat tyto mikroelementy v adekvátním množství (BARGAGLI ET AL. 2008). Ve vyšších dávkách však tyto prvky mohou působit **toxickým účinkem** a akutní či chronická expozice jejich zvýšenému množství například vlivem znečištění prostředí může mít za následek vážné vlivy na zdraví (BUZEA ET AL. 2007; BARGAGLI ET AL. 2008).

Z tohoto důvodu je vhodné koncentrace prvků v lidském organismu monitorovat a hodnotit jejich hladiny ve srovnání s referenčními hodnotami, tedy těmi, které představují obsahy prvků v organismu jedince, který není exponován danému kontaminantu. Monitoring prvků se většinou provádí v krvi, moči, vlasech, nehtech, potu, mléce či zubech v závislosti na jejich schopnosti sledovaný toxický prvek akumulovat. Např. Cd bývá monitorováno v ledvinách, Pb v kostech, či Hg a As ve vlasech apod. (BARGAGLI ET AL. 2008).

3.8.1. Trávicí soustava

Mezi nejvýznamnější zdroje kovových prvků přijatých trávicí soustavou patří především potrava, farmaka, kosmetika, ale také voda či vdechovaný vzduch (TAKENAKA ET AL. 2001; BUZEA ET AL. 2007). Další zdrojem by potenciálně mohla být půda. Každý člověk během svého života pozře velmi malé množství půdy například z důvodu ulpívání prachu na kůži či při konzumaci potravy, nicméně příjem půdy trávicím traktem nepředstavuje z hlediska lidí významný zdroj příjmu kovů (ABRAHAMS 2002). Jedním z následků zvýšeného příjmu půdy může být **ovlivnění množství a rovnováhy minerálních živin jedince** např. zvýšeným příjmem Ca, Cu, Fe, Mn, Mg či Zn. Z hlediska toxicity by větší riziko mohlo představovat Pb, avšak v množství přijatém z pozření půdy nenese při běžných obsazích Pb v půdách žádné biologické riziko (JOHNS & DUQUETTE 1991).

Pro zpřesnění odhadu množství půdy přijaté trávicím traktem je možno stanovit ve výkalech obsahy prvků, které jsou typické pro půdu, ale nejsou významně zastoupeny v biologických maticích (tzv. **trace elements**, např. Al, Ce, La, Nd, Ti a další) a následným zpětným výpočtem odhadnout, jaké množství půdy sledovaný jedinec pozřel. Tyto prvky nejsou absorbovány při průchodu trávicím traktem a jejich obsah v potravě je nízký v porovnání s půdou. Korekce výpočtu jsou prováděny na základě skutečnosti, že většina těchto prvků se v určité omezené míře nachází i v potravinách či léčivech a toto množství by mohlo ovlivnit výpočet množství půdy přijaté trávicím traktem (CALABRESE ET AL. 1996).

3.8.2. Dýchací soustava

Epidemiologické studie jednoznačně potvrzují spojitost vlivu prvků přijímaných inhalací z kontaminovaného sedimentujícího prachu a jejich negativních dopadů na lidské zdraví (POPE ET AL. 2002; FALTA ET AL. 2008; CENSI ET AL. 2011; HU ET AL. 2012). Tyto prvky se podílejí na vzniku **řady plicních onemocnění** (MAYNARD 2004; BARGAGLI ET AL. 2008).

Rozvoj onemocnění dýchací soustavy je přímo spojen s inhalací jemných prachových částic (< 2,5 μm) vyskytujících se v atmosféře, které mohou snadno pronikat do plic (DOCKERY ET AL. 1993; SCHWARTZ 1994). Reakce dýchací soustavy na vstup prachových částic může být nespecifická a vzniká inhalací většího množství částic jakéhokoli typu. Specifické změny na plicích jsou důsledkem působení konkrétních komponentů ve vdechovaném prachu (PETERS ET AL. 1997; ADAMSON ET AL. 2000). Druh a stupeň závažnosti onemocnění závisí na druhu, dávce a délce expozice prvku. Např. inhalace par obsahujících Zn či Cu může vést ke vzniku tzv. horečky z kovových par. Některé kovové prvky (Ni, Cr, Co) jsou naopak spojovány s rozvojem astmatu, zatímco inhalace jiných prvků může vést až k rozvoji plicní fibrózy či dokonce rakoviny plic. *In vivo* pokusy také prokázaly schopnost translokace kovových nanočástic z plic do krevního oběhu a do orgánů (BUZEA ET AL. 2007).

Chemické analýzy chirurgicky odebrané plicní tkáně jsou nejspolehlivější metodou pro hodnocení obsahů prvků naakumulovaných v této tkáni. Nicméně se jedná o metodu invazivní a nelze ji využít jako obecnou metodu při hodnocení pracovní nebo environmentální expozice organismu těmto prvkům (BARGAGLI ET AL. 2008). Hodnocení lze provádět také na základě nepřímého biologického monitoringu stopových prvků metodou **bronchoalveolární laváže (BAL)** a vyšetřování bronchoalveolární tekutiny (BAT). Jedná se o metodu, která umožňuje získat buněčné i nebuněčné složky z dolních dýchacích cest a alveolů. Pomocí vyšetření bronchoalveolární tekutiny je možné stanovit etiologii celé řady plicních onemocnění (SKŘIČKOVÁ & KOLAŘÍKOVÁ 2004). Koncentrace kovových prvků může reflektovat jak akumulaci prvků v plicní tkáni, tak i environmentální expozici těmto prvkům (BARGAGLI ET AL. 2008; CENSI ET AL. 2011).

3.9. Rizikové prvky

Stopové prvky, zejména tzv. toxické či rizikové prvky, patří mezi nejběžnější polutanty životního prostředí (SINGH ET AL. 2005). V následujících kapitolách budou blíže popsány vybrané rizikové prvky vztahující se k tématu této diplomové práce.

3.9.1. Arzen

Arzen je polokov, který se běžně vyskytuje v zemské kůře. V přírodě se jen zřídka vyskytuje v elementární podobě, častěji tvoří anorganické sloučeniny (např. s O, Cl, S) či organické sloučeniny (s C a H). Anorganický As se často vyskytuje jako příměs v rudách mědi, kobaltu či zlata. Jako stopová příměs se nachází také v mnoha ložiscích uhlí. Odtud může vstupovat do atmosféry, vody a může být přenášen s prachem nebo vyplavováním z půdy. Vstup As do životního prostředí je také způsoben těžbou a tavením rud, či spalováním uhlí, které často obsahuje malé množství As (ATSDR 2007).

Elementární As se používá jako příměs do slitin a vylepšuje jejich vlastnosti, využití nachází např. v olověném akumulátoru. Anorganické sloučeniny As se v minulosti používaly jako pesticidy, zejména na bavlněných plantážích. V současnosti se k tomuto účelu používají pesticidy na bázi organických sloučenin As (např. kyselina dimethylarseničná). Některé organické sloučeniny jsou také používány jako aditiva do krmných směsí pro zvířata či jako prostředky na ochranu dřeva (MANDAL & SUZUKI 2002).

As jako potenciální toxikant může existovat v několika oxidačních stavech v řadě anorganických i organických sloučenin. Avšak většina toxických účinků arzenu u lidí je způsobena vlivem expozice jeho anorganickým sloučeninám. Lidé mohou přijít do kontaktu i s organickými sloučeninami (převážně metyl a fenyl deriváty kyseliny arseničné), které se používají v zemědělství, nebo organickými sloučeninami nacházejícími se v rybách a v koryších. As může být obsažen v malém množství i v pitné vodě – v USA bylo zjištěno průměrné množství 2 ug/L (ATSDR 2007).

Negativní účinky **anorganických sloučenin As** se projevují při orální i inhalační expozici. Charakteristickým příznakem dlouhodobé orální expozice je tvorba různých poškození kůže. Právě tato poškození jsou často používána jako diagnostické kritérium otravy arzenem. Mezi nejčastější diagnostické znaky patří hyperkeratinizace kůže (zejména na dlaních a chodidlech), tvorba hyperkeratinizovaných útvarů na kůži a tvorba pigmentových skvrn. Tyto dermální projevy jsou způsobeny např. pozřením vody s obsahem >100 ug/L As (což odpovídá 0.0037 mg As/kg). Dermální projevy se objevují i při inhalační expozici, nicméně pro inhalační expozici nejsou diagnostickým znakem. Důsledkem akutní i chronické orální expozice je také řada kardiovaskulárních onemocnění. Mezi nejčastější poruchy patří ischemická choroba srdeční či srdeční arytmie. Z hlediska poruch cévní

soustavy je nejzávažnější tzv. Blackfoot Disease projevující se závažnou poruchou cirkulace krve v horních i dolních končetinách vedoucí k četným nekrotám a gangrénám (ATSDR 2007). Výskyt tohoto endemického onemocnění byl pozorován v minulém století na Taiwanu, kde se průměrná hodnota As v pitné vodě pohybovala mezi 0.70 to 0.93 mg/L. Blackfoot Disease nebyla pozorována mimo Taiwan, její obdobou jiných v oblastech zasažených zvýšenou expozicí As je výskyt Raynaudova syndromu, cyanózy prstů na rukou i nohou, vysoký tlak apod. Akutní i chronická orální expozice anorganickým sloučeninám As také způsobuje podráždění tkání trávicího ústrojí doprovázené nevolnostmi, zvracením, průjmami a silnými bolestmi břicha (TSENG 2005).

Orální i inhalační expozice mají za následek vznik řady neurologických onemocnění. Akutní expozice způsobuje bolesti hlavy, letargii, zmatenost, halucinace, záchvaty až upadnutí do kómatu. Dlouhodobější expozice je doprovázena poruchami periferních nervů, necitlivostí v končetinách, svalovou slabostí a sníženou citlivostí končetin. Při odstranění expozice je neuropatie pouze částečně reverzibilní. Dlouhodobá expozice např. u pracovníků s pesticidy či ve slévárnách vede k poruchám periferních nervů, únavě, bolestem hlavy, depresím, nevolnostem, nespavosti. As ve svých anorganických sloučeninách byl prokázán jako karcinogen.

3.9.2. Beryllium

Beryllium je extrémně lehký kov, který se přirozeně vyskytuje v horninách, uhlí, půdě a sopečném prachu. Komerčně se získává z minerálu beryl. Pro svou lehkost a pevnost má široké využití ve výrobě elektroniky, pro konstrukci letadel a kosmických lodí či v jaderné energetice ke konstrukci moderátorových tyčí. Do ovzduší je uvolňován v částicích polévatého prachu či sopečného prachu, antropogenně je uvolňován zejména při spalování uhlí a pohonných hmot. Průměrná koncentrace ve vzduchu byla v USA naměřena 0.03 ng/m³, přičemž koncentrace bývá obecně vyšší ve městech, neboť Be se uvolňuje při spalování uhlí a benzínu. Z atmosféry je uvolňováno prostřednictvím srážek. Do vody se Be dostává při zvětrávání hornin a je uloženo v sedimentech a půdě, kde je imobilizováno. V USA byla zjištěna průměrná koncentrace Be v pitné vodě 190 ng/L a v půdě 0.6 mg/kg. Be se v minimálních koncentracích vyskytuje také v potravinách (mrkev, kukuřice), nicméně v porovnání s jinými prvky (např. Pb či Cr) není expozice berylliu signifikantní. Vyšší než normální expozici jsou vystaveni pracovníci pracující v továrnách na výrobu slitin či chemikálií, lidé bydlící v okolí takovýchto továren či lidé bydlící v blízkosti skládek nebezpečného odpadu, ze kterého by se Be mohlo potenciálně uvolňovat (ATSDR 2002).

Při požití potravin či vody obsahující Be většina jeho objemu projde trávicím traktem a je vyloučena spolu s výkaly. Jen přibližně 1 % vstupuje do krevního oběhu a je krví dopraveno do ledvin, které opouští spolu s močí. Velmi malé množství Be může být krví dopraveno do jater či kostí, kde může být dojit k jeho uložení. Orální expozice berylliu tedy představuje zanedbatelné riziko pro lidský organismus (DEUBNER ET AL. 2001; ATSDR 2002).

Toxicita Be při inhalační expozici závisí na délce expozice. Akutní expozice vysoké dávce se projevuje **akutní berylliózou**. Onemocnění má za následek vznik zánětlivé odpovědi organismu a je zasažena většina oblastí dýchacího ústrojí. Mezi symptomy patří akutní zánět nosohltanu, dušnost či záněty plic. Symptomy odeznívají v krátké době po ukončení expozice. **Chronická beryllióza (CBD)** je systematické granulomatózní onemocnění, které zasahuje převážně plíce. Výskyt tohoto onemocnění byl zaznamenán u pracovníků, kteří přicházeli do kontaktu např. se slitinami s příměsí Be, či u lidí žijících v blízkosti továren zpracovávající Be. CBD je způsobena imunitní reakcí organismu na Be ukládané v plicích po delší dobu. Be se v plicích chová jako haptenu⁴ – váže se proteiny v plicích a vyvolává proliferaci T lymfocytů, uvolňování zánětlivých mediátorů a akumulaci zánětlivých buněk v plicích, v důsledku čehož dochází ke vzniku plicní fibrózy. Pokud není onemocnění odhaleno včas, připojují se další symptomy jako úbytek váhy, dušnost, chronický kašel, bolest na hrudi, únavy a kardiomegalie (tzv. zvětšení srdce) (DEUBNER ET AL. 2001; ATSDR 2002; MAIER 2002; BUZEA ET AL. 2007).

3.9.3. Kadmium

Kadmium je měkký kov stříbrné barvy nacházející se v zemské kůře, často se vyskytující v rudách společně se Zn, Pb či Cu. Využití Cd nachází zejména v bateriích, ale také v barvivech a nátěrových hmotách, jako stabilizátor v plastech či ve slitinách neželezných kovů. Cd je v různém množství obsaženo rovněž v cigaretovém tabáku. Do životního prostředí se Cd dostává při těžbě neželezných kovů a jejich zpracování, při výrobě a aplikaci fosfátových hnojiv, při spalování fosilních paliv a při spalování odpadu. Ve vzduchu se Cd vyskytuje ve formě oxidu, chloridu či sulfidu, v částicové podobě či v párách. Může být přenášeno na dlouhé vzdálenosti v atmosféře a spolu se suchou či mokrou depozicí se dostává do půdy či vody. V půdě může být Cd transportováno, nicméně jeho mobilita závisí na mnoha faktorech jako je pH či množství organické hmoty, které se může lišit v závislosti na lokálních environmentálních podmínkách. Na organickou hmotu se Cd váže pevně, je imobilizováno a je přijímáno rostlinami. Tímto způsobem může vstoupit do potravního řetězce. Ve vodě je Cd ve své rozpustné formě transportováno, v nerozpustných formách je imobilizováno a ukládáno

⁴ látka o nízké molekulové hmotnosti, která dokáže vyvolat imunitní odpověď pouze po navázání na látku s vyšší molekulovou hmotností (např. bílkovinu)

v sedimentech (BUZEA ET AL. 2010; ATSDR 2012). Kontaminace prostředí kadmiiem v posledních několika desetiletích výrazně vzrostla, zejména z důvodu nárůstu množství odpadu obsahujícího Cd, v půdě pak v důsledku používání fosforečných hnojiv se zvýšeným obsahem tohoto prvku (SCHILDERMAN ET AL. 1997).

Toxicita Cd je silně závislá na způsobu expozice. Trávicím ústrojím je absorbováno přibližně pouhých 5 % přijaté dávky, zatímco absorpce z plic je velmi vysoká a činí přibližně 90 % z celkového přijatého množství Cd. Toto množství je uloženo v plicích a absorbováno. Jakmile je absorbováno, Cd odchází velmi rychle z krve a je uloženo v různých tkáních. Nejvíce bývají zatížena játra a ledviny, zejména z důvodu produkce velkého množství proteinů s vysokou afinitou ke kadmii, tedy metallothioneinů. Navázání Cd na tento protein způsobuje, že Cd je jen velmi pomalu odstraňováno z těla a jeho dlouhý pobyt v těle zvyšuje pravděpodobnost vzniku nádorových buněk (WAALKES 2000).

Orální expozice Cd je známá zejména z oblastí se zvýšeným výskytem Cd a dochází k ní zejména prostřednictvím potravy. Požití ve vyšší koncentraci má za následek podráždění epitelu v žaludku i střevech. Mezi další symptomy patří nevolnosti, zvracení, nadměrné slinění, bolesti břicha, křeče a průjemy. Orální expozice Cd snižuje absorpci železa, jež může vyústit ve vznik anemie, pokud je příjem Fe v potravě nedostatečný. V důsledku subchronické až chronické expozice kadmiiem vzniká také závažné onemocnění itai-itai. Cd uložené v ledvinách způsobuje nadměrné vyplavování Ca z kostí a jeho vylučování močí, což má za následek odvápnění páteře a velmi bolestivá poškození obratlů. Zdravotní rizika spojená s inhalační expozicí se objevují především u pracovníků vystavených kouři obsahujícím Cd či prachu v tavárnách, svařovnách a továrnách vyrábějících baterie a barviva. Zde se vyskytuje Cd především ve formě oxidu. Inhalace většího množství oxidu kademnatého (CdO) způsobuje závažné podráždění tkání dýchacího ústrojí a typicky mohou být symptomy opožděné. Bezprostředně po expozici (do cca 2 hodin) se mohou symptomy projevat pouhým kašláním. Výrazněji se symptomy projevují až po několika hodinách po ukončení expozice a zahrnují kašláni, svíravý pocit a bolesti na hrudi, malátnost, pocení, třes apod. Závažnější projevy se projevují po několika dnech. Akutní inhalace velmi vysokých koncentrací Cd může exponovanému organismu způsobit trvalé následky, v krajním případě dokonce smrt (BELL ET AL. 1997; ATSDR 2012a).

3.9.4. Vanad

Vanad je šedý kov běžně se vyskytující v zemské kůře, jedná se o 22. nejrozšířenější prvek. Vyskytuje se v oxidačních stavech +2, +3, +4 a +5. Objevuje se v řadě minerálů jako je karnotit, vanadinit, patronit a další. Jako příměs se vyskytuje také v surové ropě či uhlí. Využití nachází ve slitinách, při výrobě elektrických článků a baterií nebo při přípravě organokovových sloučenin (ATSDR 2012b).

Do atmosféry je V přirozeně uvolňován s prachem, v mořském aerosolu a spolu s vulkanickými emisemi. Nejvýznamnějším antropogenním zdrojem je spalování fosilních paliv, ve kterých se V vyskytuje ve formě příměsi. Do půdy a vody se V dostává zejména při zvětrávání hornin, půdní erozi a přírodní zdroje významně převyšují zdroje antropogenní. Těmi je zejména vyplavování ze zbytkových hornin v dolech či při přepravě a zpracování uhlí, vyplavování z kalu v čistírnách odpadních vod apod. Také některé potraviny obsahuje malé koncentrace V, větší koncentrace se nachází např. v mořských rybách a plodech (CHEN & OWENS 2008).

V je esenciálním prvkem v živočišných organismech včetně lidí, má řadu biologických a metabolických funkcí (CHEN & OWENS 2008). Účinky nadměrné expozice na lidský organismus jsou v porovnání s jinými rizikovými prvky spíše mírné. Z hlediska inhalace je nejvýznamnější příjem oxidu vanadičného (V_2O_5). Akutní expozice je doprovázena kašlem, sípáním a bolestí na hrudi, rýmou či bolestí v krku. Dlouhodobější expozice může způsobit zvýšený výskyt neutrofilních granulocytů (tj. nejčtenějšího typu bílých krvinek) ve sliznici dýchacích cest. Symptomy odeznívají během několika dní po ukončení expozice. Chronické následky ani patologické změny na plicích nejsou známy. Inhalace V_2O_5 rovněž nezpůsobuje hematologické účinky, gastrointestinální či kardiovaskulární účinky, neprojevuje se na játrech, ledvinách či jiných orgánech. Orální expozice může způsobit podráždění trávicího traktu, křeče či průjem (ATSDR 2012b).

3.9.5. Zinek

Zinek je běžně se vyskytující lesklý kov našedlé barvy. Vyskytuje ve dvou oxidačních stavech 0 a +2. Pro svou vysokou reaktivitu se zinek nenachází v přírodě ve své čisté podobě, ale existuje přibližně 55 druhů minerálů s obsahem Zn, mezi něž patří např. sfalerit (ZnS), smithsonit ($ZnCO_3$) a další. Vytváří také sloučeniny s mnoha látkami, např. oxid zinečnatý (ZnO), chlorid zinečnatý ($ZnCl_2$) či sulfid zinečnatý (ZnS).

Nejvíce používanou sloučeninou zinku je ZnO , který nachází využití převážně v gumárenském průmyslu jako aktivátor procesu vulkanizace, dále jako zpevňující složka gumy, vodič tepla, bělicí pigment a absorbent UV záření. Přidává se rovněž do krmných směsí pro zvířata jako suplement zinku a také jako hnojící doplněk pro půdy s deficitem zinku. Pro své fungicidní účinky je ZnO používán v kosmetice a léčivých přípravcích, v zubním lékařství se používá jako přísada do zubního cementu. Další využití nachází v keramice, sklářství apod. $ZnCl_2$ se uplatňuje v prostředcích na ochranu dřeva a v bateriích. Roztok $ZnCl_2$ je používán k tzv. merceraci bavlny či jako mořidlo při barvení. V medicíně je používán jako antiseptikum či desinfekce. ZnS je obsažen v některých hnojivech a používá se také jako aditivum do krmných směsí, při barvení textilií, jako flotační reagentie, při procesu elektrogalvanizace,

při barvení papíru či v lepidlech. Do životního prostředí se Zn dostává z přírodních i antropogenních zdrojů, kdy antropogenní zdroje značně převyšují přírodní. Primární antropogenní zdroje Zn do vzduchu, vody i půdy jsou spojeny s těžbou uhlí a dalších nerostných surovin, metalurgickým průmyslem a používáním produktů na bázi Zn jako hnojiv a prostředků na ochranu dřeva. Nejvýznamnější je uvolňování Zn do půdy, kam se dostává především vyplavováním ze skládek odpadu, z míst těžby uhlí a spolu s hnojivem (ATSDR 2005).

V živočišných organismech je Zn esenciálním prvkem. Je nezbytný pro funkci řady metaloenzymů, např. alkohol dehydrogenázy, alkalické fosfatázy, ale také polymerázy deoxyribonukleové kyseliny (DNA) a polymerázy ribonukleové kyseliny (RNA). Zn je tedy nezbytný pro správnou funkci nukleových kyselin, proteinů, membránového metabolismu, a také pro buněčný růst a dělení. Zásadní roli hraje také v zachování proteinového strukturního motivu, tzv. zinkového prstu, který umožňuje vazbu daných bílkovin na DNA či RNA. Nedostatek zinku je spojován s rozvojem dermatitidy, poruchou růstu, zhoršeným hojením ran, poruchami imunitního systému, sníženou inteligencí apod. Sloučeniny zinku se často objevují v řadě farmak a potravinových suplementů – zinečnaté soli se používají jako solubilizační činidlo v mnoha léčivech, např. insulínu (ADAMSON ET AL. 2000).

Nadbytek Zn má stejně jako jeho nedostatek negativní vliv na organismus. Vliv inhalační expozice Zn a jeho sloučenin závisí na chemické formě dané sloučeniny, ale většina z nich má negativní vliv na dýchací ústrojí. Projevem inhalace ZnO je rozvoj tzv. horečky z kovových par, která se projevuje bolestí na hrudi, kašlem, dušností, zmenšením objemu plic, nevolnostmi a zvýšeným výskytem bílých krvinek. Symptomy se objevují několik hodin po ukončení expozice a v řádu několika dnů po expozici odeznívají. Inhalace ZnCl₂ způsobuje navíc také rozsáhlejší poškození mukózních membrán dýchacího traktu, inhalace vyšších koncentrací může způsobit pneumotorax či akutní zánět plic (ADAMSON ET AL. 2000). Vdechování sloučenin Zn může mít i fatální následky, pokud je Zn ve velmi vysokých koncentracích. Je znám případ z druhé světové války, kdy po výbuchu generátorů zahynulo na následky otravy několik desítek lidí exponovaných velmi vysokým koncentracím směsi ZnCl₂, ZnO a dalších sloučenin (ATSDR 2005).

Následky orální expozice nejsou zcela jednoznačně specifikovány, obecně zahrnují zvracení, křeče, průjemy. Dlouhodobá orální expozice má za následek zejména snížení absorpce Cu z potravy, jež vede k rozvoji symptomů spojených s Cu deficiencí jako je anémie, tedy snížení počtu červených krvinek (ADAMSON ET AL. 2000).

4. MATERIÁL A METODIKA

4.1. Půdní vzorky

Vzorky půd byly odebrány na Sokolovsku v blízkosti Velké podkrušnohorské výsypky. Tato oblast je významně zatížena těžbou hnědého uhlí a je tak předpoklad značné kontaminace okolní půdy. Pro odběr bylo vybráno **30 lokalit** a byly voleny tři typy stanovišť – **les, louka a mokřad**. Popis lokalit s přesnými GPS souřadnicemi se nachází v přílohách (příloha 1).

Na každé lokalitě byl vytyčen čtverec 2 x 2 m a půdní vzorky byly odebrány ze svrchní vrstvy (0 – 25 cm po odstranění opadu) ve čtyřech bodech v každém čtverci. Pro analýzy byl připraven směsný vzorek z těchto vzorků. Vzorky byly vysušeny při 20 °C, rozrceny ve třecí misce a prosety přes 2 mm síto.

Mapa na obrázku 2 znázorňuje polohu jednotlivých odběrových lokalit, které se nacházely v okolí Velké podkrušnohorské výsypky a povrchového dolu Jiří.



Obrázek 2 – místa odběru vzorků na Sokolovsku (převzato z Titěra 2018)

4.2. Analytické metody

4.2.1. Kyselina octová

Pro stanovení mobilních podílů prvků v analyzovaných půdách byly půdní vzorky extrahovány 0.11 mol.L⁻¹ roztokem kyseliny octové (CH₃COOH) v poměru 1/20 (tzn. 1 g + 20 ml) po dobu 16 hodin (QUEVAUVILLER ET AL. 1993). Poté byla reakční směs odstředěna při 3000 otáčkách za minutu (tj. 460 g) po dobu 10 minut (Hettich Universal 30 RF, Německo). Do doby měření byly supernatanty uchovány při teplotě 6 °C. Extrahovatelné podíly prvků byly využity pro výpočet Risk Assessment Code (MARRUGO-NEGRETE ET AL. 2017).

4.2.2. PBET

Metoda PBET (RUBY ET AL. 1996) byla provedena ve dvou fázích.

- a. **Žaludeční šťáva** – v odměrné baňce bylo smícháno 1.25 g pepsinu, 0.5 kyseliny citronové, 0.5 g kyseliny jablečné, 0.84 mL kyseliny mléčné a 1mL kyseliny octové a směs byla doplněna na objem 1 L deionizovanou vodou. Pomocí koncentrované HCl bylo pH směsi upraveno na hodnotu 2.5 (± 0.05). Poté bylo v polypropylenové nádobce smícháno 0.5 g půdního vzorku s 50 mL připravené žaludeční šťávy. Zkumavky byly umístěny do vodní lázně o teplotě 37 °C a reakční směs byla třepána po dobu 1 hodiny. Po následné centrifugaci byl odebrán alikvotní podíl roztoku o objemu 5 mL, ve kterém byl stanoven obsah rizikových prvků.
- b. **Pankreatická šťáva** – do zbylé reakční směsi bylo přidáno 5 mL čerstvé žaludeční šťávy a poté bylo pH upraveno na 7 nasyceným roztokem NaHCO₃. Poté bylo přidáno 25 mg pankreatinu a 87.5 mg žluči. Vzorky byly opět třepány ve vodní lázni po dobu 2 hodin (KARADAŞ & KARA 2011).

4.2.3. Gamblův a Hatchův test

Pro stanovení biodostupnosti rizikových prvků dýchacím ústrojím byl aplikován Gamblův a Hatchův test. Gamblův roztok reprezentuje intersticiální plicní tekutinu a Hatchův roztok simuluje tekutinu produkovanou epitelem dolních cest dýchacích (HATCH 1992, BERLINGER ET AL. 2008). Složení obou roztoků je detailně popsáno v tabulce 5. V obou případech bylo 0.5 g půdního vzorku smícháno s 50 mL připraveného roztoku v polypropylenové nádobce. Nádobky byly poté umístěny do vodní lázně a byly třepány při 37 °C po dobu 24 hodin (BERLINGER ET AL. 2008).

Tabulka 5 – složení Gamblova a Hatchova extrakčního činidla

Extrakční činidlo	Složení	Množství [g/L]
Gamblův roztok	Hexahydrát chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$)	0.2033
	Chlorid sodný (NaCl)	6.0193
	Chlorid draselný (KCl)	0.2982
	Hydrogenfosforečnan sodný (Na_2HPO_4)	0.1420
	Síran sodný (Na_2SO_4)	0.0710
	Dihydrát chloridu vápenatého ($\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$)	0.3676
	Trihydrát octanu sodného ($\text{CH}_3\text{COONa} \times 3 \text{H}_2\text{O}$)	0.9526
	Hydrogenuhlíčan sodný (NaHCO_3)	2.6043
	Dehydrát citronanu sodného	0.0970
Hatchův roztok	Chlorid vápenatý (CaCl_2)	0.2251
	Hexahydrát chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$)	0.21
	Sulfid hořečnatý (MgS)	0.0342
	Chlorid draselný (KCl)	0.37
	Dihydrogenfosforečnan draselný (KH_2PO_4)	0.03
	Hydrogenuhlíčan sodný (NaHCO_3)	2.27
	Chlorid sodný (NaCl)	7.0
	Hydrogenfosforečnan sodný (Na_2HPO_4)	0.1196
	D-glukóza	1.0
	Fosfatydlcholin	10
	α -tokoferol	0.001
	Kyselina močová	0.025
	Sérový albumin	10
	Lysozym	2.5
	Apo-transferrin	0.2
Kyselina askorbová	0.05	
Glutathion	0.05	

4.2.4. Stanovení obsahu prvků v půdních extraktantech

Pro prvkovou analýzu byla použita technika optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) s axiální orientací plazmové hlavice na přístroji Agilent 720 (Agilent Technologies, Inc., USA) s využitím dvoukanálové peristaltické pumpy, mlžné komory typu Struman Masters a pneumatického zmlžovače typu „V-groove“ vyrobeného z inertního materiálu. Podmínky měření byly následující: příkon do plazmatu 1.2 kW, průtok plazmového argonu 15.0 L/min, průtok pomocného argonu 0.75 L/min, průtok argonu zmlžovačem 0.9 L/min.

V případě, že obsahy As, Be, Cd a Pb byly pod mezí detekce stanovení metodou ICP-OES, byl pro stanovení obsahu těchto prvků v půdních extraktech použit hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), přístroj Agilent 7700x, Agilent Technologies Inc., v HeHE (high energy helium) modu s využitím automatického dávkovače ASX-500, tříkanálové peristaltické pumpy a zmlžovače typu MicroMist. Podmínky měření byly následující: průtok plazmového argonu 15.0 L/min, průtok pomocného argonu 0.9 L/min, průtok helia kolizní celou 8 L/min.

4.3. Zpracování dat

Analytická data byla zpracována pomocí softwaru **Statistica 11 Cz**. Byla použita jednoduchá analýza rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti $\alpha = 0.05$, doplněna Tukeyho post-hoc testem. Vztahy mezi proměnnými byly posuzovány pomocí korelační analýzy – neparametrický Spearmanův test ($p < 0.05$).

5. VÝSLEDKY

5.1. Půdní pH

Půdní pH analyzovaných vzorků vykazovalo **velké rozpětí hodnot** a pohybovalo se mezi hodnotami 2.52 a 7.21 ($\bar{x} = 4.26$). Bylo zjištěno, že pH **nezáviselo na biotopu**. Hodnota mediánu pro půdy z lučního biotopu činila 4.59, pro půdy mokřadů 4.37 a lesní půdy 3.41, přičemž rozdíly mezi nimi nebyly statisticky významné. Výsledky korespondují s předchozími zjištěními, že půda v oblasti zasažené těžební činností je často charakteristická nízkými hodnotami pH (LORTZIE ET AL. 2015).

5.2. Obsah rizikových prvků v půdě

Ze zjištěných hodnot pseudocelkového obsahu analyzovaných prvků (tabulka 6) je patrné, že výskyt těchto prvků v půdě je velmi variabilní. Průměrné hodnoty nabývaly od 0.987 mg/kg u Cd po 118 mg/kg u Zn. Rozdíl mezi jednotlivými biotopy nebyl obdobně jako v případě pH statisticky významný.

Tabulka 6 – pseudocelkové obsahy analyzovaných prvků v půdních vzorcích

	As [mg/kg]	Be [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	V [mg/kg]	Zn [mg/kg]
minimum	15.3	1.42	0.023	16.0	11.3	6.37	16.9	33.3	44.1
maximum	60.3	7.29	7.76	60.2	64.2	33.5	97.2	205	706
průměr	33.7	3.72	0.987	40.0	36.1	19.1	40.7	105	118
σ^a	12.8	2.14	2.17	12.9	16.8	9.46	24.0	57.8	125
medián	28.2	2.58	0.142	40.7	31.7	17.7	30.3	79.4	89.6
MAD ^b	3.0	0.89	0.15	11.9	16.6	9.35	11.1	45.2	10.8

^asměrodatná odchylka, ^bmedián absolutních odchylek

Na základě vyhlášky č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy, maximální hodnoty Cr a Ni nepřekročily preventivní hodnoty pro tyto prvky (90 mg/kg pro Cr, 50 mg/kg pro Ni). Maximální hodnoty As, Be, Cd, Cu, Pb, V a Zn překročily preventivní hodnoty (20 mg/kg pro As, 2 mg/kg pro Be, 0.5 mg/kg pro Cd, 60 mg/kg pro Cu, 60 mg/kg pro Pb, 130 mg/kg pro V, 120 mg/kg pro Zn). Indikační hodnota byla překročena u As, kde obsah prvku v půdě představuje potenciální riziko pro zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv, a rovněž může přímo ohrožovat zdraví lidí a zvířat (40 mg/kg). Maximální hodnota pro Zn představuje riziko pro růst rostlin a produkční funkci půdy

(400 mg/kg). V případě Cd maximální hodnota překročila indikační hodnotu, při které obsah prvku představuje potenciální riziko pro zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv (2 mg/kg), avšak indikační hodnota pro přímé ohrožení zdraví lidí a zvířat překročena nebyla (20 mg/kg).

5.3. Mobilita rizikových prvků v půdě

Mobilita prvku v půdě určuje jeho potenciální přijatelnost rostlinami a půdní biotou, v tomto případě se jednalo o podíly prvků extrahovatelné zředěnou kyselinou octovou (CH₃COOH); zjištěné hodnoty jsou znázorněny v tabulce 7. Z důvodu nízkých hodnot pH půd v analyzované oblasti lze předpokládat zvýšenou mobilitu rizikových prvků v těchto půdách v porovnání s půdami s neutrálním pH (KABATA-PENDIAS ET PENDIAS 2001; KABATA-PENDIAS 2004; BOLAN ET AL. 2013).

Extrahovatelné podíly prvků jednoznačně nesouvisely s jejich pseudocelkovými obsahy. Statisticky signifikantní ($p < 0.05$) korelace byla pozorována pouze u Cd, Pb a Zn. Mobilní obsah prvků extrahovatelných 0.11 mol/L roztokem kyseliny octové je základem výpočtu hodnot RAC, dle kterých je určováno riziko prvku pro životní prostředí. Z tabulky 8 je zřejmé, že extrahovatelný podíl Cr byl pod mezí detekce stanovení a jeho RAC je tudíž zanedbatelný. Nízké riziko pro životní prostředí bylo pozorováno u As, Cu, Pb a V. V případě těchto prvků lze konstatovat, že ačkoli byl jejich pseudocelkový obsah v půdách zvýšený, jejich environmentální riziko spojené s mobilitou v půdě je nízké. Střední riziko bylo pozorováno u Be, Ni a Zn. Vysoké riziko bylo zjištěno u Cd, jehož maximální hodnota RAC se blížila spodní hranici velmi vysokého rizika (47.4 %).

Tabulka 7 – mobilní obsah rizikových prvků v půdách extrahovatelný 0.11 mol/L CH₃COOH

	As [mg/kg]	Be [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	V [mg/kg]	Zn [mg/kg]
minimum	0.008	0.051	0.009	b	0.05	0.051	0.013	b	0.622
maximum	0.613	0.334	3.39	0.135	0.415	5.05	1.02	0.429	160
průměr	0.139	0.125	0.226	0.135	0.249	0.91	0.227	0.095	10.5
σ^a	0.161	0.071	0.718	c	0.098	1.045	0.246	0.143	33.4
medián	0.084	0.101	0.029	0.135	0.269	0.62	0.138	c	3.19
MAD ^d	0.064	0.072	0.029	c	0.185	0.536	0.138	c	3.19
min	0.037	1.56	9.47	c	0.107	0.914	0.063	0.069	0.854
RAC ^e (%) max	2.92	12.5	47.4	c	3.81	17.4	1.89	1.35	22.6
σ^a	0.219	3.92	22.9	c	1.08	4.98	0.429	0.631	4.73
riziko	nízké	střední	vysoké	žádné	nízké	střední	nízké	nízké	střední

^asměrodatná odchylka, ^bdata pod mezí detekce, ^cnebylo měřeno, ^dmedián absolutních odchylek, ^eRisk Assessment Code

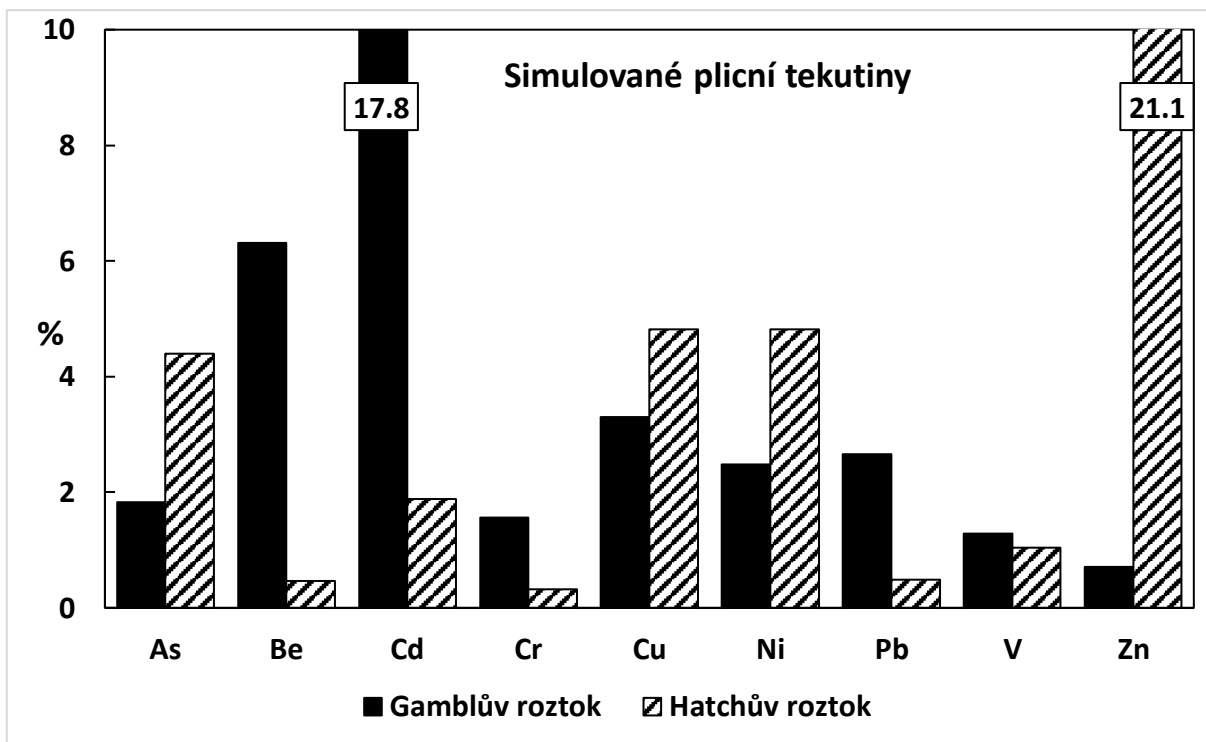
5.4. Biodostupnost prvků simulovanou plicní tekutinou

Příjem rizikových prvků dýchací soustavou byl uskutečněn pomocí Gamblova a Hatchova roztoku, přičemž jejich schopnost extrahovat jednotlivé prvky se lišila. Gamblovým roztokem je možno v porovnání s Hatchovým roztokem extrahovat větší podíl Be, Cd, Cr, Pb a V. Naproti tomu Hatchův roztok je vhodnější pro extrakci As, Cu, Ni a Zn. Výsledky shrnuje tabulka 8, relativní podíly extrahovatelných prvků vzhledem k pseudocelkovým obsahům těchto prvků jsou znázorněny v grafu na obrázku 3.

Tabulka 8 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná plicní tekutina

	As [mg/kg]	Be [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	V [mg/kg]	Zn [mg/kg]
Gablův roztok									
minimum	0.171	0.005	0.004	b	0.074	b	0.010	b	0.001
maximum	3.40	0.594	0.994	0.385	1.85	0.988	5.78	2.11	5.04
průměr	0.865	0.144	0.089	0.276	0.63	0.305	0.889	0.556	0.716
σ^a	0.843	0.154	0.201	0.036	0.445	0.151	1.512	0.524	1.08
medián	0.528	0.094	0.041	b	0.556	b	b	0.312	0.262
MAD ^d	0.238	0.089	0.024	c	0.199	c	c	0.050	0.213
Hatchův roztok									
minimum	0.407	0.007	b	b	b	0.186	b	b	b
maximum	5.59	0.070	0.158	0.154	3.54	4.24	0.840	0.939	17.3
průměr	1.52	0.019	0.013	0.009	1.40	0.931	0.079	0.146	4.47
σ^a	1.24	0.015	0.035	0.034	1.08	0.93	0.198	0.306	6.32
medián	1.15	0.013	b	b	1.29	0.571	b	b	b
MAD ^d	0.46	0.005	c	c	0.778	0.385	c	c	c

^asměrodatná odchylka, ^bdata pod mezí detekce, ^cnebylo měřeno, ^dmedián absolutních odchylek



Obrázek 3 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná plicní tekutina

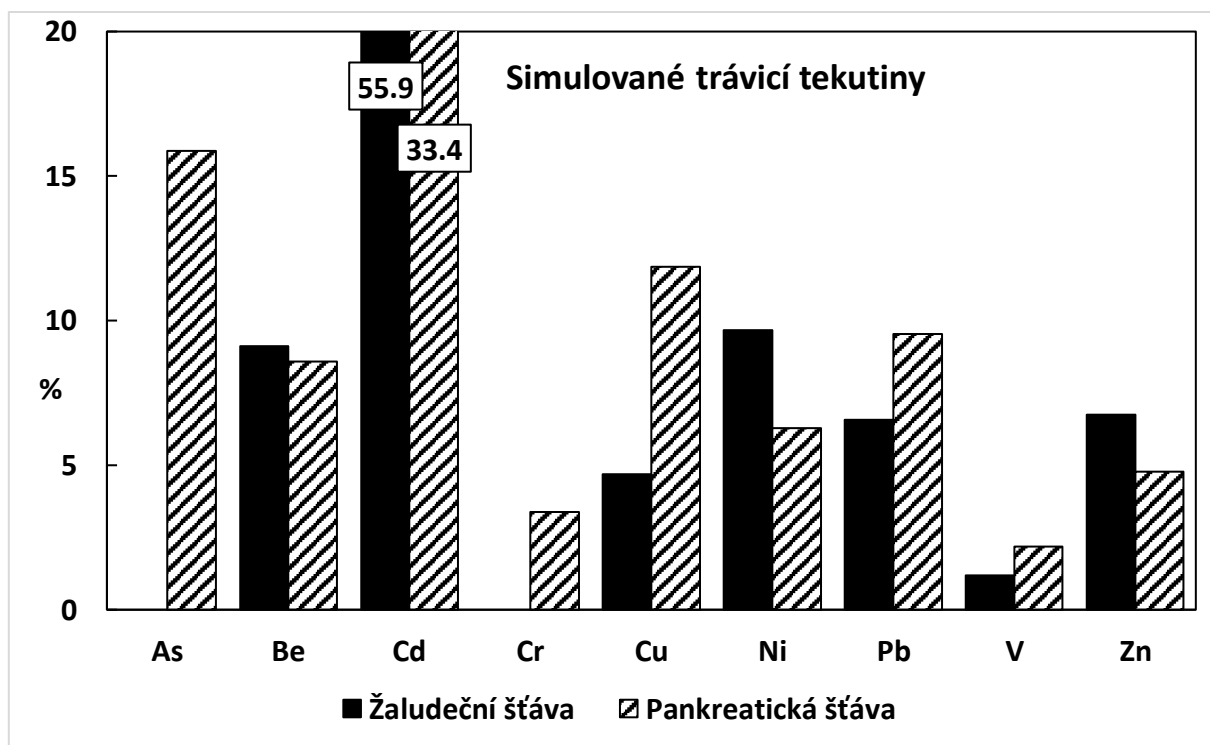
5.5. Biodostupnost prvků simulovanou trávící tekutinou

Podíly rizikových prvků extrahovatelných tekutinami trávicího traktu metodou PBET jsou shrnuty v tabulce 9. Extrahovatelnost Cd, Ni a Zn byla vyšší v žaludeční šťávě oproti dvanáctníkové, opačné schéma bylo pozorováno u As, Cr, Cu, Pb a V (viz obrázek 4). Extrahovatelnost Be byla obdobná u obou činidel. Ačkoli se extrahovatelná množství lišila v závislosti na použitém činidle a prvku, biodostupné podíly získané při použití simulované žaludeční šťávy a simulované dvanáctníkové šťávy vzájemně významně korelovaly s hodnotami korelačních koeficientů v rozmezí od $r_s = 0.63$ do $r_s = 0.99$. Porovnáním hodnot v tabulkách 8 a 9 bylo zjištěno, že tekutiny trávicího traktu vykazovaly vyšší extrakční schopnost u většiny prvků v porovnání s plicními tekutinami.

Tabulka 9 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná trávicí tekutina

	As [mg/kg]	Be [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	V [mg/kg]	Zn [mg/kg]
Žaludeční šťáva									
minimum	b	0.129	0.132	b	b	b	2.37	0.594	0.208
maximum	b	0.573	5.05	b	2.23	9.12	6.91	3.3	274
průměr	b	0.261	0.948	b	1.18	1.30	4.20	1.44	21.6
σ^a	c	0.113	1.69	c	0.511	1.93	1.78	0.875	61.4
medián	b	0.246	0.171	b	1.26	0.796	3.63	1.16	6.26
MAD ^d	c	0.041	0.039	c	0.387	0.267	1.25	1.11	1.98
Dvanáctník									
minimum	3.03	0.089	0.106	0.583	1.20	0.138	2.27	0.803	0.324
maximum	6.99	0.421	3.48	1.63	5.94	6.03	10.5	5.55	138
průměr	4.32	0.209	0.914	0.984	2.81	1.36	5.27	2.04	11.6
σ^a	1.15	0.088	1.30	0.392	1.24	1.32	3.07	1.51	32.8
medián	4.20	0.214	0.238	0.891	2.69	0.896	3.69	1.34	3.26
MAD ^d	1.06	0.036	0.066	0.000	0.914	0.426	1.42	0.32	1.45

^asměrodatná odchylka, ^bdata pod mezí detekce, ^cnebylo měřeno, ^dmedián absolutních odchylek



Obrázek 4 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná trávicí tekutina

6. DISKUZE

Základní hypotéza této diplomové práce byla zaměřena na biologickou dostupnost rizikových prvků, respektive, zda antropogenní původ kontaminace půdy rizikovými prvky má za následek vyšší biologickou dostupnost těchto prvků pro živočichy žijící v dané oblasti, včetně člověka. Pro posouzení úrovně biodostupnosti prvků byla provedena série *in vitro* testů.

U analyzovaných vzorků bylo zjištěno pH nabývající velkého rozpětí hodnot od 2.52 do 7.21. Výsledky korespondují s předchozími zjištěními, že půda v oblasti zasažené těžební činností je často charakteristická nízkými hodnotami pH. LORTZIE ET AL. (2015) v obdobném výzkumu naměřili hodnoty pH v rozmezí 2.0 a 8.7. Výsledky naznačují, že pH v okolí Velké podkrušnohorské výsypky je značně variabilní a hodnoty se pohybují od silně kyselých po neutrální. Rozdíl mezi jednotlivými analyzovanými biotopy (luční, mokřadní, lesní) zjištěn nebyl. pH má vliv na vlastnosti a chování rizikových prvků v půdě a jejich sorpční procesy. Nízké hodnoty pH způsobují vyšší rozpustnost prvků, zatímco vyšší hodnoty pH (> 6) napomáhají jejich imobilizaci (BOLAN ET AL. 2014). Právě rozpustnost (resp. schopnost mobility) určuje potenciální přijatelnost prvku rostlinami a půdní biotou a pH půdy se tedy může velkou měrou podílet na míře biodostupnosti rizikových prvků v půdě a jejich schopnosti vstupovat do potravního řetězce. Z nízkých hodnot pH půd v analyzované oblasti byl předpoklad zvýšené mobility rizikových prvků v těchto půdách (KABATA-PENDIAS ET PENDIAS 2001; KABATA-PENDIAS 2004; BOLAN ET AL. 2013).

Při stanovování pseudocelkových obsahů ve vzorcích byl zjištěn zvýšený výskyt prvků jako je např. As ($\bar{x} = 33.7$ mg/kg), Cr ($\bar{x} = 40.0$ mg/kg), Pb ($\bar{x} = 40.7$ mg/kg), V ($\bar{x} = 105$ mg/kg), Zn ($\bar{x} = 118$ mg/kg) a další. Obdobně jako v případě pH ani u pseudocelkových obsahů nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl mezi jednotlivými biotopy. Zvýšený obsah prvků v půdě je spojován s oblastmi zasaženými těžbou uhlí a byl zjištěn v mnoha studiích (MA ET AL. 2008; BHUIYAN ET AL. 2010; FRÖHLICHOVÁ ET AL. 2018). Rizikové prvky se do půdy mohou dostávat několika způsoby. Uhlí je svou strukturou velmi heterogenní a komplexní látka, která může obsahovat mnoho příměsí, včetně řady rizikových prvků. Těžbou a zpracováním se mohou tyto příměsi z uhlí uvolňovat (SAKUROVS ET AL. 2007; BHUIYAN ET AL. 2010). Při těžbě může navíc docházet k uvolňování rizikových prvků nepřímo z ostatních minerálů, jejichž výskyt je často asociován s ložisky uhlí. Tyto minerály jsou těženy spolu s uhlím ve velkém množství jako odpadní materiál a při kontaktu s atmosférickými podmínkami mohou zvětrávat a obohacovat půdu rizikovými prvky. Jedná se např. o As, Pb a Zn, které mohou být uvolňovány ze sfaleritu (ZnS), galenitu (PbS), clausthalitu (PbSe), arsenopyritu (FeAsS) a dalších minerálů. Rizikové prvky se v neposlední řadě uvolňují také následným zpracováním a spalováním uhlí (HOWER & ROBERTSON 2003). Půdy v blízkosti dolů jsou obohacovány rizikovými prvky z prachu, polétavého prachu a popela, které jsou šířeny vzduchem a usazují se v okolí uhelných dolů a zařízení spalující uhlí (BHUIYAN ET AL. 2010).

Z hlediska indikačních a preventivních hodnot na základě vyhlášky č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy, nepředstavovaly problém pouze Cr a Ni, jejichž zjištěné hodnoty byly menší než předepsané preventivní hodnoty. Preventivní hodnoty byly naproti tomu překročeny u As, Be, Cd, Cu, Pb, V a Zn. Maximální zjištěný obsah As (60.3 mg/kg) překročil preventivní hodnotu 20 mg/kg trojnásobně. Obdobný závěr byl zjištěn také u Be, kde maximální hodnota 7.29 mg/kg překročila preventivní hodnotu 2 mg/kg rovněž trojnásobně. Patnáctinásobné překročení preventivní hodnoty bylo zaznamenáno u Cd, kdy nejvyšší zjištěná hodnota nabývala 7.76 mg/kg. Naproti tomu Cu významně preventivní hodnotu 60 mg/kg nepřesáhla s maximální zjištěnou hodnotou 64.2 mg/kg. Méně než dvojnásobné překročení bylo pozorováno u Pb, kdy maximální hodnota byla 97.2 mg/kg a preventivní hodnota 60 mg/kg. Obsah V překročil preventivní hodnotu 130 mg/kg téměř dvojnásobně, maximální hodnoty nabývaly 205 mg/kg. Zn svou maximální hodnotou 706 mg/kg překročil preventivní hodnotu 120 mg/kg téměř šestinásobně. Množství Cd zároveň překročilo také indikační hodnotu, kdy obsah daného prvku v půdě představuje potenciální riziko pro zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv (2 mg/kg). Množství As a Zn překročilo i indikační hodnotu, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat (400 mg/kg pro Zn a 40 mg/kg pro As), přičemž u Zn byla tato hodnota překročena téměř dvojnásobně.

Pořadí průměrných hodnot prvků zjištěných v této studii bylo: Zn > V > Pb > Cr > Cu > As > Ni > Be > Cd. FLUES ET AL. (2013) zjistili v obdobném výzkumu následující pořadí: Zn > As > Pb > V > Cr > Ni > Cu > Cd. Mobilní podíl prvků na Sokolovsku byl zjištěn Zn > Ni > Cu > Pb > Cd > As > Cr > Be > V, FLUES ET AL. (2013) určili pořadí: Zn > As > Pb > Ni > Cd > V. V obou případech nejvyšší množství vykazoval Zn a nejmenší Cd, největší mobilitu vykazoval rovněž Zn a nejmenší V.

Uhlí ze Sokolovska se řadí mezi méně kvalitní. ŠLEJKOVEC & KANDUČ (2005) ve své studii identifikovaly řadu rizikových prvků, které se v uhlí ze Sokolovska vyskytují ve zvýšeném množství. Např. množství As se pohybovalo mezi 4.40–142 ug/g, přičemž nejvyšší naměřená hodnota 142 ug/g byla zjištěna v povrchovém dole Josef. Hodnoty některých dalších rizikových prvků, mezi nimi Cr, převyšovaly hodnoty světového průměru koncentrací v uhlí. MACHÁČEK ET ŠULCEK (1966) a ESKENAZY (2006) uvádějí, že uhlí ze Sokolovska vykazuje významné obohacení o Be. Be spolu s dalšími rizikovými prvky se v relativně vysokých koncentracích nachází v izolovaných zuhelnatělých fragmentech dřeva, které jsou uloženy v sedimentech společně s uhlím (ESKENAZY 2006).

Z hlediska odhadu environmentálního rizika konkrétního prvku je důležitý zejména podíl jeho mobilní fáze. Prvek s vysokým pseudocelkovým obsahem a malou mobilitou představuje pro životní prostředí menší riziko než prvek s menším pseudocelkovým obsahem, ale zato velmi mobilní (BROCK & STOPFORD 2003; BERLINGER ET AL. 2008). Mobilní obsah prvků extrahovatelných 0.11 mol/L roztokem kyseliny

octové je základem výpočtu hodnot RAC. Žádné riziko pro životní prostředí nepředstavoval pouze Cr, neboť jeho extrahovatelný podíl byl pod mezí detekce, resp. < 1 %. Nízké riziko pro životní prostředí bylo pozorováno u As (2.92 mg/kg), Cu (3.81 mg/kg), Pb (1.89 mg/kg) a V (1.35 mg/kg), kdy extrahovatelné podíly těchto prvků nepřekročily 10 %. Střední riziko s extrahovatelným podílem 11 – 30 % mírně překročilo Be (12.5 mg/kg), dále Ni (17.4 mg/kg) a k horní hranici rozmezí se blížil Zn (22.6 mg/kg). Vysoké riziko představuje Cd (47.4 mg/kg), jehož extrahovatelný podíl se svou hodnotou blížil horní hranici rozmezí 31 – 50 %. Prvek s velmi vysokým rizikem pro životní prostředí (51 – 100 %) v této studii zjištěn nebyl.

Orální a inhalační expozice lidí rizikovým prvkům nemusí nutně být ani na znečištěných lokalitách život ohrožující. Přesto je třeba vzít v potaz příjem těchto prvků prostřednictvím přímé konzumace či inhalace půdních částic živočichy (např. malými hlodavci), kteří se na lokalitě se zvýšeným obsahem rizikových prvků v půdě vyskytují. Prostřednictvím malých živočichů mohou prvky následně vstupovat do potravního řetězce. Výsledky stanovení podílů prvků extrahovatelných pomocí Gamblova a Hatchova roztoku dokládají rozdílné chování prvků v těchto extrakčních činidlech. Zatímco Gamblovův roztok je schopen extrahovat vyšší podíl Be, Cd, Cr, Pb a V, Hatchův roztok je vhodnější pro extrakci As, Cu, Ni a Zn.

V již existujících studiích je biodostupnost rizikových prvků inhalační expozicí většinou zaměřena na lidskou expozici, a proto je pozornost věnována převážně zdrojům jako jsou pevné částice (PM) z městského sedimentujícího prachu či polétavý prach, tzn. obecně malé částice schopné proniknout do lidského dýchacího ústrojí. KAŠPAROVSKÁ ET AL. (2013) použili Gamblovův a Hatchův roztok pro zjištění biodostupnosti rizikových prvků v PM. U Gamblova roztoku byla nejvyšší míra extrahovatelnosti pozorována u As (10–24 % z celkového obsahu) a u ostatních prvků v pořadí Cu > Ni > Cd > Zn. Hatchův roztok naproti tomu nejnáze uvolňoval Cd (40–48 % celkového obsahu), dále potom Cu (35–40 %), Zn (30–33 %), As (15–34 %) a Ni (9–11 %). Obdobně VOUTSA & SAMARA (2002) zjistili, že inhalační expozicí jsou nejvíce biodostupné prvky v městském sedimentujícím prachu Ni a Zn. Biodostupnost prvků v půdě byla oproti sedimentujícímu prachu menší, pravděpodobně z důvodu odlišného složení těchto dvou typů matric a také různého původu rizikových prvků v obou matricích. Významnou roli hraje velikost částic, protože menší částice jsou charakterizovány vyšší biodostupností prvků v porovnání s částicemi větších rozměrů (GUNEY ET AL. 2016, 2017). Z tohoto důvodu je vhodné při hodnocení potenciálního rizika pro drobné savce, resp. i pro člověka stanovovat biodostupnost prvků s ohledem na velikost půdních částic.

V oblastech zasažených těžbou a spalováním uhlí mohou být obsahy prvků v půdě ovlivněny emisemi popílku. Potenciální biodostupnost rizikových prvků z uhelného popílku byla již v minulosti předmětem výzkumu, zejména s ohledem na obsah As (VESELSKÁ ET AL. 2013; HUANG ET AL. 2014; YAGER ET AL. 2015; RIVERA ET AL. 2017) – jeho biodostupnost z popílku pro pokusná zvířata (BUCHET ET AL. 1995) či jako výsledek profesní expozice pracovníků v uhelných elektrárnách (YAGER ET AL. 1997). LIU ET AL. (2016) zjistili v popílku velký rozsah mobilizovatelného podílu As kolísající mezi 3.1 a 43 % na základě vlastností popílku. Také FLUES ET AL. (2013) ukázali vysokou mobilitu As (> 70 %) a dalších prvků jako Zn, Cd a Pb v popílku a potvrdil velký význam složení a fyzikálněchemických vlastností uhlí na mobilitu prvku a potenciální environmentální riziko. Vliv popílku na relativně vysokou biodostupnost As je předpokládán i ve studii prezentované v této diplomové práci.

Ačkoli Be patří k významným rizikovým prvkům, bývá ve výzkumech mobility a biodostupnosti rizikových prvků v půdách opomíjeno v porovnání s prvky jako je As či Cd. V minulosti provedené výzkumy byly zaměřeny převážně na potenciální intoxikaci následkem profesní expozice, rozpustnost a biodostupnost Be v pevných částicích vyskytujících se v pracovním prostředí (SHAY ET AL. 2013; FIREMAN ET AL. 2014; ROUSSET ET AL. 2016). Nicméně Be tvoří významnou příměs uhlí a vzhledem ke svým nezanedbatelným účinkům na zdraví může mít velký význam pro přestup z půdy do potravního řetězce.

Ačkoli každý člověk za svůj život přijme určité malé množství půdy orálně i inhalačně, orální cesta nepředstavuje významný příjem rizikových prvků (ABRAHAMS 2002). Biodostupné podíly rizikových prvků extrahovatelné pomocí simulovaných trávicích tekutin metodou PBET jsou shrnuty v tabulce 9. Extrahovatelnost Cd, Ni a Zn se snížila v tekutině tenkého střeva v porovnání se žaludeční šťávou, opačné schéma bylo pozorováno i As, Cr, Cu, Pb a V. Uvolněný podíl Cd, Ni a Zn pomocí žaludeční šťávy při pH 2.5 byl reabsorbován na částicích půdy v podmínkách neutrálního pH (pH = 7) šťávy tenkého střeva. V případě Be bylo množství extrahováno pomocí obou extraktantů. HUANG ET AL. (2018) zjistil vyšší biodostupné podíly prvků v PM, kdy v trávicím ústrojí biodostupnost dosahovala 28.5–88.9 % v žaludeční fázi a poklesla na 8.5–81.8 % ve fázi tenkého střeva. LUO ET AL. (2012) zjistili v městských půdách následující biodostupné podíly trávicí soustavou: Pb 59 %, Cu 58 %, Zn 38 %. HU ET AL. (2011) stanovili pořadí biodostupných podílů prvků extrahovatelných simulovanou trávicí tekutinou ve vzorcích městského sedimentujícího prachu následovně: Cd > Zn > Pb > As > Cu > Ni > V > Cr. Tato studie také potvrdila nízkou biodostupnost Cr a V, značné uvolňování Be a nejvyšší extrahovatelný podíl byl pozorován u Cd. U ostatních prvků jsou rozdíly dány jejich různorodým původem a složením obou matric analyzovaných v těchto studiích. Ačkoli v této studii se extrahovatelné podíly lišily v závislosti na extrakčním činidle, případně na extrahovaném prvku, biodostupné podíly identifikované při použití simulované žaludeční šťávy a střevní tekutiny byly korelovány ($p < 0.05$) s korelačními koeficienty v rozmezí $r_s = 0.63$ a $r_s = 0.99$.

TREMLOVÁ ET AL. (2010) uvádějí, že lidskými simulovanými trávicími tekutinami lze extrahovat relativně velké množství rizikových prvků obsažených v půdě. Z hlediska extrahovatelnosti jsou rozdíly mezi fází simulující prostředí žaludku a následnou fází simulující procesy v tenkém střevě. Tyto rozdíly jsou způsobeny odlišným pH, neboť kyselé pH žaludku napomáhá prvky uvolňovat, zatímco se vzrůstem pH, které probíhá na začátku tenkého střeva, dochází ke snížení extrahovatelnosti prvků, ale také dochází ke zpětné sorpci prvků na půdní částice.

Při porovnání podílů prvků uvolněných při použití testů biodostupnosti, simulované trávicí tekutiny vykazovaly vyšší schopnost extrahovat prvky v porovnání se simulovanými plicními tekutinami. Stejně závěry učinili HUANG ET AL. (2018), kteří zjistili vyšší biodostupnost rizikových prvků činností simulujícími prostředí trávicí soustavy v porovnání s činností simulujícími tekutiny dýchací soustavy. V případě Zn, Hatchův roztok vykazoval nejvyšší schopnost uvolňovat tento prvek v porovnání s trávicími tekutinami a nízká extrahovatelnost V byla potvrzena všemi testy biodostupnosti. Požití půdních částic, ke kterému dochází velmi často u malých savců, tak může představovat významnou cestu vstupu rizikových prvků do organismu.

Popílek obohacený o rizikové prvky, který vzniká v místech zpracování uhlí, představuje riziko nejen pro inhalační expozici, ale také orální. Metoda PBET je účinným nástrojem pro určení biodostupnosti různých rizikových prvků také v uhelném prachu. LOKESHAPPA ET AL. (2014) potvrdili vysokou biodostupnost As v rozmezí 40–57 % celkového obsahu prvku. Nezanedbatelnou biodostupnost vykazovaly také Cr a Zn, naproti tomu velmi nízká biodostupnost byla pozorována u Pb. Z tohoto důvodu by měl být brán v potaz vliv uhelného prachu na biodostupnost As a dalších rizikových prvků v půdách v zasažených oblastech.

7. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo ověřit, zda antropogenní původ kontaminace půdy rizikovými prvky má za následek vyšší biologickou dostupnost těchto prvků pro živočichy žijící v dané oblasti, včetně člověka. **Všechny vytyčené cíle byly v této diplomové práci splněny a vědecká hypotéza byla potvrzena v případě Cd, As a Be.** Nejdůležitější poznatky lze závěrem shrnout do několika bodů:

- Naměřené hodnoty pH půdy v analyzovaných vzorcích nabývaly velkého rozpětí a hodnot a odpovídaly hodnotám pH půd v oblastech zasažených těžbou a zpracováním uhlí.
- Na lokalitách byl zjištěn zvýšený výskyt rizikových prvků, přičemž obsahy Cr a Ni nepřekročily preventivní hodnoty, obsahy As, Be, Cd, Pb, V a Zn překročily preventivní hodnoty a As, Cd a Zn překročily indikační hodnoty dané vyhláškou č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy.
- Z hlediska koeficientu RAC představují nízké riziko pro životní prostředí As, Cu, Pb, V. Střední riziko bylo zjištěno u Be, Ni a Zn. Vysoké riziko bylo vyhodnoceno u Cd. Prvek, který by měl velmi vysoké riziko pro životní prostředí, v této studii zjištěn nebyl.
- Gambův roztok byl schopen extrahovat vyšší podíl Be, Cd, Cr, Pb a V. Hatchův roztok byl naopak účinnější pro extrakci As, Cu, Ni a Zn.
- Extrahovatelnost Cd, Ni a Zn se snížila v tekutině tenkého střeva v porovnání se žaludeční šťávou, opačné schéma bylo pozorováno i As, Cr, Cu, Pb a V. Nízká biodostupnost byla zjištěna u Cr a V, značná biodostupnost u Be a nejvyšší extrahovatelný podíl pozorován u Cd.
- Simulované trávicí tekutiny vykazovaly vyšší schopnost extrahovat prvky v porovnání se simulovanými plicními tekutinami.

Přestože výsledky neukázaly bezprostřední riziko zvýšených koncentrací prvků v půdě pro rostliny ani pro živočichy a člověka, zvýšené hodnoty RAC v případě Cd a relativně snadná uvolnitelnost As a Be simulovanými tělními tekutinami naznačují, že obsahy těchto prvků v půdách a jejich případný přestup do potravních řetězců by si v dané oblasti zasloužily detailnější výzkum.

8. SEZNAM LITERATURY

- Abrahams PW. 2002. Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment* **291**:1–32.
- Adamson IYR, Prieditis H, Hedgecock C, Vincent R. 2000. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicology and Applied Pharmacology* **166**:111–119.
- Alvarenga P, Palma P, Gonçalves AP, Baião N, Fernandes RM, de Varennes A, Vallini G, Duarte E, Cunha-Queda AC. 2008. Assessment of chemical, biochemical and ecotoxicological aspects in a mine soil amended with sludge of either urban or industrial origin. *Chemosphere* **72**:1774–1781.
- ATSDR. 2002. Toxicological profile for beryllium. U.S. Department of Health and Human Services.
- ATSDR. 2005. Toxicological profile for zinc. U.S. Department of Health and Human Services.
- ATSDR. 2007. Toxicological profile for arsenic. U.S. Department of Health and Human Services.
- ATSDR. 2012a. Toxicological profile for cadmium. U.S. Department of Health and Human Services.
- ATSDR. 2012b. Toxicological profile for vanadium. U.S. Department of Health and Human Services.
- Bakand S, Winder C, Khalil C, Hayes A. 2005. Toxicity assessment of industrial chemicals and airborne contaminants: transition from *in vivo* to *in vitro* test methods: A review. *Inhalation Toxicology* **17**:775–787.
- Bargagli E, Monaci F, Bianchi N, Bucci C, Rottoli P. 2008. Analysis of trace elements in bronchoalveolar lavage of patients with diffuse lung diseases. *Biological Trace Element Research* **124**:225–235.
- Basta NT, Gradwohl R, Snethen KL, Schroder J. 2001. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality* **30**:1222–1230.
- Bell RR, Soliman MMRI, Nonavinakere VK, Hammerbeck DM, Early JL. 1997. Selenium and cadmium induced pulmonary functional impairment and cytotoxicity. *Toxicology Letters* **90**:107–114.
- Berlinger B, Ellingsen DG, Náray M, Záray G, Thomassen Y. 2008. A study of the bio-accessibility of welding fumes. *Journal of Environmental Monitoring* **10**:1448–1453.
- Beyer C, Altfelder S, Duijnisveld WHM, Streck T. 2009. Modelling spatial variability and uncertainty of cadmium leaching to groundwater in an urban region. *Journal of Hydrology* **369**:274–283.
- Bhuiyan MAH, Parvez L, Islam MA, Dampare SB, Suzuki S. 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials* **173**:384–392.
- Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, Kumpiene J, Park J, Makino T, Beth M, Scheckel K. 2014. Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* **266**:141–166.

- Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, Naidu R. 2013. Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils. *Journal of Hazardous Materials* **261**:725–732.
- Borok MI, Morgan MM, Ishaku GJ. 2013. Energy exploitation and environmental impact in Nigeria: The way forward. *Journal of Energy Technologies and Policy* **3**:7–14.
- Boussen S, Sebei A, Soubrand-Colin M, Bril H, Chaabani F, Abdeljaouad S. 2010. Mobilization of lead-zinc rich particles from mine tailings in northern Tunisia by aeolian and run-off processes. *Bulletin de la Societe Geologique de France* **181**:459–471.
- Bradham KD, Laird BD, Rasmussen PE, Schoof RA, Serda SM, Siciliano SD, Hughes MF. 2014. Assessing the bioavailability and risk from metal-contaminated soils and dusts. *Human and Ecological Risk Assessment* **20**:272–286.
- Brock T, Stopford W. 2003. Bioaccessibility of metals in human health risk assessment: Evaluating risk from exposure to cobalt compounds. *Journal of Environmental Monitoring* **5**:71N–76N.
- Brown S, Sprenger M, Maxemchuk A, Compton H. 2005. Ecosystem function in alluvial tailings after biosolids and lime addition. *Journal of Environmental Quality* **34**:139–148.
- Buchet JP, Lauwerys RR, Yager JW. 1995. Lung retention and bioavailability of arsenic after single intratracheal administration of sodium arsenite, sodium arsenate, fly ash and copper smelter dust in the hamster. *Environmental Geochemistry and Health* **17**:182–188.
- Buzea C, Pacheco II, Robbie K. 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* **2**:MR17-MR71.
- Čadková Z, Száková J, Miholová D, Horáková B, Kopecký O, Křivská D, Langrová I, Tlustoš P. 2015. Bioaccessibility versus bioavailability of essential (Cu, Fe, Mn, and Zn) and toxic (Pb) elements from phyto hyperaccumulator *P. stratiotes* - Potential risk of dietary intake. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **63**:2344–2354.
- ČSÚ. 2019. Charakteristika okresu Sokolov. [online]. Dostupné z <https://www.czso.cz/csu/xk/charakteristika_okresu_sokolov> [2. 2. 2019].
- Cai X, Chen X, Yin N, Du H, Sun G, Wang L, Xu Y, Chen Y, Cui Y. 2017. Estimation of the bioaccessibility and bioavailability of Fe, Mn, Cu, and Zn in Chinese vegetables using the in vitro digestion/Caco-2 cell model: the influence of gut microbiota. *Food & Function* **8**:4592–4600.
- Calabrese EJ, Stanek EJ, Barnes R. 1996. Methodology to estimate the amount and particle size of soil ingested by children: implications for exposure assessment at waste sites. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **24**:264–268.
- Censi P, Zuddas P, Randazzo LA, Tamburo E, Speziale S, Cuttitta A, Punturo R, Aricò P, Santagata R. 2011. Source and nature of inhaled atmospheric dust from trace element analyses of human bronchial fluids. *Environmental Science and Technology* **45**:6262–6267.

- Chen ZL, Owens G. 2008. Trends in speciation analysis of vanadium in environmental samples and biological fluids - A review. *Analytica Chimica Acta* **607**:1–14.
- Dai J, Becquer T, Rouiller JH, Reversat G, Bernhard-Reversat F, Lavelle P. 2004a. Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd-contaminated soils. *Applied Soil Ecology* **25**:99–109.
- Dai J, Becquer T, Rouiller JH, Reversat G, Bernhard-Reversat F, Nahmani J, Lavelle P. 2004b. Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. *Soil Biology and Biochemistry* **36**:91–98.
- Davidson CM, Duncan AL, Littlejohn D, Ure AM, Garden LM. 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* **363**:45–55.
- Deubner DC, Lowney YW, Paustenbach DJ, Warmerdam J. 2001. Contribution of incidental exposure pathways to total beryllium exposures. *Applied Occupational and Environmental Hygiene* **16**:568–578.
- Di Palma L, Ferrantelli P, Medici F. 2005. Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution. *Journal of Environmental Management* **77**:205–211.
- Dockery DW, Pope AC, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, Ferris BG, Speizer FE. 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine* **329**:1755–1759.
- Dontala SP, Reddy TB, Vadde R. 2015. Environmental aspects and impacts its mitigation measures of corporate coal mining. *Procedia Earth and Planetary Science* **11**:2–7.
- Eskenazy GM. 2006. Geochemistry of beryllium in Bulgarian coals. *International Journal of Coal Geology* **66**:305–315.
- Falta T, Limbeck A, Koellensperger G, Hann S. 2008. Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM_{2.5} and PM₁₀ samples: a model study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **390**:1149–1157.
- Fireman E, Lerman Y, Stark M, Pardo A, Schwartz Y, Dyke MV Van, Elliot J, Barkes B, Newman L, Maier L. 2014. A novel alternative to environmental monitoring to detect workers at risk for beryllium exposure-related health effects. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **11**:809–818.
- Flues M, Sato IM, Scapin MA, Cotrim MEB, Camargo IMC. 2013. Toxic elements mobility in coal and ashes of Figueira coal power plant, Brazil. *Fuel* **103**:430–436.
- Fröhlichová A, Száková J, Najmanová J, Tlustoš P. 2018. An assessment of the risk of element contamination of urban and industrial areas using *Taraxacum* sect. *Ruderalia* as a bioindicator. *Environmental Monitoring and Assessment* **190**.
- Gamble JL. 1967. Chemical anatomy, physiology and pathology of extracellular fluid: a lecture syllabus. Harvard University Press.

- Gray JE, Plumlee GS, Morman SA, Higuera PL, Crock JG, Lowers HA. 2010. In Vitro Studies Evaluating Leaching of Mercury from Mine Waste Calcine Using Simulated Human Body Fluids. *Environmental Science and Technology* **44**:4782–4788.
- Guney M, Bourges CM, Chapuis RP, Zagury GJ. 2017. Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction (< 20 µm) from contaminated soils and mine tailings. *Science of the Total Environment* **579**:378–386.
- Guney M, Chapuis RP, Zagury GJ. 2016. Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. *Environmental Science and Pollution Research* **23**:24422–24434.
- Gusiatin ZM, Kulikowska D. 2016. Behaviors of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in soil amended with composts. *Environmental Technology* **37**:2337–2347.
- Hatch EG. 1992. Comparative biochemistry of airway lining fluid. In: Parent RA (ed). *Comparative biology of the normal lung*, 1st edition. CRC Press, Boca Raton.
- HEAL. 2018. Lignite coal - health effects and recommendations from the health sector. Health and Environmental Alliance.
- Hower JC, Robertson JD. 2003. Clausthalite in coal. *International Journal of Coal Geology* **53**:219–225.
- Hruška-Tvrđý L, Hrušková A, Foldynová Y, Ohanka J, Fajar R, Frenová K, Rucki D, Šulěř J, Orságová P, Pavlisová Z, Khajlová V. 2011. Strategický plán udržitelného rozvoje Sokolova na roky 2011–2025 – část A: Profil města – Socioekonomická analýza. PROCES – Centrum pro rozvoj obcí a regionů, s.r.o.
- Hu X, Zhang Y, Ding Z, Wang T, Lian H, Sun Y, Wu J. 2012. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* **57**:146–152.
- Hu X, Zhang Y, Luo J, Wang T, Lian H, Ding Z. 2011. Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China. *Environmental Pollution* **159**:1215–1221.
- Huang H, Jiang Y, Xu X, Cao X. 2018. In vitro bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matters from three different functional areas of Shanghai, China. *Science of the Total Environment* **610–611**:546–554.
- Huang M, Chen X, Zhao Y, Yu C, Wang W, Wang X, Hung M. 2014. Arsenic speciation in total contents and bioaccessible fractions in atmospheric particles related to human intakes. *Environmental Pollution* **188**:37–44.
- Hüttinger KJ, Michenfelder AW. 1987. Molecular structure of a brown coal. *Fuel* **66**:1164–1165.
- Jain CK. 2004. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India. *Water Research* **38**:569–578.

- Johns T, Duquette M. 1991. Detoxification as functions and mineral of geophagy. *American Journal of Clinical Nutrition* **53**:448–456.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants, 3. edition. CRC Press, USA.
- Kabata-Pendias A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements - An environmental issue. *Geoderma* **122**:143–149.
- Karadaş C, Kara D. 2011. *In vitro* gastro-intestinal method for the assessment of heavy metal bioavailability in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* **18**:620–628.
- Kašparovská K, Száková J, Sysalová J, Tlustoš P, Svoboda P. 2013. *In-vitro* biologická dostupnost rizikových prvků z inhalovaného městského sedimentujícího prachu. *Chemické Listy* **107**:313–317.
- Kastury F, Smith E, Juhasz AL. 2017. A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust. *Science of the Total Environment* **574**:1054–1074.
- Kicińska A, Smreczak B, Jadczyzyn J. 2019. Soil bioavailability of cadmium, lead, and zinc in the areas of Zn-Pb ore mining and processing (Bukowno, Olkusz). *Journal of Ecological Engineering* **20**:84–92.
- Li H, Ji H, Shi C, Gao Y, Zhang Y, Xu X, Ding H, Tang L, Xing Y. 2017. Distribution of heavy metals and metalloids in bulk and particle size fractions of soils from coal-mine brownfield and implications on human health. *Chemosphere* **172**:505–515.
- Liu G, Cai Y, Hernandez D, Schrlau J, Allen M. 2016. Mobility and speciation of arsenic in the coal fly ashes collected from the Savannah River Site (SRS). *Chemosphere* **151**:138–144.
- Lokeshappa B, Dikshit AK, Luo Y, Hutchinson TJ, Giammar DE. 2014. Assessing bioaccessible fractions of arsenic, chromium, lead, selenium and zinc in coal fly ashes. *International Journal of Environmental Science and Technology* **11**:1601–1610.
- Lortzie K, Stylianou M, Dermatas D, Kostarelos K. 2015. Long-term environmental impact at an abandoned gold-silver enrichment plant: A case study in Mitsero, Cyprus. *Engineering Geology* **184**:119–125.
- Luo X, Yu S, Li X. 2012. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry* **27**:995–1004.
- Luo XS, Yu S, Li XD. 2011. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health. *Environmental Pollution* **159**:1317–1326.
- Ma X, Lu Z, Cheng J. 2008. Ecological risk assessment of open coal mine area. *Environmental Monitoring and Assessment* **147**:471–481.
- MacFarlane GR, Burchett MD. 2000. Cellular distribution of Cu, Pb and Zn in the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Aquatic botany* **68**:45–59.

- Madejón P, Murillo JM, Maraón T, Cabrera F, López R. 2002. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *Science of the Total Environment* **290**:105–120.
- Macháček V, Šulcek Z. 1966. Geochemie berylia v Sokolovské pánvi. *Sborník geologických věd. Technologie, geochemie* **7**:33–70.
- Maier LA. 2002. Clinical approach to chronic beryllium disease and other nonpneumoconiotic interstitial lung diseases. *Journal of Thoracic Imaging* **17**:273–284.
- Mandal BK, Suzuki KT. 2002. Arsenic round the world: A review. *Talanta* **58**:201–235.
- Marrugo-Negrete J, Pinedo-Hernández J, Díez S. 2017. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental Research* **154**:380–388.
- Maynard R. 2004. Key airborne pollutants - The impact on health. *Science of the Total Environment* **334–335**:9–13.
- Mertl J, Myšková T, Pernicová H, Pokorný J, Ponocná T, Rollerová M, Vlčková V. 2016. Zpráva o životním prostředí v Karlovarském kraji 2016. *Ministersko životního prostředí*.
- Mo Q, Liao J, Chang L, Chaffee AL, Bao W. 2019. Transformation behaviors of C, H, O, N and S in lignite during hydrothermal dewatering process. *Fuel* **236**:228–235.
- Morfeld P, Bruch J, Levy L, Ngiewih Y, Chaudhuri I, Muranko HJ. 2015. Translational toxicology in setting occupational exposure limits for dusts and hazard classification – a critical evaluation of a recent approach to translate dust overload findings from rats to humans. *Particle and Fibre Toxicology* **12**.
- Mukhtar A, Limbeck A. 2013a. Comparison of the extraction efficiencies of different leaching agents for reliable assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter. *E3S Web of Conferences* **1**:05001.
- Mukhtar A, Limbeck A. 2013b. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. *Analytica Chimica Acta* **774**:11–25.
- MŽP. 2016. Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy. In: *Sbírka zákonů ČR*. 6. 5. 2016, částka 59:2690–2704. Dostupné z <aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=z&id=49791> [15. 12. 2018].
- OKD. 2012. Těžíme uhlí – jak uhlí vzniklo. [online]. Dostupné z <<https://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/jak-uhli-vzniklo>> [8. 3. 2019].
- Peters A, Wichmann EH, Tuch T, Heinrich J, Heyder J. 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **155**:1376–1383.

- Pope AC, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston G. 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *The Journal of the American Medical Association* **287**:1132–1141.
- Quevauviller PH, Ure A, Muntau H, Griepink B. 1993. Improvement of analytical measurements within the BCR-Programme: Single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**:129–134.
- Rivera NA, Hesterberg D, Kaur N, Duckworth OW. 2017. Chemical speciation of potentially toxic trace metals in coal fly ash associated with the Kingston fly ash spill. *Energy & Fuels*.
- Rodríguez L, Ruiz E, Alonso-Azcárate J, Rincón J. 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* **90**:1106–1116.
- Rousset D, Durand T, Rousset D, Durand T. 2016. Beryllium solubility in occupational airborne particles: Sequential extraction procedure and workplace application procedure and workplace application. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **13**:71–83.
- Ruby M V, Davis A, Schoof R, Eberle S, Sellstone CM. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science & Technology* **30**:422–430.
- Sakurovs R, French D, Grigore M. 2007. Quantification of mineral matter in commercial coxes and their parent coals. *International Journal of Coal Geology* **72**:81–88.
- Schilderman PAEL, Moonen EJC, Kempkers P, Kleinjans JCS. 1997. Bioavailability of soil-adsorbed cadmium in orally exposed male rats. *Environmental Health Perspectives* **105**:234–238.
- Schwartz J. 1994. Total suspended particulate matter and daily mortality in Cincinnati, Ohio. *Environmental Health Perspectives* **102**:186–189.
- Shay E, Gandiaga E De, Madl AK. 2013. Considerations for the development of health-based surface dust cleanup criteria for beryllium. *Critical Reviews in Toxicology* **43**:220–243.
- Singh KP, Mohan D, Singh VK, Malik A. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments - A tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology* **312**:14–27.
- Skřičková J, Kolaříková R. 2004. Standardní postup při provádění bronchoalveolární laváže (BAL) a vyšetřování bronchoalveolární tekutiny (BAT). *Studia Pneumologica et Phthiseologica* **64**:235–239.
- Šlejkovec Z, Kanduč T. 2005. Unexpected arsenic compounds in low-rank coals. *Environmental Science and Technology* **39**:3450–3454.
- Song S, Li Y, Li L, Liu M, Li J, Wang L, Su C. 2018. Arsenic and heavy metal accumulation and risk assessment in soils around mining areas: The Urad Houqi area in arid Northwest China as an example. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **15**.

- SUAS. 2008. Sokolovská uhelná – historie. [online]. Dostupné z <<https://www.suas.cz/index.php/spolecnost/historie>> [8. 3. 2019].
- Sysalová J, Száková J, Tremlová J, Kašparovská K, Kotlík B, Tlustoš P, Svoboda P. 2014. Methodological aspects of *in vitro* assessment of bio-accessible risk element pool in urban particulate matter. *Biological Trace Element Research* **161**:216–222.
- Tabaksblat LS. 2002. Specific features in the formation of the mine water microelement composition during ore mining. *Water Resources* **29**:333–345.
- Takenaka S et al. 2001. Pulmonary and systemic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats. *Environmental Health Perspectives* **109**:547–551.
- Titěra A. 2018. Mobilita a biologická dostupnost arsenu v půdě a vegetaci ve vybraných oblastech severních Čech. Diplomová práce. Česká zemědělská univerzita v Praze.
- Tremlová J, Száková J, Tlustoš P. 2010. Hodnocení možného vlivu rizikových prvků obsažených v půdě na organismus člověka. *Chemické Listy* **104**:349–352.
- Tseng C. 2005. Blackfoot disease and arsenic: A never-ending story. *Journal of Environmental Science and Health* **23**:55–74.
- Veselská V, Majzlan J, Hiller E, Pet K. 2013. Geochemical characterization of arsenic-rich coal-combustion ashes buried under agricultural soils and the release of arsenic. *Applied Geochemistry* **33**:153–164.
- Voutsas D, Samara C. 2002. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. *Atmospheric Environment* **36**:3583–3590.
- Waalkes MP. 2000. Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of Inorganic Biochemistry* **79**:241–244.
- Wang Q, Liu W, Yuan X, Zheng X, Zuo J. 2016. Future of lignite resources: A life cycle analysis. *Environmental Science and Pollution Research* **23**:24796–24807.
- WCA. 2019. Coal. [online]. Dostupné z <<https://www.worldcoal.org/coal>> [12. 1. 2019].
- Wong MH. 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere* **50**:775–780.
- Wragg J et al. 2011. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of The Total Environment* **409**:4016–4030.
- Yager JW, Greene T, Schoof RA. 2015. Arsenic relative bioavailability from diet and airborne exposures: Implications for risk assessment. *Science of the Total Environment* **536**:368–381.
- Yager JW, Hicks JB, Fabianova E. 1997. Airborne arsenic and urinary excretion of arsenic metabolites during boiler cleaning operations in a Slovak coal-fired power plant. *Environmental Health Perspectives* **105**:836–842.

9. SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A PŘÍLOH

OBRÁZKY

Obrázek 1 – porovnání lignitu (vlevo) a černého uhlí (vpravo), převzato z geologie.vsb.cz..... 6

URL 1: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/energysur/lignit.html>>

URL 2: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/energysur/%C4%8Dern%C3%A9%20uhl%C3%AD.html>>

Obrázek 2 – místa odběru vzorků na Sokolovsku (převzato z Titěra 2018)22

Obrázek 3 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná plicní tekutina.....29

Obrázek 4 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná trávicí tekutina30

TABULKY

Tabulka 1 – preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě..... 9

Tabulka 2 – indikační hodnoty pro ohrožení zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv10

Tabulka 3 – indikační hodnoty pro podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy10

Tabulka 4 – indikační hodnoty pro ohrožení zdraví lidí a zvířat10

Tabulka 5 – složení Gamblova a Hatchova extrakčního činidla.....24

Tabulka 6 – pseudocelkové obsahy analyzovaných prvků v půdních vzorcích26

Tabulka 7 – mobilní obsah rizikových prvků v půdách extrahovatelný 0.11 mol/L CH₃COOH.....27

Tabulka 8 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná plicní tekutina28

Tabulka 9 – biodostupný podíl analyzovaných prvků v půdě – simulovaná trávicí tekutina30

PŘÍLOHY

Příloha 1 – odběrové lokality46

Příloha 2 – potvrzení o přijetí článku do časopisu *Journal of Environmental Science and Health*47

10. PŘÍLOHY

Číslo vzorku	Lokalita	GPS souřadnice	Biotop
1	Louka Panské	50°14'23.023"N ; 12°41'19.617"E	louka
2	Louka Lomnice	50°13'8.589"N ; 12°36'57.141"E	louka
3	Louka Matyáš	50°12'25.757"N ; 12°37'1.174"E	louka
4	Mokřad Klára	50°13'21.028"N ; 12°38'49.628"E	mokřad
5	Mokřad Jezírka záchranářů	50°13'32.669"N ; 12°39'49.169"E	mokřad
6	Mokřad Satr	50°15'4.333"N ; 12°40'34.501"E	mokřad
7	Louka Vřesová	50°15'37.116"N ; 12°40'54.967"E	louka
8	Mokřad Vřesová	50°15'34.873"N ; 12°40'45.239"E	mokřad
9	Louka Dolní Nivy	50°15'10.752"N ; 12°38'15.185"E	louka
10	Mokřad Dolní Nivy	50°15'11.437"N ; 12°38'29.798"E	mokřad
11	Mokřad Háj	50°15'19.754"N ; 12°35'42.912"E	mokřad
12	Louka Boučí	50°14'12.103"N ; 12°35'20.467"E	louka
13	Bor Křemenitá – most	50°15'52.198"N ; 12°40'27.865"E	les
14	Bor Matyáš	50°12'19.310"N ; 12°36'53.560"E	les
15	Bor Panské	50°14'27.174"N ; 12°41'28.884"E	les
16	Bor Vintířov	50°14'9.024"N ; 12°40'49.857"E	les
17	Bor Vřesová	50°13'36.229"N ; 12°40'51.095"E	les
18	Bor Klondayk	50°14'20.739"N ; 12°41'56.270"E	les
19	Doubrava Klondayk – posed	50°14'19.612"N ; 12°41'59.859"E	les
20	Klondayk Javořina	50°14'21.797"N ; 12°42'7.593"E	les
21	Doubrava Háj	50°14'54.433"N ; 12°36'32.011"E	les
22	Doubrava Satr	50°15'3.750"N ; 12°40'44.630"E	les
23	Doubrava Křemenitá	50°15'40.375"N ; 12°40'41.814"E	les
24	Sukcesní les Ježek	50°13'34.927"N ; 12°39'48.756"E	les
25	Sukcesní les Vintířov	50°13'26.436"N ; 12°39'24.483"E	les
26	Sukcesní les Klára	50°13'18.681"N ; 12°38'47.715"E	les
27	Doubrava Klondayk	50°14'21.555"N ; 12°42'5.181"E	les
28	Sukcesní les Satr	50°15'4.550"N ; 12°40'37.256"E	les
29	Klondayk Olšina – posed	50°14'20.309"N ; 12°42'1.504"E	les
30	Jezírka záchranářů – posed	50°13'34.927"N ; 12°39'48.756"E	les

Příloha 1 – odběrové lokality

Journal of Environmental Science and Health, Part A
**Mobility and bioaccessibility of risk elements in the area affected by the long-term
opencast coal mining**
--Manuscript Draft--

Full Title:	Mobility and bioaccessibility of risk elements in the area affected by the long-term opencast coal mining
Manuscript Number:	JESHA-2019-0054
Article Type:	Original Research
Keywords:	coal mining; bioaccessibility; risk elements; in vitro tests
Manuscript Classifications:	Air, water, and soil pollution; Environmental toxicology; Pollutant transport; Pollutants; Risk assessment
Abstract:	<p>ABSTRACT. The potential environmental hazards of risk elements in the area affected by the opencast coal mine and/or coal combustion for plants and animals was assessed by using a suite of laboratory bioaccessibility tests. The chosen sampling area was in the vicinity of the largest coal mine spoil in the Sokolov coal basin (Czech Republic). For an estimation of the oral bioaccessibility of the risk elements in soils, the Physiologically Based Extraction Tests were applied. Among the available methods for estimating the pulmonary bioaccessibility of elements the Gamble's and Hatch's tests were chosen. The results showed elevated pseudototal soil contents of As, Be, Cd, Cu, Pb, V, Zn. Among these elements, only Cd showed substantial bioaccessibility for plants, as documented by the high Risk Assessment Code, reaching up to 47%, and the highest plant-availability, where the maximum Bioaccumulation Factor in plants reached up to 4.5. The simulated body fluids showed the highest bioaccessibility of Cd, but substantial bioaccessible pools of As and Be, the elements frequently found at the brown coal mining and processing areas. For better understanding of the risk element bioaccessibility in the specific conditions, the released element pools should be related to the particular soil physicochemical parameters.</p>
Order of Authors:	Dagmar Zádrapová Adam Titěra Jiřina Száková Zuzana Čadková Ondřej Cudlín Jana Najmanová Pavel Tlustoš

Powered by Editorial Manager® and Prodxion Manager® from Aries Systems Corporation

Příloha 2 – potvrzení o přijetí článku do časopisu *Journal of Environmental Science and Health*