

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra botaniky a fyziologie rostlin**



**Česká zemědělská  
univerzita v Praze**

**Vliv znečištění na obsahové látky jitrocele kopinatého**

**Bakalářská práce**

**David Faigl  
Kvalita produkce**

**PharmDr. Jan Kubeš, Ph.D.**

© 2021 ČZU v Praze

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Vliv znečištění na obsahové látky jitrale kopinatého" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 3. 5. 2021

---

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval PharmDr. Janu Kubešovi, Ph. D. za ochotu, cenné rady a odbornou pomoc při vedení bakalářské práce. Obdobným způsobem bych chtěl poděkovat Ing. Pavle Vachové, Ph. D. za odbornou konzultaci, jelikož též byla vždy velmi nápomocná a ochotná. Děkuji také dalším členům Katedry botaniky a fyziologie rostlin za umožnění průběhu praktické části této práce a jejich vřelý přístup a spolužákům za pomoc se sběrem jitrocele. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům za podporu.

# Vliv znečištění na obsahové látky jitrocele kopinatého

## Souhrn

V této práci byl studován obsah těžkých kovů na listech jitrocele kopinatého (*Plantago lanceolata* L.) a jejich vliv na koncentraci derivátů kyseliny *o*-dihydroxyskořicové. Mezi stanovované kovy patřily vanad, chrom, kobalt, nikl, měď, zinek, arsen, kadmium, thallium a olovo. Jejich koncentrace byla stanovena hmotnostní spektrometrií s iontově vázaným plazmatem. Koncentrace derivátů *o*-dihydroxyskořicových kyselin byla stanovena UV/VIS spektrofotometrií dle postupu stanoveného Českým lékopisem 2017. Kromě těžkých kovů těchto kyselin byl v rostlinném materiálu stanoven obsah chlorofylu a karotenoidů, kalorimetricky bylo stanoveno spalné teplo. Pro samosběr vzorků bylo vybráno pět oblastí, z každé oblasti byly vybrány čtyři lokality – jedno místo srovnávací a tři místa s předpokládanou zvýšenou kontaminací těžkými kovy, tedy oblasti zasažené průmyslem či rušným automobilovým provozem. S určitými výjimkami byla vypořizována částečná závislost obsahu derivátů *o*-dihydroxyskořicových kyselin na koncentraci těžkých kovů, kdy s vyšší koncentrací těžkých kovů lze předpokládat vyšší obsah sledovaných metabolitů u jitrocele kopinatého. Naměřené koncentrace olova a kadmia byly porovnávány s přípustnými limity danými Českým lékopisem 2017. Koncentrace těžkých kovů u všech vzorků splňovaly přípustný limit s výjimkou vzorků odebraných ze dvou lokalit z oblasti Příbramska, kde dané přípustné limity přesahovala koncentrace olova, v důsledku odlišné metodiky je toto srovnání však pouze orientační. K případnému potvrzení rizikovosti sběru bylin v daných lokalitách lze doporučit provedení předepsané analýzy. Rozdíly v obsahu chlorofylu a karotenoidů mezi jednotlivými lokalitami nebyly dle použité statistické metody významné, souvislost s těžkými kovy se u těchto pigmentů nepodařilo prokázat. Nejvyšší hodnoty spalného tepla byly prokazatelně zjištěny u čistých lokalit ve srovnání s kontaminovanými u vzorků z Prahy, Mladé Boleslavi a Kladna. Naopak v Příbrami a Děčíně byly nejvyšší hodnoty spalného tepla stanoveny u lokalit s nejvyšším zatížením těžkými kovy.

**Klíčová slova:** *Plantago lanceolata*, sekundární metabolity, těžké kovy, ICP MS, vliv kontaminace

# Effect of pollution on secondary metabolites of *Plantago lanceolata*

## Summary

In this work, the content of heavy metals on the leaves of ribwort plantain (*Plantago lanceolata* L.) and their influence on the concentration of *o*-dihydroxycinnamic acid derivatives were studied. The metals determined included vanadium, chromium, cobalt, nickel, copper, zinc, arsenic, cadmium, thallium and lead. Their concentrations were determined by ion-bound plasma mass spectrometry. The concentration of *o*-dihydroxycinnamic acid derivatives was determined by UV/VIS spectrophotometry according to the procedure set by the Czech Pharmacopoeia 2017. In addition to heavy metals and acid derivatives, the content of chlorophyll and carotenoids in plant material was determined, also the energy stored was determined using calorimetry. For self-collection of samples, five areas were selected, from each area four localities were selected – one comparative place and three places with expected increased contamination by heavy metals, ie. areas affected by industrial or heavy automobile traffic. With some exceptions, a partial dependence of the content of *o*-dihydroxycinnamic acid derivatives on the concentration of heavy metals was observed, ie. with higher concentrations of heavy metals, a higher content of these observed metabolites can be expected in plantain. The measured concentrations of lead and cadmium were compared with the permissible limits given by the Czech Pharmacopoeia 2017. The concentrations of heavy metals in all samples met the permissible limit, with the exception of samples taken from two areas in the Příbram region, where the given permissible limits exceeded the lead concentration, but due to the different methodology this comparison is only indicative. To confirm the possible risk of collection of herbs in the given localities, it is recommended to perform the prescribed analysis. The differences in the content of chlorophyll and carotenoids between individual localities were not significant according to the statistical method used, therefore the connection with heavy metals could not be proved. The highest calorific values were demonstrably found in clean localities in comparison with contaminated ones in samples from Prague, Mladá Boleslav and Kladno. On the contrary, in Příbram and Děčín, the highest calorific values were determined in the localities with the highest load of heavy metals.

**Keywords:** *Plantago lanceolata*, secondary metabolites, heavy metals, ICP MS, impact of contamination

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Cíl práce .....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Literární rešerše .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1</b>	<b>Botanický popis a rozšíření jitrocele kopinatého .....</b>	<b>10</b>
3.1.1	Význam a použití .....	10
3.1.2	Obsahové látky a metabolity .....	11
<b>3.2</b>	<b>Těžké kovy .....</b>	<b>12</b>
3.2.1	Přípustné limity .....	12
3.2.2	Vliv těžkých kovů na sekundární metabolity rostlin .....	13
3.2.3	Kadmium .....	14
3.2.4	Olovo .....	15
3.2.5	Zinek .....	16
3.2.6	Měď .....	17
3.2.7	Chrom .....	18
3.2.8	Nikl .....	19
3.2.9	Kobalt .....	21
3.2.10	Vanad .....	22
3.2.11	Thallium .....	23
3.2.12	Arsen .....	24
<b>4</b>	<b>Metodika .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1</b>	<b>Sběr vzorků .....</b>	<b>26</b>
<b>4.2</b>	<b>Stanovení ztráty sušením .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3</b>	<b>Stanovení obsahu kyseliny <i>o</i>-dihydroxyskořicové .....</b>	<b>28</b>
<b>4.4</b>	<b>Stanovení těžkých kovů .....</b>	<b>30</b>
<b>4.5</b>	<b>Stanovení spalného tepla .....</b>	<b>30</b>
<b>4.6</b>	<b>Statistické metody .....</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>32</b>
<b>5.1</b>	<b>Ztráta vody sušením .....</b>	<b>32</b>
<b>5.2</b>	<b>Obsah derivátů <i>o</i>DHCA .....</b>	<b>33</b>
<b>5.3</b>	<b>Obsah těžkých kovů .....</b>	<b>34</b>

5.4	Obsah pigmentů .....	37
5.5	Spalné teplo.....	39
6	Diskuze .....	40
6.1	Těžké kovy .....	40
6.1.1	Kadmium .....	40
6.1.2	Olovo .....	41
6.1.3	Zinek.....	42
6.1.4	Měď.....	42
6.1.5	Chrom, nikl, vanad a arsen .....	43
6.1.6	Thallium.....	44
6.1.7	Kobalt.....	45
6.2	Ztráta sušením.....	45
6.3	Deriváty <i>o</i> DHCA .....	45
6.4	Pigmenty.....	47
6.5	Spalné teplo.....	47
7	Závěr.....	48
8	Literatura.....	49
9	Seznam použitých zkratek a symbolů .....	54
10	Samostatné přílohy .....	I

# 1 Úvod

Kontaminace životního prostředí těžkými kovy je celosvětovým problémem, kterému se dostává stále větší pozornosti (Nagajyoti et al. 2010; Khan et al. 2015). Jedná se o kovy a polokovy s relativně vysokou hustotou (Nagajyoti et al. 2010). Ve stopových množstvích je mnoho z nich pro organismy nezbytných (např. kobalt, měď, železo, mangan, molybden, nikl, vanad, zinek) a toxické účinky se u nich objevují až při nadměrných koncentracích (Asati et al. 2016). U dalších (kadmium, olovo, rtuť, arsen) nejsou známy žádné pozitivní účinky pro růst a vývin organismů a jsou potenciálním rizikem v jakékoli koncentraci (Sharma & Agrawal 2005; Sherameti & Varma 2011; Asati et al. 2016). Tyto prvky mají svůj původ v matečných horninách, z nichž se uvolňují zvětráváním a dalšími přirozenými procesy (Bradl 2005; Sherameti & Varma 2011), v důsledku lidských činností (těžba a zpracování rud, doprava, průmysl, zemědělství, spalování fosilních paliv) však dochází k jejich výraznému zkoncentrování (Asati et al. 2016). Jsou perzistentní, z půdy a atmosféry vstupují skrz primární producenty do potravního řetězce, kde se mohou dále akumulovat (Sharma & Agrawal 2005). To představuje významné riziko nejen pro lidské zdraví, ale též ohrožuje živočichy, rostliny a mikroorganismy (Sherameti & Varma 2011).

Vysoké koncentrace těžkých kovů negativně ovlivňují rostliny zpomalením jejich růstu, narušením fotosyntetických procesů a metabolismu, změnou aktivity enzymů a odlišnostmi v morfologii (Ahatović et al. 2020). Některé rostlinné druhy vyvinuly rozličné mechanismy, jak se těmto vlivům bránit (translokace, tolerance, akumulace, exkluze). Akumulace těžkých kovů rostlinami může být využita jako biomonitor stupně znečištění prostředí těmito prvky. Velký potenciál v tomto směru vykazují léčivé byliny (Levei et al. 2018).

Léčivé rostliny a produkty na jejich bázi jsou ekonomicky stále více důležité, uplatňují se ve výživě, farmacii či kosmetice. Bývají předepisovány jako tradiční prostředky léčby řady onemocnění včetně nachlazení, artritidy, vředů a mnoha dalších (Radulescu et al. 2013). Je proto důležité sledovat jejich kvalitu a bezpečnost pro konzumenty. V průběhu života jsou rostliny vystaveny biotickým a abiotickým stresům, s jejichž nepříznivými efekty se snaží vyrovnat změnami v produkci primárních a zejména sekundárních metabolitů (Ahatović et al. 2020), jež jsou často právě účinnými látkami léčivých rostlin.

Pro tuto práci byl zvolen jitrocel kopinatý (*Plantago lanceolata* L.), hojně rozšířená bylina, po staletí užívaná v lidovém léčitelství. Podobně jako blízce příbuzný jitrocel větší (*Plantago major* L.), disponuje schopností přežít v půdách s vysokou koncentrací těžkých kovů, a je poměrně efektivní v jejich akumulaci. Díky tomu je považován za vhodný bioindikátor, a dokonce je zkoumán jako prostředek fytoremediace znečištěných půd (Galal & Shehata 2015; Ahatović et al. 2020).

Ve vzorcích rostlinného materiálu z celkem 20 lokalit, situovaných v pěti oblastech České republiky (Děčín, Kladno, Mladá Boleslav, Příbramsko a Praha), byl pomocí ICP-MS stanoven obsah deseti těžkých kovů. Dle Českého lékopisu 2017 (Ministerstvo zdravotnictví ČR 2017) byl stanoven obsah celkových derivátů kyseliny ortho-dihydroxyskořicové. Pro kontrolu správnosti skladování sušených vzorků byla stanovena ztráta sušením, též dle Českého lékopisu 2017.



## 2 Cíl práce

Hlavním cílem práce bylo stanovit účinek potenciálně rizikových látek, jako jsou těžké kovy, na jitrocel kopinatý (*Plantago lanceolata*), volně rostoucí na místech exponovaných znečištění, které pochází z dopravy, případně průmyslu. Vyplyvající hypotézou bylo, že přítomnost kontaminantů bude mít vliv na obsah stanovovaných látek v listech jitrocele, a tím i kvalitu drogy.

## 3 Literární rešerše

### 3.1 Botanický popis a rozšíření jitrocele kopinatého

Jitrocel kopinatý (*Plantago lanceolata* L.) je vytrvalou krytosemennou rostlinou z čeledi jitrocelovitých (*Plantaginaceae*). Charakteristickým znakem této trsnaté byliny je přízemní listová růžice, kterých zpravidla bývá větší počet. Z nich vyrůstá obvykle 3–7 (výjimečně až 15) stvolů s 5 výraznými podélnými rýhami. Stonky, typicky delší než listy míří vzhůru, jsou rovné i různě zahnuté, a většinou sahají do výšky 7–30 cm. Listy jsou jednoduché, typického, úzce kopinatého tvaru. Délka je v rozmezí 2–30 cm, obvykle však 5–15 cm, šířka 0,5–4,5 cm. Vrchní část listu přechází do špičky, spodní se postupně ztenčuje v řapík. Čepel může být s hladkým okrajem i jemně zubatá, holá i s chlupy. Má zelenou, či tmavě zelenou barvu, někdy až našedlého odstínu. Žilnatina je téměř souběžná a dobře viditelná, na jednom listu je běžně 3–7 žilek. Oddenek nebývá dlouhý, je však často větvený. Početné kořeny jsou tenké, nemývají více než 1 mm v průměru. Válcovité klasy jsou dlouhé 1–3 cm, s postupující dobou kvetení a zejména po odkvětu dochází k jejich prodlužování (až na 12 cm). Obsahují drobné listeny, 4–7 mm dlouhé, jejich odstín může být bílý či hnědavý, méně často pak tmavě hnědý nebo černý. Dále jsou přítomny kališní cípy a korunní trubka. Tyčinky jsou ve srovnání s korunou delší. Prašníky v délce kolem 2 mm jsou bělavé či do žluta zbarvené. Po odkvětu vznikají tobolky vejčitého tvaru, obsahující dvě lesklá, hnědá semena, vzácně jedno. Rozměry jsou v průměru 2,5 mm na délku a cca 1 mm na šířku. (Slavík 2000; Kaplan et al. 2019).

Jedná se o velice rozšířený druh v rámci České republiky, ale i velké části světa od Evropy, Blízkého východu, Asie a Severní Afriku. Dále byl zavlečen např. do Ameriky a dalších oblastí. Vyskytuje se hojně v travnatých společenstvech jako jsou pastviny, louky nebo meze. Dále roste podél silnic, na kraji lesů, v parcích a úhorech. Nezřídka je k vidění i jako polní a zahradní plevel. Přestože preferuje půdy s vyšší vlhkostí, hlubší, hlinité či hlinitopísčité, lze jej nalézt i na mělkých, písčitých nebo šterkovitých půdách neutrální a mírně zásadité reakce. Na místech s příznivými podmínkami může tvořit vydatný jednoduší porost (Slavík 2000).

#### 3.1.1 Význam a použití

Tato bylina je známá a hojně používaná v lidovém léčitelství, stejně jako další druhy jitrocele, jitrocel prostřední (*Plantago media* L.) a jitrocel větší (*Plantago major* L.). Uplatňuje se však i ve farmaceutickém průmyslu (Slavík 2000). Lékopisnou surovinou je list – *Plantaginis folium* (Jahodář 2009), je však možné využít celou rostlinu, včetně semínek a oddenku (Rystonová 1996). Lze se s ním setkat ve formě práškované či řezané bylinné drogy, sirupů a džusů z čerstvých bylin, bylinných čajů, potahovaných tablet, suchých a tekutých extraktů (jako extrakční činidlo se užívá ethanol ředěný v různém poměru či voda). Užívá se pro zmírnění příznaků nachlazení, při katarrech horních cest dýchacích, zánětech sliznic úst, krku a hltanu (EMA 2011).

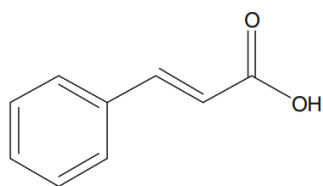
Jitrocel se sbírá od května do září. Již během jedné hodiny může dojít k zapaření listů, pokud jsou ve velké vrstvě, proto by nikdy neměly být stlačovány. Suší se v tenké vrstvě do 5 cm na dobře větraných místech, je možné využít umělé teplo do 40 °C. Během sušení se listy

neobracejí, případně jen s velkou opatrností. Správně vysušený list má zelenou barvu a v ruce se drolí, proto je šetrná manipulace žádoucí. Balí se do papírových obalů a skladuje na tmném a suchém místě (Mikešová & Lutovská 2004).

### 3.1.2 Obsahové látky a metabolity

Listy jsou zdrojem mnoha biologicky aktivních látek, mezi které patří: flavonoidy, glykosidy, fytosteroly, iridoidy, slizovité látky, fenolické kyseliny, organické kyseliny, třísloviny (taniny), pektiny a minerální látky. Z hlediska antioxidačních účinků jsou nejvýznamnější flavonoidy – v jitroceli např. katechin, epikatechin, luteolin a jejich deriváty. (EMA 2011; Nizioł-Łukaszewska et al. 2019). Z iridoidních glykosidů je nejvyšší měrou zastoupený aukubin, následovaný katalpolem (EMA 2011). Iridoidní glykosidy odpuzují mnoho herbivorů z třídy hmyzu (*Insecta*), nebo zpomalují rychlost jejich růstu (Nieminen et al. 2003). Tyto sloučeniny plní v rostlinách obrannou funkci (Yamane 2010).

Mezi významné skupiny fenolických kyselin v rostlinné říši patří deriváty kyseliny benzoové a skořicové. Jedná se o nejběžnější alelochemikálie rostlinného původu (Yoneyama & Natsume 2010). Kyselina benzoová je nejjednodušší jednosytnou aromatickou karboxylovou kyselinou. V jitroceli kopinatém se nachází samotná kyselina benzoová i její deriváty, kyseliny: *p*-hydroxybenzoová, 2,5-dihydroxybenzoová, salicylová, gallová, vanilová, syringová, protokatechová (Beara et al. 2012; Nizioł-Łukaszewska et al. 2019). Kyselina skořicová (Obrázek 1) je nenasycená karboxylová kyselina, přirozeně se vyskytující v mnoha rostlinách. Existuje v podobě dvou izomerů – *cis* a *trans*, častější je forma *trans*. Deriváty této kyseliny, jež jsou obsažené v jitroceli kopinatém, jsou kyseliny sinapová, kávová, ferulová, chlorogenová, *p*-kumarová nebo 3,4-dimethoxyskořicová (Beara et al. 2012; Nizioł-Łukaszewska et al. 2019).



**Obrázek 1** – Kyselina skořicová (Nguyen et al. (2021))

Z terapeutického hlediska jsou velmi důležité také slizovité látky obsažené v jitroceli kopinatém, což jsou polysacharidy složené převážně z arabinózy a galaktózy. Příznivý efekt spočívá v nemožnosti jejich resorpce, kdy dochází k pokrytí sliznic ochrannou vrstvou, která zamezuje lokálnímu podráždění, a tím se uplatňují například při výše zmíněných zánětech dýchacích cest (EMA 2011).

## 3.2 Těžké kovy

Těžké kovy nejsou striktně a jednotně definovanou skupinou prvků, záleží na kontextu, konkrétním oboru a autorovi. Stejně jako běžné kovy, i tyto prvky jsou tepelně a elektricky vodivé, mohou být kujné, tažné a lesklé, mají však vyšší hustotu. Často bývají kovy charakterizovány jako těžké, pokud je jejich hustota větší než  $5 \text{ g/cm}^3$ , do takové definice spadá více než 40 prvků (Nagajyoti et al. 2010). Setkáme se však i s hodnotami od 3,5 do více než  $7 \text{ g/cm}^3$ . Do skupiny bývají nezřídka zařazeny i polokovy, jež jsou svými vlastnostmi na pomezí kovů a nekovů (Asati et al. 2016).

Některé těžké kovy jsou ve stopových množstvích pro život organismů nezbytné, jelikož plní biochemickou a fyziologickou funkci v rostlinách a živočiších, v nadměrných koncentracích však mohou působit toxicky (Nagajyoti et al. 2010; Asati et al. 2016). Nagajyoti et al. (2010) označují jako esenciální těžké kovy Cu, Fe, Mn, Mo a Zn, zatímco např. Asati et al. (2016) zmiňují Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V a Zn. Jsou důležité pro redoxní reakce, přenos elektronů, jedná se o aktivátory enzymových reakcí, tvoří kofaktory a prostetické skupiny metaloproteinů (Sharma & Agrawal 2005; Nagajyoti et al. 2010; Asati 2016). Oproti tomu u kovů Cd, Hg, Pb a polokovu As, nejsou známy žádné benefity pro růst a vývin organismů. Nepříznivé efekty byly u těchto prvků popsány i ve velmi nízkých koncentracích, u rostlin stejně jako u živočichů (Asati et al. 2016; Khanam 2020). Hlavní riziko související s kontaminací životního prostředí těžkými kovy je jejich bioakumulace (Chagas et al. 2020) a nemožnost biologické degradace (Asati et al. 2016).

Existuje mnoho způsobů, jak se tyto prvky dostávají do prostředí, jde o přirozeně se vyskytující jevy i o kontaminaci způsobenou lidskou činností. V přírodě je primárním zdrojem matečná hornina. Zvětráváním a erozí minerálů obsahujících těžké kovy dochází mimo jiné k jejich uvolňování do okolí. Mezi známé antropogenní zdroje kontaminace patří těžba a následné zpracování rud. Dále průmyslová výroba, jelikož kovy jsou nezbytné v různorodých procesech (např. katalyzátory). Nelze opomenout zemědělství, kdy vlivem nadbytečného užívání herbicidů a pesticidů (např. pesticidy na bázi mědi a zinku), či aplikací minerálních hnojiv obsahujících těžké kovy a metaloid arsen jako kontaminanty, se do půdy dostávají rizikové látky. Do atmosféry se dostává značné množství spalováním fosilních paliv, případně odpadů a jiných materiálů. Rozhodujícím faktorem jsou zde podmínky hoření, efektivita čištění či filtrace zplodin a kontrola emisí. V rozvinutých zemích je významným znečišťovatelem také automobilová doprava. Dobře známým příkladem je olovo, jež bylo v minulosti přidáváno do paliva jako antidetonační přísada ve formě organokovové sloučeniny tetraethylolova, což bylo v průběhu let postupně zakázáno v naprosté většině zemí světa (Bradl 2005; Sherameti & Varma 2011). Olovnatý benzín se v České republice nesmí prodávat od roku 2001. Méně známé je např. uvolňování kadmia z pneumatik motorových vozidel (Sherameti & Varma 2011).

### 3.2.1 Přípustné limity

Přípustné limity koncentrací v rostlinných drogách dané Českým lékopisem 2017 (ČL 2017) jsou uvedeny jen pro některé kovy, konkrétně kadmium, olovo a rtuť (Tabulka 1).

**Tabulka 1** – Přípustné limity koncentrací těžkých kovů v rostlinných drogách uvedené v Českém lékopisu (2017)

Těžký kov	Koncentrace (mg/kg drogy)
Cd	1.0
Hg	0.1
Pb	5.0

### 3.2.2 Vliv těžkých kovů na sekundární metabolity rostlin

Sekundární metabolity rostlin jsou jedinečnými zdroji pro lidstvo významných organických látek. Jsou důležité pro farmaceutický průmysl, v potravinářství jako příchutě a další přídatné látky do potravin, ale uplatnění nacházejí i v jiných odvětvích. Akumulace těchto metabolitů se projevuje v rostlinách vystavených různým druhům stresu. Mezi faktory způsobující abiotický stres rostlin lze zařadit např. teplotu, vlhkost, intenzitu světla, množství minerálních látek a CO<sub>2</sub>, či toxické koncentrace těžkých kovů. Sekundární metabolity rostlin jsou běžně považovány za látky, které nejsou klíčové k udržení životních procesů, ale jsou důležité jako prostředek interakce s prostředím z hlediska adaptace a obrany. Ukazuje se však, že hrají rozhodující roli také ve vývinu a vlastním růstu rostlin. Vyšší rostliny syntetizují tyto látky z primárních metabolitů – sacharidů, aminokyselin a tuků (Akula & Ravishankar 2011).

Jedním ze způsobů toxického působení těžkých kovů na rostliny je produkce reaktivních forem kyslíku (ROS). Ty vznikají především autooxidací či Fentonovou reakcí, při které dochází v přítomnosti přechodných kovů k redukci H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a vzniku vysoce reaktivního a toxického hydroxylového radikálu HO·. ROS se v rostlinách tvoří v nízkých koncentracích přirozeně, jako vedlejší produkty uvnitř chloroplastů a mitochondrií, a též aktivitou enzymů zapojených v redoxních reakcích (cytoplazmatické, vázané na membránu, i extracelulární enzymy). ROS jsou důležité pro několik metabolických procesů (např. lignifikaci buněčných stěn). Při napadení tvoří rostliny velké množství těchto látek, jako přímou obranu proti patogenům (tzv. oxidative burst), dále poté fungují jako signalizační molekuly pro další reakce (např. biosyntéza fytoalexinů). Obecně se rostliny snaží udržovat hladinu ROS na nízké úrovni, jelikož jsou to látky schopné reagovat s téměř každou organickou součástí buňky. Je známo, že způsobují poškození cytoplazmatických membrán peroxidací lipidů. Dále mohou poškodit DNA, proteiny a chlorofyl (Michalak 2006; Karuppanapandian et al. 2011; Berni et al. 2019).

Toto poškození se projevuje, pokud je kapacita antioxidačních procesů a detoxifikačních mechanismů nižší než produkce ROS. Rostliny, stejně jako další aerobní organismy, vyvinuly komplexní mechanismy ochrany proti těmto látkám, skládající se z různých enzymů a antioxidantů. Tyto procesy mohou zpomalit nebo dokonce zastavit oxidaci biomolekul, a tím zablokovat řetězovou oxidační reakci. Mezi důležité antioxidanty patří např. kyselina askorbová, glutathion, thioly, fenoly, karotenoidy a další ochranné pigmenty (Michalak 2006).

Navýšení biosyntézy fenolických sloučenin v reakci na toxický účinek niklu bylo pozorováno u pšenice (*Triticum* sp.). Obdobný účinek byl zaznamenán u kukuřice (*Zea* sp.) při aplikaci hliníku. Fazol obecný (*Phaseolus vulgaris* L.) vystavený Cd<sup>2+</sup> akumuloval rozpustné

i nerozpustné fenoly. Zvýšený obsah fenolů koreloval s vyšší aktivitou enzymů zapojených v metabolických drahách těchto látek, což značí *de novo* syntézu fenolických sloučenin účinkem stresu způsobeného těžkými kovy (Michalak 2006). Těžké kovy však mohou také inhibovat aktivitu určitých enzymů, a tím snížit akumulaci s nimi asociovaných sekundárních metabolitů. Příkladem může být vliv vysokých koncentrací niklu, které omezují biosyntézu a akumulaci anthokyanů inhibicí L-fenylalaninamonium-lyázy (Akula & Ravishankar 2011).

### 3.2.3 Kadmium

Kadmium (Cd) je stříbřitě bílý, lesklý, měkký a kujný kov, s hustotou 8,64 g/cm<sup>3</sup>, bodem tání 321 °C a atomovou hmotností 112,4. Jedná se o přechodný kov 12. skupiny periodické tabulky, spolu s rtutí a zinkem (Bradl 2005). Kadmium je vysoce toxický kov pro živočichy i rostliny. V přírodě se nachází ve velmi nízkých koncentracích (v průměru 0,15–0,20 ppm), obvykle v přítomnosti dalších těžkých kovů, jako Zn, Pb, Cd a Cu (Bradl 2005; Sherameti & Varma 2011). Podobně jako zinek je ve většině stabilních sloučenin dvojmocné. Tvoří hydroxidy a komplexní ionty s amoniakem a kyanidovým aniontem (CN<sup>-</sup>), dále řadu komplexních organických aminů, či komplexy se sírou a chlorem. S uhličitany, oxaláty, arseničnany, fosfáty a ferokyanidy tvoří sraženiny. Velmi dobře je rozpustný v kyselině dusičné. Kadmium je vedlejším produktem při získávání zinku. Uplatňuje se ve slitinách, při galvanickém pokovování, v bateriích, jako ochrana před korozí železa a oceli, dále slouží jako fungicid, součást některých barviv a jako stabilizační činidlo pro umělé hmoty na bázi polyvinylu. Vzhledem k toxicitě kadmia a dopadům na životní prostředí je jeho použití celosvětově omezeno (Bradl 2005).

Vysoké koncentrace v prostředí souvisí s lidskou činností. Pro srovnání, běžná atmosférická koncentrace se pohybuje okolo 1 ng/m<sup>3</sup> v neobydleném prostředí a 40 ng/m<sup>3</sup> v městských centrech, v blízkosti průmyslových komplexů však může dosáhnout až 5 mg/m<sup>3</sup> (Sherameti & Varma 2011). Důležitým zdrojem kontaminace je užívání fosfátových hnojiv, která mohou obsahovat více než 20 mg/kg, opakovanou aplikací poté dochází k jeho akumulaci (Bradl 2005; Sherameti & Varma 2011). Komunální čistírenské kaly, jejichž objem užívaný v zemědělství neustále narůstá, jelikož obsahují živiny (dusík a fosfor) a pomáhají obnovit strukturu intenzivně využívané půdy, jsou však i původcem znečištění těžkými kovy, včetně Cd, jehož průměrná koncentrace v kalech činí 74 ppm. Mezi další způsoby kontaminace kadmiiem jsou řazeny emise z kovohutí, oceláren a metalurgicky zaměřených provozů, dále spalování fosilních paliv, plastů a barviv obsahujících Cd (Bradl 2005).

Kadmium ovlivňuje celkový růst a metabolismus rostlin. Rostliny pěstované v půdě s vysokým obsahem Cd mají zřetelné příznaky poškození, objevují se chlorózy, zpomalení růstu kořenů, či hnědnutí a odumírání jejich konečků. Cd inhibuje kořenovou Fe<sup>3+</sup>-reduktázu, což vede k nedostatku Fe<sup>2+</sup> v rostlině, který výrazně narušuje schopnost fotosyntézy. Cd také zasahuje do absorpce, transportu a využití několika klíčových prvků (P, K, Mg, Ca) a vody. Dále snižuje aktivitu nitrátoreduktázy, a tím brání vstřebávání a translokaci dusičnanů. Může také ovlivnit propustnost cytoplazmatické membrány, což vyvolává úbytek vody obsažené v rostlině. Kadmium vyvolává změny ve funkčnosti membrán, zapříčiněné peroxidací lipidů, inhibuje biosyntézu chlorofylu a snižuje aktivitu enzymů zapojených do asimilace CO<sub>2</sub>, čímž výrazně narušuje celý metabolismus chloroplastů (Bradl 2005; Nagajyoti et al. 2010; Sherameti

& Varma 2011; Asati et al. 2016). U sóji luštinaté (*Glycine max* L.) byla prokázána snížená fixace dusíku v hlízkách při aplikaci Cd (Nagajyoti et al. 2010).

Člověk přijímá kadmium v největší míře z potravin a vody, případně cigaretového kouře (Sharma & Agrawal 2005). Denní příjem v dietě se pohybuje v rozmezí 10–35  $\mu\text{g}$  (WHO 2011). Akumuluje se zejména v játrech a ledvinách (Sharma & Agrawal 2005), kde snižuje účinnost glomerulární filtrace (Bradl 2005), primárně ovlivňuje renální tubulární funkci reabsorbce bílkovin, cukrů a aminokyselin (Sharma & Agrawal 2005). To může vést k proteinurii a emfyzému (Bradl 2005). Dlouhodobá expozice nižším koncentracím vede k rozvoji kardiovaskulárních onemocnění a rakovině (Sharma & Agrawal 2005). Kadmium může rovněž narušovat metabolismus vápníku, fosforu, vitamínu D, kolagenu a může vést k degradaci kostí (Bradl 2005; Sharma & Agrawal 2005).

### 3.2.4 Olovo

Olovo (Pb) je měkký, kujný kov. Má stříbrnou barvu s lehkým namodralým nádechem, na vzduchu se stává matným. Je to prvek 14. skupiny periodické tabulky s atomovým číslem 82, relativní atomovou hmotností 207,2 a hustotou 11,4  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Teplota tání je poměrně nízká, dosahuje 328  $^{\circ}\text{C}$ . Olovo je špatný elektrický vodič a je odolné proti korozi. Existuje ve dvou oxidačních stavech, II a IV. V anorganických sloučeninách je především dvojmocné. Olovnaté chloridy a bromidy jsou málo rozpustné ve vodě, uhličitany a hydroxidy jsou prakticky nerozpustné. Chemie olova v půdě je ovlivněna několika hlavními faktory: srážením těžko rozpustných a stabilních sloučenin, specifickou adsorpcí na pevnou fázi, tvorbou relativně stabilních komplexů a chelátů, které vznikají reakcí s organickou hmotou. Olovo vykazuje nejsilnější afinitu vůči jíílům, rašelině, oxidům železa a manganu (Bradl 2005; Flora et al. 2012).

Olovo je jedním z prvních kovů objevených lidmi, je využíváno již od starověku. Hlavní uplatnění nalézá ve velkých nabíjecích bateriích, barvivech, slitinách nebo opláštění kabelů. Také se používá jako ochrana před radiací, aditivum sloužící k teplotní stabilizaci PVC a jako střelivo. Dlouho bylo používáno jako antidetonační aditivum do benzínu, což bylo ve většině zemí zakázáno. Existují pesticidy na bázi Pb, jejichž použití bývá též omezováno. Průměrný obsah Pb v zemské kůře činí zhruba 15 ppm, kdy nejběžnější minerály olova jsou galenit (PbS), cerusit (PbCO<sub>3</sub>) a anglesit (PbSO<sub>4</sub>). Atmosférické depozity jsou jedním z nejvýznamnějších způsobů vstupu Pb do prostředí, kontaminace je proto pozorována i v odlehlých ekosystémech (Bradl 2005; Ashraf et al. 2017; Nas & Ali 2018).

Fytotoxicita Pb se většinou neobjevuje v běžných podmínkách prostředí, ale až při vyšších koncentracích např. v místech těžby (Bradl 2005). Viditelné symptomy toxicity u rostlin jsou zastavení růstu kořenů, celkové zpomalení růstu a vývinu, černání kořenového systému a chlorózy (Nas & Ali 2018). Olovo zhoršuje klíčení semen, nepříznivě ovlivňuje růst sazenic, objem biomasy, vodní bilanci, příjem minerálních živin a propustnost cytoplazmatické membrány (Nagajyoti et al. 2010; Nas & Ali 2018). Tyto poruchy narušují normální fyziologické pochody v rostlinách, velmi vysoké koncentrace mohou zapříčinit smrt buněk (Nas & Ali 2018). Olovo inhibuje také aktivitu enzymů na buněčné úrovni reakcí s jejich sulfhydrylovými skupinami (Nagajyoti et al. 2010). Mění aktivitu a obsah klíčových enzymů různých metabolických drah, Calvinova cyklu u fotosyntézy, metabolismu dusíku a cukrů. Snížená rychlost fotosyntézy je ovlivněna omezenou syntézou chlorofylu, plastochinonu

a karotenoidů, pozměněnou strukturou chloroplastů a nedostatkem oxidu uhličitého kvůli uzavření stomat (Nas & Ali 2018). Vysoké koncentrace způsobují oxidativní stres zvýšenou produkcí ROS (Nagajyoti et al. 2010).

Nebyla prokázána žádná koncentrace olova, která by byla pro člověka prospěšná, nebo se alespoň dala označit za „bezpečnou“. Toxické účinky Pb jsou zvláště nebezpečné, neboť mohou způsobit trvalé poškození zdraví (Flora et al. 2012), kdy riziko je zvýšené u dětí a nemluvňat (Bradl 2005; Sharma & Agrawal 2005; Flora et al. 2012). Nervový systém se zdá být nejcitlivější k toxicitě indukované olovem, to platí pro centrální stejně jako periferní nervovou soustavu. Encefalopatie je přímým důsledkem expozice olovu a mezi hlavní příznaky patří otupělost, podrážděnost, špatná pozornost, bolest hlavy, svalový třes, ztráta paměti a halucinace. Závažnější projevy se vyskytují při velmi vysokých expozicích a zahrnují delirium, nedostatečnou koordinaci, křeče, paralýzu, kóma a ataxii. Existují důkazy, že i vystavení nízkým koncentracím u dětí výrazně ovlivňuje IQ, společně s chováním, soustředěním a pozorností (Flora et al. 2012). Olovo přímo ovlivňuje hematopoetický systém omezením syntézy hemoglobinu inhibicí enzymů klíčových pro jeho tvorbu (Bradl 2005; Sharma & Agrawal 2005; Flora et al. 2012). Dále má negativní vliv na motoriku, reprodukční systém, ledvinové kanálky, nepřímo také na srdce (Sharma & Agrawal 2005; Flora et al. 2012). Olovo se pak v organismu primárně ukládá v kostech (Flora et al. 2012).

### 3.2.5 Zinek

Zinek (Zn) je prvek 12. skupiny periodické tabulky, je to měkký kov stříbrné barvy s lehce namodralým odstínem. Atomové číslo Zn je 30 a má bod tání 420 °C, relativní atomovou hmotnost 65,38 a hustotu 7,13 g/cm<sup>3</sup>. V přírodě se vyskytuje s oxidačním číslem II a jeho iont (Zn<sup>2+</sup>) je bezbarvý. V zásaditých podmínkách dochází k jeho vysrážení ve formě hydroxidu. Zinek tvoří ve vodě rozpustné chlorečnany, chloridy, sírany a dusičnany, zatímco oxidy, uhličitany, fosforečnany a křemičitany jsou ve vodě relativně nerozpustné. Sorpce v půdě je ovlivněna hodnotou pH, obsahem jílovitých minerálů a organické hmoty nebo typem půdy. Chelatační činidla, ať už přírodní či syntetická, hrají významnou roli v mobilitě Zn v půdách (Bradl 2005).

Zinek je na 4. místě světové roční spotřeby kovů (po železu, hliníku a mědi). Nalézá uplatnění v automobilovém průmyslu, kosmetice, v ochranných nátěrech na ocel a železo. Je potřebný při výrobě skla, automobilových pneumatik, televizních obrazovek, elektrických baterií typu suchého článku a jiného elektronického vybavení. V zemědělství je Zn důležitým mikronutrientem v hnojivech. Nejvyšší měrou se na kontaminaci prostředí zinkem podílejí čistírenské kaly, těžba a zpracování rud a již zmíněná hnojiva. Dlouhodobé experimenty ukázaly, že Zn je nejvíce biologicky přístupným kovem v půdách s aplikací čistírenských kalů (Bradl 2005).

Zinek je po železe druhým nejvíce zastoupeným přechodným kovem v organismech, a je jediným kovem přítomným ve všech 6 enzymových třídách (Broadley et al. 2007). Pro rostliny je Zn esenciální mikroživinou nutnou pro správné fungování mnoha metabolických procesů (Sharma & Agrawal 2005; Broadley et al. 2007; Nagajyoti et al. 2010). Charakteristickým příznakem nedostatku zinku je chloróza, projevující se nápadným žloutnutím žilnatiny (Broadley et al. 2007; Asati et al. 2016). Dále dochází k odumírání kořenových špiček, vzniku



hnědo-červeného či bronzového zbarvení, zkracování internodií, epinastii, vnitřnímu zvlnění listů a zmenšení listové plochy. U většiny rostlin je koncentrace zinku 15–20 mg/kg v listech optimální pro správný růst. Při velkém nadbytku může zinek na rostliny působit též toxicky, jeho nedostatek však bývá značně častějším problémem (Broadley et al. 2007). Fytotoxicita se projevuje pomalejším růstem a vývinem, změnami v katalytické účinnosti enzymů nebo indukci oxidativního poškození. Typickým znakem je purpurově rudé zbarvení listů (Asati et al. 2016). Dále jsou pozorovány snížené výnosy produkčních plodin, chlorózy způsobené degradací chloroplastů a zhoršenou syntézou chlorofylu, zároveň je ovlivněn příjem fosforu, hořčíku a manganu. Symptomy jsou obvykle viditelné, pokud koncentrace zinku v listech přesáhnou 300 mg/kg (Broadley et al. 2007).

Zinek je esenciálním prvkem i pro člověka. Je součástí vysokého počtu enzymů i proteinů (Bradl 2005). Jeho doporučená denní dávka je 15 mg a pro těhotné ženy 20–25 mg. Akutní otrava zinkem však může způsobovat nevolnost, dehydrataci, zvracení, špatnou koordinaci svalů a selhání ledvin. Při chronické otravě zinkem se pak zvyšuje šance na vyvinutí anémie, poškození slinivky, snížení hladiny HDL cholesterolu, a naopak navýšení hladiny LDL cholesterolu, a zhoršení symptomů Alzheimerovy choroby (Sharma & Agrawal 2004).

### 3.2.6 Měď

Měď (Cu) je načervenalý, měkký a kujný kov, který se vyznačuje především velmi dobrou schopností vést teplo a elektřinu. Je to prvek 11. skupiny periodické tabulky, jeho atomové číslo je 29, hustota při normálních podmínkách 8,96 g/cm<sup>3</sup>, relativní atomová hmotnost 63,55 a bod tání za normálního tlaku 1083 °C. Lidé znali metody zpracování měděné rudy již 5000 let př. n. l. Objevuje se s oxidačními čísly I a II. Ve stavu Cu<sup>2+</sup> je izomorfní se železnatými, hořečnatými a zinečnatými ionty (Bradl 2005; Rehman et al. 2019). Měď tvoří řadu sulfidů, síranů a uhličitánů, vyskytuje se ale i v čisté podobě. Nejvíce zastoupeným minerálem je chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>). V půdě se měď nachází v pevné i kapalně fázi. Rozdělení mezi jednotlivé složky půdy je z velké části určeno množstvím přítomné organické hmoty, ke které vykazuje měď silnou afinitu, a též oxidy železa a manganu. Většina mědi v půdě tak existuje ve formě komplexů s organickými látkami, z nichž největší schopnost retence vykazují huminové kyseliny a fulvokyseliny (Bradl 2005).

Měď má široký rozsah použití nejen v elektrotechnickém a energetickém průmyslu, slouží také k výrobě kabelů, vodovodního potrubí, kuchyňského náčiní a různých chemických látek. Nejznámější slitiny jsou mosaz, tvořená mědí se zinkem, a bronz, kde je v kombinaci s cínem. Významnými zdroji kontaminace jsou, kromě metalurgie, spalování uhlí a industriálních emisí, a zejména chemické sloučeniny mědi užívané v zemědělství, kde jsou hojně používané jako hnojiva, např. pentahydrát síranu měďnatého, oxid měďný a měďnatý. Cu(OH)<sub>2</sub> a CuSO<sub>4</sub> našly uplatnění jako fungicidy a baktericidy, jejich aplikace ale může vést k akumulaci Cu až na hranici fytotoxicity (Bradl 2005; Adrees et al. 2015; Rehman et al. 2019).

Měď je pro organismy také esenciální. Optimální množství je třeba k uchování, růstu a vývoji rostlin, neboť se účastní mnoha procesů. Je nezbytná ke správné funkci více než 30 enzymů (zejména enzymy katalyzující redoxní reakce), syntéze chlorofylu a produkci semen. Významnou roli hraje v elektron-transportním řetězci a nejspíše také v absorpci CO<sub>2</sub> a syntéze ATP (Adrees et al. 2015; Rehman et al. 2019). Její přístupnost pro rostliny roste s klesající

hodnotou pH. Nedostatek Cu (koncentrace nižší než 5 mg/kg suché hmotnosti rostliny) má za následek těžkou redukcí růstu, pozměňuje utváření kořenů a listů, významně snižuje obsah chlorofylu a efektivitu fotosyntézy (Adrees et al. 2015). Pro mnoho rostlinných druhů jsou koncentrace mědi vyšší než 100 mg/kg půdy (extrahovatelné kyselinou chloristou), považovány za vysoké. Toxické koncentrace mají nepříznivý vliv na růst a produktivitu, jsou pozorovány morfologické i fyziologické změny, narušení buněčných procesů (např. transport elektronu při fotosyntéze). Podobně jako další těžké kovy může měď přímo indukovat vznik ROS, tento jev je známý jako Haber-Weissova reakce, kromě mědi jí podléhá také železo. Měď se v půdě váže na organické látky, jílovité minerály a hydratované oxidy železa, manganu a hliníku, čímž může způsobit nepoměr živin. Rostliny vystavené toxickým koncentracím mědi vypadají zakrnělé, obvykle mají namodralý odstín a později zežloutnou nebo zhnědnou. Měď není v rostlině příliš pohyblivá a akumuluje se primárně v kořenech, z toho důvodu nemusí být obsah mědi v nadzemních částech rostliny dobrým ukazatelem jejího stavu (Nagajyoti et al. 2010; Adrees et al. 2015; Rehman et al. 2019).

Měď je esenciálním stopovým prvkem pro člověka, stejně jako pro další organismy, jelikož je i zde kofaktorem a katalyzátorem vysokého počtu enzymatických systémů. U člověka katalyzuje např. syntézu ferroxidáz, které umožňují oxidaci  $Fe^{3+}$  na  $Fe^{2+}$  (Bradl 2005; Rehman et al. 2019). Jednou z nich je ceruloplasmin, který váže více než 95 % mědi obsažené v krevní plazmě zdravého člověka. Měď je nezbytná pro fungování ceruloplasminu, ten však nehraje významnou roli v transportu či metabolismu tohoto kovu (Hellman & Gitlin 2002). Přestože nedostatek Cu je u lidí poměrně vzácný, může se vyskytnout a nepříznivě ovlivnit krevtvorbu, imunitní, nervový a kardiovaskulární systém. Měď je mnohem méně toxická ve srovnání s dalšími těžkými kovy jako Hg, Pb, Cd a Cr, avšak také může mít při výrazně vyšších než běžných koncentracích negativní účinky (Bradl 2005; Rehman et al. 2019). Doporučený denní příjem je pro dospělého člověka 0,9 mg/den, zatímco nejvyšší hodnota chronické expozice považovaná za bezpečnou je 10 mg/den. Při vysokých dávkách se v játrech a ledvinách tvoří proteiny, zvané metallothioneiny, které váží měď a tvoří rozpustné komplexy, ty jsou pak vylučovány ven z těla (Rehman et al. 2019). Metallothioneiny jsou skupinou nízkomolekulárních proteinů, bohatých na cystein. Pomocí thiolových skupin jsou schopné vázat nejen měď, ale také další fyziologické (Zn, Se) a xenobiotické (Ag, As, Cd, Hg) těžké kovy (Duncan 2009). Nadměrné dávky Cu mohou způsobit podráždění trávicího traktu a anémii, nicméně toxické účinky mědi se u lidí objevují velmi vzácně (Bradl 2005; Rehman et al. 2019).

### 3.2.7 Chrom

Chrom (Cr) je stříbrný, lesklý, tvrdý a křehký přechodný kov. V periodické tabulce zaujímá první místo v 6. skupině, jeho atomové číslo je 24, hustota za normálních podmínek  $7,2 \text{ g/cm}^3$  s relativní atomovou hmotností 52,0 a bodem tání za normálního tlaku  $1857 \text{ }^\circ\text{C}$  (Bradl 2005). Většinou se Cr nalézá ve formě s oxidačním číslem III, což je jeho nejstabilnější stav, vyskytuje se však také s oxidačními čísly -II, 0 a VI. Zejména šestimocný Cr je pro organismy toxický a v půdě je velice perzistentní. Adsorpci a srážení Cr v půdách ovlivňuje mnoho faktorů, např. hodnota pH, redoxní potenciál, přítomnost dalších minerálů, komplexotvorných látek, konkurenčních iontů a další. Tyto podmínky určují, zdali se Cr bude nacházet v pevné,

nebo spíše kapalně půdní fázi. Z tohoto pohledu jsou významné redoxní reakce a také hydrolyza  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{4+}$  a adsorpce/desorpce/srážení  $\text{Cr}^{6+}$ . Pro člověka a zvířata je Cr esenciálním stopovým prvkem, nicméně při vysokých koncentracích je vysoce toxický pro auto- i heterotrofní organismy (Bradl 2005; Singh et al. 2013).

Chrom existuje ve značném množství v minerálu chromitu, jenž je nejdůležitější chromovou rudou. Chrom se používá pro výrobu nerezové oceli, vzhledem k žáruvzdornosti kvůli vysokému bodu tání a chemické odolnosti, je užíván ve slévárnách a obdobných provozech. Je nezbytný pro výrobu sloučenin chromu, jejichž použití je v průmyslu velmi rozšířené, jedná se např. o katalyzátory, vrtné kapaliny, barviva, chemikálie užívané při činění kůží atd. Hlavním původcem antropogenní kontaminace jsou atmosférické depozice pocházející z uhelných elektráren, elektrických pecí a výroby oceli. Některé průmyslové procesy, jako galvanické pokovování, barvení textilu, zpracování kovů, činění kůží aj., mohou produkovat odpadní vody kontaminované Cr. Čistírenské kaly, užívané jako hnojiva, mohou obsahovat stovky až tisíce ppm Cr, studie však ukazují, že tento chrom je rostlinám relativně nepřístupný (Bradl 2005; Singh et al. 2013).

Chrom není esenciálním prvkem pro rostliny. V nižších koncentracích může podpořit růst některých druhů rostlin, i když důkazy nejsou zcela jasné a konzistentní. Ve větším množství je vysoce toxický, zastavuje a narušuje mnoho procesů v rostlinách a může vést k jejich kompletnímu poškození (Bradl 2005; Nagajyoti et al. 2010; Singh et al. 2013). Symptomy toxicity Cr se projevují již při klíčení, které je značně limitováno. To je spojováno se sníženou aktivitou hydrolytických enzymů  $\alpha$ -amylázy a  $\beta$ -amylázy, čímž je omezen přísun cukrů pro vyvíjející se embrya. Schopnost semena vyklíčit při určité expozici Cr, tak může být ukazatelem tolerance rostliny vůči tomuto prvku. Další příznaky toxicity  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  jsou fyziologické a biochemické změny, redukce růstu kořenů a sazenic, celkové zpomalení vývinu, snížení objemu biomasy, chřadnutí, chlorózy a nekrózy listů.  $\text{Cr}^{6+}$  má vliv nejen na suchozemské rostliny a stromy, ale také na vodní druhy (Nagajyoti et al. 2010; Singh et al. 2013; Asati et al. 2016). Stres zaviněný chromem může způsobit tři typy metabolických změn, jedná se o snížení produkce pigmentů nezbytných pro výživu rostlin, jako je chlorofyl a anthokyany (Boonyapookana et al. 2002; Nagajyoti et al. 2010). Dochází také ke změnám ve struktuře zásob metabolitů, čímž rostliny usměrňují tvorbu nových látek (např. fytochelatin, histidin), které mohou vést k toleranci a větší odolnosti vůči Cr (Nagajyoti et al. 2010).

Škodlivé účinky chromu na zdraví člověka jsou spojovány hlavně s jeho šestimocným kationtem  $\text{Cr}^{6+}$ . Rozlišení biologické aktivity  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  je složité, vzhledem k redukci  $\text{Cr}^{6+}$  na  $\text{Cr}^{3+}$  v trávicím traktu, a také po proniknutí membránou buněk. Jeho toxicita zahrnuje nekrózu jater, nefritidu a podráždění trávicího traktu (Bradl 2005; Sharma & Agrawal 2005). Při inhalaci může způsobovat bronchitidu, pneumonii a sníženou funkci plic, případně jejich perforace. Po niklu je druhým nejsilnějším kožním alergenem (Bradl 2005). Obě formy  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  jsou silnými karcinogeny pro člověka a zvířata (Bradl 2005; Sharma & Agrawal 2005).

### 3.2.8 Nikl

Nikl (Ni) je stříbrně bílý, lesklý, feromagnetický, tvrdý, kujný a tažný kov. Patří do 10. skupiny periodické tabulky. Jeho atomové číslo je 28, relativní atomová hmotnost 58,71, hustota za normálních podmínek 8,9 g/cm a bod tání za normálního tlaku 1453 °C. Je rozpustný

ve zředěné  $\text{HNO}_3$ , málo rozpustný v  $\text{HCl}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Běžně se vyskytuje s oxidačními čísly 0 a II, oxidační formy I a III mohou existovat za určitých podmínek, nejsou ale stabilní ve vodných roztocích. Nikl ochotně reaguje s organickými ligandy a tvoří tak s nimi komplexy (Bradl 2005).

Uplatňuje se při galvanickém pokovování, výrobě slitin, elektronických součástek, katalyzátorů pro hydrogenaci tuků a Ni-Cd baterií. Používá se při výrobě oceli, lze ho tak nalézt v široké škále produktů, jako jsou automobily, mince, šperky, nástroje atd. Vysokým teplotám a korozi odolné slitiny niklu s dalšími kovy (Fe, Cr, Ag, Cu aj.) jsou součástí jaderných reaktorů, tryskových motorů, větrných turbín či pancéřování. Podobně, jako u dalších těžkých kovů, je největším původcem antropogenní kontaminace Ni jeho těžba a zpracování, spalování fosilních paliv a použití čistírenských kalů (Bradl 2005; Cempel & Nickel 2006; Harasim & Filipek 2015).

Jelikož rostliny nejsou bez přítomnosti niklu schopny dokončit svůj životní cyklus, a ani nemůžou tento prvek nahradit jiným, je považován za esenciální. Stejně tak je esenciální pro mnoho druhů mikroorganismů a některé obratlovce. Je důležitou složkou ureázy, hydrogenázy, methyl-CoM reduktázy aj. Rostliny vyžadují pouze minimální množství Ni v půdě, při jeho nedostatku mohou vykazovat zpomalený růst, předčasné stárnutí, chlorózy, nekrózy a nižší obsah Fe v pletivech. Snižující se hodnota pH půdy a půdního roztoku zvyšuje jeho přístupnost pro rostliny. Přírodní koncentrace  $\text{Ni}^{2+}$  v půdě se pohybují od 10 do 1000 mg/kg, koncentrace ve znečištěných půdách může dosáhnout až 26000 mg/kg. Expozice rostlin nadbytečnému  $\text{Ni}^{2+}$  narušuje rovnováhu živin, způsobuje fyziologické změny a poruchy funkčnosti buněčné membrány. U rostlin se projevují různé symptomy toxicity, jako chlorózy a nekrózy, či změny ve vodní bilanci. Snížený příjem vody se užívá jako ukazatel postupu toxického účinku  $\text{Ni}^{2+}$  (Bradl 2005; Nagajyoti et al. 2010; Harasim & Filipek 2015; Asati et al. 2016).

Nikl je také považován za esenciální pro člověka a zvířata. Je součástí enzymu ureázy, který katalyzuje hydrolyzu močoviny na oxid uhličitý a amoniak (Bradl 2005). Jeho potřeba však nebyla pro člověka přesvědčivě prokázána. Přírodně je Ni obsažen v potravinách, kde se jeho množství pohybuje od méně než 0,1 do 0,5 mg/kg. Ze studií vyplývá, že příjem niklu v dietě je vysoce variabilní, obvyklé rozmezí ve většině zemí je 100 až 300  $\mu\text{g}/\text{den}$ . Expozice tomuto kovu není omezena jen na dietu, příjem skrz pitnou vodu a inhalaci je ale obecně výrazně nižší, a přísun v potravě je tak považován za nejdůležitější vstupní trasu. Primární cílové orgány systematické toxicity vyvolané niklem jsou plíce a horní cesty dýchací (inhalace) a ledviny (perorální požití), dále imunitní a kardiovaskulární systém. Při kontaktu s pokožkou je nikl zodpovědný za četné alergické reakce. Citlivost se může projevit během užívání mnoha kovových produktů jako jsou mince, šperky, a dokonce mobilní telefony. Sloučeniny niklu jsou prokázanými karcinogeny, kdy rozdíly v karcinogenní aktivitě mezi jednotlivými látkami jsou pravděpodobně ovlivněny jejich schopností poskytovat  $\text{Ni}^{2+}$  iont na kritických místech uvnitř buněk. Soli niklu rozpustné ve vodě nevstupují do buněk snadno, nejsou tak považovány za příliš potentní karcinogeny. Mnoho patologických efektů Ni je výsledkem narušení metabolismu esenciálních prvků  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  (Kasprzak et al. 2003; Harasim & Filipek 2015).

### 3.2.9 Kobalt

Kobalt (Co) je lesklý, tvrdý kov stříbrné barvy. Protonové číslo tohoto přechodného prvku je 27, relativní atomová hmotnost je 58,93 a hustota za normálních podmínek 8,9 g/cm<sup>3</sup> (Bradl 2005). V zemské kůře se nachází ve formě minerálů, z nichž nejdůležitější jsou kobaltit [CoAsS], smaltin [CoAs<sub>2</sub>] a erytrín [Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] (Bradl 2005; Nagajyoti et al. 2010). Většinou se vyskytuje ve dvojmocné formě Co<sup>2+</sup> iontů, může však existovat i jako trojmocný kationt Co<sup>3+</sup>. Ten je za běžných redoxních podmínek a pH, kromě vazby v určitých komplexech, termodynamicky nestabilní. Obsah v půdě je závislý na matečné hornině a také se mění s rozdílnou hloubkou půdního profilu. Typické množství Co v půdě se pohybuje od 0,1 do 15 mg/kg, z toho je 0,1 až 2 mg/kg přístupné rostlinám (Gál et al. 2008). Většinou je Co přítomný ve stříbrných, měděných, železných, nikelnatých a olovnatých rudách, z nichž se také získává jako vedlejší produkt. Kobalt má široké strategické průmyslové využití, např. jako složka tzv. superslitin (slitiny schopné pracovat při vysokém zlomku své teploty tání), rychlořezné oceli, v diamantových nástrojích, magnetech. Je také složkou slinitých karbidů, keramiky a barviv (Bradl 2005; Gál et al. 2008).

Přímé cesty, kterými se Co dostává přirozeně na povrch, či se uvolňuje do prostředí, zahrnují vulkanické exploze, lesní požáry, zvětvávání hornin a mořské aerosoly. Antropogenní kontaminace pochází především z elektráren a provozů spalujících uhlí a ropu, dále z emisí automobilové dopravy, dolování rud a následného zpracování kovů. Těžba, produkce chemikálií a slitin obsahujících Co, vypouštění městských a zemědělských odpadních vod, jsou hlavními důvody rostoucí hladiny Co ve vodních prostředích (Gál et al. 2008).

Přestože není jasně prokázána esencialita Co u vyšších rostlin jiných než luštěnin, existují podklady o jeho příznivých účincích na růst rostlin. Kobalt je esenciálním prvkem pro mnoho druhů mořských řas, mikronutrientem pro některé sinice a je nezbytný pro mikroorganismy fixující dusík u luštěnin (Bradl 2005; Gál et al. 2008). Příjem a distribuce Co v rostlinách závisí na druhu a jsou řízeny různými mechanismy. Dostupné informace o fytotoxicitě nadbytečného Co jsou velmi strohé. Studie naznačují negativní vliv na růst výhonků a celkový objem biomasy. Nadměrné množství Co u kvěťáku (*Brassica oleracea* convar. *botrytis* L.) omezilo koncentraci železa, chlorofylu, bílkovin a katalázy, dále při vysoké koncentraci kobaltu byl narušen transport rozličných prvků jako fosforu, síry, mědi, zinku a manganu z kořenů do vrchní části rostliny. Na rozdíl od nadbytku Cu či Cr, Co významně snížil vodní potenciál a míru transpirace (Gál et al. 2008; Asati et al. 2016).

Kobalt je esenciální stopový prvek pro člověka a jeho množství v dietě se liší dle druhu potravin a místa jejich původu. Většina přijímaného Co je anorganická. Průměrný příjem za den je 0,012 mg, mezi státy jsou signifikantní rozdíly, např. v USA je průměr 0,323 mg/den (Gál et al. 2008). Kobalt je součástí vitamínu B<sub>12</sub>, který slouží jako kofaktor pro enzymy nutné pro normální zdraví člověka (Smith et al. 2018). Syntéza tohoto vitamínu probíhá pouze v bakteriích a přes živočišné produkty se dostává do lidské diety (Gál et al. 2008; Smith et al. 2018). Vysoké koncentrace kobaltu a chronická expozice mohou způsobit neurotoxikologické poruchy, případně mohou působit genotoxicky a vést ke vzniku rakoviny (Gál et al. 2008).

### 3.2.10 Vanad

Vanad (V) je šedivě stříbrný, kujný, přechodný kov. V periodické tabulce ho nalezneme v 5. skupině, má atomové číslo 23, hustota za normálních podmínek je  $6,11 \text{ g/cm}^3$ , relativní atomovou hmotnost 50,94 a bod tání za normálního tlaku  $1910 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vanad může existovat v oxidačních stavech -I, 0, I, II, III, IV a V. Nejběžnější sloučeninou je oxid vanadičný ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), jehož světová roční produkce se odhaduje na 50000 t. V přírodě se nenachází v ryzí podobě, nýbrž vázaný ve velkém množství různých minerálů (Anke 2004; Imtiaz et al. 2015).

Zhruba 80 % světové produkce vanadu slouží jako příměs v ocelářském průmyslu. Vanad a jeho sloučeniny jsou užitečné jako katalyzátory, korozivzdorné supravodivé magnety, rychlořezná ocel. Nachází uplatnění při výrobě baterií, keramiky, barviv a v jaderné energetice (Imtiaz et al. 2015). Průměrný obsah v půdě činí 135 mg/kg. Vanad vykazuje značnou afinitu k organické půdní hmotě, je tak přítomen ve větším množství v rašelinných a ostatních půdách s vyšším podílem organické složky. Značná část vanadu má původ v matečné hornině, avšak půda je kontaminována i antropogenními aktivitami, jako je těžba, průmysl, spalování fosilních paliv aj. (Imtiaz et al. 2015). Významným zdrojem vanadu mohou být i fosfátová hnojiva, u kterých jeho obsah dosahoval až 180 mg/kg (Vachirapatama et al. 2011).

Studie potvrzují, že nízká koncentrace je nezbytná pro mikroorganismy a živočichy. Esencialita vanadu pro vyšší rostliny není zcela jasná, i když mnohé experimenty ukázaly zlepšení růstu, úrody a metabolické aktivity rozmanitých rostlin, vystavených nižším koncentracím (Imtiaz et al. 2015). Vachirapatama et al. (2011) při experimentech s brukví sítinovitou (*Brassica juncea* L.), exponovanou vysokým koncentracím  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (až 80 mg/l v živném roztoku), zaznamenali zkrácení stonků a kořenů, menší počet listů, nižší suchou hmotnost. Dále bylo pod mikroskopem patrné zakrnutí laterálních kořenů. K podobným závěrům došli u lilku rajčete (*Lycopersicon esculentum* Mill.), kde byla toxicita zjevná též hnědnutím kořenového systému. Váha čerstvých plodů rostlin vystavených vysokým koncentracím  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  byla nižší, ale suchá hmotnost plodů zůstala neovlivněna. U jiné studie s několika druhy rostlin byly pozorovány chlorózy a nekrózy (Smith et al. 2013). U sójových bobů (*Glycine max* L.) pěstovaných v půdě s obsahem vanadu vyšším než 30 mg/kg došlo ke snížení výnosů (Vachirapatama et al. 2011).

Esencialita V jako stopového prvku pro savce je stále otevřenou otázkou, u koz a slepic však byly popsány příznaky nedostatku související s reprodukcí a též škodlivými účinky na růst kostí. Např. u krysa se jedná o esenciální stopový prvek, neexistují však přesvědčivá data dokazující jeho nezbytnost ve výživě člověka, zejména kvůli jeho všudypřítomnosti. Vanad vstupuje do těla především skrz trávicí a dýchací soustavu, krví je následně transportován do dalších částí organismu. Největší část je akumulována v ledvinách, méně poté v játrech a kostech (Imtiaz et al. 2015). Anorganické sloučeniny vanadu ( $\text{V}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$ ) sice nejsou klasickými mutageny, ale mohou způsobit aneuploidii, nebo jiné změny DNA.  $\text{V}_2\text{O}_5$  je původcem zánětu plic (Ghosh et al. 2015). Otravy vanadem vykazují široké spektrum toxických účinků na dýchací, oběhovou a nervovou soustavu, trávicí orgány, ledviny a kůži (Venkataraman & Sudha 2005).

### 3.2.11 Thallium

Thallium (Tl) je stříbřitě bílý, měkký, kujný a tažný kov. Je to prvek 13. skupiny periodické tabulky s atomovým číslem 81, hustotou za normálních podmínek  $11,85 \text{ g/cm}^3$ , relativní atomovou hmotností 204,4 a bodem tání za normálního tlaku  $303 \text{ °C}$  (Bradl 2005). V přírodě je nejvíce zastoupen v oxidačním stavu I, existuje také s oxidačním číslem III (Bradl 2005; Belzile & Chen 2017). Thallium je neesenciální a vysoce toxický kov, v prostředí přítomný ve velmi nízkých koncentracích, ačkoli lidské činnosti jeho množství významně navyšují. Thallium a sloučeniny na jeho bázi jsou lépe rozpustné ve vodě ve srovnání s dalšími těžkými kovy, tudíž jsou obecně více mobilní a biologicky dostupnější (Karbowska 2016).

V zemské kůře je jeho průměrný obsah nižší než 1 ppm. Vzhledem k vysoké toxicitě je užívání Tl omežováno (Belzile & Chen 2017). Síran thallný se používal jako rodenticid (Bradl 2005; Belzile & Chen 2017), což bylo ve většině vyspělých zemí zakázáno (Belzile & Chen 2017). Uplatnění nalézá v elektronickém průmyslu ve fotoelektrických člancích. Z oxidu thallného se vyrábí speciální optické sklo s vysokým indexem lomu a také sklo s nízkým bodem tání, které se stává kapalným při  $-148 \text{ °C}$  (Belzile & Chen 2017). Další průmyslové využití Tl zahrnuje výroba rtuťových výbojek, teploměrů určených pro velice nízké teploty, polovodičů a katalyzátorů (Bradl 2005). Roční světová produkce thallia jako vedlejšího produktu při zpracování kovových rud se odhaduje na 10 tun. Industriální emise pocházející zejména ze spalování fosilních paliv, kovohutí a cementáren, jsou odhadovány na 2000–5000 tun ročně (Karbowska 2016; Belzile & Chen 2017).

Známé následky fytoxicity thallia jsou narušení syntézy chlorofylu a klíčení semen, omezení transpirace, růstu a chlorózy listů (Bradl 2005). Experimenty s různými druhy rostlin vystavených vysokým koncentracím thallia prokázaly redukci prodlužování kořenů, celkového vegetativního růstu a objemu biomasy, vysychání listů a sníženou reprodukční funkci. Výrazně byl ovlivněn příjem a translokace draslíku, jehož vlastnosti Tl napodobuje. V nadzemních částech rostlin se obsah draslíku snížil až o 94 % (Ferronato et al. 2016).

Zvýšená hladina thallia v lidském těle pochází zejména z konzumace kontaminovaného jídla a vody, případně inhalací přes plíce. Studie indikují, že vysoké koncentrace Tl mohou být nalezeny v zelené zelenině (např. zelí a kapusta). Zvýšené množství thallia v krvi bylo pozorováno u lidí užívajících opiáty ( $21 \text{ µg/L}$  oproti  $1 \text{ µg/L}$  u kontrolní skupiny). Thallium se v těle akumuluje nejvíce v periferních orgánech (např. nehty), dále ve vlasech a kostech, méně v ledvinách a játrech. Thallium, které není akumulováno, je vyloučeno především močí. Thallium rychle vstupuje do krevního řečiště a je transportováno napříč celým organismem, kde následně narušuje funkci enzymů. Jako klasické syndromy otravy thalliem jsou považovány žaludeční a střevní vředy, alopecie a polyneuropatie. Mezi další příznaky patří nespavost, paralýza, ztráta tělesné hmotnosti, vnitřní krvácení, poškození myokardu a v důsledku toho smrt. Požití více než  $1,5 \text{ mg Tl}$  na  $1 \text{ kg}$  tělesné hmotnosti může být fatální (Karbowska 2016). V kulturách nervových buněk, vystavených relativně nízkým koncentracím Tl ( $<100 \text{ µg/L}$ ), byl prokázán vliv na morfologii, rychlost růstu neuronů a dysfunkci mitochondrií (Campanella et al. 2019).

### 3.2.12 Arsen

Arsen (As) je krystalický a křehký polokov. Patří do 15. skupiny periodické tabulky prvků. Vyskytuje se ve třech alotropických formách různé barvy (žluté, černé a šedé). Má protonové číslo 33, hustota arsenu ocelově šedé barvy je za normálních podmínek  $5,73 \text{ g/cm}^3$ , relativní atomová hmotnost je rovna 74,92. Při zahřátí a kontaktu se vzduchem dochází k velmi rychlé oxidaci na oxid arsenitý ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) a ztrátě lesku. Při  $613 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází k jeho sublimaci (Bradl 2005). Arsen existuje ve čtyřech oxidačních stavech (-III, 0, III, V). V redukujících podmínkách se častěji vyskytuje jako arsenitan ( $\text{As}^{3+}$ ), zatímco v oxidujícím prostředí převládá arseničnan (Sherameti & Varma 2011), v těchto formách tvoří mnoho stabilních sloučenin s většinou kovů i nekovů, se kterými se váže kovalentní vazbou. Mezi významné průmyslově vyráběné sloučeniny patří např. oxid arsenitý ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), octan (tris)arsenitan měďnatý (tzv. Pařížská zeleň), dále arseničnany vápenaté a olovnaté. Pařížská zeleň, arseničnany a další sloučeniny se pro své toxické vlastnosti hojně využívají jako pesticidy a herbicidy. Oxid arsenitý a As (kovová forma) se uplatňují při výrobě některých slitin olova a mědi. Primárním zdrojem As jsou olovené a měděné rudy. Anorganický arsen se používá jako antiparazitikum ve veterinární medicíně. Biologická dostupnost a mobilita závisí na pH vody či půdy, redoxním potenciálu, přítomnosti konkurenčních iontů a chemické formě As. Arsenitá forma je nejvíce rozpustná a mobilní, tudíž nejtoxičtější (Bradl 2005).

V přírodě je As všudypřítomný, v detekovatelných koncentracích ho lze nalézt v půdě, povrchové i podzemní vodě a atmosféře. Je to 52. nejvíce zastoupený prvek v zemské kůře, ve větším množství se nachází v sulfidových depozitech ve formě arsenidů a sulfidů. Přirozená koncentrace v půdě závisí na matečné hornině, ze které půda vznikla. Zemina překrývající zmíněné depozity může obsahovat až několik set ppm As, běžná koncentrace bývá od 0,2 do 40 ppm. Obecně lze říct, že sedimentární horniny jsou na obsah arsenu bohatší než magmatické. Mezi významné antropogenní zdroje As se řadí spalování uhlí (průměrná koncentrace v popelu je 156 ppm). Přestože užívání většiny anorganických látek jako pesticidů a herbicidů bylo v Evropě a USA zakázáno, došlo k jejich nahrazení organickými sloučeninami arsenu, jejichž spotřeba rapidně vzrostla. Více než 90 % celkového množství As používaného v zemědělství připadá na organické sloučeniny MSMA (methylarseničnan sodný) a DMSA (methylarseničnan disodný). Z ekonomických a ekologických důvodů se stále častěji nahrazují glyfosátem (Bradl 2005).

Chemicky je analogem fosforu (Bradl 2005; Nagajyoti et al. 2010; Sherameti & Varma 2011). Ve formě arseničnanů do rostlin vstupuje pomocí fosfátových transportérů (Nagajyoti et al. 2010; Sherameti & Varma 2011). Rozličné fyziologické a elektrofyziologické experimenty potvrdily snížený příjem arseničnanů v přítomnosti fosfátů a také nasvědčují, že mutantní rostliny huseníčku rolního (*Arabidopsis thaliana* L.) s poruchou transportu fosfátů vykazují vyšší míru tolerance vůči arseničnanům. Oproti tomu  $\text{As}^{3+}$  se vyskytuje jako neutrální molekula  $\text{As}(\text{OH})_3$ , její absorpce probíhá přes aquaglyceroporinové kanálky proteinů odvozených od nodulinu 26, které transportují různé neutrální látky včetně kyseliny salicylové a borité. Toxické účinky  $\text{As}^{3+}$  jsou způsobeny jeho vazbou na sulfhydrylové skupiny proteinů, čímž je narušena jejich obecná biologická funkce. Oproti tomu  $\text{As}^{5+}$  narušuje základní procesy v rostlinných buňkách, jako jsou oxidativní fosforylace a syntéza ATP v mitochondriích, neboť v zúčastněných molekulách nahrazuje fosfátovou skupinu. Dále se toxicita arsenu projevuje



zvýšeným oxidačním stresem, který je způsoben nadměrnou produkcí ROS, a také úpravou antioxidantních vlastností rostlinného pletiva, což lze pozorovat na oxidačních změnách lipidů a DNA. Nadprodukce antioxidantů v transgenních rostlinách kostřavy rákosovité (*Festuca arundinacea* Schreb.) zapříčinila lepší toleranci při vystavení arsenu a jiným kovům, což ukazuje relevanci oxidativního stresu jako jednoho z mechanismů toxicity těžkých kovů (Sherameti & Varma 2011).

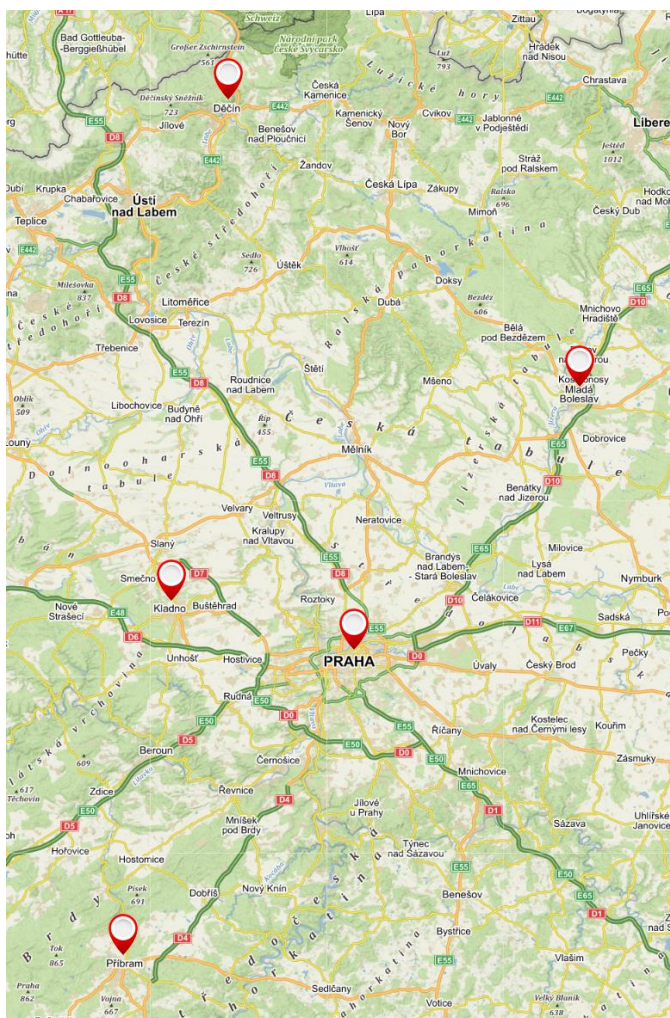
Tolerance k přítomnosti vyšších koncentrací arsenu byla zjištěna u několika rostlinných druhů, např. u medýnky vlnatého (*Holcus lanatus* L.), a vychází z potlačení vysoce afinitního P/As absorpčního systému, což snižuje příjem arsenu na úroveň, jež jsou tyto rostliny schopny detoxikovat. Přesto stále dochází k asimilaci arsenu, i když značně méně než u rostlin, které toleranci nedisponují. Uvnitř rostlinných buněk dochází k přeměně části arsenu na sloučeniny méně fytotoxické, vznikají methylované formy (kyselina arsonová, dimethylarsinová aj.) které mohou být dále metabolizovány na arsenosacharidy a organofosfolipidy (Bradl 2005; Sherameti & Varma 2011). Další odlišnou strategií rostlin k předcházení toxickým reakcím je přeměna  $As^{5+}$  v kořenech na  $As^{3+}$  a jeho vyloučení zpět do půdy, což bylo studováno u *L. esculentum* a *Oryza sativa*. K tomuto procesu je třeba redukce arseničných iontů na arsenité, k čemuž slouží arseničnan-reduktáza, jejíž aktivita ovlivňuje, i když proměnlivě, výslednou toleranci rostlin. Je známo pouze málo rostlinných druhů se schopností potlačení systému fosfátových transportérů, a ještě méně je kandidátů, u kterých by methylace a volatilizace arsenu probíhala ve významném měřítku. Proces vylučování  $As^{3+}$  není znám příliš dlouho a není jasné, jak moc je mezi rostlinami rozšířený. Jeden z nejvíce studovaných mechanismů detoxikace arsenu je jeho chelatace jako  $As^{3+}$  s glutathionem a fytochelatiny, což jsou peptidy schopné vázat kovy a polokovy, vyskytující se téměř ve všech studovaných rostlinách. Vzhledem ke ztrátě reaktivity v chelátové formě vede tento proces k okamžité detoxikaci. Rostliny vystavené arsenu podstatně navyšují produkci těchto peptidů (Sherameti & Varma 2011).

## 4 Metodika

### 4.1 Sběr vzorků

Pro účely stanovení byl použit rostlinný materiál získaný samosběrem v pěti oblastech v České republice. Jednalo se o Děčín, Kladno, Mladou Boleslav, Příbramsko a Prahu (Obrázek 2). Z každé oblasti byly vybrány čtyři konkrétní místa (lokality). Tři s předpokládanou expozicí rizikových látek a jedno nejméně zasažené kontaminací, kontrolní. Sběr rostlinného materiálu probíhal od srpna do října (Tabulka 2).

Z každého stanoviště (celkem 20) byly do vzorkovnic odebrány tři reprezentativní vzorky čerstvých listů a zvlášť byl nasbíráán materiál určený k sušení. Čerstvé vzorky se do doby stanovení uchovávaly v mrazničce. Sušení listů probíhalo při pokojové teplotě na dobře větraném místě zhruba 5–7 dní, listy byly rozprostřené v tenké vrstvě. Nedokonale usušené či zahnědlé listy byly odstraněny, zbytek byl uchováván ve tmě a suchu v papírových obalech.



**Obrázek 2** – Mapa s vyznačenými oblastmi sběru (shora Děčín, Mladá Boleslav, Kladno, Praha, Příbram). Zdroj: <https://mapy.cz/>.

Detailnější mapy jednotlivých oblastí s vyznačenými lokalitami sběru jsou umístěny v samostatné příloze (Příloha 1–5).

**Tabulka 2** – GPS souřadnice lokalit a datумы sběru jednotlivých vzorků, dle oblastí: Praha, Příbram, Mladá Boleslav, Děčín, Kladno

<b>Lokalita</b>	<b>GPS souřadnice</b>	<b>Datum sběru</b>
Prokopské údolí	50.049674N, 14.394137E	24.08.2020
Nemocnice Krč	50.030994N, 14.454732E	02.08.2020
Nádraží Libeň	50.102559N, 14.495759E	21.08.2020
Spalovna Malešice	50.079337N, 14.537526E	10.09.2020
Trhové Dušníky louka	49.718321N, 14.011131E	30.09.2020
Obecnice	49.716614N, 13.951457E	30.09.2020
Kovohutě	49.706111N, 13.975790E	30.09.2020
Trhové Dušníky Litavka	49.717717N, 14.014060E	30.09.2020
Veselá	50.507500N, 14.976472E	06.08.2020
MAHLE	50.507222N, 14.969167E	06.09.2020
Přejezd	50.520111N, 14.982250E	06.09.2020
Olympia	50.409528N, 14.940194E	03.09.2020
Březiny louka	50.768718N, 14.250728E	01.09.2020
Myslbečova	50.778200N, 14.215708E	01.09.2020
Hlavní nádraží	50.777284N, 14.203720E	27.08.2020
Krokova	50.771816N, 14.233022E	27.08.2020
Park Sítenské údolí	50.139270N, 14.103152E	27.10.2020
Dubí	50.158328N, 14.136575E	26.10.2020
Poldi	50.152983N, 14.132161E	26.10.2020
FS Poldi	50.149110N, 14.123943E	28.10.2020

V Tabulce 3 je uveden přehled průměrných teplot a úhrnu srážek v jednotlivých měsících pro případné vyhodnocení faktorů, které mohly mít vliv na sledované parametry u sbíraných rostlin v jednotlivých oblastech.

**Tabulka 3** – Průměrné měsíční teploty a celkový měsíční úhrn srážek daných lokalit, data z Českého hydrometeorologického ústavu (<https://www.chmi.cz/>)

Oblast		Červenec	Srpen	Září	Říjen
Praha	Teplota ( °C)	21,6	22,1	17,4	11,9
	Srážky (mm)	39,3	90,6	46,3	59,2
Příbram	Teplota ( °C)	18,5	19,2	14,8	8,6
	Srážky (mm)	63,9	70	77,6	30,8
Mladá Boleslav	Teplota ( °C)*	18,5	18	13,5	8,7
	Srážky (mm)	30	109,6	54,1	49
Děčín	Teplota ( °C)	18,4	19,7	14,3	10,2
	Srážky (mm)	27,6	60,4	35	61,9
Kladno	Teplota ( °C)*	18,5	18	13,5	8,7
	Srážky (mm)*	40	99	64	67

\*Data pro konkrétní lokality nejsou dostupná, jsou uvedeny průměrné hodnoty Středočeského kraje

## 4.2 Stanovení ztráty sušením

Stanovení bylo provedeno dle požadavků Českého lékopisu (2017). Ze sušených listů bylo odebráno zhruba 3,3–3,8 g materiálu, který byl rozemlet na prášek pomocí elektrického mlýnku Pulverisette 14 (Fritsch). Na analytických vahách Adventurer (Ohaus) byla zjištěna hmotnost prázdné váženky, následně do ní byl odvážen 1 g práškované rostlinné drogy s přesností na 4 desetinná místa. Stanovení se pro každý vzorek opakovalo celkem třikrát. Váženky se sušily 2 hodiny v sušárně při teplotě 105 °C. Po uplynutí této doby se nechaly vychladnout v exsíkátoru a znovu se zvážily. Ztráta sušením v hmotnostních procentech byla vypočtena dle následujícího vzorce.

$$\text{Ztráta sušením} = \frac{m_{v+d} - m_{v+s}}{m_d} \times 100$$

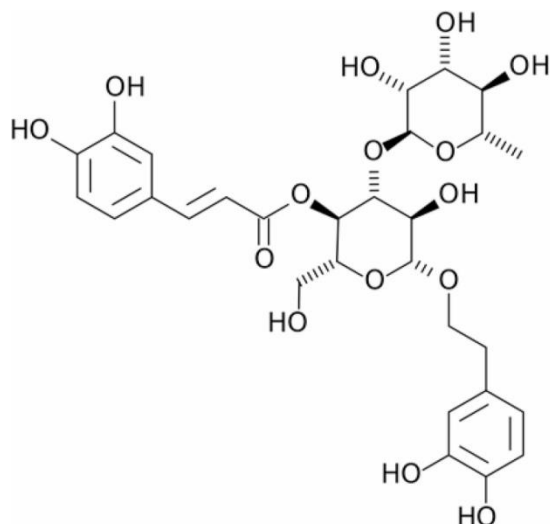
$m_{v+d}$  – hmotnost váženky a rostlinné drogy

$m_{v+s}$  – hmotnost váženky s vysušenou drogou

$m_d$  – hmotnost navážené drogy

## 4.3 Stanovení obsahu kyseliny *o*-dihydroxyskořicové

Dle Českého lékopisu (2017) bylo provedeno spektrofotometrické stanovení obsahu celkových derivátů kyseliny *o*-dihydroxyskořicové (*o*DHCA), neboli kávové, vyjádřené jako akteosid (sumární vzorec: C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>15</sub> (Obrázek 3).



**Obrázek 3** – Akteosid (Bock et al. (2013))

Ze sušeného rostlinného materiálu byly odebrány 2–3 gramy, které byly rozemlety na jemný prášek s velikostí částic zhruba 0,1 mm. Do 100ml varné baňky bylo na analytických vahách diferencně naváženo 0,5 g práškové rostlinné drogy s přesností na čtyři desetinná místa. Bylo přidáno 45 ml ethanolu 50% (V/V). Baňka se zahřívala na vodní lázni pod zpětným chladičem 30 minut při teplotě 85°C. Po vychladnutí se obsah zfiltraval do 50ml odměrné baňky. Filtr i původní baňka se promyly 5 ml 50% ethanolu. Filtrát a promývací kapaliny se spojily a odměrná baňka se doplnila 50% ethanolem po rysku, takto vznikl základní roztok. Pro každý vzorek se postup opakoval celkem třikrát.

Pro vlastní stanovení byly připraveny zásobní roztoky: kyselina chlorovodíková (0,5 mol/l), zředěný hydroxid sodný (8,5 g/100 ml) a roztok dusitanu sodného (100 g/l) s molybdenanem sodným (100 g/l). Jelikož však u posledního zmíněného roztoku docházelo ke srážení, byly roztoky připraveny samostatně ve dvojnásobné koncentraci (200 g/l) a míchaly se až při vlastním stanovení.

Do 10ml odměrné baňky byl odpipetován 1 ml základního roztoku. Za míchání bylo postupně přidáváno 2 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové, 1 ml roztoku dusitanu sodného a 1 ml roztoku molybdenanu sodného (oba o koncentraci 200 g/l), nakonec se přidaly 2 ml zředěného hydroxidu sodného. Odměrná baňka (10 ml) byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Obdobným způsobem byl připraven slepý (kontrolní) vzorek, avšak bez přidání roztoků dusitanu sodného a molybdenanu sodného. Absorbance byla měřena při 525 nm na spektrofotometru Evolution (Thermo Scientific).

Obsah celkových derivátů *o*DHCA v hmotnostních procentech byl vypočten dle následujícího vzorce.

$$w = \frac{A \times 1000}{185 \times m}$$

A – absorbance zkoušeného roztoku při 525 nm

m – hmotnost rostlinné drogy v gramech

## 4.4 Stanovení těžkých kovů

Ke stanovení byly použity čerstvé listy jitrocele kopinatého podle metodiky Vachová et al. (2017). Vzorkovnice i se vzorky byly zváženy a do každé bylo vždy přidáno 100 ml kyseliny dusičné o koncentraci 2 mol/l. Vzorkovnice byly uzavřeny a po dobu 10 minut se protřepávaly. Roztok byl přefiltrován přes filtrační papír do připravených nádob a před vlastním měřením odstředěn. Prázdné vzorkovnice byly po vymytí a vysušení zváženy a z rozdílu těchto hmotností byla vypočtena hmotnost rostlinného materiálu pro každý vzorek. Hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, Agilent 7700x, Agilent Technologies, USA) byly stanoveny obsahy vybraných těžkých kovů (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Tl a Pb) ve filtrátu, jenž byl před vlastní analýzou desetinásobně zředěn ultračistou vodou ( $\geq 18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ ; MilliQ system, Millipore, SAS, Francie). Konfigurace přístroje ICP-MS byla následovná: autosampler ASX-500, mikrokonzentrický zmlžovač MicroMist, dvouplášťová Scottova mlžná komora, oktapólová kolizní/reakční cela a kvadrupólový filtr. Před měřením byla provedena externí kalibrace přístroje pomocí víceprvkových roztoků analyzovaných látek o koncentracích v rozsahu 0,01-1000 mg/l (ASTASOL-MIX, Analytika, ČR) v 1,5% (m/V)  $\text{HNO}_3$  (Analpure®, Analytika, ČR). Kontinuálním přiváděním víceprvkového roztoku s obsahem 100  $\mu\text{g/l}$  skandia, germania, rhodia, india a lutecia (ASTASOL-MIX, Analytika, ČR) do zmlžovače spolu se vzorky, byla zajištěna korekce vlivu matrice a driftu signálu analytů v čase – tzv. metoda interního standardu. Zpracování výsledků bylo prováděno v programu MassHunter (Agilent, USA).

## 4.5 Stanovení spalného tepla

Obsah asimilátů byl sledován ve formě spalného tepla s použitím metody spalné kalorimetrie, kde dochází k úplnému spálení rostlinného vzorku za tlaku 30 MPa ve 100% kyslíkové atmosféře. Sušený rostlinný materiál byl opět připraven na rychlomlýnku Pulverisette 14 (Fritsch) s velikostí částic 0,1 mm. Na přístroji LAGET MS 10A (Laget, SRN), což je suchý spalný adiabatický kalorimetr, byl měřen tepelný skok na 5 desetinných míst ve stupních Celsia. Pro stanovení spalného tepla rostlinných vzorků byly použity normy ČSN EN 14918 a ČSN ISO 1928.

Hodnota spalného tepla byla vypočtena z opraveného teplotního vzestupu a efektivní tepelné kapacity kalorimetru, se zřetelem na podíly energie při zapálení, spálení zapalovacího prostředku a tepelné účinky vedlejších reakcí, dle následujícího vztahu.

$$Q = \frac{(C \times D_t) - c}{m_v - m_p}$$

$Q$  – spalné teplo

$C$  – tepelná kapacita kalorimetru

$D_t$  – celkový vzestup teploty

$c$  – součet oprav (spalné teplo  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )

$m_v$  – navážka vzorku

$m_p$  – hmotnost popelovin

## 4.6 Statistické metody

Data získaná jednotlivými stanoveními, s výjimkou stanovení ztráty sušením, byla podrobena analýze rozptylu (One-way ANOVA). S využitím post-hoc metody Tukey HSD test byly testovány prokazatelné rozdíly mezi průměrnými hodnotami na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Na základě tohoto testu byla data zařazena do homogenních skupin. Byl proveden vždy po zamítnutí nulové hypotézy, když p-hodnota byla menší než pět setin (Lepš & Šmilauer 2016). Výpočty probíhaly v programu STATISTICA (Statsoft, Tulsa, USA).

## 5 Výsledky

Stanovení ztráty vody sušením a stanovení obsahu derivátů *o*DHCA vycházely z postupů daných ČL 2017, dále byla stanovena koncentrace vybraných těžkých kovů (vanad, chrom, kobalt, nikl, měď, zinek, arsen, kadmium, thallium a olovo). Ta byla hodnocena dle výše uvedené metodiky (Vachová et al. 2017) s ohledem na sledování těchto kontaminantů na povrchu rostliny než u celé drogy, jak je uvedeno v ČL 2017. V následujících tabulkách jsou uvedeny průměry naměřených hodnot, při použití statistické metody jsou doplněny statistické informace (hodnota F-testu, p-hodnota, horními indexy jsou značeny homogenní skupiny). Lokality jsou v tabulkách uvedeny ve skupinách po čtyřech, dle daných oblastí, ke kterým přísluší. Na prvním místě ve skupině je lokalita kontrolní, další tři lokality jsou seřazeny dle středních hodnot koncentrace těžkých kovů tak, že na čtvrtém místě je lokalita nejvíce zasažená kontaminací. Kontrolní lokality byly vybrány jako místa s odhadovanou nižší úrovní znečištění, ačkoli to se vždy nepotvrdilo, jak lze vidět v Tabulce 6 a Tabulce 7.

### 5.1 Ztráta vody sušením

Ztráta vody sušením představuje ztrátu hmotnosti již usušené drogy po dosušení umělým teplem. Nejvíce vody obsahovaly listy jitrocele z Mladé Boleslavi, zatímco u vzorků odebraných v Praze byl obsah vody nejnižší (Tabulka 4).

**Tabulka 4** – Ztráta hmotnosti, vzorky z vybraných oblastí, dle pořadí: Praha, Příbramsko, Mladá Boleslav a Mariánské Lázně. Uvedeny jsou průměry naměřených hodnot a směrodatná odchylka.

Lokalita	Ztráta hmotnosti v % (m/m)
Prokopské údolí	5,88 ± 0,07
Nemocnice Krč	6,04 ± 0,10
Nádraží Libeň	6,00 ± 0,40
Spalovna Malešice	5,85 ± 0,29
Trhové Dušníky louka	7,46 ± 0,29
Obecnice	7,55 ± 0,21
Kovohutě Příbram	7,72 ± 0,21
Trhové Dušníky Litavka	7,33 ± 0,18
Veselá	8,25 ± 0,21
MAHLE	7,80 ± 0,13
Přejezd	8,00 ± 0,40
Olympia	7,83 ± 0,13
Stanoviště	7,01 ± 0,13
Zahradnictví	7,37 ± 0,16
Oplatkárna	6,92 ± 0,17
Úšovice	6,84 ± 0,01



## 5.2 Obsah derivátů *o*DHCA

Z Tabulky 5 lze vidět, že oblastí s nejvyšší průměrnou koncentrací derivátů *o*DHCA je Děčín, a oblastí s nejnižším průměrným obsahem je Praha. Dle použité statistické metody je patrné, že mezi jednotlivými lokalitami jsou významné rozdíly.

**Tabulka 5** – Obsah celkových derivátů kyseliny *o*DHCA v hmotnostních procentech. Vzorky z oblastí, dle pořadí: Praha, Příbramsko, Mladá Boleslav, Děčín, Kladno. Horním indexem jsou značeny homogenní skupiny dle provedené statistické metody, hodnoty sdílející stejná písmena se od sebe významně statisticky neliší.

Lokalita	Deriváty <i>o</i> DHCA v % (m/m)
Prokopské údolí	10,9 <sup>b,c,d,e</sup>
Nemocnice Krč	6,4 <sup>a</sup>
Nádraží Libeň	8,6 <sup>a,b</sup>
Spalovna Malešice	10,5 <sup>b,c,d</sup>
Trhové Dušníky louka	17,2 <sup>i,j,k</sup>
Obecnice	12,6 <sup>c,d,e,f,g</sup>
Kovohutě	13,8 <sup>c,d,e,f</sup>
Trhové Dušníky Litavka	20,1 <sup>l</sup>
Veselá	13,6 <sup>e,f,g,h</sup>
MAHLE	12,8 <sup>d,e,f,g</sup>
Přejezd	10,8 <sup>b,c,d,e</sup>
Olympia	9,58 <sup>b,c</sup>
Březiny louka	14,4 <sup>f,g,h,i</sup>
Myslbečova	19,4 <sup>j,k,l</sup>
Hlavní nádraží	15,4 <sup>g,h,i</sup>
Krokova	19,9 <sup>k,l</sup>
Park Sítenské údolí	16,4 <sup>h,i,j</sup>
Dubí	11,0 <sup>b,c,d,e</sup>
Poldi	13,3 <sup>d,e,f,g</sup>
FS Poldi	13,3 <sup>d,e,f,g</sup>
<b>Statistika</b>	
F (19;40)	44,1272
p	0,0000

V oblasti Praha byl nejvyšší obsah *o*DHCA pozorován v lokalitě Prokopské údolí, který byl průkazný pouze ve srovnání s lokalitou Nemocnice Krč. Vyšší koncentrace sledovaných metabolitů v čistých lokalitách oproti potencionálně kontaminovaným byly rovněž nalezeny v oblastech Mladé Boleslavi a Kladna, kde se v případě prvního města výrazně snížil jejich

obsah pouze v lokalitě Olympia. Vzorky z lokality Park Sítenské údolí pak měly průkazně více derivátů *o*DHCA než ty z kontaminovaných míst v této oblasti, které se vzájemně nelišily.

V ostatních oblastech Děčína a Příbrami bylo množství derivátů *o*DHCA v čisté lokalitě naopak menší než některá z kontaminovaných lokalit. Předpokládaná nekontaminovaná oblast Trhové Dušníky Louka měla průkazně nižší obsah sledovaných látek v listech jitrocele oproti blízké Litavce, ale významně vyšší oproti zbylým dvěma místům sběru. V lokalitě Březiny (Děčín) pak byl pozorován nejnižší obsah v porovnání se všemi zatíženými místy, v případě dvou stanovišť průkazně.

### 5.3 Obsah těžkých kovů

Významně zvýšený obsah vanadu byl dle použité statistické metody pozorován u lokality FS Poldi, obsah se lišil od všech vzorků s výjimkou lokalit Krokova a Poldi, ostatní vzorky se mezi sebou nelišily. Z Tabulky 7 lze však pozorovat, že přítomnost vanadu byla v oblasti Kladna poměrně vyšší oproti ostatním městům.

Statisticky signifikantní nárůst koncentrace chromu byl zjištěn v čisté lokalitě Park Sítenské údolí. Rozdíl mezi ostatními vzorky nebyl významný, ale oblast Kladna se opět ukázala jako více kontaminovaná tímto kovem (Tabulka 7). Vysoký obsah kobaltu byl stanoven v lokalitě Krokova, o něco nižší obsah, statisticky však srovnatelný, byl pozorován v lokalitách Nemocnice Krč, Spalovna Malešice, Olympia, Březiny louka a FS Poldi. Tento prvek se tak v určité míře vyskytoval napříč většinou oblastí, a to i v lokalitách vybraných jako čisté, jako v případě Děčína. Snížený obsah kobaltu byl zjištěn u zbývajících lokalit, které mezi sebou neměly statisticky významné rozdíly (Tabulka 7). Rozdíly v koncentraci niklu mezi jednotlivými lokalitami nebyly dle použité statistické metody významné.

Ve srovnání s předchozími prvky, se měď vyskytovala ve všech oblastech a lokalitách v řádově vyšších koncentracích. Signifikantně snížený obsah mědi, oproti zvýšené koncentraci v lokalitě Olympia (Mladá Boleslav), byl pozorován pouze u lokality Dubí (Kladno). Obsah mědi v ostatních lokalitách se pohyboval v rozmezí těchto hodnot a dle statistické metody byl s nimi srovnatelný a mezi sebou se nelišil (Tabulka 7). Výsledky rovněž ukazují, že naměřené hodnoty v čistých lokalitách byly různě vyšší či nižší oproti kontaminovaným.

Je třeba brát v úvahu, že velmi vysoké koncentrace některých těžkých kovů v lokalitě Trhové Dušníky Litavka, ve srovnání s ostatními lokalitami, mohou při použití dané statistické metody zkreslovat statistické hodnocení ostatních lokalit a jejich řazení do homogenních skupin. Jedná se o silně znečištěnou lokalitu v důsledku těžby a zpracování rud (Nováková et al. 2015).

Významně zvýšená koncentrace zinku oproti ostatním lokalitám, které se od sebe dle použité statistické metody signifikantně nelišily, byla pozorována v lokalitě Trhové Dušníky Litavka. Z tabulky 7 jsou však patrné mírně vyšší hodnoty u lokalit Spalovna Malešice (Praha) a Kovohutě Příbram. V Mladé Boleslavi byl zjištěn nejvyšší obsah zinku v čisté lokalitě Veselá. Koncentrace zinku jsou ve srovnání s ostatními kovy až o několik řádů vyšší.

**Tabulka 6** – Obsah vanadu, chromu, kobaltu, niklu a mědi vyjádřený v mg/kg rostlinného materiálu. Vzorky z oblastí, dle pořadí: Praha, Příbramsko, Mladá Boleslav, Děčín, Kladno. Horním indexem jsou značeny homogenní skupiny dle provedené statistické metody, hodnoty sdílející stejná písmena se od sebe významně statisticky neliší.

Lokalita	V	Cr	Co	Ni	Cu
Prokopské údolí	0,006 <sup>a</sup>	0,013 <sup>a</sup>	0,015 <sup>a</sup>	0,060	0,685 <sup>a,b</sup>
Nemocnice Krč	0,005 <sup>a</sup>	0,011 <sup>a</sup>	0,021 <sup>a,b</sup>	0,031	0,524 <sup>a,b</sup>
Nádraží Libeň	0,013 <sup>a</sup>	0,046 <sup>a</sup>	0,016 <sup>a</sup>	0,105	0,661 <sup>a,b</sup>
Spalovna Malešice	0,019 <sup>a</sup>	0,053 <sup>a</sup>	0,021 <sup>a,b</sup>	0,110	0,819 <sup>a,b</sup>
Trhové Dušníky louka	0,004 <sup>a</sup>	0,008 <sup>a</sup>	0,011 <sup>a</sup>	0,095	0,657 <sup>a,b</sup>
Obecnice	0,006 <sup>a</sup>	0,006 <sup>a</sup>	0,010 <sup>a</sup>	0,218	0,663 <sup>a,b</sup>
Kovohutě Příbram	0,006 <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>	0,012 <sup>a</sup>	0,298	0,518 <sup>a,b</sup>
Trhové Dušníky Litavka	0,018 <sup>a</sup>	0,011 <sup>a</sup>	0,019 <sup>a</sup>	0,207	0,864 <sup>a,b</sup>
Veselá	0,003 <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>	0,015 <sup>a</sup>	0,262	0,856 <sup>a,b</sup>
MAHLE	0,023 <sup>a</sup>	0,020 <sup>a</sup>	0,014 <sup>a</sup>	0,041	0,554 <sup>a,b</sup>
Přejezd	0,008 <sup>a</sup>	0,029 <sup>a</sup>	0,011 <sup>a</sup>	0,066	0,566 <sup>a,b</sup>
Olympia	0,034 <sup>a</sup>	0,038 <sup>a</sup>	0,021 <sup>a,b</sup>	0,149	1,034 <sup>b</sup>
Březiny louka	0,003 <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>	0,024 <sup>a,b</sup>	0,223	0,498 <sup>a,b</sup>
Myslbekova	0,009 <sup>a</sup>	0,016 <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>	0,036	0,611 <sup>a,b</sup>
Hlavní nádraží	0,015 <sup>a</sup>	0,017 <sup>a</sup>	0,012 <sup>a</sup>	0,043	0,834 <sup>a,b</sup>
Krokova	0,062 <sup>a,b</sup>	0,038 <sup>a</sup>	0,046 <sup>b</sup>	0,066	0,561 <sup>a,b</sup>
Park Sítenské údolí	0,048 <sup>a</sup>	0,461 <sup>b</sup>	0,019 <sup>a</sup>	0,230	0,842 <sup>a,b</sup>
Dubí	0,033 <sup>a</sup>	0,025 <sup>a</sup>	0,012 <sup>a</sup>	0,039	0,350 <sup>a</sup>
Poldi	0,058 <sup>a,b</sup>	0,058 <sup>a</sup>	0,019 <sup>a</sup>	0,067	0,735 <sup>a,b</sup>
FS Poldi	0,120 <sup>b</sup>	0,159 <sup>a</sup>	0,024 <sup>a,b</sup>	0,195	0,841 <sup>a,b</sup>
<b>Statistika</b>					
F (19;40)	6,0595	3,6862	2,81	1,8044	2,6693
p	0,0000	0,0003	0,0029	0,0577	0,0044

V lokalitě Trhové Dušníky Litavka byla zjištěna též nejvyšší koncentrace arsenu, po Příbramsku bylo nejvíce zatíženou oblastí tímto kovem Kladno. Zde byly jeho vyšší koncentrace zachyceny i na listech jitrocele sbíraného u zdánlivě čisté lokality Park Sítenské údolí. V oblastech Děčína a Mladé Boleslavi pak byly sledovány u vzorků z čistých lokalit nižší hodnoty arsenu oproti kontaminovaným. S ohledem na statistiku se však žádné rozdíly nedaly vyhodnotit jako průkazné

Obsah kadmia byl významně vyšší opět v lokalitě Trhové Dušníky Litavka, s výjimkou lokality Kovohutě Příbram, se odlišoval od všech ostatních lokalit, u kterých byl zjištěný obsah nižší a statisticky se mezi sebou významně nelišil. Zajímavá je vyšší koncentrace kadmia v čistých lokalitách Prokopské údolí a Březiny louka, v rámci daných oblastí Praha a Děčín (Tabulka 7).

Dle použité statistické metody byl významně zvýšený obsah thallia pozorován pouze v lokalitě Trhové Dušníky Litavka, ostatní lokality se mezi sebou významně nelišily. Z tabulky 7 je však patrná mírně vyšší hodnota v lokalitě Poldi, která se nachází v centru průmyslové oblasti Kladna.

Pokles koncentrace olova u vzorků jitrocele kopinatého byl pozorován u lokalit Prokopské údolí, Nemocnice Krč, Nádraží Libeň, MAHLE, Březiny louka, Myslbekova a Hlavní nádraží, oproti statisticky podstatně vyšší koncentraci v lokalitě Trhové Dušníky Litavka, zjištěné koncentrace olova ve zbylých lokalitách se pohybovaly kolem středních hodnot a významně se neodlišovaly. V rámci Prahy je však patrná řádově vyšší koncentrace olova v lokalitě Spalovna Malešice, jenž je vystavena průmyslu a zároveň rušnému automobilovému provozu, s vysokým podílem těžkých užitkových vozidel. V oblasti Děčína pak byla pozorována kontaminace u vzorků z čisté lokality menší oproti všem ostatním, na rozdíl od zbývajících oblastí.

**Tabulka 7** – Obsah zinku, arsenu, kadmia, thallia a olova, vyjádřený v mg/kg rostlinného materiálu. Vzorky z oblastí, dle pořadí: Praha, Příbramsko, Mladá Boleslav, Děčín, Kladno. Horním indexem jsou značeny homogenní skupiny dle provedené statistické metody, hodnoty sdílející stejná písmena se od sebe významně statisticky neliší.

Lokalita	Zn	As	Cd	Tl	Pb
Prokopské údolí	5,850 <sup>a</sup>	0,006	0,030 <sup>a</sup>	0,002 <sup>a</sup>	0,034 <sup>a</sup>
Nemocnice Krč	6,296 <sup>a</sup>	0,004	0,017 <sup>a</sup>	0,000 <sup>a</sup>	0,031 <sup>a</sup>
Nádraží Libeň	5,714 <sup>a</sup>	0,008	0,013 <sup>a</sup>	0,001 <sup>a</sup>	0,051 <sup>a</sup>
Spalovna Malešice	10,26 <sup>a</sup>	0,010	0,021 <sup>a</sup>	0,002 <sup>a</sup>	0,919 <sup>a,b</sup>
Trhové Dušníky louka	5,697 <sup>a</sup>	0,011	0,099 <sup>a</sup>	0,001 <sup>a</sup>	0,414 <sup>a,b</sup>
Obecnice	6,088 <sup>a</sup>	0,006	0,055 <sup>a</sup>	0,003 <sup>a</sup>	0,322 <sup>a,b</sup>
Kovohutě Příbram	8,503 <sup>a</sup>	0,086	0,427 <sup>a,b</sup>	0,006 <sup>a</sup>	4,944 <sup>a,b</sup>
Trhové Dušníky Litavka	139,6 <sup>b</sup>	0,452	0,765 <sup>b</sup>	0,048 <sup>b</sup>	5,382 <sup>b</sup>
Veselá	7,789 <sup>a</sup>	0,005	0,038 <sup>a</sup>	0,001 <sup>a</sup>	0,093 <sup>a,b</sup>
MAHLE	3,605 <sup>a</sup>	0,011	0,007 <sup>a</sup>	0,003 <sup>a</sup>	0,071 <sup>a</sup>
Přejezd	4,776 <sup>a</sup>	0,007	0,033 <sup>a</sup>	0,002 <sup>a</sup>	0,210 <sup>a,b</sup>
Olympia	6,979 <sup>a</sup>	0,012	0,040 <sup>a</sup>	0,003 <sup>a</sup>	0,101 <sup>a,b</sup>
Březiny louka	5,272 <sup>a</sup>	0,003	0,051 <sup>a</sup>	0,004 <sup>a</sup>	0,028 <sup>a</sup>
Myslbekova	6,342 <sup>a</sup>	0,015	0,040 <sup>a</sup>	0,003 <sup>a</sup>	0,051 <sup>a</sup>
Hlavní nádraží	7,411 <sup>a</sup>	0,010	0,020 <sup>a</sup>	0,004 <sup>a</sup>	0,077 <sup>a</sup>
Krokova	4,075 <sup>a</sup>	0,020	0,013 <sup>a</sup>	0,002 <sup>a</sup>	0,107 <sup>a,b</sup>
Park Sítenské údolí	4,496 <sup>a</sup>	0,024	0,016 <sup>a</sup>	0,005 <sup>a</sup>	0,197 <sup>a,b</sup>
Dubí	2,533 <sup>a</sup>	0,014	0,025 <sup>a</sup>	0,001 <sup>a</sup>	0,149 <sup>a,b</sup>
Poldi	6,743 <sup>a</sup>	0,019	0,029 <sup>a</sup>	0,013 <sup>a</sup>	0,179 <sup>a,b</sup>
FS Poldi	7,295 <sup>a</sup>	0,026	0,028 <sup>a</sup>	0,006 <sup>a</sup>	0,486 <sup>a,b</sup>
<b>Statistika</b>					
F (19;40)	69,3096	1,2169	4,2903	6,1405	2,4496
p	0,0000	0,2924	0,00005	0,0000	0,0085

## 5.4 Obsah pigmentů

Dle použité statistické metody byl poměr chlorofyl a/b významně zvýšený v lokalitě Přejezd (Mladá Boleslav), v porovnání s lokalitami Nádraží Libeň, Spalovna Malešice (Praha) a Kovohutě Příbram, kdy všechny tyto lokality byly považovány za kontaminované. Ostatní hodnoty se pohybovaly v daném rozmezí a navzájem se od sebe signifikantně neodlišovaly

(Tabulka 8). Koncentrace chlorofylu<sub>b</sub> se mezi lokalitami mírně lišily, dle statistické metody však tyto rozdíly nebyly významné. Není zde proto patrná závislost na koncentraci těžkých kovů. U chlorofylu<sub>a</sub> a karotenoidů nebyl dle použité statistiky významný rozdíl mezi vybranými oblastmi ani lokalitami.

**Tabulka 8** – Obsah pigmentů vyjádřený v nmol/g a poměr dvou typů chlorofylu (chlorofyl a/ chlorofyl b). Horním indexem jsou značeny homogenní skupiny dle provedené statistické metody, hodnoty sdílející stejná písmena se od sebe významně statisticky neliší.

Lokalita	Chlorofyl a	Chlorofyl b	Celk. chlorofyl	a/b	Karotenoidy
Prokopské údolí	1020,77	1241,33 <sup>a</sup>	2262,09	0,84 <sup>a,b</sup>	229,37
Nemocnice Krč	1009,75	1341,96 <sup>a</sup>	2351,71	0,76 <sup>a,b</sup>	203,36
Nádraží Libeň	993,24	1706,68 <sup>a</sup>	2699,91	0,58 <sup>a</sup>	193,77
Spalovna Malešice	993,94	1715,82 <sup>a</sup>	2709,76	0,58 <sup>a</sup>	195,53
Trhové Dušníky louka	1016,26	1333,89 <sup>a</sup>	2350,15	0,78 <sup>a,b</sup>	215,74
Obecnice	704,61	970,78 <sup>a</sup>	1675,39	0,69 <sup>a,b</sup>	149,32
Kovohutě Příbram	1000,14	1740,15 <sup>a</sup>	2740,30	0,57 <sup>a</sup>	195,92
Trhové Dušníky Litavka	1028,30	1705,44 <sup>a</sup>	2733,74	0,60 <sup>a,b</sup>	200,10
Veselá	1029,44	1247,60 <sup>a</sup>	2277,04	0,85 <sup>a,b</sup>	214,36
MAHLE	1063,62	1705,04 <sup>a</sup>	2768,66	0,62 <sup>a,b</sup>	203,41
Přejezd	1164,78	1212,15 <sup>a</sup>	2376,93	1,06 <sup>b</sup>	253,41
Olympia	1081,47	1366,21 <sup>a</sup>	2447,68	0,80 <sup>a,b</sup>	206,83
Březiny louka	1048,87	1372,75 <sup>a</sup>	2421,62	0,77 <sup>a,b</sup>	201,65
Myslbekova	957,18	1455,21 <sup>a</sup>	2412,38	0,67 <sup>a,b</sup>	180,30
Hlavní nádraží	984,14	1464,93 <sup>a</sup>	2449,07	0,68 <sup>a,b</sup>	205,39
Krokova	975,49	1298,88 <sup>a</sup>	2274,37	0,75 <sup>a,b</sup>	182,21
Park Sítenské údolí	924,55	1323,21 <sup>a</sup>	2247,76	0,72 <sup>a,b</sup>	199,50
Dubí	980,87	1620,39 <sup>a</sup>	2601,26	0,61 <sup>a,b</sup>	185,24
Poldi	981,30	1569,57 <sup>a</sup>	2550,87	0,62 <sup>a,b</sup>	193,86
FS Poldi	924,55	1323,21 <sup>a</sup>	2247,76	0,72 <sup>a,b</sup>	199,50
<b>Statistika</b>					
F (19;40)	0,9196	2,0037	1,3658	1,9781	0,976
p	0,5646	0,0320	0,1992	0,0345	0,5055

## 5.5 Spalné teplo

Dle použité statistické metody byly mezi jednotlivými lokalitami signifikantní rozdíly (Tabulka 9). U míst, které byly zvoleny jako potenciálně nekontaminované, byly průkazně vyšší hodnoty spalného tepla (s popelem, i bez popelovin), v listech jitrocele kopinatého, pozorovány v oblastech Prahy, Kladna a Mladé Boleslavi ve srovnání se zatíženými lokalitami. Opačná situace byla sledována u Příbramska a Děčína, kde lze s určitými výjimkami pozorovat trend rostoucího spalného tepla v závislosti na vyšší koncentraci těžkých kovů.

**Tabulka 9** – Spalné teplo vyjádřené v kJ/g. Vzorky z oblastí, dle pořadí: Praha, Příbramsko, Mladá Boleslav, Děčín, Kladno. Horním indexem jsou značeny homogenní skupiny dle provedené statistické metody, hodnoty sdílející stejná písmena se od sebe významně statisticky neliší.

Lokalita	Spalné teplo (s popelem)	Spalné teplo (bez popelovin)
Prokopské údolí	13,49 <sup>i</sup>	15,25 <sup>l</sup>
Nemocnice Krč	10,49 <sup>a,b</sup>	11,68 <sup>b,c</sup>
Nádraží Libeň	11,91 <sup>d,e,f</sup>	13,35 <sup>h</sup>
Spalovna Malešice	11,24 <sup>c,d</sup>	12,65 <sup>f</sup>
Trhové Dušníky louka	10,87 <sup>b,c</sup>	12,13 <sup>d</sup>
Obecnice	9,88 <sup>a</sup>	11,09 <sup>a</sup>
Kovohutě	11,91 <sup>d,e,f</sup>	12,98 <sup>g</sup>
Trhové Dušníky Litavka	13,42 <sup>h,i</sup>	14,91 <sup>k</sup>
Veselá	12,54 <sup>f,g</sup>	14,05 <sup>j</sup>
MAHLE	10,23 <sup>a,b</sup>	11,51 <sup>b</sup>
Přejezd	10,97 <sup>b,c</sup>	12,34 <sup>d,e</sup>
Olympia	11,77 <sup>d,e</sup>	13,05 <sup>g</sup>
Březiny louka	12,25 <sup>e,f,g</sup>	13,65 <sup>i</sup>
Myslbekova	10,64 <sup>b,c</sup>	11,81 <sup>c</sup>
Hlavní nádraží	11,24 <sup>c,d</sup>	12,84 <sup>f,g</sup>
Krokova	13,95 <sup>i</sup>	15,63 <sup>m</sup>
Park Sítenské údolí	12,71 <sup>g,h</sup>	14,27 <sup>j</sup>
Dubí	10,56 <sup>a,b,c</sup>	11,62 <sup>b,c</sup>
Poldi	11,25 <sup>c,d</sup>	12,58 <sup>e,f</sup>
FS Poldi	10,56 <sup>a,b,c</sup>	11,62 <sup>b,c</sup>
<b>Statistika</b>		
F (19;40)	68,6212	654,181
p	0,0000	0,0000

## 6 Diskuze

### 6.1 Těžké kovy

Při porovnávání výsledků s odbornou literaturou je třeba brát v úvahu, že koncentrace těžkých kovů v této práci byly stanoveny ve výluhu získaném důkladným oplachem listů, udávají tedy koncentraci těžkých kovů nacházejících se na povrchu listů jitrocele, a ne přímo v nich, jak je tomu u citovaných studií nebo i v případě ČL 2017.

Studie autorů Dimitrova & Yurukova (2005) se zabývala vlivem přítomnosti těžkých kovů na morfologické charakteristiky listů jitrocele kopinatého. Sběr vzorků provedli ze čtyř odběrových míst, mezi nimiž je jedna lokace neznečištěná (1), tedy srovnávací, druhá lokace odpovídá městské části s rušným automobilovým průmyslem (2), třetí lokace odpovídala odběrovému místu ve městě, resp. v jeho průmyslové části (3), a poslední čtvrtá lokace je lokací průmyslovou (4) (Tabulka 10 – číslování v závorkách u uvedených lokací odpovídá číslování v této tabulce). Glavač et al. (2017) uvádějí koncentrace těžkých kovů v listech *P. lanceolata* z řady lokalit v Meža Valley (Slovinsko), jako jsou Male Vraslovče (1), vzdáleny 30 km od města Žerjav, kde do roku 1990 existoval hutní průmysl, Topolščica (20 km) (2) a Javorje (3), které jsou vzdáleny 4 km od města Žerjav, a samotné město Žerjav (4). Galal & Shehata (2015) studovali obsah těžkých kovů v listech *P. major* v závislosti na místě odběru vzorku pro řadu vzdáleností od dálnice Minia Elkamh-Diarb Nigm (Egypt). Uvedené vzdálenosti v Tabulce 10 odpovídají číslování – 750 m (1), 350 m (2), 100 m (3) a 20 m (4). Podobný výzkum provedl i Siromlya (2011), avšak tentokrát se odběr vzorků týkal dálnice M53 (Kemerovo-Novosibirsk a Novosibirsk-Tomsk, Rusko). Odběrová místa se nacházela 500 m od dálnice v Krasnoyarsk (1), 200 m od dálnice M53 (2), 10 m od dálnice M53 (3) a přímo u dálnice v Karsnoyarsk (4). Levei et al. (2018) stanovili obsah těžkých kovů v listech *P. major* na dvou odběrových místech v Rumunsku, těmi jsou oblast s rušným automobilovým provozem Cluj-Napoca (1) a oblast s historií těžebního průmyslu Baia-Mare (2).

#### 6.1.1 Kadmium

Z Tabulky 7 lze vidět, že veškeré naměřené povrchové koncentrace kadmia splnily přípustný limit uvedený v ČL 2017, který činí 1 mg/kg drogy. Z Tabulky 7 vyplývá, že oblastí s nejvyšší koncentrací kadmia je Příbram, u ostatních oblastí nebyla stanovena koncentrace kadmia na listech jitrocele vyšší než 0,1 mg/kg drogy. Všechny hodnoty autorů uvedené v Tabulce 10 koncentraci 0,1 mg/kg přesahují, nicméně používali jinou metodiku analýzy. Jejich vzorky byly odebírány z míst typicky zasažených těžebním nebo hutním průmyslem. Vzorky z Příbrami byly také odebírány z oblasti, kde byl dříve aktivní těžební průmysl a v současné době jsou zde stále v provozu kovohutě, což by mohlo vysvětlovat vyšší koncentrace kadmia než u ostatních oblastí. Zajímavé je, že v lokalitě srovnávací pro Prahu, tedy Prokopské údolí, byla naměřena vyšší koncentrace kadmia než v ostatních oblastech Prahy. Avšak rozdíly mezi koncentracemi kadmia ve srovnávacích lokalitách s lokalitami ostatními jsou relativně malé, oproti rozdílům, které uvádějí autoři v Tabulce 10.



**Tabulka 10** - Koncentrace kadmia v mg/kg listů jitrocele (čísla lokalit odpovídají číslování v textu: jednička značí nejméně znečištěnou oblast, tedy oblast srovnávací, čtyřka pak oblast průmyslovou, výjimkou jsou data od Galal & Shehata (2015) a Siromlya (2011), která obsahují koncentrace ze vzorků sebraných v různých vzdálenostech od míst s rušným automobilovým provozem (1 – nejvzdálenější, 4 – nejbližší)

Lokalita	Dimitrova & Yurukova (2005)	Glavač et al. (2017)	Galal & Shehata (2015)	Siromlya (2011)	Levei et al. (2018)
1	0.46 ± 0.04	0.5	1.2 ± 0.1	0.10	0.14 ± 0.06
2	0.95 ± 0.06	0.8	4.2 ± 0.6	0.097	0.49 ± 0.57
3	1.6 ± 0.5	3.4	0.5 ± 0.2	0.104	
4	45 ± 3	16.0	0.5 ± 0.3	0.21	

### 6.1.2 Olovo

Zatímco koncentrace kadmia se ve všech proměřovaných lokalitách vešla do přípustného limitu stanoveného ČL 2017, průměrná koncentrace olova na dvou místech tento limit překročila – jsou jimi Kovohutě a Trhové Dušníky Litavka u Příbrami, jak lze vidět z Tabulky 11 (přípustný limit je 5 mg Pb/kg drogy). Je však potřeba brát v úvahu rozdílnou metodiku stanovení, jelikož hodnoty uvedené v ČL 2017 platí pro koncentraci těžkých kovů přímo v listech rostlinné drogy. Nicméně vzhledem k tomu, že vysoká kontaminace byla prokázána na povrchu, tak by se mohla projevit i v jeho celkové přítomnosti v droze. Při porovnání hodnot naměřených s hodnotami z Tabulky 11 lze usoudit, že vybraná odběrová místa v České republice jsou daleko méně kontaminována oproti odběrovým místům uvedeným autory publikací, jejichž naměřené hodnoty dosahují až 338 ± 14 mg/kg, což je zhruba 60× vyšší než nejvyšší naměřené koncentrace v Tabulce 7, i zde však může mít rozhodující vliv odlišná metodika stanovení.

Z tabulky 11 je zřejmé, že nejvíce olova obsaženého v listech jitrocele je opět v průmyslových oblastech (lokalita 4 u dat od Dimitrova & Yurukova (2005) a Glavač et al. (2017), případně lokalita 2 u dat uváděných Levei et al. (2018). Podobně je tomu u koncentrace olova stanovené v této práci.

**Tabulka 11** - Koncentrace olova v mg/kg listů jitrocele stanovené dle autorů v tabulce 10

Lokalita	Dimitrova & Yurukova (2005)	Glavač et al. (2017)	Galal & Shehata (2015)	Siromlya (2011)	Levei et al. (2018)
1	5.8 ± 1.0	3.1	1.8 ± 0.5	1.15	0.49 ± 0.45
2	30 ± 2	1.4	3.1 ± 0.4	1.39	2.40 ± 1.53
3	6.8 ± 1.2	107.4	5.6 ± 0.5	0.32	
4	338 ± 14	195.9	3.3 ± 0.6	4.82	

### 6.1.3 Zinek

Zinek je nejzastoupenějším prvkem z vybraných stanovovaných kovů, což je zřejmé z Tabulky 7, a odpovídá to i studiím popsaných v kapitole 3.2.5, kde je uvedeno, že zinek je typickým prvkem s vyšší koncentrací v prostředí, ve srovnání s dalšími těžkými kovy. Stejnou skutečnost lze spatřit i u výsledků autorů citovaných v Tabulce 12. Z Tabulky 7 lze vidět, že se na listech jitrocele nachází asi o řád až dva více zinku než olova. Tento poměr je srovnatelný s poměrem pozorovaným i u výsledků autorů uvedených v jejich publikacích shrnutých v Tabulce 12. Na rozdíl od hodnot naměřených těmito autory jsou ale koncentrace zinku naměřené na listech jitrocele v České republice o řád menší, stejně jako byly naměřeny nižší koncentrace olova a kadmia. Jedná se však o množství kovů na povrchu listů, které nemusí přesně odrážet koncentraci v listech. Podle hodnot uvedených autory v jejich publikacích, resp. Tabulkách 10, 11 a 12, lze říct, že v lokalitách s vyšší koncentrací několika kovů lze očekávat vyšší koncentraci i kovů jiných a naopak. Jak je uvedeno v kapitole 3.2.5, optimální koncentrace zinku pro správný růst rostlin je 15–20 mg/kg.

**Tabulka 12** - Koncentrace zinku v mg/kg listů jitrocele stanovené dle autorů v tabulce 10

Lokalita	Dimitrova & Yurukova (2005)	Glavač et al. (2017)	Galal & Shehata (2015)	Siromlya (2011)	Levei et al. (2018)
1	84 ± 11	46.5	25.1 ± 2.3	21.52	26.5 ± 7.93
2	108 ± 10	33.3	41.8 ± 2.9	16.21	73.8 ± 54.6
3	119 ± 10	104.4	63.6 ± 1.9	28.82	
4	2384 ± 18	799.5	68.7 ± 1.9	24.18	

### 6.1.4 Měď

Jedním z nejvíce zastoupených prvků na listech jitrocele je i měď, jak ukazuje Tabulka 6. Koncentrace 5 mg/kg je optimální hodnota, kterou uvádí Adrees et al. 2015 ve své práci, aby nedocházelo ke zhoršení růstu, snížení efektivity fotosyntézy a jiným nepříznivým vlivům na rostlinu. Koncentrace mědi uváděné v Tabulce 13 nabývají o řád až dva řády vyšších hodnot než hodnoty naměřené ve vybraných lokalitách v Čechách. Dle statistického hodnocení nejsou v rámci oblastí významné rozdíly mezi lokalitami čistými a lokalitami zasaženými průmyslovým či dopravním znečištěním.

**Tabulka 13** - Koncentrace mědi v mg/kg listů jitrocele s číslováním lokalit odpovídající tabulce 10

Lokalita	Dimitrova & Yurukova (2005)	Glavač et al. (2017)	Galal & Shehata (2015)	Siromlya (2011)	Levei et al. (2018)
1	8 ± 1	4.2	17.4 ± 2.3	6.81	7.15 ± 1.38
2	13 ± 1	8.1	27.7 ± 1.4	5.06	9.61 ± 3.78
3	10 ± 1	9.3	74.9 ± 3.4	27.42	
4	70 ± 1	8.2	29.6 ± 3.8	22.32	

### 6.1.5 Chrom, nikl, vanad a arsen

Z Tabulky 6 a 7 je patrné, že chrom, nikl, vanad a arsen sledují podobný trend. Jak je vidět u oblasti Praha, s rostoucí koncentrací chromu roste i koncentrace niklu, vanadu a arsenu. Podobný trend mezi chromem a niklem lze sledovat i v Tabulce 14 a 15. Radulescu et al. (2013) uvádí ve své publikaci nejvyšší koncentraci chromu i niklu v oblasti s bývalým funkčním chemickým závodem, zatímco nejnižší koncentraci u jezer ne příliš vzdálených od rafinérie. Tento vztah, spojený s nárůstem koncentrace těžkých kovů u průmyslověji zaměřených oblastí, byl vypořádaný i z měření v oblasti Prahy. U Spalovny Malešice, lokality s vysokou předpokládanou kontaminací, byla naměřena nejvyšší koncentrace všech stanovovaných kovů z oblasti Prahy s výjimkou kadmia, jehož nejvyšší průměrná koncentrace byla stanovena v Prokopském údolí. V Tabulce 16 jsou shrnuty koncentrace vanadu uvedené v publikaci od Galal & Shehata (2015), které nabývají až o tři řády vyšších hodnot než naměřené hodnoty uvedené v Tabulce 6, což však může být důsledkem výše uvedené rozdílné metodiky stanovení.

**Tabulka 14** - Koncentrace chromu v mg/kg listů jitrocele stanoveny autory Galal & Shehata (2015) a Levei et al. (2018), a koncentrace v mg/kg listů smetánky lékařské stanoveny autory Radulescu et al. (2013). (Číslování v tabulce odpovídá číslování v odstavci uvedeném v kapitole 6.1. Vyšší číslo tedy značí oblast více postiženou průmyslem, s výjimkou Galal & Shehata (2015), kteří stanovovali obsah těžkých kovů v rostlinách v závislosti na vzdálenosti od dálnice.

Lokalita	Galal & Shehata (2015)	Levei et al. (2018)	Radulescu et al. (2013)
1	7.3 ± 0.8	1.53 ± 0.94	0.002
2	11.2 ± 2.2	1.25 ± 0.98	0.002
3	73.4 ± 1.6		0.002
4	17.3 ± 2.2		0.704

Z tabulek 10–15 lze vidět, že u hodnot popisovaných Galal & Shehata (2015) byla nejvyšší koncentrace těžkých kovů naměřena v lokalitě 3, která odpovídá vzdálenosti 350 m od dálnice. Obsah niklu stanovený v této práci nevykazoval významné rozdíly mezi jednotlivými lokalitami, z Tabulky 6 jsou však patrné vyšší koncentrace v čistých lokalitách (Veselá, Březiny louka, Park Sítenské údolí), které v rámci daných oblastí přesahují hodnoty naměřené v průmyslových lokalitách. Hodnoty citovaných autorů jsou zhruba o řád vyšší.

**Tabulka 15** – Koncentrace niklu v mg/kg listů jitrocele s číslováním lokalit odpovídajícím tabulce 10.

Lokalita	Galal & Shehata (2015)	Levei et al. (2018)
1	1.8 ± 0.5	2.88 ± 0.63
2	5.6 ± 0.2	2.67 ± 1.31
3	9.2 ± 0.2	
4	6.7 ± 0.6	

Koncentrace vanadu v závislosti na vzdálenosti od dálnice (Tabulka 16) Galal & Shehata (2015) také sledovali. Guarino et al. (2019) stanovili obsah kovu v listech jitrocele ze vzorků odebraných ze západní části města Neapol v Itálii. Koncentrace byla stanovena na  $7,71 \pm 2$  mg/kg listů. V této práci byla stanovena průkazně nejvyšší koncentrace vanadu v lokalitě FS Poldi (Kladno), jež se nachází v průmyslové oblasti nedaleko ocelárny. Daná hodnota je o dva řády nižší než nejvyšší koncentrace stanovená citovanými autory, to může být mimo jiné způsobeno odlišnou metodikou stanovení, či odlišným typem odběrových míst.

**Tabulka 16** - Koncentrace vanadu v mg/kg listů jitrocele v závislosti na vzdálenosti od dálnice Minia Elkamh-Diarb Nigm (Egypt)

Lokalita	Galal & Shehata (2015)
1 (750 m)	1.1 ± 0.3
2 (350 m)	5.6 ± 0.4
3 (100 m)	6.3 ± 0.3
4 (20 m)	11.3 ± 1.5

Guarino et al. (2019) stanovili obsah arsenu v listech jitrocele rostoucího nedaleko oceláren, jeho koncentrace byla 2,87–3.29 mg/kg. Nejvyšší průměrná hodnota v této práci (0,452 mg/kg) byla stanovena v lokalitě Trhové Dušníky Litavka (Příbram), která je v blízkosti kovohutí.

### 6.1.6 Thallium

Obsahem thallia v listech jitrocele se zabývali autoři Guarino et al. (2019) a Wierzbicka et al. (2003), jejich výsledky jsou shrnuty v Tabulce 17. Při porovnání hodnot z této tabulky s Tabulkou 7 jsou hodnoty v České republice zhruba o řád nižší. Střední hodnotě koncentrace thallia naměřené Wierzbicka et al. (2003), která činí  $0,054 \pm 0,053$  mg/kg se blíží pouze koncentrace stanovená ve vzorku z lokality Trhové Dušníky Litavka (Příbramsko), která činí 0,048 mg/kg. Jedním z důvodů vysoké koncentrace naměřené Wierzbicka et al. (2003) by mohla být skutečnost, že vzorky byly odebrány z průmyslové zóny v jižním Polsku poblíž olověných dolů. Vzorky z oblasti Příbrami byly zase odebírány nedaleko kovohutí.

**Tabulka 17** - Koncentrace thallia v mg/kg listů jitrocele kopinatého

<b>Guarino et al. (2019)</b>	<b>Wierzbicka et al. (2003)</b>
0.015 ± 0.001	0.054 ± 0.053

### 6.1.7 Kobalt

Koncentraci kobaltu ve vzorcích jitrocele stanovovali Galal & Shehata (2015) a Radulescu et al. (2013), jejich výsledky jsou shrnuty v Tabulce 18. Při porovnání jejich naměřených hodnot s hodnotami naměřenými v této práci (Tabulka 6), jsou koncentrace naměřené Radulescu et al. (2013) srovnatelné, zatímco koncentrace uvedené v publikaci od Galal & Shehata (2015) jsou zhruba o řád vyšší. Vzorky stanovené autory Galal & Shehata (2015) byly odebrány poblíž dálnice, zatímco vzorky odebrány Radulescu et al. (2013) byly odebrány poblíž bývalé chemické rafinérie Rompetrol. Lze tedy usoudit, že rušný automobilový provoz by tak mohl také mít větší dopad na obsah kobaltu. Nejvyšší koncentrace kobaltu v této práci (0,046 mg/kg) byla stanovena v lokalitě Krokova (Děčín), která se nachází v blízkosti železnice a automobilového parkoviště. Tato hodnota byla vyšší než hodnoty naměřené v průmyslových oblastech.

**Tabulka 18** - Koncentrace kobaltu v mg/kg listů jitrocele dle Galal & Shehata (2015) s číslováním lokalit odpovídající tabulce 10 a smetánky lékařské dle Radulescu et al. (2013).

<b>Lokalita</b>	<b>Galal &amp; Shehata (2015)</b>	<b>Radulescu et al. (2013)</b>
1	0.6 ± 0.2	0.019
2	1.6 ± 0.3	0.025
3	5.6 ± 0.1	0.022
4	3.2 ± 0.6	-

## 6.2 Ztráta sušením

Dle ČL 2017 by ztráta sušením u listů jitrocele (*Plantaginis folium*) neměla přesáhnout hodnotu 10 %. Tento požadavek byl splněn u všech testovaných vzorků. Lze usoudit, že rostlinný materiál byl správně usušený a skladovaný, a vyloučit tak degradaci stanovovaných metabolitů v důsledku nevhodné úpravy a uchování vzorků.

## 6.3 Deriváty oDHCA

Z hlediska obsahu derivátů oDHCA u vzorků odebraných v Praze (Příloha 6) lze pozorovat trend jejich rostoucí koncentrace na rostoucí koncentraci thallia, arsenu, vanadu, chromu, olova, mědi a niklu, s výjimkou srovnávací lokality, která obsahuje sice vysoké množství těchto metabolitů, ale jinak disponuje nejnižšími koncentracemi většiny těžkých kovů hned po lokalitě Nemocnice Krč. Jak ale bylo ukázáno v Tabulce 7, jitrocel sbíraný v lokalitě Prokopské údolí obsahoval v rámci Prahy nejvíce kadmia. Podobnou závislost lze také

pozorovat u vzorků odebraných v oblasti Příbrami (Příloha 7) u kovů jako kobalt, thallium, chrom, arsen, kadmium, zinek a olovo.

Méně jednoznačné jsou výsledky z oblastí Kladna a Děčína. U vzorků odebraných v oblasti Kladna (Příloha 10) je tato tendence částečně patrná u kovů jako jsou nikl, vanad, olovo, chrom, měď, zinek, kobalt a arsen. Nejvyšší koncentrace derivátů *o*DHCA byla stanovena ve zdánlivě čisté lokalitě Park Sítenské údolí, kde však byly zjištěny nejvyšší koncentrace chromu a niklu (u chromu průkazně). Dubí, lokalita s nejnižší poměrnou kontaminací v oblasti Kladna, vykazuje nejnižší koncentraci derivátů *o*DHCA. Podobnou závislost lze pozorovat též u vzorků z oblasti Děčína (Příloha 9), kde jsou však patrné zvláštnosti v koncentraci některých kovů. V lokalitě Krokova, která je z pohledu většiny kovů nejvíce kontaminovaná, je koncentrace zinku přesto nejnižší v oblasti. V této lokalitě byl zjištěn nejvyšší obsah derivátů *o*DHCA v listech jitrocele v oblasti, kdy od dvou lokalit se lišil průkazně. Naopak kontrolní lokalita Březiny louka disponuje nejnižšími koncentracemi většiny kovů, obsah niklu je ovšem oproti třem dalším lokalitám v oblasti několikanásobný. Koncentrace derivátů *o*DHCA byla v této lokalitě v rámci oblasti nejnižší.

U dat získaných ze vzorků z Mladé Boleslavi byly koncentrace stanovených derivátů *o*DHCA relativně nezávislé na koncentraci naměřených kovů (Příloha 8). Napříč lokalitami nejsou v rámci oblasti významné rozdíly v koncentraci těžkých kovů, případně se liší kov od kovu. Koncentrace stanovených derivátů *o*DHCA byly relativně nezávislé na koncentraci naměřených kovů. V teoretické části jsou citováni Akula & Ravishankar (2011), kteří uvádí, že akumulace sekundárních metabolitů se projevuje v rostlinách vystavených různým druhům stresu (mimo toxických koncentrací těžkých kovů, např. intenzita světla, či dostupnost minerálních látek a vody). Je tak možné, že je tato skutečnost zapříčiněna vyšším úhrnem srážek (109,6 mm) v dané oblasti v období srpna (Tabulka 3), po němž brzy následoval sběr vzorků na třech lokalitách (Tabulka 2). Nejvyšší koncentrace derivátů *o*DHCA (průkazně se však lišící pouze od jedné lokality v oblasti) byla zjištěna u čisté lokality Veselá, kde sběr probíhal o měsíc dříve a srážkový úhrn v období předcházejícím nebyl v porovnání se zmíněným srpnem ani třetinový.

Z dříve zmíněných trendů lze usoudit, že obsah derivátů *o*DHCA je částečně závislý na obsahu těžkých kovů, tj. s vyšší koncentrací těžkých kovů, lze předpokládat i vyšší koncentraci derivátů *o*DHCA.

Ahatović et al. (2020) stanovili metabolity jitrocele kopinatého v souvislosti s obsahem těžkých kovů a zjistili, že vysoký obsah chromu ve zkoumaných půdách vykazoval signifikantní pozitivní korelaci s koncentrací fenolických kyselin a celkových fenolických látek. Dále pozorovali rostoucí koncentraci flavonoidů v závislosti na zvýšeném obsahu zinku a kadmia. Nejvyšší obsah celkových fenolických sloučenin stanovili u jitrocele rostoucího na půdě ovlivněné antropogenní činností. Kundu et al. (2018) zkoumali vliv  $\text{Cr}^{6+}$  na sazenice jitrocele vejčitého (*Plantago ovata* L.) v kontrolovaném prostředí. Nejvyšší obsah polyfenolů stanovili při koncentraci 0,5 mM  $\text{Cr}^{6+}$ , téměř čtyřikrát vyšší oproti kontrole. Zjistili zvýšenou expresi genu pro L-fenylalaninamonium-lyázu (PAL), což je enzym umožňující syntézu kyseliny skořicové z fenylalaninu, je tak klíčovým enzymem metabolické dráhy vedoucí k syntéze akteosidu a dalších derivátů *o*DHCA (Zhou et al. 2020). Samotná aktivita PAL se také postupně zvyšovala s vyšší koncentrací  $\text{Cr}^{6+}$ . Zvýšený obsah celkových fenolů, kyseliny skořicové a vyšší aktivitu PAL pozorovali Kováčik et al. (2009) u heřmánku pravého

(*Matricaria chamomilla* L.) exponovaného niklu, podobné výsledky získali též u mědi a kadmia. To by mohlo vysvětlovat vyšší koncentrace oDHCA právě v Prokopském údolí nebo v lokalitě Trhové Dušníky – Litavka.

## 6.4 Pigmenty

Obsah pigmentů (chlorofyl<sub>a</sub>, chlorofyl<sub>b</sub>, celkový chlorofyl, karotenoidy) nevykazoval statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými lokalitami. Souvislost s koncentrací těžkých kovů se v tomto případě nepodařilo prokázat. Ahatović et al. (2020) pozorovali u jitrocele kopinatého významně snížený obsah chlorofylu v souvislosti s olovem, naopak zvýšený obsah chlorofylu při vysoké koncentraci kobaltu. Kundu et al. (2018) zaznamenali snižující se obsah chlorofylu při koncentracích Cr<sup>6+</sup> vyšších než 0,5 mM. Celkový chlorofyl naměřený v lokalitách jako Spalovna Malešice, Kovohutě Příbram nebo Trhové Dušníky - Litavka, kde byla koncentrace olova větší oproti lokalitám z dané oblasti, měly obsah pigmentů dokonce vyšší. Jak bylo ale uvedeno výše, průkazné rozdíly zde stanoveny nebyly.

## 6.5 Spalné teplo

Spalným teplem v závislosti na znečištění se zabývali Kuklová et al. (2019). U několika druhů rostlin zjišťovali změny spalného tepla v závislosti na vzdálenosti od dálnice. U jasanu ztepilého (*Fraxinus excelsior* L.) bylo pozorováno významné snížení akumulace energetických látek ve větší vzdálenosti od dálnice. Naopak javorovec jasanolistý (*Negundo aceroides* Moench), dub červený (*Quercus rubra* L.) a kerblík lesní (*Anthriscus sylvestris* L.) vykazovaly prokazatelně vyšší hodnoty spalného tepla ve větší vzdálenosti od dálnice, tj. s nižší mírou kontaminace. Změna spalného tepla u dubu cer (*Quercus cerris* L.) byla zanedbatelná.

Toto zjištění je v souladu s prokazatelně vyššími hodnotami spalného tepla jitrocele kopinatého stanoveného v čistých lokalitách v oblasti Prahy, Mladé Boleslavi a Kladna, ve srovnání s lokalitami kontaminovanými. Opačný trend byl však pozorován v Příbrami a Děčíně, kde byly prokazatelně nejvyšší hodnoty spalného tepla zjištěny v lokalitách s nejvyšší mírou kontaminace. V případě působícího stresu rostliny vytváří pro svoji ochranu různé látky, které jim pomáhají proti působícímu stresu. Při jejich biosyntéze mohou vznikat meziprodukty s vyšší energií, které by tak eventuálně mohly vysvětlit nárůst spalného tepla u těchto lokalit (Hnilička et al. 2015).

## 7 Závěr

V této práci byla stanovena koncentrace vybraných těžkých kovů na listech jitrocele, volně rostoucího na místech exponovaných znečištění. Dále byl stanoven obsah metabolitů, konkrétně obsah derivátů *o*DHCA, rostlinných pigmentů (chlorofylu a karotenoidů) a spalného tepla pomocí kalorimetrie. Následně byl vyhodnocen vliv koncentrace těžkých kovů na dané charakteristiky.

Vyšší koncentrace těžkých kovů byly zjištěny zejména v průmyslových lokalitách (nedaleko kovohutí, spalovny), též byly patrné rozdíly v zastoupení jednotlivých kovů v porovnání s lokalitami kontaminovanými především automobilovou dopravou.

Ve všech lokalitách se koncentrace těžkých kovů vešla do přípustných limitů daných ČL 2017, s výjimkou lokalit Kovohutě a Trhové Dušníky Litavka z Příbramska, kde byly naměřeny nadlimitní koncentrace olova. V ČL 2017 jsou uvedené hodnoty platné pro koncentraci těžkých kovů přímo v listech, zatímco koncentrace stanovené v této práci reprezentují obsah kovů na povrchu listů. Z důvodu odlišné metodiky stanovení je toto srovnání pouze orientačního charakteru, nicméně lze doporučit provedení předepsané analýzy k případnému potvrzení rizikovosti sběru v těchto lokalitách.

Ze získaných dat lze vyvodit, že obsah derivátů *o*DHCA je z části závislý na koncentraci těžkých kovů, tzn. s vyšší koncentrací těžkých kovů lze předpokládat vyšší obsah těchto derivátů. Jelikož však akumulace sekundárních metabolitů rostlinami souvisí s mnoha faktory (Akula & Ravishankar 2011), nemusí se tato závislost vždy projevit. Pro jednoznačnější výsledky by byla zapotřebí rozsáhlejší studie, ideálně s možností omezení či vyloučení těchto faktorů. Vyplyvající hypotézu je tedy možné do určité míry potvrdit, těžké kovy mají částečně pozitivní vliv na obsah derivátů *o*DHCA, čímž ovlivňují kvalitu drogy. Dle ČL 2017 musí listy jitrocele kopinatého (*Plantaginis folium*) obsahovat minimálně 1,5 % (m/m) derivátů *o*DHCA, tento limit byl splněn u všech stanovených vzorků. Z tohoto pohledu je tak pro kvalitu rostlinné drogy větším rizikem vlastní kontaminace těžkými kovy a s nimi spojené přípustné limity, uvedené v ČL 2017.

Obsah pigmentů (chlorofylu a karotenoidů) nevykazoval statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými lokalitami. Souvislost s koncentrací těžkých kovů se tak nepodařilo prokázat.

U spalného tepla byly zjištěny nejvyšší hodnoty v čistých lokalitách ve srovnání s kontaminovanými v Praze, Mladé Boleslavi a Kladně. Opačná situace byla ovšem sledována v Příbrami a Děčíně, kde byly nejvyšší hodnoty spalného tepla naměřeny v lokalitách s nejvyšší kontaminací. Dle statistického hodnocení ve všech jmenovaných případech se signifikantními rozdíly. Podobně jako v případě derivátů *o*DHCA i zde mohlo působit více faktorů.



## 8 Literatura

- ADREES, Muhammad, et al. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22.11: 8148-8162.
- AHATOVIĆ, Anesa, et al. *Plantago lanceolata* L. from serpentine soils in central Bosnia tolerates high levels of heavy metals in soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231.4: 1-12.
- AKULA, Ramakrishna; RAVISHANKAR, Gokare Aswathanarayana. Influence of abiotic stress signals on secondary metabolites in plants. *Plant signaling & behavior*, 2011, 6.11: 1720-1731.
- ANKE, Manfred. Vanadium-an element both essential and toxic to plants, animals and humans. *Anal Real Acad Nac Farm*, 2004, 70: 961-999.
- ARPADJAN, S., et al. Arsenic, cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation. *Food and chemical toxicology*, 2008, 46.8: 2871-2875.
- ASATI, Ambika; PICHHODE, Mohnish; NIKHIL, Kumar. Effect of heavy metals on plants: an overview. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 2016, 5.3: 56-66.
- ASHRAF, Umair, et al. Lead (Pb) toxicity; physio-biochemical mechanisms, grain yield, quality, and Pb distribution proportions in scented rice. *Frontiers in plant science*, 2017, 8: 259.
- BÁNFAŁVI, Gáspár. *Cellular effects of heavy metals*. New York: Springer, 2011. ISBN 978-94-007-0428-2.
- BEARA, Ivana N., et al. Comparative analysis of phenolic profile, antioxidant, anti-inflammatory and cytotoxic activity of two closely-related Plantain species: *Plantago altissima* L. and *Plantago lanceolata* L. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 47.1: 64-70.
- BELZILE, Nelson; CHEN, Yu-Wei. Thallium in the environment: a critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. *Applied Geochemistry*, 2017, 84: 218-243.
- BERNI, Roberto, et al. Reactive oxygen species and heavy metal stress in plants: Impact on the cell wall and secondary metabolism. *Environmental and Experimental Botany*, 2019, 161: 98-106.
- BOCK, Clive H., et al. Identification of the antifungal compound, trans-cinnamic acid, produced by *Photobacterium luminescens*, a potential biopesticide against pecan scab. *Journal of Pest Science*, 2014, 87.1: 155-162.
- BOONYAPOOKANA, Benjaporn, et al. Phytoaccumulation and phytotoxicity of cadmium and chromium in duckweed *Wolffia globosa*. *International Journal of Phytoremediation*, 2002, 4.2: 87-100.

- BRADL, Heike (ed.). *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*. Elsevier, 2005.
- BROADLEY, Martin R., et al. Zinc in plants. *New phytologist*, 2007, 173.4: 677-702.
- CAMPANELLA, Beatrice, et al. Toxicity of thallium at low doses: a review. *International journal of environmental research and public health*, 2019, 16.23: 4732.
- CEMPEL, M.; NIKEL, GJPJS. Nickel: a review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2006, 15.3.
- CHAGAS, Jhon Kenedy Moura, et al. The residual effect of sewage sludge biochar on soil availability and bioaccumulation of heavy metals: Evidence from a three-year field experiment. *Journal of Environmental Management*, 2020, 279: 111824.
- ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV. Historická data, počasí. Available from <https://www.chmi.cz/historicka-data/pocasi/zakladni-informace> (accessed April 2021)
- ČSN EN 14918. Tuhá paliva. Stanovení spalného tepla a výhřevnosti, 2010.
- ČSN, ISO. Tuhá paliva. Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti, 1928.
- DIMITROVA, Ivanka; YURUKOVA, Lilyana. Bioindication of anthropogenic pollution with *Plantago lanceolata* (Plantaginaceae): metal accumulation, morphological and stomatal leaf characteristics. *Phytologia Balcanica*, 2005, 11.1: 89-96.
- DUNCAN, Kelly. Metallothioneins and Related Chelators. *Metal Ions in Life Sciences* Vol. 5. Edited by Astrid Sigel, Helmut Sigel and Roland KO Sigel. 2009. ISBN 1-84755-899-2.
- EUROPEAN MEDICINES AGENCY. Assessment report on *Plantago lanceolata* L., folium. 2011. Available from [https://www.ema.europa.eu/en/documents/herbal-report/final-assessment-report-plantago-lanceolata-l-folium\\_en.pdf](https://www.ema.europa.eu/en/documents/herbal-report/final-assessment-report-plantago-lanceolata-l-folium_en.pdf) (accessed April 2021)
- FERRONATO, Chiara, et al. Thallium toxicity in mediterranean horticultural crops (*Fragaria vesca* L., *Mentha pulegium* L., *Ocimum basilicum* L.). *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227.10: 1-10.
- FLORA, Gagan; GUPTA, Deepesh; TIWARI, Archana. Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdisciplinary toxicology*, 2012, 5.2: 47-58.
- GÁL, Judit, et al. Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: data review and research gaps to support risk assessment. *Environment international*, 2008, 34.6: 821-838.
- GALAL, Tarek M.; SHEHATA, Hanaa S. Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major* L. grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution. *Ecological Indicators*, 2015, 48: 244-251.
- GHOSH, Sumanta K.; SAHA, Rumpa; SAHA, Bidyut. Toxicity of inorganic vanadium compounds. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41.7: 4873-4897.

- GLAVAČ, Nina Kočevar, et al. Accumulation of heavy metals from soil in medicinal plants. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 2017, 68.3: 236-244.
- GUARINO, Carmine, et al. Identification of native-metal tolerant plant species in situ: Environmental implications and functional traits. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 3156-3167.
- HARASIM, Paweł; FILIPEK, Tadeusz. Nickel in the environment. *Journal of Elementology*, 2015, 20.2.
- HELLMAN, Nathan E.; GITLIN, Jonathan D. Ceruloplasmin metabolism and function. *Annual review of nutrition*, 2002, 22.1: 439-458.
- HNILIČKA, F.; HNILIČKOVÁ, H.; HEJNÁK, V. Use of combustion methods for calorimetry in the applied physiology of plants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120.1: 411-417.
- IMTIAZ, Muhammad, et al. Vanadium, recent advancements and research prospects: a review. *Environment International*, 2015, 80: 79-88.
- JAHODÁŘ, Luděk. *Farmakobotanika: semenné rostliny*. Univ. Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, 2009. ISBN 978-80-246-1791-6.
- KAPLAN, Zdeněk, et al. *Klíč ke květeně České republiky*. Academia, 2019. ISBN 978-80-200-2660-6.
- KARBOWSKA, Bozena. Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. *Environmental monitoring and assessment*, 2016, 188.11: 1-19.
- KARUPPANAPANDIAN, Thirupathi, et al. Reactive oxygen species in plants: their generation, signal transduction, and scavenging mechanisms. *Australian Journal of Crop Science*, 2011, 5.6: 709-725.
- KASPRZAK, Kazimierz S.; SUNDERMAN JR, F. William; SALNIKOW, Konstantin. Nickel carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 2003, 533.1-2: 67-97.
- KHAN, Anwarzeb, et al. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22.18: 13772-13799.
- KHANAM, Rubina, et al. Metal(loid)s (As, Hg, Se, Pb and Cd) in paddy soil: Bioavailability and potential risk to human health. *Science of The Total Environment*, 2020, 699: 134330.
- KOVÁČIK, Jozef; KLEJDUS, Bořivoj; BAČKOR, Martin. Phenolic metabolism of *Matricaria chamomilla* plants exposed to nickel. *Journal of plant physiology*, 2009, 166.13: 1460-1464.
- KUKLOVÁ, Margita, et al. The impact of highway motor vehicle traffic on energy stores in selected plant species. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2019, 103.4: 604-609.

- KUNDU, Debangana; DEY, Sankalan; RAYCHAUDHURI, Sarmistha Sen. Chromium (VI)-induced stress response in the plant *Plantago ovata* Forsk in vitro. *Genes and Environment*, 2018, 40.1: 1-13.
- LEPŠ, Jan; ŠMILAUER, Petr. *Biostatistika*. Nakladatelství Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, 2016.
- LEVEI, Levente, et al. Accumulation of heavy metals in *Plantago major* grown in urban and post-industrial areas. *Studia Ubb Chemia*, 2018, 63.1: 87-98.
- MICHALAK, A. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2006, 15.4.
- MIKEŠOVÁ, Iveta; LUTOVSKÁ, Monika. *Léčivé rostliny: o sběru a pěstování*. Praha: Dokořán, 2004. ISBN 80-86569-68-3.
- MINISTERSTVO ZDRAVOTNICTVÍ ČR. *Český lékopis 2017*, Praha: Grada publishing, 2017, ISBN 978-80-271-0500-7.
- NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 2010, 8.3: 199-216.
- NAS, Farouk S.; ALI, Muhammad. The effect of lead on plants in terms of growing and biochemical parameters: a review. *MOJ Eco Environ Sci*, 2018, 3.4: 265-268.
- NGUYEN, Thu Hang, et al. Developmental toxicity of *Clerodendrum cyrtophyllum* turcz ethanol extract in zebrafish embryo. *Journal of Ethnopharmacology*, 2021, 267: 113538.
- NIEMINEN, Marko, et al. Effect of iridoid glycoside content on oviposition host plant choice and parasitism in a specialist herbivore. *Journal of chemical ecology*, 2003, 29.4: 823-844.
- NIZIOŁ-ŁUKASZEWSKA, Zofia, et al. Biochemical properties, UV-protecting and fibroblast growth-stimulating activity of *Plantago lanceolata* L. extracts. *Industrial Crops and Products*, 2019, 138: 111453.
- NOVÁKOVÁ, T., et al. Pollutant dispersal and stability in a severely polluted floodplain: a case study in the Litavka River, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 156: 131-144.
- RADULESCU, Cristiana, et al. Assessment of heavy metals level in some perennial medicinal plants by flame atomic absorption spectrometry. *Romanian Reports in Physics*, 2013, 65.1: 246-260.
- REHMAN, Muzammal, et al. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26.18: 18003-18016.
- RYSTONOVÁ, Ida; KVASNIČKA, Vladimír. *Byliny a jejich lidové názvy*. Praha: Vodnář, 1996. ISBN 80-852-5582-0.
- SASSA, Takeshi; OIKAWA, Hideaki. Chemical Defence and Toxins of Plants. *Comprehensive Natural Products II*. Elsevier, 2010, 339-385. ISBN 978-0-08-045382-8.

- SEZNAM. Mapy.cz. Available from <https://mapy.cz> (accessed April 2021).
- SHARMA, Rajesh Kumar; AGRAWAL, Madhoolika. Biological effects of heavy metals: an overview. *Journal of environmental Biology*, 2005, 26.2: 301-313.
- SHERAMETI, Irena; VARMA, Ajit (ed.). *Detoxification of heavy metals*. Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 978-3-642-21408-0.
- SHERAMETI, Irena; VARMA, Ajit (ed.). *Soil heavy metals*. Berlin: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-02436-8.
- SINGH, Harminder Pal, et al. Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11.3: 229-254.
- SIROMLYA, T. I. Influence of traffic pollution on ecological state of *Plantago major* L. *Contemporary Problems of Ecology*, 2011, 4.5: 499-507.
- SLAVÍK, Bohumil. *Květena České republiky 6*. Academia, 2000. ISBN 80-200-0306-1.
- SMITH, Paula G.; BOUTIN, Céline; KNOPPER, Loren. Vanadium pentoxide phytotoxicity: effects of species selection and nutrient concentration. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2013, 64.1: 87-96.
- SMITH, A. David; WARREN, Martin J.; REFSUM, Helga. Vitamin B12. *Advances in food and nutrition research*, 2018, 83: 215-279.
- VACHIRAPATAMA, Narumol, et al. Effect of vanadium on plant growth and its accumulation in plant tissues. *Songklanakarinn Journal of Science and Technology*, 2011, 33.3: 255-261.
- VACHOVÁ, Pavla; VACH, Marek; NAJNAROVÁ, Eva. Using expansive grasses for monitoring heavy metal pollution in the vicinity of roads. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 94-101.
- VENKATARAMAN, B. V.; SUDHA, S. Vanadium toxicity. *Asian J Exp Sci*, 2005, 19.2: 127-134.
- WIERZBICKA, Małgorzata; SZAREK-ŁUKASZEWSKA, G.; GRODZIŃSKA, K. Highly toxic thallium in plants from the vicinity of Olkusz (Poland). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 59.1: 84-88.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality. Geneva, 2011. ISBN: 978-92-4-154995-0.
- YAMANE, Hisakazu; KONNO, Kotaro; SABELIS, Maurice; TAKABAYASHI, Junji;
- YONEYAMA, Koichi; NATSUME, Masahiro. Allelochemicals for plant–plant and plant–microbe interactions. 2010.
- ZHOU, Yanqing, et al. Current advances in acteoside biosynthesis pathway elucidation and biosynthesis. *Fitoterapia*, 2020, 142: 104495.

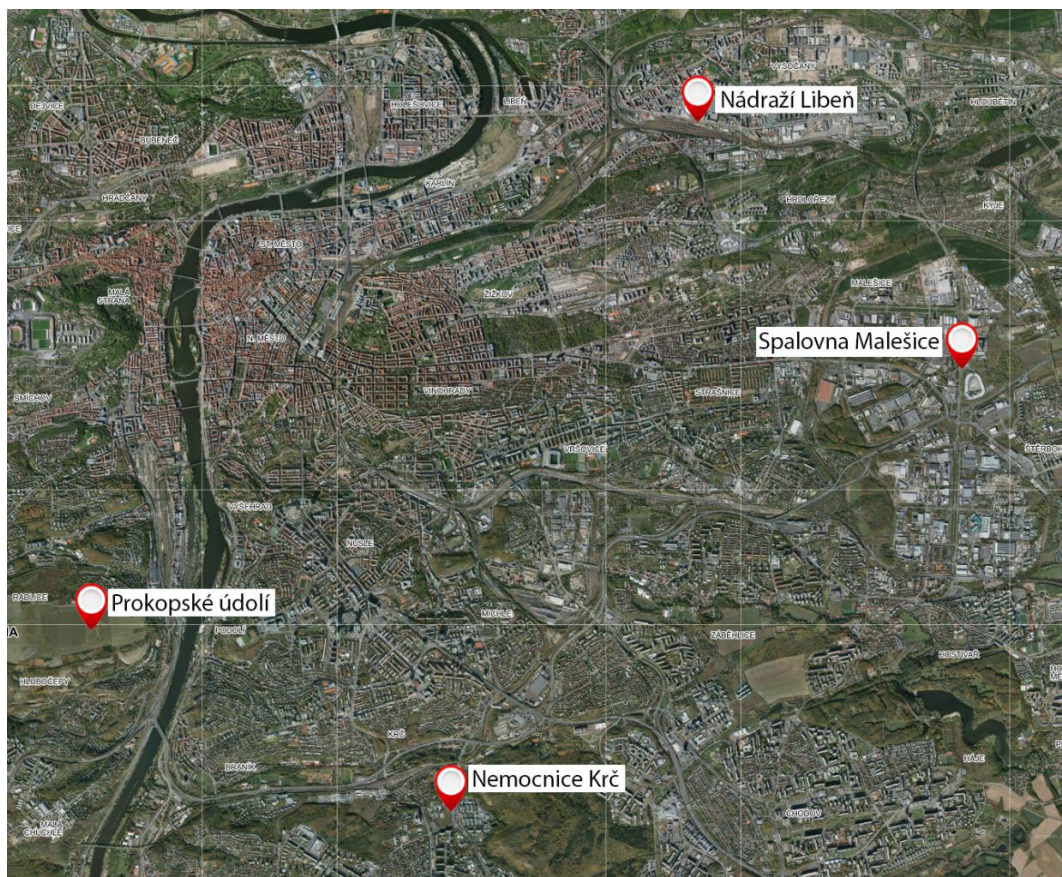
## 9 Seznam použitých zkratk a symbolů

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s iontově vázaným plazmatem

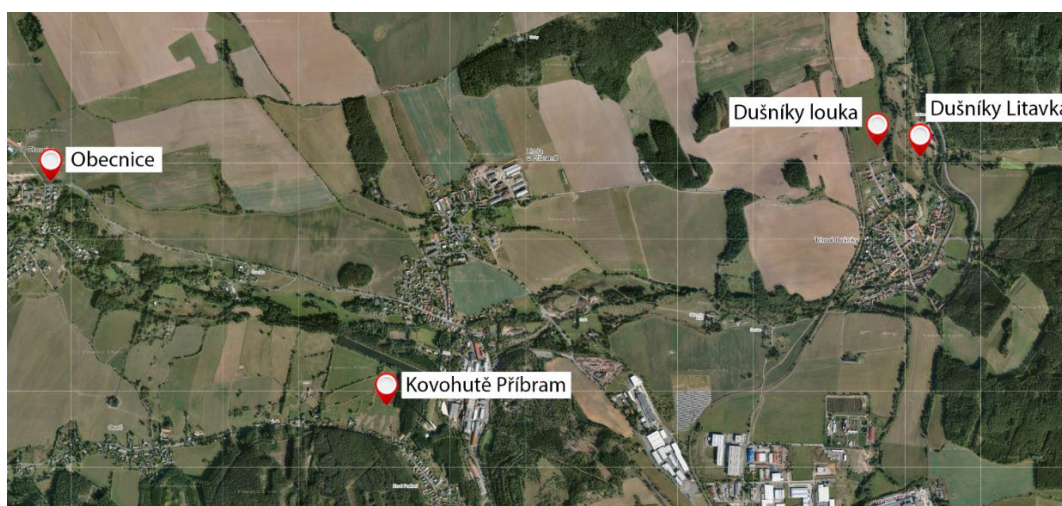
AAS – atomová absorpční spektrometrie

*o*DHCA – kyselina *o*-dihydroxyskořicová

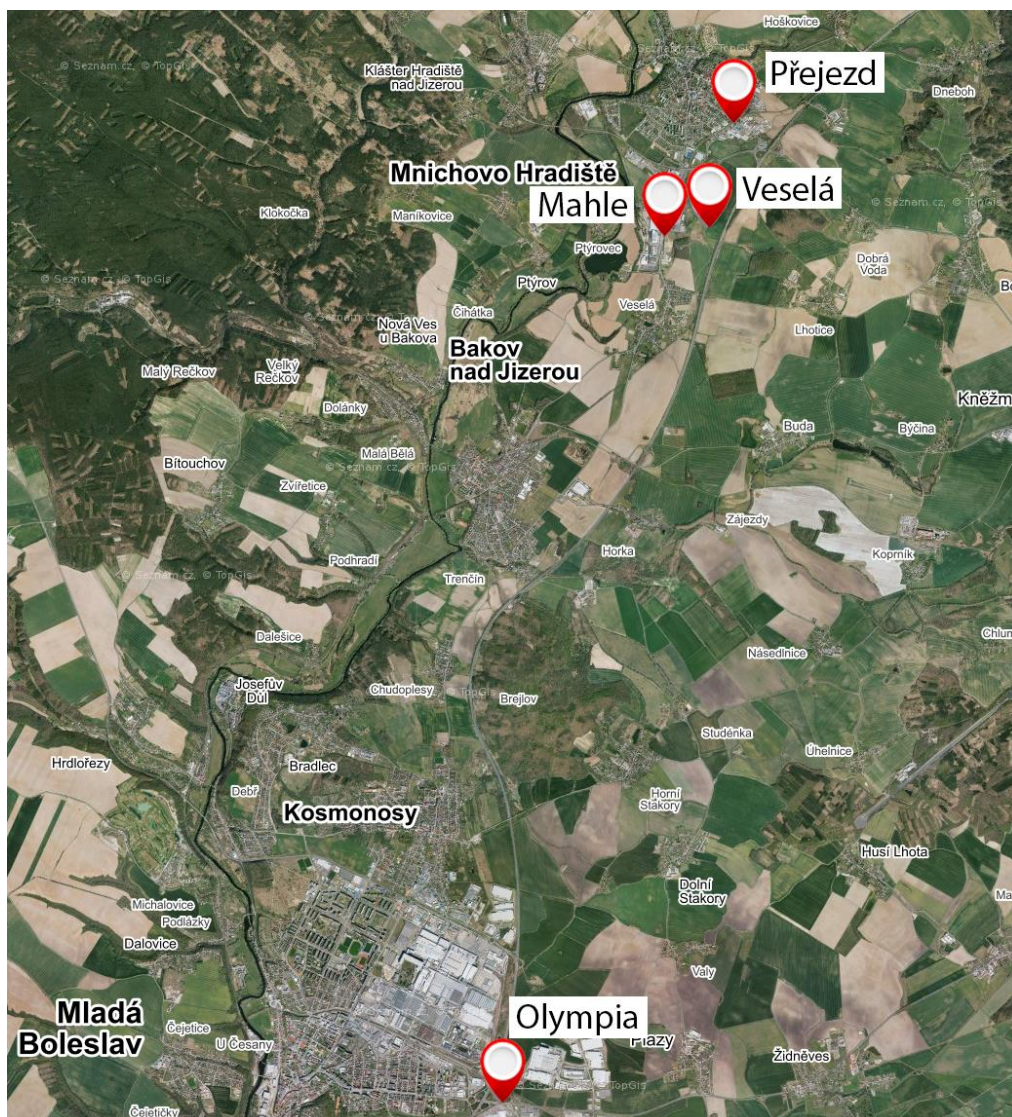
## 10 Samostatné přílohy



**Příloha 1** – Mapa Prahy s vyznačenými lokalitami sběru. Zdroj: <https://mapy.cz/>



**Příloha 2** – Mapa Příbramska s vyznačenými lokalitami sběru. Zdroj: <https://mapy.cz/>



**Příloha 3** – Mapa Mladé Boleslavi a okolí s vyznačenými lokalitami sběru. Zdroj: <https://mapy.cz/>

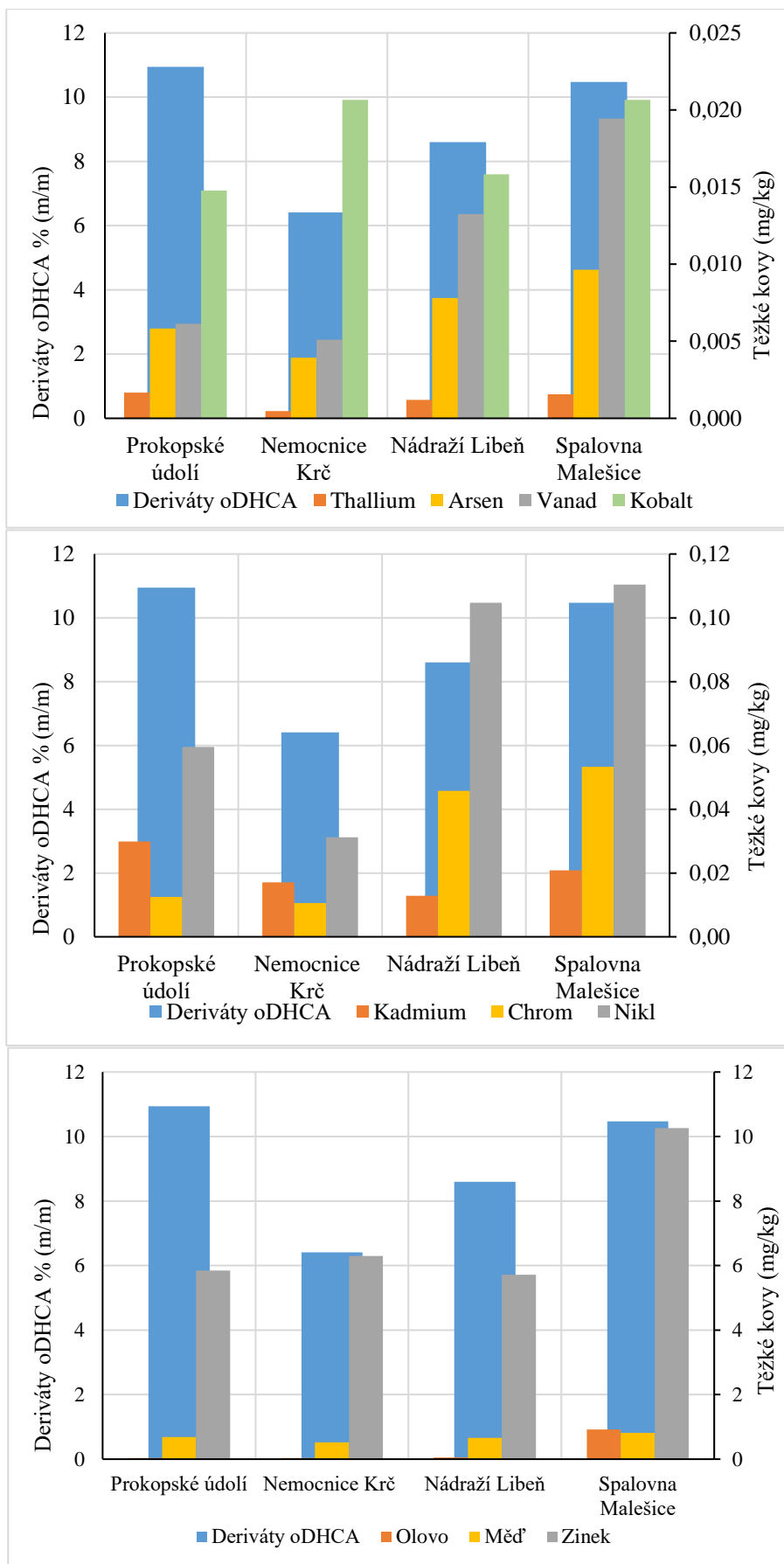


**Příloha 4** – Mapa Děčína s vyznačenými lokalitami sběru. Zdroj: <https://mapy.cz/>

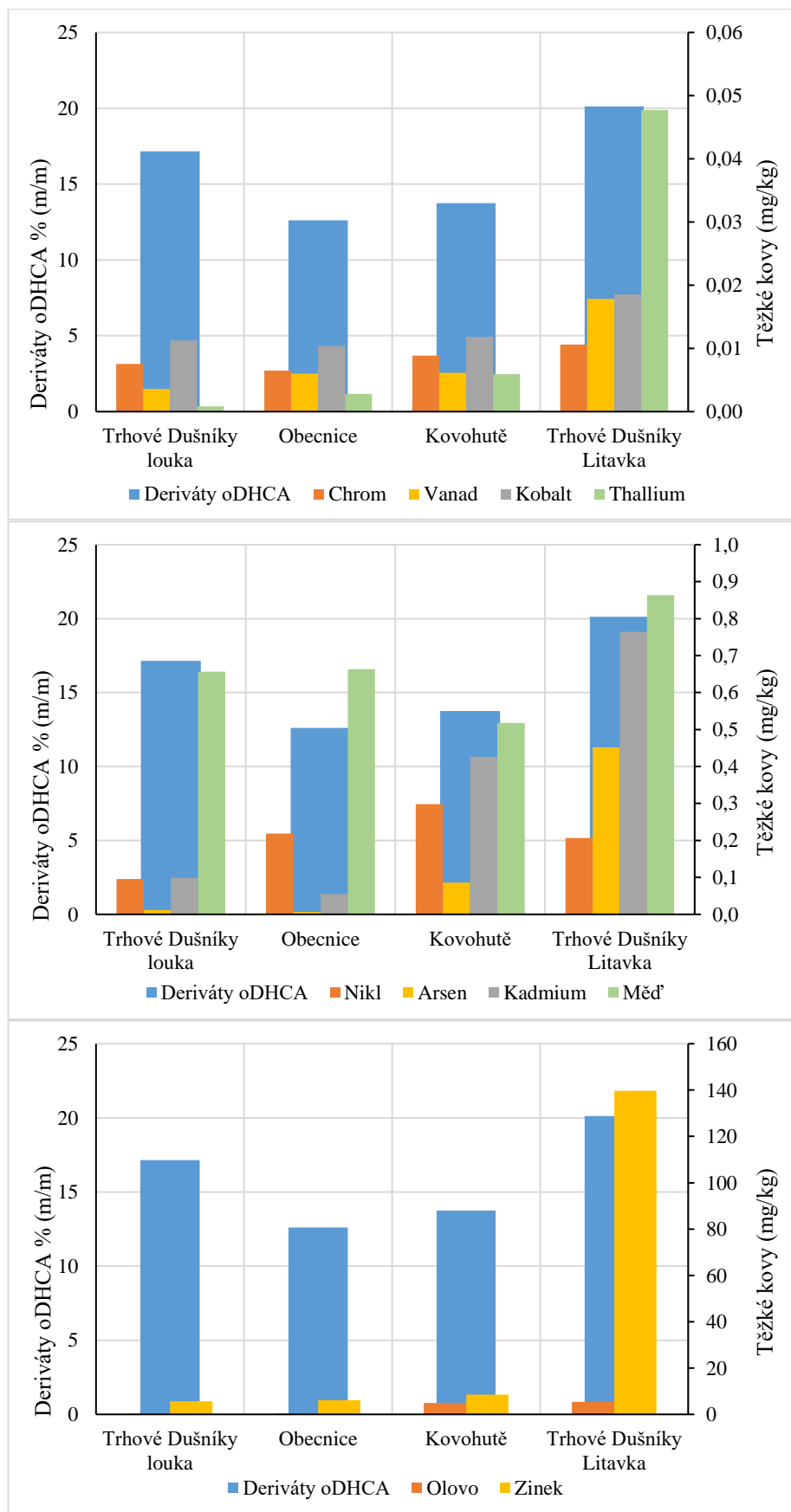




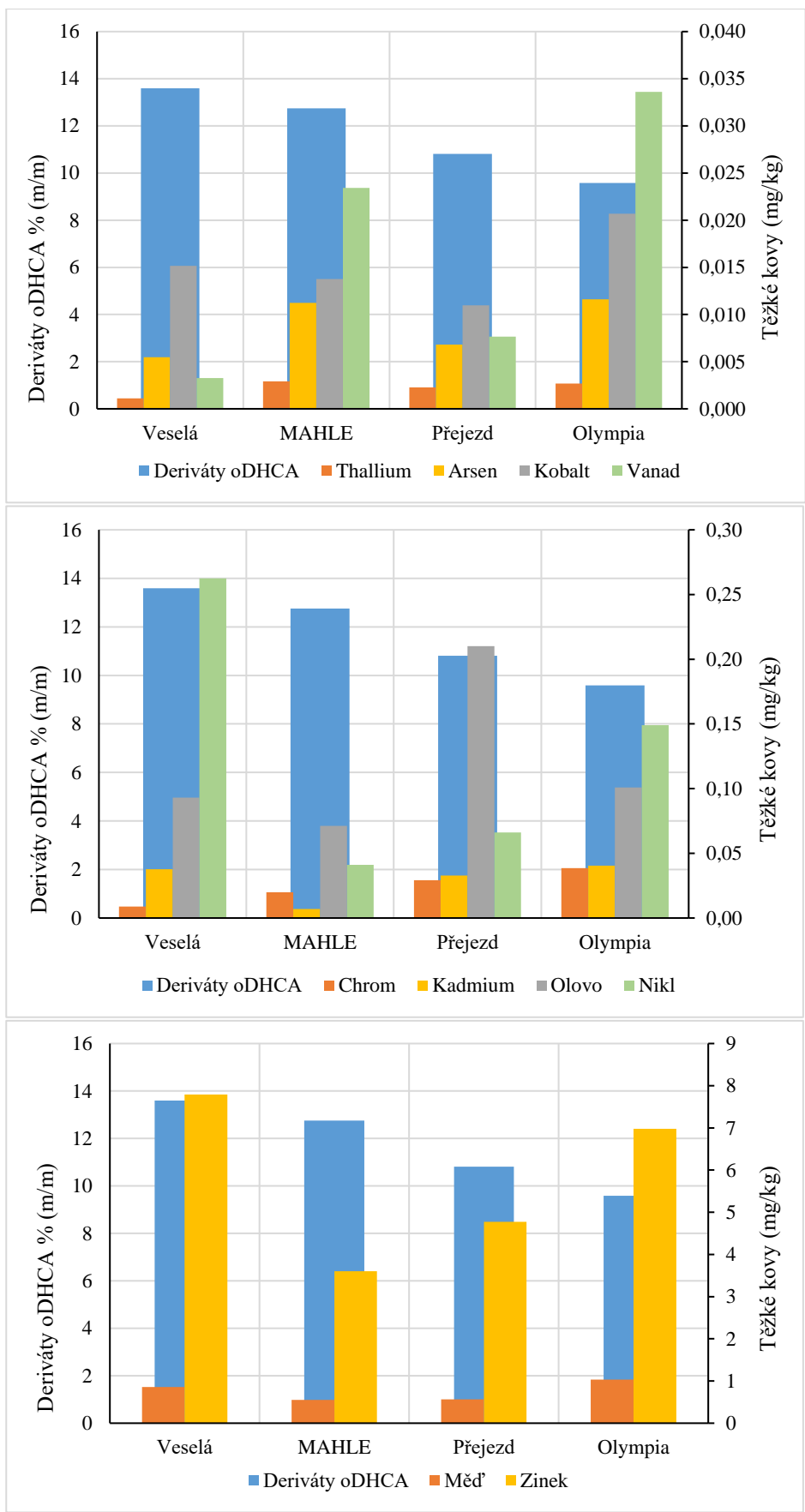
**Příloha 5** – Mapa Kladna s vyznačenými lokalitami sběru. Zdroj: <https://mapy.cz/>



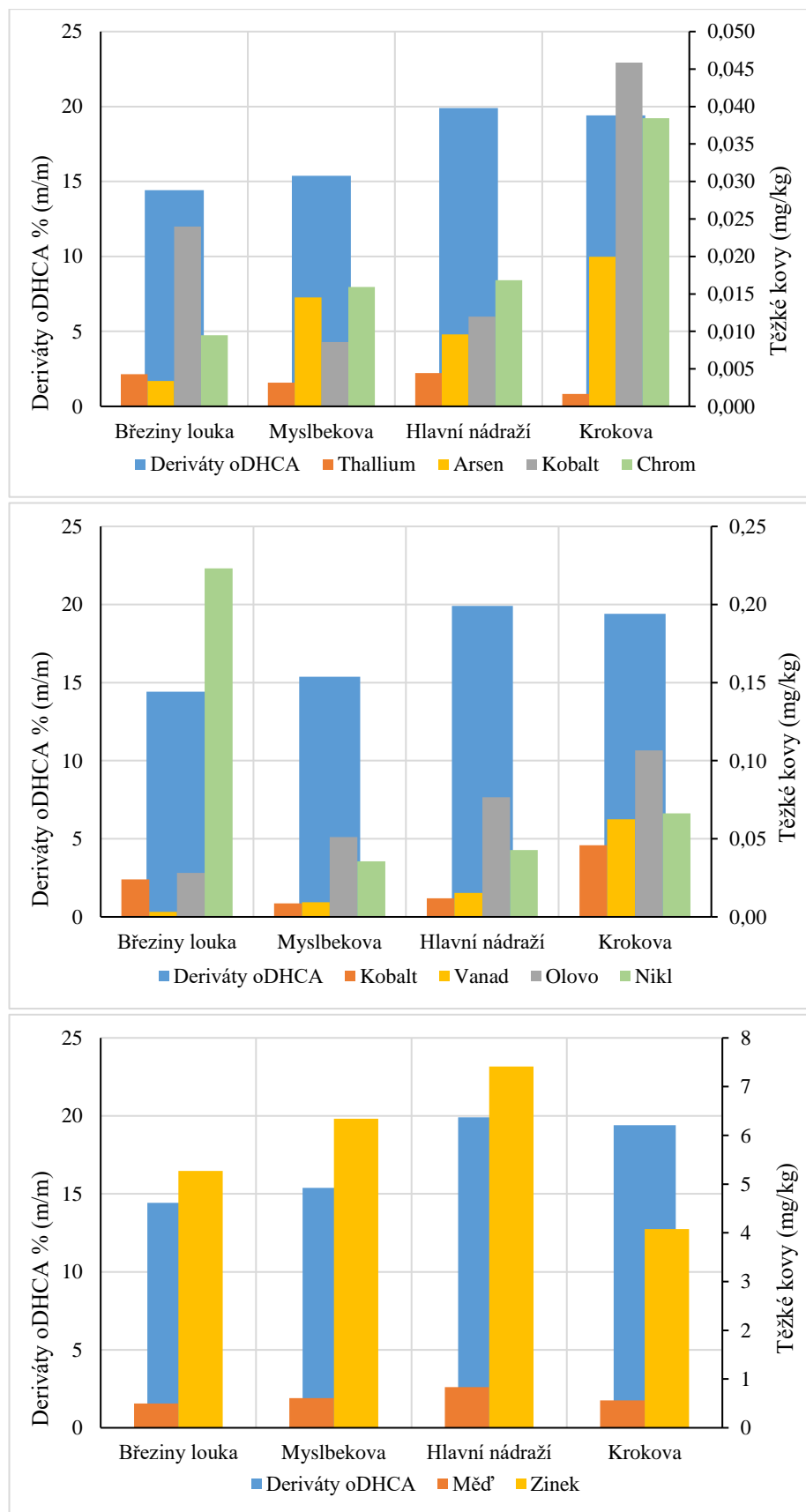
**Příloha 6 -** Naměřené koncentrace těžkých kovů na listech jitrocele a obsah derivátů oDHCA v jednotlivých lokalitách v oblasti Prahy



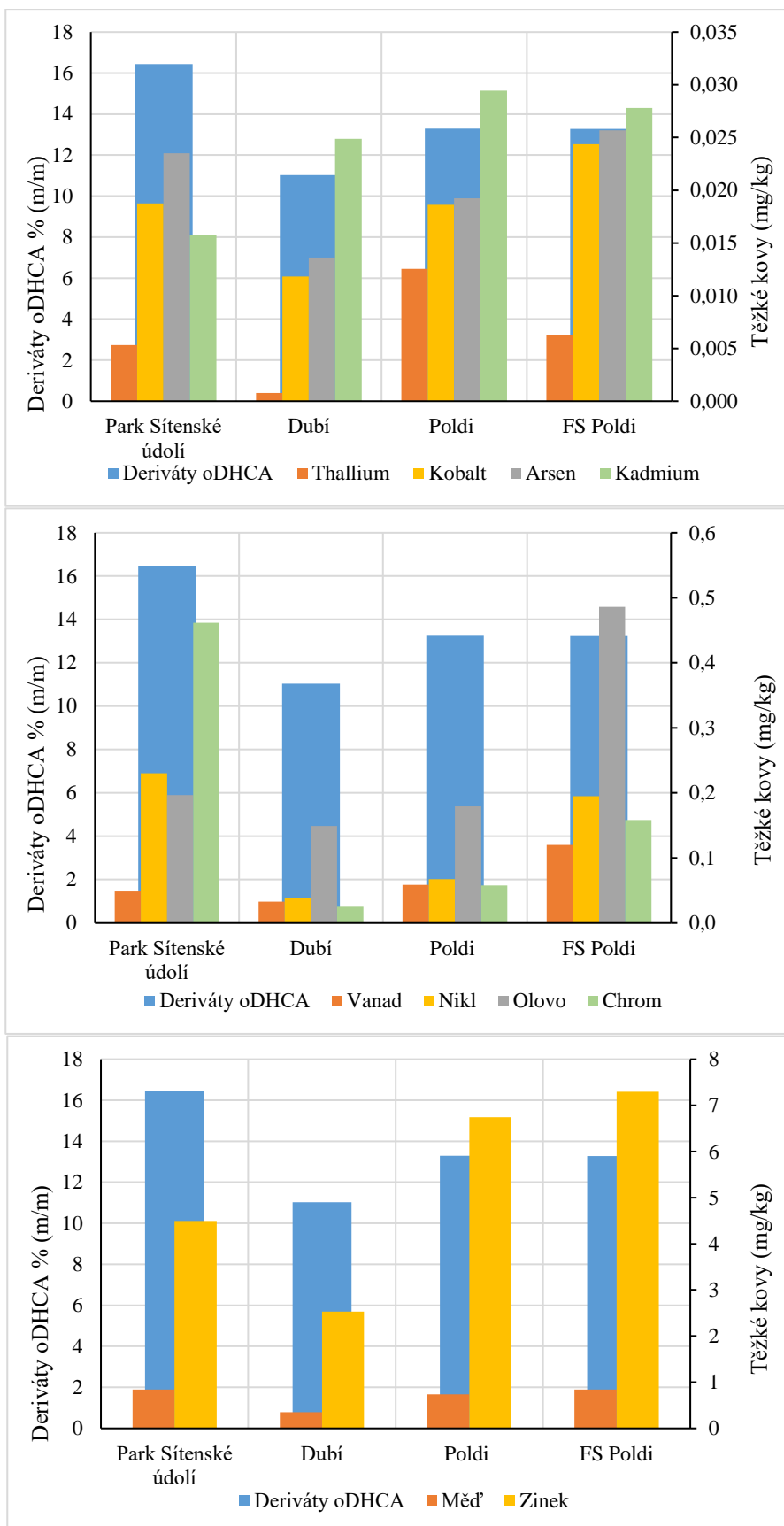
**Příloha 7 -** Naměřené koncentrace těžkých kovů na listech jitrocele a obsah derivátů oDHCA v jednotlivých lokalitách v oblasti Příbrami



**Příloha 8** - Naměřené koncentrace těžkých kovů na listech jitrocele a obsah derivátů oDHCA v jednotlivých lokalitách v oblasti Mladé Boleslavi



**Příloha 9 - Naměřené koncentrace těžkých kovů na listech jitrocele a obsah derivátů oDHCA v jednotlivých lokalitách v oblasti Děčína**



**Příloha 10 - Naměřené koncentrace těžkých kovů na listech jitrocele a obsah derivátů oDHCA v jednotlivých lokalitách v oblasti Kladna**