

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: B4131 Zemědělství

Studijní obor: 4106R013 Trvale udržitelné systémy hospodaření v krajině

Katedra: Aplikovaných rostlinných biotechnologií

Vedoucí katedry: prof. Ing. Jan Moudrý, CSc.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv půdních vlastností na mobilitu vybraných rizikových prvků v půdě
a některé metody jejich dekontaminace

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.

Autor bakalářské práce: Jan Bedrníček

České Budějovice, 2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan BEDRNÍČEK**
Osobní číslo: **Z11381**
Studijní program: **B4131 Zemědělství**
Studijní obor: **Trvale udržitelné systémy hospodaření v krajině**
Název tématu: **Vliv půdních vlastností na mobilitu vybraných rizikových prvků v půdě a některé metody jejich dekontaminace**
Zadávající katedra: **Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :


Znečišťování životního prostředí je v současné době celosvětovým problémem. Mezi hlavní kontaminanty se řadí i rizikové prvky Cd, Pb a Hg, které se mohou činností člověka koncentrovat ve složkách životního prostředí, především v půdě a dostávat se prostřednictvím pěstovaných rostlin do potravního řetězce, těl zvířat i lidí a negativně ovlivňovat jejich zdravotní stav. Největším nebezpečím pro pěstované rostliny jsou zvláště mobilní formy rizikových prvků. Kontaminované půdy je nutné čistit, případně alespoň omezit mobilitu Cd, Pb a Hg. K tomuto účelu mohou být využity jednak agronomická opatření vedoucí ke snížení jejich mobility a metody fytořemediace, včetně metody fytoextrakce, jejímž cílem je postupné odčerpání rizikových prvků z půdy a jejich odstranění s nadzemní biomasou. Cílem práce je studium faktorů ovlivňujících mobilitu vybraných rizikových prvků Cd, Pb, Hg v půdě a některých metod jejich dekontaminace. Vypracujte literární rešerši na zadané téma: a) Cd, Pb a Hg v půdách - obsah, formy, sorpce, mobilita. b) Vliv půdní reakce, organické půdní hmoty a dalších půdních vlastností na mobilitu Cd, Pb a Hg v půdách. c) Dekontaminační půdní techniky. Bioremediace a fytořemediace znečištěných půd. d) Využití hyperakumulátorů a dalších rostlin při vegetativní asanaci znečištěných půd. Vypracujte bakalářskou práci dle Opatření děkana č. 13 ze dne 18. 12. 2009.

Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 30-50 stran
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

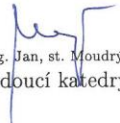
Cibulka J. a kol.: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia Praha, 1991, 472; Kabata - Pendias A.: Trace elements in soil and plants. CRC Press, Boca Raton, 2001, 413; Brooks R. R. ed: Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals. Department of Soil Science, Massey University, Palmerston North New Zealand, 1998, 384; Rupali D., Dibendu S.: Phytoextraction of Zinc and Cadmium from soils using Hyperaccumulators plants. Water encyclopedia, 2005, 369-374; Borůvka K.: Formy Cd, Pb a Zn ve vybraných půdách ČR. Disertační práce, ČZU Praha, 1997; Haase E.: Pflanzen reinighen Schwermetall-Boden. In: Umwelt, 7-8, 1988, 342-344; Tichý R., Kužel S.: Bioassayng critical concentrations of cadmium in soil using research microorganisms. In: H.J.P. Eijsackers and T. Hamers eds. "Integrated soil and sediment a basis for proper protection" Kluwer academic Publishers, 1993, 221-225; Tichý R., Kužel S. et al.: A possible use of soil microorganism for bioindication of cadmium toxicity Environmental Technolog, 14, 1993, 379-384; Kužel S. et al.: Spatial variability of cadmium on pH, organic matter in soil and its dependence on sampling scales. Water, Air and Soil Pollution, 1994, 78, 51-59; Cigler P., Kužel S. a kol.: Sorbent s inkorporovanou sulfidickou sírou pro imobilizaci kadmia v roztoku. Rostlinná výroba, 1997, 43, 1, 7-12; Tichý R. et al.: Increased cadmium availability to crops on a sewage-sludge amended soil. Water, Air and Soil Pollution, 94, 1997, 361-372; Beneš S., Pabianová J.: Přírozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. VŠZ Praha, 1987, 205; Fischerová Z.: Studium remediačního potenciálu rostlin se zaměřením na rizikové prvky. Disertační práce, ČZU Praha, 2006; Komárek M.: Chemically Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Soils Contaminated by Metallurgy. Disertační práce, ČZU Praha, 2007.

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.
Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií

Datum zadání bakalářské práce: 15. února 2013
Termín odevzdání bakalářské práce: 15. dubna 2014


prof. Ing. Miloslav Šoch, CSc.
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA
studijní obor
Studená 13
370 05 České Budějovice


prof. Ing. Jan, st. Moudrý, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 11. března 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce a to v nezkrácené podobě v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných Zemědělskou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným stanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 19. 3. 2014

.....

Bedrníček Jan

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat přednostně mému školiteli prof. Ing. Stanislavu Kuželovi, CSc, za odborné vedení, ochotu, vstřícnost, trpělivost, cenné rady a za propůjčení vlastních materiálů, které mi v psaní bakalářské práce velmi pomohly. Nesmím také zapomenout poděkovat panu profesorovi za vytváření příjemné a přátelské atmosféry při všech konzultacích. Dále bych chtěl poděkovat své přítelkyni a rodině za podporu při studiu i psaní této práce.

Abstrakt:

S postupem rozvoje společnosti a zvyšováním počtu obyvatel planety souvisí i stále větší vypouštění odpadů a polutantů. Mezi ně patří i těžké kovy. Účelem této bakalářské práce je stručně objasnit chování olova, kadmia a rtuti v půdě, tedy obsahy, formy, mobilitu, sorpci a faktory ovlivňující tyto kovy a jejich působení na živočišný a rostlinný organismus. Dále tato práce poskytne širší pohled na problematiku dekontaminačních technik s větší pozorností na bioremediaci a hlavně fytořemediaci za použití rostlinných hyperakumulátorů.

Klíčová slova: těžké kovy, půda, rtuť, olovo, kadmium, bioremediace, fytořemediace

Abstract:

Development of society and the increasing population of the planet are related to the increasing discharge of wastes and pollutants. These include heavy metals. Purpose of this bachelor's thesis is to briefly clarify behaving of lead, cadmium and mercury in the soil; it means content, forms, mobility, sorption and its influencing factors and their impact on the animal and plant organism. This thesis also gives a wider view on the issue of decontamination techniques with focusing on bioremediation and mainly phytoremediation with the use of plant hyperaccumulators.

Keywords: heavy metals, soil, mercury, lead, cadmium, bioremediation, phytoremediation

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Cíle práce.....	8
3. Kadmium, olovo a rtuť – výskyt, použití a fyzikálně-chemické vlastnosti.....	9
4. Těžké kovy v půdě.....	13
4.1. Přirozené obsahy kadmia, olova a rtuti v půdách.....	15
4.2. Formy kadmia, olova a rtuti v půdách.....	17
4.3. Sorpce a mobilita kadmia, olova a rtuti v půdě.....	20
4.4. Faktory ovlivňující mobilitu kadmia, olova a rtuti v půdách.....	25
4.4.1. Půdní reakce.....	25
4.4.2. Redox potenciál.....	27
4.4.3. Fyzikální vlastnosti půdy.....	27
4.4.4. Organická hmota.....	28
5. Dekontaminační půdní techniky.....	29
6. Bioremediace.....	32
6.1. Bioremediace pomocí mikroorganismů.....	33
6.1.1. Bioakumulace a biosorpce.....	34
6.2. Bioremediační technologie.....	36
7. Fytoremediace.....	37
7.1. Výhody a nevýhody fytoremediace.....	38
7.2. Fytoremediační rostliny.....	38
7.2.1. Proč rostliny přijímají těžké kovy.....	39
7.2.2. Příjem kadmia rostlinami.....	40
7.2.3. Příjem olova rostlinami.....	40
7.2.4. Příjem rtuti rostlinami.....	40
7.2.5. Rostlinné hyperakumulátory.....	41
7.3. Rozdělení fytoremediačních technik – stručný přehled.....	44
7.4. Fytoremediační techniky.....	47
7.4.1. Fytodegradace.....	47
7.4.2. Rhizodegradace.....	48
7.4.3. Rhizofiltrace.....	48
7.4.4. Fytovolatilizace.....	49
7.4.5. Fytostabilizace.....	50
7.4.6. Fytoextrakce kadmia, olova, rtuti a arsenu.....	53
7.5. Osud sklizené biomasy.....	63
7.6. Budoucnost fytoremediace.....	65
8. Závěr.....	66
9. Seznam literatury.....	68

1. Úvod

S postupem rozvoje společnosti a zvyšováním počtu obyvatel planety souvisí i stále větší vypouštění odpadů a polutantů. Mezi ně patří i těžké kovy, které působí na organismus, živočišný i rostlinný, jednoznačně negativně. Nejtoxicičtější z těžkých kovů jsou rtuť, olovo a kadmium. Tyto kovové polutanty se dostávají do životního prostředí přírodními ději i antropogenními činnostmi. Z přírodních dějů, díky kterým se dostávají těžké kovy do koloběhu, to jsou bezesporu sopečné erupce a zvětrávání hornin, jejichž součástí těžké kovy jsou. S těmito procesy se musíme více či méně smířit, neboť se dějí bez našeho zapříčinění. Na druhou stranu se v současné době dostávají těžké kovy stále více do životního prostředí díky činnosti člověka. Je to zejména metalurgický průmysl, chemický průmysl, používání minerálních hnojiv v zemědělství, těžba uhlí či rud a též spalování fosilních paliv. Všechny tyto činnosti mají velký dopad na půdu z hlediska kontaminace. Ta totiž, jakožto pevná část životního prostředí, nemá oproti zbylým dvěma částem (vzduchu a vodě) tak dobrou samočistící schopnost. Proto se již od druhé poloviny 20. století začaly vyvíjet různé způsoby dekontaminačních technik půdy. Je mnoho asanačních metod, avšak stále více pozornosti se obrací k biologickým metodám, tedy bioremediaci, což je remediace za použití mikroorganismů (plísňů, bakterií, sinic, řas, kvasinek,...), a remediaci využívající rostliny, čili fytoremediace. Principem těchto metod je akumulovat polutanty ve své biomase, či je adsorbovat na svůj povrch, u rostlin na povrch kořenů. Tyto metody mají řadu výhod i nevýhod oproti konvenčním *ex-situ* metodám. Nicméně jsou společností lépe přijímány než *ex-situ* metody, při nichž se často musí kontaminovaná půda vytěžit a na jiném místě dekontaminovat, což můžeme brát jako hlavní negativum těchto metod.

2. Cíle práce

Cílem bakalářské práce je objasnit problematiku kontaminace půd těžkými kovy, jejich chováním v půdě, vliv na rostlinný i živočišný organismus a jejich následnou dekontaminaci biologickými metodami s důrazem na použití hyperakumulátorů při fytoremediaci. Tato práce poskytuje širší pohled na tuto problematiku a je jakousi kompilací mnoha vědeckých článků a knih, což zaručuje objektivitu.

3. Kadmiu, olovo a rtuť – výskyt, použití a fyzikálně-chemické vlastnosti

Kadmiu

Kadmiu (Cd, latinsky *Cadmium*) je stříbrný, měkký, kujný a tažný kov příbuzný zinku. Jeho hustota 8650 kg/m³ ho řadí do tzv. těžkých kovů. Má atomovou hmotnost 112,4, atomové číslo 48, bod tání 320°C a bod varu 765°C.

Vzhledem k chemické podobnosti se kadmiu vyskytuje v rudách a půdě společně se zinkem v poměru 1:100 až 1:1000. Je také získáváno jako vedlejší produkt při rafinaci zinku a jiných kovů, zejména olova a mědi (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

Kadmiu se řadí k neušlechtilým kovům (KLIKORKA, HÁJEK, VOTINSKÝ, 1985).

Pro svou vlastnost chránit železo před korozi je používáno při výrobě plechů, zejména v automobilovém průmyslu. Je také přidáváno jako stabilizátor plastů a sulfid kademnatý je součástí barevných pigmentů přidávaných do plastů a barviv. Pro svou schopnost zlepšovat mechanochemické vlastnosti dalších kovů je přidáváno zejména do slitin na bázi mědi. Důležité je jeho využití jako součásti elektrod v alkalických akumulátorech (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

Kontaminace životního prostředí kadmiem je v poslední době vyvolána zejména jeho rostoucím používáním v průmyslu. Na tomto procesu se podílejí slévárny kovů a průmyslu barviv, výroba plastů a výroba akumulátorů. Důležitým zdrojem znečištění prostředí kadmiem je také spalování pohonných hmot a olejů. V zemědělství používání fosfátů příbuzného původu a pesticidů obsahujících tento prvek (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

Kadmiu emitované do ovzduší se nakonec hromadí v půdě a ve vodě a vstupuje takto do potravinových řetězců (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995)

Do organismu se dostává hlavně inhalační a alimentární cestou. Kromě toho může za určitých podmínek přecházet i transplacentárně z krve matky do krve plodu. (CIBULKA *et al.* 1991)

Kadmium je vysoce toxický kov. Způsobuje inhibici mnoha enzymů tím, že se váže na sulfanylové skupiny nebo kompeticí s biogenními prvky jako železo, zinek a měď. Zasahuje do metabolismu sacharidů. Pro toxicitu kadmia (jak v kókové formě, tak kademnatých solí) je rozhodující cesta vstupu. Kadmium i kademnatý ion má silný emetický účinek, takže po požití akutně toxických dávek se zpravidla značná část vyzvrací a absorbuje se jen menší podíl. Pravděpodobně proto se údaje o smrtelné dávce pohybují v širokém rozmezí od 0,3 do 8,9 g. Nebezpečnější je inhalace prachů a dýmů. Smrtelná koncentrace pro člověka je 40 – 50 mg/m³ po dobu 1 hodiny nebo asi 9 mg/m³ po dobu 5 hodin. Otrava se projeví až po uplynutí latentní periody 0,5 – 10 hodin (HORÁK, LINHART a KLUSOŇ, 2004).

Kadmium je velmi toxický prvek, který výrazně poškozuje ledviny. Má velmi vysoký akumulační koeficient, detoxikace je proto pomalá (poločas vylučování kadmia z organismu byl vypočítán na 16-30let) a hrozí nebezpečí chronických otrav. Podle klasifikace EPA je zařazeno jako pravděpodobný lidský karcinogen, může způsobovat rakovinu plic a prostaty. Je teratogenní (poškozuje plod). Z dalších účinků je významné poškození jater, kostí, plic a gastrointestinálního traktu. Chronické expozice mohou také způsobovat poškození srdce a imunitního systému. Kromě toho zesiluje toxické účinky jiných kovů, například zinku a mědi (INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ, 2013).

Olovo

Olovo je prvek skupiny IVb periodického systému s relativní atomovou hmotností 207,19, atomovým číslem 82, specifickou hmotností 11,34 g.cm⁻³, bodem tání 327,5°C a bodem varu 1740°C; v krystalické formě je to modrostříbrně bílý měkký kov. Možné oxidační stavy jsou 0. +2. +4. Ve většině anorganických sloučenin se olovo vyskytuje ve dvojmocné formě. Anorganické soli olova jsou většinou špatně rozpustné s výjimkou octanu, dusičnanu, chlorečnanu, chloristanu a do určité míry i chloridu (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

Olovo je nejrozšířenější z těžkých kovů. Vyskytuje se v půdě, vodách i v atmosférických komponentách biosféry. Předpokládá se, že v oblastech dosud nekontaminovaných lidskou činností by neměla koncentrace olova v ovzduší přesahovat 1 ng.m⁻³. Některá měření provedená v Grónsku a na Nové Zemi tento předpoklad potvrdila (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

Mezi nejdůležitější minerály obsahující olovo patří galenit (sulfid olovnatý), cerusit (uhličitan olovnatý) a anglesit (síran olovnatý). V rudách obsahujících sulfid olovnatý se často vyskytuje i zinek a v menším množství měď, železo a některé další kovy. Největší spotřeba olova je při výrobě baterií, při výrobě alkyl sloučenin olova (antidetonačních přísad v benzínu), při výrobě kabelů, barviv, slitin, broků apod (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

Olovo patří rovněž mezi všeobecně známé jedy. Jsou dokumentovány otravy olovem při těžbě olovených rud, v metalurgii, výrobě akumulátorů, z hliněných nádob s glazurou obsahující suřík (Pb_3O_4), z vodovodního potrubí atd. Olovo působí na nervový systém, cévy a krev. Ukládá se v kostech jako fosforečnan olovnatý. Akutní otrava je dnes již zřídka. Projevuje se nasládlou chutí v ústech, sliněním, nauzeou, zvracením a křečovitými bolestmi v žaludku. Častější jsou chronické otravy, které se projevují oloveným lemem (modrošedý, temný až černý) na okraji dásní, popelavém zbarvení kůže, změnami na červených krvinkách, poklesem tělesné hmotnosti, slabostí, psychickými změnami a retardací (hlavně u dětí) (HORÁK, LINHART a KLUSOŇ, 2004).

Intoxikace se projevuje bolestmi hlavy, nechutenstvím, nespavostí. Postižený se velmi rychle unaví a dostávají se vegetativní poruchy: zpomalení srdeční činnosti, pokles tělesné teploty. Při akutní otravě se rychle stupňují psychopatické příznaky. Postižení zuří, lámou vše, co jim přijde pod ruku a často se pokoušejí o sebevraždu. Tetraethylolovo snadno proniká kůží. Automobilový benzin se nesmí používat k čištění skvrn (HORÁK, LINHART a KLUSOŇ, 2004).

Rtuť

Rtuť patří do skupiny 2b periodického systému prvků, má atomové číslo 80, relativní atomovou hmotnost 200,6, specifickou hmotnost $13,6 \text{ g.cm}^{-3}$, bod tání $-38,9^\circ\text{C}$, bod varu $356,6^\circ\text{C}$; při teplotě laboratoře je rtuť stříbrná kapalina s kovovým leskem; oxidační stavy 0, +1, +2. Kovová rtuť je těkavá. Koncentrace nasycených par kovové rtuti při 24°C dosahuje 18 mg.m^{-3} (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

V přírodě se rtuť vyskytuje v horninách hlavně ve formě sulfidů. V rudách bohatých na rtuť tvoří až 70% obsahu rtuti HgS (rumělka, cinabarit). Mnohem vzácnější v přírodě jsou oxid, chlorid a jodid (BENCKO, CIKRT, LENER, 1995).

Rtuť se používá primárně na výrobu průmyslových chemikálií a v elektronice a elektrotechnice. Malé elektrické články obsahující rtuť se často používají např. v naslouchacích přístrojích, kamerách, hračkách, malých přenosných radiopřijímačích, kalkulačkách, měřicích přístrojích, detektorech kouře a radiomikrofonech. Svítidla s obsahem rtuti (zářivky, rtuťové lampy) mají vyšší světelnou účinnost než klasické žárovky s wolframovým vláknem. Používají se pro vnitřní i vnější osvětlení, v promítacích přístrojích a v reflektorech, ve zdravotnictví, laboratořích, při fotografování apod. Elementární rtuť se používá jako náplň teploměru a tlakoměru na měření atmosférického tlaku. Dobré elektrické vodivosti rtuti se občas využívá ke konstrukci sklopných spínačů elektrického proudu (INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ, 2013).

Značné použití má rtuť také při výrobě amalgámů, např. zubařského amalgámu. Tvorby amalgámu se zlatem se využívá při těžbě zlata z rud o vysoké kovnatosti. Velkým problémem tohoto způsobu těžby je fakt, že dochází ke kontaminaci životního prostředí vysoce toxickou rtutí. Sodíkový amalgám vzniká při elektrolýze chloridu sodného s použitím rtuťové katody a dále se používá k výrobě hydroxidu sodného a plynného chloru. Rtuť se používá také jako katalyzátor při výrobě uretanové pěny a antrachinonu. Některé léky (diuretika, antiseptika, dermatologika) obsahují rtuť nebo její sloučeniny. Bývá obsažena jako antibakteriální a fungicidní přísada v nátěrových hmotách, vyskytuje se i v mazacích olejích. Rtuť nalézá uplatnění v analytické chemii. V polarografii se využívá rtuťová elektroda, často používanou referenční elektrodou je kalomelová elektroda (z chloridu rtuťového) (INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ, 2013).

Rtuť a její sloučeniny patří mezi staré známé jedy. K otravám docházelo při těžbě, v hutnictví a průmyslovém využití rtuti. Je-li atmosféra nasycena kovovou rtutí za teploty 20°C, obsahuje asi 19mg/m³ (2,6ppm) Hg. To je sice koncentrace akutně netoxická, ale rtuť má schopnost významně se kumulovat v těle, proto při inhalaci par rtuti dochází k chronické otravě. Zvláště významné je riziko intoxikace tam, kde se pracuje se rtutí za vyšších teplot (například při destilaci rtuti). Rtuť se váže na sulfanylové skupiny a tím inhibuje nekompetitivně řadu enzymů. Působí na nervový systém, ledviny, plíce a kůži. Po požití vyvolá kovová rtuť zvracení, což snižuje pravděpodobnost akutních otrav. Vzhledem ke kumulaci ve tkáních je však

možná otrava opakovanými menšími dávkami. Rozpustné soli jsou vesměs velmi toxické (HORÁK, LINHART a KLUSOŇ, 2004).

Akutní otrava rtuťnatými solemi se projevuje kovovou chutí v ústech, tmným lemem sliznice rtuťnatého kolem zubů, krvácivostí a hnisáním dásní, nevolností, zvracením, později průjmem, někdy zánětem ledvin, třesem, poruchami řeči a chůze. Na kůži a na sliznici žaludku a dvanáctníku se tvoří vředy. Významnější než akutní otravy jsou chronické (HORÁK, LINHART a KLUSOŇ, 2004).

4. Těžké kovy v půdě

Půda patří spolu s atmosférou a vodou mezi základní složky prostředí. Důležitost péče o zachování úrodné, hygienicky nezávadné půdy, produkující nezávadná krmiva a potraviny je zesílena její odlišností od ostatních složek prostředí, tj. vody a vzduchu. Ty mohou proudit nebo se pohybovat, což umožňuje jejich ředění a očišťování od nečistot, které však v půdě mají dlouhodobý nebo trvalý charakter. Cizorodé látky se mohou do půdy dostávat zemědělskou činností, nebo ze zdrojů, které působí nezávisle na ní. Mezi škodlivé látky, které se do půdy dostávají, patří zejména toxické prvky, pesticidy a další uhlovodíky, v některých oblastech též SO₂ a NO_x. Z toxických prvků jsou z ekologického hlediska nejnebezpečnější olovo, kadmium, rtuť a arsen (CIBULKA *et al.*, 1991).

Půda má schopnost podle svých specifických vlastností tlumit nepříznivé vlivy hospodaření, průmyslu a dopravy. Z těchto hledisek jsou nejdůležitější funkce:

- Filtrační – kdy znečišťující látky jsou půdou mechanicky zadržovány.
- Pufrovací – kdy tekavé a hlavně rozpustné škodlivé látky jsou imobilizovány adsorpcí na půdu nebo tvorbou nerozpustných sraženin. Vysokou pufrovací schopnost mají půdy s vysokým obsahem organické hmoty.
- Transformační – která je určena především aktivitou její mikrobiální složky. Mineralizací nebo mikrobiální činností se toxické látky stávají neškodnými a naopak (MIHOČOVÁ, 2011).

Jednoznačně závažným problémem se jeví zootoxicity, tedy jev, kdy obsah prvků nemá vliv na růst rostlin, ale po pozření rostlin živočichem na něj působí

toxicky. Naopak fyto toxické prvky působí dříve na rostliny a to již při koncentracích, které jsou pro živé organismy netoxické. Humano- a zootoxické jsou prvky: Cd se zvýšenou mobilitou v prostředí a slabě mobilní Hg, Pb a As. Fyto toxickými jsou z mobilních Zn a méně mobilních Ni, Cu a Cr (LHOTSKÝ, 1994).

Výraznou prioritu v nazírání na půdu mělo v nedávné minulosti hledisko úrodnosti s cílem získání maximální zemědělské produkce na orné půdě a budování průmyslu a sídlišť, bez zřetele na ekologii krajiny. Tomu byla uzpůsobena legislativa s preferencí orných půd při konfliktním řešení ochrany půdy před záboru. Zvýšení efektivnosti zemědělství v důsledku ovlivnění vlastností a režimů půd a rozvoje průmyslu bylo doprovázeno postupně narůstajícím negativním ovlivněním půd v důsledku:

- nadměrné konverze půd pro nebiologické využití
- degradace až destrukce pedosféry
- kontaminace půd a ekosystémů

(LHOTSKÝ, 1994)

Rizikové těžké kovy jsou stále ve středu pozornosti výzkumu i praxe. Pozornost je i nadále soustředěna na příčiny kontaminace půd a na definování půd nekontaminovaných, dále na otázky přechodu výše zmíněných kovů do rostlin (CIBULKA *et al.*, 1991).

Dne 29. prosince 1993 vyšla v platnost vyhláška ministerstva životního prostředí č. 13/1994 k zákonu č. 334/92 Sb, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Konkrétně v příloze č. 1 jsou uvedeny maximálně přípustné hodnoty rizikových prvků v půdách včetně olova, kadmia a rtuti. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulkách č. 1 a 2:

Tabulka č. 1 (*Vyhláška Ministerstva Životního prostředí č. 13/1994*)

Výluh 2 M HNO ₃ (výluh roztokem 2M HNO ₃ při poměru půdy k vyluhovačce 1 : 10)		
Prvky	lehké půdy	ostatní půdy
Cd	0,4	1
Hg	-	-
Pb	50	70

Tabulka č. 2 (*Vyhláška Ministerstva Životního prostředí č. 13/199*)

Celkový obsah (rozklad lučavkou královskou)		
Prvky	lehké půdy	ostatní půdy
Cd	0,4	1
Hg	0,6	0,8
Pb	100	140

Rizikové prvky vstupují do půdy různými cestami, z nichž některé jsou například používání chemikálií, čistírenských kalů a dalších hnojivých substancí. V poslední době výrazně stoupl množství kovů, které jsou do půdy dodávány ve formě imisí z průmyslových a energetických závodů (CIBULKA *et al.*, 1991).

Na úrovni EU se již dlouhou dobu diskutuje o limitních hodnotách těžkých kovů v minerálních fosforečných hnojivech. Podle sdělení německého Spolkového ministerstva zemědělství by však do budoucna měla být na úrovni EU stanovena u těžkých kovů mezní hodnota a to nejenom u kadmia, ale i u rtuti, olova, niklu a arzenu. Kdy k vlastní realizaci dojde, však není ještě jasné. Proslýchá se, že by mělo dojít k rozsáhlé novelizaci legislativy týkající se hnojiv. Také Industry Association Agrar (IAA) hovoří o tom, že by v EU měla platit hranice 60 mg kadmia na kilogram P₂O₅ (NEHASILOVÁ, 2011).

4.1. Přirozené obsahy kadmia, olova a rtuti v půdách

Obsahy prvků a jejich sledování patří k hlavním faktorům, přispívajícím k poznání koloběhů prvků v celé přírodě. Sledujeme:

- celkový obsah (totální) představuje veškerý obsah prvků v půdě. Používá se jako ukazatel toxicity. Má význam při zjišťování biochemické akumulace prvků v půdě. U některých prvků (Hg, As) je i dnes obtížné odhadnout jejich přírodní celkové koncentrace, protože vytvářejí těkavé sloučeniny.
- uvolnitelný (rozpustný) – představuje obsah uvolněný z půdy různými vyluhovacími mimo kyselin, které se používají při rozkladu mokrou cestou. Jedná se hlavně o výluh 20% HCl a 2M HNO₃ (MIHOČOVÁ, 2011).

Kadmium

Abychom mohli správně posoudit eventuální kontaminaci půd těžkými kovy, je třeba znát přirozené obsahy těchto kovů. Přirozený obsah Cd v půdě se však značně mění podle matečné horniny, intenzity zvětrávání a následného transportu. Avšak „přirozený obsah“ musí být používán opatrně, neboť není jednoduché v některých případech rozlišit ho od umělého obohacení (CIBULKA *et al.*, 1991).

Průměrný obsah kadmia v půdě v přirozených podmínkách se nejčastěji pohybuje v rozmezí 0,01-1,1 mg.kg⁻¹. V půdách ČR je (mimo zdroj kontaminace) běžný obsah 0,2-1,5 mg.kg⁻¹ (NĚMEC, 1988).

Olovo

Olovo je nejrozšířenější z tzv. „těžkých kovů“. Vyskytuje se v půdě, vodách i v atmosférických komponentách biosféry. Za průměrný obsah olova v půdách je považováno 5-50 mg.kg⁻¹. Běžně se vyskytuje v rozmezí 10-20 mg.kg⁻¹ (NĚMEC, 1988).

CIBULKA *et al.* (1991) zmiňuje ve svém výzkumu, že průměrný obsah Pb v různých půdách celého světa je 29,2 mg.kg⁻¹. Dále také uvádí, že odhad průměrného obsah Pb v půdách je 35 mg.kg⁻¹. Zmiňuje také, že pro půdy bývalé Československé Federativní Republiky je rozsah koncentrace 23,3 – 95,5 mg.kg⁻¹.

Rtuť

V publikaci Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře uvádí CIBULKA *et al.* (1991), že je průměrná hodnota koncentrace Hg v půdách 0,02 – 0,2 mg.kg⁻¹ až 0,089 mg.kg⁻¹. Podle KABATA-PENDIAS a PENDIAS (1984) jsou tyto hodnoty okolo 0,14 mg.kg⁻¹.

4.2. Formy kadmia, olova a rtuti v půdách

Tak jak se půda se skládá z heterogenní směsi různých organických a organominerálních látek, jílových minerálů, oxidů železa, hliníku a manganu a z ostatních pevných částic, také i rozmanitost rozpustných látek, vazebné mechanismy stopových prvků v půdě jsou rozličné a kolísají se složením půd a jejich fyzikálních vlastností. Bylo vypracováno několik frakcionačních metod, všechny postupy jsou založeny na předpokladu, že v půdě existují následující formy kovů:

- vodorozpustné (např. v půdním roztoku)
- výměnné
- organicky vázané
- okludovaný v oxidech železa a manganu
- vázané na konkrétní sloučeniny (např. kovové uhličitany, fosfáty, sulfidy)
- vázané ve struktuře silikátů (tzv. reziduální frakce)

(KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 2001)

KABATA-PENDIAS, PENDIAS (2001) podotýkají, že největší koncentrace většiny kovů jsou nalezeny v reziduální frakci, nebo okludované v oxidech železa a manganu v neznečištěných i znečištěných půdách. Uvádějí také, že rozpustná a výměnná frakce charakterizuje mobilní formy kovů v půdě. Ostatní frakce kovů jsou víceméně imobilní. Mobilizace kovů z těchto frakcí nebo transformace mobilních forem do nemobilních je často pomalý proces, který je silně kontrolován reakční kinetikou.

Kadmium

Pro stanovení jednotlivých forem Cd (speciace) v pevné fázi půdy byly navrženy rozličné analytické postupy, které zahrnují postupnou extrakci. Tyto postupy jsou většinou založeny na předpokladu, že v půdě existují následující formy Cd:

- vodorozpustné,
- výměnné
- organicky vázané
- okludované s oxidy Fe a Mn,

- ve formě definovaných sloučenin (uhličitany, Fosforečnany, sulfidy),
- vázané ve struktuře silikátů (tzv. reziduální frakce)

(CIBULKA *et al.* 1991)

Během zvětrávání přechází kadmium snadno do roztoku a je známo, že se objevuje jako Cd^{2+} , také vytváří několik komplexních iontů (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHOC_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ a $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) a organické cheláty (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1984).

Nejčastější forma kadmia v půdním roztoku je tedy Cd^{2+} a CdHCO_3^+ . Pokud půda obsahuje vysokou koncentraci Cl^- a SO_4^{2-} , pak se kadmium objeví hlavně ve chloridových a sulfátových komplexech. Na rozdíl od ostatních kovů jako je měď, olovo, rtuť nebo zinek, které jsou velmi ovlivněné přítomností organických ligandů, mnoho studií ukázalo, že buď volné Cd^{2+} ionty nebo kadmium vázané v anorganických ligandech jsou dominantní formou ve většině orné půdy (BRADL, 2005).

Olovo

Olovo má výrazné chalkogenní vlastnosti a tedy jeho hlavní forma v přírodním stavu je galenit (PbS – sulfid olovnatý). Olovo se vyskytuje často jako Pb^{2+} , ačkoliv oxidační stav Pb^{4+} je také znám. Tvoří i několik dalších minerálů, které jsou poměrně špatně rozpustné ve vodě (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1984).

CIBULKA *et al.* (1991) ve své knize uvádí, že nejčastěji vyskytující formy Pb v pevné fázi půdy jsou PbCO_3 a PbSO_4 .

Během zvětrávání olovnaté sulfidy pomalu oxidují a mají schopnost tvořit uhličitany a také být začleněny do jílových minerálů, do oxidů železa a manganu a do organické hmoty. Geochemická charakteristika Pb^{2+} se poněkud podobá dvoumocným alkalickým kovům a kovům alkalických zemin, což znamená, že olovo má schopnost nahradit draslík, baryum, stroncium a dokonce i vápník (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1984).

Olovo je hydrolyzováno při nízkých hodnotách pH a podstupuje mnoho hydrolytických reakcí. Při pH nad 9 se vyskytuje také ve formě $\text{Pb}(\text{OH})_2$, a $\text{Pb}(\text{OH})^+$ je převládající formou při pH mezi 6 a 10 (BRADL, 2005).

Obsah uhličitánů v půdě hraje důležitou roli při chování olova. V půdách s malým obsahem vápníku a v závislosti na pH se olovo může vyskytovat v podobě různých hydroxidů olova, jako je například $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ nebo $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. S narůstajícím pH jsou možné formy jako fosforečnan triolovnatý, hydroxypyromorfit olovnatý, fosforečnan tetraolovnatý. V půdách s obsahem vápna se může objevovat i forma PbCO_3 (BRADL, 2005).

Rtuť

Ve všech typech vyvřelých hornin je obsah rtuti velmi malý. Mnohem vyšší koncentrace tohoto kovu jsou hlášeny pro usazené horniny, jílové sedimenty a v konkrétních břidlicích, které jsou bohaté na organické sloučeniny (běžný rozsah je od 40 do 400 ppb). Nejdůležitější geochemické vlastnosti rtuti jsou:

- afinita k vytváření pevných vazeb se sírou, např. HgS – cinnabarit neboli rumělka, nejběžnější minerál rtuti,
- vytvářet organokovové sloučeniny, které jsou relativně stabilní ve vodních médiích,
- těkavost elementární rtuti (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1984)

CIBULKA *et al.* (1991) uvádí tři nejdůležitější formy rtuti:

- elementární rtuť (Hg^0) – je charakteristická svou těkavostí a nízkou vodorozpustností,
- dvojmocná anorganická forma (Hg^{2+}) – má vysokou afinitu k mnohým organickým i anorganickým ligandům, speciálně, obsahují-li sirmé funkční skupiny a pak poslední,
- metylrtuť (CH_3Hg^+) – sloučenina s vysokou perzistencí v prostředí.

CIBULKA *et al.* (1991) uvádí, že rozdělení forem rtuti v půdách je závislé na půdním pH a redox potenciálu. Kationtová forma Hg může být snadno sorbována půdními součástmi. Dvojmocná rtuť je rychle a silně komplexována kovalentní vazbou na organickou hmotu a anorganické součásti. Je též poutána adsorpčními místy na povrchu jílových minerálů a oxidů Fe a Mn.

V terestriálním ekosystému se může docházet k tzv. metylaci a ukázalo se, že je to výsledek chemických reakcí a mikrobiální aktivity. Míra metylace rtuti je

ovlivněna několika faktory jako je komplexace s rozpuštěnou organickou hmotou, která zpomaluje metylaci a pH, které ovlivňuje funkční skupiny, které se jinak váží ke rtuti. Přítomnost HgS (rumělky, cinnabaritu) inhibuje metylaci, která obecně klesá s přibývajícím obsahem sulfidů. Metylace je ovlivněna také teplotou, přítomností organických sloučenin a mikrobiálními inhibitory (BRADL, 2005).

Hlavní ztráta rtuti z půdy je těkáním. V případě mikrobiální metylace Hg v půdách mají metylované sloučeniny vyšší tenzi par a jsou dobře těkavé. Z atmosféry mohou být transportovány zpět do půdy srážkami (CIBULKA a kol., 1991).

KABATA-PENDIAS, PENDIAS (1984) uvádějí že, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ převládá nad všemi ostatními formami rtuti okolo nebo blízko neutrálního pH půdy.

4.3. Sorpce a mobilita kadmia, olova a rtuti v půdě

Sorpce je obecný výraz, který odkazuje na přechod sorbentu, v tomto případě kation železa, z kapalně fáze půdy k sorbátu, v tomto případě minerální koloid a je používán, když přesná metoda přechodu není známá nebo nebyla jednoznačně prokázána. Sorpční procesy hrají významnou roli při omezení transportu těžkých kovů v životním prostředí. Přesný mechanismus sorpce probíhající v daném prostředí je velmi významný při porozumění a předvídání budoucí mobility sorbovaných kovů (BRADL, 2005).

Sorpce zahrnuje všechny úkazy mezi pevnou složkou půdy a půdním roztokem a jsou to:

- van der Waalovy síly
- dipólové síly iontů
- hydrofobní vazby a vodíkové můstky
- změna nábojů
- výměny iontů mezi ligandy
- chemisorpce

- magnetické vazby

Půdní složky, které se podílejí na sorpci stopových prvků (tedy i těžkých kovů) jsou

- Oxidy (hydratované, amorfni) hlavně železa a manganu, pak v menší míře oxidy hliníku a křemíku
- organická hmota a biota
- uhličitany, fosfáty, sulfidy a bazické soli
- jíly

(KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1984)

SZÁKOVÁ *et al.* (2007) zmiňuje biodostupnost prvků, která charakterizuje takový podíl prvku, který je v daném systému biologicky aktivní. U suchozemských rostlin jde např. o takové formy prvku v půdě, které mohou být přijímány kořeny rostlin během vegetačního cyklu a mohou ovlivnit životní cyklus daných rostlin.

Biodostupnost rizikových prvků závisí velmi výrazně na vazbě těchto prvků na minerální částice. Například olovo je méně rozpustné, méně mobilní a méně biodostupné, pokud je přítomné ve formě krystalických minerálů (galenit PbS nebo pyromorfit $Pb_5(PO_4)_3$) a pokud je sorbované na minerální povrchy, ze kterých může být relativně lehko desorbované např. při snížení pH půdního roztoku. Tyto vlivy jsou dokumentované tím, že bylo naměřeno méně než pětiprocentní biodostupnost olova pro půdy obsahující Pb ve formě galenitu a 45 % v půdách, kde bylo olovo sorbované na oxidy železa a zinku (MAKOVNÍKOVÁ, 2006). WUANA (2011) doplňuje, že těžké kovy v půdě z antropogenních zdrojů jsou více mobilní, tudíž i biodostupné než pocházející z pedogenetických procesů.

Obecně těžké kovy mohou reagovat s určitými složkami životního prostředí, měnit svůj oxidační stav a srážet se. Těžké kovy mohou být vázány nebo sorbovány konkrétními přírodními složkami, které mohou zvýšit nebo snížit jejich mobilitu (DUBE *et al.*, 2000).

Termín adsorpce je běžně používaný pro proces sorpce chemických prvků z roztoku na půdní částice. Adsorpce je tedy kinetická reakce založená na pravidlech termodynamických zákonů. Síly podílející se na adsorpci forem iontů s nabitým povrchem jsou elektrostatické a mohou být vysvětleny jako Coulombův zákon

přitažlivosti mezi rozdílně nabitými částicemi a odporu mezi stejně nabitými částicemi. Při rovnovážné koncentraci kovů, může být adsorpce půdními částicemi popsána buď jako Langmuirova nebo Freundlichova rovnice adsorpční izotermy (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 2001).

Tok, kontrolující distribuci těžkých kovů v ekosystému, zahrnuje několikero základních fyzikálních, chemických a biologických procesů. K nejdůležitějším patří adsorpce a výměnné reakce, komplexace, srážení/rozpuštění a oxidačně-redukční procesy. Ionty těžkých kovů mohou být vázané na povrchy minerálů nebo organické hmoty při výměnných reakcích nebo komplexacích. Při adsorpci a kationtové výměně konkurují těžkým kovům alkalické kovy a kovy alkalických zemin v jejich iontové formě (Na, Ca, Mg, Fe(II) a Mn(II) spolu s amoniakem), které se hlavně při redukčních podmínkách nacházejí v půdě v poměrně vysokých koncentracích. Tento proces se popisuje jako kationtová inhibice, tj. kationtová výměnná reakce mezi těžkými kovy a konkurenčními ionty. Kationtová inhibice je velmi důležitá, protože těžké kovy nejsou v půdě samotné a nacházejí se vždy v kombinaci s ostatními prvky (MAKOVNÍKOVÁ, 2006).

Půda má schopnost imobilizovat zmíněné chemikálie jako ionty těžkých kovů. Imobilizace těžkých kovů xenobiotiky se uskutečňuje hlavně díky sorpci, která je dána fyzikálně-chemickými vlastnostmi půdy, jako je: množství jílových částic a organické hmoty, půdní reakce, obsahu vody, teploty půdy a vlastnosti konkrétních iontů železných kovů (DUBE *et al.*, 2000).

TLUSTOŠ (2007) dodává, že dle některých autorů ovlivňuje sorpci a mobilitu těžkých kovů také redox potenciál, kationtová výměnná kapacita, stupeň provzdušnění půdy, také kvalita organické hmoty, oxidů a jílových minerálů a ještě mikrobiální aktivita.

Mobilitu těžkých kovů v půdě můžeme vyjádřit takto: $Cd > Zn > Ni > Co > Cu > As, Cr > Pb > Hg$. Z nejtoxičtějších prvků Cd, Pb a Hg je tedy prostřednictvím potravního řetězce přes vegetaci (a vodu) nejnebezpečnější Cd a oba další toxické prvky stojí na konci řady (LHOTSKÝ, 1994).

Kadmium

Kadmium, tak jako ostatní prvky a na rozdíl od různých organických polutantů nemůže být degradováno. Toxické kovy proto představují dlouhodobou hrozbu pro půdní prostředí. Jelikož se půdy vyznačují velkou variabilitou svých charakteristik a Cd existuje v mnoha formách, je kontaminace tímto kovem odlišná profil od profilu. Tito autoři na základě literárních údajů shrnuli hlavní půdní vlastnosti ovlivňující mobilitu a přijatelnost těžkých kovů – tedy i kadmia - pro rostliny:

- pH – důležitá hodnota pro posouzení mobility,
- kationtová výměnná kapacita – důležitá charakteristika pro posouzení vazby v půdě a mobility,
- redox potenciál (Eh) – důležitý pro posouzení stability různých forem kovů,
- obsah organického uhlíku – hlavní charakteristika ovlivňující adsorpci, a tím i mobilitu
- půdní druh – ovlivňuje rychlost a cesty migrace kontaminantu do spodních vod.

(CIBULKA *et al.*, 1991)

Převládající forma Cd v půdním roztoku rozhoduje o jeho mobilitě a přijatelnosti pro rostliny. Příjem těžkých kovů z půdy odráží její pufrční schopnost. Na základě experimentálních výsledků proto doporučili, aby limitní hodnoty celkového obsahu těžkých kovů byly diferencované podle půdních typů (CIBULKA *et al.*, 1991).

Mnoho studií ukázalo, že Cd v kontaminované půdě v důsledku antropogenních činností, jako je těžba a slévárství, se zdá být více biodostupné než kadmium z nedotčených půd (BRADL, 2005).

Adsorpce je hlavní funkční mechanismus v reakci mezi kadmii při nízkých koncentracích a půdou. Mnoho studií ukázalo, že chování kadmia při adsorpci v půdě může být popsáno buď jako Langmuirova nebo Freundlichova izoterma (BRADL, 2005).

Pro tento případ bychom mohli Langmuirovu a Freundlichovu izotermu vysvětlit jako vyjádření adsorbovaného množství kadmia na půdní adsorbant při konstantní teplotě a tlaku.

U adsorpce kadmia hydratovanými oxidy železa bylo zjištěno, že odpovídá Langmuirově izotermě. Adsorpce kadmia se projevila jako rychlý proces, kde bylo adsorbováno více než 95% kadmia během prvních deseti minut a rovnovážného stavu bylo dosaženo během hodiny (BRADL, 2005).

Jedině kadmium v půdních roztocích je přímo dostupné rostlinám (CIBULKA a kol., 1986).

Olovo

V půdě je olovo velmi málo pohyblivé. Je to dáno tím, že soli olova jsou většinou málo rozpustné a kromě toho také proto, že olovo je dobře poutáno jílovými minerály i humusovými látkami. Přesto je upozorňováno na to, že imobilitu olova nelze přeceňovat, protože za přítomnosti chelátů jako transportních systémů může pohyblivost olova překvapivě narůstat. Olovo se hromadí převážně v humusovém horizontu. Sorpce olova humusem je pevnější než jílovými minerály. Fulvokyseliny mohou naopak olovo chelatizovat a zvyšovat tak jeho pohyblivost v půdě a přijatelnost rostlinami. Na sloučeniny olova je nejbohatší vrchní padesátimilimetrová vrstva půdy a s přibývajícím hloubkou obsah Pb klesá. Olovo se váže převážně na jílové minerály, oxidy manganu, hydroxidy Fe a Al a organickou hmotu. V některých půdách se může koncentrovat v částicích uhličitanu vápenatého nebo ve fosforečných sloučeninách. Olovo je rozpustné v kyselém prostředí, při zvyšování pH (po vápnění) se jeho rozpustnost snižuje, protože se sráží ve formě hydroxidu, fosforečnanu nebo uhličitanu. V těchto podmínkách olovo také tvoří organické komplexy (RICHTER, 2004).

Adsorpce olova do půdy a jílových minerálů můžeme vyjádřit jako Langmuirovu nebo Freundlichovu izotermu při širokém rozpětí koncentrace. Přítomnost oxidů manganu a železa v půdě může hrát důležitou roli při adsorpci v půdě. Přítomnost půdní organické hmoty také hraje významnou roli v adsorpci olova. Půdní organická hmota může imobilizovat olovo přes specifické reakce,

zatímco mobilizace olova může být usnadněna díky komplexaci s rozpuštěnou organickou hmotou nebo fulvokyselinami (BRADL, 2005).

Rtuť

Ačkoli Hg může vytvářet několik různých druhů iontů, není moc mobilní během zvětrávání. Rtuť je zadržena půdou především jako mírně mobilní organokomplex (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1984).

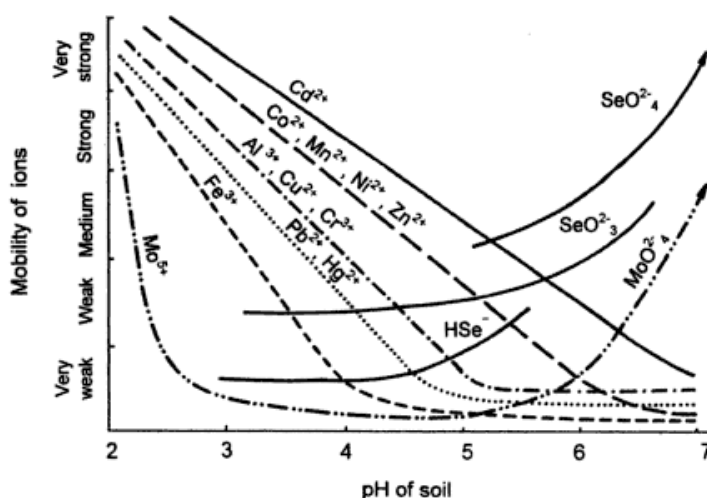
Chloridové ionty vykazují vysokou afinitu ke rtuti, což znamená, že Cl^- je velmi důležitý pro adsorpci rtuti. Bylo prováděno mnoho studií se zaměřením na inhibiční účinky komplexace rtuti s Cl^- v souvislosti s mobilitou rtuti. Hlavním účinek je redukce Hg^{2+} adsorpcí s anorganickými koloidy s vysokou koncentrací Cl^- ($>10^{-3}$ M). Adsorpce rtuti je také ovlivněna přítomností ostatních ligandů jako je SO_4^{2-} . Také jííl a organická hmota hrají důležitou roli. Tak jak roste koncentrace Cl^- a zvyšuje se pH, stávají se dominantní formy $\text{Hg}(\text{OH})_2$ nebo HgCl_2 , zatímco forma $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ působí pouze jako přechodná forma rtuti (BRADL, 2005).

4.4. Faktory ovlivňující mobilitu kadmia, olova a rtuti v půdách

4.4.1. Půdní reakce

Mnoho autorů v literatuře uvádí hodnotu výměnné půdní reakce (pH KCl nebo pH CaCl_2) jako jeden z nejdůležitějších půdních parametrů ovlivňující především obsah kovů v biodostupné formě, sorpční parametry sorbentů, jejichž selektivita k sorpci kovů je v různých oblastech pH různá. Vysvětlení tohoto jevu spočívá v závislosti nábojů půdních sorbentů od hodnoty půdní reakce. Při nízkých hodnotách pH je i sorpce těžkých kovů relativně nízká vzhledem ke kompetici sorpčních míst vodíkovým protonem (H^+). Mechanismus ovlivňující sorpci těžkých kovů hodnotami pH je v různých oblastech pH různý, například v kyselé oblasti pH je nejdůležitějším procesem protonová kompetice, v oblasti slabě kyselé až neutrální jsou to změny nábojů oxidů železa nebo manganu (MAKOVNÍKOVÁ, 2006).

Graf č. 1. Vliv půdní reakce na mobilitu kovů (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 2001)



Kadmium

Pohyblivost kadmia, a tím i jeho biodostupnost, je nejvyšší v kyselých půdách v rozmezí pH od 4,5 do 5,5, v alkalických půdách je kadmium převážně méně pohyblivé. Při posunu pH do alkalické oblasti má kadmium tendenci srážet se na povrchu jílových minerálů. Při $pH > 7,5$ je mobilita kadmia řízená rozpustností $CdCO_3$, případně $Cd_3(PO_4)_2$ (MAKOVNÍKOVÁ, 2006).

Olovo

Sorpce olova na různé typy ligandů závisí na hodnotě půdní reakce a přítomnosti seskvioxidů. Rozpustnost olova klesá s rostoucím obsahem PO_4^{3-} a natolik je nižší rozpustnost vznikajícího $Pb_5(PO_4)_3Cl$ a pravděpodobně omezuje koncentraci olova v půdním roztoku. Je popsáno, že olovo má v kyselých půdách vysokou afinitu k jílovým minerálům typu illitu a smektitu a k sorpci na seskvioxidy, v uhlíčitanové oblasti stoupá jeho afinita k tvorbě organických komplexů, přičemž povrchově sorbované množství olova je relativně nízké oproti komplexně vázanému (MAKOVNÍKOVÁ, 2006).

Rtuť

WUANA (2011) uvádí, že kyselé půdní prostředí ($pH < 4$) přispívá k vytváření metylrtuti, zatímco vyšší hodnoty pH přispívají k vysrážení rtuti do formy HgS . Z grafu č. 1 je zřejmé, že rtuť již při $pH 5,5$ je velmi málo mobilní.

4.4.2. Redox potenciál

Geochemici, pedologové a limnologové používají měření redox potenciálu (E_h) k charakterizaci oxidačně-redukčních stavů v povrchových ekosystémech. Redox potenciál půdy, vody a moří je míra elektrochemického potenciálu nebo elektronové dostupnosti v těchto systémech. Elektrony jsou nezbytné pro všechny anorganické a organické chemické reakce. Měření redox potenciálu umožňuje rychlou charakterizaci stupně redukce a předpověď stability různých sloučenin, které řídí dostupnost živin a kovů v půdě a sedimentech (HILLEL, HATFIELD, 2005).

Vliv redox potenciálu je významný především u těch rizikových prvků, které se v půdě mohou vyskytovat ve více než jednom oxidačním stupni (Fe, Mn, As, Cu, Hg a Pb). Uvolnění sorbovaného množství uvedených prvků do půdního roztoku při změně redoxních podmínek v půdě může způsobit redukce oxidů železa a manganu. Prvky jsou zpravidla méně rozpustné za vyššího oxidačního stupně. Příjem Cd rostlinou roste s rostoucí hodnotou redox potenciálu a s klesající hodnotou pH půdy. Při nízkém redox potenciálu dochází k vysrážení CdS. Také sorpce Cd na oxo-hydroxidy Fe a Mn je významným faktorem regulace koncentrace Cd v půdním roztoku při nízkém redox potenciálu a vyšším pH půdy. Naopak rozpustnost Pb v půdě klesla s rostoucím redox potenciálem a pH. Zvýšení pH z 5 na 8 může vést k vysrážení Pb jako $Pb(OH)_2$ a $PbCO_3$ a tak k poklesu koncentrace v půdním roztoku (TLUSTOŠ *et al.*, 2007).

Nejčastěji se mobilita stopových kovů, například Cd, Cu, Cr a Zn zvětšuje v málo provzdušněných půdách (malé oxidační schopnosti, $E_h < 100\text{mV}$). Nicméně, byla zjištěna zvyšující se rozpustnost Cd s narůstajícím E_h větším než 200mV . Také je popsáno, že kyselé a redukční půdní vlastnosti jsou více příznivé pro rozpustnost stopových kovů a efekt pH je více významný než redox potenciál (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 2001).

4.4.3. Fyzikální vlastnosti půdy

Velikost půdních částic může ovlivnit úroveň kontaminace půdy kovy. Jemné částice (menší než $100\mu\text{m}$) jsou více reaktivní a mají větší povrch než hrubé

materiály. Jemná část půdy často obsahuje většinu kontaminantů. Rozdělení velikosti částic, se kterým je kontaminace spojena může určit efektivitu remediačních technik, např. promývání vodou. Půdní vlhkost ovlivňuje chemii kontaminovaných půd. Množství rozpuštěných minerálů, pH a redox potenciál půdní vody závisí na vlhkosti. Půdní struktura popisuje velikost, tvar, uspořádání a úroveň vývoje půdy do strukturních jednotek. Půdní struktura může ovlivňovat mobilitu kontaminantu limitováním kontaktu mezi podzemní vodou a kontaminanty (EVANKOK, DZOMBAK, 1997).

4.4.4. Organická hmota

Humifikovaná půda představuje jeden z hlavních faktorů řídících fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy a svým množstvím a složením ovlivňuje nejen úrodnou funkci půdy, ale plní i velmi významnou úlohu v půdní hygieně – imobilizace těžkých kovů a polutantů. Efektivnost aplikace různých organických látek na imobilizaci Cd, Pb a Zn a na jejich transfer do rostlin, závisí především na kvalitě organické hmoty. Z různých organických látek (chlévská hnůj, kompost, slatinná rašelina a kyselá rašelina) se jako nejúčinnější ukázala aplikace slatinné rašeliny, která neutralizuje kyselé půdy a současně působí jako vhodný sorbent. Huminové kyseliny (HK) reprezentují spolu s fulvokyselinami (FK) a huminy tři základní frakce humusu. Je dobře známé, že huminové kyseliny jsou mimořádně aktivní při interakci různých organických a anorganických kontaminantů, ovlivňující jejich mobilitu, biopřístupnost, degradaci a fytotoxicitu (MAKOVNÍKOVÁ, 2006).

Huminové kyseliny se vyznačují komplexotvornými vlastnostmi. Příčinou těchto vlastností je přítomnost karboxylových a fenolových hydroxylových skupin. Rozpustnost komplexů s vícemocnými kationty závisí na hmotnostním poměru obou složek. Čím je poměrné zastoupení kationtu větší, tím je rozpustnost komplexu menší. Tvorba komplexů je jednou z příčin vyluhovatelnosti kovů z půd a sedimentů huminovými látkami a příčinou zvýšené koncentrace železa a manganu v rašelinných vodách (ŠTEFANIDESOVÁ *et al.*, 2005).

ALLOWAY (1995) upozorňuje na to, že karboxylové skupiny hrají hlavní roli ve vazbě kovů na huminové i fulvokyseliny. Maximální množství kovu, které může být vázáno je přibližně stejné počtu karboxylových skupin.

K dosažení komplexace kovů huminovými látkami je třeba 40 až 100 násobného množství organického ligandu v přebytku, vyjádřeno v mg.l^{-1} organického uhlíku na ekvivalent těžkého kovu. Průběh komplexace těžkého kovu v modelových pokusech s huminovými látkami jako přirozeným ligandem ukázal, že po snížení hodnoty pH prostředí se určitý podíl komplexační kapacity zachová, tj. že vznikající komplexy jsou i za těchto podmínek pevné a nerozkládají se. Tak byla *in vitro* prokázána stabilita komplexů i pro prostředí tak kyselé, jaké je v žaludeční šťávě. Z pokusů vyplynulo, že komplexační schopnost polyfenolových kondenzátů vzhledem ke rtuti leží někde uprostřed, takže je možné sestavit studované kovy podle klesající pevnosti komplexů v pořadí Cu – Pb – Hg – Cd – Zn. Zabudováním těžkého kovu do pevného komplexu s humátem dochází k výraznému řádovému snížení toxicity těžkého kovu (ŠTEFANIDESOVÁ *et al.*, 2005).

Organické ligandy s nízkou molekulární hmotností, ne přímo huminového původu, mohou tvořit rozpustné komplexy s kovy a zabránit jejich adsorpci nebo vysrážení (ALLOWAY, 1995).

5. Dekontaminační půdní techniky

Problematika kontaminace půdy těžkými kovy (Cd, Pb, Hg) byla probrána výše. Nyní se zaměříme na dekontaminační metody, které nám umožňují půdu uvést opět do hygienicky nezávadného stavu.

JIZBA (1995) rozděluje dle technické vyspělosti dekontaminační techniky na konvenční a modernější elektrokinetické

Ke konvenčním metodám se řadí následující postupy:

- kontaminovaná zemina se vytěží a odveze na hygienicky chráněnou skládku a nahradí se materiálem vhodnějším. Postup má řadu limitů, zejména ve způsobu skládkování závadné půdy
- toxická zemina se vytěží a promývá se pomocí speciálních roztoků obsahujících chelatotvorná činidla např. na bázi EDTA. Ošetřená zemina se pak vrací na původní místo. Z extraktu se těžké kovy odstraňují chemickou cestou
- Na kontaminované půdě se pěstují dlouhodobě rostlinné hyperakumulátory, které odčerpávají těžké kovy z půdy. Rostliny se po sklizni usuší a spálí, aniž dochází k úletu těžkých kovů do atmosféry. Metoda je náročná na speciální filtry pro spaliny a také zejména z hlediska časového faktoru.

K elektrokinetickým metodám se řadí tzv. postup elektroklytický. Tento způsob dekontaminace půd zamořených toxickými kovy či metaloidy se uskutečňuje pomocí účinků stejnosměrného proudu, který se zavádí přímo do kontaminované půdy. V ošetřovaném území se umístí soubory elektrod (anod a katod) přímo do půdy. Průchodem stejnosměrného elektrického proudu dochází v půdě k několika elektrofyziálním jevům. Jde zejména o elektroforézu, elektroosmózu, elektrolyzu a difuzi. Základní určující veličinou charakterizující tyto elektrokinetické pochody je tzv. pohyblivost iontů. Je dána podílem rychlosti pohybu iontu a velikosti elektrického pole.

Jiné dělení může být uvedeno podle principu remediace, a to: fyzikální remediační techniky, chemické remediační techniky a biologické remediační techniky:

1.) Fyzikální remediační techniky

- a. Promývání půdy – hlavním principem promývání půdy je selektivní třídění vysoce kontaminovaných jemných částic od pevné a kapalné fáze z půdní suspenze. Zbylé jemné částice mohou být vyčištěny od kontaminantů flotací, vylouhováním nebo magnetickou separací (BRADL, 2005).
- b. Zapouzdření – zapouzdření kontaminovaných ploch se běžně používá pro prevenci znečištění. Mnoho z těchto technik byly adaptovány pro

použití v environmentálním inženýrství z technik vodotěsného uzavírání stavebních jam. Základním principem je podzemní výstavba nepromokavých vertikálních bariér pro propuštění plynů a tekutin (BRADL, 2005).

- c. Vitrifikace – principem není snížení koncentrace polutantů, ale zapouzdření anorganických polutantů. Může být in-situ a ex-situ. Při použití in-situ se používají elektrody pro roztavení zeminy (1600-2000°C) – vytvoří se sklovitá vrstva a polutanty jsou imobilizované. Při ex-situ se zemina pálí různými způsoby (RACLAVSKÁ, 1998).
- d. Elektrokinetické techniky – elektrokinetická dekontaminace nebo elektroremediace znečištěných oblastí je nadějná technologie zvláště pro jemnozrnné půdy. Do půdy jsou umístěny elektrody a je použit stejnosměrný elektrický proud, což vyvolá pohyb iontů k elektrodě (BRADL, 2005).
- e. Propustné reaktivní bariéry – Propustná podpovrchová reaktivní bariéra může být definována jako uměle vybudovaná zóna tvořená reaktivním materiálem umístěná do ohniska znečištění ve směru proudění podzemní vody tak, aby jí podzemní voda bez omezení protékala a aby současně probíhala transformace sledovaných kontaminantů na složky neškodné nebo méně škodlivé pro životní prostředí (JIŘÍČEK, ŠRÁČEK, JANDA, 2007).

2.) Chemické remediační techniky

- a. Sorbent s inkorporovanou sulfidickou sírou pro imobilizaci kadmia v roztoku – sorbent na bázi huminových kyselin z hnědého uhlí s inkorporovanou sulfidickou sírou selektivně a ireverzibilně váže z roztoku ionty kadmia (CÍGLER, KUŽEL, KOLÁŘ, LEDVINA, 1997)
- b. Vysrážení – rozpuštěné ionty kovů reagují s přidanými srážedly za vzniku nerozpustných sloučenin. Mohou být vysráženy jako nerozpustné hydroxidy, sulfidy, uhličitany. Srážecí činidla mohou být např. digestáty, hydroxid vápenatý, soli hliníku atd. (BRADL, 2005).
- c. Iontová výměna – Principem iontové výměny je pryskyřice, na níž jsou nesené rozpustné ionty, které se vymění za ionty těžkých kovů (BRADL, 2005).

- d. Flokulace – Flokulace je používána k přeměně suspenzních koloidních částic do takové formy, aby mohly být mechanicky rozděleny z roztoku supernatantu s pomocí flokulantů (BRADL, 2005).
- e. Solidifikace/stabilizace (S/S) – Technologie snižující mobilitu nebezpečných polutantů fyzikální (uzavření do stabilizované matrice = solidifikace) a chemickou vazbou, kdy dochází k reakci mezi stabilizujícím činidlem a polutantem, což snižuje jeho mobilitu (stabilizace) (RACLAVSKÁ, 1998). Solidifikační/stabilizační činidla jsou injektovány do půdy. Polutanty musí být redukovány sorpcí na činidla nebo vytvořením špatně rozpustných sraženin (hydroxidy, uhličitany, silikáty, fosfáty nebo sulfidy) (BRADL, 2005).
- f. atd.

3.) Biologické metody – Problematiku biologických dekontaminačních metod probereme podrobněji v dalších kapitolách.

Pozn.: Fyzikálních a chemických dekontaminačních metod je mnohem více, než které jsem uvedl. Záměrně je ale nezmiňuji a nerozvádím dopodrobna, protože nesouvisí s problematikou bioremediace a fytořemediace a ubíral bych se jiným směrem, než je v zadání mé bakalářské práce.

6. Bioremediace

Pojem bioremediace vysvětlujeme jako způsob snižování kontaminace prostředí pomocí živých organismů – mikroorganismy (plísňe, bakterie, prvoci, kvasinky, řasy atd.), nebo i vyšších organismů jako jsou rostliny, v tomto případě však mluvíme o takzvané fytořemediaci, kterou se budu zabývat podrobněji v kapitole „Fytořemediace“. Mikrobiální řemediace se spíše využívá pro ozdravení vody, i přesto se jí budu věnovat, protože půda se skládá jak z pevné, plynné tak i kapalně fáze (což je půdní voda).

Bioremediace je společností lépe přijímána, než některé z výše zmiňovaných dekontaminačních technik. Při in-situ bioreřemediaci můžeme za nejlepší vysvětlení považovat to, že oproti technikám ex-situ (jako je například vytěžení kontaminované

půdy a její následná sanace v chemičkách) zůstává ráz krajiny stejný a ekologický dopad je minimální.

6.1. Bioremediace pomocí mikroorganismů

HORÁKOVÁ (2006) popisuje bioremediaci jako variantu biodegradace. Proces biodegradace se týká všech přirozených procesů, které jsou uskutečňovány bakteriemi a jinými mikroorganismy či vyššími organismy, které vedou k destrukci organických molekul. Proces bioremediace spočívá v akceleraci těchto přirozených biodegradačních procesů nebo v přísně cílené biodegradaci. Procesy bioremediace snižují rizika nežádoucí přirozené transformace kontaminujících látek a rizika perzistence neznámých transformačních produktů v prostředí. Bioremediace je tedy biodegradační metodou, která vede k ozdravení kontaminovaného prostředí.

LOVLEY a COATES (1997) uvádějí, že až do nedávné doby byly studie na téma použití mikroorganismů pro ozdravení prostředí zaměřeny na degradaci organických kontaminantů. Občas byly provedeny i výzkumy zaměřené na remediaci kovových kontaminantů s použitím mikroorganismů. To může být zapříčiněno z části tím, že mikroorganismy mohou ničit organické kontaminanty tím, že je oxidují na oxid uhličitý, zatímco mikroorganismy mohou pouze změnit formu kovového kontaminantu, nicméně, jak bylo popsáno nahoře, mikroorganismy mohou odstranit toxické kovy a metaloidy z kontaminované vody a odpadních toků tím, že je přemění do forem, které se mohou vysrážet nebo vytékat z roztoku. Na druhou stranu, mikrobiální změna redoxního stavu jak kontaminantů, tak oxidů Fe^{3+} a Mn^{4+} , které vážou většinu těžkých kovů, může učinit kovy a metaloidy více rozpustné. To potvrzuje i PARK et al. (2011), který ještě dodává, že pro bioremediaci jsou důležité dva kroky; imobilizace a mobilizace kovů, tedy kontrola jejich biodostupnosti. Co se týče imobilizace, existují způsoby, které podpoří vysrážení kovu do nerozpustné formy. Například při bioremediaci olova můžeme do půdy přidat fosfáty, které s olovem vytvoří nerozpustné sraženiny. Naopak, v případě mobilizace, se do půdy přidávají organické látky (např. EDTA; viz kapitola Fytoextrakce kadmia, olova, rtuti a arsenu), které mobilizují kov, který může být bioakumulován či biosorbován mikroorganismy. Aby však tyto procesy pomocí mikroorganismů mohly v půdě

proběhnout, musí být splněny určité půdně-klimatické podmínky, které jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3 environmentální faktory a optimální podmínky pro mikrobiální aktivitu pro půdní bioremediaci (SHUKLA *et al.*, 2010)

Environmentální faktor	Optimální podmínky	Optimální podmínky potřebné pro mikrobiální aktivitu
Dostupná půdní vlhkost	25-28% půdní vlhkosti	25-28% půdní vlhkosti
Kyslík	> 10% objemu pórů nasycených pro aerobní degradaci	Aerobní, minimálně 10% objemu pórů nasyceného vzduchem
Redox potenciál	Eh > 50 milivoltů	-
Živiny	C:N:P = 120:10:1	N a P pro mikrobiální růst
pH	6,5-8,0	5,5-8,5
Teplota	20-30°C	15-45°C
Těžké kovy	700 ppm	Celkový obsah 2000 ppm
Půdní typ	-	Malý obsah jílu a naplavenin

6.1.1. Bioakumulace a biosorpce

Toxicitu těžkých kovů mohou mikroorganismy snižovat různými způsoby. V případě, že proces bioremediace je závislý na metabolismu buňky, hovoříme o tzv. bioakumulaci. Pro bioakumulaci jsou vhodné mikroorganismy, které jsou schopné aktivně akumulovat těžké kovy a vůči jejich toxicitě jsou rezistentní (HORÁKOVÁ, 2006). Druhým způsobem, kterým mohou mikroorganismy snižovat toxicitu těžkých kovů je adsorpce (biosorpce). Je to proces, který není závislý na metabolismu buňky. Při tomto ději se těžké kovy adsorbují na povrch buňky, tedy na buněčnou stěnu, která je složena převážně z polysacharidů, lipidů a proteinů, které mají mnoho funkčních skupin, (karboxylové, siřné, fosfátové nebo amino skupiny), které mají schopnost vázat těžké kovy. Biosorpce je velmi rychlý proces, který může být bohužel reverzibilní (HORÁKOVÁ, 2006; AHALYA *et al.*, 2003).

Tabulka 4. Příklady mikroorganismů a kovů, které akumulují (GADD, 1992)

Mikroorganismus	Prvek
<i>Zoogloea</i> sp.	Co Ni
<i>Citrobacter</i> sp	Cd U
<i>Bacillus</i> sp.	Cu Zn
<i>Chlorella vulgaris</i>	Au
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Pb Ag Hg
<i>Aspergillus niger</i>	Th

Tabulka 5. Biosorpce kovů některými heterotrofy (houby, kvasinky a bakterie) (SINGH, STAPLETON, 2002)

Organismus	Sorbovaný kov	Adsorpce (mg/g)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Ag, Cd, Cr, Cu	54, 30, 31, 16
	Hg, Mn, Pb, Zn	54, 12, 91, 20
	Au, Ni, U, Th	164,18, 220,160
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Ag, Co,Cu, U	4,7, 4,7 17-40, 24
	Zn, Th	14-40, 70
<i>Aspergillus niger</i>	Au, Cu, U	176, 1,7, 12
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Cd, Cr, Cu, Pb	56, 0,33, 9, 122
	Zn, Hg, U	6,5, 20, 25
<i>Candida tropicalis</i>	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	60, 4,6, 80, 20, 30 30
<i>Bacillus subtilis</i>	Au, Fe, Mn, Ni	79, 201, 44, 6
	Cd, Cu, Pb, Zn	101, 152, 601, 137
<i>Citrobacter</i> sp.	Pb, U	4000, 8000
<i>Bacillus licheniformis</i>	Au, Cu, Fe, Mn, Ni	59, 32, 45, 38, 29

Dle WANGA a CHENA (2006) je vhodné pro tzv. biosorpci použít kvasinky *Sacharomyces cereviseae*. I přes nízkou biosorpční kapacitu (viz. tabulka 4) je kvasinkám věnována větší pozornost. Důvodem je cena, která je dána lehkou

kultivovatelností mikroorganismů, které jsou ve velké míře používány v potravinářství.

6.2. Bioremediační technologie

Bioremediační technologie jsou užívány hlavně k odstraňování organických sloučenin ve vodách (podzemních, odpadových,...), některé techniky jsou vhodné i k sanaci půdy. Jedná se v podstatě o mineralizaci za vzniku oxidu uhličitého a vody. Proto jsou možnosti využití větší než při bioremediaci kovů. Vzniklo také mnoho technik, ozdravující vodu. Jen okrajově některé půdní i vodní dekontaminační techniky vyjmenuji. Základní dělení, jako u jakýchkoliv jiných dekontaminačních technik, je dle místa remediace, tedy *in situ* a *ex situ*.

Příklady *ex situ* metod (HORÁKOVÁ, 2006; PAVEL, GAVRILESCU, 2008; SOUKUPOVÁ, 2006):

- metoda land farming (tzv. záhonová metoda)
- kompostování
- bioreaktory

Příklady *in situ* metod (HORÁKOVÁ, 2006; SOUKUPOVÁ, 2006)

- bioventing
- přirozená atenuace
- biofiltry
- biologické odstraňování kovů
 - biosorpce
 - bioakumulace
 - redukce kovů
 - oxidace, precipitace, metylace kovů

Bioremediace může být na základě znalostí podmínek prostředí, jeho mikrobiálního osídlení a charakteru znečištění uskutečňována dvěma základními metodami:

- Fertilizace – metoda, která spočívá v akceleraci již probíhajících pomalých biodegradačních procesů, uskutečňovaných přirozeně se vyskytující mikroflórou. Nejčastěji spočívá ve stimulaci růstu vhodných degradátorů přidávkem zdrojů dusíku a fosforu, popřípadě růstových faktorů či induktorů specifických enzymů
- Seeding – spočívá v obohacení kontaminovaného prostředí degradátory se známým katabolickým potenciálem. Spolu s těmito mikroorganismy mohou, ale nemusí být aplikovány i potřebné živiny a růstové faktory. Bioremediace uskutečňovaná metodou seeding je prováděna nejčastěji s mikroorganismy izolovanými z přirozeného prostředí. V procesu seeding zatím nejsou využívány geneticky modifikované mikroorganismy, i když v laboratorních podmínkách jsou tyto mikroorganismy konstruovány a využívány pro studium degradačních procesů a konstrukci degradačních drah (HORÁKOVÁ, 2006).

7. Fytoremediace

Doposud jsem uváděl dekontaminační techniky chemicko-fyzikální a biologické pomocí jednobuněčných organismů (řasy, sinice, kvasinky, plísňe, bakterie,...). Nyní se zaměřím na dekontaminační techniky pomocí vyšších organismů, konkrétně rostlin.

S narůstajícím znečištěním životního prostředí anorganickými i organickými látkami se začala hledat a vyvíjet cenově efektivní metoda dekontaminace půdy (CLUIS, 2004). Začalo to již v 70. letech minulého století, kdy se začala obracet pozornost na rostliny, jako nástroje k sanaci prostředí, ať již vody nebo půdy (BROOKS, 1997). Fytoremediace těžkých kovů může být popsána jako odstranění kovů z půdy jejich transportem do kořenů, stonků a listů. Rostliny jsou následně sklizeny a odstraněny a plocha je opět osázena rostlinami do té doby, než se koncentrace kovů v půdě sníží na přijatelnou hladinu (SOUDEK et al., 2008). V literatuře se můžeme setkat i se

synonymy pro fytořemediaci jako je botanická bioremediace nebo zelená řemediace (BRADL, 2005). Fytořemediace uřívá planě rostoucí nebo geneticky modifikované rostliny (GMPs – Genetically modified plants) k extrakci řiroké řkály těžkých kovů a organických polutantů z půdy (PEUKE, RENNENBERG, 2005). Nyní se objevují i zprávy týkající se transgenních topolů, jak dokumentuje SHUKLA *et al.* (2011), do kterých byl vnesen savčí gen pro cytochrom P450, kdy je skupina enzymů větřinou zahrnuta do metabolismu toxických sloučenin. Z toho vyplývá, že transgenní rostliny, jak naznačuje mnoho vědců, přispívají k řirřímu a bezpečněřšímu pouřítí fytořemediace. Fytořemediace je vřak ovlivněna mnoha faktory, které ALI *et al.* (2013) řhrnuje následovně: biodostupnost těžkých kovů v půdě, půdní vlastnosti, forma kovu, rostlinný druh, srážky, vlhkost, řiviny, teplota, patogenní organismy rostlin a herbivoři a dokonce rozmířtění kontaminantu.

7.1. Výhody a nevýhody fytořemediace

TANGAHU *et al.* (2011) řtručně popisuje výhody a nevýhody fytořemediace v tabulce ř. 6

Tabulka ř. 6. Výhody a nevýhody fytořemediace.

Výhody fytořemediacní technologie	Nevýhody fytořemediacní technologie
Estetičnost	Časově náročná metoda
Měně naruřující krajinu než současně techniky	Mnořství produkované biomasy
Efektivita v redukci kontaminantu	Hloubka kořenů
Nížká cena	Půdní chemie
Aplikovatelné pro řirokou řkálu kontaminantů	Stáří rostliny
Environmentálně "přátelská" metoda	Koncentrace kontaminantu
	Dopad kontaminované vegetace na okolí
	Klimatické podmínky

7.2. Fytořemediacní rostliny

Fytořemediacní rostliny se jistým způsobem odlišují od rostlin ostatních. V následujících kapitolách je řtručně popsán vztah rostlin k těžkým kovům.

7.2.1. Proč rostliny přijímají těžké kovy

Abychom pochopili jak rostliny jako nástroje k odstraňování těžkých kovů fungují, musíme nejprve vědět, proč přijímají těžké kovy. Rostliny přijímají z půdy mnoho prvků. Potřebují nejen makroprvky, jako jsou N, P, K, S, Ca a Mg (LASAT, 2000). Některé prvky jsou označeny jako esenciální, protože je rostliny potřebují k dokončení svého životního cyklu ve velmi malém množství. Nepochybně mezi přechodné prvky patří železo, mangan, molybden, měď, zinek a nikl. Tyto prvky jsou také známé jako mikroprvky. Mnoho přechodných kovů jako stříbro, zlato a kobalt a nepřechodných prvků jako hliník mají prokázané stimulační efekty na růst rostlin, ale nejsou považovány za esenciální. Navíc bylo dokumentováno, že rostliny přijímají prvky, které nemají žádnou biologickou funkci a jsou dokonce prokazatelně toxické už při nízkých koncentracích. Mezi ně patří arsen, kadmium, chrom, rtuť a olovo. Avšak i mikroprvky se mohou stát toxické, když je rostlina přijme v nadlimitním množství (PERALTA-VIDEA et al., 2009). Pasivní příjem prvků z půdy souvisí s koncentračním gradientem. V tomto případě se živiny do rostliny dostávají díky difuzi z půdního prostředí (PERALTA-VIDEA et al., 2009). Rostliny si vyvinuly vysoce specifický mechanismus příjmu, translokaci a ukládání těchto prvků. Například pohyb železa přes biologické membrány je zprostředkován proteiny s transportní funkcí (aktivní transport). Navíc citlivé mechanismy udržují intracelulární koncentraci iontů kovů v rozmezí, které je určováno fyziologickými potřebami rostliny. Obecně mechanismus příjmu je selektivní, rostliny preferují příjem některých nutrientů před jinými. Například, některé membránové přenašeče zprostředkovávají transport dvoumocných kationtů, ale nepoznávají jedno- nebo trojmocné ionty (LASAT, 2000). I přesto, že akumulace kovů je energeticky náročný proces, nastává otázka, jakou evoluční výhodu dává hyperakumulace kovů těmto druhům. Nedávné studie ukazují, že akumulace kovů v listech by mohla umožnit hyperakumulujícím druhům vyhnout se predátorům zahrnující housenky, houby a bakterie (LASAT, 2000).

7.2.2. Příjem kadmia rostlinami

Příjem kadmia a i jiných kationtů je uskutečňován na základě gradientu elektrochemického potenciálu plasmatické membrány v kořenových buňkách rostlin (PERALTA-VIDEA *et al.*, 2009). Poté, co je přijat kořenovými buňkami, je přemístěn do nadzemních částí. Koncentrace kadmia je typicky vyšší v listech, než v ovoci nebo zásobních orgánech. Je těžké posuzovat či předvídat, kolik kadmia se přesune z půdy do rostliny (listů, plodů,...), protože velmi záleží na půdních vlastnostech i formě prvku (SMOLDERS, 2001). CIBULKA *et al.* (1991) uvádí, že kadmium působí na rostliny silnou inhibicí fotosyntézy.

7.2.3. Příjem olova rostlinami

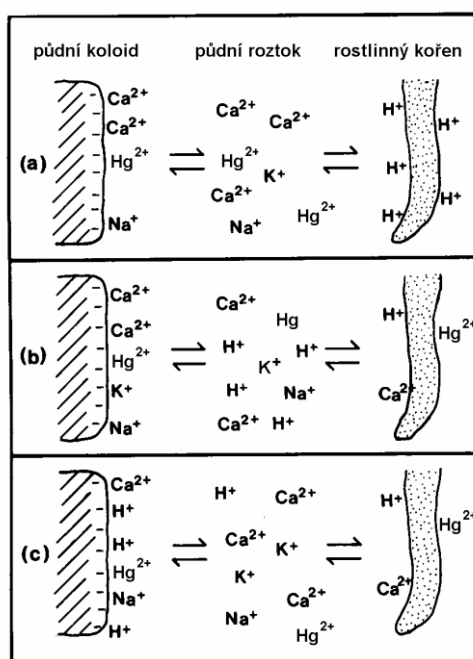
Olovo není esenciální prvek a rostliny nemají „kanály“ pro jeho příjem. Namísto toho je olovo vázáno na karboxylové skupiny kyseliny uronové, která je ve formě slizu na povrchu kořenů, nicméně je stále neznámé jak tento prvek přechází do rostlinných pletiv (PERALTA-VIDEA *et al.*, 2009). Dle PORRUT *et al.* (2011) po adsorbci na povrch kořenů může olovo vstoupit do kořenů pasivně a být přemístováno pomocí vodních cévních svazků rostlinou. Porrut *et al.* (2011) dále uvádí, že nejvyšší koncentrace olova se nachází ve špičkách kořenů, kde jsou mladé buňky, které mají tenké buněčné stěny. Podle CIBULKA *et al.* (1991) není toxicita olova pro rostliny taková jako u kadmia, avšak i olovo působí inhibičně na fotosyntézu.

7.2.4. Příjem rtuti rostlinami

PATRA, SHALMA (2000) uvádějí, že dostupnost půdní rtuti rostlinám je nízká. Rtuť má tendenci se akumulovat v kořenech, což naznačuje, že kořeny slouží jako jakási bariéra pro příjem rtuti. Koncentrace rtuti v nadzemních částech rostlin se zdá být závislá na foliárním příjmu rtuti, která vytékala z půdy. To potvrzují i KABATA-PENDIAS, PENDIAS (1984), kteří dodávají, že obsahy rtuti v půdě a rostlině jsou jen v malé závislosti, protože rtuť se silně váže na půdní částice. PATRA, SHALMA

(2000) uvádějí, že toxicita rtuti pro rostliny představuje především poškození chlorofylu a tím snižování fotosyntézy. Důvodem je změna centrálního atomu chlorofylu hořčíku za atom rtuti. Další toxické účinky na rostlinu uvádí SARMA (2011), a to blokování funkčních skupin enzymů, polynukleotidů a transportního systému pro ionty nutrientů, denaturace a inaktivace enzymů a narušení buněčné a organelové membrány.

Obrázek č. 1. Výměna kationtů mezi rostlinným kořenem a půdním koloidem (ŠTEFANIDESOVÁ *et al.*, 2005) a) počáteční stav, b) příjem základních kationtů kořenem a uvolnění H^+ iontů z kořene, c) ustavení nové rovnováhy mezi rozpuštěnými a vyměnitelnými kationty.



7.2.5. Rostlinné hyperakumulátory

Termín „hyperakumulátor“ poprvé zavedl v roce 1977 R. R. Brooks se svými kolegy (BROOKS *et al.*, 1997). MOREL (2006) definuje hyperakumulátory jako rostliny, které odstraňují velké množství prvků z půdy bez významného chemického zásahu, jiného než aplikace konvenčních hnojiv. Dále upozorňuje, že je důležité, že koncentrace kovu ve sklizené části rostliny je větší než v půdě. Avšak podle LASAT (2000) zní definice takto: „hyperakumulátory jsou obvykle definovány jako druhy schopné akumulovat kovy ve 100násobném množství, než které je naměřeno v neakumulujících rostlinách“. To znamená, že hyperakumulátory budou

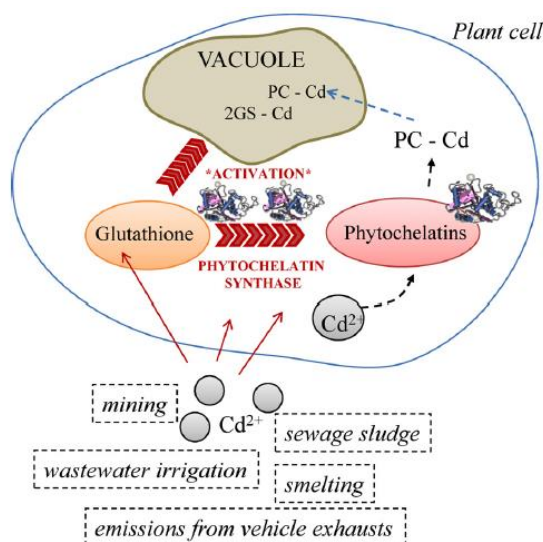
koncentrovat více než 10 ppm Hg, 100 ppm Cd, 1000 ppm Co, Cr, Cu a Pb a 10 000 ppm Ni a Zn. Hyperakumulátory neslouží pouze jako remediační nástroj (viz. kapitola Fytoextrakce). Jak popisuje BROOKS *et al.* (1997), mají tyto rostliny širší uplatnění. Například při mineralogických průzkumech, kde se využívají endemicky rostoucí hyperakumulátory, které jsou schopné žít pouze na určitém geologickém podloží či v přítomnosti určitého minerálu. Druhým netradičním využitím hyperakumulátorů je tzv. fytoarcheologie, při níž rostliny pomáhají detekovat starověké artefakty a obchodní cesty. Jako příklad uvádí starověkého řemeslníka, který taval měděnou rudu v peci postavenou nad opuštěným termitím hnízdem. Nakonec místo opustil a po čase se pec rozpadla díky zvětrání, ale půda zůstala kontaminována velkým množstvím mědi, na tomto místě poté začaly růst hyperakumulátory mědi. Třetí příklad je těžba pomocí rostlin (phytomining), v tomto případě se akumulátory využívají k růstu na místě, kde je velká koncentrace určitého prvku a ten se získává sklizní rostlin a jeho následnou extrakcí z biomasy. Hyperakumulátory musí splňovat určitá pravidla, aby mohly být vybrány pro fytoextrakci, tato pravidla shrnul THANGAVEL a SUBBHURAAM (2004):

- schopnost růst na jiném místě, než kde byly sebrány,
- selekce dvojího využití rostlin,
- bohatý kořenový systém,
- vysoký transport kovu do nadzemních částí,
- stabilní udržení stejných vlastností,
- vysoká tolerance ke kovům,
- schopnost akumulovat několik kovů ve velkých dávkách,
- vysoká produkce biomasy a rychlý růst,
- ekonomická výhodnost,
- resistance k nemocím a škůdcům a
- neatraktivní pro zvířata, čímž se snižuje risk přesunu kovu do vyšší trofické úrovně potravního řetězce

LASAT (2000) a BRADL (2005) vysvětlují toleranci rostlin k vysokým dávkám kovů několika způsoby. První možností je, že rostliny dosahují prevence k toxicitě kovů tím, že je ani nepřijmou svými kořeny. Za to jsou zodpovědné kořenové exsudáty, které např. vysrážejí a tím i imobilizují kovy (viz kapitola Fytostabilizace). Rostlina, která využívá tohoto mechanismu je Kostřava červená

(*Festuca rubra*), jejíž varieta s posilněným mechanismem se komerčně prodává pod jménem „Merlin“. Tento způsob ochrany je pro hyperakumulaci zcela nevhodný. Druhou skupinou jsou takzvané „indikátory“, které vykazují jen malou kontrolu nad akumulací kovu, jehož koncentrace je stejná v půdě i v rostlině. Třetí a nejvýznamnější skupinou jsou rostliny označené jako hyperakumulátory, které se nesnaží bránit se vstupu kontaminantu. Vyvinuli si specifický mechanismus pro detoxikaci vysokých koncentrací kovu ve svých buňkách. PEUKE a RENNENBERG (2005) popisují tento způsob jako sled procesů, kterými je kov přijat kořeny, kde se prvek chelatuje a následně se tyto komplexy transportují do nadzemních pletiv, kde se umístí do vakuol, a jak doplňuje SOUDEK *et al.* (2008), hlavně do vakuol v trichomech. Jak dodává SARMA (2011), příkladem těchto chelátů může být Glutathion (GSH), což je tripeptid označovaný jako nejdůležitější buněčný antioxidant ovlivňující obranu proti toxinům a přímý „zhášec“ volných radikálů. Tento antioxidant je také prekurzor fytochelatinů, což jsou oligomery glutationu, tvořené fytochelatin-syntásou (viz. obrázek č. 2). Dalšími cheláty mohou být metalothioneiny (THANGAVEL, SUBBHURAAM, 2004) a volné aminokyseliny, metalochaperony a „heat shock“ proteiny (SOUDEK *et al.*, 2008)

Obrázek č. 2. Schéma mechanismu glutationu a fytochelatinů (ZITKA *et al.*, 2011)



Příklady rostlinných hyperakumulátorů shrnuje tabulka č. 7.

Tabulka č. 7. Příklady rostlinných hyperakumulátorů (ALKORTA *et al.*, 2004).

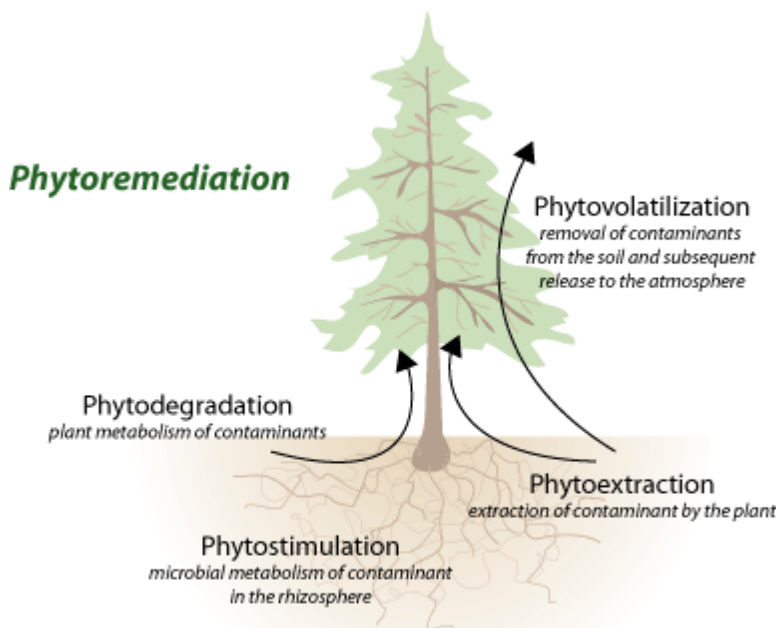
Kov	Druh
Zinek	<i>T. caerulescens</i>
Kadmium	<i>T. caerulescens</i>
Nikl	<i>Berkheya coddii</i>
Selen	<i>Astragalus racemosa</i>
Thalium	<i>Iberis intermedia</i>
Měď	<i>Ipomoea alpina</i>
Kobalt	<i>Haumaniastrum robertii</i>
Arsen	<i>P. vittata</i>

7.3. Rozdělení Fytoremediačních technik – stručný přehled

CLUIS (2004) rozděluje půdní fytoremediační techniky do následujících čtyř skupin:

- Fytoextrakce
Příjem kontaminantu kořeny rostliny a jeho zakoncentrování ve sklíditelných pletivech
- Fytovolatilizace
Příjem kontaminantů rostlinou a jejich následné uvolnění do atmosféry díky volatilizaci (vytěkání)
- Fytodegradace
Biodegradace polutantů rostlinnými enzymy
- Fytostimulace (Rhizodegradace)
Biodegradace polutantů rostlinou za pomoci rhizosférických mikroorganismů.
Někteří autoři tuto metodu nazývají „Rhizodegradace“
(SOUDEK *et al.*, 2008)

Obrázek č. 3. Zobrazení čtyř fytoředičních technik pro řediaci kontaminované půdy (CLUIS, 2004).



Dále SOUDEK *et al.* (2008) uvádí ještě další 2 metody:

- Fytostabilizace
Metoda využívající rostliny k imobilizaci vodních a půdních kontaminantů
- Rhizofiltrace
Odstraňování kontaminantu z povrchových, splaškových nebo vyčerpaných zemních vod použitím kořenového systému rostlin.

Tabulka č. 8.

Přehled rostlin použitých při různých fytořediačních aplikacích (DIETZ, SCHNOOR, 2001)

Aplikace	Médium	Kontaminanty	Typické rostliny
Fytodegradace	půda, podzemní voda, výluh ze skládek, použití odpadních vod na půdu	herbicidy; chlorované alifatické uhlovodíky (např. TCE); aromatické uhlovodíky (např. BTEX); explosiva (TNT, RDX, HMX, perchlorát); živiny (dusičnany, amoniak, fosfáty)	freatofytické stromy (čeleď Salix, včetně topolu, vrby, amerického topolu); trávy (žito, kostřava, troskut prstnatý, čirok, proso panenské, rákos, lesknice kanárská); Bobovité (jetel, vojtěška, vřina)
Rhizodegradace	půda, sedimenty, aplikace na půdu, ohraničené skládky	biodegradovatelné organické látky (BTEX, TPH, PAHs, PCBs, pesticidy)	traviny s vláknitými kořeny (troskut prstnatý, kostřava, žito); uvolňovače fenolických látek (moruše, jablůň <i>Maclura aurantiaca</i>), freatofytické stromy
Fytostabilizace	půda	kovy (Pb, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Se, U, Ni); hydrofobní organické sloučeniny, které nejsou degradovatelné	freatofytické stromy pro kontrolu vody; trávy s vláknitými kořeny pro kontrolu eroze;
Fytoextrakce	půda, sedimenty, brownfields	kovy (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu)	hořčice sareptská (<i>Brassica juncea</i>); slunečnice (<i>Helianthus</i> ssp.); Penízek modravý
Rhizofiltrace	podzemní voda, odpadní voda přes uměle vytvořené mokřady	kovy (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu); radionuklidy, hydrofobní organické sloučeniny	vodní rostliny: mokřadní (orobinec, růžkatec, rdest uzlinatý, maranta třtinová); vodní (řasy, parožnatka, stolístek vodní, <i>Hydrilla</i> ssp.)
Fytovolatilizace	půda a sedimenty	Se, As, Hg, těkavé organické sloučeniny (např. MTBE)	Hořčice sareptská; mokřadní rostliny; freatofytické stromy pro zachycení podzemních vod

Vysvětlivky: BTEX – benzen, toluen, ethylbenzen a celkový xylen; HMX - oktahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocin; MTBE – methyl-*terc*-butylether; PAHs – polycyklické aromatické uhlovodíky; PCBs – polychlorované bifenyly; RDX – hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin; TCE – trichlorethylen; TNT – 2,4,6-trinitrotoulen; TPH – celkové ropné uhlovodíky

7.4. Fytoremediační techniky

Nejdůležitějším aspektem při výběru fytoremediační techniky je zajisté druh kontaminantu – jeho obsah, forma či přístupnost.

7.4.1. Fytodegradace

SOUDEK *et al.* (2008) uvádí, že fytodegradace je proces, při němž dochází k absorpci, přeměně a odbourávání kontaminantu uvnitř rostliny. Za fytodegradaci lze považovat i proces snižování kontaminantu v důsledku uvolňování enzymatických metabolitů rostliny do půdy. Fytodegradace se používají především pro odstraňování organických polutantů (PAH, PCB, výbušniny, detergenty). Při fytodegradaci je potřeba zajistit, aby nedošlo k přeměnám na metabolity, které jsou toxičtější, než samotný polutant. CLUIS (2004) dodává, že organické polutanty mohou být degradovány do neškodných produktů a mohou být mineralizovány a dokonce přeměněny až na oxid uhličitý a vodu.

Obrázek č. 4. *Salix x'Prairie Cascade'* - příklad vrby používané k fytodegradaci (THE TREE FARM, 2010).



7.4.2. Rhizodegradace

Rizosféra je vrstva půdy, která obklopuje kořeny a je dynamickým prostředím, ve kterém probíhá výměna látek/prvků mezi rostlinou a mikroorganismy (CLUIS, 2004). Metoda pracuje na základě zvýšení množství půdních bakterií v půdě, díky kořenovému systému vysázených rostlin, což umožňuje snížit množství kontaminantu. Kořeny vylučují do půdy mnoho organických sloučenin (např. cukry nebo alkoholy), jež se stávají potravou pro půdní bakterie. Díky dostatku živin počet mikroorganismů rapidně vzrůstá a dochází také ke stimulaci jejich aktivity, což je důležité pro odbourávání okolních polutantů (SOUDEK *et al.*, 2004). Dle CLUIS (2004) je tato metoda vhodná především k odstraňování polychlorovaných bifenyly (PCBs), což jsou polutanty, známé díky své karcinogenitě a dlouhodobé perzistenci v prostředí.

Obrázek č. 5 Troskut prstnatý (*Cynodon dactylus*) – rostlina používaná k rhizodegradaci (TOYOGREEN, 2014).



7.4.3. Rhizofiltrace

Rhizofiltrace je přednostně používána pro remediaci vyčerpaných podzemních vod, povrchových vod a odpadových vod s nízkou koncentrací kontaminantu. Rhizofiltrace je definována jako použití rostlin suchozemských nebo vodních k absorbování, koncentraci a vysrážení kontaminantů ze znečištěných vodních zdrojů v jejich kořenech. Velkou výhodou je, že kontaminanty nemusejí být přemístěny do výhonů rostlin z kořenů (JADIA, FULEKAR, 2009). SOUDEK *et al.*

(2008) dále uvádí, že tato metoda se s úspěchem používá např. v Černobylu, kde se díky slunečnicím odstraňují isotopy Cs a Sr z povrchových vod.

Obrázek č. 6 Rdest uzlinatý (*Potamogeton nodosus*) – rostlina využívaná k rhizofiltraci (WIKIPEDIA.ORG, 2008).

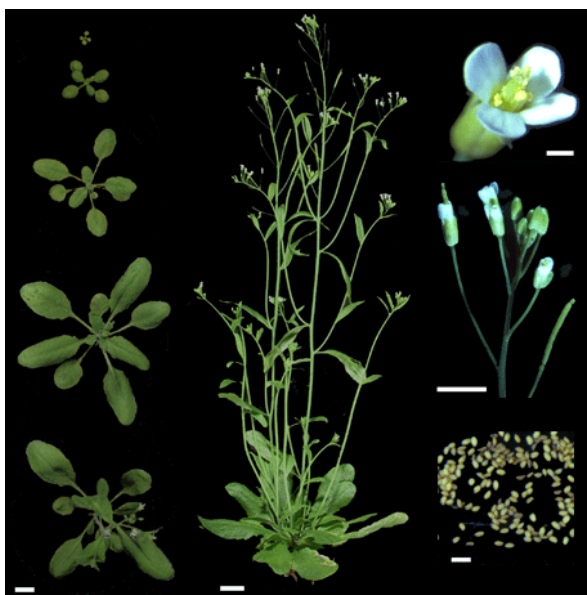


7.4.4. Fytovolatilizace

Dle JADIA a FULEKAR (2009) fytovolatilizace zahrnuje použití rostlin k příjmu kontaminantů z půdy, jejich přeměně do těkavé formy a následné transpirace do atmosféry. Fytovolatilizace byla vyvinuta i pro odstranění rtuti, v čemž je pravděpodobně nejvíce úspěšné používání transgenních rostlin pro fytořemediace. CLUIN (2004) tvrdí, že forma rtuti, která se může bioakumulovat a působit neurodegenerativní nemoci je metylrtuť (CH_3Hg). Podle něj se také v některých kontaminovaných oblastech objevují bakterie, které konvertují CH_3Hg do mnohem méně toxické elementární rtuti (Hg^0), která se uvolňuje z bakterií difuzí a dále je uvolňována do atmosféry. Enzymy, které odpovídají za tento proces, jsou organo-rtuť lyáza (MerB), která přemění metylrtuť na Hg^{2+} a rtuť-reduktáza (MerA), která redukuje Hg^{2+} na těkavou Hg^0 . JADIA a FULEKAR (2009) uvádějí, že v laboratorních experimentech byly rostliny tabáku (*Nicotiana tabacum*) a huseníčku rolního (*Arabidopsis thaliana*, viz obrázek č. 7) geneticky modifikovány přidáním genu pro rtuť-reduktázu a přeměnili iontovou formu rtuti do méně toxické kovové rtuti, kterou následně vypustili (vytěkali) do ovzduší. Také využití rychle rostoucích dřevin jako je topol žlutý, vrba nebo liliovník tulipánokvětý cenově efektivní volba

pro tento druh fytořediacie díky dlouhému životu a velkému kořenovému systému. SOUDEK *et al.* (2008) podotýká, že použití fytořediacie je kontroverzní, neboť nedochází k odstranění kontaminace, ale pouze k přesunu kontaminantu z půdy do ovzduší.

Obrázek č. 7. Huseníček rolní (*Arabidopsis thaliana*) – rostlina, jejíž geneticky modifikovaná forma se užívá při fytořediaci (INSTITUT JEAN PIERRE BOURGIN, 2010).



7.4.5. Fytostabilizace

Další variantou použití rostlin pro remediaci znečištěných ploch je fytostabilizace, také nazývaná „lokální inaktivace“ nebo „rostlinné ozdravování“ (BRADL, 2005). Metoda je přednostně používána k remediaci půd, sedimentů a kalů (JADIA, FULEKAR, 2009). Fytostabilizace stabilizuje těžké kovy v půdě chemicky a fyzicky díky použití látek, které mění chemické vlastnosti půdy a vegetačního pokryvu (fyzikálně) (TERRY, BANUELOS, 2000). JADIA a FULEKAR (2009) uvádějí, že hlavní účel použití rostlin je snížit množství protékající vody přes půdní horizonty, což snižuje možnost vzniku nebezpečného vyluhování, dále slouží jako bariéra před přímým kontaktem s kontaminovanou půdou a v poslední řadě chrání půdu proti erozi a distribuci toxického kovu do okolní krajiny. Podle BRADL (2005) princip fytostabilizace spočívá ve vylučování látek kořeny, které způsobují vysrážení či adsorpci prvků buď na půdní částice či povrch rostlinných kořenů, čímž se brání

příjmu prvků do rostlinných pletiv, což je podle zjištění TERRY a BANUELOS (2000) nežádoucí. K posílení tohoto mechanismu, se používají (jak jsem již psal nahoře), stabilizační látky, které redukují mobilitu a biodostupnost prvků např. zvýšením pH k oblasti neutrální až mírně alkalické. V tomto prostředí jsou kovy méně rozpustné a více se srážejí (BRADL, 2005). Příklad těchto látek shrnuje tabulka č. 9 a rostlin tabulka č. 10.

Tabulka č. 9. Nejčastější stabilizační látky využívané při fytostabilizaci (BRADL, 2005)

Chemická látka	Kov	Mechanismus inaktivace
Formy Fosfátů --> H_3PO_4 , apatit, fosforečnan vápenatý, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , ostatní fosforečná hnojiva	Pb	Vznik nerozpustných minerálů olovnatých fosfátů, např. olovnatý pyromorfit
Hydratované oxidy železa --> odpadní produkty bohaté na hydratované oxidy železa, izolované hydratované oxidy železa	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Sorpce kontaminantu na výměnný povrch hydroxidů, vysrážení - vytváření Fe sloučenin
Organické materiály --> hnůj, kompost, kaly a ostatní tuhé organické materiály	As, Cd, Cu, Pb	Sorpce kontaminantu na výměnná místa, nebo inkorporace do organického materiálu
Anorganické jílové minerály --> Syntetické zeolity, přírodní aluminosilikáty, nebo odpadní produkty spalování nevyhovujícího uhlí	As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Sorpce kontaminantu na výměnná místa, nebo inkorporace do minerálních struktur

Tabulka č. 10. Rostlinné druhy použité při polních pokusech s fytostabilizací znečištěných půd těžkými kovy (MOREL *et al.*, 2006)

Rostlinný druh	Místo použití
Psineček kastliský, <i>Agrostis delicatula</i> , Medyněk vlnatý, <i>Cytisus striatu</i>	Jales, Portugalsko
Šťovík růžkatý, Lipnice smáčknutá, Psineček veliký, Lipnice luční, Bojínek luční, Kostřava rákosovitá, Kostřava červená	Copper Cliff, Kanada
Psineček obecný, Kostřava červená	Maatheide-Lommel, Belgie

SOUDEK *et al.* (2008) dodává, že tuto technologii lze užít tam, kde je potřeba obnovit vegetační pokrývku, ale kvůli vysoké kontaminaci nelze na zasaženém území aplikovat běžnou vegetaci. Užívá se pro finální úpravu ploch, kde byly k odstranění použity jiné asanační technologie.

Obrázek č. 8. Kostřava červená (*Festuca rubra*) – rostlina využívaná při fytostabilizaci (CHESTOFBOOKS.COM, 2013)



7.4.6. Fytoextrakce kadmia, olova, rtuti a arsenu

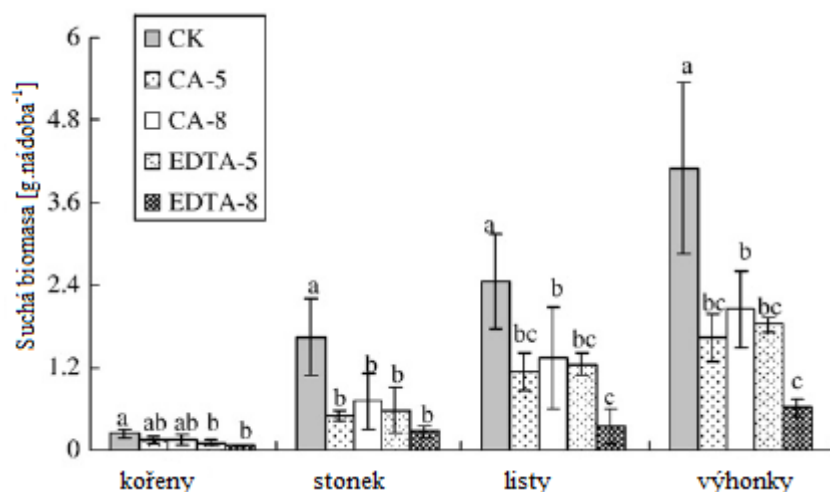
Fytoextrakce je termín, který označuje technologii využívající rostliny k odstranění kovů a ostatních kontaminantů z půdy. Je to nadějný způsob cenově efektivní alternativy ke konvenčním inženýrským remediačním technologiím (THANGAVEL, SUBBHURAAM, 2004). Technologie zahrnuje extrakci kovů pomocí kořenů rostliny a jejich následné přemístění a akumulace v nadzemních částech, které jsou sklizeny klasickými zemědělskými stroji (sklízecí mlátičky), a následně se kov koncentruje v biomase, která je spálena, či kompostována (JADIA, FULEKAR, 2009; PEUKE, RENNENBERG, 2005; LASAT, 2000). Jak prohlašuje LASAT (2000), je to nejlepší možné řešení pro odebrání kontaminantu, který nemůže být degradován. Podmínkou pro využití rostlin v této metodě je, že rostlinný druh musí být označen jako tzv. „hyperakumulátor“ (viz kapitola Rostlinné hyperakumulátory) (MOREL *et al.*, 2006). Úspěch fytoextrakce záleží přednostně na vybrané rostlině a formě kovu, který má rostlina extrahovat. Těžké kovy jako je olovo nebo chrom mají nízkou rozpustnost v půdě, což je limitující faktor. To se může řešit přidáním chelátorů jako je například EDTA (etylendiamintetraoctová kyselina), která prokázala zlepšení ve větší rozpustnosti a vyvolala větší hyperakumulaci olova i v těch rostlinách, které nejsou označeny jako hyperakumulátory (McGRATH, 2003). LUO (2005) doplňuje ještě další látky, které zvyšují biodostupnost a mobilitu kovů, a to CDTA (trans -1,2- diamincyklohexan – N,N,N',N' - tetraoctová kyselina), EGTA (kyselina ethylenglykol –di- (2-aminoethylether) –tetraoctová, EDDHA (ethyledinamin –di(*o*-hydroxyfenyloctová) kyselina), kyselina citronová a biodegradabilní chelát EDDS (ethylendiamin-N,N'-dijantarová kyselina). Tyto látky desorbují kovy z půdního sorpčního komplexu do půdního roztoku a usnadňují tak transport do rostlin (viz. tabulka č. 11). V dalším výzkumu LUO (2006) upozorňuje na možné problémy při *in situ* aplikaci EDTA, při čemž může nastat znečištění vody, díky nekontrolovatelné rozpustnosti a migraci kovů. Tato vyluhovatelnost závisí mimo jiné i na půdních vlastnostech a na rychlosti příjmu kovu rostlinou. To v roce 2003 potvrdil i WENZEL *et al.* (2003), který dodal, že zvýšení mobility bylo doprovázeno vysokou koncentrací kovu ve vyluhované vodě, získané z oblasti pod kořenovou vrstvou. Tyto zvýšené koncentrace kovu ve vodě byly naměřitelné i za více než jeden rok od aplikace. SUN (2009) a NOWAK *et*

al., (2006) poukazují i na toxicitu chelatačních činidel pro samotnou rostlinu, kde už dávky 5 mmol.kg⁻¹ EDTA a 5 mmol.kg⁻¹ kyseliny citronové (CA = citric acid) redukují růst o 50-80% oproti kontrolnímu vzorku *Sedum alfredii* (viz graf č. 2). Kompenzací tohoto negativního faktoru je zvýšená akumulace kovů rostlinou.

Tabulka č. 11. Efekt aplikace chelátů na koncentraci (mg.kg⁻¹ sušiny) mědi, olova, zinku a kadmia v nadzemních částech kukuřice (*Zea mays*) 14 dnů po aplikaci (LUO *et al.*, 2006)

	Cu	Pb	Zn	Cd
Kontrola	45.6 ± 9.2	10.1 ± 4	580 ± 102	9 ± 2.6
5 mM EDTA	560 ± 69	270 ± 67	850 ± 74	29 ± 1
5 mM EDDS	2060 ± 272	91 ± 22	1310 ± 148	13.7 ± 2.1
5 mM citric acid	36.8 ± 1.3	5.8 ± 2	401 ± 58	5.2 ± 1.3
2.5 mM EDTA + 2.5 mM EDDS	2300 ± 210	569 ± 59	1460 ± 249	31.3 ± 3.2
2.5 mM EDTA + 2.5 mM citric acid	199 ± 21	54.3 ± 11	596 ± 53	17.1 ± 2
2.5 mM EDDS + 2.5 mM citric acid	770 ± 167	12.3 ± 3.4	671 ± 111	17.8 ± 2

Graf č. 2. Suchá biomasa *S. alfredii* po použití EDTA a kyseliny citronové (CA) při dávkách 5 a 8 mmol.kg⁻¹ půdy (SUN *et al.*, 2009)



Fytoextrakce kadmia

Nejznámějším hyperakumulátorem kadmia je *Thlaspi caerulescens* (Penizek modravý, obrázek č. 19) (BROOKS, 1997) s maximální koncentrací akumulovaného kadmia 2300 mg/kg (MOREL, 2006). U této rostliny je však negativní nízký výnos biomasy, který dosahuje 2-5t.ha⁻¹ (McGRATH, 2003). Vyřešení tohoto problému popisuje ALKORTA *et al.*, (2004), který říká, že díky použití hybridizace *T.*

caerulescens (Penízek Modravý) s *Brassica juncea* (Hořčice Sareptská) bylo vytvoření hybrida, jež měl schopnost vytvářet vysokou hmotnost biomasy (díky *B. juncea*) a hyperakumulující schopnosti (díky *T. caerulescens*). Pro fytoextrakci kadmia se používají i dřeviny (vrba, topol) a polní plodiny (kukuřice). Podle výsledků dvouletého pokusu KACÁLKOVÉ, TLUSTOŠE a SZÁKOVÉ (2009) se jako nejlepší hyperakumulátor kadmia zdál být topol (*Populus nigra* × *P. maximowiczii*) (1,1 mg/kg Cd v sušině listů). Na druhou stranu největší koncentrace kadmia (1,73 mg Cd/kg suché hmotnosti listů, při koncentraci v půdě 1,55mg/kg) byla zjištěna ve vrbě (*Salix smithiana*). Přesto je lepším hyperakumulátorem topol, díky větší tvorbě listové biomasy (přírůstek 429g/2 roky, oproti vrbě – 88 g/2 roky). Oba stromy byli lepší hyperakumulátory než kukuřice. TLUSTOŠ *et al.*, (2007) uvádí, že po 3 letech pěstování klonů vrb na kontaminované půdě se odčerpá až 30% kadmia, přičemž nejvyšší odběr kadmia měli klony *S. smithiana* (vrba smithova) a *S. rubens*. KUŽEL *et al.*, (2002) zmiňuje i využitelnost rostlin Křídlatky sachalinské (*Reynoutria sachalinensis*) a Křídlatky japonské (*Reynoutria japonica*), které mají schopnost akumulovat vysoké dávky kadmia (TF = 4-7), při jeho koncentraci v půdě 7-64 mg Cd/kg⁻¹, ve své biomase (100t/ha). TF = Transfer Factor (česky „přenašecí“ koeficient) = poměr mezi Cd_{rostlina}/Cd_{půda}.

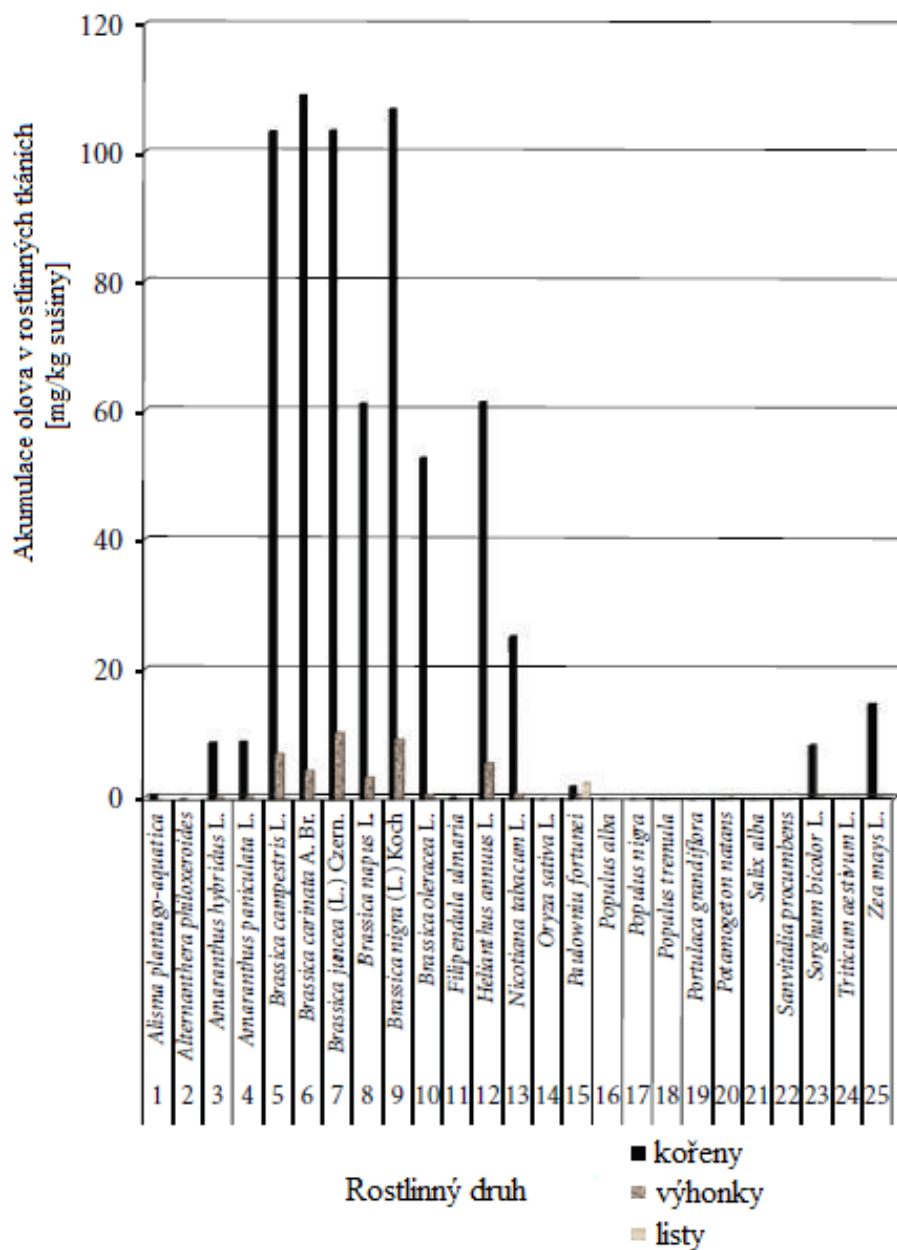
Obrázek č. 9. Penízek modravý (*Thlaspi caerulescens*) (LUONTOPORTTI.COM, 2014)



Fytoextrakce olova

Olovo je obtížné dostat z půdy, protože je silně drženo půdní organickou hmotou a půdními minerály. Poměrně málo rostlin bylo označeno za hyperakumulátory olova. Jednou z nich je např. *Thlaspi rotundifolium* (Penízek okrouhlostý), který je schopen akumulovat 130-8200 $\mu\text{g/g}$ suché hmoty, avšak většinu olova drží v kořenech (BROOKS, 1997). Další rostlinou, která se dá využít pro akumulaci olova je *Thlaspi caerulescens* (Penízek modravý), která dokáže koncentrovat olovo v nadzemních částech, avšak opět většina olova je uložena v kořenech (MOREL, 2006). ALKORTA (2004) uvádí vhodnost pro fytoextrakci olova opět *B. juncea*. (viz obrázek č. 10), která má dobrou schopnost transportu Pb z kořenů do nadzemních částí (129 $\mu\text{g/g}$ suché hmotnosti (BROOKS, 1997)). Dalšími vhodnými rostlinami pro fytoextrakci olova je slunečnice roční, řepka olejná a kukuřice často s použitím chelatačních činidel (KACÁLKOVÁ, TLUSTOŠ, SZÁKOVÁ, 2009; SOLHI *et al.*, 2005; SINEGANI *et al.*, 2008). Nicméně žádná z těchto rostlin nespĺňuje definici, že hyperakumulátorem je rostlina, která obsahuje více než 1000 mg/kg Pb, aby bylo použití pro fytoextrakci efektivní (TERRY, BANUELOST, 2000). Graf č. 3 ukazuje porovnání akumulací olova v rostlinných tkáních.

Graf č 3. Akumulace olova v rostlinných tkáních vybraných druhů (TANGAHU *et al.*, 2011)



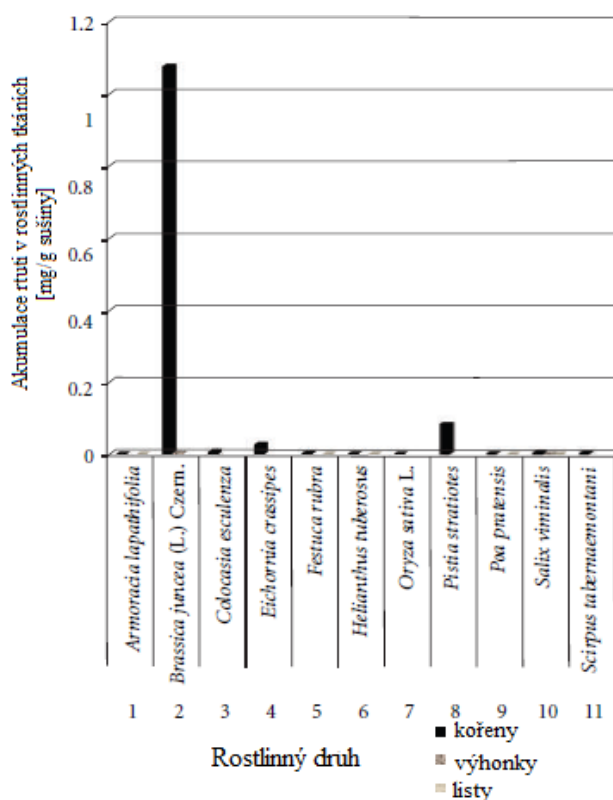
Obrázek č. 10. *Brassica juncea* (Hořčice sareptská) (WIKIPEDIA.ORG, 2007)



Fytoextrakce rtuti

BROOKS (1997) uvádí, že se žádná rostlina nedá označit jako hyperakumulátor rtuti. Existují geneticky upravené rostliny, kterým byly do genomu vneseny 2 geny (merA a merB – viz kapitola fytovolatilizace), jako např. *Arabidopsis thaliana*. Meagher dodává, že tyto rostliny, které přeměňují Hg^{2+} na Hg^0 , jsou mnohem odolnější k alespoň 10-ti násobné koncentraci Hg^{2+} , než ne-transgenní. Tyto rostliny však volatilizují (vytékají) a transpirují Hg^0 ze svých pletiv a akumulují mnohem méně rtuti, než rostliny, které rostou na půdě s menší koncentrací rtuti (MEAGHER, 2000). Na druhou stranu KACÁLKOVÁ, TLUSTOŠ, SZÁKOVÁ (2009) zjistili, že ze tří rostlin (topol, vrba a kukuřice) na tom byla nejlépe ve vysokých dávkách rtuti (11,9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) kukuřice, která akumulovala až 8,08 mg Hg/kg sušiny, avšak 7,39 mg/kg bylo uloženo v kořenech. TANGAHU *et al.* (2011) uvádí, že asi nejvhodnější rostlinou pro fytoextrakci rtuti je *Brassica juncea* (Hořčice sareptská), která akumuluje Hg mnohem více než ostatní rostlinné druhy, jak ukazuje graf č. 4

Graf č. 4. Akumulace rtuťi v rostlinných tkáních (TANGAHU *et al.*, 2011)

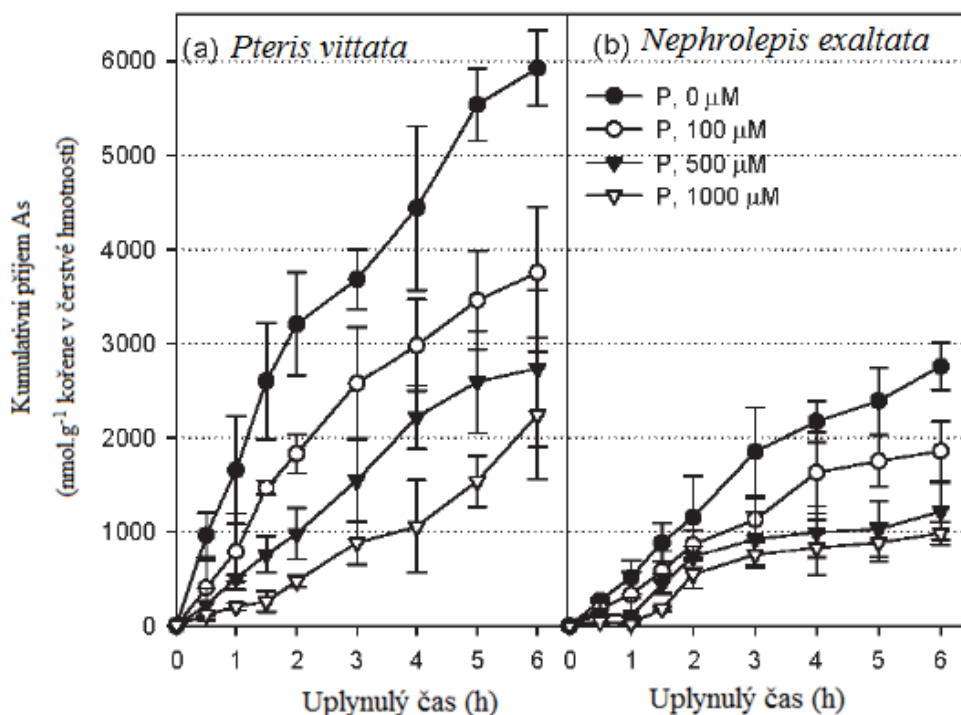


Fytoextrakce arsenu

Abychom mohli popisovat fytoextrakci arsenu, musíme mít o tomto polokovu alespoň základní znalosti. Arsen je toxický polokov, vyskytující se v ovzduší, půdě i ve vodách. Má vysokou kumulativní schopnost v organismech. Ukládá se v játrech, ledvinách a charakteristická je akumulace ve vlasech, nehtech a kůži – zde se projevují nejtypičtější karcinogenní symptomy – šedoželené rohovatění kůže (KAFKA *et al.*, 2002). Jak dokumentuje RICHTER (2004), průměrný obsah v půdě je od 2 do 20 mg.kg⁻¹ zeminy. Vstupy do půdy rozděljuje SOUDEK *et al.* (2006) na přirozené a antropogenní. Z přirozených jsou to zvětrávání hornin a vulkanická aktivita. Antropogenní zdroje jsou primárně spalování pevného odpadu a fosilních paliv, uvolnění z těžby a při zpracování kovů a přímým použitím fungicidů, insekticidů a herbicidů obsahující arsen. Značné množství arsenu je obsaženo ve výluzích z elektrárenských popílků. SZÁKOVÁ *et al.* (2007) uvádí, že přirozené formy arsenu v půdě jsou např. arsenopyrit (FeAsS), nebo lölignit (FeAs₂). Po uvolnění ze sulfidů je As(III) (arsenitan pouze v redukčních podmínkách = Eh < 0 mV) oxidován na arsen pětimocný (arseničnan) a ten je absorbován na hydratované

oxydy železa, či oxohydroxidy hliníku a jílové minerály. Může se vyskytovat jako dimethylarsen. KABATA-PENDIAS, PENDIAS (1984) ještě doplňují, že ve velmi redukčním prostředí může mít arsen oxidační stav -3 (AsO_2^- , AsO_4^{3-} , ...) SZÁKOVÁ *et al.* (2007) označuje arsen v půdě jako málo pohyblivý např. oproti kadmiu/zinku. Koncentrace výměně vázaného arsenu se pohybuje okolo 1,2-19% z celkového obsahu. MANDAL *et al.* (2012) uvádí, že kontaminace půdy arsenem díky použití průmyslových odpadních vod způsobila četné environmentální problémy v Západním Bengálsku, Indii a Bangladéši a je proto aktuální. Pro pěstování hyperakumulátorů arsenu jsou důležité dvě věci – pH a poměr P/As a tomu by se podle TU *et al.* (2003) měla věnovat velká pozornost. Je totiž známo, že P a As jsou chemické analogy a bylo prokázáno, že příjem arsenu kořeny je zprostředkován přenašeči fosforu v plasmatické membráně. To potvrzuje i MA *et al.* (2004) a dodává, že přidavek fosforu do roztoku redukuje příjem arsenu u *Pteris vittata* (viz obrázek č. 11) i *Nephrolepis exaltata*. To dokládá i graf č. 5.

Graf č. 5. Kumulatívni příjem arsenu v dávce $1000\mu\text{M}$ As v roztoku v kořenech *P. vittata* a *N. exaltata* při různých dávkách fosforu (MA *et al.*, 2004)



Ještě v roce 1997 BROOKS *et al.* (1997) uváděl, že žádný hyperakumulátor arsenu neexistuje. V roce 2001 MA *et al.* (2001) ohlásila jako první, že již zmiňovaná mezofytická *P. vittata* je první objevený hyperakumulátor arsenu a první kapradina

využitá jako hyperakumulátor. Má výbornou schopnost extrahovat arsen z půdy a přemísťovat ho do svých nadzemních částí. Je schopna při koncentraci arsenu v půdě 1500 mg.kg⁻¹ akumulovat již po 6 týdnech až 22630 mg na 1 kg rostlinné biomasy.

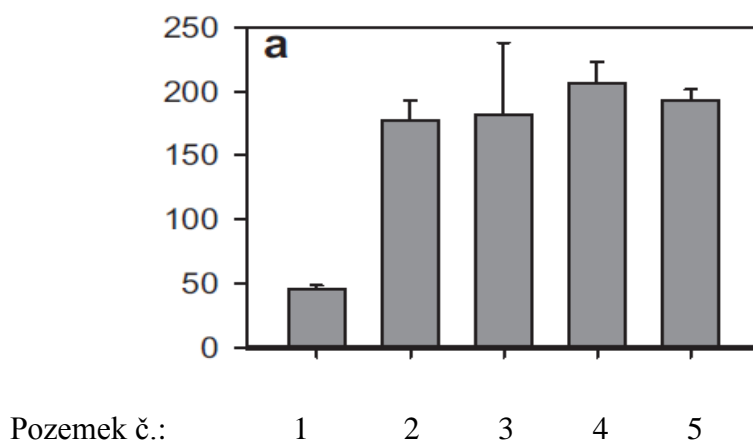
Obrázek č. 11. *Pteris vittata* (MUNDANI-GARDEN.BLOGSPOT.CZ, 2011)



Problém s kontaminací arsenem, jak již bylo zmíněno, je hlavně v jižní Asii, konkrétně na rýžových polích, ve kterých dělal YE *et al.* (2011) pokus s akumulací arsenu v *P. vittata* a následně zkoumal příjem arsenu rýží, která byla následovně pěstována. V 5 pozemcích a 1 nádobě (kontrola) byla koncentrace arsenu v půdě od 7,6 do 74 mg.kg⁻¹. Koncentrace arsenu v listech *P. vittata* dosahovala hodnot 45-206 mg.kg⁻¹ (viz graf č. 5), čímž odebrala 3,5-11,4% celkového arsenu. Listy byly sklizeny 3x v průběhu 9 měsíců. Při následném pěstování rýže bylo zjištěno, že koncentrace arsenu v rostlině se snížila o 17-82% oproti kontrole.

Graf č. 6. Koncentrace As v listech *P. vittata* (YE *et al.*, 2011)

Koncentrace As v listech (mg.kg⁻¹ sušiny)



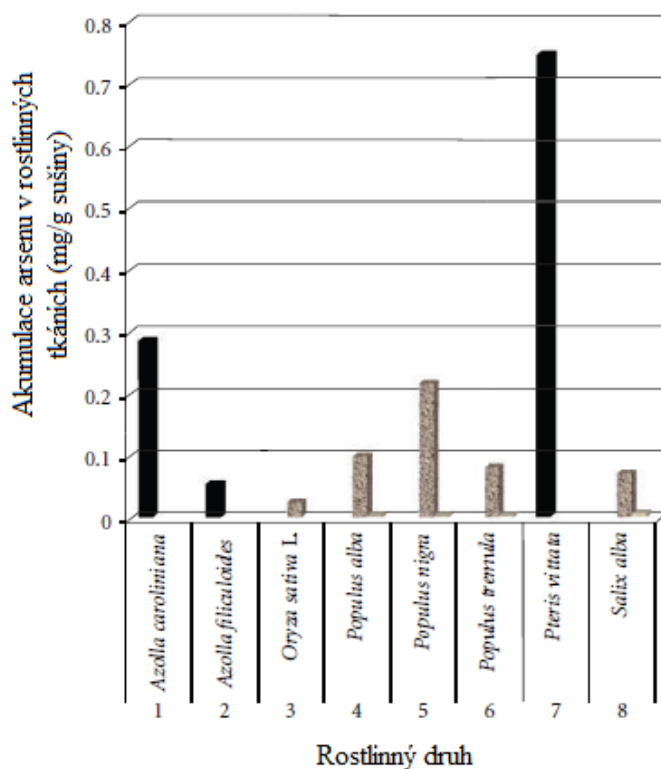
Podobných výsledků dosáhl i MANDAL *et al.* (2012). Koncentrace arsenu v půdě a rýži se snížila a dokonce se zvýšil výnos rýže i celkové biomasy. Dodává také, že přidáním fosforečných hnojiv můžeme výrazně snížit příjem arsenu rostlinami. MIRZA *et al.* (2010) uvádí, že další vhodnou rostlinou pro fytoextrakci arsenu je *Arundo donax* (Trst' rákosovitá; viz obr. č. 12). Při pěstování na půdě s obsahem arsenu 3 mg.kg^{-1} půdy se tvořilo po 12 týdnech o třetinu více biomasy oproti kontrole. Největší koncentrace arsenu v rostlině byla po pěti týdnech, která činila $2,0960 \text{ mg.kg}^{-1}$, pak se snižovala a ve 12 týdnech byla jen $0,5696 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Obrázek č. 12. Trst' rákosovitá (*Arundo donax*) (GARTEN.CZ, 2008)



Přehled dalších rostlin akumulujících arsen najdeme v grafu č. 7.

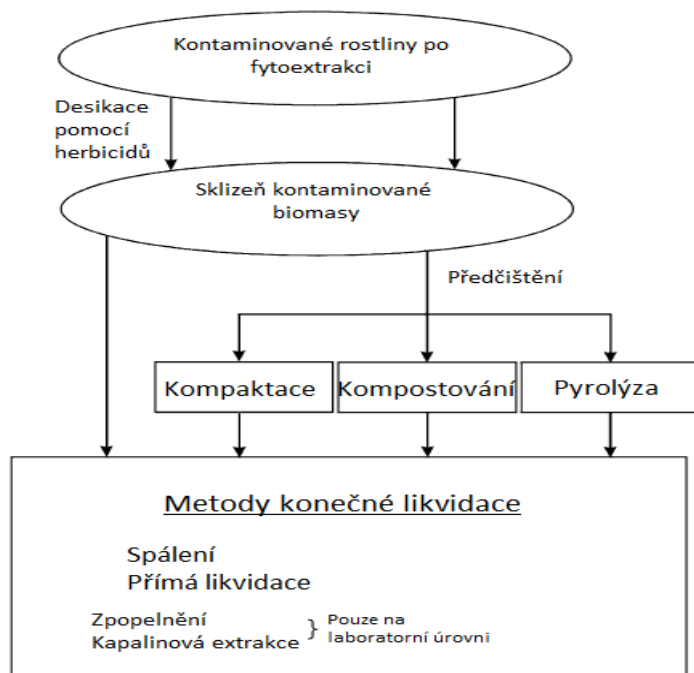
Graf č. 7. Akumulace arsenu v rostlinných tkáních (TANGAHU *et al.*, 2011)



7.5. Osud sklizené biomasy

Podle ABHILASH (2010) není pochyb o záporném vlivu biomasy produkované při fytoremediaci, která by se nesklidila. Proto musí být zlikvidována. Avšak musí být provedeny výzkumy a ověření, že procesy, pomocí kterých se biomasa likviduje, jsou dostatečně bezpečné, aby nekontaminovaly potravní řetězec, aby neměly negativní vliv na ty, kteří pracují s biomasou, nebo jak ovlivní zpracovaná biomasa průmysl, ve kterém by se teoreticky mohla použít (např. výroba papíru, energetika atd., i když v současné době není žádná informace o takovémto využití). SAS-NOWOSIELSKA *et al.* (2004) uvádí několik možných způsobů likvidace fytoextrakční biomasy. První z těchto metod jsou takzvané předčistící metody, a sice kompostování, kompaktace a pyrolýza. Jako „předčištění“ jsou označeny proto, že i po těchto procesech zůstává značné množství kontaminovaného materiálu. Po předčištění následuje samotná likvidace; spalování, zpopelnění, pyrolýza, přímá likvidace a kapalinová extrakce. Schéma čištění a předčištění ukazuje obrázek č. 13.

Obrázek č. 13. Nejčastěji používané metody na likvidaci fytoextrakční biomasy



Stručný popis použitých technik podle SAS-NOWOSIELSKA *et al.* (2004):

- Kompostování – Přírozený rozklad kontaminované biomasy pomocí mikroorganismů za vzniku stabilních sloučenin (CAO *et al.*, 2010). Při kompostování se snižuje množství biomasy (i sušiny), díky částečné přeměně organických látek na CO₂. Avšak bylo zjištěno, že se při tomto procesu vytváří organické látky, které podporují rozpustnost např. olova (SAS-NOWOSIELSKA *et al.*, 2004). Také dodává, že i přítomnost chelatačních činidel při fytoextrakci může činit kompost ještě více nebezpečný.
- Kompaktace – Proces kompaktace využívá kontejner vybavený stlačujícím systémem a záchytným zařízením pro vyluhovanou (vymačkanou) vodu, která se musí vyčistit. Bohužel o této metodě je zatím málo informací.
- Pyrolýza – Je to poměrně nová metoda pro odstraňování odpadních materiálů. Pyrolýza rozkládá materiál za anaerobních podmínek a při vysokých teplotách. Vznikají plyny a tzv. jemný koks (char), ve kterém jsou obsaženy i těžké kovy. Tento jemný koks může být použitý k tavení olovo/zinkové rudy místo běžného koksu.

- Spalování – Kontaminovaný rostlinný materiál může být spálen v rotační peci. Proces zničí organickou hmotu a uvolňuje kovy převážně ve formě oxidů, ty jsou obsaženy převážně v kalu nebo v odpadních plynech. Plyny jsou potom filtrovány, aby se minimalizovali emise těžkých kovů do ovzduší. To doplňuje i DELPLANQUE (2013) tím, že větší část kovů je obsažena v tzv. poletujícím popílku.
- Přímá likvidace – Je to v podstatě depozice na skládkách. Je to časově nejvýhodnější. Na druhou stranu skladování je drahé a kontaminovaná biomasa není zlikvidována.
- Zpopelnění – Jako např. v muflových pecích. Ukázalo se, že redukce hmotnosti olovem kontaminované rostliny byla přes 90% a olovo bylo odděleno do popela. Tato metoda se zdá být vhodná pro likvidaci biomasy.
- Kapalinová extrakce – Jedná se o vyluhování chelatačními činidly (např. EDTA, ADA atd.). Bylo zjištěno, že při obsahu 2000 mg olova/kg hmotnosti rostliny se po extrakci obsah sníží na 30 mg olova/kg ve zbytcích rostliny.

7.6. Budoucnost fytoremediace

V současné době se výzkumy zabývají hledáním vhodných rostlin pro tyto účely. K tomu jsou užívány různé metody – klasické šlechtění, hybridizace či genové manipulace s rostlinami. V souvislosti s GM technologiemi, se nyní výzkum zaměřuje na identifikaci genů kódující hyperakumulační schopnosti rostlin. Navzdory všem problémům (viz. kapitola Výhody a nevýhody fytoremediace), fytoremediace je vnímána jako zelená remediační technologie s velkým potenciálem (ALI *et al.*, 2013).

8. Závěr

Do půdy se těžké kovy dostávají z přirozených procesů či antropogenních činností, odtud se mohou dostat až k člověku přes potravinový řetězec. Jejich vliv na lidský organismus je čistě negativní. Způsobují rakovinu (arsen, kadmium) či neurologické potíže (rtuť, olovo) či jsou hepatotoxické nebo nefrotoxické. Osud rizikových prvků v půdě je ovlivňován mnoha faktory, jako je půdní reakce (což je jistě nejdůležitější aspekt), redoxní potenciál, fyzikální vlastnosti půdy (hlavně zrnitostní skladba → čím menší částice, tím větší sorpce) a organická hmota, její obsah i kvalita, kde obecně platí, že větší sorpce je na huminové kyseliny či humáty, nežli na fulvokyseliny, dále pak přítomné půdní mikroorganismy, které mohou rtuť a arsen methylovat. Nesmíme také zapomenout na obsah jiných látek v půdě jako např. obsah fosfátů, které mají významný vliv na mobilitu olova a příjem arsenu rostlinou. Půdní reakce je, jak jsem již zmiňoval, nejdůležitější faktor ovlivňující mobilitu i biodostupnost, proto jí věnuji v závěru pár řádek navíc. Z vybraných rizikových prvků (olovo, kadmium, rtuť a arsen) můžeme na základě dostupných literárních zdrojů tvrdit, že nejmobilnější a nejvíce biodostupné je kadmium, jehož mobilita a biodostupnost se začíná eliminovat až při pH 7,5 a víc, což je hodnota oproti ostatním prvkům mnohem vyšší. Rtuť i olovo, jsou mnohem méně mobilní, i jejich biodostupnost se snižuje již při pH 5,5. Vzhledem k jiným vlastnostem arsenu můžeme čekat i jiné chování v půdě. Je méně mobilní v oxidačních stavech +3 a +5, při redoxních podmínkách je však více mobilní, protože se vyskytuje v oxidačních stavech -3, tudíž vytváří anionty a ty jsou se stoupajícím pH mobilnější. Všechny tyto aspekty ovlivňují i formy rizikových prvků v půdě i jejich sorpci. Přes stále stoupající emise polutantů, můžeme tvrdit, že v současné době těžké kovy nepředstavují významný problém. V ČR je jen málo míst, kde se přesahují limity stanovené vyhláškou Ministerstva Životního Prostředí č. 13/1997. Pokud však obsah těchto prvků přesáhne tyto limity, je třeba půdu dekontaminovat. Dekontaminačních technik jsou spousta. Nejvíce používané a zatím asi i neúčinnější jsou metody *ex situ*, kterými se nejlépe eliminuje riziko rozšíření polutantu do prostředí. Na druhou stranu představují větší zásah do krajiny. Proto se začala pozornost obracet na biologické *in situ* metody, tedy bioremediaci pomocí mikroorganismů, či rostlin, tedy fytořemediaci. Kovové či polokovové polutanty nemohou být na rozdíl od

organických degradovány. Proto při použití mikroorganismů hraje důležitou roli tzv. bioakumulace, tedy příjem prvku mikroorganismem a biosorpce (viz tabulka č. 5), sorpce prvku na povrch mikroorganismu. Větší pokrok však zaznamenává fytoremediace, která je ideální pro extrakci kovů z půdy – tedy fytoextrakci, za pomoci rostlin nazývaných hyperakumulátorů. Tyto rostliny dokáží akumulovat velké množství kovů do své nadzemní biomasy, která je následně sklizena a různými postupy (např. spálením, či skladováním na skládkách, pyrolýzou či extrakcí) zlikvidována. Jak jsem již uvedl výše, některé prvky, jako např. olovo jsou málo mobilní i biodostupné, proto byly vymyšleny způsoby, jak tyto prvky mobilizovat a zvýšit jejich dostupnost pro rostliny. Těmito způsoby se rozumí použití např. chelatačních činidel jako je EDTA, kyselina citronová, CDTA a mnohé jiné (viz tabulka č. 11). Tyto látky mohou zvyšovat i vymývání kontaminantů z půdy, což je jejich nevýhoda, druhou nevýhodou je i toxické působení na fytoextrakční rostliny (viz graf č. 2). Fytoremediace jako taková je bohužel ovlivňována mnoho faktory, které snižují její účinnost, např. forma polutantu, živiny, vlhkost, teplota, patogenní organismy rostlin a herbivoři atd. Má mnoho výhod a nevýhod (viz tabulka č. 6). Celkově však lze tvrdit, že tato metoda, i přes značný pokrok, je stále víceméně na experimentální úrovni a v praxi se s ní často nesetkáme. Je to však zelená technologie s velkým potenciálem, které by se i nadále měla věnovat pozornost a dle mého názoru stojí za podrobné další zkoumání a realizaci v praxi.

9. Seznam literatury

- ABHILASH, P.C. a M. YUNUS. Can we use biomass produced from phytoremediation?. *Biomass and Bioenergy*. 2011, č. 3, s. 1371-1372.
- AHALYA, N., T.V. RAMACHANDRA a R.D. KANAMADI. Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 2003, č. 4, s. 71-79.
- ALI, Hazrat; KHAN, Ezzat; SAJAD, Muhammad Anwar. Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. *Chemosphere*, 2013, č. 7, s. 869-881.
- ALKORTA, I., J. HERNÁNDEZ-ALLICA, J.M. BECERRIL, I. ALBIZU, I. AMEZAGA a C. GARBISU. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2004, č. 3, s. 71-90.
- ALLOWAY, B. J., Ed. Heavy metals in soils, 2nd ed.; Blackie Academic and Professional: London, 1995.
- BENCKO, CIKRT, LENER. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*; Grada Publishing: Praha, 1995.
- BRADL H.B. *Heavy metals in the environment*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- BROOKS, R. R., Ed. *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*; CAB International: Wallingford, 1997.
- CAO, Xinde, Lena MA, Aziz SHIRALIPOUR a Willie HARRIS. Biomass reduction and arsenic transformation during composting of arsenic-rich hyperaccumulator *Pteris vittata* L. *Environmental Science and Pollution Research*. 2010, č. 3, s. 586-594. DOI: 10.1007/s11356-009-0204-7.
- CIBULKA, Jiří. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vyd. Praha: Academia, 1991. ISBN 80-200-0401-7.
- CIBULKA, Jiří. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře*; Ministerstvo zemědělství a výživy ČR. Praha: SZN, 1986.
- CÍGLER P., KUŽEL S., KOLÁŘ L., LEDVINA R.,: Sorbent s inkorporovanou sulfidickou sírrou pro imobilizaci kadmia v roztoku. *Rostlinná výroba*, 1997, 43, 1, s. 7-12.
- CLUIS, C. Junk-greedy Greens: phytoremediation as a new option for soil decontamination. *BioTeach Journal*. 2004, č. 2, s. 61-67.
- DELPLANQUE, M., F. DEL GRATTA, SCHNURIGER, GAUCHER, B. ROBINSON a V. BERT. Combustion of *Salix* used for phytoremediation: The fate of metals and viability of the processes. *Biomass and Bioenergy*. 2013, č. 49, s. 160-170.
- DIETZ, A.C. a J.L. SCHNOOR. Advances in Phytoremediation. *Environmental health perspectives*. 2001, č. 109, s. 163-168.

- DUBE, A., R. ZBYTNIIEWSKI, T. KOWALKOWSKI, E. CUKROWARSKA a B. BUSZEWSKI. Adsorption and Migration of Heavy metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2001, č. 1, s. 1-10.
- EVANKO, C.R. a D.A. DZOMBAK. *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwaters* [online]. 1997 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://cluin.net/download/toolkit/metals.pdf>
- GADD, G. M. a J. C. FRY. *Microbial control of pollution*. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1992, s. 59-88. ISBN 0521420784.
- GARTEN.CZ. *Trst' rákosovitá*. [online]. 2008 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.garten.cz/a/cz/4729-arundo-donax-trst-rakosovita/>
- HILLER, D. a J.L. HATFIELD. *Encyclopedia of soils in the environment*. 1st ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2005, 4 v. ISBN 01234853474.
- HORÁK, J., I. LINHART a Petr KLUSOŇ. *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2004, 188 s. ISBN 80-708-0548-X.
- HORÁKOVÁ, D. *Bioremediace*. Brno: Masarykova Univerzita, 2006. Dostupné z: http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace_FRVS_2006-2.pdf. ISSN 1802-128X.
- CHESTOFBOOKS.COM. *Festuca rubra* [online]. 2013 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://chestofbooks.com/flora-plants/weeds/Fodder-Pasture-Plants/Red-Fescue-Festuca-Rubra-L.html#.UzG15PnWXww>
- INSTITUT JEAN-PIERRE BOURGIN. *Arabidopsis thaliana* [online]. 2010 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www-ijpb.versailles.inra.fr/en/arabido/arabido.htm>
- INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. *Kadmium a jeho sloučeniny* [online]. [cit. 2013-11-03]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/63>
- INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. *Rtuť a její sloučeniny* [online]. [cit. 2013-11-03]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/88>
- INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. *Olovo a jeho sloučeniny* [online]. [cit. 2013-11-03]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/74>
- JADIA, C.D. a M.H. FULEKAR. Phytoremediation of heavy metals: Recent techniques. *African Journal of Biotechnology*. 2009, roč. 8, č. 6, s. 921-928.
- JIRÍČEK, M., O. ŠRÁČEK a V. JANDA. Odstraňování chlorderivátů ethenu z podzemní vody využitím podpovrchových reakčních bariér tvořených granulovaným železem (Fe⁰). *Chemické listy*. 2007, č. 101, s. 176-180.
- JIZBA, J. *Metoda odstraňování těžkých kovů z půdy* [online]. 1995 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb95vana/index.html>
- KABATA-PENDIAS; PENDIAS *Trace elements in soils and plants*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2001.
- KABATA-PENDIAS; PENDIAS *Trace elements in soils and plants*; CRC Press: Boca Raton, 1984

- KACÁLKOVÁ, L., P. TLUSTOŠ a J. SZÁKOVÁ. Phytoextraction of cadmium, copper, zinc and mercury by selected plants. *Plant, Soil and Environment*. 2009, roč. 7, č. 55, s. 295-304.
- KAFKA, Z. a J. PUNČOCHÁŘOVÁ. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*. 2002, č. 96, s. 611-617.
- KLIKORKA, Hájek, Votinský, *Obecná a anorganická chemie*, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1985
- KUŽEL S., KOLÁŘ L., LEDVINA L., SEKER G.: Phytoremediation of diffusively contaminated soils by two different species of the genus *Reynoutria*. *Acta Biotechnologica*, 1-2/2002
- LASAT, Mitch M. *The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soils*. US Environmental Protection Agency, 2000.
- LHOTSKÝ, J. *Kultivace a rekultivace půd*. Praha-Zbrslav: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, 1994.
- LOVLEY, D.R. a J.D. COATES. Bioremediation of metal contamination. *Current Opinion in Biotechnology*. 1997, roč. 8, č. 3, s. 285-289.
- LUO, C., Z. SHEN, X. LI a A.J.M. BAKER. Enhanced phytoextraction of Pb and other metals from artificially contaminated soils through the combined application of EDTA and EDDS. *Chemosphere*. 2006, č. 10, s. 1773-1784.
- LUO, C., Z. SHEN a X. LI. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*. 2005, č. 1, s. 1-11.
- LUONTOPORTTI.COM. *Thlaspi caerulescens* [online]. 2014 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www.luontoportti.com/suomi/en/kukkakasvit/alpine-pennycress>
- MA, L.Q. a S. TU. Comparison of Arsenic and Phosphate Uptake and Distribution in Arsenic Hyperaccumulating and Nonhyperaccumulating Fern. *Journal of Plant Nutrition*. 2005, roč. 27, č. 7, s. 1227-1242.
- MA, L.Q., K.M. KOMAR, C. TU, W. ZHANG, Y. CAI a E.D. KENNELLEY. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*. 2001, č. 409, s. 579.
- MAKOVNÍKOVÁ, J., G. BARANČÍKOVÁ, P. DLAPA a K. DERCOVÁ. Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému. *Chemické listy*. 2006, č. 100, s. 424-432.
- MANDAL, A., T. J. PURAKAYASTHA, A. K. PATRA a S. K. SANYAL. Phytoremediation of Arsenic Contaminated Soil by *Pteris Vittata* L. II. Effect on Arsenic Uptake and Rice Yield. *International Journal of Phytoremediation*. 2012, roč. 14, č. 6, s. 621-628.
- MCGRATH, S.P. a F.J. ZHAO. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*. 2003, č. 3, s. 277-282.
- MEAGHER, R.B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current opinion in plant biology*. 2000, č. 2, s. 153-162.
- MIHOČOVÁ, S. *Kontaminace vybraných lokalit Ostravy těžkými kovy*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.

MIRZA, N., A. PERVEZ, Q. MAHMOOD a S.S. AHMED. Phytoremediation of Arsenic (As) and Mercury (Hg) Contaminated Soil. *World Applied Sciences Journal*. 2010, č. 8, s. 113-118.

MOREL, J.L., G. ECHEVARRIA a N. GONCHAROVA. *Phytoremediation of metal-contaminated soils*. Dordrecht: Springer, 2006, xi, 345 p. ISBN 14-020-4688-X.

NEHASILOVÁ, D. *Mezní hodnoty kadmia v potravinách*. Agronavigátor [online]. 2011 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www.agronavigator.cz/default.asp?ch=13&typ=1&val=112520&ids=158>

NĚMEC, Adolf. *Cizorodé látky v půdě a v rostlině*. České Budějovice: Dům techniky ČSVTS, 1988.

NOWACK, B., R. SCHULIN a B.H. ROBINSON. Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction. *Environmental Science*. 2006, roč. 40, č. 17, s. 5225-5232.

PARK, J.H., D. LAMB, P. PANEERSELVAM, G. CHOPPALA, N. BOLAN a J.W. CHUNG. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, č. 2, s. 549-574.

PATRA, M. a A. SHARMA. Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review*. 2000, č. 3, s. 379-422.

PAVEL, L. V. a M. GAVRILESCU. Onverview of *ex situ* decontamination techniques for soil cleanup. *Environmental and Engeneering Management Journal* [online]. 2008, roč. 7, č. 6, s. 815-834 [cit. 2014-03-04]. Dostupné z: http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/pdfs/vol7/no6/EEMJ_Vol7_Nr6_2008.pdf#page=174

PERALTA-VIDEA, J. R., M. L. LOPEZ, M. NARAYAN, G. SAUPE a J. GARDEA-TORRESDEY. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry*. 2009, roč. 41, č. 8-9, s. 1665-1677 .

PEUKE, A.D. a H. RENNENBERG. Phytoremediation. *EMBO reports*. 2005, roč. 6, č. 6, s. 497-501.

PORTÁL VEŘEJNÉ SPRÁVY. *Vyhláška Ministerstva Životního prostředí č. 13/1994* [online]. [cit. 2013-11-03]. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonPar.jsp?page=0&idBiblio=41511&recShow=0&nr=13~2F1994&rpp=50#parCnt>

POURRUT, BERTRAND and SHAHID ,MUHAMMAD and DUMAT, CAMILLE and WINTERTON, PETER and PINELLI, ERIC *Lead Uptake, Toxicity, and Detoxification in Plants*. (2011) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, roč. 213, s. 113-136. ISSN 0179-5953

PTERIS VITTATA ABSORBED ARSENIC TO PROTECT ITSELF. *Mundani-garden.blogspot.cz* [online]. 2011 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://mundani-garden.blogspot.cz/2011/01/pteris-vittata-it-absorbed-arsenic-to.html>

- RACLAVSKÁ, H. Znečištění zemin a metody jejich dekontaminace. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, Hornicko-geologická fakulta, 1998, 111 s. ISBN 80-707-8508-X.
- RICHTER, R. Těžké kovy v půdě. *Multimediální učební texty z výživy rostlin* [online]. 2004 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/pud_a_tk.htm
- SARMA, H. Metal Hyperaccumulation in Plants: a Review Focusing on Phytoremediation Technology. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2011, č. 2, s. 118-138.
- SAS-NOWOSIELSKA, A., R. KUCHARSKI, MALKOWSKI, M. POGRZEBA, J.M. KUPERBERG a K. KRYNSKI. Phytoextraction crop disposal-an unsolved problem. *Environmental Pollution*. 2004, č. 128, s. 373-379.
- SHUKLA, K.P., N.K. SINGH a S. SHARMA. Bioremediation: Developments, Current Practices and Perspectives. *Genetic Engineering and Biotechnology Journal*. 2010.
- SINEGANI, A.A.S. a F. KHALILIKHAH. Phytoextraction of lead by *Helianthus annuus*: effect of mobilising agent application time. *Plant, Soil and Environment*. 2008, č. 54, s. 434-440.
- SINGH, V. a R.D. STAPLETON. *Biotransformations: bioremediation technology for health and environmental protection*. New York: Elsevier Science Ltd., 2002, xix, 614 p. ISBN 04-445-0997-6.
- SMOLDERS, E. Cadmium uptake by plants. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*. 2001, roč. 14, č. 2, s. 177-183.
- SOLHI, M., H. SHAREATMADARI a M.A. HAJABBASI. Lead and Zinc Extraction Potential of Two Common Crop Plants, *Helianthus Annuus* and *Brassica Napus*. *Water, Air and Soil Pollution*. 2005, č. 1, s. 59-71.
- SOUDEK, P., L. VÍCHOVÁ, Š. VALENTOVÁ, R. PODLIPNÁ, J. MALÁ a T. VANĚK. Arsen a jeho příjem rostlinami. *Chemické listy*. 2006, č. 100, s. 323-329.
- SOUDEK, P., Š. PETROVÁ, D. BENEŠOVÁ, J. KOTYZA a T. VANĚK. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické Listy*. 2008, č. 102, s. 346-352.
- SOUKUPOVÁ, M. *Použití bioremediačních metod při dekontaminaci půd: Bakalářská práce*. Brno: Masarykova Univerzita Přírodovědecká Fakulta, 2006.
- SUN, Y.B., Q.X ZHOU, J. AN, W.T. LIU a R. LIU. Chelator-enhanced phytoextraction of heavy metals from contaminated soil irrigated by industrial wastewater with the hyperaccumulator plant (*Sedum alfredii*, Hance). *Geoderma*. 2009, č. 1, s. 106-112.
- SZÁKOVÁ, J., M. MIHALJEVIČ a P. TLUSTOŠ. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chemické listy*. 2007, č. 101, s. 397-405.
- SZÁKOVÁ, J., M. MIHALJEVIČ a P. TLUSTOŠ. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chemické listy*. 2007, č. 101, s. 397-405.

ŠTEFANIDESOVÁ, V., M. MÜNSTEROVÁ, K. RAPOŠOVÁ a V. PAVLÍČEK. Vyluhovatelnost rtuti z kontaminovaných materiálů. In: *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava, Řada hornicko-geologická*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2005, s. 89-116. ISSN 0474-8476.

TANGAHU, B.V., S.R.S. ABDULAH, H. BASRI, M. IDRIS, N. ANUAR a M. MUKHLISIN. A Review on Heavy Metals (As, Pb and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation. *International journal of Chemical Engineering*. 2011.

TERRY, N a G. S. BANUELOS. *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000, 389 p. ISBN 15-667-0450-2.

THANGAVEL, P. a C.V. SUBBHURAAM. Phytoextraction: Role of Hyperaccumulators in Metal Contaminated Soils. *Proceedings-Indian National Science Academy Part B*. 2004, č. 1, s. 109-130.

THE TREE FARM. Prairie Cascade Weeping Willow. [online]. 2010 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www.thetreefarm.com/willow-prairie-cascade-weeping>

TLUSTOŠ, P., J. SZÁKOVÁ, K. ŠICHOROVÁ, D. PAVLÍKOVÁ a J. BALÍK. *Rizika kovů v půdě a agroekosystémech v ČR*. 2007. Dostupné z: http://www.phytosanitary.org/projekty/2007/VVF_08_2007.pdf

TLUSTOŠ, P., J. SZÁKOVÁ, M. VYSLOUŽILOVÁ, D. PAVLÍKOVÁ, J. WEGER a H. JAVOROVSKÁ. Variation in the uptake of Arsenic, Cadmium, Lead and Zinc by different species of willows *Salix ssp.* grown in contaminated soils. *Central European Journal of Biology*. 2007, č. 2, s. 254-275.

TOYOGREEN. *Cynodon Dactylon* [online]. 2014 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www.toyogreen.com/landscape/Turfing.html>

TU, S a L.Q MA. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions. *Environmental and Experimental Botany*. 2003, č. 3, s. 243-251.

WANG, J. a C. CHEN. Biosorption of heavy metals by *Sacharomyces Cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*. 2006, č. 5, s. 427-451.

WENZEL, W.W., R. UNTERBRUNNER, P. SOMMER a P. SACCO. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments. *Plant and Soil*. 2003, č. 1, s. 83-96.

WIKIPEDIA. *Brassica juncea* [online]. 2007 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Brassica_juncea

WIKIPEDIA. *Potamogeton nodosus*. [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Potamogeton_nodosus

WUANA, R.A. a F.E. OKIEIMEN. Heavy Metals in Contaminated Soils: A review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*. 2011, roč. 2011.

YE, W.L., M.A. KHAN, S.P. MCGRATH a F.J. ZHAO. Phytoremediation of arsenic contaminated paddy soils with *Pteris vittata* markedly reduces arsenic uptake by rice. *Environmental Pollution*. 2011, č. 159, s. 3739-3743.

ZITKA, O., O. KRYSTOFOVA, P. SOBROVA, V. ADAM, J. ZEHNALÉK, M. BEKLOVA a R. KRIZEK. Phytochelatín synthase activity as a marker of metal pollution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, č. 2, s. 794-800.