

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

Diplomová práce

2015

Bc. Vladan Golka

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



Příjem a transformace sloučenin arsenu rostlinami čeledi šáchorovité

The uptake and transformation of arsenic species by plants from family *Cyperaceae*

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Vladan Golka

Vedoucí práce: prof. Ing. Jiřina Száková CSc.

2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Příjem a transformace sloučenin arsenu rostlinami čeledi šáchorovité vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v přiložené bibliografii.

V Praze dne:

Poděkování

Děkuji vedoucí práce Prof. Ing. Jiríně Szákové CSc. za vedení, připomínky a poznámky k práci. Také bych chtěl poděkovat Ing. Janě Najmanové a Ing. Janě Tremlové i celému kolektivu katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin za cenné rady a pomoc při průběhu experimentu.

Touto cestou děkuji i rodičům, celé rodině a přátelům za jejich podporu.

Souhrn

Arsen je považován za zástupce skupiny rizikových prvků, které mohou kontaminovat životní prostředí. Tento prvek je však přirozeně přítomen v každé sféře, ať už se jedná o pedosféru, litosféru, atmosféru či hydrosféru. Z těchto sfér se často dostává do životního prostředí a to kombinací antropogenní činností a přírodními procesy. Můžeme tedy očekávat, že je arsen přirozenou součástí půd i vegetačního pokryvu. Vysoké koncentrace tohoto prvku však negativně ovlivňují rostliny, živočichy a v neposlední řadě i člověka. Zdroje těchto vysokých koncentrací jsou často antropogenního charakteru. Jedná se především o zemědělskou činnost v podobě používání přípravků obsahujících arsen, těžbu rud a spalování fosilních paliv, nejčastěji hnědého uhlí. Na území České republiky jsou to kupříkladu lokality spojené s bývalou těžbou zlatých a stříbrných rud, jako Kaňk, Malín, Mokrsko nebo Roudný.

Cílem této práce bylo v nádobovém pokusu zjistit schopnosti rostlin čeledi šachorovité (*Cyperaceae L.*) přijímat arsen z kontaminované půdy. A to konkrétně zástupci ostřice časná (*Carex praecox L.*), ostřice měchýřkatá (*Carex vesicaria L.*) a skřípina lesní (*Scirpus sylvaticus L.*). Dalšími cíli bylo zjistit, která část výše zmíněných rostlin, má nejvyšší akumulaci schopnost, jaké formy arsenu se v jednotlivých částech vyskytují a zhodnotit případné anatomické abnormality rostlin vlivem těchto forem arsenu.

V tomto pokusu byla použita půda z Mokrska a odebrané rostliny z Kaňku, Malína, Mokrska a Roudného. Vzorky byly pravidelně odebírány během vegetačního období. Na konci experimentu prošly kořeny rostlin mikrovlnnou lázní a byly prány v roztoku kyseliny šťavelové. Tento materiál byl podroben mokrému rozkladu za zvýšeného tlaku s fokusovaným mikrovlnným ohřevem. Pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS) byl stanoven obsah arsenu. Pro konkrétní sloučeniny arsenu bylo použito vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) a jako detektoru hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS).

Jednoznačně se potvrdilo, že výskyt jednotlivých sloučenin arsenu ve vyšších rostlinách a jejich distribuce do vyšších částí těchto rostlin, je jednoznačně ovlivněn druhem rostliny.

Klíčová slova: arsen, šachorovité, speciace, kontaminace

Abstract

Arsenic is considered one of the high-risk elements which can contaminate the living environment. But this element is naturally present in all of the Earth's spheres, whether it is the pedosphere, the lithosphere, the atmosphere or the hydrosphere. It gets into the living environment from these spheres through a combination of anthropogenic activity and natural processes. We can therefore expect that arsenic is a natural component of the soils and of the vegetational cover. However, high concentration of this element has a negative effect to plants, animals and last but not least to human kind. The source of this high concentration often comes from anthropogenic activity. This primarily means the agricultural activity with its using of arsenic-including preparations, the mining of ores and the burning of fossil fuels, mainly the burning of lignite. In the territory of the Czech Republic we speak for example about the localities connected with the former mining of gold and silver ore like Kaňk, Malín, Mokrsko or Roudný.

The aim of this thesis was to detect the abilities of the plants of the Cyperaceae family to accept arsenic from the contaminated soil using the pot experiment. The plants used in this experiment are the following type species: *Carex praecox*, *Carex vesicaria* and *Scirpus sylvaticus*. The next aims of this thesis were to find out which of the parts of the plants mentioned above has the best accumulative ability, which forms of arsenic can be found in each part, and to evaluate the eventual anatomical abnormalities of these plants due to the effect of these forms of arsenic.

The soil from the site Mokrsko and the sample plants taken from Kaňk, Malín, Mokrsko and Roudný areas were used in this experiment. The samples were taken regularly during the vegetative period. The roots of the plants were bathed in the microwave bath and also washed in the solution of the oxalic acid. This material went through the wet digestion with higher pressure and focused microwave heating. Content of arsenic was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). Determination of arsenic compounds was accomplished by high-performance liquid chromatography (HPLC) using mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICPMS) as a detector.

It was clearly confirmed that the content of each arsenic compound in the taller plants and their distribution to the higher parts of these plants is unambiguously determined by the species of the plant.

Keywords: arsenic, cyperaceae, speciation, contamination

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Cíl práce.....	10
3. Literární přehled.....	11
3.1 Kontaminace půdy rizikovými prvky.....	11
3.2 Arsen.....	12
3.2.1 Charakteristika arsenu.....	12
3.2.2 Formy arsenu.....	13
3.2.3 Mobilita arsenu v životním prostředí.....	14
3.2.4 Výskyt arsenu.....	15
3.2.4.1 Arsen v litosféře.....	16
3.2.4.2 Arsen v hydrosféře.....	17
3.2.4.3 Arsen v atmosféře.....	18
3.2.4.4 Arsen v pedosféře.....	19
3.2.5 Toxické účinky arsenu.....	21
3.2.6 Toxický vliv arsenu na zvířata.....	22
3.2.7 Toxický vliv arsenu na člověka.....	24
3.2.8 Příjem, transport a toxický vliv arsenu na rostliny.....	26
3.3 Ostřice časná (<i>Carex praecox L.</i>), Ostřice měchýřkatá (<i>Carex vesicaria L.</i>) a Skřípina lesní (<i>Scirpus sylvaticus L.</i>).....	28
3.3.1 Taxonomie.....	28
3.3.2 Popis a rozšíření.....	29
3.3.2.1 Ostřice časná (<i>Carex praecox L.</i>).....	29
3.3.2.2 Ostřice měchýřkatá (<i>Carex vesicaria L.</i>).....	30
3.3.2.3 Skřípina lesní (<i>Scirpus sylvaticus L.</i>).....	31
4. Experimentální část.....	32
4.1 Metodika.....	32
4.2 Nádobový pokus.....	32
4.3 Charakteristika lokalit odběru.....	33
4.3.1 Kaňk a Malín.....	33
4.3.2 Mokrsko.....	37
4.3.3 Roudný.....	39
4.4 Celkové obsahy As.....	40
4.5 Stanovení sloučenin As.....	41

5. Výsledky a diskuze.....	42
5.1 Celkové obsahy As.....	42
5.2 Speciace sloučenin As.....	45
6. Závěr.....	53
7. Seznam literatury.....	54
8. Seznam zkratk.....	60

1. Úvod

V současné době je kladen důraz na zachování životního prostředí a vyvarování se případné kontaminace rizikovými prvky. Mezi tyto prvky řadíme olovo, kadmium, chrom, měď, nikl, zinek, rtuť a arsen, které se dostávají do životního prostředí ve zvýšené míře činností člověka. Vysoké koncentrace těchto prvků se dostávají do potravních řetězců organismů, mohou se zde akumulovat a negativně je tím ovlivňovat. Díky tomuto faktu je přímo ohrožen i člověk a to v důsledku konzumace potravin, které mohou být touto cestou kontaminovány. Vystavení toxickému vlivu těchto prvků může mít však dlouhodobé i fatální následky, a proto je nutné dekontaminovat takto postižené lokality.

Tyto postižené lokality bývají intenzivně průmyslově využívány nebo jsou kontaminovány z předchozího využívání v minulosti. Jedná se zejména o lokality bývalých zlatých a stříbrných dolů. Tyto naleziště se nacházejí v Českém masivu a to konkrétně oblast Kutné Hory, Mokrsko, Roudný, Kaňku, nebo Malína. Tyto oblasti jsou známy svou těžbou rud v minulosti. Z tohoto důvodu jsou na výše zmíněných lokalitách zaznamenány vysoké obsahy arsenu v půdě.

Transport arsenu do rostlin je nízký s porovnáním např. se zinkem či kadmiiem, ale i přesto jsou jeho formy rostlinou přijímány. Fytotoxické účinky arsenu se u rostlin projevují již při obsahu 3 – 10 mg.kg⁻¹ a to plazmolýzou kořenového vlášení, ztrátou pigmentu a nekrózou špiček listů. Vliv arsenu na rostlinu je ovlivněn druhem rostliny, hodnotou pH půdy, zrnitostí, vlhkostí i obsahem oxidů půdě.

Ukazuje se, že mezi rostlinnými druhy, které se v kontaminovaných lokalitách běžně vyskytují, se velmi často nacházejí zástupci čeledi šáchorovité (*Cyperaceae*). Tyto rostliny se vyznačují svou robustností, vytrvalostí, kosmopolitou, preferencí pro stojaté či pomalu tekoucí vody, vysokým nárůstem nadzemní i podzemní biomasy a v neposlední řadě i vysokou akumulací arsenu do svých pletiv. Díky těmto vlastnostem jsou vhodné pro budoucí výzkum a případné použití k dekontaminaci těchto půd.

2. Cíl práce

V České republice se nachází několik oblastí vyznačujících se zvýšeným obsahem arsenu v půdě. Mezi oblastmi postižené vysokou kontaminací půdy způsobenou především důlní činností patří okolí Kutné Hory, oblast proslavená středověkou těžbou stříbrných rud.

Podobná je situace v dalších oblastech ložisek zlata a stříbra v oblasti Českého masivu (Jílové, Libčice, Mokrsko, Kasejovice, Kašperské Hory, Roudný). Tyto lokality byly důkladně studovány z geologického i pedologického hlediska. V různých oblastech byl prokázán jednoznačný vliv kontaminace půdy na složení, strukturu a kvalitu rostlinného pokryvu v oblastech kontaminovaných důlní činností. Cílem této práce je popsat zastoupení sloučenin arsenu ve vybraných rostlinách čeledi šachorovité, které se v těchto lokalitách běžně vyskytují.

Hypotéza: Výskyt jednotlivých sloučenin arsenu ve vyšších rostlinách a jejich distribuce do vyšších částí těchto rostlin, je jednoznačně ovlivněn druhem rostliny.

3. Literární přehled

3.1 Kontaminace půdy rizikovými prvky

Hodnoty obsahu rizikových prvků v půdě relativně kolísají. Může za to celá řada faktorů, které je lidskou činností možné ovlivňovat, kupříkladu migrace či přístupnost. Komplexnost této problematiky zahrnuje statické faktory, které mají vliv na obsah i dynamiku toxických prvků v půdě. Jedná se tedy o charakter mateční horniny, geomorfologický reliéf, nadmořskou výšku, klima a v neposlední řadě i periodicitu ročního období. Nemalý vliv mají také dynamické faktory, kupříkladu obsah humusu, zrnitost půdy, vlhkost, redoxpotenciál, mikrobiální činnost s přímou interakcí s teplotou a pH faktorem (Beneš, 1993).

Nejvyššími přístupnými koncentracemi prvků v půdě kontrolujeme obsahy rizikových prvků. Překročením těchto hodnot můžeme očekávat negativní vliv v půdních režimech, biologických systémech a zvýšenou interakci mezi rizikovými prvky a těmito biologickými systémy, u které může dojít ke vstupu do potravního řetězce. Při překročení těchto limitů je nutné otestovat mobilní formy těchto prvků včetně jejich transportu do rostlin, vypátrat příčinu kontaminace dané oblasti a následně omezit vstup do půdy, potažmo do potravních řetězců (Beneš, 1993).

Dle Bencka et al. (1995) odpovídají normální hodnoty As v půdě 40 mg.kg^{-1} . V případě České republiky není tedy kontaminace zemědělských půd arsenem nejaktuálnějším problémem, ale nutno zmínit, že vzrůstající tendence spalování hnědého uhlí s vysokými hodnotami arsenu v tepelných elektrárnách v celosvětovém měřítku může mít vliv i na území s nízkými hodnotami arsenu v půdě (Yudovich et Ketris, 2005).

Nemalým problémem kontaminace půd těžkými kovy jsou lokality známé svou bohatostí na ložiska zlata či stříbra. V těchto lokalitách je arsen doprovodným prvkem při zpracovávání výše zmiňovaných vzácných kovů. Na území České republiky je to kupříkladu okolí Kutné Hory, kde těžba stříbra významně kontaminovala prostředí arsenem, konkrétně minerální formou arsenopyritu s dalšími minerálními formami (Hyršl et Kaden, 1992).

3.2 Arsen

3.2.1 Charakteristika arsenu

Název arsen je odvozen z řeckého slova arsenikon, což znamená mocný, silný, účinný (Bencko et al., 1995). Již v dávné minulosti starověku i ve středověku byl oxid arsenitý As_2O_3 používán k vraždám a sebevraždám (Baird, 2005). Smrtelná dávka oxidu arsenitého je cca 120 mg. Izolování arsenu je připisováno alchymistovi Albertu Magnusovi na přelomu dvanáctého a třináctého století, který jej objevil zahříváním mýdla s As_2S_3 (auripigmentem) (Greenwood, 1993). Na počátku sedmnáctého století byl arsen považován i za magickou substanci, která měla schopnost léčení některých chorob, kupříkladu impotence nebo zajišťovala prevenci proti černému moru. Dá se říci, že arsen je součástí lidské farmacie již 2000 let. V dnešní době je arsen součástí především čínských léčiv (Baird, 2005). Arsen byl používán i jako chemická zbraň. Co se týče militantních forem arsenu, za zmínku stojí zejména bojová látka Lewisit, která obsahuje směs chlorvinyl arsinů. Akutní otrava se projevuje gastroenteritidou, zvracením a krvavými průjmy (Prokeš et al., 2005).

Arsen, prvek s atomovým číslem 33, je ocelově šedý, křehký a krystalický se třemi alotropickými formami, žlutou šedou a černou. Ve styku se vzduchem je matný a po zahřívání oxiduje na formu As_2O_3 , který má česnekové aroma. V periodické tabulce prvků ho řadíme do skupiny V-A a se svou atomovou hmotností 74,92 připomíná svými chemickými vlastnostmi fosfor. V šedé formě má obvykle stálou formu a při hustotě $5,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a bodu tání $817 \text{ }^\circ\text{C}$ sublimuje při $613 \text{ }^\circ\text{C}$ (Adriano, 2001). Se svými vlastnostmi připomíná kovy ale jinými vlastnostmi naopak kovy, jedná se tedy o polokov (Baird, 2005). Greenwood (1993) dodává, že při hoření arsen hoří oslnivým plamenem za vzniku As_4O_6 a As_4O_{10} .

Základní stav arsenu elektronové konfigurace obsahuje tři nepárové p (ns^2np^3) a jeví známky výrazné elektronové afinity k získání dalšího elektronu. Přes tuto afinitu však musí překonat výrazné coulombické síly pro získání dalšího páru elektronů. Díky tomuto poznatku není zaznamenán žádný výskyt iontových sloučenin s arsenidovým aniontem. Proto sloučeniny typu Na_3As mají intermetalický charakter nebo jsou součástí slitin. Elektronegativita, potažmo ionizační energie arsenu, má podobný charakter jako fosfor a to i přes metaloidní vlastnosti arsenu a díky tomuto faktu arsen lehce tvoří silné kovalentní vazby s většinou nekovů (Greenwood, 1993).

3.2.2 Formy arsenu

Arsen se může vyskytovat v těchto oxidačních stavech: As^{5+} , As^{3+} , As^0 a As^{3-} . Kovalentní vazbou se arsen může vázat na většinu kovů i nekovů a tvořit tak stálé organické sloučeniny ve stavu As^{5+} i As^{3+} . Arsen, v elementárním stavu As^0 , vzniká redukcí oxidů arsenu, které jsou produktem tavení. Tímto procesem vzniká základní materiál k další výrobě oxidů arsenu. Při katalytické oxidaci nebo při bakteriální činnosti je přeměňován na arseničnan nebo na kyselinu trihydrogenarseničnou (H_3AsO_4). V oxidačním stavu -III jsou methylarsiny a arsiny, které jsou na vzduchu nestálé. Mezi sloučeniny arsenu a fosforu stále probíhá kompetice o chemická vazebná místa (Adriano, 2001).

Ve vodném roztoku se arsen vyskytuje ve formě H_3AsO_4 nebo arseničnanového iontu. V životním prostředí dochází biologickou methylací k výměně jedné i více hydroxylových skupin $-\text{OH}$ kyseliny za methylovou skupinu $-\text{CH}_3$. Co se týče transformace anorganického arsenu v lidském organismu, tak zde dochází k monomethylaci v játrech a ledvinách v podobě $(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{AsO}$ a pro snadnější vylučování dále na formu dimethylových kyselin (Baird, 2005).

Baird (2005) uvádí, že v porovnání s anorganickými formami arsenu v mořských organismech jsou organické formy méně toxické. Naproti tomu nejtoxičtější formy arsenu jsou sloučeniny trojmocné neutrální, například formy arsanu AsH_3 či trimethylarsanu $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. V těchto organismech jsou také běžné formy, jako třeba $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ nebo ionty s methyl skupinou nahrazené formou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ či $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

3.2.3 Mobilita arsenu v životním prostředí

V životním prostředí se běžně setkáváme s nízkými hodnotami arsenu, které organismy akutně nepoškozují. Je však ale prokázáno, že chronické vystavení sloučeninám arsenu vede nesporně k negativním vlivům na tyto organismy. V různých složkách životního prostředí se můžeme setkat s vysokým počtem anorganických a organických forem arsenu, lišících se od sebe toxikologickými charakteristikami, chemickými vlastnostmi, biologickou přístupností pro rostliny a chováním v systému interakce půda-rostlina (Száková et al., 2007)

Dle Adriana (2001) jsou faktory ovlivňující mobilitu a biologickou dostupnost arsenu pro organismy, tyto:

1. Chemické sloučeniny arsenu – Formy arseničnanů (V) a arsenitanů (III) v půdách a vodách. Arsenitan je zde nejmobilnější, nejrozpuštěnější a nejtoxičtější.
2. Faktor pH – Vliv pH na formu As(III) je přímo závislý na charakteru minerálního povrchu. Zvýšení pH nemá vysoký účinek na množství adsorbovaného As(V) v půdách s nízkým obsah oxidů. V půdě s vysokým obsahem oxidů se adsorpce As(V) snižuje se stoupajícím pH.
3. Oxidy manganu a železa – Oxidy Mn, Fe a Al mají přímý vliv na mobilitu As v prostředí. Hodnoty koncentrace As jsou daleko vyšší v sedimentech než hodnoty naměřené ve vodě kontaminovaných vodních ekosystémech.
4. Minerály jílu a půdní textura – Mobilita As je vyšší v písčitéch půdách než v půdách jílovitých.
5. Redoxní potenciál – Chemicko-biologické procesy v anaerobních podmínkách mohou ovlivňovat fyzikálně-chemické vlastnosti půd i sedimentů pro sorpci arsenu.
6. Kompetitivní ionty – Efektivnost konkurenčních aniontů byla menší u přesunutí arsenu od půdního komplexu, kupříkladu As(V) je $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$

a pro As(III) je $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{H}_3\text{AsO}_3 > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$.

7. Rostlinný faktor – Tolerance arsenu mezi jednotlivými druhy rostlin je odlišná.

Mobilita rizikových prvků v ekosystémech je dána specifícností jejich biochemických cyklů. Při výstupu z těchto cyklů se rizikové prvky mohou akumulovat v půdách i v organismech. S touto skutečností úzce souvisí i rozpustnost ve vodě. Platí zde, že čím rozpustnější sloučenina, tím vyšší mobilita. Co se týče rozpustnosti v kyselinách, tak nejvýznamnější vliv mohou mít kyseliny dusičná a sírová. Tyto dvě kyseliny jsou nejčastěji zastoupeny v životním prostředí a to v podobě kyselých vodních srážek. Výše zmíněné kyseliny mohou mít přímý vliv na rozpustnost sloučenin z půdního roztoku a být snadno přijímány rostlinami či být vymývány do povrchových vod (Kafka a Punčochářová, 2002).

3.2.4 Výskyt arsenu

Arsen se ve stopovém množství vyskytuje v každé složce životního prostředí. Jeho transport do těchto sfér je zajišťován kombinací přírodních procesů jako třeba zvětráváním, vulkanickou činností, biologickou aktivitou a také antropogenní činností (Smedley a Kinniburgh, 2002).

Dle Ust'áka (2001), rozlišujeme těchto šest forem arsenu, běžně se vyskytujících v životním prostředí:

- 1, Sloučeniny anorganické, ve vodním prostředí rozpustné (rozpustné arsenité a arseničné soli a oxidy)
- 2, Sloučeniny anorganické, ve vodním prostředí rozpustné nebo nerozpustné (soli arsenitanů a arseničnanů, arsenidy, selenidy a sulfidy arsenité);
- 3, Organické sloučeniny arsenu (methylované sloučeniny, sloučeniny přírodního a umělého původu jako třeba pesticidy).

- 4, Organické sloučeniny arsenu vyskytující se v mořských biotopech, jako třeba arsenobetain
- 5, Organické sloučeniny arsenu sloužící jako přísady do krmiv ,např. kyselina arsanilová
- 6, Plynné anorganické a organické sloučeniny arsenu

3.2.4.1. Litosféra

Všechny formy arsenu, které nacházíme v biosféře, hydrosféře, pedosféře i atmosféře pocházejí z litosféry (Pertold, 1998).

Dle poznatků, které publikovali Mahimairaja et al. (2005), za kontaminaci půd a vod mohou činnosti jako užívání pesticidů na bázi arsenu, kanalizační systém v podobě neřízených domácích i průmyslových odpadů a důlních činností. Stejný kolektiv také odhaduje, že průměrná koncentrace arsenu v kontinentální kůře může dosahovat od 1,5 mg.kg⁻¹ do 2,0 mg.kg⁻¹. Vyvřeliny se pohybují s koncentrací v rozsahu 1,5 mg.kg⁻¹ až 3,0 mg.kg⁻¹ a sedimenty se pohybují v hodnotách od 1,7 mg.kg⁻¹ až do výše 400 mg.kg⁻¹.

Vaughan (2006) odhaduje, že průměrné obsahy arsenu v kůře našeho kontinentu jsou 3 mg.kg⁻¹, obsahy v konkrétních horninách se však významně liší. Kupříkladu obsahy arsenu v granitech se pohybují okolo 2 mg.kg⁻¹, v pískovcových horninách 1 mg.kg⁻¹ a u břidlic až 10 mg.kg⁻¹.

Koncentrace arsenu v některých mořských sedimentech mohou po redukcích dosáhnout až 3000 mg.kg⁻¹ (Mandal a Suzuki, 2002).

Je možno uvést, že v případě přirozeného výskytu arsenu v životním prostředí, mohou sloučeniny arsenu být zastoupeny v počtu 200 forem, a to přibližně v poměru 60 % arseničnany, 20 % sulfidy a soli sulfidů a 20 % arsenidy, arsenitamy, silikáty, oxidy nebo elementární arsen (As). Dle těchto autorů jsou výše uvedené minerály vzácné a v přirozeném prostředí se často nevyskytují. Nejčastější formy arsenu v prostředí jsou pyrity, galenity, chalkopyrity, sfalerity a arsenopyrity (Mandal a Suzuki, 2002).

Nejvyšší výskyt těchto nerostů můžeme nalézt v lokalitách bohatých na minerály. S tímto faktem je úzce spojen výskyt přechodných kovů jako jsou olovo (Pb), kadmium (Cd),

zlato (Au), stříbro (Ag), fosfor (P), molybden (Mo) a wolfram (W) (Smedley a Kinniburgh, 2005).

Pertold (1998) dodává, že v případě koncentrace arsenu v uhlí, jsou hodnoty rozmezí od 12 mg.kg^{-1} do 18 mg.kg^{-1} . V oblasti České republiky, a to konkrétně v Českém masivu, mají vysoké obsahy arsenu tyto zástupci: prachovce, jílovce z období permokarbonu, jíly a křídové jíly z třetihor, silurské břidlice, kulmské břidlice obvykle mívají obsahy arsenu vyšší. Vysoké obsahy arsenu jsou také zaznamenány v ložiscích nerostných surovin. V uhelných slojích v severočeské pánvi jsou obsahy arsenu naměřeny 40 mg.kg^{-1} a v sokolovské pánvi až 330 mg.kg^{-1} .

3.2.4.2 Hydrosféra

Ve vodním prostředí se arsen vyskytuje v nízkých koncentracích. Organizace WHO a EPA uvádějí hodnotu koncentrace maximální přípustnosti arsenu v pitné vodě $0,05 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. V mořských vodách obsahy arsenu dosahují hodnot mezi 1 a $8 \text{ } \mu\text{l}^{-1}$ (Mandal a Suzuki, 2002).

Arsen má mezi polokovy specifické vlastnosti. Je znám svou citlivostí k pH v rozmezí 6,5 – 8,5, typickou pro spodní vody, kde se při oxidačních a redukčních podmínkách uvolňuje. V přírodních vodních podmínkách se arsen vyskytuje nejčastěji ve formách trojmocných a pětímocných (As III, As V). Povrchové vody jsou známy svým biologickým faktorem, díky kterému mohou být formy arsenu redukovány. Tento faktor je zvláště důležitý v případě lokálního průmyslového znečištění vod (Smedley a Kinniburgh, 2002).

Koncentrace arsenu říčních vod jsou nízké a to hodnoty od 0,1 do $0,8 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$, v ojedinělých případech až na hodnoty $2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Zájem také vzbudily naměřené hodnoty ve vodách s podložím chudým na obsah arsenu a u vod s geotermální aktivitou. U těchto geotermálních vod byly naměřeny obsahy arsenu v rozmezí od 10 do $70 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Obrázek 1).

Obsahy arsenu v jezerních vodách mohou být sníženy i z důvodu neutrálních podmínek, které ovlivňují adsorpci arsenu do železitých oxidů. Tyto vody jsou také ovlivňovány geotermálními činnostmi, které způsobují zvýšení obsahu arsenu. Další zvýšení těchto hodnot může nastat z důvodu retence vodního toku v podobě přírodních či antropogenních objektů. Z toho můžeme usuzovat, že stavby v podobě přehrad či hrází obohacují tyto vody o arsen (Duker et al., 2005).

Otevřené mořské vody vykazují malé naměřené hodnoty obsahu arsenu. Často se jedná o hodnoty pohybující se okolo $1,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Avšak u řek, ústící do těchto mořských vod, bývá koncentrace vyšší a to z důvodu rozdílu salinity. Naměřené hodnoty v těchto ústích dosahují i $4 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Smedley a Kinniburgh, 2002).



Obr.1.: Distribuce zdokumentovaných problémů arsenu s koncentrací nad $50 \mu\text{g/L}$ v důlních, podzemních a geotermálních vodách ve světovém měřítku (Smedley a Kinniburgh, 2005).

3.2.4.3 Atmosféra

Obsahy arsenu v atmosféře bývají nízké. Přirozené hodnoty ale bývají zvyšovány díky průmyslovým odvětvím jako jsou třeba hutě a spalovny fosilních paliv (Smedley a Kinniburgh, 2002).

Celkový obsah arsenu v atmosféře se odhaduje na $1,74 \times 10^6$ kg. Rozdělení tohoto množství bývá v jednotlivých hemisférách nerovnoměrné. Severní hemisféra obsahuje $1,48 \times 10^6$ kg, za to jižní pouze $0,26 \times 10^6$ kg. Důvodem toho nerovnoměrného rozdělení je jednak

vyšší zastoupení pevniny v severní hemisféře a jednak vysoké zastoupení vyspělých států s jejich emisními profily (Matschullant, 2000).

Převážná část arsenu v atmosféře je adsorbována na prachové částice za vzniku směsí arseničnanů a arsenitanů. V případě organických sloučenin jsou tyto směsi nevýznamné a pozornost se jim dostává až v oblastech s vysokou aplikací pesticidů či vysokou biotickou činností. Inhalace arsenu a následná absorpce je závislá na relativním podílu prachových částic a vodních par. Tyto hodnoty se pohybují v rozmezí 30 až 85%.

Průměr vdechnutého arsenu jedním člověkem z inhalace 20 m³ vzduchu za den je odhadován na 50 ng a méně. Jedná se především o nekontaminované oblasti. V případě oblasti kontaminované jsou tyto hodnoty i 120 ng a z tohoto množství je průměrně 30 ng absorbováno do organismu. Evropské regiony mívají v současnosti naměřené hodnoty od 0,2 do 1,5 ng.m⁻³, u venkovských oblastí, od 0,5 do 3 ng.m⁻³ u městských oblastí. V průmyslových oblastech tyto hodnoty nepřekračují 50 ng.m⁻³ (Mandal a Suzuki, 2002).

Zdravotní rizika hrozící z vysokých koncentrací arsenu v ovzduší byly zaznamenány v provincii Guizhou v Číně. V závislosti na vysokém množství spalovaného uhlí se zde vyskytla vysoká četnost nádorového bujení plicního epitelu a to z důvodu přímé inhalace kouře v domácnostech. Nádorové bujení u hospitalizovaných bylo zaznamenáno i v oblasti trávicího traktu a to z důvodu sušení potravin v blízkosti lokálních topenišť (Smedley a Kinniburgh, 2005).

3.2.4.4 Pedosféra

Primárním zdrojem arsenu v půdě bývá především mateční hornina. Sekundárními zdroji bývají až pesticidy a fosfátové sloučeniny. Sekundární zdroje, tedy pesticidy, insekticidy a fosfátové sloučeniny, byly v rámci Evropské unie zakázány, ale v jiných oblastech světa se stále používají (Duker et al., 2005).

Přirozené obsahy arsenu v půdě v různých zemích se o pohybují mezi 0,1 a 40 mg.kg⁻¹. Přesné hodnoty se liší hlavně díky geografickým regionům a vyšší koncentrace jsou zpravidla naměřeny v půdách než v podloží. Půdy s minimální antropogenní zátěží mají hodnoty arsenu od 1 do 40 mg.kg⁻¹. Nejnížší koncentrace jsou naměřeny na půdách písčitých

a žulových. Vyšší koncentrace jsou naměřeny v půdách aluviálního typu a v půdách s vysokým organickým podílem (Mandal a Suzuki, 2002).

Velmi důležité zastoupení forem arsenu v půdě má humus. Tento půdní horizont funguje jako přírodní biochemická bariéra, potlačující transport arsenu do nižších vrstev půdy a přirozeně zde akumuluje arsen. Z tohoto faktu vyplývá, že půdy bohaté na organický uhlík mají nejvyšší koncentrace arsenu (Matschullant, 2000).

V případě mokřad, bažin a rašelinišť se koncentrace arsenu pohybují okolo 9 mg.kg^{-1} a to díky zvýšení redukčních procesů sulfidů a jejich prevalence mineralizace. Obohacení půdy o arsen může být také díky síranům. Tyto sírany totiž vznikají oxidací pyritu v lokalitách bohatých na síru, jako jsou třeba odvodněné mangrovové bažiny, břidlice kyzového charakteru a minerální žíly (Smedley a Kinniburgh, 2005).

Arsen tvoří v půdě sloučeniny organického i anorganického charakteru. Mohou to být sraženiny s železem (Fe), vápníkem (Ca), hliníkem (Al), hořčíkem (Mg) a niklem (Ni). Arsen je v půdě přeměňován biologickou i chemickou cestou za vzniku různých sloučenin. Experimentální cestou byl zjištěn amorfni i krystalický stav arsenu v půdních frakcích Al i Fe. Toto zjištění dokazuje vysokou afinitu arsenu vůči půdním složkám. Vliv na obsah rozpustného arsenu v půdách mají redoxní podmínky, biologická aktivita, pH i adsorpční reakce (Mahimairaja et al., 2005).

Co se týče půdních bakterií, tak tyto jsou schopné redukovat arseničnany na arsenitany a následně methylovat na dimethylarsan. I zástupci hub dokáží transformovat organické a anorganické formy arsenu na metylarsany, které se vyznačují svou těkavostí (Baker et al., 1983).

Výrazný vliv na speciaci anorganických forem arsenu v půdním roztoku má metabolická aktivita specifických mikrobiálních populací biomasy v půdě. Za anaerobních podmínek modelových experimentů byla pozorována zvýšená rychlost mikrobiální oxidace arsenitanů na arseničnany, redukce arseničnanů pozorována nebyla (Macur et. al., 2004).

Houby kmenu *Penicillium brevicaulis* jsou známy pro svou schopnost tvořit plynné formy arsenu. Zástupci kmene *Scopulariopsis fungi* jsou schopni v agarovém roztoku transformovat anorganický arsen do plynné formy. Pomocí methylace mohou kvasinky,

houby i bakterie žijící v půdě transformovat arsen na plynné deriváty kyseliny dimethylarseničné (DMA) i monomethylarseničné (MA) (Mandal a Suzuki, 2002).

3.2.5 Toxické účinky arsenu

Navzdory všeobecnému přesvědčení o jedovatosti arsenu jakožto prvku je nutno mít na paměti, že kovový arsen je netoxický. Po biotransformaci v organismu přechází do toxické formy, kupříkladu na oxid arsenitý. Stav akutní toxicity se projevuje nejčastěji průjmy, svalovou horečkou, křečemi a zástavou srdce v důsledku ischemie.

Mezi významné mutageny, teratogeny a karcinogeny řadíme As_2O_3 , AsCl_3 , AsH_3 . Pro indikaci v těle člověka je od 30. let 19. století používána tzv. Marshova zkouška, která je v zásadě založena na principu generování těkavého arsenu. Za netoxické se udávají formy As_2S_3 , As_2S_2 , avšak bývají mobilní po kontaktu se žaludečními šťávami, které je rozpouštějí (Kuglerová et al., 2008).

Arsenitany (As III) a arseničnany (As V) mohou být methylovány, a tím tvořit již zmíněné sloučeniny DMA a MA. Metabolické cesty anorganických forem arsenů zahrnují redukci dvou elektronů pětimocného arsenu na arsen trojmocný. U těchto procesů bývá přítomen glutathion a díky následné oxidační methylaci vzniká pětimocný arsen na organické bázi. Methylace je považována za součást detoxifikačního mechanismu anorganických sloučenin arsenu (Jomov et al., 2011).

Co se týče porovnávání toxicity mezi mocenstvím arsenu, tak toxicita trojmocné formy je 60x toxičtější než forma pětimocná a anorganické formy arsenu jsou 100x toxičtější než formy organické. V případě sloučenin arsenu je forma trojmocná mnohonásobně toxičtější než forma pětimocná a to z důvodu rychlosti příjmu na buněčné úrovni. Dále bylo zjištěno, že v porovnání s oxidem arsenitým je forma arsenitanu sodného desetkrát toxičtější, a to z důvodu vyšší rozpustnosti. Toxicita organických sloučenin arsenu se snižuje se zvyšujícím se stupněm methylace (Baroni et al., 2004).

3.2.6 Toxický vliv arsenu na zvířata

Arsen je zařazován v registru toxických látek v top ten nejvíce škodlivých látek v životním prostředí. Na základě tohoto registru jsou nadále vypracovávány studie potenciaálních rizik a případných expozic organismů různým formám arsenu z atmosféry, hydrosféry či pedosféry pro organismy (Roy et al., 2013).

Mikroorganismy jsou známé svou vysokou adaptací a mohou se vyskytovat kmeny, kterým se bude vysloveně dařit v prostředí s vysokou koncentrací arsenu. Součástí této adaptace je zpravidla vysoká míra vyvinuté tolerance k vysokým dávkám arsenu. Bakterie jsou schopné snížit příjem arseničnanů a navýšit svůj příjem fosfátových sloučenin do svých organel a to v důsledku kompetitivního charakteru fosfátů a arseničnanů. Dalším případem adaptace je třeba začlenění arseničnanů do metabolických cyklů mikroorganismů jejich následná redukce na arsenitany, které jsou toxičtější. Tato forma adaptace je pro určité druhy mikroorganismů výhodná jako zdroj energie a také jako určitá inhibice rozmnožovacího cyklu okolních kompetitivních mikroorganismů. V případě podněcování těchto aktivit v anoxických systémech, může dojít k vysoké mobilizaci arsenu v půdě (Duker et al., 2005).

Cykly arsenu v prostředí moří a oceánů mají významnou roli. Zastoupení arsenu v těchto vodách je srovnatelné s vodami sladkovodními, tedy méně než $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Naproti tomu koncentrace arsenu v mořských organismech se výrazně liší od organismů terestrických.

Tento úkaz je vysvětlován vyšší akumulací arsenu organismy ve vodním prostředí moří, kupříkladu konzumaci kořisti s vyšší koncentrací arsenu. Z mořské vody je arsen také akumulován pomocí mořských řas. Tyto řasy bývají primární složkou potravních řetězců, ale díky své vlastnosti transformovat anorganické sloučeniny arsenu do organických bývají také základním prvopočátkem transportu arsenu do potravních cyklů. V mořských řasách v přirozeném prostředí byly naměřeny koncentrace arsenu převyšující 1000 až 500 000x jejich okolí. Podobné koncentrace arsenu byly nalezeny i v mořských živočiších, kde převažují organické formy arsenu. Schopnost vodních organismů akumulovat organické formy arsenu byly zaznamenány u ryb, mlžů i korýšů. Poslední dva zmíněné organismy jsou schopny akumulovat od 0,0005 do $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ arsenu do svých tkání, zatímco u sladkovodních ryb se v přepočtu na mokrou hmotnost zmíněné naměřené koncentrace

pohybují okolo $0,54 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nicméně zde existují i naměřené extrémně vysoké koncentrace, například jaterní tuk okouna o koncentraci $77,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Mandal a Suzuki, 2002).

Vysoké koncentrace arsenu mohou u hmyzu vyvolat změny metabolických procesů, inhibice pohybového aparátu i reprodukce. S tímto spojením byly v lokalitách s vysokou kontaminací arsenem zaznamenány druhy hmyzu s naopak vyšší pohybovou aktivitou. Tyto druhy hmyzu jsou schopny rozpoznat riziko dané lokality a následně ji tendenčně opouštět. U dalších druhů hmyzu byly v těchto lokalitách pozorovány inklinace k predačnímu chování. Dalším rizikem pro hmyz v životním prostředí s vysokou koncentrací arsenu může být i inhibice vývoje larválních stádií hmyzu, případně i teratogenními účinky (Mogren a Trumble, 2010).

Díky kumulativní schopnosti arsenu nejsou akutní toxicity arsenem zaznamenávány příliš často. Akutní toxické účinky jsou dány především oxidačními stavy a v nemalé míře i chemickými formami. Je znám především akutní toxický účinek As III a menší míře As V. Fatální bývá zpravidla prodleva mezi analyzováním formy, jaké byl organismus vystaven, a podanou vyhovující léčbou. Akutní toxicita se u skotu projevuje zvracením, průjmy, dermatitidou a nekrózou tkání na buněčné úrovni. Letální koncentrace je závislá na hmotnosti daného organismu. Hodnoty v tomto směru kolísají od 1 mg.kg^{-1} do 25 mg.kg^{-1} (Roy et. al., 2013). Oblasti ektodermálních tkání bývají akumulacími centry arsenu. V těchto akumulacích centrech bývají hodnoty koncentrace arsenu až $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ hmotnosti zvířat. Tkáň s vysokým zastoupením keratinu jeví zjevnou afinitu k anorganickým formám arsenu (Mandal a Suzuki, 2002).

Chronická toxicita je zpravidla zaznamenávána u organismů žijících dlouhodobě v kontaminovaných lokalitách. Tyto toxické účinky se projevují u dobytka lézemi mukózního vzhledu, bolestmi v abdominální oblasti, hemoragickým sliněním i průjmy, zácpami, nahnědlou močí, sníženou výnosností mléka, anémií, poškození uremických cest, hyperpigmentací, anorexií, nechutenstvím a následně ztrátou váhy. Při chronické toxicitě jsou nejvyšší koncentrace arsenu v játrech a ledvinách. Z toho pramení výše zmíněné toxické účinky arsenu. U turovitých byly také pozorovány aborty plodů, dermatické abnormality a inhibice růstu. Akumulace arsenu v tkáních dobytka má dlouhodobý retenční charakter a je tedy vysoce nebezpečný pro vitální funkce organismu (Roy et. al., 2013).

3.2.6 Toxický vliv arsenu na člověka

Sloučeniny arsenu jsou vysoce toxické nejen tedy pro zvířata, ale i pro člověka díky jeho akumulární schopnosti. V organismu působí jako karcinogen s vlivem na tkáň plic, pokožky, popřípadě trávicího traktu. Výskyt arsenu tedy může být ve vlasech, kůži, nehtech, ledvinách či játrech a pozorovány jsou i vlivy na nervový systém člověka. Jsou zaznamenány teratogenní účinky na plod. Stejně jako u jiných organismů, tak i u člověka je vyšší toxicita zaznamenána u trojmocného arsenu a menší toxicita u pětímocného arsenu (Kafka a Punčochářová, 2002). Je tedy bezesporu prokázáno, že trvalá expozice organismů zvýšeným koncentracím sloučenin arsenu vede k poškození zdraví (Adriano et. al., 2004).

Zdroje expozice člověka arsenu jsou převážně dřevo chránicí přípravky, používání pesticidů, výroba skla, výroba papíru a polovodičů. I přes zjevná rizika je arsen stále používán ve farmacii k léčbě leukémie či leishmaniózy (Florea a Busselberg, 2006).

Dle Kvasničkové (1998) jsou hlavní projevy akutní i chronické toxicity arsenu na člověka tyto:

1. Vliv na gastrointestinálního traktu (průjemy, bolesti zažívacího traktu, nauzea, dyspepsie).
2. Vliv na kardiovaskulární systém (arytmie srdečního svalstva, fibrilace, ischemie, hypoxie).
3. Vliv na neurologickou soustavu (halucinace, přeludy, dezorientace, bolesti hlavy).
4. Hemolytické poruchy (anémie, leukopenie)

Příznaky akutní toxicity arsenu jsou u dospělého člověka pozorované při dávce 30-50 mg, letální dávka se pohybuje mezi 200 a 300 mg (Bencko et al., 1995).

V případě akutní toxicity se zpravidla dostavují alergické dermatitidy, vznik ekzémů, dermatologické poškození, kardiovaskulární choroby, vyšší výskyt abortů u žen vystavených vysoké koncentraci arsenu po delší časové období, karcinogenita, mutagenita i teratogenita. Ng et. al., (2003) dodává, že nejdůležitějším důsledkem chronické expozice jsou nádorové bujení v různých orgánech, především močového měchýře, plic a kůže.

Zvýšená četnost výše zmiňovaných zdravotních komplikací poukazuje na lokality s vysokou kontaminací arsenem. Tyto oblasti bývají často kupříkladu metalurgické závody,

spalovny uhlí tepelných elektráren nebo výtopny. Pravidelná inhalace aerosolů s arsenem může vést až nádorovému bujení plicního epitelu (Uš'ak, 2001).

Jsou známa čtyři stádia chronické otravy arsenem:

1. Preklinické stádium: Zde pacient nejeví žádné známky otravy arsenem (arsen se vyskytuje zpravidla v moči a tkáních).
2. Klinické stádium: V tomto stádiu jsou pozorovatelné barevné změny pigmentu kůže. Zprvu na dlaních a posléze na hrudi, končetinách, zádech nebo dásních. Mnohdy se dostavují i otoky končetin. Po určitém čase se přidává ztvrdnutí kůže nebo keratóza. Pro toto stádium je vyžadována expozice 4 až 10 let.
3. Stádium častých komplikací: V této fázi jsou nejvíce ovlivňovány orgány člověka. Játra, ledviny i slezina vykazují nadměrné zvětšení. Nejčastěji se dostavují záněty, bronchitida nebo diabetes.
4. Maligní stádium: Tato fáze vykazuje časté nádorové bujení. Jedná se tedy o karcinomy kůže a případně jiných orgánů, dokonce i sněť (Choong et. al., 2007).

Úroveň příjmu arsenu člověkem se liší zejména zeměpisnou oblastí. Zdroje těchto kontaminací mohou být v potravě, vodě či vzduchu. Člověk při spotřebě 20 m³ vzduchu za den je schopen vdechnutím přijmout až 6,66 ng arsenu za den. V případě pitné vody je přípustný limit 0,05 až 0,01 mg.l⁻¹ (WHO). Z potravy je člověk schopen přijmout 0,04 mg arsenu z 1 kilogramu rostlinné stravy a 0,1 až 1 mg konzumací 0,1 kilogramu ryb. V případě ostatních produktů tyto hodnoty jsou až 0,025 mg z 0,1 kilogramu potravy (Uš'ak, 2001).

V globálním měřítku je nejčastějším problémem kontaminace vodních zdrojů. V oblasti jihovýchodní Asie je například 30 zemí plně závislých na podzemních zdrojích pitné vody a z toho ve 14 z nich jsou tyto vody kontaminovány arsenem. Známá je v tomto ohledu Bangladéš, neboť jsou zde miliony lidí donuceny pít a jinak využívat vodu ze studní se zvýšeným obsahem tohoto prvku (Ng et. al., 2003).

Oblasti s nejvyšší kontaminací vykazují lokality velkých řek jako Meghna, Ganga nebo Brahmaputra. Odhaduje se, že na území těchto řek, tedy na území Číny, Indie a Bangladeši, je 5 až 6 milionů lidí vystaveno zdrojům pitné vody kontaminované arsenem (Mazumder a Gasgupta, 2011).

Na území EU platí pro všechny členské státy maximální přípustný obsah arsenu v pitné vodě $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ (Ust'ak, 2001).

3.2.8 Příjem, transport a toxický vliv arsenu na rostliny

Jedním z faktorů ovlivňující přístup As pro rostlinu je rostlinný druh. Každý druh rostliny má specifické vlastnosti, včetně tolerance k vysokým koncentracím některého z prvků. Tato tolerance je založena na obranných reakcích snižující mobilitu těchto prvků v rostlině, včetně jeho vlivu na metabolické procesy rostliny (Vaněk et. al., 2004).

Strategie rostliny k toleranci As závisí na příslušném druhu rostliny. Rostlina tedy buď akumuluje As nebo As nepřijme. Součástí nepřijímací strategie je zabránění příjmu As nebo omezení transportu As do nadzemní části rostliny. Typickým příkladem je *Typha latifolia* (orobinec širokolistý), který se pravidelně vyskytuje na půdách bohatých na arsen. V případě akumulační strategie, rostlina As transportuje do svého kořenového vlášení nebo do nadzemní biomasy. Dvouděložné rostliny transportují As více do nadzemní biomasy než rostliny jednoděložné. Toxický účinek příjmu As je často spojován s oxidačními stavy i s druhy sloučenin. Z toho plyne, že celkový obsah As zkoumaného vzorku není vypovídající vůči odhadu rizikovosti pro životní prostředí (Soudek et. al., 2006). Hydroponickým experimentem bylo zjištěno, že při zvýšené absorpci As je koncentrace As v roztoku méně důležitá než forma As (Fitz a Wenzel, 2002).

Pokud má rostlina přijmout rizikové prvky kořeny, je nutné uvolnit do půdního roztoku ve formě disociovaných iontů či rozpustných organických a anorganických komplexů (Adriano, 2001). Po případném vstupu těchto iontů do kořenů se zabudovávají a dále transportují. Transportní fáze je výhradně v xylémové části rostliny a z toho vyplývá, že tyto ionty jsou nuceny překonat endodermis (Tlustoš et. al., 2007).

Vazba na půdní složku je důležitá pro přístupnost rizikového prvku k rostlině. Rostlina nejlépe přijme z půdního roztoku iontové formy, cheláty či sloučeniny na organické bázi. Na příjem i transformaci tohoto prvku mají vliv enzymatické procesy, koncentrace a

formy výskytu ,vlivem nedostatku či toxicity nebo kompeticí a interakcí (Tlustoš et. al., 2007). Hodnoty As v rostlině mohou být již v koncentraci 3 – 10 mg.kg⁻¹ pro rostlinu fytotoxické (Tlustoš et. al., 2002).

Při hydroponickém experimentu na dvou kultivarech rýže bylo při zvýšené koncentraci As zjištěno, že příjem forem As odpovídá DMA(V) < As(V) < MA(V) < As (III) (Marin et. al., 1992). Ale Carbonell-Barrachina et. al. (1998) dospěli u mokřadních druhů k jiným výsledkům DMA (V) < MA(V) < As(V) < AsIII. Při porovnání lze říci, že byla prokázána nejvyšší akumulace anorganické formy MA v kořenech a forma DMA^V byla transportována do nadzemní biomasy. Tato translokace vedla k nevyváženému poměru koncentrací nadzemní/podzemní biomasy a to poměrem víc než o jedna (Fitz a Wenzel, 2002).

U kořenů ředkvičky seté (*Raphanus sativus* L.) byla zjištěna dominance trojmocných forem v listech. Vyššího podílu byla i forma DMA v pokusných rostlinách, 17% kořeny, 18% listy. V půdě byl zaznamenán pětimocný arsen a to z 90 %. Z těchto hodnot vyplývá schopnost ředkvičky methylace As. Při hydroponickém experimentu na fazolu obecném (*Phaseolus vulgaris* L.) bylo přijímání kořenů v tomto pořadí As^V > As^{III} > MA > DMA. Rostliny rýže pěstované na kapalné půdní suspenzi také přijímaly méně DMA s porovnáním s anorganickými sloučeninami (Száková et al., 2007b).

Kuehnelt et al., (2000) stanovili ve 12 druzích rostlin rostoucích v oblasti kontaminované arsenem široké spektrum sloučenin arsenu, které sestávalo z As(III), As(V), DMA, MA, oxidu trimethylarseničného (TMAO), tetramethylarsoniového iontu (TETRA) a jednoho typu oxidu dimetyl- ribosyl arseničného. Vliv druhu rostliny na výskyt sloučenin arsenu a jejich koncentraci demonstrovali i Geiszinger et al. (2002). Zatímco v extraktech nadzemní biomasy srhy laločnaté (*Dactylis glomerata* L.) a jitrocelu kopinatého (*Plantago lanceolata* L.) rostoucích v oblasti kontaminované arsenem byly stanoveny převážně anorganické sloučeniny arsenu, v extraktech nadzemní biomasy jetele lučního (*Trifolium pratense* L.) rostoucího na téže lokalitě byly stanoveny převážně organické sloučeniny arsenu, kdy dominantní byla MA. Rovněž Pacáková et al. (2011) našli v rostlinách odebraných v kontaminovaných lokalitách široké spektrum sloučenin arsenu. Nejzajímavějším nálezem je relativně vysoké zastoupení arsenobetainu v některých druzích. Arsenobetain byl nalezen v zástupcích čeledí *Poaceae*, *Cyperaceae* a *Plantaginaceae*. Nejvyšší zastoupení arsenobetainu bylo stanoveno v nadzemní biomase ostřice časně (*Carex praecox*). Vzhledem k tomu, že tato rostlina i jiné druhy čeledi *Cyperaceae* se v České republice běžně nacházejí na místech, kde

je půda kontaminovaná arsenem, je tato práce zaměřena právě na kumulaci a transformaci sloučenin As těmito rostlinami.

3.3 Ostřice časná (*Carex praecox L.*), Ostřice měchářkatá (*Carex vesicaria L.*) Skřípina lesní (*Scirpus sylvaticus L.*)

3.3.1 Taxonomické zařazení

Ostřice časná (*Carex praecox L.*)

Ríše: Plantae (rostliny)

Oddělení: Magnoliophyta (krytosemenné rostliny)

Třída: Liliopsida (jednoděložné)

Řád: Poales (lipnicotvaré)

Čeleď: Cyperaceae (šáchorovité)

Rod: Carex (ostřice)

Skřípina lesní (*Scirpus sylvaticus L.*)

Ríše: Plantae (rostliny)

Oddělení: Magnoliophyta (krytosemenné rostliny)

Třída: Liliopsida (jednoděložné)

Řád: Poales (lipnicotvaré)

Čeleď: *Cyperaceae* (šáchorovité)

Rod: *Carex* (skřípina)

Ostřice měchářkatá (*Carex vesicaria* L.)

Ríše: *Plantae* (rostliny)

Oddělení: *Magnoliophyta* (krytosemenné rostliny)

Třída: *Liliopsida* (jednoděložné)

Řád: *Poales* (lipnicotvaré)

Čeleď: *Cyperaceae* (šáchorovité)

Rod: *Carex* (ostřice)

3.3.2 Popis a rozšíření

Ostřice časná (*Carex praecox* L.)

Carex praecox je vytrvalá netrsnatá bylina se zelenými až světle zelenými listy dosahující velikosti až 40cm. Tyto listy jsou ploché, žlábkovité, střídavé přisedlé s listovými plochami nejčastěji o 1 až 2 cm v šířce. Barva pochev z spodu listu bývá z pravidla hnědá. Vytváří oddenky, ze kterých vyrůstají lodyhy o velikosti 3 až 7 cm a jsou zakončená dlouhými klasovitým květenstvím. Tyto lodyhy jsou trojhranné a v období květu jsou tuhé a vzpřímené (Kubát et. al., 2002, Procházka et al., 1998).

Ostřice časná patří mezi stejnoklasé, v důsledku stejného vzhledu všech klásků obsahující samčí i samičí květy. Umístění samičích květů se nachází v horních částech klásků a samčích v dolních. Celý lichoklas má velikost přibližně dvou centimetrů a z pravidla dosahuje až šesti klásků, které bývají rovné a nezakřivené. Pleva u dolních klásků bývá rozšířená a je přítomná. Okvětí zde chybí (Grulich, 2011, Procházka et al., 1998).

V samčích květech jsou tyčinky zastoupeny v počtu tří a čnělky v počtu dvou. Plodem je mošnička vejčitého tvaru s delšími plevy, nahnědlé barvy a křídlatá. Velikost plodu je mezi 2,5 a 3 mm, k vrcholu plodu zúžená s dvouzubým zobánkem. Každý plod je podepřen plevou tmavohnědé barvy. Období květu se udává na přelomu dubna a května (Kubát et. al., 2002, Grulich a Řepka, 2002)

Ostřice časná je zastoupena ve většině části Evropy a vyžaduje teplejší až kontinentální klima. Bylo zjištěno, že není zastoupena ve Skandinávii. V České republice vyhledává teplé oblasti v nížinách a pahorkatinách. Rostlina preferuje mokřadní podmínky pro život jako třeba záplavové oblasti či lokality se stojatou vodou (Kubát et. al., 2002).

Ostřice měchýřkatá (*Carex vesicaria* L.)

Tato vytrvalá netrsnatá rostlina s plazivými oddenky a krátkými výběžky dosahuje výšky 30 až 120 cm, případně i 150 cm. Zbarvení je tmavozelené až zelené. Lodyha se vyznačuje svou trojhranností, drsností pod květenstvím a menším vzrůstem než listy. Listy s pochvami jsou přisedlé a střídavé. Čepele listů bývají dvojité lomené až ploché a od 2 do 7 cm, ve vzácných případech až 8 cm široké. Pochvy jsou zbarvené purpurově, jsou bazální a síťnatě rozpadavé (Kubát et. al., 2002, Procházka et al., 1998).

Řadí se mezi různoklasé, neboť v horní části rostliny jsou klásky samčí a v dolní klásky samičí. Samčí i samičí klásky bývají zastoupeny v počtu od 2 do 3, dolní klásky jsou za zralosti převislé. Listeny jsou v dolní části rostliny delší než celé květenství a na spodní straně jsou opatřeny pochvou, jiných částech rostliny jsou listeny bez pochev. Okvětí není zaznamenáno (Procházka et al., 1998, Grulich a Řepka, 2002).

Samčí květenství jsou zastoupeny 3 tyčinkami, stejně jako čnělky. Plodem ostřice je mošnička o rozměrech 4 až 8 mm s nazelenavou barvou, vejčitým až elipsoidním tvarem se slabou nafouklostí. Směrem k vrcholu se mošnička zužuje do dvouzubého zobánku a bývá prudce odstátá kolmo k vrcholu k zúženému zobánku. Tyto mošničky jsou podepřeny plevy, které jsou kaštanově hnědé se zeleným kýlem a bílým lemem. Tyto plevy jsou kratší než mošnička. Kvete na přelomu května a června (Procházka et al., 1998, Kubát et. al., 2002).

Ostřice měchýřkatá je zastoupena ve většině části Evropy, chybí v jižní části. Díky své odolnosti roste na Sibiři i v Severní Americe. Druh je kosmopolitní s mnoha varietami. (Kubát et. al., 2002).

Skřípina lesní (*Scirpus sylvaticus* L.)

Scirpus sylvaticus je robustní, vysoká, vytrvalá bylina s plazivými či trsnatými oddenky, kterými se rozmnožuje. U tohoto druhu bývají lodyhy nevětvené, duté a bezkolenkové. Tyto lodyhy vyrůstají v trsech, dosahují výšek až 4 m a bývají trojhranné, méně často oblé nebo kuželovitého tvaru. V ojedinělých případech jsou listy bazální odlišné od listů na lodyhách. Lodyhy bývají také porostlé v celé délce či v dolní polovině nesouměrnými listy. U rozhraní pochvy jsou listové čepele a jazýček. Čepele listů jsou ploché a bývají do tvaru „V“ o velikosti 10 až 80 cm a šířce od 3 do 23 mm. Bývají hladké se středním žebrem (Kubát et. al., 2002).

V případě květenství se květy mohou zdát vrcholové případně úzlabní. Květy jsou zpravidla podepřeny 3 listy do tvaru kužele a někdy i do hlávky, oboupohlavné sevřené do spirály. Součástí okvětí bývají i vícekvětných klásků či svazečků o 2 až 5 i více klásky. Během vegetačního cyklu může být v květenství až 500 klásků o průměru 3,5 až 5 mm. Na drsné stopce jsou z pravidla přítomné přisedlé klásky i svazečky. Ve spodní části klásku bývá až 50 plev a několik klásků prázdných. V okvětí přítomno až 6 štětin. Tyčinky s prašníky jsou na tenkých nitkách zpravidla 2 až 3 a svrchní semeník je až třílůňový se čnělkou se dvěma trojlaločnými bliznami. Plodem jsou trojhranné vypuklé nažky (Kubát et. al., 2002, Procházka et al., 1998).

Scirpus sylvaticus je kosmopolitní rostlina nevyskytující se jen v suchých lokalitách, polárních nebo tropických oblastech. Tento rod je tolerantní jak ke sladkovodní tak i slané vodě. Skřípiny vyhledávají stojaté či pomalu tekoucí vody bez vysokých vln. Místa s nejvyšší koncentrací jsou typicky mokřady, vlhké půdy a zátopové oblasti. Odolnost skřípiny demonstruje i fakt, že je jí možné najít i ve výšce 4000 m n. m. Kořeny rostliny se konzumují proti horečkám a průjmům, mladé rostliny se dávají zkrmovat dobytku, vzrostlé rostliny se

dají použít i jako materiál pro stavbu člunu a díky kořenovému vlášení chrání proti erozi půdy (Jírová, 2007).

4. Experimentální část

4.1 Metodika

V tomto pokusu byla použita půda z Mokrska a odebrané rostliny z Kaňku, Malína, Mokrska a Roudného. Vzorčky rostlin ostřice časné (*Carex praecox L.*), ostřice měchýřkaté (*Carex vesicaria L.*) a skřípiny lesní (*Scirpus sylvaticus L.*) byly pravidelně odebírány během vegetačního období. Rostliny byly rozděleny na nadzemní biomasu a kořeny, kořeny byly také rozděleny na dvě části. Jedna polovina vzorku byla vyprána demineralizovanou vodou, druhá polovina zředěnou kyselinou šťavelovou pro odstranění železitého plaku. Půdní vzorky pro stanovení celkového a mobilního obsahu prvků byly vysušeny na vzduchu při 20 °C, rozdrceny v hmoždíři a prosety na plastovém sítu o velikosti 2 mm. Rostlinné vzorky byly vysušeny za teploty 60 °C do konstantní hmotnosti a potom zhomogenizovány rozemletím v mixéru na jemné částičky.

Pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS) byl stanoven obsah As. Pro konkrétní sloučeniny As bylo použito vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) a jako detektoru bylo využito technologii hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS).

4.2 Nádobový pokus

Pokus byl založen 26.4.2013 v pokusné hale katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin v areálu ČZU v Praze, kde byly rostliny pěstovány v nádobovém experimentu. Rostliny byly zasazeny do 5 kg homogenizovaných kontaminované zeminy z Mokrska v nádobách o objemu 6 dm³. Součástí pěstování bylo i jednorázové hnojení v podobě:

- 0,50 N (g / nádoba)- 1,4286 g NH₄NO₃ v 10 ml
- 0,16 P (g / nádoba)- 0,892 g K₂HPO₄ v 10 ml
- 0,40 K (g / nádoba)- 0,892 g K₂HPO₄ v 10 ml

První odběr proběhl 7.6.2013 a další 3 odběry proběhly v rozmezí dvou až tří týdnů. Poslední odběr proběhl na konci vegetačního cyklu 30.8.2013. Během pokusu byly rostliny zalévány demineralizovanou vodou. Ne vždy se však podařilo odebrat všechny části rostliny a to z důvodu slabého nárůstu požadovaných částí rostlin nebo absenci daných částí z důvodu vegetační fáze.

Tab.1. Schéma pokusu založeného v hale katedře agroenvironmentální chemie a výživy rostlin v areálu ČZU v Praze.

Schéma pokusu založeného 26.4.2013				
Číslo nádoby	Plodina	Lokalita odběru	Půda	Hnojení
1,2,3	skřípina lesní (<i>Scirpus sylvaticus</i> L.)	Roudný	Mokrsko	NH ₄ NO ₃ ,K ₂ HPO ₄ ,
4,5,6	ostřice měchýřkatá (<i>Carex vesicaria</i> L.)	Mokrsko	Mokrsko	NH ₄ NO ₃ ,K ₂ HPO ₄ ,
7,8,9	ostřice časná (<i>Carex praecox</i> L.)	Kaňk	Mokrsko	NH ₄ NO ₃ ,K ₂ HPO ₄ ,
10,11,10	ostřice měchýřkatá (<i>Carex vesicaria</i> L.)	Malín	Mokrsko	NH ₄ NO ₃ ,K ₂ HPO ₄ ,

4.3 Charakteristika lokalit odběru

4.3.1 Kaňk a Malín

Kaňk i Malín se nalézají na katastrálním území Kutné hory, které se nalézá ve Středočeském kraji. Toto území se rozprostírá na území 5 x 10 km v jihovýchodní části kraje. Staré doly i haldy leží na katastrálním území obcí Sedlec, Kaňk, Malín, Liberec, Grunta, Přitoky, Malešov, Křesetice, Poličany a Bylany. Na morfologii území jsou patrné antropogenní pozůstatky důlní i hutní činnosti. Zachovány jsou v lokalitách říček, potoků a lesních údolích Vrchlic a okolních kopců (Malec a Pauliš, 1997).

Spraše, hnědozemě a sprašové hlíny jsou zde nejrozšířenějšími půdními typy. V rámci zemědělského využití jsou zde nejkvalitněji zastoupeny půdy na území Malína a to v podobě černozemí. Na území Kaňku se mezi vápnitými a pískovcovými pásy nalézá pararendzina. V celkovém počtu se na tomto území nalézají převážně půdy s vysokou produkční schopností, i přes antropogenní znečištění obsahy těžkých kovů (Anonym, 1998).



Obr.2.: Mapa zájmového území (upraveno dle mapového serveru www.mapy.cz)

Kvalita půd v tomto katastrálním území je přímo ovlivněna důlní činností. Výskyt tohoto antropogenního zatížení je podél rudních žil. Vzniklé haldy a výsypky byly postupem času díky obdělávání zúrodněny. Půdy jsou charakteristické svým množstvím hrubých materiálů a vysokým podílem písčitých složek. Z tohoto důvodu půdy zde jsou mělké, lehké a náchylné k vysycháním (Územní plán města Kutné Hory, 2001).

Katastrální území Kaňk a Malín mají nadmořskou výšku 250 až 353 m. n. m. a jsou zařazeny mezi mírně vlhké a teplé oblasti. Průměrné roční teploty se zde pohybují mezi 8 a 9 °C a průměrné úhrny srážek mezi 550 až 650 mm (Anonym, 1998).

Oblast Kutné Hory lze regionálně rozdělit na mezofyta a termofyta.

Do termofyta spadají oblasti severní a východní oblasti a to díky teplejšímu klimatu. Patří zde Polabské nížiny, Střední Polabí a Poděbradské Polabí. Květena je zde zastoupena v podobě termofytů a mezofytů s planárními až kolinnými vegetačními stupni.

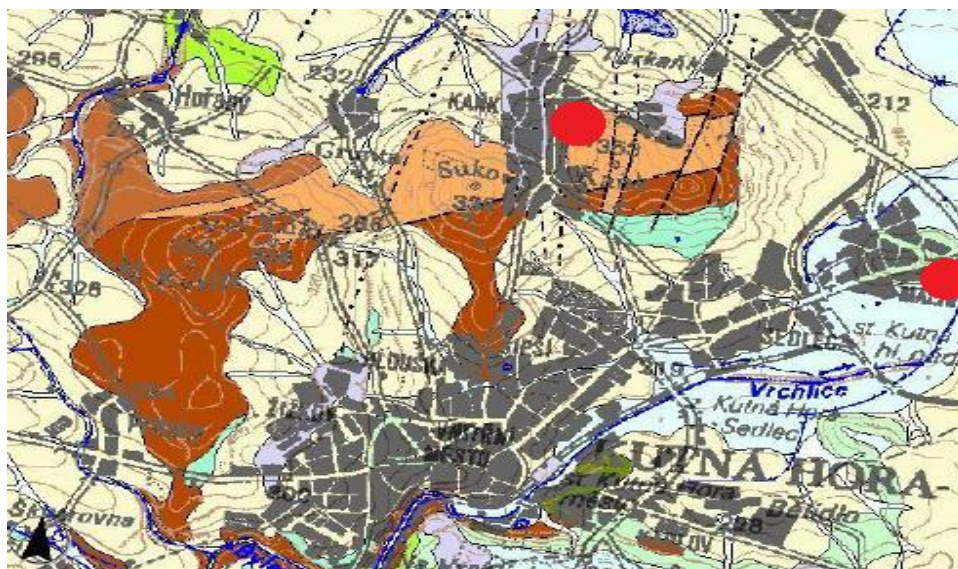
Do mezofyta spadá západ a jih území. Patří zde obvody Českomoravské mezofytikum a Kutnohorská pahorkatina. Charakter druhů květeny je zde převážně mezofytní. Směrem na severozápadní oblast se podíl termofytů zvyšuje, pronikají zde z oblastí výslunných údolí jako jsou Vrchlice či Bylanka. Převažují zde druhy ve vazbě na reliéf, v suprakolinnými až kolinnými vegetačními stupni.

Na většině území převládají dřeviny mezi prvním a třetím vegetačním stupněm. Jsou to stupně dubové, bukodubové a dubobukové. První stupeň je v nejnižší položené oblasti na území Malína a směrem na jih v exponovaných svazích Kaňku a v údolí Vrchlic či Bylanky. Z rekonstrukce původní vegetace zde vyšly společenstva dubohabrových hájů na území Vrchlice luhy. V dnešní době se v okolí přírodní společenstva nenacházejí a převažuje zde intenzivní zemědělská výroba. Poslední dochované přírodní prvky zůstaly pouze v údolí Vrchlice a Bylanky, i když transformovány (Zlatník, 1963).

Ve východní a severovýchodní části dané lokality jsou sedimentární pokryvy krystalických hornin a to v hloubce 10 až 30 m. Jsou zde křídové sedimenty v zastoupení vápnatých pískovců a organodentritickými písčitymi vápenci, v menší míře křemitými, jílovitými či glaukonickými pískovci cenomanu (Pauliš, 1998).

Křídové slepence s balvany hornin krystalinika, lumachelovými vápenci složenými z fosilních druhů příbřežní fauny se vyskytují na svazích Kaňku, Kuklíku a Sukova. Vrstvy cenomatické opuky jsou zde nejmladší. V okolí Kutné Hory se vyskytují turonské sedimenty v podobě vápnatých jílu, slínovců a písčitých slínovců. Mocnost těchto sedimentů je 25 m až 30 m. Krystalinické podloží je značně nerovné. V jihovýchodních a východních oblastech se vyskytují terciární terasové štěrky a písky o mocnosti 8 m (Záruba a Hromada, 1950).

Zastoupení půdy je zde, dle ekologické jednotky bonity (BPEJ), převážně kambizemě modální, eubazické až mezobazické slabě oglejené, ruly, svory, fylity, střední až těžké žuly bez skeletu až středně skeletovité a převažující dobré vláhové poměry (Anonym, 1998).



Obr.3.: Geologická mapa okolí Kutné Hory (upraveno dle serveru ČGS-GeoInfo)

Sjednocená legenda GeoČR 50

kenozoikum

kvartér

holocén

- 1** navážka, haldy, výsypka, odval (antropogenní) (složení proměnlivé)
- 6** nivní sediment (fluviální nečlenené + sedimenty vodních nádrží)
- 7** smíšený sediment (deluviofluviální)
- 12** písčito-hlinitý až hlinito-písčitý sediment (deluviální) (složení pestré)

pleistocén

- 16** sraša a sprašová hlína (eolická) (složení křemen + příměsi + CaCO₃)
- 24** písek, štěrky (fluviální) (složení pestré)
- 26** písek, štěrky (fluviální) (složení pestré)
- 25** písek, štěrky (fluviální) (složení pestré)

mezozoikum

křída

křída svrchní

- 307** písčité slínovce až jílovce spongilitické, místy silicifikované (opuky) (marinní)
- 310** vápence biotritické (marinní)
- 315** písčivce křemenné, jílovité, glaukonitické (marinní) (složení křemenný, vápenný, jí, glaukonit)
- 316** vápence biotritické (marinní)

paleozoikum až proterozoikum

- 1153** serpentinit
- 1189** migmatit (složení biotit muskovit, muskovit biotit, +- granát, dumortierit)
- 1193** pararula (složení biotit, dvojslídný, +- granát, staurolit)
- 1194** pararula až migmatit (složení dvojslídný)

Kutnohorská lokalita představuje typomorfní oblast mladocariského kyzově – polymetalického žilného zrudnění (Bernard a Pouba, 1986).

Délky jednotlivých rudných žil jsou od 100 m do 3 km. Mocnost těchto žil dosahuje od několika centimetrů ale u některých významných žil až 1 m. Tyto žíly se dělí na kyzová a stříbrná. Pásma kyzová nejsou tolik bohaté na stříbro, nicméně jsou mohutnější s větší zásobou rud. Nositeli Ag jsou zde nerosty s As, Fe, Cu, Zn a Pb. Stříbrná pásma jsou rozsáhlejší s nižším zastoupením Zn, Pb a Cu (Malec a Pauliš, 1997)

Obsahy As v půdách této lokality se pohybují mezi 101 až 152 mg.kg⁻¹. Tyto hodnoty převyšují povolenou normu 30 mg.kg⁻¹ a to několikanásobně. Koncentrace prvků byly měřeny na několika stanovištích a na některých plochách byly překročeny koncentrace Cd, Zn a Pb. Koncentrace Cu a Ni nepřekročily přípustné koncentrace (Pacáková, 2011).

4.3.2 Mokrsko

Mokrsko se nachází ve středních Čechách v nadmořské výšce 400 až 488 m. n. m. Roční srážky jsou zde 500 až 550 mm a průměrná teplota 7,8°C. Nachází se zde mezotermální ložisko zlata v podobě vrstevnatých žilnatých komplexů složených z křemičitých žil o mocnosti od 100 do 300 m. Tato ložiska jsou doprovázena granodiority amfibolického typu z období Variské orogeneze a rozšiřují se až do protozoického sedimentárního komplexu, kde jsou metamorfovány do zelených břidlic. Mineralizace není ovlivněna hydrotermálním procesem, proto se zde nevyskytují sekundární minerály. Jsou zde často přítomny křemeny a kalcity, v menší míře chlority, biotity a amfiboly. Nejčastěji jsou zde v rudě zastoupeny arsenopyrity v podobě sulfidů. Tato lokalita není příliš zatížená těžbou (Filippi, 2007).

Na Mokrsku jsou jílovitopísčité půdy nivního typu. Dochází zde k vysokému stupni podmáčení a nejsou zde výjimkou ani gleje či rašeliniště. Hlinitopísčité půdy jsou zde zastoupeny ve svazích a návršních planinách, v těchto místech se také může setkat s lokálním oglejením.



Obr.4.: Satelitní mapa Mokrska (mapový server www.mapy.cz)

V lokalitě jsou kyselé kambizemě na kambrických sedimentech jako jsou břidlice, prachovce či slepence. Lesní půdy jsou zde mělké a hnědé, na sedimentárních horninách vznikly humusové podzoly. Glejové podzoly s speudoglejy jsou přítomny ve vyšších polohách. V okolí převažují hnědé půdy, rendziny s oglejenými illimerizovanými formami na žulovém a rulovém středočeském plutonu (Fillipi et. al., 2004).

Na Mokrsku jsou vstupy As do půd a sedimentů z antropogenních zdrojů těžby rudy. Kontaminace As zemědělsky využívaných půd se koncentrace na 112 ha pohybuje okolo 200 mg.kg⁻¹, na 30 ha více jak 500 mg.kg⁻¹ a na 13 ha dokonce více než 1000 mg.kg⁻¹. Nejvyšší naměřené hodnoty koncentrace As se pohybují od 1500 do 2400 mg.kg⁻¹. Lokace těchto naměřených hodnot spojuje morfologicky zešíkmený profil. Nejnižší naměřené hodnoty koncentrace As se pohybují od 330 do 700 mg.kg⁻¹. Na ornících byly zjištěny nejvyšší koncentrace v loubce 0,2 až 0,7 m. Alarmující hodnoty nad 26 000 mg.kg⁻¹ byly zaznamenány u zvětralých granodioritů a to z důvodů výskytů primárních minerálů As jako jsou arsenopyrity nebo výskytem sekundárních arseničnanů (Fillipi et. al., 2004).

Nízké hodnoty byly zaznamenány u oxidů BaO, MnO, P₂O₅ a TiO₂. Tento fakt je vysvětlován změnou minerálů akcesorického typu v podloží. Je zde také větší množství dalších oxidů jako MgO, SiO₂, Na₂O, K₂O, CaO a Al₂O₃. V případě klasifikace jsou lokální půdy označovány jako slabě vápnité. Mírně kyselé půdy vyskytující se na granodiotitech

s nízkým pH mohou být vysoce kyselé v přítomnosti vulkanických sedimentů. V přítomnosti právě těchto sedimentů bylo nalezeno nejvyšší množství Fe_{tot} . Půda je zde hlinitojílovitá a obsah As je zde naměřen $839 \pm 112 \text{ mg.kg}^{-1}$. Obsahy ostatních prvků jsou této půdě v normě. Díky této skutečnosti byla tato půda zvolena pro experiment. (Fillipi et. al., 2007, Száková et al. 2010).

4.3.3 Roudný

Lokalita Roudný se nalézá na 17 km jihozápadně od města Vlašimi na hraničním území Středočeské pahorkatiny a Českomoravské vrchoviny v nadmořské výšce 400 až 500 m.n.m. s průměrnou teplotou $7 \text{ }^\circ\text{C}$. Zájmová lokalita se nachází 503 m. n. m. v povodí Blanice. Průměrný úhrn srážek je zde 700 mm. Oblast se rozkládá na molsanubiku a středočeském plutonu. Jsou zde ve vysoké míře zastoupeny vyvěřeliny granodioritového a dioritového typu (Nešetřil, 2002).

Na daném území se ve východní části nalézají především krystalické břidlice tvořené silimaniticko - biotickými pararulami se složkami vápenců, kvarcitů a elránu. Jsou zde zastoupeny i křemeny, biotity a živce. V menší míře jsou zde i silimaniticko - biotické, silimaniticko - muskovité pararuly, migmatity, silimanity, granáty, muskovity, draselné živce, apatity i zirkony. V ostatních částech lokality se hojně vyskytují kvarcity, skarty, amfiboly vápence a grafitové ruly (Němec 1977).



Obr.5.: Satelitní mapa Roudný (mapový server www.mapy.cz)

V této lokalitě se těžba zlata datuje už za doby Keltů, nejčastěji na řece Blanici a v jejím přítocích. Zlato se zde rýžovalo v okolí Roudného a v době středověku se těžba přesunula na primární ložisko. K dnešnímu dni jsou zásoby ryzího zlata odhadovány na 25 až 30 tun. Nezanedbatelné jsou zde i zásoby stříbra a to okolo 37 až 45 t, nicméně z těchto zásob bylo vytěženo jen malé množství. O ložiska zlata zde projevil zájem kanadská firma se záměrem znovu vylouhování již jednou louhovaným pískem. V současnosti se ložisko nevyužívá a prostory jsou zatopeny

4.4 Celkové obsahy As

Vzorky ostřice časně (*Carex praecox L.*), ostřice měchýřkaté (*Carex vesicaria L.*) a skřípiny lesní (*Scirpus sylvaticus L.*) byly vysušeny při 60 °C a namlety v mixeru na jemný prach, rozloženy metodou mokrého rozkladu za zvýšeného tlaku s fokusovaným mikrovlnným ohřevem. V křemenných nádobách o objemu 35 ml bylo naváženo 0,1 g vzorku. Následně bylo přidáno 5 ml kyseliny dusičné ANALPURE (HNO₃) od firmy Analytika s.r.o. V tepelném rozkladu dosáhly hodnoty 202 °C s tlakem 17 bar. Rozklad trval 8 minut při výkonu 300 W. Následovalo kvantitativní převedení do plastových zkumavek a doplněno deionizovanou vodou na objem 50 ml. Obsah As byl stanoven pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS), přístrojem Agilent 7700x (High Energy Helium) vyrobeným firmou Agilent Technologies Inc., USA (Obrázek 6).



Obr.6.: ICPMS 7700x (www.hpst.cz)

4.5 Stanovení sloučenin As

Pro stanovení sloučenin arsenu byla zapotřebí extrakce. Navážilo se 0,1 g vzorku do zkumavek z polypropylenu a řádně zašroubovalo uzávěrem o objemu 15ml. Následně bylo ke vzorkům přidáno 2,5 ml 0,02 M roztoku $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (dihydrogenfosforečnan amonný). Dále proběhlo třepání, po 14 hodinách byly vzorky podrobeny centrifugací při 3000 otáčkách (Boeco C28A, Německo) a zfiltrovány přes nitrato-celulosový filtr (Roth, CME) při velikosti porů 0,22 μm s průměrem 0,25 mm.

Proces měření probíhal za pomoci vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC, Agilent 1260, viz výše obrázek 7) a jako detektor bylo využito hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS). Jako mobilní fáze zde posloužil 2 mM NaH_2PO_4 (dihydrogenfosforečnan sodný) s 0,2 mM EDTA–2Na (disodné soli ethylendiamintetraoctové kyseliny). Vše probíhalo při neutrálním pH 6. Pro následnou speciaci byla použita kolona firmy Agilent Technologies Inc. (USA) s průtokem 1 ml/min při délce 4,6 mm x 150 m. Hydrofilní polymethacrylátová pryskyřice byla použita jako náplň.



Obr.7.: HPLC 1260 Infinity (www.agilent.com)

5. Výsledky a diskuze

5.1 Celkové obsahy As

Celkový obsah As byl stanoven u listů, květů a kořenů ostřice časné (*Carex praecox* L.), ostřice měchýřkaté (*Carex vesicaria* L.) a skřípiny lesní (*Scirpus sylvaticus* L.). Dle směrnice 2002/32/ES o nežádoucích látkách v krmivech, která uvádí maximální přípustnou koncentraci As 2 mg.kg⁻¹ v biomase, téměř všechny naměřené hodnoty nadzemní biomasy přesahují dané maximum nebo jsou na hraniční koncentraci.

U listů ostřice časné (Kaňk) ve čtvrtém odběru přesáhla koncentrace As tento limit až šestinásobně (12,2 mg.kg⁻¹)(tab.2). Tato koncentrace by již mohla mít vliv na živočichy, kteří by tuto rostlinu spásli. Nejnižší koncentrace As byla naměřena u listů ostřice měchýřkaté (Malín) (0,936 mg.kg⁻¹) v prvním odběru (tab.2). Nejnižší koncentrace byly naměřeny právě v rostlinách z Malína, zatímco nejvyšší koncentrace byly zaznamenány u rostlin z Kaňku. Ostřice měchýřkatá všeobecně vykazovala, s porovnáním s ostatními rostlinami, nejnižší kumulace As v listech a to pravděpodobně z důvodů inhibice růstu nadzemní biomasy vzhledem vysoké koncentraci As v půdě. Rostliny z Roudného vykazovaly překročení limitu 1 až 3 násobně.. Průměrně rostliny byly schopny v listech akumulovat As ve čtyřech odběrech 2,55 mg.kg⁻¹ (7.6), 4,65 mg.kg⁻¹ (1.7), 5,46 mg.kg⁻¹ (19.7) 7,19 mg.kg⁻¹ (30.8).

Celková koncentrace As ve květech rostlin nedosáhla takových koncentrací jako u listů. Nejnižší koncentrace byly naměřeny u prvního odběru skřípiny lesní (Roudný) (0,43 mg.kg⁻¹) (tab.3). Nejvyšší koncentrace byla naměřena ve třetím odběru rostliny ostřice z Kaňku, limit byl zde překročen dvojnásobně (4,43 mg.kg⁻¹) (tab.3). Zvýšenou koncentraci As ve květech měla i rostlina ostřice měchýřkatá (Mokrsko) v prvním odběru (3,176 mg.kg⁻¹). Rozdílnost vegetačních cyklů daných rostlin způsobila absenci některých dat o koncentracích As ve květech. Ostřice měchýřkatá z Malína nedosáhla ve svém vegetačním cyklu květenství. Pravděpodobně je to důsledek vysoké koncentrace As. Díky těmto skutečnostem nejsou zde zahrnuta data o koncentracích. Průměrně rostliny byly schopny ve květech akumulovat As ve třech odběrech 1,5 mg.kg⁻¹ (7.6), 1,81 mg.kg⁻¹ (1.7), 4,43 mg.kg⁻¹ (19.7).

V podzemní biomase byl u některých rostlin tento limit překročen až stonásobně (tab.4). Nejvyšší koncentrace As byly naměřeny v kořenech ostřice časné (Kaňk) mytých vodou (255,48 mg.kg⁻¹). Na druhou stranu po podstoupení mytí v kys.šťavelové, koncentrace As klesla na jednu z nejnižších naměřených hodnot (115 mg.kg⁻¹) a odpovídá průměrným

hodnotám v rámci měření. K podobným výsledkům akumulace As podzemní biomasou došli i Száková a kol. (2007b) u kapradiny *Pityrogramma calomelanos* (88 – 300 mg.kg⁻¹), nicméně naše hodnoty akumulace As nadzemní biomasy je zcela zanedbatelná s porovnáním s touto kapradinou (8400 mg.kg⁻¹ sušiny).

Je tedy zřejmé, že v případě ostřice časná z Kaňku, arsen ulpěl ve slabé vrstvičce na povrchu kořenového vlášení a postupně s postupujícím vegetačním cyklem se transformoval a transportoval do tkání rostliny. Odpovídají tomu koncentrace listů i květů v tabulkách 2 a 3. Skřípina lesní (Roudný) i ostřice měchýřkatá (Mokrsko) mají srovnatelné hodnoty koncentrací As v kořenech i mimo ně. Dá se říci, že arsen akumulovaly rovnoměrně do své podzemní biomasy. V případě ostřice měchýřkaté (Malín) jsou naměřené hodnoty opačné od ostřice časná (tab.4). Kořeny zde při mytí ve vodě vykazovaly hodnoty srovnatelné s ostřicí měchýřkatou (Mokrsko) (136 mg.kg⁻¹), nicméně hodnoty po mytí v kys.šťavelové ukázaly, že ostřice měchýřkatá (Malín) dokázala do své podzemní biomasy akumulovat nejvíce As (169 mg.kg⁻¹). Tato vysoká koncentrace inhibovala růst nadzemní biomasy a zabránila tvorbě květenství. Takto akumulovaný As nebyl transportován ve vysoké míře do nadzemní biomasy. Ke stejnému závěru došli Tlustoš et al., (2007) a Adriano (2001).

Tab.2: Celkový obsah As v listech v jednotlivých odběrech

Celkový obsah As v listech v jednotlivých odběrech za jednotlivé druhy (mg/kg)						průměr druhu (celkem)	ozpytl druhu)
rostlina	lokality odběru	7.6.2013	1.7.2013	19.7.2013	30.8.2013		
skřípina lesní	Roundný	4,96±2,64	5,90±1,69	4,87±1,34	7,47±1,52	5,80±2,14	4,27
ostřice měchýřkatá	Mokrsko	1,34±0,44	3,2±0,216	5,43±1,04	5,63±0,274	3,9±1,85	3,34
ostřice časná	Kaňk	2,98±0,932	4,49±0,104	6,88±2,86	12,2±7,82	6,64±5,46	23
ostřice měchýřkatá	Malín	0,936±0,072	4,99±3,93	4,64±1,51	3,43±0,152	3,5±2,64	5,08
průměr.odchylka(celého odběru a mezi druhy)	x	2,13	2,35	2,02	5,13	1,30	
průměr(celého odběru a mezi druhy)	x	2,55	4,65	5,46	7,19	3,30	
ozpytl(celého odběru a mezi druhy)	x	4,52	5,54	4,09	26,3	1,7	

Tab.3: Celkový obsah As ve květech

Celkový obsah As ve květech v jednotlivých odběrech za jednotlivé druhy (mg/kg)						
rostlina	lokalita odběru	7.6.2013	1.7.2013	19.7.2013	průměr druhu	rozptyl druhu
skřípina lesní	Roundný	0,425	1,5	a	0,961±0,536	0,287
ostřice měchýřkatá	Mokrsko	3,18	0,569	a	1,87±1,3	1,7
ostřice časná	Kaňk	1,3±0,048	2,59±0,071	4,43±0,373	2,77±0,164	1,93
směr.odchylka(celého odběru a mezi druhy)	x	0,905	0,845	0,373	0,668	
průměr(celého odběru a mezi druhy)	x	1,5	1,81	4,43	1,87	
rozptyl(celého odběru a mezi druhy)	x	0,819	0,713	0,139	1,30	

a... obsah byl pod mezí detekce

Tab.4: Celkový obsah As v kořenech mytých v H₂O a kys.šťavelové

Celkový obsah As v kořenech mytých v H ₂ O a kys.šťavelové za JEDNOTLIVÉ DRUHY (mg/kg)			
rostlina	lokalita odběru	H ₂ O	kys.šťavelové
skřípina lesní	Roudný	107±2,54	113±13,8
ostřice měchýřkatá	Mokrsko	147±12,4	139±8,2
ostřice časná	Kaňk	255,±60,6	115±43,1
ostřice měchýřkatá	Malín	136±6,01	169 ±40,2
rozptyl odběrů mezi druhy	x	3162	519,7
směr.odchylka mezi druhy	x	56,2	22,8

V tomto experimentu jsme zjistili, že nejvíce As akumulovaly rostliny svými kořeny a to mnohonásobně více než svými květy a listy. Výsledky akumulace listů a květů jsou srovnatelné s výsledky, které zjistili Geiszinger et al. (2002). Tento kolektiv zkoumal různé druhy rostlin nad rudnými žilami. V jejich experimentu hodnoty naměřeného As ve květech a listech jitrocele (4,3 mg.kg⁻¹ u listů a 5,93 mg.kg⁻¹ u květů) odpovídají námi naměřeným hodnotám u skřípiny lesní (Roudný) (4,5 – 7,5 mg.kg⁻¹ u listů), ostřice měchýřkaté (Mokrsko) (1,3 – 5,63 mg.kg⁻¹ u listů). U ostřice časné (Kaňk) jsme hodnoty u květů dostali srovnatelné (4,43 mg.kg⁻¹), ale naše výsledky u listů byly až dvojnásobně vyšší (12,21 mg.kg⁻¹). Naše výsledné hodnoty akumulace As v listech této rostliny odpovídá naměřeným hodnotám Pacákové (2011) u akumulace As listy u kostivalu lékařského (*Symphytum officinale L.*) odebraného na Kaňku (12,7 mg.kg⁻¹).

Fytotoxický účinek, jak bylo uvedeno výše, může nastat již při 3 až 10 mg.kg⁻¹ (Tlustoš et. al., 2002). V tomto experimentu téměř všechny výsledky u listů dosahují hraničních, ale spíše nadlimitních naměřených hodnot. U všech rostlin byly pozorovány nekrózy špiček, zakrnělé formy květenství a malé vzrůsty. Kořeny vykazovaly plazmolýzový efekt, byly oteklé, tmavě hnědé a na dotek tvrdé.

5.2 Speciace sloučenin As

Výši toxického účinku As na okolí je dán jeho zastoupenými formami, které se v toxicitě liší. V našem případě byly stanoveny arsenitan As (III), arseničnan As (V), kyselina metylarseničná (MA), kyselina dimethylarseničná (DMA), arsenobetain (AB), arsenocholin (AC), tetramethylarsoniový ion (TETRA) a oxid trimethylarseničný (TMAO). Obsahy TETRA a TMAO ale byly pod mezí detekce stanovení. Výsledky shrnují tabulky 5,7,8,9,10)

Z tabulky č.5 a grafu č.1 je patrné, že nejvíce As (III) akumulovala skřípina lesní (Roudný) (398 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkatá (Malín) (97,7 mg.kg⁻¹). Podobného obsahu As (III) jako u skřípiny lesní (Roudný), bylo dosaženo i u ostřice měchýřkaté (Mokrsko) (335 mg.kg⁻¹). Ostřice časná (Kaňk) dosáhla 131,9 mg.kg⁻¹ obsahu As (III).

Obsah As (V) nejvíce obsahovaly kořeny rostliny ostřice časné (Kaňk) (82,5 mg.kg⁻¹) a nejméně kořeny ostřice měchýřkaté (Malín) (19,5 mg.kg⁻¹). Hodnoty skřípiny lesní (Roudný) (36,7 mg.kg⁻¹) a ostřice měchýřkaté (Mokrsko) (48,4 mg.kg⁻¹) dosahují průměrných hodnot v rámci měření.

Obsah DMA v kořenech rostlin mytých ve vodní lázni byl největší u akumulace skřípiny lesní (Roudný) (14,6 mg.kg⁻¹) a nejméně u ostřice časné (Kaňk) (2,5 mg.kg⁻¹).

V grafu č.1 procentuální obsah forem As u skřípiny lesní (Roudný) je 87 % As (III), 10 % As (V), 3 % DMA. U ostřice měchýřkaté (Mokrsko) 83 % As (III), 15 % As (V), 2% DMA. U ostřice časné (Kaňk) 61 % As (III), 38 % As (V), 1 % DMA. U ostřice měchýřkaté (Malín) 79 % As (III), 16 % As (V), 5% DMA. Hodnoty AB a AC u kořenů mytých ve vodní lázni byly pod mezí detekce, nicméně jsou zahrnuty ve statistických hodnotách. Kořeny myté ve vodní lázni vykazují $As^{III} > As^V > DMA$. Ke stejnému výsledku podzemní biomasy došli i Kuehnelt et al., (2000)

Tab.5: Celkový obsah forem As v kořenech rostlin mytých v H₂O

Formy As v kořenech rostlin mytých v H ₂ O (mg/kg)				
rostlina	lokalita odběru	AsIII	AsV	DMA
skřípina lesní	Roudný	398±147	36,7±15,5	14,6±6,07
ostřice měchýřkatá	Mokrsko	335±179	48,4±11,3	8,9±4,47
ostřice časná	Kaňk	131±38,3	82,5±23,6	2,5±0,718
ostřice měchýřkatá	Malín	97,71±44,8	19,5±6,48	6,23±0,671
průměr mezi druhy	x	240±129	46,779±23,1	8,07±4,42
rozptyl odběrů mezi druhy	x	16525	532	19,6

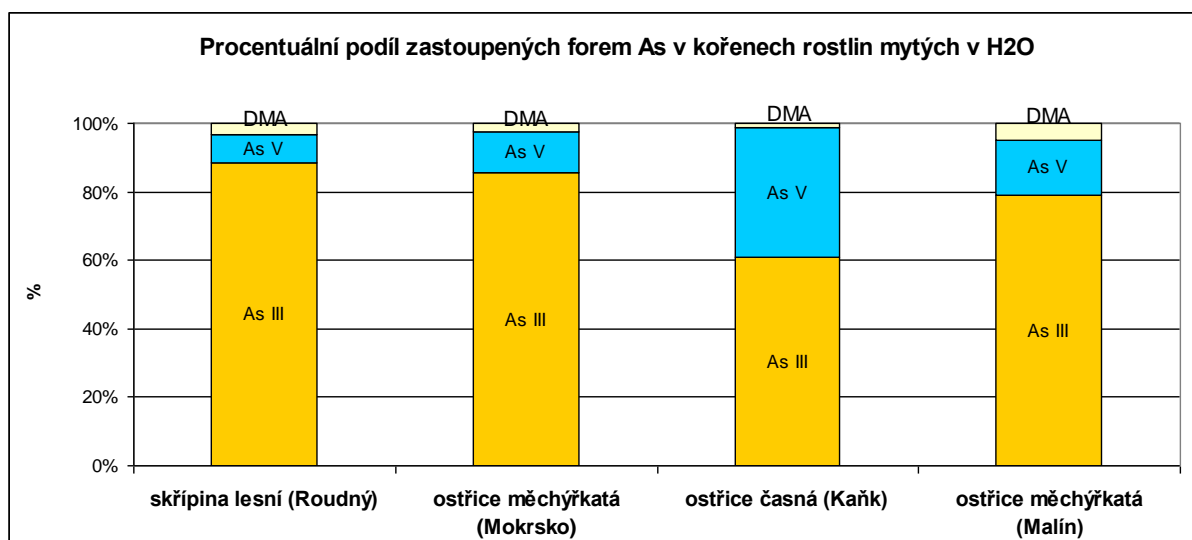
Z Tabulky č.6 a grafu č.2 u kořenů mytých v kys.šřavelové jsou nejvyšší hodnoty As (III) rovněž u skřípiny lesní (Roudný) (69,6 mg.kg⁻¹) a nejmenší rovněž u ostřice měchýřkaté (Malín) (17,37 mg.kg⁻¹). Nejvyšší hodnoty As (V) obsahovaly kořeny rostliny ostřice měchýřkatá (Mokrsko) (160,995 mg.kg⁻¹) a nejméně u ostřice měchýřkaté (Malín) (88,7 mg.kg⁻¹). Obsah DMA v kořenech rostlin mytých ve vodní lázni byl největší u akumulace skřípiny lesní (Roudný) (2,67 mg.kg⁻¹) a nejmenší u ostřice měchýřkaté (Malín) (0,453 mg.kg⁻¹).

Jediné výsledky AB a AC v mezích detekce byly u kořenů ostřice měchýřkaté (Malín). Hodnoty AB byly u této rostliny 0,003 mg.kg⁻¹ a hodnoty AC byly 0,065 mg.kg⁻¹. Procentuální obsah forem As z grafu č.2 je u skřípiny lesní (Roudný) 35 % As (III), 64 % As (V), pod 1 % DMA. U ostřice měchýřkaté (Mokrsko) 25 % As (III), 74 % As (V), pod 1 % DMA. U ostřice časné (Kaňk) 32 % As (III), 68 % As (V), pod 1 % DMA. U ostřice měchýřkaté (Malín) 16 % As (III), 83 % As (V), pod 1 % DMA, AB a AC. Kořeny myté v kys.šřavelové vykazují $As^V > As^{III} > DMA > AC > AB$. K podobným výsledkům došli i Száková et al., (2007b) u fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris* L.) a Pacáková et al. (2011).

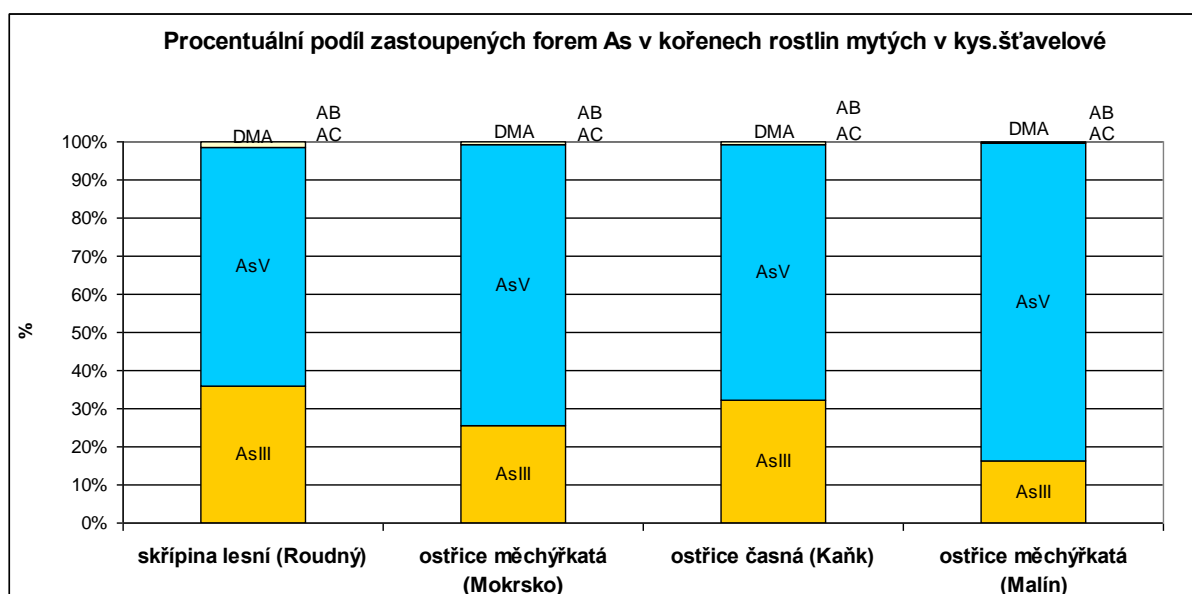
Tab.6: Celkový obsah forem As v kořenech rostlin mytých v kys.šřavelové

Formy As v kořenech rostlin mytých v kys.šřavelové (mg/kg)						
rostlina	lokality odběru	AsIII	AsV	DMA	AC	AB
skřipina lesní	Roudný	69,6±9,28	121±45,1	2,67±0,449	a	a
ostřice měchýřkatá	Mokrsko	55,6±13,1	161±13,5	1,78±0,385	a	a
ostřice časná	Kaňk	51,9±5,15	108±7,45	1,31±0,024	a	a
ostřice měchýřkatá	Malín	17,4±6,69	88,7±20,9	0,453±0,138	0,065	0,003
průměr mezi druhy	x	48,6±19,2	119,563±26,5	1,53±0,801	0,016±0,03	0,001±0,001
rozptyl odběrů mezi druhy	x	369	703	0,641	0,001	0

Graf.1: Podíl jednotlivých forem As v kořenech rostlin mytých v H₂O



Graf.2: Podíl jednotlivých forem As v kořenech rostlin mytých v kys.šřavelové



Tab.7: Celkový obsah forem As v listech rostlin v jednotlivých odběrech

Celkový obsah forem As v listech rostlin v jednotlivých odběrech (mg/kg)													
rostlina	7.6				1.7				19.7		30.8		
	AsIII	AsV	AC	AB	AsIII	AsV	AC	AB	AsIII	AsV	AsIII	AsV	DMA
skřípina lesní (Roudný)	18±3,94	0,348±0,04	a	a	128±27,2	0,554±0,096	a	a	123±30,3	0,49±0,128	139±28,7	0,494±0,181	0,23
ostřice měchýřkatá (Mokrsko)	15,12±5,96	0,623±0,338	0,08	0,016	63,3±19,9	0,478±0,111	a	a	102±18,1	0,324±0,077	129±17,8	0,327±0,08	a
ostřice časná (Kaňk)	17,6±2,35	0,444±0,22	0,06	0,564	51,1±8	0,153±0,462	0,314	0,528	110±10,4	1,77±0,346	125±39,5	3,03±1,17	a
ostřice měchýřkatá (Malín)	13±3,96	0,115±0,02	a	a	75,6±38,3	0,174±0,371	a	a	88,4±38,5	0,245±0,346	145±91	0,299±0,153	a
průměr druhů za odběr	15,9±2,02	0,382±0,183	0,035±0,036	0,145±0,242	79,6±29,5	0,59±0,355	0,08±0,136	0,132±0,229	106±12,6	0,706±0,618	136±9,45	1,04±1,15	0,058±0,1
rozptyl druhů za odběr	4,07	0,034	0,001	0,059	869	0,126	0,018	0,052	157,7	0,382	89,2	1,33	0,001

Tab.8: Celkový obsah forem As v listech rostlin za celé vegetační období

Celkový obsah forem As v listech rostlin za celé vegetační období (mg/kg)					
rostlina	AsIII	AsV	DMA	AC	AB
skřípina lesní (Roudný)	102±54,8	0,472±0,144	0,23	a	a
ostřice měchýřkatá (Mokrsko)	77,3±45,9	0,438±0,224	a	0,08	0,016
ostřice časná (Kaňk)	75,9±48,3	1,6±1,16	a	0,187±0,127	0,546±0,018
ostřice měchýřkatá (Malín)	81,6±71,9	0,208±0,114	a	a	a
průměr všech druhů	84,2±10,5	0,679±0,541	0,058±0,1	0,067±0,077	0,141±0,234
rozptyl druhů	110	0,292	0,001	0,006	0,055

Tab.9: Celkový obsah forem As ve květech v jednotlivých odběrech

Celkový obsah forem As ve květech rostlin v jednotlivých odběrech (mg/kg)													
rostlina	7.6					1.7				19.7			
	AsIII	AsV	DMA	AC	AB	AsIII	AsV	AC	AB	AsIII	AsV	AC	AB
skřípina lesní (Roudný)	37,8±30,1	1,43±1,38	2,22	0,012	0,212	47,6±22,1	1,26±1,01	a	a	a	a	a	a
ostřice měchýřkatá (Mokrsko)	a	a	a	a	a	7,12	0,204	0,092	0,069	a	a	a	a
ostřice časná (Kaňk)	11,5±1,48	0,517±0,05	0,525±0,089	0,02±0,015	0,935±0,028	34±4,73	0,634±0,122	0,089±0,019	1,35±0,385	74,2±34,3	0,128±0,122	0,173±0,049	3,54±2,23
ostřice měchýřkatá (Malín)	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
průměr druhů za odběr	12,3±15,4	0,486±0,583	0,687±0,912	0,008±0,008	0,287±0,384	22,2±19,4	0,524±0,482	0,045±0,045	0,356±0,577	18,451±32,1	0,032±0,055	0,043±0,075	0,886±1,53
rozptyl druhů za odběr	239	0,34	0,832	0	0,148	376	0,232	0,002	0,333	1031,25	0,003	0,006	2,35

Tab.10: Celkový obsah forem As ve květech za celé vegetační období

Celkový obsah forem As ve květech rostlin za celé vegetační období (mg/kg)					
rostlina	AsIII	AsV	DMA	AC	AB
skřípina lesní (Roudný)	42,7±26,9	1,34±1,21	2,22	0,012	0,212
ostřice měchýřkatá (Mokrsko)	7,12	0,204	a	0,092	0,069
ostřice časná (Kaňk)	39,9±32,8	0,733±0,443	0,525±0,089	0,094±0,062	1,94±1,14
ostřice měchýřkatá (Malín)	a	a	a	a	a
průměr všech druhů	22,4±19,1	0,57±0,521	1,94±2,26	0,05±0,044	0,557±0,805
rozptyl druhů za odběr	363	0,271	5,12	0,002	0,648

Celkové obsahy As (III) v listech rostlin z odběru 7.6 z tabulky č.7 ukazují nejvyšší hodnoty u skřípiny lesní (Roudný) (18 mg.kg^{-1}) a nejmenší u ostřice měchýřkaté (Malín) (13 mg.kg^{-1}). Nejvyšší akumulaci As (V) vykazovala ostřice měchýřkatá (Mokrsko) ($0,623 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejmenší ostřice měchýřkaté (Malín) ($0,115 \text{ mg.kg}^{-1}$). V tomto odběru byl zaznamenán i výskyt AB a AC u ostřice časné (Kaňk) ($0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ AC, $0,654 \text{ mg.kg}^{-1}$ AB) a ostřice měchýřkaté (Mokrsko) ($0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ AC, $0,016 \text{ mg.kg}^{-1}$ AB). Průměrné hodnoty akumulace za tento odběr byly As (III) $15,9 \text{ mg.kg}^{-1}$, As (V) $0,382 \text{ mg.kg}^{-1}$, AC $0,035 \text{ mg.kg}^{-1}$ a AB $0,145 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dá se říci, že tento odběr byl poměrně vyrovnaný, co se týče porovnání akumulace As mezi druhy.

Celkové obsahy As (III) v listech rostlin z odběru 1.7 z tabulky č.7 ukazují nejvyšší hodnoty u skřípiny lesní (Roudný) ($128,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejmenší u ostřice časné (Kaňk) ($51,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). Nejvyšší akumulaci As (V) vykazovala skřípina lesní (Roudný) ($0,554 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejmenší ostřice časná (Kaňk) ($0,153 \text{ mg.kg}^{-1}$). V tomto odběru byly hodnoty AB a AC pouze u ostřice časné (Kaňk) ($0,528 \text{ mg.kg}^{-1}$ AB, $0,314 \text{ mg.kg}^{-1}$ AC). Průměrné hodnoty akumulace za tento odběr byly As (III) $79,6 \text{ mg.kg}^{-1}$, As (V) $0,59 \text{ mg.kg}^{-1}$, AC $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ a AB $0,132 \text{ mg.kg}^{-1}$. V tomto odběru skřípina lesní (Roudný) výrazně převyšovala svou nadzemní biomasou ostatní rostliny.

Celkové obsahy As (III) v listech rostlin z odběru 19.7 z tabulky č.7 ukazují nejvyšší hodnoty u skřípiny lesní (Roudný) (123 mg.kg^{-1}) a nejmenší u ostřice měchýřkaté (Malín) ($88,4 \text{ mg.kg}^{-1}$). Nejvyšší akumulaci As (V) vykazovala ostřice časná (Kaňk) ($1,77 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejmenší ostřice měchýřkatá (Malín) ($0,245 \text{ mg.kg}^{-1}$). V tomto odběru hodnoty DMA, AB a AC nepřekročily mez detekce. Průměrné hodnoty akumulace za tento odběr byly As (III) 106 mg.kg^{-1} , As (V) $0,706 \text{ mg.kg}^{-1}$. V tomto odběru nadzemní biomasa ostatních rostlin byla srovnatelná se skřípinou lesní (Roudný).

Celkové obsahy As (III) v listech rostlin z odběru 30.8 z tabulky č.7 ukazují nejvyšší hodnoty u ostřice měchýřkaté (Malín) (150 mg.kg^{-1}) a nejmenší u ostřice časné (Kaňk) (125 mg.kg^{-1}). Nejvyšší akumulaci As (V) vykazovala ostřice časná (Kaňk) ($3,03 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejmenší ostřice měchýřkatá (Malín) ($0,299 \text{ mg.kg}^{-1}$). V tomto odběru bylo detekováno DMA u skřípiny lesní (Roudný) ($0,23 \text{ mg.kg}^{-1}$). Průměrné hodnoty akumulace za tento odběr byly As (III) 136 mg.kg^{-1} , As (V) $1,04 \text{ mg.kg}^{-1}$, DMA $0,058 \text{ mg.kg}^{-1}$. V tomto odběru již ostřice měchýřkatá (Malín) převyšovala ostatní rostliny svou nadzemní biomasou.

Z tabulky č.8 je zřejmé, že za celé vegetační období nejvíce akumulovala formu As (III) svými listy skřípina lesní (Roudný) (102 mg.kg^{-1}) a nejméně ostřice časná (Kaňk) ($75,9$

mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období listy akumulovat formu As (III) 84,2 mg.kg⁻¹. Formu As (V) nejvíce akumulovala rostlina listy ostřice časné (Kaňk) (1,6 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkaté (Malín) (0,208 mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období listy akumulovat formu As (V) 0,679 mg.kg⁻¹. Obsah DMA byl detekován pouze u skřípiny lesní (Roudný) (0,23 mg.kg⁻¹). Formu AC nejvíce akumulovala rostlina listy ostřice časné (Kaňk) (0,187 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkaté (Mokrsko) (0,08 mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období listy akumulovat formu AC 0,067 mg.kg⁻¹. Formu AB nejvíce akumulovala rostlina listy ostřice časné (Kaňk) (0,546 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkaté (Mokrsko) (0,016 mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období listy akumulovat formu AB 0,141 mg.kg⁻¹. Postupně rostliny navyšovaly během celého vegetačního období obsah As v listech.

Naměřené hodnoty forem As v listech vykazují $As^{III} > As^V > AB > AC > DMA$. Ke stejnému závěru došli i Geiszinger et al. (2002).

Celkový obsah As (III) ve květech rostlin z odběru 7.6 z tabulky č.9 ukazují nejvyšší hodnoty u skřípiny lesní (Roudný) (37,8 mg.kg⁻¹) a nejmenší u ostřice časné (Kaňk) (11,5 mg.kg⁻¹). Nejvyšší akumulaci As (V) vykazovala skřípina lesní (Roudný) (1,43 mg.kg⁻¹) a nejmenší ostřice časná (Kaňk) (0,517 mg.kg⁻¹). Nejvyšší akumulaci DMA vykazovala skřípina lesní (Roudný) (2,22 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice časná (Kaňk) (0,525 mg.kg⁻¹). Formu AC nejvíce akumulovala rostlina květy ostřice časné (Kaňk) (0,02 mg.kg⁻¹) a nejméně skřípiny lesní (Roudný) (0,012 mg.kg⁻¹). Formu AB nejvíce akumulovala rostlina květy ostřice časné (Kaňk) (0,935 mg.kg⁻¹) a nejméně skřípiny lesní (Roudný) (0,212 mg.kg⁻¹). V tomto odběru dosáhly květenství jen skřípina lesní (Roudný) a ostřice časná (Kaňk). Ostatní rostliny dosáhly květenství jen k jednomu odběru (jako třeba ostřice měchýřkatá (Mokrsko)) nebo díky vysoké koncentraci As nedosáhly květenství vůbec (ostřice měchýřkatá (Malín)). Průměrné hodnoty akumulace za tento odběr byly As (III) 12,3 mg.kg⁻¹, As (V) 0,486 mg.kg⁻¹, DMA 0,687 mg.kg⁻¹, AC 0,008 mg.kg⁻¹ a AB 0,287 mg.kg⁻¹.

Celkové obsahy As (III) ve květech rostlin z odběru 1.7 z tabulky č.9 ukazují nejvyšší hodnoty u skřípiny lesní (Roudný) (47,6 mg.kg⁻¹) a nejmenší u ostřice časné (Kaňk) (34 mg.kg⁻¹). Nejvyšší akumulaci As (V) vykazovala skřípina lesní (Roudný) (1,26 mg.kg⁻¹) a nejmenší ostřice časná (Kaňk) (0,634 mg.kg⁻¹). Formu AC nejvíce akumulovala rostlina květy ostřice měchýřkatá (Mokrsko) (0,092 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice časná (Kaňk) (0,089 mg.kg⁻¹). Formu AB nejvíce akumulovala rostlina květy ostřice časné (Kaňk) (1,35 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkatá (Mokrsko) (0,069 mg.kg⁻¹). Naměřené hodnoty DMA byly pod

mezi detekce u všech květů rostlin tohoto odběru. V tomto odběru poprvé (a naposledy) dosáhla květenství ostřice měchýřkatá (Mokrsko) s obsahem As (III) 7,12 mg.kg⁻¹, As (V) 0,204 mg.kg⁻¹. Průměrné hodnoty akumulace za tento odběr byly As (III) 22,2 mg.kg⁻¹, As (V) 0,524 mg.kg⁻¹, AC 0,045 mg.kg⁻¹ a AB 0,356 mg.kg⁻¹.

U odběru z 30.8 jen jedna rostlina dosáhla květenství, a to ostřice časná (Kaňk). Naměřené hodnoty květů této rostliny byly u As (III) 74,2 mg.kg⁻¹, As (V) 0,128 mg.kg⁻¹, AC 0,173 mg.kg⁻¹ a AB 3,54 mg.kg⁻¹. Naměřené hodnoty DMA byly pod mezí detekce u květů rostliny tohoto odběru.

Z tabulky č.10 je zřejmé, že za celé vegetační období nejvíce akumulovala formu As (III) svými květy skřípina lesní (Roudný) (42,7 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkatá (Mokrsko) (7,12 mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období květy akumulovat formu As (III) 22,4 mg.kg⁻¹. Formu As (V) nejvíce akumulovala květy rostlina skřípina lesní (Roudný) (1,34 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkatá (Mokrsko) (0,204 mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období květy akumulovat formu As (V) 0,57 mg.kg⁻¹. Obsah DMA ve květech byl za celé vegetační období nejvyšší u skřípiny lesní (Roudný) (2,22 mg.kg⁻¹) a nejméně u ostřice časná (Kaňk) (0,525 mg.kg⁻¹). U rostliny ostřice měchýřkatá (Mokrsko) byl obsah DMA po celé vegetační období pod mezí detekce. Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období květy akumulovat formu DMA 1,94 mg.kg⁻¹. Formu AC nejvíce akumulovala rostlina květy ostřice časná (Kaňk) (0,094 mg.kg⁻¹) a nejméně skřípina lesní (Roudný) (0,012 mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období květy akumulovat formu AC 0,05 mg.kg⁻¹. Formu AB nejvíce akumulovala rostlina květy ostřice časná (Kaňk) (1,94 mg.kg⁻¹) a nejméně ostřice měchýřkatá (Mokrsko) (0,069 mg.kg⁻¹). Průměrně dokázaly druhy rostlin za celé vegetační období květy akumulovat formu AB 0,557 mg.kg⁻¹. Postupně rostliny navyšovaly během celého vegetačního období obsah As ve květech. Naměřené hodnoty forem As ve květech vykazují As^{III} > DMA > As^V > AB > AC. Ke stejnému závěru došli i Geiszinger et al. (2002) u srhy laločnaté (*Dactylis glomerata* L.) a jitrocelu kopinatého (*Plantago lanceolata* L.) a Pacáková et al. (2011) u nadzemní biomasy ostřice časná (*Carex praecox*). Naše výsledky potvrzují, že vyšší rostliny jsou schopny syntetizovat i složitější sloučeniny As, jako je AB a AC, které jsou považovány za charakteristické spíše pro mořské organismy (Francesconi a Kuehnelt 2004)

6. Závěr

- V modelovém nádobovém pokusu byl sledován příjem, translokace a distribuce sloučenin arsenu rostlinami ostřice časné (*Carex praecox* L.), ostřice měchýřkaté (*Carex vesicaria* L.) a skřípiny lesní (*Scirpus sylvaticus* L.) v listech a květech v průběhu celého vegetačního období a v kořenech rostlin na konci pokusu. Rostliny pocházely z oblastí zatížených antropogenní činností těžbou drahých kovů, tedy stříbra (Kaňk a Malín v okolí Kutné Hory) a zlata (Roudný, Mokrsko).
- Nejnižší celkové obsahy As v listech byly stanoveny u ostřice měchýřkaté (Malín) ($0,936 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejvíce u skřípiny lesní (Roudný) ($12,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Během celého vegetačního období obsahy As v listech rostlin pravidelně rostl.
- Nejnižší celkové obsahy As ve květech byly naměřeny u skřípiny lesní (Roudný) ($0,425 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejvíce u ostřice časné (Kaňk) ($4,43 \text{ mg.kg}^{-1}$). Rostlina ostřice měchýřkatá (Malín) nedosáhla za celé vegetační období květenství. I ve květech rostlin obsahy As během celého vegetačního období rostl.
- Bylo tedy zjištěno, že zájmové rostliny čeledi šáchorovité dokázaly akumulovat As intenzivněji svými listy než květy, a to až trojnásobně. Obsahy nadzemní biomasy se dají považovat za nízké ve srovnání s obsahy As v jiných druzích dané lokality (Pacáková, 2011).
- Bylo prokázáno, že rostliny čeledi šáchorovité mnohonásobně více akumulují As svými kořeny než svou nadzemní biomasou. Ukázalo se také, že při analýzách kořenů rostlin je třeba věnovat pozornost podílu arsenu, který je vázán na povrchu kořene v železitém plaku
- V rámci speciace se lišilo zastoupení sloučenin arsenu v závislosti na částech rostliny, druhu rostliny, termínu odběru i lokalitě. V rostlinách byly zjištěny formy As (III), As (V), DMA, AC a AB. U koncentrací sloučenin arsenu v kořenech mytých v H_2O byl naměřen tento poměr $\text{As}^{\text{III}} > \text{As}^{\text{V}} > \text{DMA}$. U kořenů mytých v kys.šřavelové naopak $\text{As}^{\text{V}} > \text{As}^{\text{III}} > \text{DMA} > \text{AC} > \text{AB}$. U listů $\text{As}^{\text{III}} > \text{As}^{\text{V}} > \text{AB} > \text{AC} > \text{DMA}$. U květů $\text{As}^{\text{III}} > \text{DMA} > \text{As}^{\text{V}} > \text{AB} > \text{AC}$.
- Jednoznačně se potvrdilo, že výskyt jednotlivých sloučenin arsenu ve vyšších částech rostlin a jejich distribuce do vyšších částí těchto rostlin, je jednoznačně ovlivněn druhem rostliny.

7. Seznam literatury

Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Springer-Verlag, New York, 866 s.

Adriano D. C., Wenzel W. W., Vangronsveld J., Bolan N.S. (2004): Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121-142.

Baird, C. 2005. Environmental chemistry. W.H. Freeman and Co. New York. 652 s. ISBN: 0 - 7167 - 4877 - 0.

Baker M.D., Innis W.E., Mayfield C.I., Wong P.T.S., Chau Y.K. (1983): Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms. *Environmental Technology Letters*. 4. 89 - 100.

Baroni F., Boscagli A., DiLella L.A., Protano G. a Riccobono F. (2004): Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 81. 1-14.

Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J. 1995. Toxické kovy v životním i pracovním prostředí člověka. Grada. Praha. 282 s. ISBN: 80-7169-150-X.

Beneš, S. (1993). Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí (I. část). Ministerstvo zemědělství České republiky. Praha. 88 s. ISBN: 80-7084-051-X

Bernard, J. H., Pouba, Z. (eds.). 1986. Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masívu. Academia. Praha. 320 s.

Carbonell-Barrachina, A. A.; Aarabi, M. A.; DeLaune, R. D.; Gambrell, R. P.; Patrick, W. H. Jr. 1998, The influence of arsenic chemical forms and concentrations on *Spartina patens* and *Spartina alternifolia* growth and tissue arsenic concentration. *Plant and Soil* 198, 33-43.

Duker A.A, Carranza E.J.M., Hale M. (2005): Arsenic geochemistry and health.

Environment International. 31(5). 631 - 641.

Filippi, M., Doušová, B., Machovič, V. 2007. Mineralogical speciation of arsenic in soils above the Mokrsko – west gold deposit, Czech Republic. *Geoderma*. 139. 154 - 170.

Filippi, M., Goliáš, V., Pertold, Z. 2004. Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrsko, Roudný, and Kašperské Hory gold deposits, Bohemian Massif (CZ). *Environmental Geology*. 45. 716 - 730.

Fitz, W. J.; Wenzel, W. W. 2002, Arsenic transformations in the soil- rhizosphere- plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99, 259- 278.

Florea, A.M., Busselberg, D. 2006. Occurrence, use and potential toxic effect of metals and metal compounds. *BioMetals*. 19. 419 – 427

Francesconi K.A., Kuehnelt D. (2004): Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000-2003. *Analyst* 129: 373-395.

Geislinger A., Goessler W., Kosmus W. (2002): Organoarsenic compounds in plants and soil on top of an ore vein. *Applied Organometallic Chemistry* 16: 245-249

Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (1993). *Chemie prvků*. 1.vyd. Praha: Informatorium, 793 s. ISBN 80 - 85427 - 38 - 9.

Hyršl, J., Kaden, M. (1992). Eine Paragenese von Eisen-Arsenaten von Kaňk bei Kutná Hora in Böhmen und Munzig bei Meissen in Sachsen. *Aufschluss*. 43. 95-102.

Jomova, K., Jenisova, Z., Feszterova, M., Baros, S., Liska, J., Hudecova, D., Rhodes, C.J., Valko, M. (2010). Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. *Journal of Applied Toxicology*. 31. 95 - 107.

Kafka Z., Punčochářová J. (2002) : Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita, *Chemické listy* 96. 611-617.

Kubát K., Hrouda L., Chrtěk J. Jun., Kaplan Z., Kirschner J. Stěpanek, J. (eds.), 2002: Klíč ke květeně České republiky (Identification key to the flora of the Czech Republic). Academia, Praha, 930s.

Kuehnelt D., Lintschinger J., Goessler W. (2000): Arsenic compounds in terrestrial organisms. IV. Green plants and lichens from an old arsenic smelter site in Austria. *Applied Organometallic Chemistry* 14: 411-420.

Kvasničková, A. Esenciální minerální prvky ve výživě. Minerální látky a stopové prvky. ÚZPI Praha, 1998, s. 10-15.

Macur R.E., Jackson C.R., Botero L.M., McDermott T.R. Inskip W.P. (2004): Bacterial populations associated with the oxidation and reduction of arsenic in an unsaturated soil. *Environmental Science and Technology*. 38. 104 - 111.

Mahimairaja, S., Bolan, N.S., Adriano D.C., Robinson, B. (2005). Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Advances in Agronomy*, Volume 86. 0065-13/05.

Malec, J., Pauliš, P. 1997. Kutnohorský rudní revír a projevy zaniklé důlní a hutní činnosti na jeho území. *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*. 4-5. 84-105.

Mandal B.K., Suzuki K.T. (2002): Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 58(1). 201 - 235.

Matschullant, J. 2000. Arsenic in the geosphere – A review. *Science of the Total Environment*. 249. 297 - 312.

Marin, A. R.; Masschenlyn, P. H.; Patrick, W. H. Jr. 1992. The influence of chemical form and concentration of arsenic on rice growth and tissue arsenic concentration. *Plant and Soil* 139, 175-183.

Mazumder, G.B., Gasgupta, U.B. 2011. Chronic arsenic toxicity: Studies in West Bengal, India. *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*. 27. 360 – 370.

Mogren, Ch. L., Trumble, J.T. 2010. The impacts of metals and metalloids on insect behavior. *Entomologia Experimentalis et Applicata*. 135. 1 - 17.

Nešetřil K., (2002): Hydrogeologie zlatodolu Roudný. Diplomová práce přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky, Praha 2.

Němec J. (1977): Geologie zlatodolu Roudný. – SVPP, 18 Muzeum okresu Benešov.

Ng, J.C., Wang, J., Shraim, A. 2003. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*. 52. 1353 - 1359.

Pacáková, I.: Obsahy arsenu, kadmia, mědi a zinku v půdě a vegetaci na haldách po bývalé těžbě v okolí Kutné Hory. Diplomová práce. ČZU Praha. 2011.

Pacáková I. , Száková J. , Goessler W. , Tlustoš P. (2011). Arsenic compounds uptake by plants growing in soils contaminated by mining activities. *Proc. 21st Goldschmidt, Prague, August 14-19.*

Pertold Z. (1998): Arzen v životním prostředí. *Vesmír* 77. 324-326

Pauliš, P. 1998. Minerály kutnohorského rudního revíru. Kuttna, Kutná Hora. 48 s. ISBN: 80-238-2964-5.

Roy, D., Das, T.K., Vaswani, S. 2013. Arsenic: it's extent of pollution and toxicosis: An animal perspective. *Veterinary World*. 6(1). 53 - 58.

Prokeš J., Bartoníček F., Braniš M., Poučková P., Štablová R., Štambergová A., Večerková J., Wenke M. (2005) : Základy toxikologie. Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum. 248 s.

Slyemi, D., Bonnefoy, V. (2012). How prokaryotes deal with arsenic. *Environmental Microbiology Reports*. 4(6). 571 - 586.

Smedley P.L., and Kinniburgh, D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17. 517 - 568.

Smedley, P.L., and Kinniburgh, D. G. (2005). Chapter 11: Arsenic in groundwater and the environment 263–299 In: Selinus, O, Alloway, B, Centeno, J A, Finkelman, R B, Fuge, R, Lindh, U, and Smedley, P L (eds). *Essentials of Medical Geology*. Elsevier Academic Press. Amsterdam

Soudek, P.; Víchová, L.; Valentová, Š.; Podlipná, R.; Malá, J.; Vaněk, T. 2006, Arsen a jeho příjem rostlinami. *Chemické listy* 10, 323-329.

Száková, J., Havlík, J., Valterová, B., Tlustoš, P., Goessler, W. (2010). The contents of risk elements, arsenic speciation, and possible interactions of elements and betalains in beetroot (*Beta vulgaris*, L.) growing in contaminated soil. *Central European Journal of Biology*. 5. 692 - 701.

Száková J., Mihaljevič M., Tlustoš P. (2007a) : Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chemické listy* 101. 397-405.

Száková, J.; Tlustoš, P.; Goessler, W.; Pavlíková, D.; Schmeisser, E. (2007b). Response of pepper Plants (*Capsicum annum* L.) on soil amendment by inorganic and organic compounds of arsenic. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52, , 38-46.

Tlustoš P., Goessler W., Száková J., Balík J. (2002): Arsenic compounds in leaves and roots of radish grown in soil treated by arsenite, arsenate and dimethylarsinic acid. *Applied Organometallic Chemistry*. 16. 216 - 220.

Ušťák S. (2001): Doporučení pro pěstování zemědělských plodin v podmínkách vysoké kontaminace zemědělských půd arsenem. VÚRV Praha, Výzkumná stanice Chomutov.

Územní plán města Kutné Hory. 2001. Urbanistické středisko Brno. Brno. 187 s.

Vaněk, V.; Pavlíková, D.; Kolář, V.; Hlušek, J. 2004, Stopové prvky ve výživě rostlin a jejich vliv na rostlinnou produkci. Sborník Racionální použití hnojiv. ČZU Praha, s.25-26.

Vaughan D. J. (2006): Arsenic. – Elements 2. 71-75.

Yudovich, Y. E., Ketris, M. P. 2005. Arsenic in coal: A review. International Journal of Coal Geology. 61. 141-196.

Záruba, Q., Hromada, K. 1950. Technicko – geologický rozbor území města Kutné Hory. Geotechnicia. 9. 1-45.

Zlatník, A. 1963. Die Vegetationstufen und deren Indikation durch Pflanzenarten am Beispiel der Wälder der ČSSR. Preslia. 35. 31-51.

Internetové zdroje

Anonym. 1998. Česko. Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 327/1998 Sb., ze dne 15. prosince 1998, kterou se stanoví charakteristika bonitovaných půdně ekologických jednotek a postup pro jejich vedení a aktualizaci, Změna: 546/2002 Sb. In: Sbírka zákonů České republiky. 1998. částka 108. s. 9376-9383. Dostupné také z <http://aplikace.mvcr.cz/archiv2008/sbirka/1998/sb108-98.pdf>.

Grulich V., 2011: *Carex praecox*. online: BOTANY.cz. <http://botany.cz/cs/carex-praecox/>, cit. 20. 3. 2015

Jírová A., 2007: *Scirpus sylvaticus*. online: BOTANY.cz. <http://botany.cz/cs/Scirpus-sylvaticus/>, cit. 20. 3. 2015.

Kuglerová, J. a kol.: Chemický vzdělávací portál. (2003-20015). (cit. 2009-01-10). dostupné z <http://chemie.gfxs.cz/>.

Tlustoš, P.; Száková, J.; Šichorová, K.; Pavlíková, D.; Balík, J. 2007. Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR [online]. Phytosanitary, [cit. 2009-12-01]. s. 3-17. Dostupné z: http://www.phytosanitary.org/projekty/2007/VVF_08_2007.pdf

8. Seznam zkratek

AB - arsenobetain

AC - arsenocholin

As – arsen

As (III) - arsenitan

As (V) - arseničnan

DMA - kyselina dimethylarseničná, dimethylarsinát

EPA - Environmental Protection Agency, Agentura pro ochranu životního prostředí

MA - methylarsenitan

např. – například

TETRA – tetramethylarsoniový ion

TMAO – oxid trimethylarseničný

WHO - World Health Organization, Světová zdravotnická organizace