

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Mobilita a biologická dostupnost arsenu v půdě a vegetaci
ve vybraných oblastech severních Čech**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Adam Titěra

Obor studia: Odpady a jejich využití

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

© 2018 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Mobilita a biologická dostupnost arsenu v půdě a vegetaci ve vybraných oblastech severních Čech" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne _____

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval prof. Ing. Jiřina Szákové, CSc. za vedení a skvělou spolupráci při psaní této diplomové práce. Dále děkuji Ing. Janě Najmanové za vedení a pomoc při laboratorní práci. Také chci poděkovat Ing. Zuzaně Čadkové, PhD. za pomoc při odběrech vzorků. Také děkuji své rodině za podporu během tvorby této práce a během celého studia.

Mobilita a biologická dostupnost arsenu v půdě a vegetaci ve vybraných oblastech severních Čech

Souhrn:

Kontaminace půdy rizikovými prvky je závažným celosvětovým problémem. Zdroje této kontaminace mohou být přírodní nebo antropogenní, přičemž lidská činnost je výraznější. Jeden z výrazných zdrojů je těžba a zpracování uhlí. Oblasti kolem uhelných dolů bývají často zasaženy silnou kontaminací rizikových prvků As, Be, Cd, Pb a Zn, což se negativně projevuje na vegetaci, zvířatech a zdraví lidí. Mezi oblast zasaženou těžbou uhlí je i Sokolovsko. Zde se už dlouhá léta těží uhlí v sokolovské hnědouhelné pánvi, tudíž je zde silný předpoklad kontaminace.

Cílem této práce je analyzovat celkové obsahy rizikových prvků As, Be, Cd, Pb a Zn v půdách a rostlinách na 30 vybraných lokalitách. Tyto lokality byly rozděleny dle biotopů na louky, mokřady a lesy. Rostliny byly rozděleny na jednoděložné, dvouděložné a opad. Následně byly porovnány úrovně znečištění půd a rostlin mezi biotopy. Byla také srovnána kontaminace v půdách s kontaminací v rostlinách, abychom mohli zjistit riziko vstupu prvků do potravního řetězce.

Výsledkem práce je, že koncentrace As, Be, Cd, Pb a Zn vysoce překračují limity dané vyhláškou MŽP 153/2016 Sb. Nicméně jejich koncentrace v nadzemní biomase rostlin není nijak závažná. U prvků Cd, Pb a Zn je vidět vyšší akumulace dvouděložnými rostlinami oproti jednoděložným. Koncentrace žádného z prvků As, Cd a Pb nepřekračuje evropskou normu 32/2002/ES pro krmiva. U kadmia nicméně byla zaznamenána vysoká schopnost akumulace v rostlinách, kdy maximální hodnoty bioakumulačních faktorů přesahovaly hodnotu 1. Cd tedy jako jediné představuje riziko vstupu do potravního řetězce na rozdíl od ostatních prvků.

Klíčová slova: Arsen, půda, rostlina, těžba uhlí

Mobility and bioavailability of arsenic in soil and vegetation in selected locations of North Bohemia

Summary:

Soil contamination with risk elements is a worldwide problem. The source of this contamination may be natural or anthropogenic, where more significant is the human activity. One of the biggest sources is coal mining and its processing. Areas around coal mines are usually affected by high contamination by risk elements such as As, Be, Cd, Pb and Zn, which is negatively reflected on vegetation, animals and human health. Among the areas which are affected by the coal mining is also Sokolov district, North Bohemia. Coal has been mined in Sokolov brown coal basin for a long time; therefore contamination is highly assumed.

The aim of the thesis was to determine total amount of risk elements As, Be, Cd, Pb and Zn in soils and plants on 30 selected locations. Those locations were divided according to biotopes on meadows, wetlands and forests. Plants were classified as monocotyledonous, dicotyledonous and obtuse. Subsequently, the levels of pollution of soils and plants among biotopes were compared. Soil contamination and plant contamination were also compared in order to determine the risk of penetration of the elements into the food chain.

The result of the thesis is that concentrations of As, Be, Cd, Pb and Zn highly exceed the limits established by decree MŽP 153/2016 Sb. However, the element concentrations in above - ground biomass of plants is not serious. Concerning the elements Cd, Pb and Zn higher accumulation in dicotyledonous compared to monocotyledonous was observed. Concentration of any case of As, Cd and Pb does not exceed European standard 32/2002/ES for raw feedstuff. Nevertheless, cadmium has great ability to accumulate in plants, where the maximum value of bioaccumulating factors exceeded value 1. Thus, Cd can be considered as the only element presenting a risk of penetration into the food chain.

Keywords: Arsenic, soil, plant, coal mining

Obsah

1. Úvod	01
2. Cíle práce a vědecká hypotéza	02
3. Literární přehled	03
3.1. Charakteristika Sokolovska	03
3.1.1. Vývoj těžby uhlí v Sokolovské pánvi	04
3.2. Kontaminace půdy rizikovými prvky	05
3.3. Rizikové prvky	10
3.3.1. Arsen	11
3.3.1.1. Zdroje arsenu	11
3.3.1.2. Vlastnosti arsenu	13
3.3.1.3. Toxicita arsenu	16
3.3.2. Beryllium	18
3.3.2.1. Zdroje beryllia	18
3.3.2.2. Vlastnosti beryllia	19
3.3.2.3. Toxicita beryllia	19
3.3.3. Kadmium	20
3.3.3.1. Zdroje kadmia	20
3.3.3.2. Vlastnosti kadmia	22
3.3.3.3. Toxicita kadmia	25
3.3.4. Zinek	26
3.3.4.1. Zdroje zinku	26
3.3.4.2. Vlastnosti zinku	27
3.3.4.3. Toxicita zinku	30
3.3.5. Olovo	31
3.3.5.1. Zdroje olova	31
3.3.5.2. Vlastnosti olova	32
3.3.5.3. Toxicita olova	34
4. Materiál a metody	36
5. Výsledky	40
5.1. Půdní pH	40
5.2. Celkové koncentrace prvků v půdách	41
5.3. Celkové koncentrace prvků v rostlinách	45
6. Diskuze	49
7. Závěr	54
8. Seznam použité literatury	55

1. Úvod

Lidé už po tisíce let využívají celé životní prostředí pro svůj život a rozvoj. Nicméně svou činností mají často negativní vliv na prostředí. Jednou ze složek životního prostředí je půda, jejíž produkční schopnost je nezastupitelnou podmínkou života na Zemi. Lidé by bez půdy neměli co jíst, co dýchat, kde bydlet a rozvíjet se. Je to nenahraditelný element v našich životech, a proto bychom o něj měli správně pečovat a chránit ho. Těžba a úprava nerostných surovin, průmyslová výroba, výroba energií, využívání fosilních paliv, zemědělství a další činnosti mají obrovský dopad na půdní ekosystém a půdu jako takovou. Důsledkem těchto činností je kontaminace látkami, které jsou toxické jak pro člověka, tak pro mikroorganismy, rostliny a zvířata. Mezi tyto látky se kromě jiných rizikových prvků řadí As, Be, Cd, Pb a Zn. V České republice existuje mnoho průmyslových oblastí a jednou z nich je průmyslová oblast v Severních Čechách, Sokolovsko. Zde už od 18. století probíhá těžba a zpracování hnědého uhlí. V důsledku toho se do prostředí emitují kontaminanty, které mohou vstupovat přes půdu do rostlin a z nich do celého potravního řetězce. Je tedy potřeba analyzovat míru kontaminace půdy a rostlin v této oblasti a posoudit rizika vstupu do potravního řetězce. Právě tím, se tato práce zabývá. Poznání úrovně kontaminace dané oblasti a vyhodnocení případného rizika této kontaminace pro životní prostředí pak přispěje k vypracování adekvátních postupů sanace daného území.

2. Cíle práce a vědecká hypotéza

Kontaminovaná půda může být zdrojem rizikových prvků (As, Be, Cd, Hg, Zn, apod.), pokud jsou zde přítomny ve zvýšených koncentracích, pro pastvu býložravců, což vede k možnému vstupu těchto prvků do potravních řetězců. V práci bude sledován potenciální environmentální dopad arsenu pocházejícího především z těžby hnědého uhlí. Z literatury je známo, že severočeské hnědé uhlí obsahuje vyšší koncentrace arsenu ve srovnání s celosvětovým průměrem. Těžba a spalování tohoto uhlí pak může být zdrojem plošné kontaminace půdy arsenem. Cílem práce je posoudit rizika vstupu arsenu z půdy do potravních řetězců. Budou sledovány obsahy arsenu v půdách a dále bude zhodnocena míra biologické dostupnosti tohoto prvku. Hypotéza: Těžba uhlí v Severočeském kraji může ovlivnit biologickou dostupnost As v půdě, a tím i případné riziko jeho vstupu do potravních řetězců.

3. Literární přehled

3.1. Charakteristika Sokolovska

Sokolovsko leží v severozápadních Čechách u hranic s Německem (ČSÚ, 2017)^a a je součástí Karlovarského kraje spolu s chebským a karlovarským okresem (Rentková, 2017). Město Sokolov je obcí s rozšířenou působností pro 30 obcí (Hruška-Tvrký et al., 2011). V okrese Sokolov žije 89 392 obyvatel (ČSÚ, 2017)^b, z toho ve městě Sokolov žije 24 000 obyvatel. Sokolovsko se rozkládá na 754 km² a jeho povrch je tvořen Krušnými horami, Sokolovskou pánví a pahorkatinou Slavkovský les. Oblast spadá do povodí řeky Ohře (ČSÚ, 2017)^a.

Území Sokolovska z velké části leží v Sokolovské hnědouhelné pánvi. Právě Sokolovská pánev je druhým nejvýznamnějším zdrojem hnědého uhlí v České republice. Kromě ložisek hnědého uhlí se zde také nacházejí zdroje wolframových a měděných rud, jílu, kaolinu stavebního kamene a šterkopísku (Hruška-Tvrký et al., 2011). Právě těžba těchto zdrojů nerostných surovin, hlavně tedy hnědého uhlí, staví Sokolovský okres mezi přední průmyslová centra. Kromě rozhodujícího těžebního průmyslu tu je také strojírenský a chemický průmysl (ČSÚ, 2017)^a. Mezi největší zaměstnavatele v regionu patří Sokolovská uhelná akciová společnost, chemický závod Momentive Chemicals, nemocnice Sokolov a Wieland Electric (Sokolov, 2016). Oproti tomu podmínky pro zemědělství zde nejsou příliš vhodné. Průměrná roční teplota se pohybuje v rozmezí 6 – 7 °C a počet letních dnů je průměrně 20 – 30 ročně. To ukazuje na zdejší drsné klima. Půdní podmínky pro zemědělství v této oblasti nejsou příliš příznivé. Přirozeně se na Sokolovsku vyskytují hnědé půdy, které jsou většinou velmi kyselé (Hruška-Tvrký et al., 2011). Dále složitost a členitost terénu významně omezuje hospodaření na půdě. Další omezení představuje významné zastoupení přírodních rezervací, ochranných pásem zdrojů pitné vody a minerální vody. Proto je území okresu více než z poloviny zalesněno, nejvíce v oblasti Krušných hor a CHKO Slavkovského lesa (ČSÚ, 2017)^a.

Okres Sokolov je významně průmyslovým územím. Průmyslová činnost nepříznivě ovlivňuje kvalitu životního prostředí, která je na Sokolovsku nejhorší v Karlovarském kraji. Důlní činnost má výrazný vliv na tvorbu krajiny (ČSÚ, 2017)^a. Došlo zde k výraznému odlesnění a odvozu velkého množství půdy, ke změně koryt potoků, zničení významných přírodních biotopů. Je zde snaha vrátit území aspoň částečně do původního stavu. Zalesňují se výsypky, lomy se připravují na zatopení vodou, což dokazuje vodní nádrž Michal (Hruška-Tvrký et al., 2011), nebo vznik jezera Medard (SUAS, 2012). Celkově narušené životní

prostředí není příliš vhodné pro rekreaci, proto zde cestovní ruch nepatří mezi významná odvětví ekonomiky (ČSÚ, 2017)^a.

3.1.1. Vývoj těžby uhlí v Sokolovské pánvi

První písemné zápisy o dolování v Sokolovském regionu jsou zaneseny v Horní knize panství Sokolovského, která zachycuje období v letech 1573 – 1789. Tyto zápisy se ovšem týkají těžby železné rudy, nikoli uhlí. Do roku 1793 těžba samotného uhlí nepodléhala hornímu řádu. První zprávy o těžbě uhlí se v této knize objevují až s rokem 1760. V tomto roce dostal Karel Josef Klug povolení k dobývání rud a kamenného uhlí, je tedy historicky prvním, kdo v této oblasti těžil uhlí. Karel Josef Klug těžil rudy a kamenné uhlí v okolí Královského Poříčí. Další záznam o těžbě uhlí je z roku 1793. Jeto záznam o Matheusovi Leistnerovi, který v tomtéž roce zahájil dobývání uhlí na Vápenném vrchu u Staré Ovcárny. Dalšími těžaři hnědého uhlí byli Killian Miessl, Anton Böhm, Gottfried Sätler a Josef Fischer, kteří v roce 1797 započali dolování uhlí na pozemcích v Dolním Rychnově. Dalším místem těžby uhlí bylo v okolí Krvavého rybníka, kde těžili Venzel Böhm a Josef Lorenz (Jiskra, 1993). Vývoj těžby byl ovlivněn několika důležitými milníky. Prvním z nich byla nízká cena a dostatek palivového dřeva. Ovšem od roku 1850 se cena dřeva začala zvyšovat a to svědčilo těžbě a využití uhlí. Dále to byl rozmach průmyslu v regionu po roce 1800. V Dolním Rychnově byla vystavěna továrna na výrobu sazí, první textilní závod a sklárna. V Sokolově byly zbudovány chemické závody a v Chodově podnik na výrobu šamotu (ZDARBUH, 2013). Další významný vliv mělo zavedení stupňových roštů do kotlů. Díky tomu začalo být možné spalovat i drobné uhlí, které se považovalo za odpad (Jiskra, 1993). Ovšem nejdůležitějším bodem v rozmachu těžby uhlí byla výstavba páteřní železnice v roce 1871 (SUAS, 2008). Právě v roce 1871 byl vystavěn nový úsek trati, který spojoval Lány s Chomutovem, tím získal Chomutov přímé spojení s Prahou. Tuto železnici provozovala soukromá společnost Buštěhradská dráha. Její železniční síť spojovala Krušné hory a Podkrušnohorskou pánev s Prahou. V roce 1891 dosáhla své největší délky a to 465 km, sahala od Prahy přes Chomutov až do Chebu (MUZEUM ŽATEC, 2012). S touto dráhou byly současně postaveny i lokální dráhy a vlečky pro odvoz uhlí z dolů. Byly to například lokální tratě Sokolov – Kraslice, Chodov – Nejdek, Nové Sedlo – Loket a jiné (ZDARBUH, 2013). K velkému rozmachu těžby, ale i chemického a textilního průmyslu, přispěl Johann David Starck (SUAS, 2008). Johann David Starck začal v Kraslicích s výrobou a bělením krajk. V roce 1792 získal starou slévárnu mosazi ve Stříbrné a o 4 roky později zde začal, jako první v Čechách a Rakousku, s vlastní výrobou olea (dýmavé kyseliny sírové), která se používala na

bělení krajek. V dalších letech zakládal a kupoval na Karlovarsku chemické a báňské podniky. Založil několik chemických závodů a to v Habartově, Lipnici, Dolním Rychnově a Davidově. Vlastnil také značný počet uhelných dolů. To z Johanna Davida Starcka udělalo nejbohatšího muže v Karlovarském regionu. Ve svých podnicích zaměstnával až 1500 dělníků a za své zásluhy v regionu byl povýšen do šlechtického stavu. V období 1. republiky se v sokolovské hnědouhelné pánvi těžba rozšiřovala. Vybavení dolů se modernizovalo, začaly se používat elektrické těžební stroje, kompresory, lanovky, elektrické osvětlení v dolech, elektrické ventilátory, na povrchu vznikalo celé zázemí pro těžbu – třídírnny na uhlí, technické budovy, byty pro dělníky, administrativní budovy apod. Také zde začalo působit více společností, například Kralupská rafinerie minerálních olejů Lederer a spol., Sokolovsko-Chebská těžební společnost, Britannia, Akciová společnost montánní a průmyslová a další. Bylo zde také založeno několik elektráren, například v Nové Sedle, v Královském Poříčí. Během období 1918 – 1939 se zde také zakládaly briketárny uhlí, a sice v Dolním Rychnově, Lipnici, Gustav, u dolu Union II, Tisová a Vřesová (Jiskra, 1993). Během 2. světové války se vůbec neinvestovalo do mechanizace a vybavení v uhelném průmyslu, pouze se těžilo. Proto byl stav dolů po roce 1945 ve velmi zanedbaném stavu (ZDARBUH, 2013). Po roce 1945 se v Sokolovském regionu nacházelo v provozu 39 hlubinných dolů a 15 malolomů. Firma Dolové a průmyslové závody, dříve J. D. Starck, vlastnila okolo 50 % těchto dolů. V roce 1946 v důsledku znárodnování vznikl podnik Falknovské hnědouhelné doly, které zastřešovaly veškeré doly na Sokolovsku. V roce 1948 se název národního podniku změnil na Hnědouhelné doly a briketárny Sokolov. Po válce došlo ke změně způsobu těžby. Postupně se upouštělo od hlubinného dolování a přecházelo se na velkolomový způsob těžby. Fond národního majetku založil společnost Sokolovská uhelná v roce 1994 spojením podniků Palivového kombinátu Vřesová, Hnědouhelných dolů Březová a Rekultivace Sokolov. Později, v roce 2004, došlo k plné privatizaci společnosti a vznikla současná Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s. (SUAS, 2008).

3.2. Kontaminace půdy rizikovými prvky

Kontaminace půd je jedním ze světových problémů (Bolan et al., 2014). Významný podíl na kontaminaci půdy mají těžké kovy a polokovy neboli rizikové prvky (Richter, 2004). Na rozdíl od organických kontaminantů jsou rizikové prvky perzistentní po dlouhou dobu po jejich vstupu do půdy. Nepodléhají mikrobiální ani chemické degradaci (Bolan et al., 2014).

Rizikové prvky se mohou v půdě vyskytovat přirozeně, nebo je jejich zdroj antropogenního původu. Přirozeným zdrojem těchto kovů a polokovů jsou minerály a rudy těchto kovů (Bolan et al., 2014), nebo ložiska uhlí (Pertold, 1998).

Antropogenní zdroje znečištění jsou například průmysl, lidská sídla, fosforečná hnojiva, fungicidy, kožedělný průmysl, těžba a hutnictví, chemický průmysl, komunální odpady, ochranné prostředky na dřevo, baterie, rafinerie, spalování fosilních paliv a podobně (Bolan et al., 2014; Kafka & Punčochářová, 2002). Všechny tyto zdroje znečištění lze rozdělit do několika skupin: bodové (př. továrny, havárie cisteren), lineární (př. ropovody, plynovody), plošné (př. průmyslové emise, prашný spad) a abiotické (acidifikace, kontaminace kovovými prvky). Největším zdrojem znečištění půd kovy je atmosférický spad. Touto cestou se do půdy dostává až 91 % Hg, 82 % Pb a As, 60 % Cd a Ni. Zdrojem prvků v atmosféře jsou zejména hutní výroba a spalování fosilních paliv (Bencko et al., 2011). Rizikové prvky přicházející do půdy z antropogenních zdrojů jsou obvykle snadno dostupné rostlinám i živočichům. Je to dáno tím, že tyto rizikové prvky nejsou přirozeně vázány v obtížně rozpustných formách, například v minerálech obsažených v mateřské hornině (Bolan et al., 2014).

Rizikové prvky v půdách mohou a nemusí být biologicky dostupné. Jejich mobilita je ovlivněna několika faktory, mezi které řadíme půdní reakci (pH), obsah a kvalitu organické hmoty, činnost půdních mikroorganismů, redoxní reakce a obsah jílových minerálů v půdě (Kabata-Pendias, 2004; Makovníková et al., 2006).

Půdní pH výrazně ovlivňuje aktivitu rizikových prvků v půdách (Bolan et al., 2014). V přírodě se hodnoty pH půdy pohybuje v rozmezí hodnot 5 – 7 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Nízké hodnoty pH mohou vést k uvolnění některých rizikových prvků z jejich vazeb v půdě. Tím pak vstupují do půdního roztoku a stávají se biologicky dostupnými pro organismy. Oproti tomu alkalické hodnoty pH mohou způsobovat srážení prvků například do fosforečnanů nebo uhličitanů, a tak je imobilizovat (Bolan et al., 2014). Například mobilita Pb je vysoce ovlivněna hodnotami pH. Se zvyšujícími se hodnotami pH (z 5 na 8) byla podpořena sorpce Pb^{II} , kdy maximum bylo dosaženo při hodnotě pH 8 (Lee et al., 1998). Dalším důkazem vlivu pH na sorpci Cu je vazba na Fe-montmorillonit. Zde se sorpce Cu výrazně zvýšila při změně pH 3,5 (12,2 mmol/kg) na pH 5,5 (173 mmol/kg) (Zhu et al., 2011).

Dále zde hraje významnou roli obsah a kvalita organické hmoty v půdě. Organická hmota je směs rostlinných a zvířecích produktů v různém stádiu rozkladu a chemicky, nebo biologicky syntetizovaných látek. Výsledkem rozkladu organické hmoty jsou humínové látky,

nízkomolekulární a vysokomolekulární organické kyseliny, sacharidy, peptidy, aminokyseliny, proteiny, lipidy, vosky, polycyklické aromatické uhlovodíky a fragmenty ligninu. Nejstabilnější jsou humínové látky – humínové kyseliny, fulvokyseliny a humín. Díky různým funkčním skupinám, hlavně OH^- a SH^- , jsou humínové látky schopny dobře tvořit komplexy s kovovými ionty. Velmi důležité jsou humínové kyseliny a fulvokyseliny. Tyto látky velmi dobře tvoří komplexy s kovovými prvky v půdách. Komplexy humínových kyselin jsou stabilnější než s fulvokyselinami (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Tvorba komplexů organické hmoty a kovových kationtů se zvyšuje, když se zvyšují hodnoty pH. Při zvyšování pH se disociuje H^+ z funkčních skupin (karboxylové, fenolové, hydroxylové a karbonylové), čímž se zvyšuje afinita ke kovovým kationtům (Park et al., 2011). Humínové kyseliny mají vysokou sorpční schopnost, tudíž významně ovlivňují chování rizikových prvků v půdách. Kovy mají tendenci vytvářet s organickou hmotou různé komplexy, záleží na kovu. Některé kovy se přednostně váží na alifatické struktury humínových kyselin, jako například kadmium. Ovšem nejvýznamnějším místem vazby kovu na humus jsou funkční skupiny, hlavně tedy karboxylové skupiny (Makovníková et al., 2006).

Mikroorganismy jsou pro životní prostředí velmi důležité. Mají produkční, konzumní a transportní funkci. Z toho důvodu se podílejí na toku energie nejen v půdě. Jsou odpovědní za mnoho procesů v půdě, včetně mobilizace a akumulace chemických prvků. Mikrobi jsou citliví k nedostatku nebo k vysokým koncentracím stopových prvků. Na druhou stranu jsou schopni se přizpůsobit i extrémním podmínkám v půdě. Některé mikroorganismy, zejména houby, jsou na druhou stranu velice citlivé koncentrace stopových prvků – Fe, Cu, Zn a Mo. Díky tomu jsou využívány pro stanovení dostupnosti těchto prvků (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Jak bylo řečeno, mikroorganismy zasahují do mobility chemických prvků v půdách, tudíž rizikových prvků. Dokážou akumulovat širokou paletu rizikových prvků, například Pb, Cd, Hg, Ni a další, a tak je dočasně imobilizovat. Celý proces bioakumulace lze rozdělit na dvě fáze. První fáze je adsorpce kovu na povrch buněčné stěny. Tento proces je nezávislý na metabolismu, proto ho můžeme vidět i u mrtvých buněk. Druhá fáze je už závislá na metabolismu, jelikož se kov transportuje přes buněčnou membránu do buňky (Dercová et al., 2005). Některé mikroby jsou schopny měnit kovy na těkavé organické (metylované) sloučeniny. Tato přeměna je součástí obranného mechanismu mikroorganismů, kdy jsou prvky jako je arsen, selen a rtuť přeměňovány na těkavé sloučeniny, které jsou z těchto organismů uvolňovány (Bolan et al., 2014). Mikrobiální metylaci kromě As, Se a Hg podléhají také Te a Sn. Proces metylace může nastat v oxickém i anoxickém prostředí půdy. Kromě mikrobiální metylace může nastat i čistě chemická metylace. Ta se vyskytuje nastat u

prvků, které mají potenciální schopnost tvořit metylové skupiny, například u Au, Bi, Pb, Pt, Tl a Sb. Metylace tedy nemusí být striktně biologická (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Mikroorganismy jsou také schopny polutanty vysrážet do nerozpustných solí, a tím je imobilizovat. Toto dokáže například bakterie *Desulfovibrio*. Ta produkuje sulfan, který ochotně reaguje s kovy za vzniku nerozpustných kovových sulfidů (Dercová et al., 2005). Mikrobi zvládají také redukovat přímo sloučeniny toxické kovů a polokovů v půdách. Například některé bakterie redukují oxyaniony As a Se. Proces může nastat několika způsoby, ovšem nejvýznamnější je disimilační redukce. Při disimilační redukci bakterie využívají oxyaniony As a Se k anaerobnímu dýchání jako elektronové akceptory. Tím získávají energii pro růst a metabolismus. Současně v případě selenu redukují Se^{V} na elementární nerozpustnou formu Se^0 . Bakterie, které redukují sírany, jsou schopny vytvořit extrémně redukční prostředí v půdách. V tomto prostředí mohou redukovat kovy jako je například U^{VI} (Gadd, 2004).

Některé kovy jsou zvláště citlivé na redoxní reakce. Mezi ně lze například zařadit As, Cr, Hg, Se (Bolan et al., 2014). Změna jejich oxidačního stupně může výrazně ovlivnit jejich mobilitu a biologickou dostupnost (Kabata-Pendias, 2004). Do redoxních reakcí zasahují hlavně hydroxidy a oxidy Fe a Mn, které jsou v půdě obsaženy ve vysokých koncentracích a často tvoří povlak na půdních částicích (Bartlett & Sparks, 1999). V půdách se Fe a Mn oxidy vyskytují v různých formách – krystaly, mikrokrystaly, amorfni oxidy nebo hydroxidy. Nejčastější forma Fe oxidů v půdách je goethit. U oxidů Mn je to nejčastěji minerál lithiophorit nebo birnessit, také se může vyskytovat v jednoduché formě hydratovaného oxidu Mn – vernadit (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Významné pozitivum těchto Fe a Mn oxidů je jejich nízká rozpustnost a ochota sorbovat kovové polutanty v půdách (Komárek et al., 2013). Při těchto reakcích Fe a Mn oxidů s kovovými polutanty dochází k adsorpci polutantů na vnějším povrchu, difúzi kovů do pevné části a fixace kovů v pevné části Fe nebo Mn minerálů. Sorpce kovových iontů na Fe a Mn oxidy je vysoce ovlivněna hodnotami pH. Nejvyšší hodnoty sorpce u Fe oxidů se pohybuje v hodnotách pH 4 – 5. U některých kovů (např. Cd, Cu a Ni) je sorpce zvýšena výskytem humínových kyselin. Oxidy Fe a Mn jsou jedny z nejdůležitějších sloučenin pro imobilizaci kovových polutantů. Vykazují afinitu pro mnoho kovových kationtů, které mají přibližně stejné fyzikální rozměry – Co^{II} , Co^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Pb^{IV} a Ag^{I} (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Neméně důležitý vliv na redoxní reakce mají i půdní mikroorganismy (Kabata-Pendias, 2004). Mohou polutanty oxidovat nebo redukovat na formy více či méně mobilní. Například některé bakterie dokážou oxidovat trojmocný arsen na pětímocný, který je silně vázán na anorganické složky půdy a tím je

imobilizován (Bolan et al., 2014). Nejčastější bakterie oxidující Fe je *Thiobacillus* bakterie oxidující Mn je *Metallogenium* (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Přírozenou složkou půdy jsou minerály, které vznikaly v průběhu času pod tlakem pedogenních a povětrnostních podmínek. Nejčastějším minerálem v půdách je křemen. Tvoří pevnou fázi půdy z 50 – 90%. Dokonce i v půdách, které jsou náchylné k vyluhování silikátů, zůstává křemen základním minerálem půdy. Oproti tomu živce jsou málo odolné povětrnostním vlivům v půdním prostředí. Jejich změny dávají základ pro tvorbu jílových minerálů. Velikost a tvar minerálních částic určuje jejich chemické a fyzikální vlastnosti. Z toho důvodu je zrnitost půd považována za jeden z nejdůležitějších faktorů pro klasifikaci a hodnocení půd. Sorpční vlastnosti jsou hlavně spojeny s jílovými a prachovými částicemi. Tyto částice jsou směsí aluminosilikátových jílových minerálů s podílem křemene, živce a různých oxidů a hydroxidů. V některých půdách jsou přítomny fosforečnany a uhličitany, jinde to jsou sulfidy a sírany. Jílové minerály lze rozdělit na kaolinit, montmorillonit, illit, chlorit a vermikulit. Zásadní vlastností jílu je přítomnost elektrického náboje na jejich povrchu. Kvůli povrchovému napětí jsou významným sorbentem iontů rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Proto hrají výraznou roli v imobilizaci polutantů, i když samy mohou obsahovat rizikové prvky. Schopnost vázat polutanty, závisí na kationové výměnné kapacitě (CEC), čím vyšší hodnota CEC, tím větší afinita ke kovovým iontům. Dle hodnot CEC můžeme seřadit jílové minerály takto: montmorillonit, vermiculit > illit, chlorit > kaolinit (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Bylo například prokázáno, že jílové minerály (kaolinit, montmorillonit a vermikulit) mají vliv na redukci Cr^{VI} . K redukci Cr^{VI} dochází samovolně prostřednictvím uvolněného Fe^{II} z minerálů do půdního roztoku. K reakci mezi Cr^{VI} a Fe^{II} v roztoku dochází velmi rychle. Byla také potvrzena redukce Cr^{VI} adsorbovaným Fe^{II} na povrchu minerálů. Ovšem celá reakce je výrazně ovlivněna hodnotami pH a přítomností organické hmoty (Kwak et al., 2018).

3.3. Rizikové prvky

Tab. 1: Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v půdách zjištěné ve výluhu lučavkou královskou (mg/kg) dle vyhlášky MŽP 153/2016 Sb.

Prvky	Preventivní hodnoty (mg/kg)	
	Běžné půdy ¹	Lehké půdy ²
As	20,0	15,0
Be	2,0	1,5
Cd	0,5	0,4
Co	30,0	20,0
Cr	90,0	55,0
Cu	60,0	45,0
³ Hg ^{+III}	0,3	0,3
Ni	50,0	45,0
Pb	60,0	55,0
V	130,0	120,0
Zn	120,0	105,0

Vysvětlivky k tab. 1:

- 1) Běžné půdy: písčito-hlinité, hlinité, jílovitohlinité a jílovité, které zauímají převážnou část zemědělsky využívaných půd. Jsou to půdy s přirozenou variabilitou prvků, přirozeným půdním vývojem v různých geomorfologických podmínkách včetně karbonátových půd.
- 2) Lehké půdy: půdy vznikly na velmi chudých a lehkých matečních horninách – písky a štěrkopísky. Obsah jemných částic (o průměru 0,01 mm) v těchto půdách je maximálně 20%. Charakteristická vlastnost je velmi nízká absorpční kapacita.
- 3) Celkový obsah.

Rizikové prvky jsou kovy nebo polokovy, které v určitých dávkách působí negativně na životní prostředí a také na lidské zdraví. Tyto prvky mohou být také esenciálními (zinek, měď, chrom, železo), v určitém množství jsou důležité pro lidské tělo, živočichy nebo rostliny. Jejich zvýšený příjem se ale projevuje toxicky. Jiné prvky jsou pro organismy toxické i v nízkých koncentracích, jako například arsen, kadmium, olovo a rtuť (Kafka & Punčochářová, 2002). Všechny tyto prvky se v přírodě vyskytují zcela přirozeně, avšak právě

činnost lidí je má významný vliv na zvyšování jejich obsahu v pedosféře a biosféře (Bolan et al., 2014). V České republice slouží k odhadu potenciální míry kontaminace půdy vyhláška MŽP 153/2016 Sb., která určuje preventivní a indikační hodnoty obsahů prvků v půdě. Preventivní hodnoty obsahů prvků dané touto vyhláškou shrnuje Tabulka 1.

3.3.1. Arsen

3.3.1.1. Zdroje arsenu

Přírodních zdrojů arsenu je několik. Například vulkanická činnost je jedním z významných zdrojů. Při výbuchu sopky se do ovzduší emituje až 17 150 t arsenu. Lesní požáry a ropné požáry jsou dalším důležitým zdrojem arsenu, konkrétně se do prostředí dostane 125 – 3 345 t arsenu. V půdách je arsen složkou více než 245 minerálů (Bissen & Frimmel, 2003). V životním prostředí se převážně nachází ve formě sulfidů. Nejrozšířenější je arzenopyrit FeAsS . Tyto sulfidy doprovázejí rudy kovů Pb, Ag, Cu, Ni, Sb, Co, Fe, Au, Se a Zn (Pertold, 1998; Bencko et al., 2011). Při pyrometalurgickém zpracování těchto rud se získává oxid arsenitý jako vedlejší produkt. Ten se stává základem pro většinu výrobků obsahující arsen (Bencko et al., 2011). Dalšími významnými minerály arsenu jsou orpiment (As_2S_3), realgar (AsS), löllingit (FeAs_2), kobaltit (CoAsS), niklit (NiAs), tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) a enargit (Cu_3AsS_4) (Bissen & Frimmel, 2003). Arsen se nachází v různém zastoupení v horninách jako je žula, vápenec, pískovce, nebo břidlice (Pertold, 1998). Průměrné hodnoty obsahu arsenu v půdách v Německu se pohybují ve škále 2,5 – 15 mg/kg, v USA 1 – 20 mg/kg, v Itálii 1,8 – 60 mg/kg a v Číně od 0,01 do 626 mg/kg (Bissen & Frimmel, 2003). Arsen je častým doprovodným prvkem ložisek uhlí (Pertold, 1998). To by mohlo vysvětlovat tak širokou škálu obsahu arsenu v čínských půdách. Uhlí v Číně je velice bohaté na arsen a selen, což bylo dokázáno na 33 vzorcích z vybraných uhelných dolů. Nejvyšší koncentrace As se vyskytují na severu a severovýchodě Číny. Zde byly naměřeny nejvyšší hodnoty As 133 mg/kg a 136 mg/kg. Postupem ze severu na jih Číny hodnoty obsahu arsenu klesají až na nejnižší obsah 56 mg/kg a 61 mg/kg (He et al., 2002). Průměrný obsah arsenu v uhlí je uváděn 12 – 18 mg/kg (Pertold, 1998), ovšem obsah může vystoupat až na hodnoty kolem 1,5 g/kg (Bissen & Frimmel, 2003). V sokolovské pánvi byl zjištěn obsah As cca 333 mg/kg uhlí (Pertold, 1998). Otázka je, jak se arsen může stát součástí uhlí. Arsen patří k prvkům, které se nachází v mořské vodě (Yudovich & Ketris, 2005). V mořských vodách bývá průměrný obsah As cca 1,5 $\mu\text{g/l}$ (Bissen & Frimmel, 2003). Při mořském přílivu se tedy

může dostávat, i se sírou, do pobřežních „močálů“. Což by mohlo být považováno za jeden z procesů obohacování uhlí bohatého na síru. V okysličených neutrálních až slabě alkalických vodách se vyskytuje arsenitan (AsO_3^{3-}) a v kyselých vodách je přítomen arseničnan (AsO_4^{3-}). Hodnoty As síranových vod v jižním Uralu a Kazachstánu je cca 1 $\mu\text{g/l}$. Oproti tomu v okysličených sladkých vodách na Sibiři jsou hodnoty As 1 – 5 $\mu\text{g/l}$ a v glejových vodách 0,1 – 2,0 $\mu\text{g/l}$. Ve sladkých vodách středního vlhkého prostředí je obsaženo průměrně cca 0,75 $\mu\text{g/l}$ As, ovšem v sulfidových sedimentech může být přítomno až 75 $\mu\text{g/l}$ As. Ve vulkanických oblastech se arsen vyskytuje ve vysokých koncentracích. V aktivních vulkanických oblastech dosahují obsahy As v termálních pramenech až 47 mg/kg. Sedimenty v ústí řek obsahují Fe - hydroxidy, které ochotně sorbují rozpuštěný As ve vodách, obzvláště arseničnan. Proto sedimenty fungují jako geochemická bariéra pro arsen. Dále se arsen nachází v rašeliništích, kam se může dostat z podzemních vod, nebo z tlejících rostlin koncentrujících v biomase arsen. Takovými rostlinami mohou být zástupci rodů *Pseudotsuga* (douglaska), *Lagochilus*, *Artemisia* (pelyněk) a *Cousinia*. Obohacování uhlí arsenem je spojeno se sulfidickou mineralizací. Byly popsány tři dominantní formy As v uhlí. Asi nejrozšířenější je pyritická forma vazby na uhlí. Ta byla potvrzena v mnoha případech po celém světě. Další formou arsenu v uhlí je organicky vázaný As. Tato forma je více přítomna v uhlí s nízkým obsahem síry, kde se váže na organické části uhlí. To bylo prokázáno na uhlí v Texasu, kde lehké frakce obsahovaly 30 mg/kg As, ale těžké frakce bohaté na síru obsahovaly pouze 2 – 4 mg/kg As. Třetí formou arsenu v uhlí je arseničnan. Tato forma byla zjištěna na několika ložiscích uhlí v USA. Bylo zde objeveno, že arseničnany mohou vznikat oxidací arzenopyritů v uhlí. Existují dva druhy akumulace As do uhlí, a sice syngeneticky během akumulace rašeliny nebo vulkanické činnosti, nebo epigeneticky – infiltrací nebo hydrotermální akumulací z vnějších uhelných zdrojů. Akumulace arsenu a dalších sulfofilních prvků z rašelinišť byla prokázána na několika ložiscích v Bulharsku, v Makedonii, nebo Novém Zélandu. Vulkanogenní akumulace byla prokázána Hojně v Turecku, dále pak v Japonsku a Bulharsku. Epigenetická infiltrační akumulace byla popsána v Jižní Dakotě, kde zdrojem As a dalších prvků byly písky na uhelných ložiscích. Další případy infiltrace byly zaznamenány v Britské Kolumbii, kde se arsen infiltroval z podzemních vod (Yudovich & Ketris, 2005). Epigenetická – hydrotermální akumulace byla zjištěna například v Číně. Zde bylo zjištěno obohacení uhlí arsenem prostřednictvím vypouštění nízkoteplotních termálních vod mezi uhelné vrstvy (Zhang et al., 2004). Kromě těžby, zpracování a spalování uhlí se arsen dostává do prostředí také zpracováním rud Cu, Ni, Pb a Zn. Při zpracování mědi je odhadováno, že až 80% obsaženého arsenu je emitováno do prostředí. Během těžby rud a uhlí

se arsen může dostat do podzemních vod, což bylo zjištěno v Anglii, Ghaně, Řecku, USA, Kanadě a v dalších zemích. Dalším zdrojem arsenu je spalování fosilních paliv v domácnostech a tepelných elektrárnách. Během spalování uhlí vzniká As_4O_6 , který se kondenzuje ve spalinovém systému. Dále je problém polévatý prach z tepelných elektráren (Bissen & Frimmel, 2003). Oxid arsenitý vzniká také při pyrometalurgickém zpracování rud, kde je zachycován na elektrofiltrech a následně je možné jeho průmyslové využití. Dříve byly sloučeniny arsenu používány jako pesticidy. Kromě pesticidů byl arsen v zemědělství přidáván do krmných směsí pro stimulaci růstu hospodářských zvířat a jako kokcidiostatikum. As je součástí mnoha přípravků pro konzervaci dřeva proti houbám – např. Wolmanova sůl. Jako herbicid byl využíván během války ve Vietnamu, tzv. Agent Blue. Také je využíván pro výrobu chemických zbraní. Dále se využívá ve sklářství. Přidává se také do slitin při jejich výrobě. Například do mědi, aby se zvýšily mechanické vlastnosti a odolnost proti korozi. Při výrobě broků se přidává do olova k dosažení kulovitého tvaru. Ve zlatě zvyšuje jeho tvrdost a křehkost (Bencko et al., 2011).

3.3.1.2. Vlastnosti arsenu

Arsen je polokov zařazený do V. A - skupiny v periodické tabulce prvků (Bissen & Frimmel, 2003). Patří mezi všudypřítomné prvky na Zemi. Patří mu 20. místo v zastoupení v přírodě, v mořích je 14. nejběžnějším prvkem a v lidském těle zastává 12. pozici (Mandal & Suzuki, 2002). V přírodě se vyskytuje s oxidačními čísly As^{+V} - arseničnan, As^{+III} - arsenitan, elementární arsen As^0 a As^{-III} - arsan (Bissen & Frimmel, 2003). Z těchto sloučenin jsou As^0 a As^{+III} charakteristické pro redukční prostředí a As^{+V} je nejstabilnější formou v aerobních vodách a půdách (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Sharma & Sohn, 2009). Při oxidačních podmínkách (vyšší E_h) a $pH < 2$ se arsen objevuje ve formě H_3AsO_4 , tzn. As^{+V} , ovšem v rozmezí $pH 2 - 11$ H_3AsO_4 disociuje na formy $H_2AsO_4^-$ a $HAsO_4^{2-}$. Pokud jsou ovšem hodnoty E_h nízké, vládne tedy redukční prostředí, tak arsen je ve formě H_3AsO_3 (tedy arsenitan) (Sharma & Sohn, 2009). Při hodnotách pH nad 9 H_3AsO_3 disociuje na $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ a AsO_3^{3-} (Bissen & Frimmel, 2003). Ve vodném prostředí se arsen vyskytuje jako kyselina arseničná a arsenitá a jejich soli. Bakterie, houby a kvasinky dokážou tyto anorganické sloučeniny metylovat na kyseliny monometylarsenovou a dimetylarsenovou a metylované plynné deriváty arsanu (Bissen & Frimmel, 2003). Díky jeho častým obsahům v mnoha minerálech, kovových rudách a uhlí slouží arsen jako indikátor geochemické průzkumy půd. Nejběžnější kombinace je se sírou, ale nalezneme ho i se Se a Te. Mnoho

oxidových As – minerálů, jako například arzenopyrit, právě vzniklo z oxidace sulfidů (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Mobilita arsenu je významně ovlivněna hodnotami pH a redox potenciálem (E_h). Dále je ovlivněna sorpcí na jílové materiály, organickou hmotou (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), oxidy a hydroxidy Fe, Al a Mn (Wenzel et al., 2001). Hodnoty pH a E_h významně ovlivňují oxidační číslo arsenu. V aerobních podmínkách tedy vyšším E_h se vyskytuje stabilní forma As^{+V} . Pokud začne stoupat pH do alkalických hodnot, tak se As^{+V} – sloučeniny rozpouští. Což bylo prokázáno při sledování vlivu E_h a pH na stabilitu As^{+V} . Byla zjištěna třikrát vyšší rozpustnost arsenu za oxických podmínek, když se pH zvýšilo z 5 na 8. V arsenovém výluhu byl přítomen hlavně As^{+V} . Také bylo zjištěno, že As^{+III} se vyskytuje v redukčním prostředí (nízké E_h). A při pH 8 byl sice dominantní formou v celkovém výluhu arsenu, ovšem množství bylo menší než při kyselém pH. Stále ale platí, že tato forma arsenu je mobilnější a toxičtější než As^{+V} (Fitz & Wenzel, 2002). Lze tedy konstatovat, že redoxní potenciál by měl být vysoký a pH nízké, aby se zabránilo mobilizaci arsenu do půdy a zůstal v méně toxické formě As^{+V} (Bissen & Frimmel, 2003).

Výluh arsenu do půdního roztoku je nejvíce kontrolován oxidy/hydroxidy Mn, Al a hlavně Fe. Oxidy/hydroxidy Fe, Mn a Al jsou běžně přítomny na jílových částicích v půdách. To vysvětluje nižší mobilitu a toxicitu arsenu v půdách z jemnějšího materiálu než v půdách s hrubou strukturou (Fitz & Wenzel, 2002). Pokud v půdě panují redukční podmínky tak se arsen navázaný na Fe a Mn oxidy/hydroxidy mobilizuje. Důvodem je že Fe^{+III} se redukuje na Fe^{+II} a $Mn^{(+III/+IV)}$ se redukuje na Mn^{+II} . Toto rozpouštění oxidů/hydroxidů (hlavně Fe) nastává při $E_h + 200$ mV při neutrálním až kyselém pH. Pokud je reakce půdy alkalická, tak redukční změny nastávají během nízkého E_h (0 až -200 mV). Pokud ale redoxní potenciál klesne pod -250 mV a pH je silně kyselé, tak vznikají stabilní sulfidy. Při těchto podmínkách se arsen vysráží s buď se sulfidy železa jako arzenopyrit ($FeAsS$), nebo vytvoří sulfidové sloučeniny jako AsS , As_2S_3 (Bissen & Frimmel, 2003). Oxidy a hydroxidy Fe jsou nejúčinnějším činidlem k imobilizaci arsenu (Kumpiene et al., 2008).

Arsen lze také imobilizovat oxidy/hydroxidy manganu. Vyskytují se běžně v půdě jako sekundární oxidy, které mají afinitu ke kovům. Většinou tvoří povlaky na půdních částicích. V půdách se nejběžněji vyskytuje Mn-oxid birnessit (δ - MnO_2). Jejich výskyt v půdě je důsledkem oxidace Mn^{+II} , která je často podporována bakteriemi nebo houbami (Komárek et al., 2013). Mn oxidy mají velký specifický povrch a nízkou hodnotu pH nulového náboje (pH_{ZPC}). Díky nízké hodnotě pH_{ZPC} jsou Mn oxidy v běžných půdách negativně nabitě (Bissen & Frimmel, 2003). Birnessit vykazuje významnou sorpci k prvkům Pb, Co, Cu, Cd a

Zn. Nicméně oxidy Mn jsou schopny adsorbovat As, díky kationtům fixovaných na povrchu. Kationty tak tvoří kladný povrchový náboj. Na druhou stranu Mn oxidy významně působí na oxidační stupně As. Vlivem redukčního prostředí a nízkého pH se Mn oxidy rozpouští, a tím oxidují As^{+III} na As^{+V} (Komárek et al., 2013). Také tvoří sraženiny s arsenem - $\text{MnHAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, která je vysoce nerozpustná při pH 6 (Kumpiene et al., 2008). Dalšími jsou Al oxidy, které mají také vliv na mobilitu arsenu. Nejběžnějším Al hydroxidem v půdách je gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Bissen & Frimmel, 2003). Vyskytuje se hlavně ve vysoce zvětralých a kyselých půdách. Dalším hydroxidem je boehmit (AlOOH), ten už je méně častý (Komárek et al., 2013). Při nulovém náboji vykazuje gibbsit pH_{ZPC} 8,5 (Bissen & Frimmel, 2003), proto má kladný povrchový náboj, takže přitahuje anionty (Komárek et al., 2013). Nejvyšší sorpci As^{+V} vykazují amorfní a krystalické oxidy hliníku při pH 3 – 4 (Komárek et al., 2013). Hliníkové a vápnité částice jsou často dost důležité v sorpci, pokud není v půdě obsaženo železo. Adsorpce As^{+V} se může zvýšit vápněním (Bissen & Frimmel, 2003). Další faktor, který ovlivňuje mobilitu arsenu, jsou alkalické materiály. Aplikace vápna, popela a dalších materiálů by mohla zvyšovat rozpustnost arsenu kvůli zvýšení pH. Bylo ovšem zjištěno, že v oxidačním prostředí a mírném pH mohou vznikat As – Ca komplexy (Komárek et al., 2013). As může být také zadržován jílovými materiály. Záleží to ovšem na složení těchto materiálů (Bissen & Frimmel, 2003). Například bentonit a limonit snižují mobilitu arsenu při pH 4,6 (Komárek et al., 2013).

Přidáním organické hmoty do půdy, jako je kompost, kaly, hnůj apod., podporujeme růst rostlin a oživení půdy, ale také to může mít imobilizující dopad na polutanty. Záleží zde výrazně na vlastnostech polutantů. Například u prvků Cr, Cd, Pb a Cu je organická hmota účinná, hlavně díky vzrůstu pH po přidání organické hmoty (Alvarenga et al., 2009). U arsenu je účinnost organické hmoty rozporuplná. Může například konkurovat v sorpci arsenu na Fe oxidy, a tak zvyšovat jeho mobilitu. Také právě zvýšení pH zvyšuje mobilitu arsenu. Organická hmota také má vliv na speciaci arsenu, dokáže ho redukovat z As^{+V} na As^{+III} (Kumpiene et al., 2008). Toto bylo prokázáno na vodě, která obsahovala hematit a organickou hmotu. Zde se prokázala redukce arsenu na As^{+III} a zvýšení mobility díky vlivu organické hmoty. Důležitý je i typ organického materiálu. Obsah humínových kyselin zvyšuje imobilizaci As. Arsen se váže právě na humínové kyseliny v místě aminoskupin. Humínové kyseliny se vyskytují při kyselém pH, takže sorpce je opět ovlivněna hodnotou pH. Fulvokyseliny také tvoří komplexy s arsenem (Bissen & Frimmel, 2003). Za mobilizaci As by také mohl fosfor přítomný v organických hmotách (Bolan et al., 2014). Fosfáty mohou potlačovat sorpci As^{+V} a As^{+III} (Bissen & Frimmel, 2003). Fosfor se v půdě adsorbuje pevněji

než As, což vede ke konkurenci, desorpci As a následnému uvolnění do půdního roztoku. Potom je dostupný pro rostliny, kdy As a P jsou přijímány rostlinami stejným způsobem přes fosforový transportní systém. Dokazuje to například pokus aplikace P na arsenem kontaminovanou půdu. Byla sledována konkurence P a As na kořenech rostlin a konkurence v půdě. Po přidání P do půdního roztoku pokleslo množství As sorbovaného na kořeny rostlin. Ovšem v půdním prostředí se arsen uvolňoval ze svých adsorpčních míst, byl vytlačen P a stal se biologicky přístupným (Bolan et al., 2014).

Distribuce arsenu v půdě je ovlivněna i mikrobiálním oživením půdy. Některé bakterie nebo houby metylují arsenitan a arseničnan na kyseliny monometylarsenovou (MMA) a dimetylarsenovou (DMA). Tyto a další formy methylovaného arsenu mohou být přeměněny bakteriemi, houbami a kvasinkami na těkavé formy při anaerobních podmínkách. Při aerobních podmínkách dochází k oxidaci metylovaných forem arsenu na formy As^{+V} (Bissen & Frimmel, 2003). Mikroorganismy *Gallionella ferruginea* a *Leptothrix* ochrana mohou pomáhat při oxidaci As^{+III} a As^{+V} a usnadnit tak adsorpci arsenu na Fe oxidy (Singh et al., 2015).

3.3.1.3. Toxicita arsenu

Ve 13. století byl poprvé arsen použit jako jed. Ovšem o účincích arsenu se vědělo už od dob Hippokrata cca před 2500 lety, kdy byl používán k léčbě vředů. Později byl v léčebné formě mastí doporučován Aristotelem, Paracelsem a Pliniem starším. Ve středověku byl často využíván k vraždám. V současnosti jsou akutní otravy vzácné, spíše se objevují chronické otravy. Akutní otrava, při požití vysokých dávek arsenu, se projevuje buď krvavým průjmem s křečemi, nebo rychlým bezvědomím a paralýzou oběhu a dýchání. Chronická expozice se projevuje změnami na kůži a sliznicích, neurologickými a hematologickými změnami. Dále arsen má karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky. Další projevy otravy As jsou anorexie, břišní koliky, neurologická postižení - poškození zraku až slepota, motorická obrna, spavost, ztráta paměti, poškození sluchu, vyšší dávky As působí inhibičně na krvetvorbu (Bencko et al., 2011). Arsen se do lidského organismu může dostat buď z kontaminované pitné vody, nebo z kontaminovaného jídla (Singh et al., 2015). Biologická dostupnost anorganického arsenu se může měnit v závislosti na nosiči otravy (tj. potraviny, voda, půda). Dále pak distribuce závisí na průtoku krve, objemech a afinitě tkání, difuzních koeficientech a charakteristikách membrán. Jinak obecně závisí osud arsenu v těle nejdříve na oxidačních a redukčních reakcích v plazmě, tedy změně mezi As^{+V} a As^{+III} . Poté následují metylační reakce v játrech (Mandal & Suzuki, 2002). V játrech se nejprve váže na SH skupiny obsažené

v proteinech, poté dochází k metylaci za vzniku organických monometylovaných a dimetylovaných sloučenin arsenu. U jedinců, kteří mají menší kapacity na metylaci As na DMA je vyšší riziko onemocnění rakovinou kůže, rakovinou močového měchýře a onemocnění cév (Bhattacharjee et al., 2013). Výzkumy na postižených lidech naznačují, že metylace může být limitována denní dávkou (0.003 – 0.015 mg As/kg) a také věkem postiženého. U dětí je akumulace v tkáních jater, plic a sleziny menší než u dospělých (Mandal & Suzuki, 2002). Arsen v těle ovlivňuje buď přímo nebo nepřímo (vznik reaktivní druhy kyslíku) funkci, nebo inhibuje některé enzymy, proteiny, lipoamidy, lipidy a DNA. Právě reaktivní druhy kyslíku (NO^\cdot , O_2^\cdot) Napadají lipidy, proteiny a způsobují mutagenní poškození DNA (Bhattacharjee et al., 2013). Arsen se často hromadí v tkáních, které obsahují keratin. Proto se často jako indikátory obsahu arsenu v těle používají vzorky vlasů, nehtů. Z krve je arsen rychle vylučován. Z toho důvodu se obsah As v krvi používá v případech krátké a vysoké expozice, například při otravě z pitné vody. Dalším ukazatelem je moč. Hladina arsenu v moči se používá jako ukazatel nedávné expozice. Ovšem tato metoda se používá méně, jelikož v moči může být obsažen nezměněný arsen v netoxických formách z mořských ryb, což může být zavádějící (Mandal & Suzuki, 2002).

Kontaminovanou vodou je na světě ohroženo cca 150 miliónů lidí. Z toho cca 110 miliónů žije v Jižní a Jihovýchodní Asii, v zemích jako je Bangladéš, Vietnam, China, Laos, Indie, Pákistán a další. Například v Bangladéši a Indii trpí lidé otravou arsenem z jídla. Využívá se zde kontaminovaná podzemní voda k zavlažování pěstovaných plodin, ať už pro hospodářská zvířata, nebo pro lidskou spotřebu – hlavně rýže. Tímto se arsen dostává do potravního řetězce (Singh et al., 2015). K otravě pitím vody došlo v Japonsku v roce 1958 v Nakajo v prefektuře Niigata. Voda byla kontaminována z odpadních vod z továrny na výrobu auripigmentu. Lidé zde trpěli hyperchromií, poklesem bílých krvinek v kostní dřeni a poklesem hemoglobinu. V dalším případě, v Okyamě, se děti otrávil ze sušeného mléka. U postižených docházelo k poškození dřene sleziny a lymfatických uzlin (Bencko et al., 2011). V jihozápadní Číně, v provincii Guizhou, se nacházejí ložiska uhlí bohatého na As, F, Hg, Sb a Tl. Díky rozsáhlé těžbě, zpracování a spalování uhlí, jsou lidé vystaveni chronické expozici arsenu a ostatních prvků. U obyvatelů se projevují kožní nemoci – hyperpigmentace (pihy, načervenalý vzhled), hyperkeratóza (šupinaté léze na kůži) a Bowenova choroba a karcinom epitelových buněk. Významným zdrojem arsenu zde byly chilli papričky, které si obyvatelé sušili nad hořícím uhlím z této oblasti. Dalšími zdroji bylo vdechování prachu a znečištěného vzduchu hořícím uhlím v jejich domovech (Finkelman et al., 2002).

3.3.2. Beryllium

3.3.2.1. Zdroje beryllia

Beryllium je na 44. místě v pořadí výskytu prvků na Zemi. Průměrná koncentrace v zemské kůře je cca 2 – 5 mg/kg (Jakubowski & Pałczyński, 2015). Beryllium je součástí cca 50 minerálů a zhruba ve 30 z nich je obsaženo více než 1 % Be (Bencko et al., 2011). Více než polovina z 50 minerálů jsou silikáty. Světová zásoba beryllia se odhaduje na cca 80 000 tun (Jakubowski & Pałczyński, 2015). Be se v přírodě vyskytuje zejména jako složka minerálu berylu ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Obsah čistého beryllia v berylu je 5 %, nebo 14 % BeO (Bencko et al., 2011). Dalším minerálem, ve kterém je Be obsaženo je bertrandit ($\text{Be}_4(\text{OH})_2\text{Si}$). Beryllium je často součástí dalších silikátových minerálů jako jsou chrysoberyl a phenacit (Jakubowski & Pałczyński, 2015). Beryllium se vyskytuje také v rudách jako BeO, ovšem ložiska jsou velmi vzácná. Nejvíce se beryllium těží v Brazílii, Indii, Jihoafrické republice a Zimbabwe. Tento prvek se také může vyskytovat v uhlí v množství cca 0,1 – 1 % (Bencko et al., 2011).

Beryllium bylo objeveno v roce 1798 francouzským chemikem Louišem - Nicholasem Vauquelinem. Ovšem poprvé bylo izolováno jako čistý kov v roce 1828 německým metalurgikem Wöhlerem (Perera et al., 2017; Bencko et al., 2011). Z důvodu obtížnosti přípravy se beryllium začalo využívat v průmyslu až koncem 20. století, kdy se přidáním beryllia do měděných slitin zjistilo, že se zvýší tvrdost slitiny až šestkrát (Jakubowski & Pałczyński, 2015; Bencko et al., 2011). Díky jeho skvělým mechanickým vlastnostem (vysoká obrobitelnost a pevnost v tahu, nízká hustota, pevnost v extrémních teplotách) se stalo beryllium důležitým v automobilovém, jaderném, vesmírném, komunikačním, zdravotnickém a obranném průmyslu (Perera et al., 2017). Nejčastější průmyslové produkty jsou slitiny mědi a beryllia, čisté kovové beryllium a keramika z oxidů beryllia. Výroba slitin beryllia a mědi zabírá největší podíl při využití beryllia. Tyto slitiny se používají v leteckém průmyslu, elektronice, automobilovém, nebo obranném průmyslu. Čisté kovové beryllium se používá často v lékařství, například v rentgenu, laserových přístrojích, kardiostimulátorech. Také je používáno ve vesmírném programu, nebo v jaderných reaktorech (Jakubowski & Pałczyński, 2015). Berylliová keramika, ta je důležitá pro navigační počítače, nebo pro družice a jejich ochranné štíty (Bencko et al., 2011). Kontaminace emisemi beryllia byla zjištěna v Anglii ve městech a na hlavních silničních tazích. Zdrojem byla automobilová doprava, jelikož Be se přidává do nafty pro automobily. Dále byly zjištěny koncentrace Be kolem továren na výrobu slitin (Goddard et al., 2016).

3.3.2.2. Vlastnosti beryllia

Beryllium patří do II. A skupiny v periodické tabulce prvků, kam patří Sr, Ba, Ca, Mg a Ra. Sr a Ba kationty se chovají podobně jako kationty Ca, ovšem jejich vzájemná kompetice není možná kvůli malé velikosti iontu Ba. Také oproti ostatním prvkům ve skupině beryllium podléhá více hydrolyze a komplexaci. Chování beryllia silně závisí na okolním prostředí, jelikož má malou velikost, vysokou ionizaci a elektronegativitu (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Beryllium se často vyskytuje jako Be^{+II} a v této speciaci se velmi ochotně váže do kyslíkových forem (Perera et al., 2017). Časté kyslíkové ionty jsou $(\text{BeO}_2)^{-II}$, $(\text{Be}_2\text{O}_3)^{-II}$, $(\text{BeO})^{-IV}$, $(\text{Be}_2\text{O})^{+II}$. V alkalickém prostředí se tvoří formy $\text{Be}(\text{OH})\text{CO}^-$ a $\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{-II}$ (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Velký vliv na formu beryllia mají hodnoty pH. Při $\text{pH} < 6,5$ se objevuje v rozpustných formách Be^{+II} . V kyselém pH je tedy mobilní. Oproti tomu v pH nad 11 se tvoří $\text{Be}(\text{OH})_2$, který je nerozpustný (Boschi & Willenbring, 2016). Beryllium může tvořit komplexy s organickými (bývá obsaženo v uhlí) i anorganickými sloučeninami (montmorillonit silně váže Be). Be může dobře nahrazovat Al ve sloučeninách, právě proto je dobře vázáno na montmorillonit. Beryllium se může v půdě nacházet ve velmi mobilních solích BeCl_2 a BeSO_4 . Tyto soli jsou snadno dostupné rostlinám a silně toxické pro ně. Jeho vysoká mobilita v kyselém pH může být velmi nebezpečná pro lesní porosty, kde se pH může pohybovat až kolem 3,4 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Byla testována sorpce Be na organických sloučeninách (fosfonové a sulfonové kyseliny) a na anorganických sloučeninách (montmorillonit a illit) při pH 6 a při pH 3. Nízké pH způsobilo malou až žádnou desorpci u organických sloučenin; naopak fosfonát nasorboval Be až o 44% více. Ovšem u montmorillonitu a illitu se beryllium výrazně desorbovalo. Až 75% sorbovaného Be se uvolnilo z montmorillonitu a 97% z illitu. Tato velká desorpce z minerálů je dána jejich pH_{ZPC} . Pro montmorillonit bylo stanoveno na 2,5 a u illitu na 3,2. Jelikož pH kleslo na hodnotu 3, což je téměř hodnota pH_{ZPC} illitu, znamenalo to velkou desorpci Be. Oproti illitu montmorillonit udržuje negativní náboj ještě při nižším pH a udržel si tak nižší desorpci (Boschi & Willenbring, 2016).

3.3.2.3 Toxicita beryllia

Krátkodobé vdechování par, či prachu s vysokou koncentrací beryllia může vést k akutním otravám. Tyto případy byly popsány u zaměstnanců závodů, ve kterých se s berylliem pracuje. Tato otrava se projevovala zánětem nosohltanu, dolních cest dýchacích a plíc a dermatitidou. Dnes jsou akutní otravy velice vzácné. Častěji jsou pozorovány chronické otravy u lidí žijících v okolí závodů a u zaměstnanců těchto závodů, nebo lidí, kteří si sami

doma prali pracovní oděvy. U těchto lidí propukla tzv. chronická beryllióza. Může navazovat na akutní otravy, ale častěji propuká samostatně. Je to velice zrádná nemoc kvůli své dlouhé latenci. Může propuknout až po několika měsících nebo letech po ukončení expozice. Nemoc postihuje hlavně plíce. Dále se projevuje zvětšením jater a sleziny, kožními lézemi a také může mít karcinogenní účinky (Bencko et al., 2011). Některé kožní účinky mohou mizet po zastavení expozice. Be může také působit na sliznice v ústech a způsobovat záněty dásní u lidí s implantáty obsahující slitiny beryllia. Beryllium se do organismů dostává hlavně inhalací nebo požitím. Dermální expozice neporušenou kůží je zanedbatelná kvůli nízké rozpustnosti Be solí při působení fyziologickém pH. Obecně platí, že Be se ukládá právě v plicních tkáních, ale v játrech a v kostech. Při testech na potkanech a morčatech bylo zjištěno, že distribuce Be v těle je řízena hlavně krví. Zde se Be váže v 60 – 70 % na prealbuminy a gamaglobuliny. Následně bylo Be akumulováno nejvíce v játrech následované slezinou a kostmi. Dva týdny po dávce 3,1 mg/kg byly zjištěny koncentrace Be ještě v ledvinách a tenkém střevě. Vylučování Be z organismu bylo řízeno ve větší míře močí než stolicí (Jakubowski & Pałczyński, 2015).

3.3.3. Kadmium

3.3.3.1. Zdroje kadmia

V životním prostředí se přirozeně kadmium vyskytuje hlavně v rudách zinku, které obsahují sulfidy těchto kovů (Bencko et al., 2011). Nejčastěji doprovází rudu zinku – sfalerit (ZnS) (Dadová, 2013). V rudách zinku je obvykle obsaženo kadmium v poměru 1:1000 až 1:1000 (Bencko et al., 2011). Cd také doprovází další Zn – minerál, smithsonit $ZnCO_3$. Při zvětrávání zinkových rud se může vyskytovat jako kadmoselit $CdSe$ nebo hawleyit CdS . Vlastní minerály kadmia jsou velmi vzácné, i přesto se však objevují například greenockit (CdS), barquillit ($Cu_2(Cd,Fe)GeS$), kvadratit ($Ag(Cd,Pb)(As,Sb)S$). Při oxidaci smithsonitu ($ZnCO_3$) má kadmium tendenci vytvářet minerály monteponit CdO a otavit $CdCO_3$. Monteponit je také minerál, který má nejvyšší obsah Cd (cca 88%). Kromě rud zinku, kadmium často doprovází rudy olova a mědi (Dadová, 2013). Obecně ovšem platí, že v prostředí jsou obsaženy malé koncentrace Cd. V litosféře to je průměrně 0,2 mg/kg, povrchových půdách 0,53 mg/kg a u rostlin < 0,66 mg/kg (sušiny) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Přírodní vstup kadmia do prostředí může být zapříčiněn vulkanickou činností, lesními požáry, zvětráváním hornin obsahujících Cd (Khan et al., 2017). Konkrétním příkladem přírodní kontaminace půdy kadmiumem může být výzkum ve třech údolích v Jianping

v Číně. Je to krasová oblast s významným zastoupením uhličitanových hornin, břidlice a karbonátových hornin. Byly zde zjištěny průměrné koncentrace 4,6 mg Cd/ kg v uhličitanech a břidlicích a 1,7 mg Cd/ kg v karbonátech. Právě zvětrávání těchto hornin zapříčinilo obohacení půdy kadmiumem v rozmezí 0,2 – 8,5 mg/kg (Liu et al., 2013). Dalším příkladem jsou černé břidlice, které mohou obsahovat až 100 mg/kg kadmia. Právě půdy vytvořené na takové mateční hornině často přebírají její chemické složení (He et al., 2005). Další příčinou obsahu Cd v půdách mohou být sopečné horniny, například v Gilgitu v severním Pákistánu. Zde se kadmium opět uvolňuje do půdy z mateční horniny, ale hraje zde i roli zemědělská činnost. Používáním kontaminované vody z této oblasti kontaminují zemědělci kadmiumem svou půdu a plodiny, které pěstují (Khan et al., 2010). Z celkového znečištění prostředí kadmiumem zabírají přírodní zdroje pouze 10 %, zbylých 90 % pochází z lidské činnosti (Khan et al., 2017).

Kadmium se získává jako vedlejší produkt při zpracování rud zinku, mědi, olova a dalších kovů. Kadmium se používá pro pokovování železných výrobků jako ochrana proti korozi. Dále se sulfid kademnatý a sulfoselenid kademnatý používají jako barevné pigmenty do plastů a různých barev. V plastech se také používá jako stabilizátor. Na výrobu automobilových radiátorů se používá slitina mědi a kadmia. Přidáním kadmia se měď stává pevnější a odolnější vůči vysokým teplotám. Velký odbyt kadmia je ve výrobě (NiCd) baterií (Nordberg et al., 2015).

Dalšími zdroji kadmia je spalování fosilních paliv, emise z energetického průmyslu a dopravy, fosforečná hnojiva a aplikace kalů z čistíren odpadních vod (Makovníková et al., 2006). Některá fosforečná hnojiva (př. trojitý superfosfát, fosforečnan vápenatý/hořečnatý) mohou obsahovat koncentrace Cd > 50 mg/kg. Záleží na zdroji fosforitu a apatitu (He et al., 2005). V Číně je kontaminace zemědělských půd kadmiumem vážný problém právě z důvodu obrovského využívání fosfátových hnojiv, která jsou značně obohacena Cd. Využívání fosforečnanu amonného, jednoduchého superfosfátu, superfosfátu a trojitého superfosfátu, která jsou obohacena koncentracemi Cd přesahujícími hodnoty 150mg/kg je významným zdrojem kontaminace polí a pěstovaných plodin. Také k tomu přispívá zavlažování polí odpadní vodou, těžební a další průmysl, doprava (Tang et al., 2016). Například v provincii Shanxi v Číně bylo zjištěno, že zdrojem kontaminace půdy je používání velkých množství fosfátových hnojiv a pesticidů, ale část kontaminace pocházela i z emisí vozidel (Pan et al., 2016). Dalším příkladem je oblast kolem papírny v Assamu v Indii, která je neustále vystavována kontaminaci papírenským odpadem. Byly zde zjištěny zvýšené obsahy Cd a Cr v půdách. Koncentrace Cd se pohybovaly v rozmezí 11 – 31 mg/kg (Borah et al., 2018). Těžební činnost také sebou nese kontaminaci Cd, což potvrzuje okolí po důlní činnosti v dolu

Mónica nedaleko Madridu ve Španělsku. V blízkosti důlních skládek byla průměrná koncentrace Cd 16 mg/kg a v nepoškozených půdách 2,9 mg Cd/kg. To dokazuje kontaminaci v důsledku těžby (Moreno - Jiménez et al., 2009).

3.3.3.2. Vlastnosti kadmia

Kadmium je jeden z nejvíce ekotoxických polutantů, které kontaminují životní prostředí. Má toxický efekt od půdní bioty, přes rostliny až po člověka a zvířata. Objevuje se často se zinkem, ovšem má silnější afinitu k síře a také vyšší mobilitu v prostředí než Zn. V půdách se často nachází jako iont Cd^{+II} a tvoří tak několik forem: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{-II} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ a $\text{Cd}(\text{OH})_4^{-II}$. Důležitými faktory ovlivňující mobilitu kadmia je pH, redox potenciál, obsah Fe a Mn oxidů/hydroxidů a obsah organické hmoty v půdě. Kadmium je v půdě nejmobilnější v kyselých půdách, kde se pH pohybuje v rozmezí 4,5 – 5,5. Ovšem při zvýšení pH ze 4 na 7,7 se sorpční kapacity půdy zvětší přibližně třikrát za jednotku pH. Díky tomu je následná sorpce Cd velmi rychlá. Kolem 95 % kadmia se sorbuje během prvních 10 minut a nejvyšší afinitu má půda při pH 6 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Vliv pH prokázán na mobilitu Cd byl v experimentu na mladých a starých vinicích. Vzorky půdy byly odebrány z povrchové vrstvy (0 – 20 cm) a podpovrchové vrstvy (20 – 40 cm). Půdní pH u mladých vinic bylo na povrchu 7,4 a pod povrchem 7,5. Ovšem u starých vinic se pH snížilo na hodnoty 4,6 (povrch) a 4,4 (pod povrchem). Bylo zde potvrzeno, že snížením pH se zvyšuje obsah kadmia ve výměnných frakcích a tím se zvyšuje jeho mobilita. Tyto výměnné frakce Cd se ve větší míře nacházely v podpovrchových vrstvách půdy, což je přičítáno právě vyšší aciditě (Li et al., 2014). Další potvrzení vlivu poklesu půdního pH ukazuje studie na rýžových polích. Pokles pH půdy ze 7,5 na 4,1 zapříčinil vyšší koncentrace rozpuštěného kadmia v půdní vodě. Také zde bylo zjištěno, že Fe i Mn oxidy mají významný vliv na mobilitu kadmia. Fe oxidy zde významně sorbovaly frakce kadmia, ovšem pod vlivem nízkého pH se imobilizované Cd uvolňovalo do půdy a stalo se dostupným pro rostliny. Také redukce Fe^{+III} na Fe^{+II} měla významný vliv na uvolnění kadmia do půdního roztoku (Yu et al., 2016). Proto právě pro imobilizaci kadmia lze využívat materiálů, které zvyšují půdní pH. Například využití biocharu pro imobilizaci kadmia se ukázalo jako účinná metoda. Díky zvýšení pH se snížila rozpustnost a biologická dostupnost kadmia. Navíc byl biochar schopen v čase dále snižovat biologickou dostupnost Cd, ovšem jen za předpokladu, že nedojde k opětovnému okyselení půdy (Houben et al., 2013). Také redox potenciál ovlivňuje mobilitu kadmia. Při změně E_h do redukčních hodnot se zvyšuje uvolňování kadmia do půdního roztoku (Tang et al., 2016). Oproti tomu v silných oxidačních

podmínkách je kadmium schopno vytvářet minerály CdO a CdCO₃, nebo může být adsorbováno fosforečnany (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Další faktor, který ovlivňuje mobilitu kadmia, jsou Fe a Mn – oxidy, i když afinita těchto oxidů ke kadmiu je spíše nižší než u jiných rizikových prvků. Větší množství kadmia absorbují Mn oxidy (birnessit a todorokit) než Fe oxidy (ferrihydrit a goethit). Do sorpce Cd na tyto oxidy významně zasahuje pH. Právě se zvyšujícím se pH jsou tyto oxidy nerozpustnější. Tím i lépe zadržují Cd (Suda & Makino, 2016). Kromě Fe a Mn oxidů lze využít pro imobilizaci Cd oxidu hlinitého. Adsorpce Cd na Fe oxidy lze zvýšit přidáním a smícháním s jiným oxidem. Například po smíchání Fe(OH)₃ a SiO₂ se zvýšila sorpce Cd^{+II} se zvyšováním pH ze 4 na 9 (Mustafa et al., 2010). Adsorpce kadmia na goethit je také velmi závislá na hodnotách pH. Při pH kolem 7,2 se během prvních 15 minut adsorbuje téměř celý obsah kadmia. Ovšem během 15 minut při pH 5 a 6 byla sorpce Cd na goethit pouze 1,5% a 23%. Adsorpci kadmia na goethit lze významně posílit přidáním fosfátu. Po přidání fosfátu se téměř celý obsah kadmia adsorboval během 15 minut už při pH 5,5. Také při pH 5 a 6 se zvýšila významně sorpce během 15 minut. Při pH 5 se adsorbovalo cca 75% Cd a při pH 6 100% Cd. Takovou účinnost a rychlost adsorpce může zapříčinit vliv fosfátu na negativní náboj goethitu. Fosfát zvyšuje negativní náboj, čímž se výrazně podpoří sorpce kadmia (Wang & Xing, 2002). Toto částečně dokazuje, že kadmium je v půdě také ovlivněno přítomností fosfátů. Fosfáty snižují mobilitu a obsah výměnný frakci kadmia v půdách (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Sloučeniny fosforu jsou předměty mnoha studií zabývajících se jejich využitím na imobilizaci Cd a jiných rizikových prvků. Například byl studován vliv hydroxyapatitu (HA), fosforitu (FH), trojitého superfosfátu (TSF) a fosforečnanu diamonného (FD) na dostupnost Cd pro rostliny brukve řepáku (*Brassica campestris*). Přidáním těchto sloučenin se zvýšilo pH kontaminované půdy, kromě u aplikace fosforečnanu amonného. Ten pH půdy snížil. Proto také jako jediný může zapříčinit vyšší mobilitu a dostupnost Cd pro rostliny. Ostatní sloučeniny P snížily biologicky dostupný obsah kadmia cca o 35% v kořenech. Nejúčinnějším bylo přidání hydroxyapatitu. Ten měl významný efekt nejen na kadmium, ale také na podporu růstu kořenů a výhonků rostliny. Dle účinnosti lze sloučeniny P seřadit: HA > FH > TSF > FD (Chen et al., 2007). Hydroxyapatit a přírodní fosforit byly také testovány pro imobilizaci Cd a dalších kovů obsažených v odpadních důlních půdách v Toskánsku a Sardinii. Hodnoty pH půd se pohybovaly v rozmezí 5,66 – 6,15 (Toskánsko) a 5,92 – 6,10 (Sardinie). Obě sloučeniny P významně snížily obsah vodorozpustného kadmia, cca o 84 – 99 %. Ovšem hydroxyapatit je mírně účinnější než fosforit. Účinnost sloučenin se lišila podle mineralogického složení půd.

Mechanismus imobilizace zahrnuje komplexaci na povrchu sloučenin P. Zároveň se tyto sloučeniny rozpouští a následně tvoří sraženiny fosforečnanů obsahující kontaminanty (Mignardi et al., 2012).

Biologickou dostupnost Cd snižuje také přidání vápenatých materiálů do půdy. Jsou silně alkalické, takže zvyšují pH a také Ca^{+II} působí jako antagonisté kadmia na vazebných místech kořenů rostlin. Zvýšení půdního pH má také vliv na náboj samotné půdy, může zvyšovat negativní náboj půdy. Tento fakt může podpořit adsorpci Cd^{+II} na půdní částice, díky vysokému negativnímu náboji (Bolan et al., 2013). V Rakousku na půdách kolem bývalých hutí studovali vědci účinek štěrkového kalu (ŠK), červeného kalu (ČB) ze zpracování bauxitu a vápence (VA) na imobilizaci Cd. Polní experiment trval 5 let (2004 – 2008). Aplikace těchto materiálů hlavně ovlivnila pH půdy, což bylo klíčové pro imobilizaci Cd. V roce 2004 aplikace ČB a směsi ŠK + ČB způsobila zvýšení koncentrací Cd v pěstovaném obilí, ale v roce 2005 se snížily koncentrace Cd o 53% ve slámě díky ČB. V roce 2006 byl příjem Cd rostlinami na plantáži snížen o 50% jen směsí ŠK + ČB. O rok později se příjem snížil o 79% (ŠK + ČB) a o 76% (VA). A v roce 2008 opět směs ŠK + ČB nejvíce snížila příjem Cd (o 60%). Výsledkem je, že největší účinnost měla právě směs ŠK + ČB. Dle analýzy extraktu 1M roztokem dusičnanu amonného se kadmium imobilizovalo až z 99%. Tento výsledek je, ale v rozporu s příjmem kadmia rostlinami. V hlubších vrstvách půdy nebyly zaznamenány dosahy těchto úprav, ale také zde nebyly zaznamenány žádné výluhy kadmia (Friesl-Hanl et al., 2009). Ovšem sorpce Cd^{II} je omezená i sorpční kapacitou samotné půdy. Jakmile se sorpční kapacity nasatí a koncentrace Cd se stále zvyšuje, dostává se kadmium do prostředí. Sorpční kapacita půdy výrazně koreluje množstvím organické hmoty. Z toho plyne, že kadmium je dobře vázáno na organickou hmotu, nejvíce na fulvokyseliny a humínové kyseliny (Prokop et al., 2003). Bylo zjištěno, že přidání půdní organické hmoty (SOM) významně snížilo dostupnost a příjem kadmia rostlinami. S vyšším obsahem SOM v půdě se také zvyšuje obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC) v půdním roztoku. Díky tomu Cd^{II} tvoří v půdním roztoku komplexy s DOC, které jsou méně aktivní v půdním roztoku. Ovšem rostliny stále mohou přijímat kadmium z těchto Cd – DOC komplexů, jen je pomaleji (Filipović et al., 2018). Experiment proběhl na lehkých písčitých půdách. Zde byl vliv DOC velmi znatelný. Autoři, ale také dodávají, že pokud by se DOC použilo v půdách s obsahem jílových materiálů nebo organické hmoty, mohly by si tyto materiály konkurovat (Antoniadis & Alloway, 2002). Například syntetické jílové minerály jako zeolit 4A, zeolit 13X a bentonit dokážou účinně zadržovat kadmium, nejlépe při pH 6. Materiály lze seřadit dle jejich výměnné iontové kapacity takto zeolit 4A > zeolit 13X > bentonit, tzn. zeolit 4A je

nejúčinnější v sorpci Cd. Ovšem při desorpčních testech za použití NaCl, byla nejvyšší desorpce u zeolitu 4A. Oproti tomu bentonit vykázal nejnižší desorpci, takže sorpce kadmia byla u něj nejsilnější. Se vzrůstající dávkou sorbentu také rostlo množství adsorbovaného Cd. U všech sorbentů byla zjištěná přibližně stejná rychlost adsorpce Cd. Cca 70% Cd bylo sorbováno během 20 minut a po 90 minutách došlo k rovnovážnému stavu (Rao et al., 2006). Také přítomnost mikroorganismů může přispět k sorpci kadmia. Ferrihydrit obalený vrstvou bakterie *Gallionella ferruginea* vykazoval dobrou sorpci kadmia. Tato bakterie rostla na povrchu ferrihydritu díky metabolické oxidaci Fe^{+II} na Fe^{+III} . Tyto bakterie jsou schopny účinně komplexovat Cd při pH kolem 8 (Martinez et al., 2004).

3.3.3.3. Toxicita kadmia

Příjem kadmia rostlinami se děje nejvíce kořeny z kontaminované půdy. V menší míře to je z atmosférické depozice kontaminovaného prachu. Kadmium se přenáší do těl rostlin prostřednictvím transmembránových přenašečů. Tyto přenašeče slouží hlavně k přenosu živin jako Mg, Ca, Fe, Zn, Cu. Bylo prokázáno, že kadmium má výrazný vliv na příjem živin. Kromě výše zmíněných se ovlivnění příjmů týká P, K, Mn, Mo. Deficit těchto živin se může na rostlinách viditelně projevit (Khan et al., 2017). Viditelnými symptomy na rostlinných tělech jsou chlorosy, inhibice růstu, hnědnutí špiček kořenů a konečná smrt. Kadmium inhibuje na kořenech Fe^{+III} reduktázu, což vede k deficitu Fe^{+II} a následnému narušení fotosyntézy. Inhibuje funkci nitrátové reduktázy, a tím poškozuje transport nitrátů od kořenů do těla rostliny. Způsobuje poškození propustnosti plazmové membrány. To vede k vodnímu deficitu v buňkách. Kadmium redukuje aktivitu ATP na plazmové membráně a způsobuje peroxidaci lipidů na membráně. V neposlední řadě inhibuje biosyntézu chloroplastů a poškozuje funkci enzymů, které jsou zapojeny ve fixaci CO_2 (Nagajyoti et al., 2010). Intoxikace lidí kadmii probíhá dvěma způsoby – inhalací a požitím. V případě inhalace je hlavním zdrojem cigaretový kouř. Jsou zde velké rozdíly v množství vdechnutého kadmia z cigaret mezi kuřáky a nekuřáky. Obecně se toto množství pohybuje mezi 25 – 50 % z množství Cd v tabáku (Nordberg et al., 2015). Druhým případem je požití potravin pěstovaných na kontaminovaných půdách, nebo upravovaných nebo uchovaných v pokadmiovaném nádobí. Lidé se také snadno intoxikují z kontaminované vody. Pitná voda se snadno kontaminuje buď odpady z průmyslu, nebo z vodovodních trubek, kohoutků (Bencko et al., 2011). Po absorpci z plic nebo střev je kadmium dopravováno v lidském těle krví. V krevní plazmě je navázáno hlavně na albumin a metalothionein. Kadmium je v těle nejvíce vázáno v ledvinách (50 %), játrech (15 %) a ve svalech (20 %) (Nordberg et al., 2015). Důvod

velké akumulace Cd v ledvinách je, že zde je produkován metalothionein, který má velkou afinitu ke kadmii a dalším kovů. Proto je poločas kadmia v ledvinách 10 let (Khan et al., 2017). Vylučování kadmia z těla je tedy velmi pomalé. Čím delší expozice, tím pomalejší vylučování. Oproti tomu, čím je člověk starší, tím je schopen lépe vylučovat kadmium z těla. Člověk je denně schopen vyloučit v moči a výkalech 0,01 – 0,02% Cd obsaženého v těle (Nordberg et al., 2015). Letální dávka Cd pro člověka při perorálním příjmu je 350 – 8900 mg. Ovšem dávka, která je bez účinku se odhaduje na 3 mg Cd^{II}. Akutní otrava se projevuje zvracením, průjmem, křečemi, bolestí hlavy. Pokud je dávka kadmia vysoká, dochází k akutnímu selhání ledviny, srdce, jater, plic a smrt nastává během 24h až 14 dnů. Dlouhodobá expozice se projevuje u kuřáků hlavně omezením kapacity plic. Jinak nejčastěji se projevuje poškozením ledvin, vylučováním bílkovin močí a výskytem močových kamenů. V Asii se objevila tzv. nemoc itai – itai. Toto onemocnění mělo symptomy měknutí kostí, osteomalacie v kombinaci s osteoporózou. Byli ji postiženi lidé, kteří konzumovali kontaminované jídlo. V tomto důsledku jim kadmium inhibovalo příjem vápníku a vitamínu D. Kadmium také způsobuje rakovinu prostaty, nádory v trávicím ústrojí, ledvinách, plicích játrech (Bencko et al., 2011).

3.3.4. Zinek

3.3.4.1. Zdroje zinku

Je známo 55 minerálů, které obsahují zinek. To dostává Zn na 25. místo v zastoupení na Zemi (Sandstead, 2015). Zinek je v půdách často nacházen v sulfidových formách nebo nahrazuje Mg^{II} v silikátech (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Nejběžnějším minerálem zinku je sfalerit (ZnS), dalšími minerály jsou smithsonit (ZnCO₃) a hemimorfit (Zn₄(OH)₂Si₂O₇·H₂O) (He et al., 2005). Sfalerit je nejdůležitější ze zinkových rud (Sandstead, 2015). Zn bývá nejvíce obsažen v magmatických horninách, v mafitech se jeho obsah pohybuje v rozmezí 80 – 120 mg/kg a ve slabě kyselých horninách se pohybuje 40 – 60 mg/kg. V sedimentovaných horninách a břidlicích se jeho obsah pohybuje mezi 80 a 120 mg/kg. Oproti tomu obsahy v písčitéch půdách klesají na hodnoty 10 – 30 mg/kg. Celkový obsah Zn v nekontaminovaných půdách se udává v rozmezí od 17 do 125 mg/kg, přičemž průměrná hodnota obsahu Zn je kolem 65 mg/kg. Obecně platí, že nejvyšší koncentrace Zn jsou v aluviálních půdách, rendzinech a zasolených půdách. Nejnižší koncentrace jsou pak v lehkých minerálních a organických půdách (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

V Evropě se průměrné obsahy Zn pohybují od 7 do cca 150 mg/kg, přičemž nejnižší koncentrace byla naměřena v Dánsku a nejvyšší v Itálii. Oproti tomu v zemědělských půdách může zinek dosahovat až hodnot kolem 300 mg/kg, nebo i kolem 7 mg/kg (Noulas et al., 2018). Zn může přirozeně kontaminovat okolí díky zvětrávání hornin. Mobilní forma Zn^{II} se do prostředí dostává nejvíce v kyselých a oxidačních podmínkách (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Právě humozní, horké podmínky v tropech způsobují velké zvětrávání a vznik kyselých půd s nízkým obsahem zinku. Je to celosvětový problém, který vede k nízké produkci obilnin v těchto oblastech (Sandstead, 2015). Oproti tomu nízká dostupnost Zn pro rostliny v zemědělských půdách v Evropě a dalších částech světa je zapříčiněna vysokým pH způsobeným vápněním a zasolením (Noulas et al., 2018). Největšími zpracovateli zinkových rud jsou Austrálie, Kanada, Čína, Indie, Peru a Evropa. Kromě rud zinku (př. sfalerit) se zinek získává jako doprovodný prvek při těžbě olova, mědi, zlata a stříbra. Díky těžbě zinku, jeho zpracování a také spalováním fosilních paliv se tento prvek emituje do prostředí. Asi 60 % zinku se využívá pro pokovování oceli na ochranu proti korozi. Dále se využívá jako přísada do slitin, k výrobě mosazi a bronzu. Také se zinek používá v elektronice a ve stavebnictví (IZA, 2018). Další významné využití zinku je v automobilovém průmyslu, v akumulátorech a suchých bateriích, v zubní medicíně. Oxid zinečnatý se využívá ve výrobě pryže a hlavně bílého barviva (Sandstead, 2015). Zemědělci také přidávají Zn do hnojiv, aby vyrovnali častý deficit Zn v půdách (He et al., 2005).

3.3.4.2. Vlastnosti zinku

Nejmobilnější forma zinku je kationt Zn^{II} , který vzniká zvětráváním minerálů zinku, při kyselých oxidačních podmínkách. Je ovšem snadno sorbován minerální nebo organickou frakcí v půdách, což často vede k jeho akumulaci v povrchových horizontech půd. Pohyb zinku v půdním prostředí je ovlivněn hodnotami pH, obsahem jílových částic v půdách, obsahem Fe a Mn oxidů/hydroxidů a půdní organickou hmotou. Mobilita Zn je nejvíce ovlivněna jílovými minerály (24 – 63 % celkového Zn), pak následují Fe a Al oxidy (14 – 38%). Snadno rozpustné formy tvoří 1 – 20% z celkového obsahu Zn (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Pokud je v půdě kyselé pH (cca pH 4) je zinek velmi mobilní. Ovšem jeho mobilita začíná už při pH 6. Na druhou stranu při pH 9,5 vykazuje zinek nejnižší rozpustnost. Při alkalickém pH se často zinek vysráží s oxidy železa nebo manganu, ve formě uhličitanů, jako hydroxidy, vápenaté karbonáty, hydroxy karbonáty. Všechny tyto formy způsobují malou rozpustnost Zn, tudíž i nízkou dostupnost rostlinám (Sandstead, 2015). Bylo prokázáno, že v přítomnosti Al a Si se Zn váže do phyllosilikátů. Tyto formy Zn sloučenin

jsou nerozpustné a nedostupné rostlinám, za hodnot pH v rozmezí 6,2 – 7,5. Ovšem při poklesu pH do kyselých hodnot, se zinek snadno mobilizuje (Jacquat et al., 2008). Byl také zkoumán vliv pH a obsah organických látek na dostupnost Zn pro rostliny. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 5,44 – 8,11. Obsah organické hmoty byl v rozmezí 4,26 – 44,9 mg/g. Nejvyšší extrahovatelnost zinku byla zaznamenána v místech, kde panovalo kyselé pH (cca 5,44) nejnižší pak při pH 8,11 (Zeng et al., 2011). Organická hmota může tvořit se Zn stabilní komplexy, ale i snadno rozpustné. Záleží na půdních podmínkách (na pH) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Množství rozpuštěné organické hmoty (DOC) má vliv na obsahy zinku v rostlinách a také na jeho rozpustnost v půdním roztoku. Optimální pH pro tvorbu komplexů Zn – DOC se pohybuje 5 – 7 pH. Právě kvůli tvorbě Zn-DOC komplexů se přerušuje sorpce zinku na pevné částice půdy, a tím se zvyšují jeho obsahy v půdním roztoku (Antoniadis & Alloway, 2002). Aplikace biocharu na kontaminovanou půdu zinkem výrazně sníží jeho biologickou dostupnost, díky zvýšení pH. Po aplikaci 5% biocharu se dostupnost Zn v kořenech jílku mnohokvětého (*Lolium multiflorum*) snížila o 57% a po aplikaci 10% biocharu se snížila až o 74% (Houben et al., 2013). V další studii byla zkoumána rozpustnost zinku v půdách na tropických rýžových polích v Thajsku. Půdní pH zde bylo značně rozdílné, od silně kyselých půd (pH < 6) po neutrální půdy (6 < pH < 7,9). Výsledky ukázaly, že zinek byl v neutrálních půdách ve velké míře komplexován s organickou hmotou (Wisawapipat et al., 2017).

Mobilita Zn v půdách je také ovlivněna přítomností CaCO_3 a oxidy Fe, Al, Mn a Si. Odstraněním uhličitánů a oxidů z půdy se sorpce zinku v půdě snížila o 98% a 99%. Mobilita Zn v půdě je také ovlivněna typem půdy. Bylo zjištěno, že ze sedimentů se může zinek snadněji desorbovat kvůli vyššímu obsahu písku než v jiných půdách. Oxidy u těchto půd mají ochrannou funkci. Po jejich odstranění přicházejí tyto písčité půdy o výrazné sorbenty kovů. Oproti tomu při odstranění CaCO_3 z půdy došlo k poklesu půdního pH na 5,5 z neutrálních hodnot. Tento pokles pH ústí také ve stoupající mobilitu Zn (Antoniadis et al., 2018). Rozpustnost zinku ovlivňuje i redox potenciál (E_h). Ovšem jeho vliv je rozporuplný a bylo by třeba dalších studií (Bunquin et al., 2017). Další složka ovlivňující mobilitu zinku v půdách jsou jílové minerály. Například bentonit nejlépe sorbuje zinek při pH 8. Při pH vyšším než 7 se zinek sráží do hydroxylových komplexů ZnOH^+ a Zn(OH)_2 . Tyto komplexy mohou být součástí adsorpce na bentonit nebo se mohou na minerálu vysrážet. Se zvyšujícím se množstvím bentonitu se zvyšuje i množství sorbovaného Zn, díky větší reakční ploše. Bentonit je schopen sorbovat zinek v optimální koncentraci 100 mg/l. Při vyšších koncentracích účinnost bentonitu klesá. Maximální účinnost sorpce Zn probíhá během

prvních 10 minut (Veli & Alyüz, 2007). Zeolit vykazuje podobně jako bentonit nejvyšší sorpci zinku při pH 8 – 9. Dle účinnosti lze srovnat sorbenty v následujícím pořadí bentonit > zeolit. Na druhou stranu zeolit vykazuje vyšší desorpci (Tahervand & Jalali, 2017). Dalšími sorbenty mohou být křemičité jílové minerály jako palygorskit a sepiolit. V přítomnosti Ni, Cu, Cd vykazují ionty zinku nejvyšší obsazení sorpčních míst na palygorskita schopnost kovů obsazovat sorpční místa na palygorskitu klesá v pořadí: Cu > Zn > Cd > Ni. U sepiolitu sorpce Ni, Cd a Zn výrazně klesá v přítomnosti mědi. Výsledkem je, že měď obsazuje většinu sorpčních míst. Vzniklé pořadí pro sepiolit je Cu > Zn ≈ Cd > Ni (Sheikhhosseini et al., 2013).

Důležitá vlastnost zinku je jeho interakce s dalšími prvky v životním prostředí. Jedním z těchto prvků je kadmium (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Chemicky jsou si tyto kovy podobné. Oba se vyskytují v oxidačním stupni +II, mají podobnou elektronegativitu a podobný mineralogický původ. Díky této podobnosti byla pozorována silná konkurence v sorpci v kyselých půdách už při malých koncentracích prvků. Kadmium v přítomnosti zinku vykazuje nižší sorpci a stává se mobilnějším, což představuje environmentální riziko. Na druhou stranu v alkalických půdách nastává konkurence až při vyšších koncentracích prvků (Ming et al., 2016). V případě rostlin jsou názory rozporuplné. Byly zjištěny vysoké koncentrace Cd v kořenech rostlin při vysokých obsazích zinku a nízkém pH v roztoku. Na druhou stranu byl zjištěn antagonismus mezi kationty v rostlinném příjmu a transportu (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Dalším kovem je měď. Při testování toxicity směsi Cu^{+II} a Zn^{+II} na rostliny lociky salátu (*Lactuca sativa*), bylo zjištěno, že kovy mají stejná místa vstupu do organismu. Zvýšením obsahu kationtů Zn se snížila inhibice způsobená Cu^{+II} a naopak. To znamená, že vztah mezi těmito prvky je zcela antagonistický (Liu et al., 2014). Železo je také v interakci se zinkem. U rostlin, které trpí nedostatkem Fe, se může projevit vyšší příjem zinku. Toto bylo prokázáno u pšenice trpící deficitem Fe (Puschenreiter et al., 2017). Antagonisticky působí zinek na toxicitu arsenu. Při aplikaci zinku toxicita As klesá a stejná interakce je mezi Zn a Hg. V přítomnosti P klesá obsah Zn^{+II} v půdním roztoku, jelikož fosfor akumuluje Zn a imobilizuje. Podobné je to s interakcí Ca a Zn. Vápník také imobilizuje zinek pro rostliny (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

3.3.4.3. Toxicita zinku

Zinek je nezbytný jak pro růst rostlin, tak pro zdraví člověka. U člověka je dostatek zinku zásadní pro jeho dobrou imunitu. Nedostatek zinku byl popsán v Egyptě a Íránu u mladých mužů. Projevoval se u nich jako retardovaný růst, zpoždění pohlavního dozrávání, zvětšení jater a sleziny a zvýšený pigment na pokožce. U rostlin je dostatek zinku důležitý pro růst (Bencko et al., 2011). Ovšem v místech kontaminovaných zinkem působí tento prvek toxicky na rostliny. Nejčastějšími projevy jsou chlorózy na nových listech a inhibice růstu (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Nanočástice ZnO, které se využívají například v kosmetice, ve výrobě gum, lékařství a dalším průmyslu, jsou environmentálním rizikem. Jejich toxický účinek byl prokázán na mnoha řasách a rostlinách. ZnO nanočástice mohou produkovat v organismech reaktivní druhy kyslíku (ROS). Tyto ROS poškozují buňky a způsobují tzv. oxidativní stres. V důsledku tohoto stresu se snižuje potenciál mitochondriální membrány a zvyšuje se obsah H_2O_2 a $\bullet OH$. Dále inhibuje růst rostlin a řas (Hou et al., 2018). Byl srovnáván účinek nanočástic ZnO, Zn a iontů Zn ($ZnCl_2$) na rostlinu vojtěšky (*Medicago sativa*). Výsledkem bylo zjištění, že nanočástice ZnO a $ZnCl_2$ mají významný fyto toxický účinek. V jejich přítomnosti se snížil růst kořenů a biomasy o 80% (NČ ZnO) a o 25% ($ZnCl_2$). Oproti tomu oxid zinečnatý podpořil nárůst biomasy (Bandyopadhyay et al., 2015). Nanočástice ZnO mají výrazný toxický efekt na bakterie. Expozice vede ke změnám morfologie buněk a k následné smrti bakterií. Inhibuje také enzymatické aktivity ureasy a katalázy. Jeho účinkům podléhá například *Azotobacter*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens* a další. U suchozemských a vodních živočichů byl zjištěn toxický efekt nanočástic na bílkoviny a DNA, kde mohou vyvolávat oxidativní stres. U hlodavců se objevily patologické léze na játrech, ledvinách a žaludku. Také u nich byly pozorovány změny svalového a neurologického chování. U ryb bylo zjištěno zpomalení při líhnutí embryí, poškození růstu a vývoje larev. Místem nejvyšší akumulace nanočástic u dospělých ryb byla játra, což způsobilo narušení antioxidačního obranného systému, a to i po přerušení expozice (Rajput et al., 2018).

Lidé se vystavují expozici sloučeninám Zn a kovovému Zn při těžbě zinku, tavení a svařování. Největší obavy jsou z inhalace ZnO a $ZnCl_2$ (Sandstead, 2015). Při inhalaci par ZnO a kovového zinku dochází k horečce slévačů. Objevují se bolesti hlavy, malátnost, bolest na prsou, dráždivý kašel a teplota kolem 39 °C. Horečka po několika dnech odchází, ale pocit slabosti přetrvává. Horečka slévačů ve většině případů nastává po překročení koncentrace zinku ve vzduchu 15 mg/m³. Ovšem při inhalaci $ZnCl_2$ může docházet k těžkému poškození dýchací soustavy. Může dojít k zánětům plic a ve vážných případech i k otoku plic. Požití

toxické dávky zinku je vzácné. Byla popsána otrava zinkem u chlapce, který požil 12 g kovového Zn. Otrava se projevila pouze bolestí hlavy a spavostí. Chronická otrava zinkem u člověka nebyla popsána. Jsou případy, kdy lidé byli po dlouho dobu vystavováni koncentraci Zn 3 – 15 mg/m³ každý den po několik let a bez známek poškození zdraví (Bencko et al., 2011).

3.3.5. Olovo

3.3.5.1. Zdroje olova

Průměrný obsah olova v zemské kůře je 15 mg/kg a je známo více než 200 minerálů obsahující olovo. Většina z nich je velmi vzácná (Kushwaha et al., 2018). Nejběžnějšími minerály olova jsou galenit (PbS) a cerusit (PbCO₃), dalšími jsou anglesit (PbSO₄), pyromorfit (Pb₅(PO₄)₃Cl). Dále také olovo doprovází rudy prvků mědi, zinku a stříbra (Mahar et al., 2015). Olovo se v přírodě nachází ve dvou druzích, a to primární nebo sekundární. Za primární se považují minerály tvořené časem a geogenními pochody (např. galenit). Sekundární olovo má původ z radioaktivního rozpadu uranu a thoria (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Olovo se nejčastěji nachází ve vyvěřelých horninách a sedimentech, jako jsou černá břidlice, granity, ryolity. V těchto typech hornin se olovo nachází v koncentracích kolem 30 mg/kg. Na druhou stranu v chemicky vysrážených sedimentech (například vápence, dolomity) je obsaženo méně než 10 mg/kg olova (Kushwaha et al., 2018). Zvětváváním matečných hornin se olovo přirozeně šíří do svého okolí. V půdách se nejčastěji nachází ve svrchních horizontech. Hodnoty obsahů Pb ve svrchních horizontech různých půd se pohybují od 3 do 189 mg/kg s průměrnou hodnotou 32 mg/kg. Nejvyšší obsahy olova (nad 100 mg/kg) se nacházejí v Dánsku, Japonsku, Velké Británii a Irsku. Také byly zjištěny vysoké obsahy Pb v půdách na Aljašce, až 349 mg/kg. Obsah olova je různý od typu půdy. Dle koncentrace Pb můžeme půdy řadit následovně: těžké hlinité půdy > lehké hlinité půdy > písčité půdy (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

V důsledku lidské činnosti se koncentrace olova v prostředí zvýšily až tisíckrát. Olovo se používá ve výrobě barev, na glazuru keramik, dále se přidává do pohonných hmot. Významným zdrojem je těžba, tavení a další zpracování olověných rud. V okolí míst tohoto těžkého průmyslu byly naměřeny koncentrace olova v půdě až 7 000 mg/kg a v prachu až 12 000 mg/kg (Kushwaha et al., 2018). Na druhou stranu existují záznamy o množství

emitovaného olova z různých zdrojových míst. Největším zdrojem znečištění je těžba olova (200 – 40 214 mg/kg). Následuje zpracovatelský průmysl olova s obsahy 536 – 30 155 mg/kg. Zbrojařský průmysl emituje 4 503 – 23 409 mg/kg a v prachu bývá obsaženo 29 – 6 799 mg/kg Pb (Yan et al., 2017).

Největším producentem olova je Čína. Dalšími důležitými producenty jsou Austrálie, USA, Peru a Mexiko (Skerfving & Bergdahl, 2015). Hlavními kontaminanty, které produkuje zpracování olovených rud, jsou minerální formy – například PbS, PbO, PbSO₄ a PbO · PbSO₄. Oproti tomu emise z automobilů obsahují soli halogenidů olova – například PbBr, PbBrCl, Pb(OH)Br a (PbO)₂PbBr₂. Tyto výfukové formy Pb jsou v prostředí velmi nestabilní a mění se na oxidy, karbonáty a sírany, některé jsou biologicky nebo chemicky metylovány (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Velké využití olova je také ve výrobě barev. Asi nejvýznamnější sloučeninou používanou v barvách (obsahují cca 40% látky) je směs uhličitanu a hydroxidu olovnatého, 2PbCO₃ · Pb(OH)₂, tedy tzv. olovená běloba. Je součástí barev a laků používaných od antikorozivních nátěrů na konstrukce po hračky. Dále se Pb používá na výrobu akumulátorů, převážně automobilových. Významné využití má ve zbrojařství na výrobu munice (Skerfving & Bergdahl, 2015). Také Pb bylo součástí pesticidů (Kushwaha et al., 2018). Olovo je v půdách velmi stabilní a odhady na poločas rozpadu se pohybují od 740 do 5 900 let (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

3.3.5.2. Vlastnosti olova

Olovo patří v periodické tabulce prvků do IV. B skupiny. Nejčastěji vstupuje do sloučenin jako Pb^{+II} a Pb^{+IV}. Olovo je nejrozšířenějším rizikovým prvkem a na organismy působí vysoce toxicky. V půdách patří olovo k málo mobilním prvkům, bývá nejčastěji vázané na jílové minerály, organickou hmotu, oxidy/hydroxidy Fe, Mn a Al (Makovníková et al., 2006). Kationt Pb^{II} má schopnost nahrazovat dvojmocné kationty K, Ba, Sr a Ca v jejich sorpčních místech a minerálech fosfátů (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Právě díky této schopnosti substituce může být olovo v půdách významně izolováno v nerozpustných sloučeninách (Mahar et al., 2015). Díky tomu může být Pb v půdách vysoce koncentrované v Ca – uhličitanech nebo ve fosfátech (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Se zvyšující se koncentrací PO₄^{-III} se olovo často imobilizuje z půdního roztoku za vzniku pyromorfitu (Pb₅(PO₄)₃Cl) (Makovníková et al., 2006). Půdní pH má opět výrazný vliv na mobilitu olova v půdách. Při alkalickém pH (pH > 6,5) se olovo sráží do uhličitanů, fosfátů, nebo organických komplexů. Všechny tyto formy Pb jsou nerozpustné a snižují tak jeho biodostupnost. Na druhou stranu v kyselých podmínkách je olovo mobilní a v podobě volných

inotů Pb^{II} (Kushwaha et al., 2018). Zvýšená rozpustnost olova v běžné půdě byla zjištěna při $pH < 5,2$. Ovšem ve vápenitých půdách, kde se obsah anorganického Ca pohyboval kolem $18,8 \text{ g/kg}$, byla zjištěna vyšší rozpustnost Pb už při $pH 6,0$. Toto indikuje, že Pb zde bylo ve větší míře vázáno na $CaCO_3$. Ovšem uhličitany jsou snadno rozpustné, proto se zvýšil i výluh olova už při $pH 6$ (Martínez & Motto, 2000).

V přítomnosti fosforu se Pb v půdě výrazně imobilizuje. Byl testován vliv P na mobilitu Pb v kontaminovaných půdách a zjistili, že po přidání fosfátů a kyseliny fosforečné do půdy olovo začalo tvořit nerozpustné formy fosfátových minerálů – pyromorfit a hydroxypyromorfit. Pb se také sráželo na povrchu přidávaných pevných fosfátů. S přidáváním H_3PO_4 do půdy se snížilo pH na $2,6$, což zapříčinilo vysokou rozpustnost Pb. Tento děj ovšem výrazně podpořil reakci volného olova s fosforem za vzniku nerozpustných Pb fosfátů. Přidávkou CaO pak docházelo k sorpci Pb na $CaCO_3$ a $Ca - P$ minerály. Výsledkem byla snížená rozpustnost olova o $72 - 100\%$ (Cao et al., 2009). Olovo je v sorpci na fosfáty velmi konkurenceschopné v přítomnosti kovů Zn a Cd. Vznik Pb fosfátů v konkurenčním prostředí také vykazovaly vyšší stabilitu v měnícím se pH než u ostatních kovů. Pb sraženina s fosfátem KH_2PO_4 vykazuje odolnost proti rozpouštění ještě při $pH 2,88$. Tvorba a stabilita Pb fosfátů může být také podpořena přítomností Cl^- , srážením Pb do chloropyromorphytu (Zhang et al., 2016).

Vysoké hodnoty pH , které je výrazným faktorem v imobilizaci Pb, může být dosaženo zvýšením obsahu organické hmoty v půdách. Například aplikace kompostu s přidávkou biocharu může zvýšit pH na cca 9 . Již během kompostování výrazně poklesly vyměnitelné frakce kovů. Na imobilizaci Pb a Cd měl největší vliv biochar, u Cu to byl obsah humínových kyselin. Výsledek pasivace kovů byl u Cu $94,8\%$, u Cd $68,8\%$ a u Pb $65,5\%$ (Zhou et al., 2018). Díky obsahu organické hmoty v půdě přichází Pb do styku také s humínovými kyselinami (HA). Humínové kyseliny tvoří komplexy $Pb - HA$ a obsah volných kationtů Pb v roztoku se snižuje. Snižuje se tedy tak i biodostupnost prvku díky přítomnosti HA (An et al., 2015).

Další faktor ovlivňující mobilitu olova v půdách jsou jílové minerály (bentonit, zeolit, illit, montmorillonit, kaolinit, halloysit nebo imogolit) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Při testech reverzibilní sorpce bylo zjištěno, že Pb je pevně sorbováno na minerály. Z bentonitu se podařilo desorbovat 31% a ze zeolitu pouze 3% Pb^{II} . Toto naznačuje silnější a specifické vazby Pb^{II} na zeolit. Z toho plynně, že zeolit by mohl být velmi vhodný pro imobilizaci olova v půdách (Hamidpour et al., 2010). Sorpce na jílové minerály je výrazně ovlivněna hodnotami pH . Toto potvrzuje sorpce na illit, jelikož u illitu byl zjištěn nárůst sorpce Pb^{II} z 20% na 100%

při pH 4 – 5. Pb také vykazuje vysokou afinitu k illitu, což bylo potvrzeno v konkurenci dalších kationtů kovů. Při seřazení kovů dle afinity k illitu vznikne řada: $Pb > Cu > Zn \approx Ni > Cd$ (Gu & Evans, 2007). Sorpce olova na montmorillonit byla testována také v různém pH (2 – 10). Opět bylo prokázáno, že se zvyšujícím se pH se zvyšuje sorpce olova na minerál. Nejvyšší nárůst adsorbovaného Pb^{II} byl zaznamenán při zvýšení pH ze 2,5 na 4,5. Při růstu pH nad 4,5 se množství adsorbovaného olova zvedalo jen pozvolna. Pb^{II} se na montmorillonit adsorbuje dvěma mechanismy – chemickou sorpcí mezi Pb^{II} a hydroxylovými skupinami na povrchu nebo elektrostaticky díky zápornému náboji montmorillonitu (Zhang & Hou, 2008).

Důležité jsou také oxidy Fe, Mn a Al v půdě. Ty také vstupují do chování Pb v prostředí (Mahar et al., 2015). Například sírany železa mohou na sebe navázat Pb a imobilizovat ho v půdách. V případě Fe^{+II} se zvedla imobilizace Pb o 77 % a u použití Fe^{+III} to bylo o 65% (Hartley et al., 2004). Dalším účinným adsorbentem je magnetit (Fe_3O_4). Optimální pH pro adsorpci Pb je kolem hodnoty 5. Sorpce Pb^{+II} se zvedala při hodnotách pH nad 2. Je to z důvodu toho, že od pH 2 začíná být povrch magnetitu negativně nabitý, což zvyšuje afinitu pro kationty olova. Při této hodnotě byl magnetit schopen adsorbovat až 70% olova po 10 minutách styku s kationty Pb (Kumari et al., 2015). Další z Fe – oxidů/hydroxidů jsou ferrihydrit, goethit a hematit. Olovo se vysoce absorbuje na ferrihydrit. Ovšem tento Fe-oxid je nestabilní a se zvyšujícím se pH krystalizuje na hematit (při pH 5) a na goethit (při pH 13). Během krystalizace se stále absorbuje Pb^{+II} a začleňuje se do struktur obou Fe^{+III} oxidů. Hematit dokázal absorbovat 60 % Pb při pH 5 a goethit absorboval 52 % Pb při pH 13. Goethit na rozdíl od hematitu vykázal vyšší začlenění Pb do svých struktur (Vu et al., 2013). Kromě Fe oxidů jsou také významným faktorem Mn oxidy/hydroxidy. Jedním z nich je birnessit, který byl testován společně s apatitem na sedimentech kontaminovaných Pb a Cd. U obou kontaminantů byl znatelný nárůst adsorpce po kontaktu s birnessitem a apatitem. Po třech dnech bylo adsorbováno 76% Cd a 98% Pb. Výsledky také ukázaly, že adsorpce Pb na birnessit nebyla nijak zvlášť podpořena přítomností apatitu. To naznačuje vyšší afinitu Pb k Mn oxidu. Z toho plyne, že birnessit významně ovlivňuje chování olova v půdách (Jho et al., 2011; Wang et al., 2012).

3.3.5.3. Toxicita olova

Pro rostliny a mikroby je olovo toxickým prvkem. Příjem tohoto prvku je pasivní a může být buď z půdy, nebo ze vzduchu. Z půdy je olovo přijímáno kořenovými vlásečnicemi a ukládá se do buněčných stěn. Nejvyšší množství Pb jsou schopny rostliny přijmout, pokud je rozpuštěné v půdním roztoku. Ovšem pouze 3 % Pb se z kořenů dostanou do nadzemních

částí rostlin. Na druhou stranu olovo přijaté ze vzduchu tvoří cca 95% Pb obsaženého v rostlinách. I když depozice olova na listech rostlin se často smyje deštěm, je stále akumulováno do buněk listů vyšší množství olova než z půdy. Olovo u rostlin inhibuje dýchání a fotosyntézu, jelikož narušuje přenos elektronů. Dále narušuje struktury buněk, ničí plasmalemy (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Z důvodu narušení vodního toku v rostlinách je také narušen příjem kationtů Zn^{II} , Ca^{II} , Mn^{II} , Mg^{II} a Fe^{II} . Váže se na proteázy a amylázy, což vede k inhibici klíčení a růstu. U mikroorganismů se olovo váže na funkční skupiny buněčné membrány a narušuje ji. Uvnitř buňky se olovo váže na nukleové kyseliny, DNA a RNA, což vede k inhibici buněčného dělení. Extrémní koncentrace Pb mohou vést až k denaturaci bílkovin (Kushwaha et al., 2018). Pro člověka je Pb také toxickým prvkem. Člověk přijímá olovo ze vzduchu, z potravy a vody. Následný transport olova v těle se děje krví a odtud se dopravuje do celého těla. Nejvíce je olovo uchováno v kostech (cca 90 %), dále je vázáno do krevních buněk a měkkých tkání jater a ledvin (Skerfving & Bergdahl, 2015). Akutní otravy se projevují poškozením trávicí soustavy. Takováto otrava se projevuje poruchou zažívání, bolestmi břicha, zácpou, nechutenstvím. Při akutní otravě olovem může docházet k poškození mozku, přičemž je to častější u dětí než u dospělých. Chronická otrava olovem se projevuje velmi pozvolna. Počáteční symptomy jsou pocit únavy, ospalost, nechutenství a nápadná bledost postižených. Později se má člověk postižen krevní systém, nervový a trávicí systém a ledviny. U dělníků, kteří byli vystaveni vysokým koncentracím olova po 10 let, se projevilo snížení imunity, ale i karcinogenní, teratogenní účinky a byla postižena i reprodukční funkce (Bencko et al., 2011). Olovo poškozuje i DNA, což vede k mutagenním účinkům (Skerfving & Bergdahl, 2015).

4. Materiál a metody

Vzorkování

Vzorky půd a rostlin byly odebrány na území Sokolovska. Na tomto území se nachází ložiska hnědého uhlí, tudíž je lokalita silně zatížena těžbou. Těžba zde probíhá už od 18. století až do dnešní doby na různých lokalitách, nicméně vždy v rámci sokolovské pánve. V okolí zájmových lokalit se nachází tzv. Velká podkrušnohorská výsypka a povrchový důl Jiří. Je zde tedy předpoklad velké kontaminace půdy. Vzorky byly odebrány z 30 lokalit (viz. Tab. 2 a Obr. č. 2), které jsou dotčené těžbou uhlí. Tyto lokality byly rozděleny dle jejich biotopů na louky, mokřady a les. Při odebrání vzorků byl v každé lokalitě vytyčen čtverec 2 x 2 m.

Tab. 2: Seznam lokalit odběru vzorků.

ČÍSLO	LOKALITA	GPS souřadnice
1	Louka Panské	50°14'23.023"N ; 12°41'19.617"E
2	Louka Lomnice	50°13'8.589"N ; 12°36'57.141"E
3	Louka Matyáš	50°12'25.757"N ; 12°37'1.174"E
4	Mokřad Klára	50°13'21.028"N ; 12°38'49.628"E
5	Mokřad Jezírka záchranářů	50°13'32.669"N ; 12°39'49.169"E
6	Mokřad Satr	50°15'4.333"N ; 12°40'34.501"E
7	Louka Vřesová	50°15'37.116"N ; 12°40'54.967"E
8	Mokřad Vřesová	50°15'34.873"N ; 12°40'45.239"E
9	Louka Dolní Nivy	50°15'10.752"N ; 12°38'15.185"E
10	Mokřad Dolní Nivy	50°15'11.437"N ; 12°38'29.798"E
11	Mokřad Háj	50°15'19.754"N ; 12°35'42.912"E
12	Louka Boučí	50°14'12.103"N ; 12°35'20.467"E
13	Bor Křemenitá - most	50°15'52.198"N ; 12°40'27.865"E
14	Bor Matyáš	50°12'19.310"N ; 12°36'53.560"E

Tab. 2: Seznam lokalit odběru vzorků – pokračování.

ČÍSLO	LOKALITA	GPS souřadnice
15	Bor Panské	50°14'27.174"N ; 12°41'28.884"E
16	Bor Vintířov	50°14'9.024"N ; 12°40'49.857"E
17	Bor Vřesová	50°13'36.229"N ; 12°40'51.095"E
18	Bor Klondayk	50°14'20.739"N ; 12°41'56.270"E
19	Doubrava Klondayk - posed	50°14'19.612"N ; 12°41'59.859"E
20	Klondayk Javořina	50°14'21.797"N ; 12°42'7.593"E
21	Doubrava Háj	50°14'54.433"N ; 12°36'32.011"E
22	Doubrava Satr	50°15'3.750"N ; 12°40'44.630"E
23	Doubrava Křemenitá	50°15'40.375"N ; 12°40'41.814"E
24	Sukcesní les Ježek	50°13'34.927"N ; 12°39'48.756"E
25	Sukcesní les Vintířov	50°13'26.436"N ; 12°39'24.483"E
26	Sukcesní les Klára	50°13'18.681"N ; 12°38'47.715"E
27	Doubrava Klondayk	50°14'21.555"N ; 12°42'5.181"E
28	Sukcesní les Satr	50°15'4.550"N ; 12°40'37.256"E
29	Klondayk Olšina - posed	50°14'20.309"N ; 12°42'1.504"E
30	Jezírka záchranářů - posed	50°13'34.927"N ; 12°39'48.756"E

V tomto čtverci byly odebrány vzorky půdy i rostlin, vloženy do uzavíratelného popsaného pytlíku. Půda byla odebírána z cca 10 cm hlubokých vrypů a vždy z více vrypů v rámci čtverce. Rostliny byly odebrány vždy v místech vrypu a byly rozděleny na jednoděložné, dvouděložné a opad. V laboratoři byla půda i rostliny usušeny. Následně byla půda proseta a nadrcena. Rostliny byly rozemlety pomocí elektrického mlýnku na jemné frakce.



Obr. č. 2: Mapa odběrových míst v lokalitě Sokolovska.

Analytické metody

U půd bylo určeno pH pomocí roztoku 0,01M CaCl₂. Poměr mezi půdou a roztokem 0,01M CaCl₂ byl 1:5. Do 100 ml kádinky bylo naváženo 10 g půdy a přelito 50 ml 0,01M CaCl₂. Následně byla suspenze vložena do třepačky, kde se suspenze intenzivně míchala po dobu 1 hodiny. Následně se nechala suspenze 15 minut ustálit. Poté byla potenciometricky změřena hodnota pH pomocí skleněné elektrody. Každý vzorek půdy byl navážen dvakrát pro dvojí měření pH. Následně ze získaných dat byla vytvořena popisná statistika půdního pH a vyhodnocena dle Tab. 3.

Tab. 3: Hodnocení hodnoty výměnného pH v půdě

pH/KCl	Půdní reakce
Do 4,5	Extrémně kyselá
4,6 – 5,0	Silně kyselá
5,1 – 5,5	Kyselá
5,6 – 6,5	Slabě kyselá
6,6 – 7,2	Neutrální
7,3 – 7,7	Alkalická
Nad 7,7	Silně alkalická

Připravené vzorky půdy byly podrobeny tepelnému rozkladu pro zjištění celkových koncentrací rizikových prvků: As, Be, Cd, Pb a Zn. Od každé půdy byly naváženy 2 vzorky pro rozklad v lučavce královské. 100 ml lučavky královské bylo připraveno smícháním koncentrovaných kyselin dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3 (25 ml HNO₃ : 75 ml HCl) pomocí odměrného válce. Pro rozklad půdy bylo naváženo do teflonových reakčních nádob cca 0,5 g půdy a zalito 8ml lučavky královské. Poté byly tyto reakční směsi rozloženy v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem v zařízení Ethos 1 (MLS GmbH, Německo). Půdy se rozkládaly při teplotě 220 °C po dobu 45 minut. Následně vzorky chladly cca 30 minut. Po vychladnutí byly ze vzorků odpařovány kyseliny po dobu 1 hodiny. Poté byly vzorky převedeny do 25 ml zkumavek a doplněny demineralizovanou vodou na 25 ml. Poté byly zkumavky uzavřeny Parafilmem® a roztok byl promíchán. V takto rozložených vzorcích byly změřeny celkové koncentrace prvků metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES), kdy byl použit přístroj Agilent 720 od firmy Agilent Technologies Inc., USA. V každé sadě vzorků, byly 2 slepé vzorky (jen lučavka královská). Byl také použit certifikovaný referenční materiál RM 7003 Silty Clay Loam od společnosti Analytika s.r.o., Česká republika pro garanci kvalitních dat.

Z připravených rostlin byly naváženy 0,5 g vzorky pro rozklad do teflonových reakčních nádob, opět ve dvou navážkách. K 0,5 g vzorku bylo přidáno pipetou 8 ml kyseliny dusičné (HNO₃) a 2 ml peroxidu vodíku (H₂O₂). Tato reakční směs se promíchala a nechala 10 minut odstát. Po odstátí byly vzorky podrobeny tepelnému rozkladu v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem v zařízení Ethos 1 (MLS GmbH, Německo). Zde probíhal rozklad 47 minut při teplotě 230 °C. Po vyjmutí vzorky chladly cca 30 minut. Následně ze vzorků v teflonových nádobách byly odpařovány kyseliny dobu 15 minut. Poté byl roztok převeden do 20 ml zkumavek a doplněn demineralizovanou vodou na 20 ml. Zkumavky byly uzavřeny Parafilmem® a roztok byl promíchán. Následně byly na výsledném roztoku měřeny celkové koncentrace prvků metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES). Opět byly do rozkladných sad zahrnuty slepé vzorky (jen směs HNO₃ a H₂O₂). Pro garanci kvality dat byl použit certifikovaný referenční materiál RM 1515 Apple Leaves od společnosti NIST, U. S. Department of Commerce.

Zpracování dat

Naměřená data byla zpracována v programu Microsoft Office – Excel, 2007. Zde byly data půd rozděleny dle biotopů – louka, mokřad, les. Data rostlin byla, kromě biotopů, rozdělena na jednoděložní, dvouděložní a opad. Data byla vyhodnocena základními popisnými charakteristikami: minimální/maximální hodnota, průměrná hodnota, medián hodnot, směrodatná odchylka, medián absolutních odchylek.

Poté byl použit program Statistica 12 pro stanovení významných statistických rozdílů mezi průměrnými obsahy prvků v půdách u jednotlivých biotopů. Pro stanovení rozdílů mezi obsahy prvků v rostlinách mezi biotopy a mezi druhy rostlin v každém biotopu. Pro tyto operace byla využita jednofaktorová analýza rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ s využitím Scheffého metody mnohonásobného porovnávání.

U rostlin byl také spočítán bioakumulační faktor (BF) pro sledované skupiny rostlinné biomasy, tedy jednoděložné, dvouděložné rostliny a opad. Byl zahrnut do výsledných popisných tabulek koncentrací prvků v nadzemní biomase. Faktor byl počítán dle vzorce:

$$C_R / C_P = X \quad X > 1 \text{ rostliny mají vysokou schopnost akumulovat daný prvek}$$

$$X < 1 \text{ příjem prvku rostlinou je omezený}$$

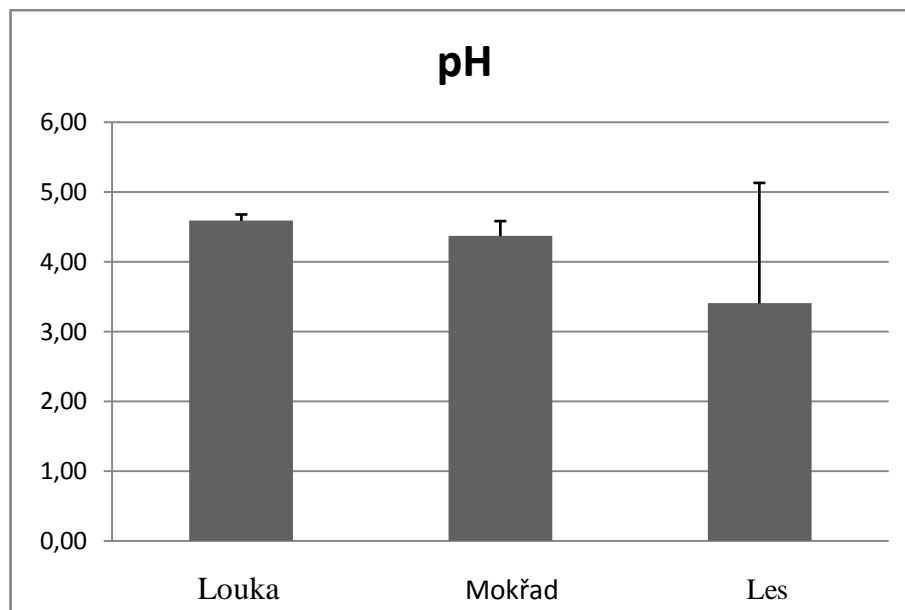
C_R – koncentrace prvku v rostlině (mg/kg)

C_P – koncentrace prvku v půdě (mg/kg)

5. Výsledky

5.1. Půdní pH

Výsledky měření pH půdy ukazují na silně kyselé půdy, jelikož medián půdního pH je 4,26. Nejnižší hodnota pH byla naměřena na lesní půdě v lokalitě Bor Matyáš a sice pH 2,56. Oproti tomu v místech Bor Panské byla naměřena nejvyšší hodnota pH 7,21. Co se týče rozdělení dle biotopů (Obr. č. 2), tak medián pH pro louky je 4,59, u mokřadů je pH 4,37 a u lesů je pH 3,41. Je tedy vidět trend, že typ biotopu ovlivňuje půdní pH a dle očekávání je nejnižší pH v lesním biotopu. Z důvodů vysoké variability naměřených hodnot pH v jednotlivých lokalitách jsou hodnoty pH pro biotopy bez statisticky významných rozdílů.



Obr. č. 2: Hodnoty pH v závislosti na biotopech: Louka, Mokřad, Les.

5.2. Celkové koncentrace prvků v půdách

Díky vysoké variabilitě naměřených dat nebylo možné statisticky dokázat rozdíly mezi koncentracemi prvků na jednotlivých biotopech.

Prvním výsledkem analýz celkových obsahů prvků (As, Be, Cd, Pb a Zn) v půdách je popisná statistika všech půd (Tab. 4). Minimální naměřené hodnoty prvků As, Be, Cd, Pb a Zn jsou 15,276 mg/kg v mokřadu, 1,425 mg/kg z louky, 0,023 mg/kg z lesa, 16,861 mg/kg z lesa a 44,115 mg/kg a z lesa. Pb také vykazuje maximální koncentraci 97,217 mg/kg v lesních půdách. Dalšími jsou prvky As a Be, které vykazují nejvyšší obsah v lesních půdách (60,251 mg/kg As, 7,285 mg/kg Be). Oproti nim Cd a Zn mají nejvyšší koncentrace v mokřadech (7,762 mg/kg Cd, 706,194 mg/kg Zn). Všechny maximální koncentrace prvků výrazně překračují preventivní obsahy hodnoty prvků dle vyhlášky MŽP 153/2016 Sb. (Tab. 1). Ovšem Zn tento limit překračuje více jak pětkrát. Průměrné koncentrace prvků jsou 33,698 mg/kg As, 3,718 mg/kg Be, 0,987 mg/kg Cd, 40,665 mg/kg Pb a 117,992 mg/kg Zn. Z průměrných koncentrací nepřekračuje limit u běžných a lehkých půd pouze Pb. Zn překračuje limit u lehkých půd. As, Be a Cd významně tyto limity překračují.

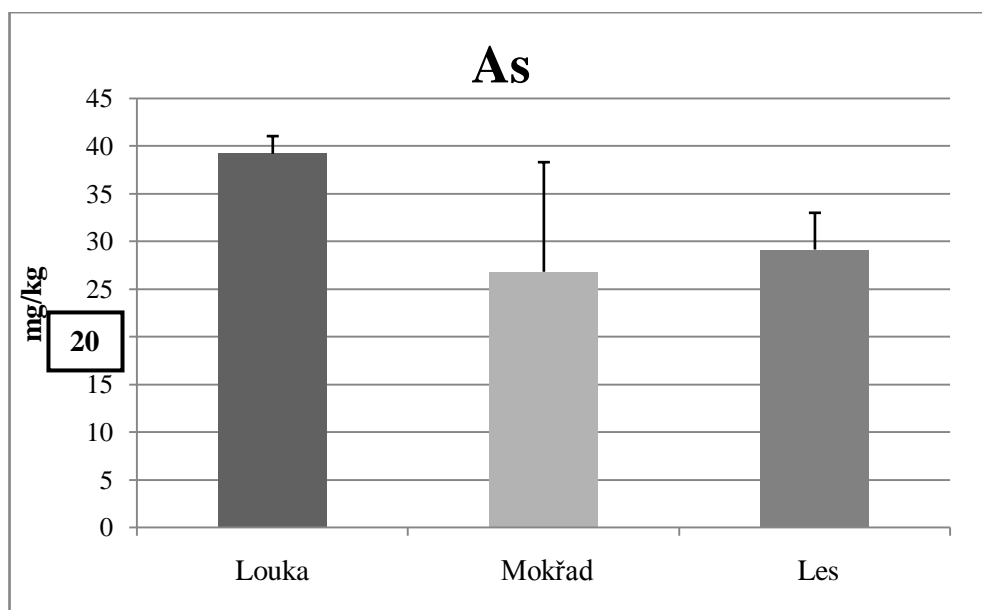
Tab. 4: Popisná statistika celkových obsahů sledovaných prvků v půdách.

	As	Be	Cd	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Min	15,3	1,43	0,023	16,9	44,1
Max	60,3	7,29	7,76	97,2	706
Průměr	33,7	3,72	0,99	40,7	118
SMOCHD	12,8	2,14	2,17	24,0	125
Medián	28,2	2,58	0,14	30,3	89,6
MAD	2,98	0,89	0	11,1	10,8

(SMOCHD – směrodatná odchylka;

MAD – medián absolutních odchylek)

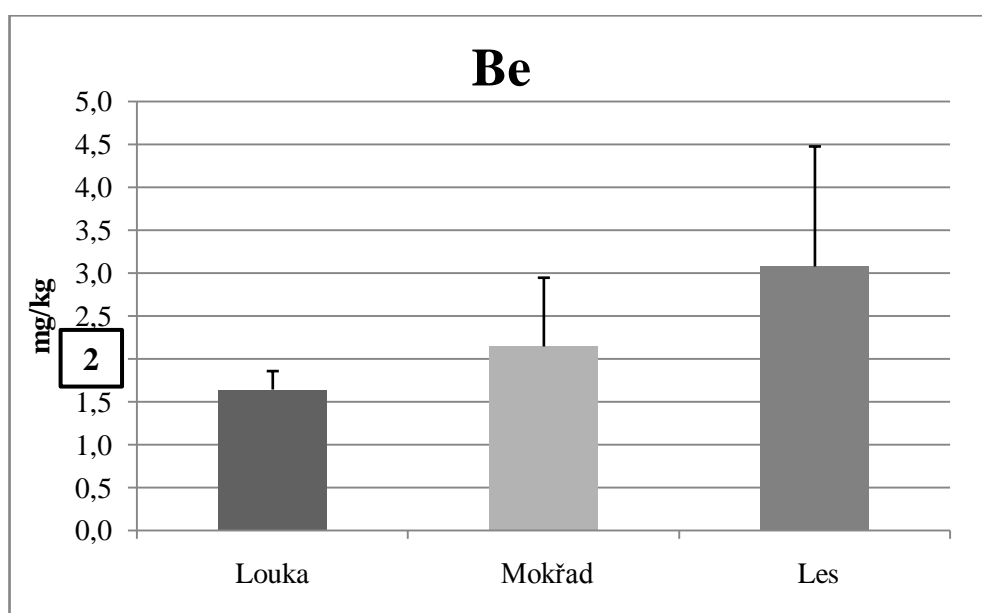
Obsahy jednotlivých prvků ve vzorcích byly dále rozděleny podle biotopů – louka, mokřad, les (Obr. č. 3). Na obr. č. 3 jsou vidět celkové koncentrace arsenu dle biotopů. Nejvyšší výluh byl zaznamenán na loukách (39,2 mg/kg), následuje les s 29,1 mg/kg a mokřad s 26,8 mg/kg. Všechny koncentrace překročily limitní hodnoty dle vyhlášky 153/2019 Sb.



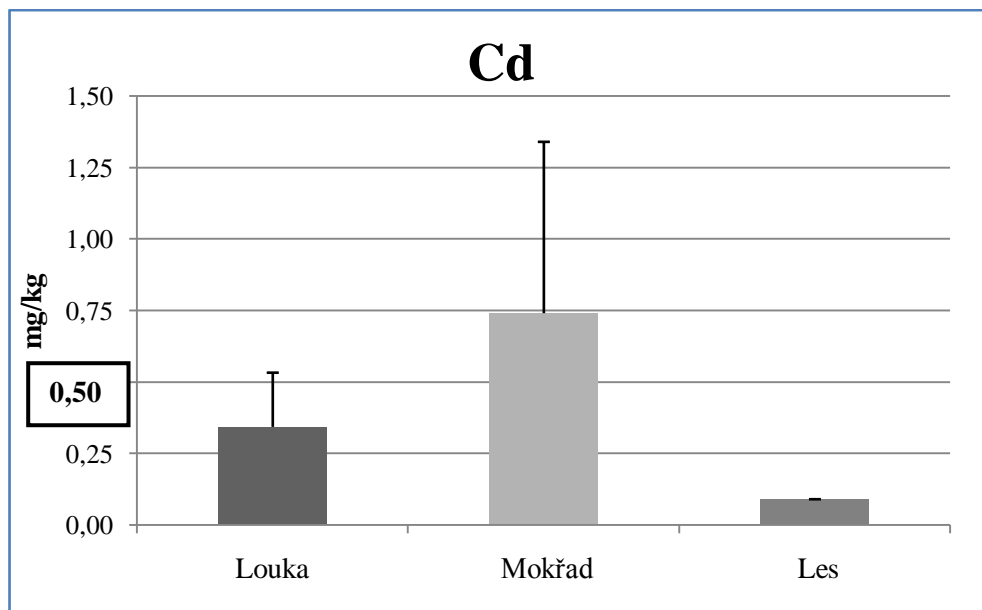
Obr. č. 3: Mediány celkových koncentrací (mg/kg) As extrahovatelných lučavkou královskou. Rozdělené v závislosti na biotopech – Louka, Mokřad, Les. 20 mg/kg – preventivní obsah dle vyhlášky MŽP 153/2016.

Dalším prvkem je beryllium. Na grafu (Obr. č. 4) jsou ukázány mediány celkových koncentrací Be v jednotlivých biotopech. Beryllium má nejvyšší obsah 3,07 mg/kg v lesní půdě. Koncentrace na mokřadech dosáhly 2,14 mg/kg a na loukách 1,64 mg/kg. Beryllium překročilo limitní hodnotu 2 mg/kg na dvou biotopech – mokřad a les.

Na obr. č. 5 pak vidíme graf mediánů koncentrací kadmia v jednotlivých biotopech. Nejvyšší koncentrace Cd (0,741 mg/kg) je na mokřadních půdách. Zde byl také výrazně překročen limit 0,5 mg/kg. Je zde vidět jistý trend, že koncentrace Cd se zvyšuje z 0,343 mg/kg (louka) na 0,741 mg/kg(mokřad). Naproti tomu v lesních půdách byl obsah Cd s mediánem 0,090 mg/kg Cd nejnižší.

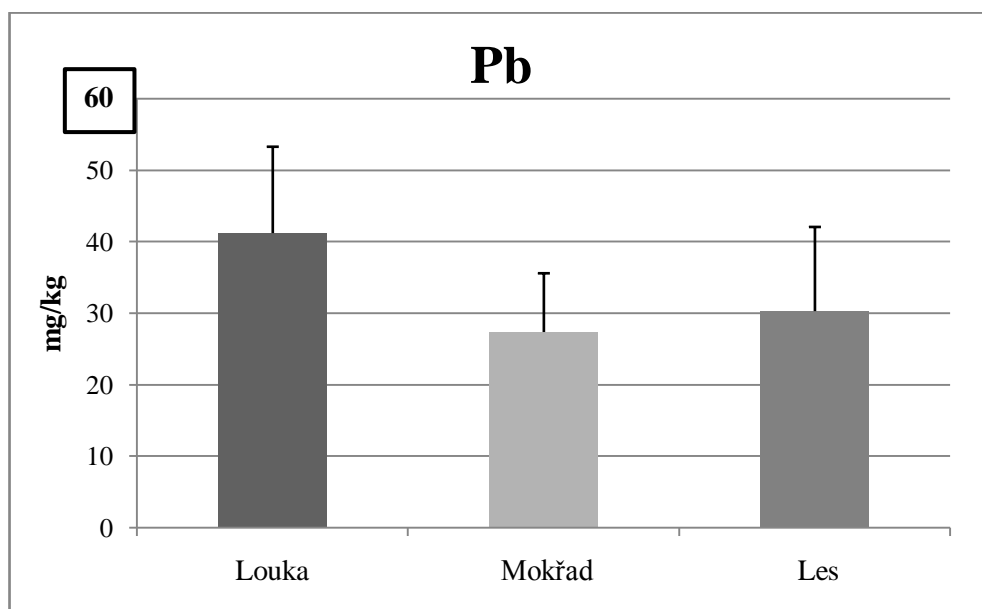


Obr. č. 4: Mediány celkových koncentrací (mg/kg) Be extrahovatelné lučavkou královskou. Rozdělené v závislosti na biotopech – Louka, Mokřad, Les. 2 mg/kg – preventivní obsah dle vyhlášky MŽP 153/2016.



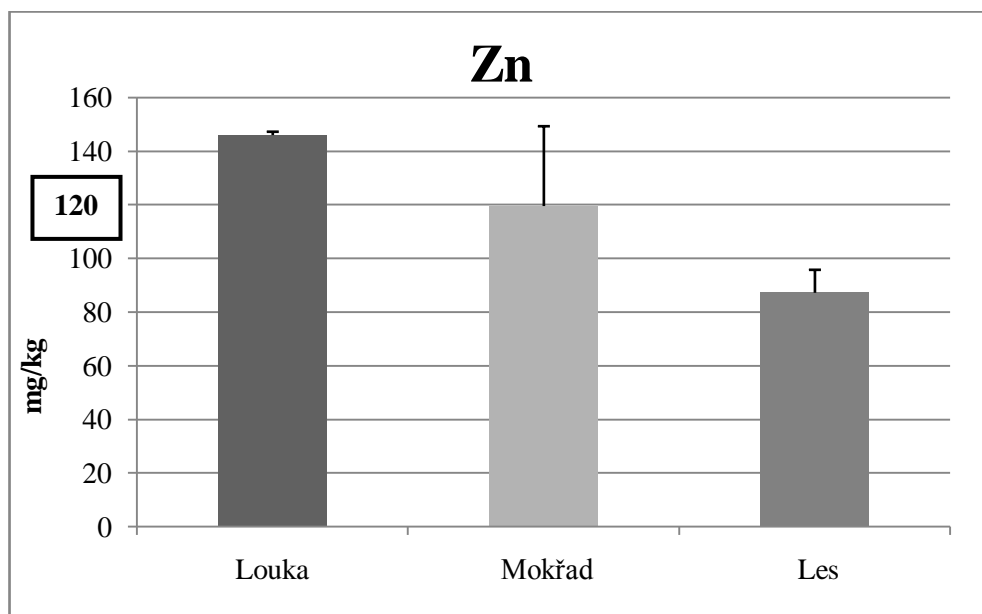
Obr. č. 5: Mediány celkových koncentrací (mg/kg) Cd extrahovatelné lučavkou královskou. Rozdělené v závislosti na biotopech – Louka, Mokřad, Les. 0,5 mg/kg – preventivní obsah dle vyhlášky MŽP 153/2016.

U koncentrací olova je patrná nejvyšší koncentrace 41,2 mg/kg Pb byla na louce. U mokřadu je koncentrace Pb 27,3 mg/kg a u lesa 30,3 mg/kg. Druhý patrný výsledek je, že mediány koncentrací nedosáhly limitní koncentrace 60 mg/kg Pb.



Obr. č. 6: Mediány celkových koncentrací (mg/kg) Pb extrahovatelné lučavkou královskou. Rozdělené v závislosti na biotopech – Louka, Mokřad, Les. 60 mg/kg – preventivní obsah dle vyhlášky MŽP 153/2016.

Na grafu zinku (Obr. č. 7) je vidět nejvyšší koncentrace 146 mg/kg na louce. Zde byla také překročena limitní koncentrace 120 mg/kg Zn. U ostatních biotopů tato koncentrace překročena nebyla. Ovšem u mokřadu je obsah Zn 119 mg/kg, což je těsně pod limitní koncentrací. Je zde vidět také výrazný pokles koncentrací Zn ze 146 na 87 mg/kg.



Obr. č. 7: Mediány celkových koncentrací (mg/kg) Zn extrahovatelné lučavkou královskou. Rozdělené v závislosti na biotopech – Louka, Mokřad, Les. 120 mg/kg – preventivní obsah dle vyhlášky MŽP 153/2016.

5.3. Celkové koncentrace prvků v rostlinách

Získaná data z analýz prošla statistickým šetřením a díky vysoké variabilitě nebo koncentracím pod mezí detekce byl prokázán statisticky významný rozdíl pouze ve 3 případech:

1. U beryllia jako rozdíl mediánů mezi loukou a lesem.
2. U olova jako rozdíl mediánů – jednoděložné, dvouděložné rostliny VS opad v rámci lesa.
3. U zinku jako rozdíl mediánů mezi jednoděložnými a dvouděložnými rostlinami v rámci lesa.

Z výsledků byly vytvořeny tabulky s popisnými charakteristikami a bioakumulačními faktory (BF) pro jednoděložné (Tab. 5), dvouděložné rostliny (Tab. 6) a opad (Tab. 8). Koncentrace As, Pb a Cd byly porovnávány s limitními koncentracemi As, Pb a Cd pro

krmiva vydané v normě Evropského parlamentu 32/2002/ES, pro obsahy prvků v objemech krmiv. Tyto limitní koncentrace jsou 2 mg/kg As, 30 mg/kg Pb, 1 mg/kg Cd.

Koncentrace arsenu byly naměřeny v jednom případě u jednoděložných rostlin (1,27 mg/kg) na lokalitě 19. Doubrava Klondayk – posed. Díky tomu také bylo možno vyjádřit hodnotu BF, která byla pouze 0,05. To ukazuje na nízkou akumulaci As v rostlinách. Při srovnání s evropskou normou pro obsahy prvků v objemných krmivech 32/2002/ES, nedosahuje obsah As limitní koncentrace (2 mg/kg). U dvouděložných rostlin a opadu nebyl arsen detekován, což znemožnilo výpočet BF.

Pb bylo u podobně jako As detekováno u jednoděložných rostlin pouze v jednom případě v množství 0,297 mg/kg v místě Doubrava Křemenitá. Akumulace olova ve dvouděložných rostlinách byla už častější a byla spojena s lesním porostem. Nejvyšší koncentrace byla 0,904 mg/kg v lesním porostu. U luk a mokřadů byly zjištěny nulové obsahy Pb ve dvouděložných rostlinách. U opadu byla zjištěna pouze jedna koncentrace 1,095 mg/kg v lesním porostu v boru Vřesová. Na loukách ani mokřadech koncentrace Pb v opadu nebyly zjištěny. Žádná koncentrace nepřesáhla limit 30 mg/kg dle normy o krmivech 32/2002/ES. U olova jsou všechny hodnoty BF min a BF max < 1, takže je zde velmi nízká možnost akumulace Pb do rostlin.

Tab. 5: Popisná statistika obsahů prvků v nadzemní biomase jednoděložných rostlin

	As	Be	Cd	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Min	a	a	a	a	7,75
BF min	b	b	b	b	0,064
Max	1,269	0,127	0,080	0,297	44,9
BF max	0,050	0,021	0,967	0,006	0,374
Průměr	0,060	0,023	0,011	0,014	22,0
BF průměr	0,002	0,006	0,011	0,000	0,186
SMOCHD	0,270	0,032	0,022	0,063	8,87
BF smochd	0,021	0,015	0,010	0,003	0,071
Medián	a	0,019	a	a	20,8
BF medián	b	0,007	b	b	0,233
MAD	b	0,019	b	b	4,77
BF mad	b	0,021	b	b	0,440

(SMOCHD – směrodatná odchylka; MAD – medián absolutních odchylek; BF – bioakumulační faktor)

^ahodnota pod mezí detekce stanovení

^bnehodnoceno

Nejvyšší koncentrace Be (0,127 mg/kg) v jednoděložných rostlinách byla zjištěna v lesním porostu. Na loukách a mokřadech nebyly u jednoděložných rostlin zjištěny žádné koncentrace Be v nadzemní biomase. Dvouděložné rostliny mají nulové koncentrace na loukách. Nejvyšší koncentraci 0,102 mg/kg v lesním porostu. Tento rozdíl v biotopech byl statisticky potvrzen. Opad také ukazuje na vyšší koncentrace Be v lesním porostu, nejvyšší koncentrace Be 0,107 mg/kg. Opad sebraný z mokřadů vykazoval koncentraci Be 0,068 mg/kg. Je zde vidět trend stoupaní koncentrací prvků v rostlinách s klesajícím pH. Ovšem stále je akumulace prvků v nadzemní biomase slabá ve všech případech (BF < 1). Kadmium na rozdíl od předešlých kontaminantů má nejvyšší koncentraci (0,080 mg/kg) na louce u jednoděložných rostlin. Oproti tomu nulové koncentrace vykazuje na lesích a mokřadech. U dvouděložných rostlin je nejvyšší koncentrace 0,542 mg/kg v mokřadech. Byly také zjištěny koncentrace v lesním porostu i na loukách. Tyto koncentrace byly nižší a zakryly je časté nulové koncentrace. Opad ukázal nejvyšší koncentraci 0,068 mg/kg na mokřadech a nejnižší v lese 0,067 mg/kg. Žádná z koncentrací Cd nepřekročila normu pro krmiva 32/2002/ES (limitní obsah Cd 1 mg/kg). Kadmium jako jediný prvek vykázal u dvouděložných rostlin hodnotu BF max (3,8) > 1, tedy vysokou bioakumulaci prvku na mokřadech. U

jednoděložných rostlin je $BF_{max} = 0,967$, což je těsně pod hranicí. U zbývajících hodnot BF je vždy menší než 1.

Tab. 6: Popisná statistika obsahů prvků v nadzemní biomase dvouděložných rostlin

	As	Be	Cd	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Min	a	a	a	a	10,5
BF min	b	b	b	b	0,117
Max	a	0,102	0,542	0,904	65,1
BF max	b	0,015	3,83	0,047	0,693
Průměr	a	0,032	0,114	0,106	36,2
BF průměr	b	0,009	0,115	0,003	0,307
SMOCHD	a	0,031	0,121	0,245	15,4
BF smochd	b	0,014	0,055	0,010	0,123
Medián	a	0,032	0,070	a	36,1
BF medián	b	0,012	0,496	b	0,403
MAD	b	0,024	0,070	b	12,9
BF mad	b	0,026	0,000	b	1,19

(SMOCHD – směrodatná odchylka; MAD – medián absolutních odchylek; BF – bioakumulační faktor)

^a hodnota pod mezí detekce stanovení

^bnehodnoceno

Zinek vykazoval koncentrace v rostlinách na všech biotopech. Nejnižší (7,745 mg/kg) a nejvyšší koncentrace Zn (44,990 mg/kg) u jednoděložných rostlin byla naměřena v mokřadech. U dvouděložných rostlin rostoucích na mokřadech byl naměřen nejnižší obsah 10,511 mg/kg. Oproti tomu u rostlin z lesního porostu byl naměřen nejvyšší obsah 65,076 mg/kg. Opad vykázal nejvyšší koncentraci Zn v mokřadech 23,124 mg/kg. Naopak v lese nejnižší obsah 18,468 mg/kg. Zinek vykazuje ve všech případech hodnoty BF menší než 1, takže nízkou akumulaci v rostlinách.

Tab. 7: Popisná statistika obsahů prvků ve vzorcích opadu

	As	Be	Cd	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Min	^a	0,068	0,067	^a	18,5
BF min	^b	0,010	0,000	^b	0,206
Max	^a	0,107	0,068	1,10	23,1
BF max	^b	0,035	0,479	0,06	0,283
Průměr	^a	0,088	0,067	^a	20,8
BF průměr	^b	0,024	0,068	^b	0,176
SMOCHD	^a	0,020	0,001	^a	2,33
BF smochd	^b	0,009	0,000	^b	0,019
Medián	^a	0,088	0,067	^a	20,8
BF medián	^b	0,034	0,475	^a	0,232
MAD	^b	0,020	0,001	^b	2,33
BF mad	^b	0,022	0,000	^b	0,215

(SMOCHD – směrodatná odchylka; MAD – medián absolutních odchylek; BF – bioakumulační faktor)

^a hodnota pod mezí detekce stanovení

^bnehodnoceno

6. Diskuze

Výsledek měření pH ukazuje, že půdy v okolí velké podkrušnohorské výsypky jsou silně kyselé a dle očekávání je lesní půda nejkyselější. Je známo, že pH ovlivňuje rozpustnost rizikových prvků v půdě. Většinou nízké hodnoty pH způsobují jejich rozpouštění a alkalické pH je naopak může imobilizovat (Bolan et al., 2014). Tento fakt tedy mohl ovlivnit biodostupnost As, Be, Cd, Pb a Zn v půdách a tedy i jejich celkové koncentrace v rostlinách.

Všechny prvky svými koncentracemi v půdách překročily preventivní hodnoty obsahu prvků v půdách dané vyhláškou MŽP 153/2016 Sb. Arsen svoji limitní hodnotu překročil v jeho maximální koncentraci až o 200%. Tato koncentrace byla detekována v lesní půdě. Na druhou stranu graf koncentrací As (Obr. č. 3) ukazuje na louce nejvyšší obsahy As v půdách. Nemusí tedy nutně být nejvyšší koncentrace prvku v místech, na které ukazují mediány koncentrací. To může být důkaz vysokého rozptylu hodnot koncentrací, který byl i u zbylých prvků. Nicméně na grafu je vidět překročení limitu 20 mg As/kg na všech biotopech. Podobně jako As i olovo a beryllium mají nejvyšší koncentrace na lesní půdě. Oba prvky v nejvyšších koncentracích překročily příslušné preventivní hodnoty dle vyhlášky MŽP 153/2016 Sb., Pb o

61% a Be o 260%. U Pb graf (Obr. č. 6) ukazuje nejvyšší medián koncentrací na loukách nikoli v lesní půdě. A také ukazuje, že mediány koncentrací nedosahují limitního obsahu 60 mg Pb/kg ani v jenom případě. To je podobná situace jako n případě As. Naproti tomu graf Be (Obr. č. 4) přesně reflektuje skutečnost z popisné statistiky půd - nejvyšší obsah Be v lese a nejnižší na louce. A nadlimitní hodnoty se ukázaly u mokřadu a lesu. U kadmia a zinku jsou maximální koncentrace na mokřadech a minimální v lesích. Ve svých maximech překračují své limity o 1360% Cd a o 490% Zn. Graf (Obr. č. 5) Cd je ve shodě s popisnými statistikami. Ukazuje také to výrazné překročení koncentrace 0,5 mg Cd/ kg v mokřadech. Graf zinku (Obr. č. 7) také ukazuje na variabilitu výsledků, jelikož je zde vidět nejvyšší koncentrace na louce nikoli na mokřadu. Ovšem je ve shodě, že nejnižší koncentrace se nachází v lesích. Také překročení limitu 120 mg Zn/kg je zde pouze jenom na loukách, i když mokřady jsou těsně pod hranicí. Výsledky jsou ale ve všech případech ovlivněny velkou variabilitou výsledků, která znemožňuje signifikantní vymezení jakýchkoli trendů. Pokud srovnáme průměrné koncentrace As, Cd, Pb a Zn naměřené na Sokolovsku (33,7 mg/kg As, 1,0 mg/kg Cd, 40,7 mg/kg Pb a 118 mg/kg Zn) s koncentracemi naměřenými Královou et al. (2010) v okolí Kutné Hory (1392 mg/kg As, 16,1 mg/kg Cd, 50,7 mg/kg Pb a 1514 mg/kg Zn) vidíme zde jasně větší kontaminaci v okolí Kutné Hory. V Kutné Hoře ovšem není zdroj znečištění těžba uhlí, ale bývalá těžba stříbra, která sebou nese dle tohoto srovnání vyšší zatížení kontaminací, zejména v případě As, Cd, a Zn. Při srovnání s průměrnými koncentracemi prvků As, Pb a Zn (17,55 mg/kg As, 433 mg/kg Pb a 269 mg/kg Zn) z těžebních oblastí v uhelné pánvi na severu Bangladéše, zveřejněné Bhuiyan et al. (2010), vidíme, že obsah As je v našem případě téměř dvakrát vyšší. Na druhou stranu obsah Pb je v Bangladéši téměř 11x vyšší a Zn více jak 2x vyšší než na Sokolovsku. Potvrzuje se tedy, že rozdíly v obsazích prvků v půdách zatížených těžbou uhlí nebo rud jsou dány obsahem těchto prvků v těžebním materiálu.

Zdrojem kontaminace půdy prvky As, Be, Cd, Pb a Zn je tedy dlouhá léta trvající těžba uhlí. Je známo, že arsen je častým doprovodným prvkem uhlí. Pertold (1998) publikoval, že právě uhlí v sokolovské pánvi je bohaté na As. Z toho plyne i okolní kontaminace arsenem. Ma et al. (2008) se rovněž domnívají, že těžba uhlí je hlavním zdrojem kontaminantů As, Be, Cd, Pb a Zn. Tito autoři prokázali ve své studii zvýšené koncentrace As, Cd, Pb a Zn v půdách v důsledku důlní činnosti v uhelné oblasti Fuxin - Haizhou v Číně. To, že kontaminace půdy berylliem je spjata s těžbou uhlí, podporují nejen tyto výsledky, ale i výsledky, které publikovali Fröhlichová et al. (2018). V jejich studii byly zjištěny vysoké koncentrace Be (max 2,39 mg/kg zámeckém parku) na Kladně. Jejich nejvyšší naměřená

koncentrace v parku je výrazně nižší než na Sokolovsku (max 7,3 mg/kg), ale důvodem této kontaminace je historicky dané zatížení Kladna těžbou uhlí stejně jako v sokolovské pánvi.

Ačkoli byly ve všech půdách naměřeny vysoké koncentrace všech prvků, tak v rostlinách se kontaminace nepromítla nijak dramaticky. Z výsledků je patrné, že nejvyšší koncentrace prvků v rostlinách byly na lesních půdách. Na lesních půdách panovalo kyselé pH, což nejspíše ovlivnilo přístupnost prvků rostlinám. Koncentrace As (1,27 mg/kg), Cd (0,54 mg/kg) a Pb (1,01 mg/kg) v rostlinách byly srovnány s evropskou normou pro krmiva 32/2002/ES, 2 mg/kg As, 1 mg/kg Cd, 30 mg/kg Pb. Je tedy vidět, že ani jedna koncentrace nepřekročila stanovené limity. U prvků Cd, Pb a Zn je také vidět, že dvouděložné rostliny jsou schopny akumulovat větší množství rizikových prvků než jednoděložné.

Arsen byl detekován pouze v jednoděložných rostlinách v koncentraci 1,27 mg/kg na lesní půdě. K této koncentraci As byl spočítán BF 0,050, který ukazuje na nízkou akumulaci arsenu v nadzemní biomase a tedy i nízké riziko vstupu tohoto prvku do potravního řetězce. Vzhledem k tomu, že tato koncentrace As byla zjištěna na velmi kyselé půdě (lesní půda – pH 3,41), byla právě akumulace As podpořena tak nízkým pH. Opačný trend zaznamenali Conesa et al. (2008), kteří v kyselých a neutrálních důlních půdách stanovili, že s vyšším pH se zvyšuje zastoupení více mobilních a mobilizovatelných frakcí As. Lze tedy předpokládat, že pokud by se zvyšovalo pH na půdách v Sokolovsku, mohl by se As více projevit v biomase rostlin. Nicméně v mém případě vykazuje As nízkou schopnost bioakumulace v rostlinách. Kabata – Pendias & Pendias (2001) konstatují, že záleží na konkrétním druhu rostliny. Některé druhy mají schopnost tolerance k rizikovým prvkům, nebo je přijímají velmi pomalu. Například Fröhlichová et al. (2018) zaznamenali vyšší schopnost bioakumulace As v nadzemní biomase pampelišky lékařské (*Taraxacum sect. Ruderalia*) ve srovnání s touto prací. Zaznamenali ale vyšší akumulaci As v kořenech. Právě to by mohlo vysvětlovat tak nízkou akumulaci As v nadzemní biomase rostlin pozorovanou v této práci.

Olovo také vykazuje velmi nízkou akumulaci v rostlinách. Nejvyšší obsahy byly zaznamenány u jednoděložných (0,297 mg/kg), dvouděložných rostlin (0,904 mg/kg) a u opadu (1,095 mg/kg). Z těchto koncentrací vypočítané BF max (0,006; 0,047; 0,057) jsou pod hranicí rizikivosti, takže nehrozí vysoké riziko vstupu Pb do potravního řetězce. Podobně také Králová et al. (2010) zjistili, že Pb má nízkou schopnost bioakumulace i v místech s vysokými koncentracemi Pb. Všechny nejvyšší koncentrace byly naměřeny na lesních půdách. Lze tedy usuzovat, že dostupnost olova se zvyšuje s poklesem pH. Tento fakt je v souladu s prací, kterou publikovali Martínez & Motto (2000), kteří zjistili vysokou rozpustnost Pb při pH < 5,2. Podobně i Kushwaha et al. (2018) potvrzují, že v kyselém pH se

olovo stává mobilním a dostupným pro rostliny. Podobně jako v případě As je i Pb v rostlinách akumulováno zejména v kořenech. Kabata – Pendias & Pendias (2001) uveřejnili, že do nadzemní biomasy se dostává pouze 3% akumulovaného Pb, zbytek je zadržován v kořenech. Toto může být důvodem, proč je v nadzemní biomase rostlin obsaženo tak malé množství Pb.

Při porovnání jednotlivých biotopů beryllium vykazuje nejvyšší koncentrace v nadzemní biomase jednoděložných rostlin v lesním porostu (0,127 mg/kg), stejně tak i u dvouděložných rostlin 0,102 mg/kg. Nicméně BF max jsou velmi nízká – jednoděložné rostliny 0,021, dvouděložné rostliny 0,015. Boschi & Willenbring (2016) tvrdí, že Be je mobilní a přístupné rostlinám v kyselém pH. S tímto jsou v souladu výsledky této práce. Potvrzují to právě nejvyšší koncentrace Be v rostlinách právě na silně kyselých lesních půdách. To může ale také souviset s faktem, že v lesních půdách byly i nejvyšší obsahy Be (Obr. 4). Oproti této práci Fröhlichová et al. (2018) zaznamenali vysokou akumulaci Be v nadzemní biomase pampelišky lékařské (*Taraxacum sect. Ruderalia*), ale i v tomto případě byl dominantní podíl tohoto prvku v kořenech. Toto by mohlo vysvětlovat zjištěné nízké hodnoty Be v rostlinách v této práci.

Kadmium podobně jako Pb ukazuje vyšší akumulaci prvku ve dvouděložných rostlinách než jednoděložných. Nejvyšší BF byl zjištěn právě u dvouděložných rostlin, a sice 3,8. U jednoděložných rostlin byl BF max 0,97, takže v obou případech se potvrzuje, že kadmium se snadno akumuluje v nadzemní biomase rostlin. Je zde tedy vidět výrazný rozdíl mezi druhy rostlin, ale také výrazné riziko vstupu Cd do potravního řetězce. Li et al. (2014) zjistili u starých vinic, že Cd je vysoce mobilní v půdě při pH 4,4. Právě podobné půdní pH bylo zjištěno v mokřadech (pH 4,4), na kterých byly zjištěny nejvyšší koncentrace Cd v rostlinách. Z toho lze usuzovat, že akumulace Cd byla podpořena kyselým pH. Cd má vysokou schopnost se akumulovat v nadzemní biomase rostlin. Platí tedy, že Cd se hlavně akumuluje v kořenech, ale snadno se přenáší do nadzemní biomasy oproti například olovu, dle Száková et al. (2016). Právě to může vysvětlovat vysoké koncentrace Cd v rostlinách v této práci. Podobně Fröhlichová et al. (2018) našli nejvyšší hodnoty BF ze sledovaných prvků právě u kadmia.

Zinek jako jediný byl naměřen na všech lokalitách odběru. Tato skutečnost je očekávaná, protože Zn je významný esenciální prvek. U jednoděložných rostlin byl naměřen maximální obsah na mokřadech 44,9 mg/kg. Dvouděložné rostliny měly nejvyšší obsahy na lesní půdě 65,1 mg/kg. Opět je zde vidět vysoký rozdíl mezi druhy rostlin. Bioakumulační faktory pro tyto hodnoty jsou 0,37 a 0,69. V druhém případě naznačuje BF max, že jistá

pravděpodobnost vstupu do potravního řetězce tu existuje, ale Zn je esenciálním prvkem i pro býložravce. Nicméně množství Zn v rostlinách uveřejněné Kabata – Pendias & Pendias (2001), které se projevuje na rostlinách toxicky, je v rozmezí 100 – 500 mg/kg. Výsledky v této práci nedosahují ani v jednom případě takové koncentrace. Pokud srovnáme nejvyšší medián BF (0,403 pro dvouděložné rostliny) z této práce s mediánem BF (0,299) pro pampelišku lékařskou (*Taraxacum* sect. *Ruderalia*) z práce Fröhlichová et al. (2018) vidíme, že hodnota z této práce je vyšší. Může na to mít vliv pH, jelikož na Sokolovsku byly naměřeny silně kyselé podmínky oproti Fröhlichové et al. (2018). Nicméně Fröhlichová et al. (2018) také zjistili, že Zn je dobře distribuováno do nadzemních částí rostlin s dominancí v kořenech. To by mohlo vysvětlovat nízké obsahy Zn v nadzemní biomase rostlin v této práci, i když obsah Zn v půdách byl vysoký.

7. Závěr

1. V této práci byla sledována úroveň kontaminace na Sokolovsku v okolí velké podkrušnohorské výsypky a povrchového dolu Jiří. Na tomto území bylo vytyčeno 30 lokalit, které byly rozděleny dle biotopů na louky, mokřady a lesy. Na těchto lokalitách byly odebrány vzorky půd a rostliny. Rostliny byly rozděleny na jednoděložné, dvouděložné a opad. Následně byly laboratorně stanoveny koncentrace prvků As, Be, Cd, Pb a Zn v půdách a rostlinách.
2. V případě půdy bylo zjištěno, že nejvyšší koncentrace As, Be a Pb se vyskytují na lesních půdách oproti Cd a Zn, jejichž nejvyšší obsahy byly naměřeny na mokřadech. Mediány celkových obsahů prvků překračovaly preventivní hodnoty obsahů dané vyhláškou MŽP 153/2016 Sb, kromě olova.
3. U rostlin byly zjištěny nejvyšší koncentrace As, Be a Pb v rostlinách z lesních porostů, zatímco Cd a Zn vykazovaly nejvyšší obsahy v rostlinách z mokřadů. Bylo také zjištěno, že dvouděložné rostliny jsou schopny akumulovat vyšší množství Cd, Pb a Zn oproti jednoděložným. V případě As byla většina získaných dat pod mezí detekce stanovení jak u jednoděložných, tak i u dvouděložných rostlin. Zn, jako významný esenciální prvek, byl stanoven v každém vzorku rostlin. Ani v jednom případě prvky As, Cd a Pb nepřekročily doporučené koncentrace dané evropskou normou pro maximální přípustný obsah prvků v objemovém krmivu 32/2002/ES.
4. Lze shrnout, že přestože maximální obsahy prvků As (60,3 mg/kg), Be (7,29 mg/kg), Cd (7,76 mg/kg), Pb (97,2 mg/kg) a Zn (706 mg/kg) výrazně překročily své preventivní hodnoty obsahů, koncentrace těchto prvků v rostlinách byly nízké a nepředstavují riziko vstupu do potravního řetězce. Jediné kadmium je výjimkou, protože v tomto případě byla zjištěna vysoká schopnost bioakumulace tohoto prvku rostlinami, takže nelze vyloučit vstup Cd do potravních řetězců.
5. U výsledků byla zjištěna vysoká variabilita naměřených dat. Ojedinele byly naměřené koncentrace prvků velmi vysoké, proto výsledky z provedené studie nelze jednoznačně zobecnit na celou oblast a bylo by vhodné ve výzkumu dále pokračovat.

8. Seznam použité literatury

ALVARENGA P., GONCALVES P. A., FERNANDESA M., R., DE VARRENES A., VALLINI G., DUARTE E., CUNHA-QUEDA C. A., 2009: Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics. *Chemosphere* 74: 1292 – 1300.

AN J., JHO H. E., NAM K., 2015: Effect of dissolved humic acid on the Pb bioavailability in soil solution and its consequence on ecological risk. *Journal of Hazardous Materials* 286: 236 – 241.

ANONYMOUS, 2002: Directive No. 2002/32/ES of European Parliament and Council of Europe concerning xenobiotics in feedstuffs.

ANTONIADIS V., ALLOWAY J. B., 2002: The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution* 117: 515 – 521.

ANTONIADIS V., SHAHEEN S., TSADILAS D. C., SELIM H. M., RINKLEBE J., 2018: Zinc sorption by different soils as affected by selective removal of carbonates and hydrous oxides. *Applied Geochemistry* 88: 49 – 58.

BANDYOPADHYAY S., PLASCENCIA-VILA G., MUKHERJEE A., RICO M. C., JOSÉ-YACAMÁN M., PERALTA-VIDEA R. J., GARDEA-TORRESDAY L. J., 2015: Comparative phytotoxicity of ZnO NPs, bulk ZnO, and ionic zinc onto the alfalfa plants symbiotically associated with *Sinorhizobium meliloti* in soil. *Science of the Total Environment* 515 – 516: 60 – 69.

BARTLET R. J., SPARKS D. L., 1999: Characterizing soil redox behavior. *Soil Physical Chemistry*: 371-391.

BENCKO V., NOVÁK J., SUK M., 2011: Zdraví a přírodní podmínky. DOLIN, s.r.o. Praha, 382.

- BHATTACHARJEE P., CHATTERJEE D., SINGH K. K., GIRI K. A., 2013: Systems biology approaches to evaluate arsenic toxicity and carcinogenicity: An overview. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 216: 574 – 586.
- BHUIYAN H. A. M., PARVEZ L., ISLAM A. M., DAMPARE B. S., SUZUKI S., 2010: Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials* 173: 384 – 392.
- BISSEN M., FRIMMEL H. F., 2003: Arsenic – A Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica and Hydrobiologica* 31: 9 – 18.
- BOLAN N., KUNHIKRISHNAN A., THANGARAJAN R., KUMPIENE J., PARK J., MAKINO T., KIRKHAM B. M., SCHECKEL K., 2014: Remediation of heavymetal(loid)s contaminatedsoils - To mobilizeor to immobilize? *Journal of HazardousMaterials* 266: 141 – 166.
- BOLAN N., MAHIMAIRAJA S., KUNHIKRISHNAN A., NAIDU A., 2013: Sorption– bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils. *Journal of Hazardous Materials* 261: 725 – 732.
- BORAH P., SINGH P., RANGAN L., KARAK T., MITRA S., 2018: Mobility, bioavailability and ecological risk assessment of cadmium and chromium in soils contaminated by paper mill wastes. *Groundwater for Sustainable Development* 6: 189 – 199.
- BOSCHI V., WILLENBRING K. J., 2016: Beryllium desorption from minerals and organic ligands over time. *Chemical Geology* 439: 52 – 58.
- BUNQUIN B. A. M., TANDY S., BEEBOUT J. S., SCHULIN R., 2017: Influence of Soil Properties on Zinc Solubility Dynamics Under Different Redox Conditions in Non– Calcareous Soils. *Pedosphere* 27: 96 – 105.
- CAO X., WAHBI A., MA L., LI B., YANG Y., 2009: Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials* 164: 555 – 564.

CONESA M. H., ROBINSON H. B., SCHULIN R., NOWACK B., 2008: Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Applied Geochemistry* 23: 1232 – 1240.

ČSÚ^a. Charakteristika okresu Sokolov. Český statistický úřad [online]. 16.1.2017 [2017-2-26]. Dostupné z:
<https://www.czso.cz/csu/xk/charakteristika_okresu_sokolov>.

ČSÚ^b. Demografická ročenka okresů – 2007 až 2016: Tab. 4.3 okres Sokolov. Český statistický úřad [online]. 29.9.2017 [2018-1-7].
Dostupné z:
<<https://www.czso.cz/documents/10180/45948572/1300561729.pdf/aed8c4fd-454e-4a7b-b6dc-dd4e0f737e84?version=1.0>>

DADOVÁ J., 2013: Kadmium jako toxický prvok. *Acta Universitatis Matthiae Belii, séria Environmentálne Manažérstvo* 1: 5 – 12.

DERCOVÁ K., MAKOVNÍKOVÁ J., BARANČÍKOVÁ G., ŤUFFA J., 2005: Bioremediácia toxických kovov v kontaminujúcich vody a pôdy. *Chemické Listy* 99: 682 – 693.

FILIPOVIĆ L., ROMIĆ M., ROMIĆ D., FILIPOVIĆ V., ONDRAŠEK G., 2018: Organic matter and salinity modify cadmium soil (phyto)availability. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147: 824 – 831.

FINKELMAN B. R., OREM W., CASTRANOVA V., TATU A. C., BELKIN E. H., ZHENG B., LERCH E. H., MAHARAJ V. S., BATES L. A., 2002: Health impacts of coal and coal use: possible solutions. *International Journal of Coal Geology* 50: 425 – 443.

FITZ J. W., WENZEL W. W., 2002: Arsenic transformations in the soil–rhizosphere–plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99: 259 – 278.

FRIESL-HANL W., PLATZER K., HORAK O., GERZABEK H. M., 2009: Immobilising of Cd, Pb, and Zn contaminated arable soils close to a former Pb/Zn smelter: a field study in Austria over 5 years. *Environmental Geochemistry and Health* 31: 581 – 594.

FRÖLICHOVÁ A., SZÁKOVÁ J., NAJMANOVÁ J., TLUSTOŠ P., 2018: An assessment of the risk of element contamination of urban and industrial areas using *Taraxacum* sect. *Ruderalia* as a bioindicator. *Environmental Monitoring and Assessment* 190: 1 – 14.

GADD M. G., 2004: Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma* 122: 109 – 119.

GODDARD L. S., BROWN C. J. R., GHATORA K. B., 2016: Determination of beryllium concentrations in UK ambient air. *Atmospheric Environment* 147: 320 – 329.

GU X., EVANS J. L., 2007: Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307: 317 – 325.

HAMIDPOUR M., KALBASI M., AFYUNI M., SHARIATMADARI H., HOLM E. P., HANSEN B. C. H., 2010: Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 181: 686 – 691.

HARTLEY W., EDWARDS R., LEPP W. N., 2004: Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131: 495 – 504.

HE B., LIANG L., JIANG G., 2002: Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese coal mines. *Science of the Total Environment* 296: 19 – 26.

HE L. Z., YANG E. X., STOFFELLA J. P., 2005: Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19: 125 – 140.

HOU J., WU Y., LI X., WEI B., LI S., WANG X., 2018: Toxic effects of different types of zinc oxide nanoparticles on algae, plants, invertebrates, vertebrates and microorganisms. *Chemosphere* 193: 852 – 860.

HOUBEN D., EVRARD L., SONNET P., 2013: Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere* 92: 1450 – 1457.

HRUŠKA-TVRDÝ L., HRUŠKOVÁ A., FOLDYNOVÁ Y., OHANKA J., FUJAK R., FRENOVÁ K., RUCKI D., ŠULÉŘ J., ORSÁGOVÁ P., PAVLISKOVÁ Z., KHAJLOVÁ V., 2011: Strategický plán udržitelného rozvoje Sokolova na roky 2011-2025 – část A: Profil města – Socioekonomická analýza. PROCES.

CHEN S., XU M., MA Y., MA Y., YANG J., 2007: Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67: 278 – 285.

IZA, International Zinc Association, 2018: Basics. Zinc.org[online]. [25.2.2018]. Dostupné z <<http://www.zinc.org/basics/>>

JACQUAT O., VOEGELIN A., VILLARD A., MARCUS A. M., KRETZSCHMAR R., 2008: Formation of Zn-rich phyllosilicate, Zn-layered double hydroxide and hydrozincite in contaminated calcareous soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 5037 – 5054.

JAKUBOWSKI M., PALCZYŃSKI C., 2015: Handbook on the Toxicology of Metals: Chapter 30 – Beryllium. Academic Press: 635–653.

JHO H. E., LEE B. S., KIM J. Y., NAM K., 2011: Facilitated desorption and stabilization of sediment-bound Pb and Cd in the presence of birnessite and apatite. *Journal of Hazardous Materials* 188: 206 – 211.

JISKRA J., 1993: Z historie uhelného hornictví na Sokolovsku, Chebsku a Karlovarsku. REPROPAG, Sokolov, 321.

- KABATA-PENDIAS A., 2004: Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122: 143 – 149.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 2001: *Trace Elements in Soils and Plants*. 3. ed., CRC Press, USA, 432.
- KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické Listy* 96: 611 – 617.
- KHAN A. M., KHAN S., KHAN A., ALAM M., 2017: Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. *Science of the Total Environment* 601 – 602: 1591 – 1605.
- KHAN S., REHMAN S., KHAN Z. A., KHAN A. M., SHAH T. M., 2010: Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 1820 – 1827.
- KOMÁREK M., VANĚK A., ETTLER V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environmental Pollution* 172: 9 – 22.
- KRÁLOVÁ L., SZÁKOVÁ J., KUBÍK Š., TLUSTOŠ P., BALÍK J., 2010: The Variability of Arsenic and Other Risk Element Uptake by Individual Plant Species Growing on Contaminated Soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 19: 617 – 634.
- KUMARI M., PITMAN JR. U. C., MOHAN D., 2015: Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science* 442: 120 – 132.
- KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE CH., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28: 215 – 225.

KUSHWAHA A., HANS N., KUMAR S., RANI R., 2018: A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147: 1035 – 1045.

KWAK S., YOO J. – C., MOON D. H., BAE K., 2018: Role of clay minerals on reduction of Cr(VI). *Geoderma* 312: 1 – 5.

LEE S., CHANG L., YANG H., CHEN C., LIU M., 1998: Adsorption characteristics of lead onto soils. *Journal of Hazardous Materials* 63: 37 – 49.

LI L., WU H., VAN GESTEL A.M.C., PEIJNENBURG J.G.M. W., ALLEN E. H., 2014: Soil acidification increases metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China. *Environmental Pollution* 188: 144 – 152.

LIU Y., VIJVER G. M., PEIJNENBURG M. G. J. W., 2014: Comparing three approaches in extending biotic ligand models to predict the toxicity of binary metal mixtures (Cu–Ni, Cu–Zn and Cu–Ag) to lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Chemosphere* 112: 282 – 288.

LIU Y., XIAO T., NING Z., LI H., TANG J., ZHOU G., 2013: High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability. *Applied Geochemistry* 37: 149 – 156.

MA X.J, LU Z.H., CHENG J.L., 2008: Ecological risk assessment of open coal mine area. *Environmental Monitoring and Assessment* 147: 471–481.

MAHAR A., WANG P., LI R., ZHANG Z., 2015: Immobilization of Lead and Cadmium in Contaminated Soil Using Amendments: A Review. *Pedosphere* 25: 555 – 568.

MAKOVNÍKOVÁ J., BARANČÍKOVÁ G., DLAPA P., DERCOVÁ K., 2006: Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické Listy* 100: 424 – 432.

MANDAL K. B., SUZUKI T. K., 2002: Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58: 201 – 235.

MARTÍNEZ E. C., MOTTO L. H., 2000: Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* 107: 153 – 158.

MARTINEZ E. R., PEDERSEN K., FERRIS G. F., 2004: Cadmium complexation by bacteriogenic iron oxides from a subterranean environment. *Journal of Colloid and Interface Science* 275: 82 – 89.

MIGNARDI S., CORAMI A., FERRINI V., 2012: Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn. *Chemosphere* 86: 354 – 360.

MING H., NAIDU R., SARKAR B., LAMB T. D., LIU Y., MEGHARAJ M., SPARKS D., 2016: Competitive sorption of cadmium and zinc in contrasting soils. *Geoderma* 268: 60 – 68.

MORENO-JIMÉNEZ E., PENALOSA M. J., MANZANO R., CARPENA-RUIZ O. R., GAMARRA R., ESTEBAN E., 2009: Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials* 162: 854 – 859.

MUSTAFA S., WASEEM M., NAEEM A., SHAH H. K., AHMAD T., HUSSAIN Y. S., 2010: Selective sorption of cadmium by mixed oxides of iron and silicon. *Chemical Engineering Journal* 157: 18 – 24.

MUZEUM ŽATEC, 2012: Buštěhradská dráha [online]. 2012 [2018-1-18]. Dostupné z <<http://www.muzeumzatec.cz/bustehradska-draha.html>>.

NAGAJYOTI C. P., LEE D. K., SREEKANTH M. V. T., 2010: Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemical Letters* 8: 199 – 216.

NORDBERG F. G., NOGAWA K., NORDBERG M., 2015: Handbook on the Toxicology of Metals: Chapter 32 – Cadmium. Academic Press: 667–716.

NOULAS C., TZIOUVALEKAS M., KARYOTIS T., 2018: Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. In Press: 1 – 9.

PAN L., MA J., WANG X.-L., HOU H., 2016: Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels, sources and spatial distribution. *Chemosphere* 148: 248 – 254.

PARK H. J., LAMP D., PANEERSELVAM P., CHOPPALA G., BOLAN N., CHUNG J., 2011: Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 185: 549 – 574.

PERERA C. L., RAYMOND O., HENDERSON W., BROTHERS J. P., PLIEGER G. P., 2017: Advances in beryllium coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 352: 264 – 290.

PERTOLD Z., 1998: Arsen v životním prostředí: Přírodní i jiné zdroje arzena způsoby, jak jej zneškodnit. *Vesmír* 77: 323 – 325.

PROKOP Z., CUPR P., ZLEVOROVA-ZLAMALIKOVA V., KOMAREK J., DUSEK L., HOLOUBEK I., 2003: Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environmental Research* 91: 119 – 126.

PUSCHENREITER M., GRUBER B., WENZEL W. W., SCHINDLEGGER Y., HANN S., SPANGL B., SCHENKEVELD C. D. W., KRAEMER M. S., OBURGER E., 2017: Phytosiderophore-induced mobilization and uptake of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn by wheat plants grown on metal-enriched soils. *Environmental and Experimental Botany* 138: 67 – 76.

RAJPUT D. V., MINKINA M. T., BEHAL A., SHUSKOVA N. S., MANDZHIEVA S., SINGH R., GOROVTSOV A., TSITSUASHVILI S. V., PURVIS O. W., GHAZARYAN A. K., MOVSESYAN S. H., 2018: Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals and soil organisms: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 9: 76 – 84.

RAO C. P. G., SATYAVENI S., RAMESH A., SESHIAH K., MURTHY N. S. K., CHOUDARY V. N., 2006: Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *Journal of Environmental Management* 81: 265 – 272.

RENTKOVÁ K. Karlovarský kraj. Karlovarský kraj[online]. 24.1.2017 [2017-2-26].

Dostupné z <<http://www.kr-karlovarsky.cz/samosprava/Stranky/karlov-kraj.aspx>>.

RICHTER R. Živinný režim půd: Těžké kovy v půdě. Ústav agrochemie a výživy rostlin[online]. 28.1.2004 [2017-2-26].

Dostupné z:

<http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm>.

SANDSTEAD H. H., 2015: Handbook on the Toxicology of Metals: Chapter 61 – Zinc. Academic Press: 1369–1385.

SHARMA K. V., SOHN M., 2009: Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environment International 35: 743 – 759.

SHEIKHHOSSEINI A., SHIRVANI M., SHARIATMADARIH., 2013: Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. Geoderma 192: 249 – 253.

SINGH R., SINGH S., PARIHAR P., SINGH V. P., PRASAD S. M., 2015: Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety 112: 247 – 270.

SKERFVING S., BERGDAHL A. I., 2015: Handbook on the Toxicology of Metals: Chapter 43 – Lead. Academic Press: 911–967.

SOKOLOV. Základní údaje o městě. Město Sokolov[online]. 25.1.2016 [2017-2-26].

Dostupné z <<http://www.sokolov.cz/mesto/zakladni-udaje-o-meste-sokolov-61>>.

SUAS. Historie. Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.[online]. 2008 [2017-2-26].

Dostupné z <<https://www.suas.cz/index.php/spolecnost/historie>>.

SUAS. Napouštění Medardu bude pokračovat. Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s. [online]. 26.10.2012 [2018-1-7].

Dostupné z: <<https://www.suas.cz/index.php/aktuality/jezero-medard/92-napousteni-medardu-bude-pokracovat>>

SUDA A., MAKINO T., 2016: Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma* 270: 68 – 75.

SZÁKOVÁ J., KRÝCHOVÁ M., TLUSTOŠ P., 2016: The risk element contamination level in soil and vegetation at former deposit of galvanic sludges. *Journal of Soils and Sediments* 16: 924 – 938.

TAHERVAND S., JALALI M., 2017: Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH. *Journal of Geochemical Exploration* 181: 148 – 159.

TANG X., LI Q., WU M., LIN L., SCHOLZ M., 2016: Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China. *Journal of Environmental Management* 181: 646 – 662.

VELI S., ALYÜZ B., 2007: Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials* 149: 226 – 233.

VU P. H., SHAW S., BRINZA L., BENNING G. L., 2013: Partitioning of Pb(II) during goethite and hematite crystallization: Implications for Pb transport in natural systems. *Applied Geochemistry* 39: 119 – 128.

WANG K., XING B., 2002: Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere* 48: 665 – 670.

WANG Y., FENG X., VILLALOBOS M., TAN W., LIU F., 2012: Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology* 292 – 293: 25 – 34.

- WENZEL W. W., KIRCHBAUMER N., PROHASKA T., STINGEDER G., LOMBI E., ADRIANO C. D., 2001: Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436: 309 – 323.
- WISAWAPIPAT W., JANLAKSANA Y., CHRISTL I., 2017: Zinc solubility in tropical paddy soils: A multi-chemical extraction technique study. *Geoderma* 301: 1 – 10.
- YAN K., DONG Z., WIJAYAWARDENA A. A. M., LIU Y., NAIDU R., SEMPLE K., 2017: Measurement of soil lead bioavailability and influence of soil types and properties: A review. *Chemosphere* 184: 27 – 42.
- YUDOVICH E. Y., KETRIS P. M., 2005: Arsenic in coal: a review. *International Journal of Coal Geology* 61: 141 – 196.
- YU Y.-H., LIU C., ZHU J., LI F., DENG M.-D., WANG Q., LIU C., 2016: Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value. *Environmental Pollution* 209: 38 – 45.
- ZDARBUH. Historie hornictví na Sokolovsku, Chebsku a Karlovarsku (2). Zdař Bůh.cz[online]. 30.12.2013 [2017-2-26].
Dostupné z <<http://www.zdarbuh.cz/reviry/su/hdb/historie-hornictvi-na-sokolovsku-chebsku-a-karlovarsku-2/>>.
- ZENG F., ALI S., ZHANG H., OUYANG Y., QUI B., WU F., ZHANG G., 2011: The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution* 159: 84 – 91.
- ZHANG J., REN D., ZHU Y., CHOU L.-C., ZENG R., ZHENG B., 2004: Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression Area in southwestern Guizhou, China. *International Journal of Coal Geology* 57: 49 – 61.
- ZHANG Q. S., HOU G. W., 2008: Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 320: 92 – 97.

ZHANG Z., REN J., WANG M., SONG X., ZHANG C., CHEN J., LI F., GUO G., 2016: Competitive immobilization of Pb in an aqueous ternary-metals system by soluble phosphates with varying pH. *Chemosphere* 159: 58 – 65.

ZHOU H., MENG H., ZHAO L., SHEN Y., HOU Y., CHENG H., SONG L., 2018: Effect of biochar and humic acid on the Copper, Lead, and Cadmium passivation during composting. *Bioresource Technology*. In Press.

ZHU J., COZZOLINO V., FERNANDEZ M., SÁNCHEZ T. M. R., PIGNA M., HUANG Q., VIOLANTE A., 2011: Sorption of Cu on a Fe-deformed montmorillonite complex: Effect of pH, ionic strength, competitor heavy metal, and inorganic and organic ligands. *Applied Clay Science* 52: 339 – 344.