

Univerzita Hradec Králové
Přírodovědecká fakulta
Katedra biologie

Kontaminace půdy arsenem na Kutnohorsku
způsobená důlní těžbou stříbrných rud

Bakalářská práce

Autor: Anna Jeřábková

Studijní program: B0511A030001 Biologie a ekologie

Studijní obor: Biologie a ekologie

Vedoucí práce: RNDr. Alena Myslivcová Fučíková, Ph.D.

Hradec Králové

květen 2022



Zadání bakalářské práce

Autor: Anna Jeřábková

Studium: S19BI031BP

Studijní program: B0511A030001 Biologie a ekologie

Studijní obor: Biologie a ekologie

Název bakalářské práce: **Kontaminace půdy arsenem na Kutnohorsku způsobená důlní těžbou stříbrných rud**

Název bakalářské práce AJ: Contamination of soil with arsenic in the Kutná Hora region caused by silver ore mining

Cíl, metody, literatura, předpoklady:

Vlivem v minulosti rozsáhlé těžby stříbrných rud v okolí Kutné Hory docházelo opakovaně ke kontaminaci okolních půd těžkými kovy, a to zejména arsenem. Vzhledem k tomu, že arsen je zdraví škodlivý až karcinogenní, je důležité znát a průběžně monitorovat jeho současnou koncentraci v půdě a porovnávat ji s hodnotami, které stanovují různé normy. Práce popisuje Kutnohorský rudní revír z geologického hlediska, zabývá se historickou a současnou těžební aktivitou na Kutnohorsku, věnuje se vysvětlení negativního působení těžkých kovů na lidský organismus a životní prostředí, detailně popisuje hlavní kontaminant půdy arsen a charakterizuje mechanismy vazeb polutantů v půdách. Práce také zahrnuje přehled opatření, která podniká město a jiné organizace pro řešení této problematiky.

1. Kirsti Loukola-Ruskeeniemi, Ingo Müller, Susan Reichel, Celia Jones, Fabienne Battaglia-Brunet, Mark Elert, Marina Le Guédard, Tarja Hatakka, Jennifer Hellal, Isabel Jordan, Juha Kaija, Riitta L. Keiski, Jana Pinka, Timo Tarvainen, Auli Turkki, Esa Turpeinen, Hanna Valkama, Risk management for arsenic in agricultural soil-water systems: lessons learned from case studies in Europe, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 424, Part D, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127677>
1. KOPŘIVA, Antonín, Josef ZEMAN a Ondřej ŠRÁČEK. High arsenic concentrations in mining waters at Kaňk, Czech Republic. In London, UK, Bundschuh J., Bhattacharya P., Chandrasekharam D. (eds.): *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*, od s. 49-55, 7 s. Workshop BWO 06, 32th IGC, 2005.

Zadávací pracoviště: Katedra biologie,
Přírodovědecká fakulta

Vedoucí práce: RNDr. Alena Myslivcová Fučíková, Ph.D.

Oponent: prof. RNDr. Karel Šilhán, Ph.D.

Datum zadání závěrečné práce: 23.1.2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že jsem v seznamu použité literatury uvedla všechny prameny, ze kterých jsem vycházela.

V Hradci Králové dne

.....

Anna Jeřábková

Poděkování

Na tomto místě bych ráda bych poděkovala své vedoucí bakalářské práce RNDr. Aleně Myslivcové Fučíkové, Ph.D. za cenné rady, odborný dohled a vstřícnost, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala.

Anotace

JEŘÁBKOVÁ, A. *Kontaminace půdy arsenem na Kutnohorsku způsobená důlní těžbou stříbrných rud*. Hradec Králové, 2022. Bakalářská práce na Přírodovědecké fakultě Univerzity Hradec Králové. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Alena Myslivcová Fučíková, Ph.D. 58 s.

Vlivem v minulosti rozsáhlé těžby stříbrných rud v okolí Kutné Hory docházelo opakovaně ke kontaminaci okolních půd těžkými kovy, a to zejména arsenem. Vzhledem k tomu, že arsen je zdraví škodlivý až karcinogenní, je důležité znát a průběžně monitorovat jeho současnou koncentraci v půdě a porovnávat ji s hodnotami, které stanovují normy. Práce popisuje Kutnohorský rudní revír z geologického hlediska, zabývá se historickou a současnou těžební aktivitou na Kutnohorsku, věnuje se vysvětlení negativního působení těžkých kovů na lidský organismus a životní prostředí, detailně popisuje hlavní kontaminant půdy arsen a charakterizuje mechanismy vazeb polutantů v půdách. Práce také zahrnuje přehled opatření, která podniká město a jiné organizace pro řešení této problematiky.

Klíčová slova

arsen, těžké kovy, kontaminace půdy, těžba stříbra

Annotation

JEŘÁBKOVÁ, A. *Contamination of soil with arsenic in the Kutná Hora region caused by silver ore mining*. Hradec Králové, 2022. Bachelor Thesis at Faculty of Science University of Hradec Králové. Thesis Supervisor RNDr. Alena Myslivcová Fučíková, Ph.D. 58 p.

Due to extensive silver ore mining in the vicinity of Kutná Hora in the past, the surrounding soils were repeatedly contaminated with heavy metals, especially arsenic. Since arsenic is harmful to health and even carcinogenic, it is important to know and continuously monitor its current concentration in the soil and compare it with the values set by technical standards. The thesis describes the Kutná Hora ore district from the geological point of view, deals with the historical and current mining activity in the Kutná Hora region, explains the negative effects of heavy metals on the human organism and the environment, describes in detail the main soil contaminant (arsenic) and characterizes the mechanisms of pollutant binding in soils. The work also includes an overview of actions taken by the city and other organizations to address the issue.

Keywords

arsenic, heavy metals, soil contamination, silver mining

Seznam použitých zkratk

BAC – koeficient biologické absorpce (biological absorption coefficient)

WHO – Světová zdravotnická organizace (World Health Organization)

Obsah

ÚVOD	9
LITERÁRNÍ ČÁST	10
1 GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA.....	10
1.1 GEOLOGICKÁ A GEOMORFOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA KUTNOHORSKA.....	10
1.2 GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA KUTNOHORSKÉHO RUDNÍHO REVÍRU	11
1.3 POPIS RUDNÍCH PÁSEM	13
2 TĚŽBA A ÚPRAVA RUD.....	16
2.1 HISTORIE TĚŽBY V KUTNÉ HOŘE	16
2.2 POJMY SPOJENÉ S ÚPRAVOU STŘÍBRNÝCH RUD	17
2.3 PROCES ÚPRAVY STŘÍBRNÝCH RUD	18
2.4 ZÁKLADNÍ TYPY STŘÍBRNÝCH RUD	21
3 TĚŽKÉ KOVY.....	23
3.1 CHARAKTERISTIKA A DĚLENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ	23
3.2 ZDROJE TĚŽKÝCH KOVŮ	23
3.3 TOXICITA TĚŽKÝCH KOVŮ	26
3.4 ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ TĚŽKÝMI KOVY.....	28
3.5 VYBRANÉ TĚŽKÉ KOVY	29
4 ARSEN	32
4.1 CHARAKTERISTIKA ARSENU.....	32
4.2 ZDROJE ARSENU.....	32
4.3 TRANSPORT ARSENU.....	34
4.4 TOXICITA ARSENU	36
4.5 ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ARSENEM	37
4.6 MINERÁLY ARSENU.....	39
5 SANACE ARSENU Z PŮDY.....	42
5.1 CHEMICKÁ SANACE.....	42
5.2 FYZIKÁLNÍ SANACE	43
5.3 BIOLOGICKÁ REMEDIACE	44
6 DISKUSE.....	46
ZÁVĚR.....	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51
PŘÍLOHY.....	58

ÚVOD

Na území Kutné Hory docházelo v minulosti k rozsáhlé těžbě stříbrnosných rud a k jejich následné úpravě, při které docházelo ke kontaminaci životního prostředí nejen těžkými kovy. Při důlní těžbě v kutnohorském rudním revíru bylo na povrch vytěženo enormní množství sulfidických rud včetně arsen nosného arsenopyritu (FeAsS). Některé rudy byly využívány při úpravě rud pro získání stříbra, většina ale končila jako odpad na takzvaných haldách. Haldy jsou dodnes součástí krajiny a jsou jedním z hlavních zdrojů kontaminace půdy arsenem. Haldy byly v minulosti používány jako stavební nebo zpevňovací materiál, čímž došlo k rozšíření kontaminace na velké území. Na haldách dochází ke vzniku sekundárních minerálů arsenu, které jsou v půdě mnohdy více mobilní a vstupují dále do potravního řetězce. Arsen se dokáže v půdě vázat na mikroby i rostliny a negativně je ovlivňovat. Pozřením kontaminované potraviny nebo vdechnutím prachu se může arsen dostat i do lidského organismu a může způsobit vážné zdravotní potíže. Na Kutnohorsku, zejména v oblasti rozsáhlé těžby – Kaňk, jsou hodnoty arsenu v půdě výrazně vyšší, než je stanovený limit. Je proto třeba znát rizika, která arsen a obecně těžké kovy mohou způsobit, případně znát možnosti, jak lze tento problém řešit.

Bakalářská práce je rozdělená do 5 kapitol. Jsou v ní popsány geologické vlastnosti kutnohorského rudního revíru, krátce je popsána historie dolování a úprava rud po jejich vytěžení, obecně jsou také shrnuty vlastnosti a toxicita těžkých kovů. Práce také detailně rozebírá vlastnosti arsenu a možnosti jeho sanace. V diskusi jsou porovnány hodnoty kontaminované půdy Kutnohorska s danými limity a jinými kontaminovanými místy. Zároveň jsou uvedena opatření, která provedlo město Kutná Hora při řešení problému kontaminace půdy arsenem.

Tato bakalářská práce má následující cíle:

- upozornit na problematiku kontaminované půdy arsenem na Kutnohorsku
- porovnat hodnoty kontaminace s jinými kontaminovanými místy
- zjistit řešení, která se dají aplikovat
- popsat postoj města Kutná Hora k této problematice.

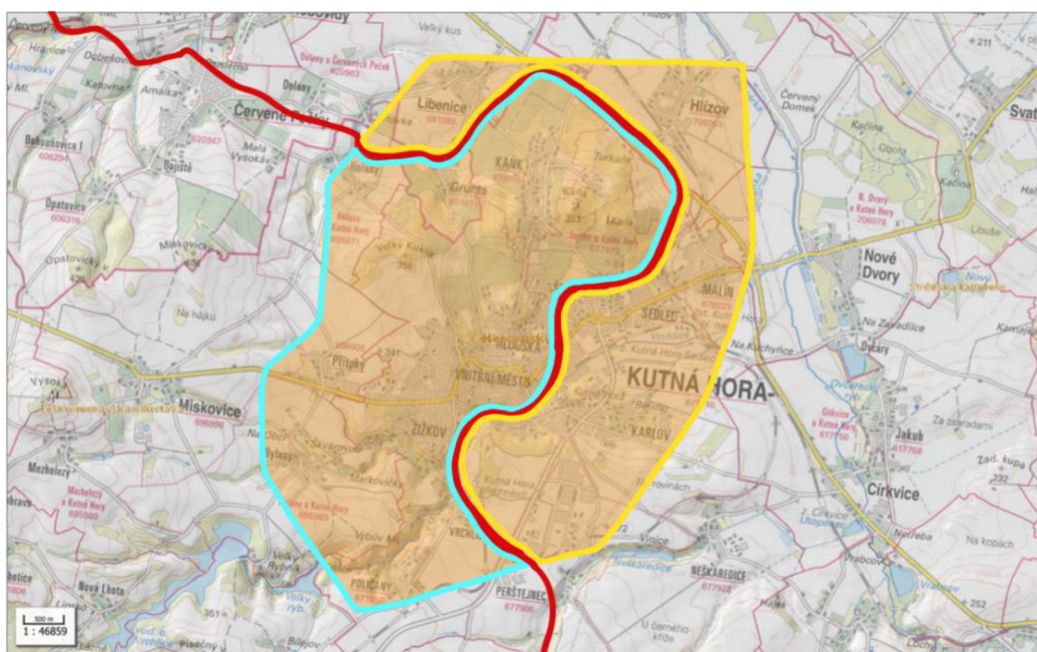
LITERÁRNÍ ČÁST

1 Geologická charakteristika

Tato kapitola popisuje geologickou charakteristiku Kutnohorska a kutnohorského rudního revíru. Popisuje horniny a minerály, které se hojně vyskytují v pásmech, kde probíhala v minulosti těžba stříbra. Zároveň jsou zde popsány nejvýznamnější rudní pásma a žíly.

1.1 Geologická a geomorfologická charakteristika Kutnohorska

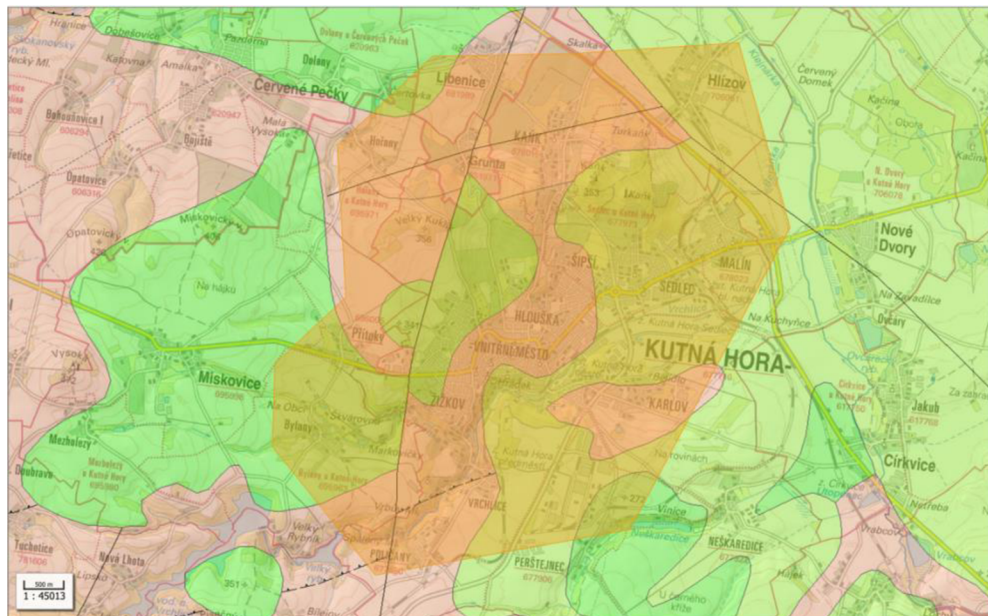
Území, kde se rozléhá kutnohorský rudní revír, patří do geomorfologického Hercynského systému a provincie České vysočiny. Část území zasahuje do subprovincie České tabule (žlutá část Obr. 1), většina je ale součástí Česko-moravské soustavy (modrá část Obr. 1) [1]. V soustavě České tabule došlo v minulosti k významnému zrudnění za vzniku stříbrnosných rudních pásem [2].



Obr. 1 – Geomorfologická mapa kutnohorského rudního revíru [1]

Kutnohorský rudní revír se nachází v regionu Českého masivu. Geologické stáří oranžově znázorněných částí na Obr. 2 spadá do období prekambria nebo paleozoika (není přesně rozlišené). V těchto oblastech se nachází hlavně ruly, konkrétně ruly s kyanitem a sillimanitem. Zeleně vyznačené části na Obr. 2 mají

geologické stáří ve svrchní křídě a jsou součástí mezozoika Českého masivu. K nalezení jsou zde převážně vápenité jílovce, slídlince, nebo méně jílovité vápence [1].



Obr. 2 – Geologická mapa kutnohorského rudního revíru [1]

Podloží Kutnohorska je zpravidla utvářeno tvrdými metamorfovanými horninami kutnohorského krystalinika. Tvoří jej ortoruly, pararuly, migmatity, svory, amfibolity a zčásti i hadce. Významným sedimentárním útvarem jsou organogenní vápence s velkým obsahem zkamenělin. Z kvartéru se na Kutnohorsku zachovaly spraše a sprašové hlíny a v údolních nivách mladé fluviální náplavy typu povodňových hlín [2].

1.2 Geologická charakteristika kutnohorského rudního revíru

1.2.1 Horniny

Kutnohorský rudní revír se rozkládá na území zhruba 3x9 km a je protažený v severojižním směru. Geologickou stavbu tvoří provrásněné krystalické břidlice kutnohorského krystalinika doplněné o sedimenty křídly, terciéru a kvartéru, které ale pro charakter ložiska nejsou významné. Kutnohorské krystalinikum tvoří dvě různé skupiny hornin – nadložní a podložní. První, nadložní skupina, se nazývá malínská skupina a její součástí jsou dvojslíde až biotické ruly, centrální migmatity

a spodní migmatitizované dvojslídé ortoruly. Podložní neboli pestrou (někdy zvanou jako šterbensko-čáslavskou) skupinu tvoří dvojslídne až biotické ruly, svorové ruly, svory s malými tělesy migmatitů a ortoruly [3].

1.2.2 Mineralogie

Rudy v kutnohorském rudním revíru mají kyzově polymetalický charakter. Stříbro se nachází v křemeno-karbonátových žilách se sulfidy železa, arsenu, zinku, olova, mědi, cínu a stříbra. Stříbro může být hlavní složkou samostatných minerálů nebo jako příměs běžnějších sulfidů, jako je například pyrit, pyrhotin, arsenopyrit, galenit, sfalerit nebo chalkopyrit. Nejvýznamnějšími stříbronosnými minerály byly v revíru freibergit, galenit a další ušlechtilé stříbrné rudy (pyrargyrit, miargyrit, proustit). Nalezeno zde bylo přes 50 druhů minerálů, z čehož 19 obsahuje přímo ve vzorci Ag. Díky tomu patří Kutná Hora mezi geologicky nejbohatší české lokality. Dalšími minerály stříbra, které byly nalezeny jsou akantit, elektrum (zlato s obsahem stříbra), gustavit nebo tetraedrit [4].

Z mineralogického hlediska je nejpodstatnější mineralizace související s polymetalickými žilami. Mezi velkou skupinu kutnohorských minerálů patří minerály druhotné. K jejich vzniku dochází většinou při oxidaci sulfidů na haldách a v důlních prostorách. Další skupiny minerálů jsou minerály kutnohorských struskových hald a minerály alpských žil [4].

1.2.2.1 Vybrané stříbronosné minerály

Akantit – Ag₂S

Akantit je součástí stříbronosných minerálů ve formě černých, kovově lesklých jehličkových krystalků. Vyskytuje se na Turkaňském, Skaleckém, Kuklickém, Grejfském, Roveňském a Oselském pásmu. Roste na křemenné nebo mangankarbonátové žilovině a často vytváří nepravidelné mikroskopické útvary, které se sdružují s ostatními stříbrnými minerály. Obsah stříbra v akantitu byl odhadnut na cca 84 % [5].

Elektrum – Au,Ag

Elektrum je v podstatě zlato obsahující příměs stříbra. V kutnohorském revíru se vyskytuje pouze mikroskopicky jako součást pyrargyritu, miargyritu, freibergitu nebo tetraedritu. Nalezen byl ve Staročeském a Rejském pásmu [5].

Tetraedrit – (Cu,Fe,Ag,Zn)₁₂Sb₄S₁₃

Tetraedrit byl jedním z nejvýznamnějších nositelů stříbra na Kutnohorsku, a to zejména v Turkaňském pásmu. Tetraedrity tvoří nepravidelné, ocelově šedé agregáty, slabé žilky nebo sítivo v žilovině. Mimo Turkaňské pásmo, byly tetraedrity nalezeny i v Rejském pásmu a v lomu Karlov [5].

Freibergit – (Ag,Cu,Fe)₁₂(Sb,As)₄S₁₃

Freibergit je minerál tvořící ocelově šedé, kovově lesklé tetraedry. Vyskytují se hlavně na Oselském a Rejském pásmu, ale hojně je k nalezení na téměř všech rudních pásmech. Nejvyšší zjištěná hodnota stříbra ve freibergitu byla určena na necelých 47 % [5].

1.3 Popis rudních pásem

Kutnohorské ložisko je typické svým kyzově-polymetalickým žilným zrudněním. Žilná pásma jsou tvořena rudními žilami a žilníky, které prostupují horniny kutnohorského krystalinika. Ke zrudnění docházelo v rudních sloupech zatlačováním přeměněných silikátů. Rudní žíly se dále seskupují do rudních pásem. V kutnohorském rudním revíru bylo nalezeno přibližně dvacet rudních pásem, ze kterých mělo pouze sedm větší těžební význam. Pásma jsou dělena do dvou základních skupin podle mineralogických a chemických složení, charakteru a řádu struktury na pásma severní a jižní. Některá pásma se kvůli svému přechodnému charakteru neřadí ani do jedné ze skupin [3].

1.3.1 Severní pásma

Severní pásma neboli kyzová pásma jsou mohutná s obsahem většího množství rud, které mají nižší podíl stříbra než pásma jižní, a nacházejí se v malínské skupině krystalinika. Mezi severní pásma se řadí pásmo Rejské, Turkaňské, Niefelské, Staročeské, Skalecké, Gruntecko-hloušecké a Kuklické (Obr. 3). Stříbronosnými

rudami jsou v těchto pásmech obecné sulfidy železa, zinku, arsenu, mědi a olova [3]. Obsah stříbra v rudách se v severních pásmech pohyboval cca v rozmezí 100–300 g/t [6]. Obsah některých dalších rudních prvků popisuje tabulka 1.

Tab. 1 – Průměrný obsah některých rudních prvků v žilách Severního pásma kutnohorského revíru [3]

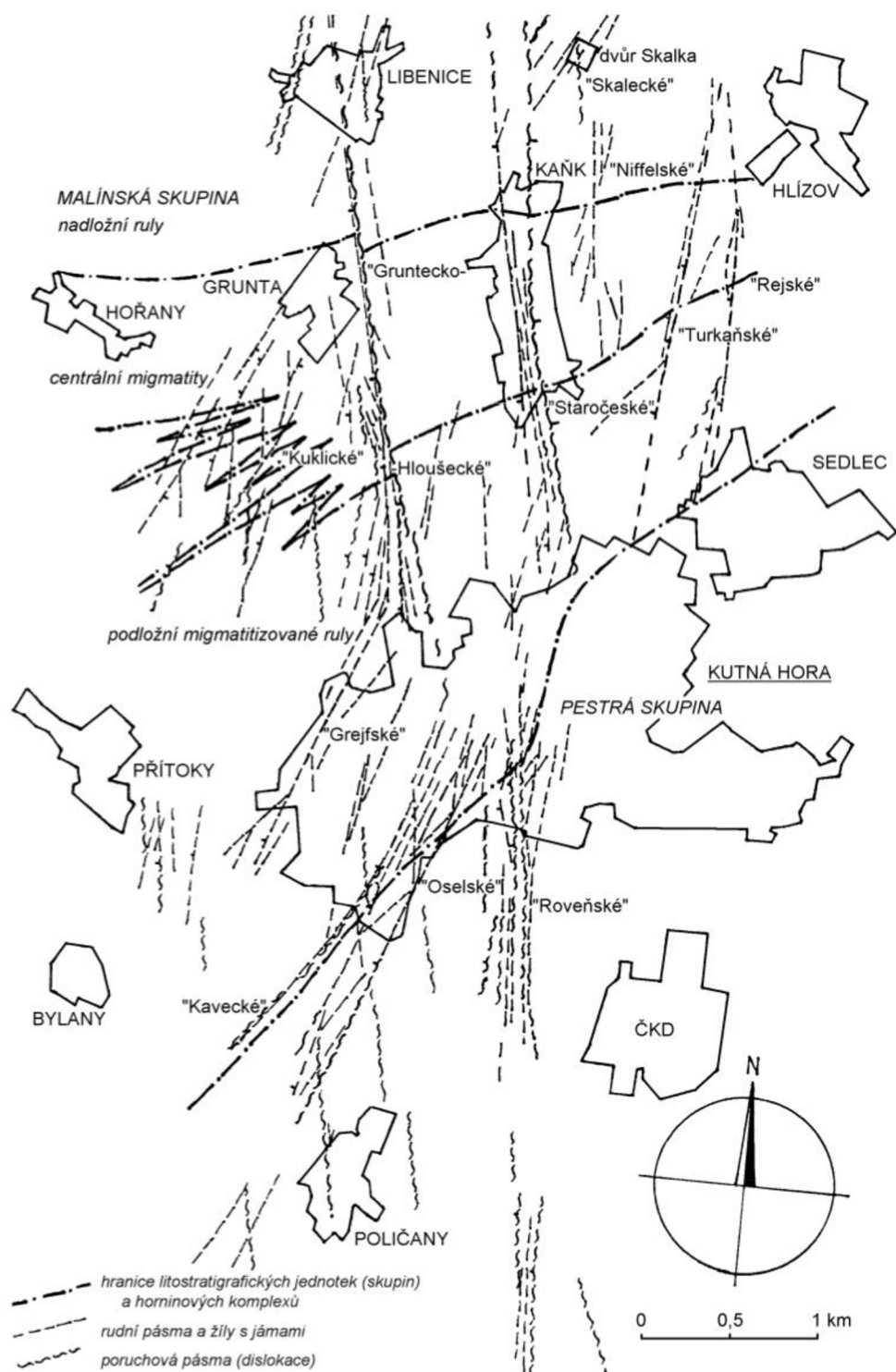
	Ag [ppm]	As [%]	Cu [%]	Pb [ppm]	S [%]	Sn [ppm]	Zn [%]
Staročeské p., Hlavní ž.	250	3	0,4	100	15	2000	3
Staročeské p., Benátská ž.	300	6	0,5	500	15	2500	3
Turkaňská ž.	100	0,5	0,1	1500	12	500	3
Rejská ž.	300	0,5	0,02	4000	8	100	2,4

1.3.2 Jižní pásma

Jižní pásma neboli stříbrná pásma jsou typická svým bohatým zrudněním se samostatnými minerály stříbra, kterých je ale na rozdíl od kyzovských pásem menší množství. Jsou součástí pestré skupiny krystalinika a nacházejí se ve střední a jižní části revíru. Do stříbrných pásem se řadí Roveňské a Oselské pásmo (Obr. 3). Hlavními nositeli stříbra jsou ušlechtilé rudy stříbra, galenit a stříbronosný tetraedrit-freibergit [3].

1.3.3 Pásma přechodného charakteru

Pásma, která nespádají ani do jedné z výše zmíněných pásem, se řadí do pásem přechodných. Tato pásma se nacházejí ve střední části a na okrajích severní části revíru. Mezi pásma přechodného charakteru patří Grejfské, Skalecké a Kuklické pásmo (Obr. 3). Mocnost ve zdejších žilách dosahovala až jednoho metru, převážně ale jen půl metru [4].



Obr. 3 – Kutnohorský rudní revír [3]

2 Těžba a úprava rud

Tato kapitola se věnuje procesu těžby stříbra, které na Kutnohorsku hojně probíhalo ve 14.–16. století. Zároveň popisuje základní typy stříbrnosných rud a jejich úpravu. Jedna z podkapitol objasňuje pojmy nutně spojené s těžbou pro pochopení problematiky úpravy stříbrnosných rud.

2.1 Historie těžby v Kutné Hoře

O počátcích těžby na Kutnohorsku jsou vedeny spory. Nejčastěji je uváděno, že zde bylo stříbro objeveno ve 2. polovině 13. století, kdy také zároveň došlo k jeho nejrozsáhlejší těžbě. Kutná Hora byla v této době jedním z největších hornických středisek Evropy a podílela se na cca třetině veškerého vytěženého stříbra v Evropě. I díky tomu zde došlo k měnové reformě a k přechodu z denárů na pražské groše. Groše se staly obecně přijímanou měnou v Evropě a jejich ražba probíhala v kutnohorské mincovně. V roce 1300 byl vydán horní zákoník *Ius regale montanorum*, který upravoval podmínky těžby, stanovil podíl z těžby pro krále a zavedl v platnost výše zmíněný pražský groš. Na konci 14. století dosahoval výtěžek stříbra až 7 tun ročně. Doprovázejícím produktem těžby stříbra byla měď, které se v této době ročně vytěžilo až 100 tun. Těžba se začala snižovat na přelomu 14. a 15. století v důsledku neustálého prohlubování šachet a zvyšujících se nákladů na těžbu. Současně byly důsledkem úpadku husitské války a k obnově dolování tak došlo až ve druhé polovině 15. století. Těžba se přesunula ze zpočátku těžených stříbrných pásem na pásma kyzová. Některá stříbrná pásma ale zůstávala i nadále těžena, díky čemuž došlo k druhému vrcholu těžby na Kutnohorsku. K tomu došlo na začátku 16. století a největší význam mělo dolování na Hlavní žíle Staročeského pásma. Ročně byly získávány až 4 tuny stříbra a 60 tun mědi. Ve druhé polovině 16. století hrozil další úpadek těžby, protože došlo k vytěžení svrchních částí žilných pásem a zvýšení nákladů. Nicméně díky objevení bohatého rudního sloupu na Benátské žíle úpadek nenastal. Pozůstatkem po této těžbě jsou dodnes zachovalé odvaly dlouhé cca 1,3 km. Na přelomu 16. a 17. století došlo k poklesu ceny stříbra a Kutná Hora ztratila podporu královské poklady. Ferdinand II. dal v roce 1625 pokyn k definitivnímu opuštění dolů. Na počátku 18. století byla snaha o obnovení těžby, která se ale nesesetkala s úspěchem. V polovině 20. století byly doly obnoveny

na těžbu zinku, mědi, olova a antimonu. Obsah kovů v rudnině se postupně snižoval, a tak byla těžba v kutnohorském rudním revíru definitivně ukončena v roce 1992 [3].

2.2 Pojmy spojené s úpravou stříbrných rud

K popisu procesu úpravy stříbrných rud je nutné znát některé základní pojmy. Tato podkapitola popisuje pojmy kamínek, struska, míšeň, rudní olovo a černá měď.

Kamínek

Kamínek je hutní meziprodukt tvořený ztuhlou taveninou sulfidů daných kovů s občasným obsahem vyredukovaného kovu. Kamínek vyskytující se na území kutnohorského rudního revíru byl pravděpodobně měděný kamínek obsahující železo, olovo a příměsi stříbra [7].

Struska

Struska je tavenina, která má v procesu hutnění nejmenší hustotu a v peci tak vyplave napovrch. Strusky na Kutnohorsku byly tvořeny převážně Fe-silikáty, ale i silikáty Ca, Pb a Zn. Vznikala v průběhu celého procesu zpracování rud, ale nejvíce strusky vzniklo v první fázi – vytavování kamínku. Strusky tvořily hutní odpad a končily na struskových haldách [3].

Míšeň

Míšeň je vedlejším produktem úpravy rud barevných kovů, která obsahuje poměrně velké množství arsenu. Je tvořena arsenidy různých kovů, převážně železa, olova, mědi, niklu, kobaltu nebo antimonu [7].

Rudní olovo

Rudní olovo je slitina olova s dalšími kovy obsaženými v malém množství. Většinou se tavilo v procesu úpravy rud několikrát za sebou, dokud v něm nebyla dostatečná koncentrace stříbra. Rudní olovo bylo děleno na těžkotavitelné a lehkotavitelné [7].

Černá měď

Po rudním olovu je černá měď hlavním produktem prvotního hutnění stříbrných rud. Jedná se o slitinu, kterou tvoří měď, olovo, stříbro a další různé kovy v různém poměru. Stříbra bylo ve slitině vždy nejméně. Je uváděno, že mědi bylo v černé mědi obsaženo lehce přes 50 % [7].

2.3 Proces úpravy stříbrných rud

Tato kapitola zjednodušeně popisuje postup získávání stříbra. Zaměřuje se na zpracování komplexních sulfidických rud, které byly takto zpracovávány převážně na Kutnohorsku.

Proces hutnění komplexních sulfidických rud lze obecně rozdělit na čtyři základní fáze:

- třídění rudy a další úpravy na vstupní sulfidický koncentrát
- oxidace sulfidů pražením
- redukce na kovové stříbro (na slitinu s dalšími kovy)
- oddělení a přečišťování (rafinace) stříbra [7]

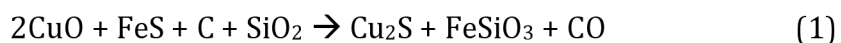
2.3.1 Třídění rudy a další úpravy na vstupní sulfidický koncentrát

Prvním krokem zpracování rud jsou její primární úpravy. Nejprve došlo k třídění, drcení a plavení rud. Následovně se upravily chudé rudy vytavováním kamínku, kdy došlo k chemickým změnám vstupní suroviny [7].

Vytavování kamínku

Cílem při vytavování kamínku byla redukce železa z kamínku, zvýšení podílu mědi a zároveň snížení hmotnosti a odstranění nepotřebných příměsí. K dosažení správného podílu mědi sloužilo pražení. Pro vytavování kamínku bylo zapotřebí přítomnosti SiO_2 , protože při přítomnosti SiO_2 se Fe vázalo do Fe-silikátové strusky, tím pádem se zvyšoval podíl Cu v kamínku (v podobě Cu_2S). Vytavování kamínku neboli tavení sulfidické rudy probíhalo za přítomnosti pyritu, případně kaňkovských kyzů a struskotvorných přísad [8]. Kamínek byl v pecích přeměněn na taveninu tvořící dvě nemísitelné vrstvy – spodní vrstvu kamínku a svrchní vrstvu

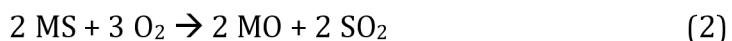
Fe-silikátové strusky, která byla odpouštěna. Jednu z možností vzniku Fe-silikátové strusky popisuje následující rovnice [7]:



Při tavení měl kamínek důležitou funkci při navazování stříbra. Kamínek z taveniny extrahoval skoro všechny Ag_2S , který se v něm následně zakoncentroval. Tavení kamínku mohlo probíhat i několikrát, dokud nebyl kamínek dostatečně nasycen stříbrem [7].

2.3.2 Oxidace sulfidů pražením

Pražení je proces přeměny sulfidů na oxidy. Kamínek obohacený o stříbro byl v této fázi nadrcen najemno a pražen v pecích v proudu vzduchu, nebo na zapálených hromadách ve volném prostranství. Proces pražení byl opakován, dokud byla cítit síra. Při oxidaci sulfidů na oxidy unikala síra do ovzduší v podobě SO_2 . Při pražení unikal do ovzduší i arsen a antimon, a to ve formě As_2O_3 a Sb_2O_3 . Následující rovnice znázorňuje průběh přeměny sulfidů na oxidy ($\text{M} = \text{kov}$) [7]:



2.3.3 Redukce na kovové stříbro (na slitinu s dalšími kovy)

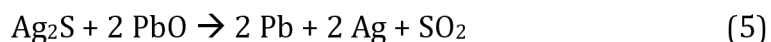
Dalším krokem bylo vyredukování kovů z rud, k čemuž se používal postup „pražně-redukční“ a „pražně-reakční“. Při pražně-redukčním procesu byl redukčním činidlem uhlík nebo olovo, při pražně-reakčním byly redukčním činidlem sulfidy. Následující reakce popisují proces pražně-redukční ($\text{M} = \text{kov}$) [7]:



Nejprve došlo k redukčnímu tavení v šachtové peci, která byla předem přehřáta. Před pecí byl položen kelímek, ve kterém se nacházelo roztavené olovo. Do pece byla vložena vsázka složená z uhlí, pražené rudy nebo kamínku (oxidy), nepražené rudy (sulfidy), PbO a křemene. PbO zde působilo jako oxidační činidlo sulfidů za

současného vzniku olova důležitého pro navázání stříbra. Křemen se přidával díky své schopnosti vázat Fe do strusek. Směs se ponechala v peci, dokud nedošlo k jejímu roztavení. Následně byla u dna pece otevřená výpust a obsah pece vytekl do kelímku v předpecí. Došlo k rozvrstvení do nemísitelných vrstev, které zatuhly. Ve spodní vrstvě bylo rudní olovo neboli vytavený kov, na něm vrstva míšně, následovala vrstva kamínku a na vrchu se nacházela Fe-silikátová struska. Stříbro se tímto procesem dostalo z kamínku do rudního olova. Do ovzduší při redukčním tavení unikaly sloučeniny As, Sb, Pb a Zn v podobě plynů. Produkty této části procesu byly kamínek, který stále obsahoval část stříbra (ve formě Ag_2S) a rudní olovo nasycené stříbrem a jinými barevnými kovy [7]. Kořan navíc uvádí jako cílový produkt i černou měď [8].

Další metodou pro vyredukování kovů z rud bylo zolovňování, na které bylo zapotřebí bohatých stříbrných rud. Principově šlo o oxidaci sulfidů stříbra pomocí PbO . Stříbrem bohaté rudy byly přidávány do roztaveného olova, kde se z části stávala struska, síra se uvolňovala v podobě plynu SO_2 a obsažené stříbro se rozpustilo v olovu. Redukčním činidlem v této reakci byl sulfidový anion S^{2-} . Proces zolovňování popisuje reakce [7, 8]:



2.3.4 Oddělení a přečišťování (rafinace) stříbra

Posledním krokem k finálnímu získání stříbra bylo oddělení stříbra ze slitiny kovů (rudní olovo/černá měď). V případě, že slitina byla složena převážně z olova, docházelo následně k tzv. kupelaci. Pokud slitina obsahovala vysoký obsah mědi, došlo k ságrování následované kupelací. Získané stříbro bylo ještě na závěr rafinováno přepalováním.

Cílem procesu ságrování bylo oddělit stříbro ze slitiny černé mědi s olovem, jinými slovy šlo o oddělení stříbra z mědi pomocí olova. Slitina černé mědi s olovem byla nejprve připravena v poměru cca 1:3 (měď:olovo). Poměry se lišily v závislosti na různých druzích černých mědí – některé nebyly k ságrování příliš vhodné. Takto roztavená směs se zchladila, a protože je olovo v pevném stavu nerozpustné v mědi,

došlo k vytvoření dvou oddělených fází. Téměř veškeré stříbro se po zchlazení nacházelo v olovu. Z této slitiny byly vyváleny „bochníky“, které se následně umístily do ságrovací pece, kde došlo k jejich zahřívání. Byly zahřívány na takovou teplotu, aby došlo ke zkapalnění olova a následnému oddělení od mědi v pevném skupenství. Získané nasycené olovo stříbrem prošlo následně procesem kupelace [7].

Kupelace je finálním krokem k získání čirého stříbra. Slitina olova a stříbra se opět roztavila a do pece byl vměšován vzduch, čímž došlo k oxidaci olova na oxid olovnatý. Ten se tvořil na povrchu lázně a mohl tak být postupně odpouštěn. Stříbro se v peci mezitím zkoncentrovalo a vznikl tak téměř finální produkt – slitina, která obsahovala až 90 % stříbra. Nečistoty, které se ve stříbře nacházely byly odstraněny tzv. přepalováním (rafinací) neboli další preciznější kupelací [7].

2.4 Základní typy stříbronosných rud

Sulfidické rudy obsahující stříbro popsal a rozdělil Vaněk [7] do tří následujících skupin:

2.4.1 Komplexní sulfidické rudy

Jedná se o směsi obecných sulfidů, mezi které se řadí například galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, arsenopyrit nebo pyrhotin. Přičemž nejčastěji se stříbro váže v galenitu, sfaleritu nebo chalkopyritu. Množství stříbra v komplexních sulfidických rudách není příliš velké a jejich zpracování pro jeho získání je složitější, protože hutnické zpracování těchto rud obnáší více kroků. Pro získání stříbra z těchto rud je potřeba několikrát tavit na kamínek, odstranit železo do strusek, vypražit kamínek, vzniklý koncentrát zolovnit a mnoho dalších procesů. I přes tyto zatěžkávací okolnosti byly sulfidické rudy využívány pro těžbu stříbra, a to zejména v Kutné Hoře, kde byly rozděleny na rudy a kyzy. Rudy byly na stříbro bohatší a nejspíše se do této skupiny řadil galenit a sfalerit. Naopak kyzy obsahovaly stříbra méně a horníci a hutníci sem řadili pyrit, arsenopyrit a pyrhotin [7].

2.4.2 Galenitové rudy

Obsah stříbra je v těchto rudách je vyšší než v sulfidických a dosahuje řádově desetin procent. Stříbro se vyskytuje jako mikroskopická inkluze v minerálech, nebo

je zabudované přímo ve struktuře např. stříbrnosného galenitu, který byl těžen v Příbrami [7].

2.4.3 Ušlechtilé rudy stříbra

Mezi ušlechtilé rudy stříbra patří ryzí stříbro, argentit nebo stefanit. Jejich výskyt v makroskopické podobě je připisován zejména městu Jáchymov, kde také probíhala hojná těžba stříbra. Zpracování ušlechtilých rud zahrnovalo ze všech typů nejméně kroků. Rudy stačilo zolovňovat a poté shánět [7].

3 Těžké kovy

3.1 Charakteristika a dělení těžkých kovů

Těžké kovy lze charakterizovat jako prvky, které v roztocích vytváří kladné ionty a jejich hustota je pětikrát vyšší než hustota vody. Jsou významnými znečišťujícími látkami životního prostředí. Toxicita těžkých kovů je často řešeným problémem z ekologických, evolučních, výživových a environmentálních důvodů. Mezi těžké kovy spadá každý kovový prvek s relativně vysokou hustotou a toxicitou i při nízkých koncentracích [9]. V životním prostředí jsou těžké kovy hojně rozšířeny. K nalezení jsou v půdách, rostlinách, živočiších a v jejich tkáních. V malých koncentracích se dostávají do lidského organismu skrze potravu nebo vodu. Při vyšších koncentracích mohou u člověka způsobit dlouhodobé poškození, porušovat buněčné funkce a může dojít až k smrti. Pro živočichy a rostliny jsou v malé míře nepostradatelné, protože naplňují nutriční požadavky a plní fyziologické funkce. Některé těžké kovy fungují jako kofaktory a aktivátory v enzymových reakcích nebo mají katalytickou vlastnost. Důsledkem zvětrávání jejich minerálů jsou těžké kovy přítomny i ve všech nekontaminovaných půdách [10, 11].

Dají se rozdělit do tří kategorií:

- vzácné kovy, kam patří Pd, Pt, Ag, Ru...
- toxické kovy, kam patří Hg, Cr, Pb, Zn, Cu...
- radionuklidy, kam patří U, Th, Ra, Am... [12]

Těžké kovy a metaloidy se dále dají rozdělit podle jejich výskytu v přírodě na litofily, neboli horninotvorné kovy a chalkofily, neboli rudnomilné kovy. Mezi kovy řadící se do těchto skupin patří kadmium, rtuť, měď, arsen, olovo, chrom, nikl a zinek [12].

3.2 Zdroje těžkých kovů

Těžké kovy pochází v životním prostředí z mnoha různých zdrojů. Jsou jimi přírodní, zemědělské nebo průmyslové zdroje, domácí odpadní vody nebo atmosférické zdroje. Znečištění tedy může pocházet z přírodních i antropogenních zdrojů. Těžké kovy mají původ v zemské kůře, proto je přírodním zdrojem znečištění zvětrávání minerálů, eroze nebo vulkanická činnost. Naopak mezi

antropogenní zdroje patří těžba, hutnictví, galvanizace, používání pesticidů nebo vypouštění fosforečných hnojiv [13]. Nejvíce jsou těžké kovy zastoupeny v půdě a ve vodních ekosystémech, ale částečně i v atmosféře ve formě par [9].

3.2.1 Přírodní zdroje

Těžké kovy se ve velké míře nacházejí v horninách, které jsou v důsledku urbanizace a industrializace v biosféře obsaženy ve větší míře. Největším přírodním zdrojem těžkých kovů je matečný materiál nebo výchozy hornin, přičemž jejich složení a koncentrace je dána typem horniny a podmínkami prostředí ovlivněné procesem zvětrávání. Ke snadnému zvětrávání dochází u mnohých vyvěřelých hornin, kterými se do půd dostávají kovy jako je Mn, Co, Ni, Cu a Zn. Menším zdrojem jsou sedimentární horniny, protože sedimentární horniny se těžko zvětrávají. I přesto v nich jsou zastoupeny těžké kovy, které se mohou uvolňovat do prostředí. Největší koncentrace těchto kovů (Cu, Cd, Sn, Hg, Pb...) mají břidlice, poté vápenec a o něco méně pískovec [9].

Do životního prostředí se těžké kovy dostávají i sopečnou činností. Sopky emitují velké množství Al, Zn, Mn, Pb, Ni, Cu a Hg a také toxické a škodlivé plyny [14]. Těžké kovy se mohou do prostředí dostat roznášením prachových částic větrem, sopečnými erupcemi nebo lesními požáry [15]. Těžké kovy do půdy a ovzduší současně emituje přirozená vegetace nebo jsou nacházeny na vnitrozemských pobřežích v důsledku mořských aerosolů [9].

Množství jednotlivých těžkých kovů vyprodukovaných přírodními zdroji je shrnuto v tabulce 2.

Tab. 2 – Průměrné světové znečištění těžkými kovy z přírodních zdrojů za rok [9]

Zdroj znečištění	Roční emise [kg · 10 ⁶]								
	Cd	Co	Cu	Cr	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Větrem roznášený prach	0,25	4	12	5	0,03	425	20	10	25
Vulkanogenní částice	0,5	1,4	4	3,9	0,03	82	3,8	6,4	10
Lesní požáry	0,01	-	0,3	-	0,1	-	0,6	0,5	0,5
Vegetace	0,2	-	2,5	-	-	5	1,6	1,6	10
Mořské aerosoly	0,002	-	0,1	-	0,003	4	0,04	0,1	0,02

3.2.2 Zemědělské zdroje

Nejvýznamnějšími zdroji těžkých kovů v zemědělských půdách jsou organická a anorganická hnojiva, vápnění, čistírenské kaly, závlahové vody a pesticidy. Zdrojem Cd, Cr, Ni, Pb a Zn mohou být obzvláště fungicidy, anorganická a fosforečná hnojiva. Největší problém způsobuje přítomnost kadmia v rostlinách, které se kumulují ve vysokých koncentracích v listech, které mohou být pozřeny zvířem nebo člověkem. Koncentrace těžkých kovů v zemědělských půdách není ohrožující, nicméně při opakovaném a dlouhodobém používání hnojiv obsahujících těžké kovy, může docházet k vysokému hromadění těžkých kovů v půdách a rostlinách [16].

3.2.3 Průmyslové zdroje

Mezi průmyslové zdroje těžkých kovů se řadí těžba, rafinace – odvaly nebo hlušiny, přeprava rud, úprava rud a kovů a recyklace kovů. Při těžbě vznikají různé emise těžkých kovů lišící se u různých typů těžby. Uhlé doly jsou například zdrojem As, Cd a Fe, při těžbě zlata dochází ke kontaminaci životního prostředí Hg. Zpracování kovů za vysokých teplot vede k uvolňování kovů ve formě částic a par. Páry As, Cd, Cu, Pb, Sn a Zn se v atmosféře spojují s vodou a vytvářejí aerosoly, které mohou být rozneseny větrem nebo vysráženy při dešti a způsobit tak kontaminaci půdy nebo vody. Ke kontaminaci půdy a vod může docházet i splachem z eroze důlních odpadů, prachem, který vzniká při přepravě rud nebo vyluhováním těžkých kovů [9].

3.3 Toxicita těžkých kovů

Těžké kovy jsou při větších koncentracích toxické pro člověka, živočichy, ale i rostliny. Důvodem, proč jsou tolik nebezpečné, je jejich vlastnost hromadit se v živých tkáních bez možnosti je metabolicky odbourat. Tento jev může způsobit organismu vážné ohrožení na zdraví nebo dokonce smrt. Uvolňování těžkých kovů do půd a vod se stává globálním zdravotním problémem. Kovy nejsou biologicky rozložitelné a nedají se odbourat, tudíž na životní prostředí působí dlouhodobě [11].

Veličina, která určuje metabolické chování a toxicitu kovů je biologický poločas, což je „*doba, za kterou tělo vyloučí polovinu nakumulované toxické látky*“ [17]. Negativní působení je popsáno množstvím proniklého kovu do buněk [17]. Metaloidy snadno tvoří kovalentní vazby, díky čemuž se mohou vázat s organickými skupinami v těle [18]. Těžké kovy (resp. jejich kationty) napadají například thiolové (-SH) skupiny v enzymech, aminoskupiny (-NH₂) nebo karboxylové skupiny (-COOH) a vytvářejí mnohdy vysoce toxické látky. Toxicita je různá u organických a anorganických sloučenin kovů, přičemž organické sloučeniny jsou toxičtější [17].

3.3.1 Účinky na lidský organismus

Do lidského organismu se mohou těžké kovy dostat čtyřmi různými způsoby – požitím kontaminovaných potravin, vdechnutím z atmosféry, pitím kontaminované vody a kontaktem s kůží [18]. Toxické účinky těžkých kovů na lidský organismus se liší v závislosti na určitých faktorech jako je například rychlost vstupu kovu, tkáňová distribuce, dosažená koncentrace a rychlost vylučování kovu. Toxicita těžkých kovů spočívá v jejich schopnosti vázat se na organické skupiny, čímž ovlivňují aktivitu enzymů, syntézu proteinů, mění funkci nukleových kyselin a propustnost buněčných membrán [19]. Akutní intoxikace těžkými kovy narušuje centrální nervovou funkci, poškozuje kardiovaskulární a gastrointestinální systém, plíce, ledviny, játra, endokrinní žlázy a kosti [20]. Souhrn některých těžkých kovů, jejich negativních účinků na lidský organismus a jednorázovou přípustnou dávku daného kovu popisuje tabulka 3.

Tab. 3 – Vybrané těžké kovy, jejich zdroj, účinky na lidské zdraví a přípustná dávka [21]

Polutant	Zdroj znečištění	Účinky na lidské zdraví	Přípustná dávka [mg/l]
Arsen	Pesticidy, fungicidy, tavírní kovů	Bronchitida, dermatitida, otrava	0,02
Kadmium	Svařování, galvanické pokovování, hnojení pesticidy, baterie	Renální dysfunkce, plicní onemocnění, rakovina plic, bronchitida	0,06
Olovo	Barvy, pesticidy, automobilové emise, těžba a spalování uhlí	Mentální retardace u dětí, poškození nervového systému, jater, ledvin, gastrointestinálního traktu	0,1
Mangan	Svařování, přídavek paliv	Poškození centrálního nervového systému	0,26
Rtuť	Pesticidy, baterie, papírenský průmysl	Třes, psychické změny, poškození nervového systému, spontánní potrat	0,1
Zinek	Rafinérie pokovování, výroba mosazi	Žíravý účinek na pokožku	15
Chrom	Doly, minerály	Poškození nervového systému, únava, podrážděnost	0,05
Měď	Těžba, výroba pesticidů, průmysl	Poškození jater a ledvin, podráždění žaludku a střev, anémie	0,1

3.3.2 Účinky na rostliny

Vzhledem k důležitosti některých těžkých kovů pro rostliny se toxicita liší v závislosti na druhu rostliny, daném kovu, chemické formě, koncentraci kovu, složení půdy a pH prostředí [9]. Při vysokých koncentracích se u rostlin projevují závažné příznaky toxicity. Dochází k oxidačnímu stresu, které vede k poškození

buněk a narušení iontové homeostázy [22]. Vlivem těžkých kovů dochází k narušení fyziologických procesů jako je výměna plynů, fixace CO₂, dýchání nebo vstřebávání živin [9]. Rostliny vyvinuly proti expozici těžkých kovů různé mechanismy, které jsou založeny převážně na chelataci a subcelulární kompartmentalizaci [23]. Množství přijatého kovu z prostředí lze za daných podmínek zjistit z koeficientu biologické absorpce (BAC), který je popsán podílem koncentrace kovu v rostlině [Mp] a koncentrací kovu v půdě [Ms] [24]:

$$BAC = [Mp]/[Ms] \quad (6)$$

3.4 Znečištění životního prostředí těžkými kovy

Jak již bylo výše zmíněno, těžké kovy se do životního prostředí dostávají z přírodních i antropogenních zdrojů. Hlavní příčinou znečištění jsou ale antropogenní zdroje, a to převážně důlní činnost. Těžké kovy se uvolňují jak v organické, tak anorganické formě, a to hlavně při těžbě a zpracování rud. Kontaminace kovy z důlní činnosti je dlouhodobá a trvá i několik stovek let po ukončení těžby [9, 16]. V oblastech těžby se většinou vyskytuje výrazná kontaminace vodních ploch, ve kterých se těžké kovy vyskytují jako součást suspendovaných sedimentů nebo jsou ve vodě rozpuštěné. Rozpuštěné těžké kovy jsou problémové, protože poměrně snadno prosakují do spodních vod a kontaminují tak podzemní zdroje vody. Studny v blízkosti těžebních lokalit velmi často překračují stanovené limity pro obsah těžkých kovů ve vodě [25].

3.4.1 Znečištění půdy

Půda může být těžkými kovy znečištěna záměrně nebo nezáměrně. Mezi záměrné znečištění se řadí zavlažování odpadními vodami, používání pesticidů, hnojiv, olovnatých barev, vznik rudného odpadu (důlní hlušiny), zbytky po spalování uhlí, kaly z čistíren odpadních vod nebo skládky odpadů. K neúmyslnému znečištění může dojít při zaplavení mořem nebo řekami, které na pevninu přináší splašky a kontaminovanou vodu, nebo při nehodě vozidel, které převážejí toxické chemikálie [26]. Kontaminace půd těžkými kovy je velkým problémem kvůli jejich setrvávání v potravních řetězcích [27]. Mezní koncentrace vybraných těžkých kovů v půdě popisuje tabulka 4:

Tab. 4 – Mezní koncentrace vybraných těžkých kovů v běžných půdách, písčích, hlinitých písčích a štěrkopísčích [17]

Těžký kov	Mezní koncentrace [mg/kg sušiny]	
	Běžné půdy	Písky, hlinité písky a štěrkopísky
Olovo	60	55
Arsen	20	15
Měď	60	45
Zinek	120	105
Kadmium	0,5	0,4
Rtuť	0,3	0,3
Chrom	90	55
Nikl	50	45

3.4.2 Znečištění vody

Ke kontaminaci vod těžkými kovy dochází v důsledku urbanizace a industrializace. Kovy se kumulují v sedimentech vodních ploch a jsou dále transportovány splachy z vesnic a průmyslových podniků. V neupravených odpadních vodách se těžké kovy nacházejí v poměrně vysokých koncentracích. Při čištění odpadních vod nedochází k rozkladu těžkých kovů, proto musí být eliminovány z vody pomocí různých technologií [26]. Ačkoliv se kovy mnohdy ve vodním prostředí vyskytují pouze ve stopovém množství, jsou i přesto velmi toxické a způsobují lidem vážné zdravotní problémy. Je to proto, že koncentrace těžkých kovů, tedy míra toxicity, se v potravním řetězci zvyšuje a vzhledem k tomu, že člověk je na konci potravního řetězce, tak je náchylnější k vážným zdravotním problémům [28].

3.5 Vybrané těžké kovy

Tato část se zaměřuje na základní charakteristiku vybraných těžkých kovů. Popisuje olovo, které je také kontaminantem půd na Kutnohorsku a rtuť, která je nejnebezpečnějším těžkým kovem.

3.5.1 Olovo

Nejběžnějším těžkým kovem je olovo, jehož nejrozšířenější izotop je ^{208}Pb . Olovo je měkký kov, který má poměrně nízký bod tání, a to $327\text{ }^\circ\text{C}$. Olovo odolává korozi a používá se při výrobě elektrických akumulátorů a baterií, v benzínu jakožto alkylová přísada nebo ve střelivu. Ročně se vytěží přibližně 2 miliony tun olova, z čehož se cca 20 % ztratí při jeho úpravě a výrobě [11].

Do těla může být olovo vstřebáváno požitím, vdechováním, kožním kontaktem nebo přenosem přes placentu. Olovo se v těle dostává buď do měkkých tkání nebo do kostry. Biologický poločas olova v krvi je 16–40 dní a v kostech 17–27 let [29].

Olovo je z toxikologického hlediska velmi dobře prozkoumáno. V organické formě je olovo jedovatější než v anorganické. Anorganická forma olova má nicméně schopnost nahrazovat vápník v kostech, přetrvat v nich a vytvořit dočasný zásobník pro dlouhodobé uvolňování olova. K nepříznivým zdravotním účinkům v důsledku otravy olovem jsou náchylnější plody, kojenci, děti do 6 let a těhotné ženy. Toxicita olova spočívá v napadení centrálního i periferního nervového systému. Mezi příznaky otravy olovem se řadí otupělost, neklid, podrážděnost, špatná pozornost, bolesti hlavy, svalový třes, halucinace a ztráta paměti [11].

3.5.2 Rtuť

Rtuť je hustý, stříbrný kov, jehož teplota tání je $-38,9\text{ }^\circ\text{C}$. Vyskytuje se v zemské kůře, a to v průměrné koncentraci $0,08\text{ mg/kg}$. Sloučeniny rtuti se využívají v zubních přípravcích, teploměrech, fluorescenčních a ultrafialových lampách, ve fungicidech nebo v léčivých přípravcích. Důsledkem mikrobiálních, živočišných nebo rostlinných metabolických činností dochází ke vzniku těkavých sloučenin rtuti. Ty se rozkládají za vzniku rtuťových par, které se dostávají do atmosféry. Rtuť je také součástí hydrosféry, kde jsou její účinky nejvýznamnější, protože může snadno vstupovat do živočichů, které následně člověk požívá [11].

Akutní otrava rtutí se projevuje šokem, kardiovaskulárním kolapsem, akutním selháním ledvin a těžkým poškozením trávicího traktu. Může také docházet k bolestem břicha, nevolnosti, zvracení a krvavému průjmu. Nejtoxičtější jsou pro

člověka alkylové sloučeniny rtuti, které způsobují nenávratné neurologické poškození až smrt. Smrtelné dávky se pohybují v řádech miligramů. Alkylové sloučeniny rtuti poměrně snadno prochází skrz placentu a kumulují se v tkáních plodu, který se v důsledku expozice může narodit s mentální retardací, mozkovou obrnou a křečemi [30].

4 Arsen

4.1 Charakteristika arsenu

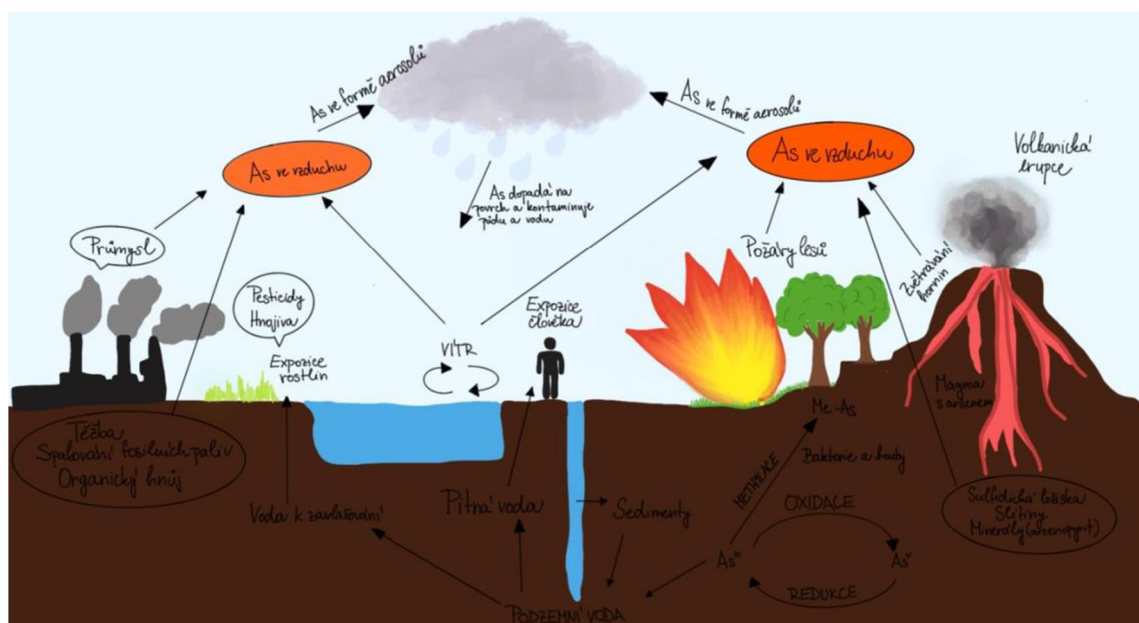
Arsen je všudypřítomný stopový prvek, který se vyskytuje v různých formách ve vodě, půdě i ve vzduchu. Je 20. nejhojnějším prvkem v zemské kůře a může se vyskytovat ve čtyřech oxidačních stavech (-III, 0, +III, +V) [11]. Vyskytuje se v organických i anorganických formách, přičemž anorganické formy jsou považovány za zdraví škodlivější. Nejčastější se vyskytují anorganické formy As^{III} a As^{V} . Více toxické jsou arsenitany, a to až dvacetkrát oproti arseničnanům. Anorganické formy arsenu jsou karcinogenní a do lidského organismu se dostávají převážně z pitné vody [31]. Organické formy arsenu jsou mnohem méně škodlivé, protože je lidské tělo dokáže poměrně snadno vyloučit. Tyto formy lze najít velmi často například v mořských plodech. Arsen se do životního prostředí dostává různými způsoby. Velké množství arsenu se do životního prostředí dostává z průmyslových odpadních vod, prostředků na ochranu dřeva, spalováním fosilních paliv nebo z důlní činnosti [11].

Arsen má protonové číslo 33 a je součástí skupiny metaloidů neboli polokovů, které se vyznačují tím, že mají kovové i nekovové vlastnosti [32]. Arsen tvoří nejčastěji tři alotropické formy – kovový arsen, žlutý arsen a černý arsen [33]. Kovovou formou arsenu je tzv. šedý arsen, což je stabilní stříbrošedá pevná látka, která je ale velmi křehká. Na vzduchu tato forma arsenu velmi rychle dehtuje a při vysokých teplotách hoří za vzniku bílého dýmu oxidu arsenitého, který má zápach po česneku [32, 34]. Zajímavostí je, že v minulosti podle tohoto štiplavého zápachu poznali horníci, že se v hornině nachází arsen [35]. Nekovovou formou je tzv. žlutý arsen, který je ze všech alotropů nejméně stabilní a nejvíce toxický. Je měkký až voskovitý a pevná forma žlutého arsenu vzniká rychlým ochlazením arsenových par. Poslední alotropická forma neboli černý arsen vykazuje nízkou elektrickou vodivost a je křehký a sklovitý [33].

4.2 Zdroje arsenu

Arsen se přirozeně vyskytuje v zemské kůře nebo v horninách a do vodního a terestrického prostředí se může dostávat přirozenými geologickými procesy nebo

antropogenní činností. Jeho přirozený výskyt závisí na různých pochodech jako je „zvětrávání hornin a sedimentů, hydrotermální a geotermální aktivity, rozpouštění sulfidických minerálů, lesní požáry a prach roznášený větrem“ [36]. Antropogenními zdroji arsenu může být zpracovávání nerostů, výroba skla, konzervace dřeva, výroba a použití pesticidů, vyluhování skládkami nebo odpady a výroba uhlí a ropných produktů a jejich zpracování [37]. Zjednodušený koloběh arsenu je popsán na obrázku 4:



Obr. 4 – Koloběh arsenu v životním prostředí, upraveno podle [38]

4.2.1 Přírodní zdroje

Arsen je obsažen v zemské kůře v relativně malém množství (uvádí se průměrně 1,5–2 ppm). Je hlavní složkou více než 550 minerálů. Ve vysokých koncentracích se nachází v sulfidických ložiscích, kde se vyskytuje jako původní prvek nebo ve formě arsenidů, sulfidů nebo arsenosulfidů. Arsen je součástí sedimentárních a vyvřelých hornin. Jeho průměrné zastoupení v půdě je 5–6 ppm, nicméně koncentrace se liší v závislosti na geologické historii daného území. Množství arsenu v blízkosti sulfidických rudních ložisek dosahuje až 8000 ppm. Zdrojem takto vysoké koncentrace arsenu jsou většinou nezvětralé sulfidické minerály. Arsen je přirozenou součástí vodních ploch a sedimentů, ale také je všudypřítomný v rostlinné a živočišné říši. V rostlinách se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí 0,1–5 ppm, přičemž obsah je dán druhovými rozdíly a také záleží na množství

přítomného arsenu v půdě. Výrazně vyšší obsah arsenu mají mořské rostliny. V hnědých řasách se vyskytuje průměrně 30 ppm a v chaluze *Laminaria digitata* bylo naměřeno 94 ppm. Arsen je přítomen i ve všech živých organismech. Nejvyšší koncentrace arsenu se vyskytují v mořských organismech [39].

4.2.2 Antropogenní zdroje

Antropogenních zdrojů arsenu je poměrně mnoho. Nečastějším zdrojem arsenu je získávání a zpracování kovů, jako je tavení kovů a rud nebo pražení rudy v hutích neželezných kovů, galvanizace, muniční továrny nebo výroba bateriových desek. Dále se do antropogenních zdrojů řadí energetické zdroje, tedy provoz elektráren, spalování ropy nebo uhlí. Arsen je součástí insekticidů, algicidů a defoliantů, přísad do krmiv, chovatelských desinfekčních prostředků, ale i kompostů a hnoje (právě v důsledku krmení zvířat krmivem s přísadkou arsenu). V důsledku spalování odpadů je arsen obsažen v odpadním materiálu [40].

Arsen se dále využívá při výrobě skla, v elektronice, jako konzervační prostředek na dřevo, v pyrotechnice, při výrobě barviv a v léčivech jako součást antisifilitických léků a při léčbě spavé nemoci [40].

4.3 Transport arsenu

Negativní působení arsenu může ovlivňovat mikroby, rostliny i živočichy. K transportu arsenu dochází různými mechanismy, které jsou v této kapitole nastíněny.

4.3.1 Transport arsenu z půdy na mikroby

Mikrobi mají v biosféře geoaktivní úlohu a jsou důležití pro biotransformaci, biochemický cyklus, biovazbu a tvorbu půdy [41]. Přítomnost arsenu v půdě může negativně ovlivnit půdní procesy, které probíhají díky mikrobům, což může mít za následek snížení mikrobiální biomasy a enzymových aktivit. Následně se snižuje rozklad organické hmoty, což může vést ke snížení kvality půdy [38].

Do mikrobiálních buněk se arsen dostává pomocí fosfátových transportérů Pit, Pst nebo akvaglyceroporinu GlpF (Obr. 5) [42]. As^v je transportován pomocí Pit a As^{III}

pomocí GlpF. Po vstupu As^{V} do buňky dochází k jeho redukci na As^{III} za přítomnosti enzymu glutathion (GSH) a glutaredoxinu 2 [38].

Mnoho mikrobů si vytvořilo odolnost vůči negativnímu působení arsenu. Umí speciovat metaloidy, jsou odolní vůči vstupu arsenu díky uvolňování sloučenin, které váží arsen mimo buňky nebo dokáží arsen rozpouštět pomocí organických sloučenin [43].

4.3.2 Transport arsenu z půdy do rostlin

Arsen přechází z půdy a podzemních vod do rostlin pomocí jejich kořenového systému. Velké množství jedlých rostlin arsen hromadí, což je nebezpečné, protože většinu těchto plodin následně konzumujeme. Mezi rostliny kumulující arsen patří například ředkvičky, fazole, obiloviny jako je rýže, kukuřice, ječmen nebo žito. Rýže představuje z vyjmenovaných největší problém, protože roste ponořená ve vodě, kde je dostupnost arsenu vysoká [44]. V půdě jsou kationty arsenu vázány na půdní částice, které jsou záporně nabité. Když metaloid půdní částice opustí, tak je biologicky dostupný pro rostliny a může dojít k jejich absorpci. Kořeny rostlin nejčastěji vstřebávají arsen v podobě As^{V} , a to pomocí systému fosfátů. Arsen je následně v kořenech ponechán. Jen zřídka je transportován do stonků, listů nebo plodů. V některých případech se arsen může do rostliny dostávat přes listy (kutikulou a stomaty) [38].

K transportu As^{III} slouží akvaporiny (AQP) a glukózové permeázy, As^{V} se do rostlinných buněk dostává pomocí transportéru Pi (Obr. 5). Po vstupu arsenu do buňky dochází k jeho chelataci, čímž buňka podstupuje první krok detoxikace arsenu. Plazmatická buňka (PB) na sebe dále váže As^{III} , který je sekvestrován do vakuol [45].

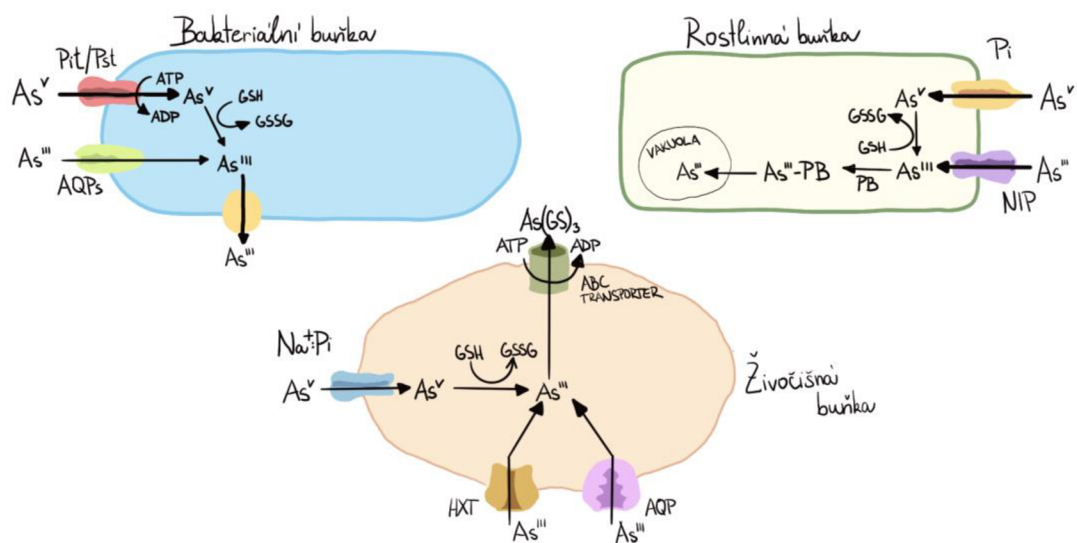
4.3.3 Transport arsenu do savců

Do savců se arsen dostává přímým požitím, přímým kontaktem nebo vdechováním. Hromadění arsenu ve zvířatech vede ke karcinogenezi, teratogenezi a k potlačení reprodukce [38]. Požitý As^{V} se u savců vstřebává na střevní membráně pomocí kotransportérů Na^+/Pi . Ke vstřebání As^{III} dochází také ve střevě pomocí AQP

a hexózových permeáz (HXT) (Obr. 5). Následná detoxikace probíhá za pomoci membránových proteinů, konkrétně ABC transportérů, které odvádějí arsen z buněk. Pro snazší odstranění arsenu z buňky dochází k navázání arsenu s glutathionem, který funguje jako substrát pro ABC transportéry [46].

4.3.4 Transport arsenu do člověka

Člověk může být expozici arsenu vystaven skrze kontaminované potraviny, kontaminované vody nebo vdechováním prachu s obsahem arsenu. Arsen se k lidem nejčastěji dostává přes rýži, pšenici, zeleninu a ovoce pěstovaných na kontaminovaných půdách. Přenašečem arsenu jsou AQP, příjem As^V probíhá přes fosfátové transportéry a As^{III} je transportován glukózovou permeázou (GLUT1). Přebytkový arsen je z těla transportován žlučí jako komplex arsen-glutathion podobně jako u ostatních savců [47].



Obr. 5 – Mechanismus transportu arsenu v buňkách, upraveno podle [38]

4.4 Toxicita arsenu

Arsen je jeden z nejedovatějších metaloidů a je všudypřítomný v životním prostředí. Hlavními faktory určujícími jeho toxicitu jsou: valenční stav arsenu, náboj při fyziologickém pH, rozsah methylace a elektrostatická přitažlivost a odpudivost k aktivním místům na důležitých makromolekulách. Rozhodujícími mohou být také

farmakokinetické faktory jako např. absorpce, distribuce, metabolismus nebo vazba na bílkoviny [48].

4.4.1 Účinky na člověka

Dlouhodobé působení arsenu na lidský organismus může vyvolat různé stupně toxicity, které mohou vést k závažným orgánovým dysfunkcím. Poškodit lidské zdraví může arsen už u plodu v prenatálním období, jelikož arsen i jeho methylované metabolity mohou procházet placentou, a tak zpomalit růst plodu, jeho ztrátu během těhotenství, nebo dokonce smrt novorozence. Arsen je znám pro svou karcinogenost. V důsledku expozice arsenu jsou zaznamenávány různé typy zhoubných i solidních nádorů, vyskytují se rakoviny plic, prostaty nebo močového měchýře a častěji se projevují různá chronická onemocnění jako např. hypertenze, cukrovka nebo kardiovaskulární onemocnění. Může také docházet k dlouhodobé ztrátě paměti a změně hormonální regulace [49, 50]. Je tedy zřejmé, že důsledky intoxikace arsenem jsou rozmanité a rozhodně nezanedbatelné. Forma arsenu As^{III} je oproti As^V více toxická, což dokazuje i smrtelná dávka, která je pro As^{III} stanovena na 15–42 mg/kg a pro As^V na 20–800 mg/kg [51].

4.4.2 Účinky na rostliny

Působení arsenu negativně ovlivňuje produkci některých jedlých rostlin, což může zapříčinit hospodářské ztráty. Intoxikace arsenem u rostlin snižuje rychlost fotosyntézy, zapříčiňuje snížení hmotnosti zrn nebo pokles růstu rostliny. Rostliny v kontaminovaném prostředí vykazují nižší míru absorpce vody, což vede ke snížení množství vody v kořenech a listech a spuštění stresové reakce. Kumulace arsenu v rostlinách je větším problémem pro živočichy požívající kontaminované části, než pro samotnou rostlinu [38].

4.5 Znečištění životního prostředí arsenem

V životním prostředí je arsen široce zastoupen a jeho expozice je pro organismy škodlivá. Hlavními cestami expozice je pitná voda, konzumace potravin vypěstovaných na kontaminované půdě nebo dýchání kontaminovaného vzduchu. Expozicím arsenu jsou vystaveni převážně obyvatelé těžebních oblastí a hutí [52].

4.5.1 Znečištění vody

Arsen je součástí povrchových i podzemních vod. Do vody se uvolňuje buď z přírodních zdrojů – tedy přirozeným zvětráváním, nebo vypouštěním průmyslových odpadních vod, čistírenských kalů nebo městských splachů. Ve vodě arsen podléhá řadě přeměn, jako například oxidačně-redukční reakce, výměna ligandů a biotransformace. Existuje několik faktorů, které ovlivňují přeměny arsenu ve vodě. Jsou jimi oxidačně-redukční potenciál (Eh), pH, koncentrace sulfidů kovů, salinita apod. Zároveň také záleží na formě, ve které se arsen ve vodě nachází. Arsen se může ve vodě rozpouštět a tím se transportovat na velké vzdálenosti od místa jeho uvolnění, nebo se může adsorbovat na sedimenty a půdy [36]. Limitní hodnota arsenu v pitné vodě byla stanovena Světovou zdravotnickou organizací (WHO) na 10 µg/l. Tato hodnota je v mnoha zemích mnohonásobně vyšší. S tímto problémem se potýká převážně Bangladéš, kde v roce 2015 bylo uváděno přes 77 miliónů obyvatel, kteří pili vodu s obsahem vyšším než 10 µg/l a přes 35 miliónů lidí, kteří pili vodu s obsahem vyšším než 50 µg/l [53]. Další zasažené země jsou například Argentina, Chile, Čína, Západní Bengálsko, Nepál, Tchaj-wan nebo Vietnam [52].

4.5.2 Znečištění půdy

Arsen je v malém množství přirozeně zastoupen ve většině půd (1–5 ppm), nicméně kvůli antropogenní činnosti je jeho koncentrace na některých místech podstatně vyšší. Až 80 % arsenu uvolněného v důsledku antropogenních činností končí v půdách. Arsen v půdách reaguje s jejími složkami. Dochází k adsorpci arsenu a k reakcím s ionty v půdním roztoku. Nejčastěji dochází k reakcím arsenu s ionty železa, hliníku, vápníku a hořčíku. Tyto ionty na sebe váží určité množství arsenu v závislosti na rozpustnosti sloučeniny. Rozpustnost sloučeniny je dána převážně pH půdy. V půdě také dochází k oxidaci sloučenin arsenu, a to dvěma způsoby. Jeden typ oxidace je spojen s mikrobiální aktivitou a dochází během ní ke zničení vazby uhlík/arsen a druhý typ oxidace zapříčiňuje změnu oxidačního stavu, která může ale nemusí být spojena s působením mikrobů. V aerobních půdách se častěji vyskytuje As^V a v mírně redukovaných (dočasně zaplavených) půdách převládá As^{III} . Arsen je v půdě zastoupen jako součást primárních sulfidických minerálů, jejichž zvětráváním dochází k uvolňování arsenu do životního prostředí (např. zvětrávání arsenopyritu) [52].

4.5.3 Znečištění ovzduší

Do ovzduší se arsen uvolňuje z přírodních (sopečná činnost, lesní požáry) nebo průmyslových zdrojů (spalování uhlí, důlní činnost) ve formě pevných částic o průměru kolem 1 μm . Částice jsou přenášeny větrem a dostávají se zpět na povrch suchou nebo mokrou depozicí. Bylo zjištěno, že ve velkých městech jsou větší koncentrace arsenu v ovzduší než v malých městech. To je způsobeno pravděpodobně větším množstvím emisí z uhelných elektráren. Velmi vysoké hodnoty arsenu v ovzduší byly zjištěny v blízkosti hutí neželezných kovů. Arsen, který vzniká při spalování uhlí, byl v některých oblastech Číny a Indie označen jako hlavní příčina rakoviny plic [36].

4.6 Minerály arsenu

Nativní arsen je šedá, křehká krystalická pevná látka s tvrdostí 3,5 podle Mohsovy stupnice tvrdosti, jehož teplota tání je 614 $^{\circ}\text{C}$ [54]. Arsen je velmi hojně zastoupeným prvkem ve struktuře minerálů. Je základní strukturní složkou ve více než 560 minerálech. Minerály arsenu jsou chemicky i strukturně rozmanité. Asi 58 % všech známých minerálů tvoří arseničnany, 24 % sulfidy a sulfosalty a zbylých 8 % oxidy, arsenidy, arsenitany, nativní prvky a slitiny kovů [55]. Chemická rozmanitost je dána různými chemickými podmínkami, za kterých minerály arsenu vznikají. Z tohoto důvodu jsou minerály arsenu dobrými indikátory geochemického prostředí [54].

Prostředí, ve kterém dochází ke srážení arsenových minerálů vede k jejich rozmanitosti. Minerály mohou vznikat v následujících prostředích:

- Magmatické metamorfní systémy, často se značnými stopami hydrotermálního působení,
- hydrotermální systémy,
- oxidační zóny rudních ložisek a mineralizovaných hornin,
- horké prameny a horké plynné sublimáty,
- uhelné pánve,
- půdy a říční systémy,
- důlní odpady a hlušiny,
- bývalé průmyslové lokality.

Pochopení podmínek vzniku minerálů arsenu v těchto prostředích je důležitou součástí pochopení geochemického chování arsenu [54].

4.6.1 Kategorie arsenových minerálů

Minerály arsenu lze rozdělit do 5 kategorií:

- Elementární arsen,
- arsenidy,
- arsenosulfidy,
- arsenitany,
- arseničnany.

Arsenidy a arsenosulfidy jsou často nalézány na anoxických hydrotermálních rudních ložiskách nebo na metamorfovaných a vyvřelých horninách. V případě kontaktu těchto druhů minerálů s vodou a kyslíkem dochází k jejich velmi rychlému rozpadu na arsenitany a arseničnany [36]. Interakcí mezi primárními minerály arsenu a okolními vlivy dochází ke vzniku sekundárních minerálů arsenu. Jedná se o jednoduché oxidy As nebo složitější fáze s As, kyslíkem a různými kovy [33]. Příklady konkrétních primárních minerálů arsenu jsou uvedeny v tabulce 5.

Tab. 5 – Příklady konkrétních primárních minerálů arsenu a jejich vzorce [36]

Skupina	Minerál	Vzorec
Elementární arsen	Nativní arsen	As
	Arsenolamprit	As
Arsenosulfidy	Arsenopyrit	FeAsS
	Kobaltit	CoAsS
	Orpiment	As ₂ S ₃
	Realgar	AsS/As ₄ S ₄
Arsenidy kovů	Domeykit	Cu ₃ As
	Löllingit	FeAs ₂
	Saflorit	CoAs ₂
Arsenitany	Arsenolit	As ₂ O ₃
	Reinerit	Zn ₃ (AsO ₃) ₂
Arseničnany	Mimetit	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ (Cl)
	Skorodit	FeAsO ₄ ·2H ₂ O

4.6.1.1 Arsenosulfidy

Nejběžnějšími arsenosulfidy jsou arsenopyrit (FeAsS), auripigment (As_2S_3) a realgar (As_4S_4). Arsen se v arsenosulfidech vyskytuje buď jako dominantní minerotvorný prvek nebo jako příměs. Arsenosulfidy se často spojují s přechodnými kovy a vznikají další řady sulfidů a sulfosaltů. Arsen a síra se v arsenosulfidech váží kovalentně. Jedním z nejrozšířenějších mechanismů uvolňování arsenu do prostředí je oxidace arsenopyritu. Arsen obsažený v arsenopyritu za přítomnosti vody a kyslíku oxiduje na As^{2+} , As^{3+} , As^{5+} a na sraženinu skoroditu. [36].

4.6.1.2 Arsenidy kovů

Mezi arsenidy kovů se řadí domeykit, löllingit, nikelin nebo saflorit. Arsenidy kovů lze obecně považovat za sloučeniny kovů s obecným vzorcem MAs_n , kde M je kov a $n = 1, 2, 3$. Arsen se v těchto sloučeninách nachází v záporném oxidačním stavu, nicméně vazba je zde silně kovalentní a sloučeniny mají polovodičový charakter. Významným zástupcem této skupiny je arsenid gallitý (GaAs), který je využíván jako polovodič [36].

4.6.1.3 Arsenitany

Běžnými arsenitany jsou polymorfy oxidů As^{III} – arsenolit (izometrický As_2O_3) a klaudeit (monoklinický As_2O_3). V přírodě jsou arsenitany sekundárními produkty zvětrávání sulfidů arsenu nebo se vyskytují průmyslově při spalování arsenonosných minerálů a uhlí [36].

4.6.1.4 Arseničnany

Arseničnany jsou díky svým podobným vlastnostem považovány za podtřídu fosforečnanových minerálů a řadí se sem například skorodit nebo mimetit. Minerály arseničnanů se nacházejí v půdách a oxidovaných prostředích s hydratačními vodami. V minulosti se používaly arseničnany mědi, olova a vápníku jako herbicidy a insekticidy, což velmi významně znečistilo životní prostředí [36].

5 Sanace arsenu z půdy

Vzhledem k rozsáhlým negativním účinkům, které arsen má nejen na lidský organismus, je potřeba kontaminovaná místa arsenu zbavit, nebo transformovat na netoxické formy. Základní remediační metody lze rozdělit na chemické, fyzikální a biologické. Tyto základní metody popisuje následující kapitola.

5.1 Chemická sanace

Chemicky kontaminovaná půda se sanuje promýváním, které spočívá v odstranění arsenu z půdy, nebo imobilizací, která stabilizuje obsah arsenu v půdě [56].

5.1.1 Promývání půdy

Jedná se o technologii sanace, kdy se do půdy vstříkují chemická činidla, díky kterým dochází k transportu nebo rozpuštění kontaminantů. Výluh z promyté půdy obohacený o kontaminanty se zachycuje, čímž se polutanty dostávají pryč z půdy. Promývacími činidly jsou anorganické kyseliny, organické ligandy nebo chelanty. Nejúčinnější kyselinou pro promývání půdy je kyselina fosforečná (H_3PO_4), která rozpouští minerály železa s absorbovaným arsenem a váže se místo As^{V} . Použitím H_3PO_4 lze při metodě promývání dosáhnout až 90% vyčištění půdy od arsenu. Dalším používaným činidlem jsou fosforečnany, které podobně jako H_3PO_4 nahrazují arsen v minerálech. Na rozdíl od H_3PO_4 mají fosforečnany nízký vliv na půdní vlastnosti a neovlivňují tolik úrodnost a pH půdy. Hlavním negativem tohoto typu sanace jsou vysoké náklady a zničení vlastností půdy [56].

5.1.2 Imobilizace

Jedná se o proces sanace, při kterém dochází k imobilizaci kontaminantů za pomoci chemických činidel, což vede ke snížení rizika kontaminace půdy. Imobilizačními činidly jsou většinou oxidy železa, pevný odpad nebo biouhel. Oxidy železa mají kladně nabitý povrch, díky čemuž mohou navázat záporně nabité ionty arsenu. Odpad obsahující organické a anorganické složky účinně imobilizuje arsen v půdě. Biouhel se využívá v kombinaci s železem kvůli zvýšení účinnosti imobilizace. V kombinaci s železem dokáže biouhel vázat a imobilizovat i jiné polutanty,

například kadmium. Imobilizace je hojně využívána pro její finanční nenáročnost a snadné provedení [56, 57].

5.2 Fyzikální sanace

Fyzikálními sanacemi jsou nejčastěji výměna nebo překrytí půdy, obrat a tlumení a elektrokinetická sanace. Fyzikální sanace mají poměrně vysokou účinnost, ale vzhledem k jejich finanční náročnosti jsou využívány jen zřídka.

5.2.1 Výměna a překrytí půdy

Výměna půdy je poměrně nákladný a energeticky náročný proces. Dochází k výměně kontaminované půdy za čistou půdu z jiných míst. Výměnou půdy dojde ke snížení koncentrace arsenu v půdě. Tato metoda se využívá převážně u silně kontaminovaných půd, například u půd kontaminovaných důlní činností. V zemědělství se využívá tzv. překrývání půdy. Jedná se o metodu, kdy dochází k překrytí kontaminované půdy nekontaminovanou půdou. Mezi těmito vrstvami se vytvoří tvrdá jílová vrstva, která slouží jako prevence promíchání kontaminované a čisté půdy [56].

5.2.2 Obrat a tlumení

Jedná se o mechanismus sanace, při kterém dochází k promíchání kontaminované a čisté půdy. Podmínkou pro použití tohoto typu sanace je jen mírně kontaminovaná svrchní vrstva půdy a přítomnost hluboké čisté půdy. Kontaminanty by měly být rozloženy jen ve svrchních vrstvách. Touto metodou lze dosáhnout až 50% snížení koncentrace arsenu v půdě. Půda se obrací v hloubce 40, 60 nebo 80 cm v závislosti na rozložení kontaminantů. Výhodou této metody je snížení obsahu nejen arsenu, ale i dalších kontaminantů v půdě. Nevýhodou této technologie je vysoká počáteční nákladnost a náročné udržování. Zároveň také může docházet ke snížení množství živin v půdě, čímž se snižuje její kvalita. Největším problémem se v poslední době zdá nalezení nekontaminovaného zdroje půdy pro obrat [56].

5.2.3 Elektrokinetická remediace

Další metodou fyzikální sanace je elektrokinetická remediace. Jedná se o metodu, kdy dochází k vytvoření stejnosměrného elektrického pole pomocí elektrod. Díky tomu se kontaminanty přemísťují z kontaminované půdy k elektrodě, odkud mohou být iontovou nebo elektrodovou výměnnou extrakcí odstraněny [56]. Aby mohla být využita tato metoda, musí být arsen mobilní. Proto je velmi často elektrokinetická remediace doprovázena reakcemi zvyšujícími mobilitu (desorpce, redukce) [58]. Účinnost této metody v odstranění arsenu z půdy může být až 45 % [59].

5.3 Biologická remediace

Biologické sanační metody kontaminované půdy jsou fytoremediace, mikrobiální remediace a živočišná bioremediace. Biologická remediace je nejšetrnější a nejvíce ekologickým způsobem sanace půd. Na druhou stranu je závislá na organismech, tudíž není zcela stabilní.

5.3.1 Fytoremediace

Fytoremediace je typ sanace spočívající v pěstování rostlin, které dovedou z kontaminované půdy dostat a následně hromadit těžké kovy. Rostliny s naakumulovanými kovy se jednoduše sklídí, čímž dojde k odstranění některých těžkých kovů z půdy [56]. Pro odstranění arsenu z půdy se využívá například *Pteris vittata* (křídelnice), která má až 26% účinnost [60]. Výhody této kapradiny spočívají v její přizpůsobivosti vůči proměnlivým podmínkám prostředí a víceletému působení [56]. Dalšími hyperkumulujícími kapradinami, které se používají při sanaci půdy jsou *Pteris cretica* (křídelnice krétská), *Pityrogramma calomelanos* (pudrovka) nebo *Pteris melanocaulon*, která dokáže kromě arsenu akumulovat i měď [61].

5.3.2 Mikrobiální sanace

Mikrobiální sanace kontaminovaných půd spočívá v imobilizaci a mobilizaci arsenu za pomoci mikrobů. Převážně dochází k oxidaci As^{III} na As^V , čímž se snižuje dostupnost více toxického arsenu v půdě. K imobilizaci arsenu může být využita ureolytická bakterie vylučující ureázu, díky čemuž dojde k vysrážení kalcitu. Bakterie následně imobilizuje arsen adsorpcí na kalcit. Dalším způsobem, jakým

může docházet k imobilizaci arsenu za pomoci mikrobů je oxidace železa a následná adsorpce arsenu na pevné částice. Mobilita arsenu lze zvýšit redukcí z As^{V} na As^{III} nebo rozpouštěním minerálů. Mikrobi mohou eliminovat arsen z půdy procesem zvaným volatilizace, kdy dochází k methylaci arsenu. Účinnost mikrobiální sanace je nejvíce účinná, když se kombinuje s jinými metodami. Může pak dosahovat až 79% účinnosti. Mikrobiální sanace je ve volné krajině poměrně omezená z důvodu různé adaptace mikroorganismů na prostředí [56].

6 Diskuse

Po rozsáhlé těžbě stříbra zůstalo na Kutnohorsku velké množství odpadů ve formě železo–silikátových strusek a hlušiny. Je uváděno, že mezi 13.–16. stoletím bylo vytěženo 2500–3500 tun stříbra, na které připadá 100 000–150 000 tun arsenu [62]. Většina odpadů po dolování končila na haldách, které jsou dodnes součástí krajiny (Obr. 6). Na haldách dochází dodnes k rozkladu arsenopyritu a pyritu za vzniku sekundárních minerálů arsenu (kaňkit, zýkait, bukovskýit...), což způsobuje znečištění půd [33]. Vzhledem k tomu, že velká část hald je zastavěná, je potřeba znát hodnoty arsenu v půdě a dodržovat opatření při práci s půdou.



Obr. 6 – Haldy v kutnohorském rudním revíru v současné době, převzato z [68]

Pro správné vyhodnocení rozsahu kontaminace a určení zdravotního rizika je potřeba znát dané limity pro arsen v půdách a pro jeho zdraví škodlivou hodnotu. Podle vyhlášky 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy jsou v České republice stanoveny preventivní limity v půdě. V běžných půdách je dán limit arsenu na 20 mg/kg sušiny, v lehkých 15 mg/kg sušiny, přičemž platí, že při překročení hodnoty 40 mg/kg sušiny může dojít k ohrožení zdraví lidí a zvířat. Fatální humánní dávkou pro cca 70kg člověka je 70-180 mg. Indikátor znečištění zeminy odpovídá hodnotě 0,61 mg/kg sušiny. Vzhledem ke specifitě kutnohorského rudního revíru, bylo při zjišťování hodnot zavedeno alternativní kritérium, a to 1000 mg/kg zeminy, které zohledňuje místní pozadí.

Na Kutnohorsku došlo v průběhu let k několika rizikovým analýzám. Nejaktuálnější je z roku 2018 [63]. V roce 2018 proběhla na území kutnohorského rudního revíru analýza rizik znečištění pocházejícího z těžebních odpadů, jejíž výsledky jsou zde popsány a porovnány s hodnotami jiných podobně kontaminovaných míst ve světě.

V rámci analýzy došlo k odebrání 290 vzorků z různých odvalů, u kterých došlo k laboratornímu stanovení obsahu arsenu. I přes upravené kritérium hodnocení kontaminace, došlo k překročení této hodnoty téměř ve všech vzorcích. Hodnoty dosahovaly extrémně vysokých hodnot, a to z důvodu přítomnosti velkého množství sekundárních minerálů na haldách. Množství arsenu vyskytující se v sekundárním minerálu o hmotnosti 5 g je přibližně 300 mg [33]. Není tedy překvapující, že hodnoty na haldách dosahovaly desetitisícových hodnot. Nejvyšší naměřená hodnota arsenu byla na odvalu dolu Tomáš a jednalo se o 40 000 mg/kg půdy. Hodnoty kontaminace na haldách a odvalech dolů se liší v závislosti na množství sekundárních minerálů arsenu a pohybují se od 15–40 000 mg/kg. Nejčastější hodnoty jsou v rozmezí 2000–5000 mg/kg půdy.

Takto extrémní hodnoty se týkají pouze hald a odvalů dolů. Haldy jsou z cca 50 % zastavěné, což může představovat velký problém pro jejich obyvatele. Průměrná koncentrace arsenu v ostatních půdách kutnohorského rudního revíru se pohybuje v rozmezí 12,5–250 mg/kg půdy.

Ke kontaminaci půd v důsledku antropogenních činností dochází po celém světě. Některé kontaminované oblasti v důsledku těžby a úpravy rud popisuje tabulka 6.

Tab. 6 – Rozsah kontaminace půdy v důsledku antropogenních činností v různých zemích [64]

Zdroj kontaminace	Země	Maximální obsah nebo rozsah obsahu arsenu [mg/kg] půdy
Těžba neželezných kovů	Velká Británie	90
Zpracování kovů	Kanada	33–2000
	Velká Británie	2500
	Japonsko	38–2470
	Norsko	72–340
	Polsko	150–2000
	USA	10–380
Aplikace arsenových pesticidů	Kanada	10–290
	Velká Británie	21–82
	Japonsko	38–400
	USA	31–625

Vysoká míra kontaminace půdy arsenem v důsledku zpracování kovů je ve Velké Británii, Kanadě, Japonsku a Polsku. Pokud budeme brát jako vypovídající hodnoty z Kutnohorska průměrné hodnoty půd mimo haldy a odkryvy, můžeme říci, že tyto hodnoty jsou porovnatelné s kontaminací v Norsku a USA.

V důsledku historické těžby polymetalických rud došlo ke kontaminaci půdy arsenem v Cornwallu, kde hodnoty arsenu ve svrchních vrstvách přesahují 100 mg/kg půdy. Hodnoty zde v některých místech přesahují 4000 mg/kg půdy [65].

Vysoké koncentrace arsenu v půdě byly prokázány v Koreji v oblasti zlatého dolu Myungbong. V důlní hlušíně byly naměřeny hodnoty arsenu v rozmezí 2500–6420 mg/kg půdy. V hlušínách pravděpodobně dochází k oxidaci sulfidických

minerálů, což je podobný proces, ke kterému dochází na Kutnohorsku [66]. Hodnoty naměřené v hlušínách v Koreji jsou podobné naměřeným hodnotám na haldách v kutnohorském rudním revíru.

Vysoké hodnoty arsenu v půdě byly naměřeny také v půdách okolí Złotého Stoku v Polsku. V minulosti zde docházelo k velmi rozsáhlé těžbě a úpravě zlata, čímž došlo ke kontaminaci okolní půdy arsenem. Nejvyšší naměřená hodnota zde překračuje 28 000 mg/kg půdy a běžně se v okolí dolů objevují hodnoty kolem 8000 mg/kg půdy [67].

Je tedy zřejmé, že důlní těžba a následná úprava rud je rozsáhlým problémem v mnoha oblastech světa a Kutná Hora se jim se svými hodnotami kontaminace vyrovnává. V návaznosti na proběhlé analýzy bylo provedeno na Kutnohorsku hodnocení zdravotního rizika [68], kterého se účastnili obyvatelé nejvíce kontaminované oblasti Kaňk. Byly odebrány vzorky vlasů a moči některých obyvatel, produkty pěstitelské a chovatelské činnosti a v některých domácnostech došlo k odebrání sedimentovaného prachu. Dle odebraných vzorků došlo k vyhodnocení zdravotního rizika v této oblasti. V moči byl arsen nalezen ve vyšší koncentraci ($>0,05\text{mg/g}$) pouze u 4 ze 39 vzorků. Ve vlasech bylo zvýšené množství arsenu detekováno jen v malém množství. Prach všech domácností obsahoval poměrně vysoké hodnoty arsenu (92–494 mg/kg), což dokazuje, že dochází k přenosu arsenu z venkovní kontaminace do domů na Kaňku.

I přes vysoké hodnoty naměřené v půdách na Kutnohorsku a vysoké míře expozice, nebylo potvrzeno významné zdravotní riziko. Proto řešení tohoto problému spočívá převážně v dodržování opatření, která vydala krajská hygienická stanice (viz Příloha 1) a která se snaží o přerušování expoziční cesty. Město Kutná Hora se snaží odkryté haldy pokrývat vegetací, aby nedocházelo k přímému kontaktu s arsenem a díky dotacím došlo k sanaci dvou největších hald (odval dolu Kuntery a Šafary).

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce popisuje situaci na Kutnohorsku, kde dochází ke kontaminaci půdy převážně arsenem důsledkem rozsáhlé důlní těžby. Vzhledem k závažným negativním účinkům na zdraví, které těžké kovy způsobují, je potřeba hlídat množství kontaminantů v půdách a problém aktivně řešit.

Kutnohorský rudní revír je součástí provincie České vysočiny a v minulosti na tomto území došlo k bohatému zrudnění a vzniku stříbrnosných rudních pásem. Stříbrnosnými rudami byly na Kutnohorsku převážně sulfidické rudy – pyrit, arsenopyrit nebo galenit. K jejich těžbě docházelo převážně na přelomu 13. a 14. století, kdy byl největší rozmach těžby stříbra na Kutnohorsku. Vytěžená ruda s příměsemi stříbra procházela spoustou úprav, při níž docházelo ke vzniku velkého množství odpadu. Odpad končil na haldách, na kterých dodnes dochází ke vzniku sekundárních minerálů. Ty nesou obrovské množství arsenu (až 60 000 mg/kg), což způsobuje rozsáhlou kontaminaci půd. Arsen se z půdy transportuje skrze mikroby a rostliny a může se dostat až na konec potravního řetězce, tedy do lidského organismu. Expozice arsenu může způsobit vážné zdravotní potíže, jako například kardiovaskulární onemocnění, hypertenzi, dlouhodobé ztráty paměti a může dokonce vést ke vzniku různých typů rakovin. Vzhledem k závažnosti kontaminace těžkými kovy a arsenem, je zapotřebí využívat různé sanační metody. Existují chemické, fyzikální a biologické metody pro odstranění arsenu z půdy. Jako nejúčinnější se zdá být chemické promývání půdy, nebo mikrobiální sanace.

Na Kutnohorsku došlo vzhledem k závažnosti expozice arsenem k několika analýzám, které potvrdily rozsáhlou kontaminaci půd. V extrémních případech jsou koncentrace arsenu 1000krát vyšší než je limit pro zdraví nezávadnou půdu. Z tohoto důvodu jsou na Kutnohorsku zavedená opatření, která se snaží o přerušení expoziční cesty a město Kutná Hora zajistilo sanaci nejvíce ohrožujících hald.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Národní geoportál* [online]. Cenia: 2010–2019 [cit. 5.5.2022]. Dostupné z: <https://geoportal.gov.cz/web/guest/map>
- [2] CHROMÝ, P., KUPKOVÁ, L., BIČÍK, I., KUČERA, Z., LIPSKÝ, Z. *Digitální atlas zaniklých krajín*. Kutnohorsko: Charakteristika území [online]. [cit. 5.5.2022]. Dostupné z: <http://www.zaniklekrajiny.cz/atlas/charakteristika-uzemi/34-modelova-uzemi/kutna-hora/charakteristika-uzemi/120-fyz-charakter-uzemi>
- [3] PAULIŠ, P. 1998. Kutnohorský rudní revír a jeho minerály. *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*. **6**(1), 57. ISSN 1211-0329.
- [4] MALEC, J., PAULIŠ, P. 1997. Kutnohorský rudní revír a projevy zaniklé důlní a hutní činnosti na jeho území. *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*. Praha: Národní muzeum, **4**(1), 84-105. ISSN 1211-0329.
- [5] HOFFMAN, V., TRDLIČKA, Z. 1981. Mineralogicko-chemický charakter kutnohorských rudních žil. *Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem.* Praha, **17**, 63-105.
- [6] MIKUŠ, M., HUŠPAUER, M., HOLUB, M., HOLUB, Z., HOLUBOVÁ, V., ROSENKRANC, O. 1994. Kutnohorský rudní revír – závěrečné zhodnocení geologického průzkumu rud. Praha: Ministerstvo hospodářství ČR.
- [7] VANĚK, V., VELEBIL, D. 2007. Staré hutnictví stříbra. *Stříbrná Jihlava, Studie k dějinám hornictví a důlních prací*. Brno: Archaia. ISBN 978-80-903588-4-3.
- [8] KOŘAN, J. 1988. *Sláva a pád starého českého rudného hornictví*. Příbram.
- [9] NAGAJYOTI, P.C., LEE, K.D., SREEKANTH, T.V.M.. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett* [online]. 2010, **8**(3), 199–216. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-010-0297-8
- [10] AQEEL, M., JAMIL, M., YUSOFF, I. Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation. In: Maria C. HERNANDEZ SORIANO, ed. *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination* [online]. InTech. 2014 [cit. 22.4.2022]. ISBN 978-953-51-1235-8. Dostupné z: doi:10.5772/57287
- [11] WANG, Lawrence, SHAMMAS, N. 2009. *Heavy Metals in the Environment*. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-1-4200-7316-4.
- [12] JAYAKUMAR, M., SURENDRAN, U., RAJA, P., KUMAR, A., SENAPATHI, V. 2021. A review of heavy metals accumulation pathways, sources and management in soils. *Arabian Journal of Geosciences* [online]. **14**(20), 2156. ISSN 1866-7511, 1866-

7538. Dostupné z: doi:10.1007/s12517-021-08543-9

[13] DIXIT, R., WASIULLAH, D., MALAVIYA, K., PANDIYAN, U., SINGH, B. SAHU, A., SHUKLA, R., SINGH, B.P., RAI, J.P., SHARMA, P. K., LADE, H. a PAUL, H. 2015. Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes. *Sustainability* [online]. 7(2), 2189–2212. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su7022189

[14] SHAW, J. 1989. *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. CRC Press. ISBN 978-0-8493-6852-3.

[15] ROSS, S. M. 1994. *Toxic metals in soil-plant systems* [online]. John Wiley and Sons Ltd. [cit. 14.5.2022].

Dostupné z: https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Toxic+metals+in+soil-plant+systems&author=Ross%2C+S.M.+%28ed.%29+%28Department+of+Geography%2C+University+of+Bristol%2C+Bristol%2C+BS8+1SS+%28United+Kingdom%29%29&publication_year=1994

[16] NRIAGU, J. O. 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental Pollution* [online]. 50(1–2), 139–161. ISSN 0269-7491. Dostupné z: doi:10.1016/0269-7491(88)90189-3

[17] KAFKA, Z., PUNCOCHAROVA, J. 2002. Toxicity of Heavy Metals in Nature. *Chemická listy* [online]. 96(7). [cit. 14.5.2022]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2316>

[18] WALKER, C. H., SIBLY, R. M., SIBLY, R. M., PEAKALL, D. B. 2005. *Principles of Ecotoxicology* [online]. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-0-429-10951-5. Dostupné z: doi:10.1201/9781439894224

[19] BRIFFA, J., SINAGRA, E., BLUNDELL, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* [online]. 2020, 6(9), e04691. ISSN 2405-8440. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>

[20] KUMAR, R., TRIPATHI, R., GUPTA, A. 2014. Seasonal Variation of heavy metal concentration in water of River Yamuna, Allahabad, Uttar Pradesh, India. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences.*, 3, 945–949.

[21] SINGH, R., GAUTAM, N., MISHRA, A., GUPTA, R. Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology* [online]. 2011, 43(3), 246–253. ISSN 0253-7613. Dostupné z: doi:10.4103/0253-7613.81505

[22] JANICKA-RUSSAK, M., KABAŁA, K., BURZYŃSKI, M., KŁOBUS, G.

Response of plasma membrane H⁺-ATPase to heavy metal stress in *Cucumis sativus* roots. *Journal of Experimental Botany* [online]. 2008, **59**(13), 3721–3728. ISSN 0022-0957. Dostupné z: doi:10.1093/jxb/ern219

[23] YADAV, S. K. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany* [online]. 2010, **76**(2), 167–179. ISSN 0254-6299. Dostupné z: doi:10.1016/j.sajb.2009.10.007

[24] FERGUSSON, J. E. 1990. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact, and Health Effects*. Pergamon Press. ISBN 978-0-608-06242-6.

[25] PELOW, D. 1999. *Environmental Impacts of Mining in Eastern Washington* [online]. Technical Report. University of Washington Water Center. [cit. 14.5.2022]. Dostupné z: <https://digital.lib.washington.edu/443/researchworks/handle/1773/17077>

[26] MASINDI, V., MUEDI, K.L. *Environmental Contamination by Heavy Metals* [online]. IntechOpen, 2018 [cit. 15.5.2022]. ISBN 978-1-78923-361-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.76082

[27] MUSILOVA, J., ARVAY, J., VOLLMANNOVA, A., TOTH, T., TOMAS, J. Environmental Contamination by Heavy Metals in Region with Previous Mining Activity. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2016, **97**(4), 569–575. ISSN 1432-0800. Dostupné z: doi:10.1007/s00128-016-1907-3

[28] LEE, G., BIGHAM, J.M., FAURE, G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry* [online]. 2002, **17**(5), 569–581. ISSN 0883-2927. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00125-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00125-1)

[29] RABINOWITZ, M. B., WETHERILL, G.W., KOPPLE, J.D. 1976. Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *Journal of Clinical Investigation.*, **58**(2), 260–270. ISSN 0021-9738.

[30] D’LTRI, P.A., D’LTRI, F.M. Mercury contamination: A human tragedy. *Environmental Management* [online]. 1978, **2**(1), 3–16. ISSN 1432-1009. Dostupné z: doi:10.1007/BF01866442

[31] MEHARG, A., HARTLEY-WHITAKER, J.. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist* [online]. 2002, **154**(1), 29–43. ISSN 0028-646X, 1469-8137. Dostupné z: doi:10.1046/j.1469-8137.2002.00363.x

[32] LENNTECH. Arsenic (As) - Chemical properties, Health and Environmental

- effects. *Water Treatment Solutions* [online]. [cit. 30.3.2022]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/as.htm>
- [33] DRAHOTA, P., FILIPPI, M.. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International* [online]. 2009, **35**(8), 1243–1255. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2009.07.004
- [34] CHEMISTRY WORLD. Arsenic: Chemistry in its elements. [online]. Chemistry in its elements. Dostupné z: <https://open.spotify.com/episode/69pPjBqtdcNQhU1HKX9pmJ?si=HxDt-InJSlu30nJJQuJo7A>
- [35] BUCKMAN, K., HAMPTON, T. The Facts on Arsenic. *Dartmouth Toxic Metals* [online]. [cit. 30.3.2022]. Dostupné z: <https://sites.dartmouth.edu/toxmetal/arsenic/the-facts-on-arsenic/>
- [36] FLORA, J.S. Arsenic. In: *Handbook of Arsenic Toxicology* [online]. Elsevier, 2015 [cit. 4.2.2022], s. 1–49. ISBN 978-0-12-418688-0. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-418688-0.00001-0
- [37] MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere — a review. *Science of The Total Environment* [online]. 2000, **249**(1), 297–312. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(99)00524-0
- [38] REHMAN, M.U., KHAN, R., KHAN, A., QAMAR, W., ARAFAH, A., AHMAD, A., AHMAD, A., AKHTER, R., RINKLEBE, J., AHMAD, P. Fate of arsenic in living systems: Implications for sustainable and safe food chains. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **417**, 126050. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126050
- [39] NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Distribution of Arsenic in the Environment* [online]. National Academies Press (US), 1977 [cit. 17.5.2022]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK231016/>
- [40] GARELICK, H., JONES, H., DYBOWSKA, A., VALSAMI-JONES, E. Arsenic Pollution Sources. In: *Reviews of Environmental Contamination Volume 197* [online]. 2008 [cit. 17.5.2022]. ISBN 978-0-387-79284-2. Dostupné z: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-79284-2>
- [41] JACOBY, R., PEUKERT, M., SUCCURRO, A., KOPRIVOVA, A., KOPRIVA, S. The Role of Soil Microorganisms in Plant Mineral Nutrition—Current Knowledge and Future Directions. *Frontiers in Plant Science* [online]. 2017, **8** [cit. 17.5.2022]. ISSN 1664-462X. Dostupné

z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fpls.2017.01617>

[42] ROSEN, B.P. Biochemistry of arsenic detoxification. *FEBS Letters* [online]. 2002, **529**(1), 86–92. ISSN 1873-3468. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-5793(02)03186-1

[43] CHEN, J., ROSEN, B.P. The Arsenic Methylation Cycle: How Microbial Communities Adapted Methylarsenicals for Use as Weapons in the Continuing War for Dominance. *Frontiers in Environmental Science* [online]. 2020, **8** [cit.17.5.2022]. ISSN 2296-665X. Dostupné

z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2020.00043>

[44] BHATTACHARYA, S., GUPTA, K., DEBNATH, S., GHOSH, U.C., CHATTOPADHYAY, D., MUKHOPADHYAY, A. Arsenic bioaccumulation in rice and edible plants and subsequent transmission through food chain in Bengal basin: a review of the perspectives for environmental health. *Toxicological & Environmental Chemistry* [online]. 2012, **94**(3), 429–441. ISSN 0277-2248. Dostupné z: doi:10.1080/02772248.2012.657200

[45] SONG, W.Y., YAMAKI, T., YAMAJI, N., KO, D., JUNG, K.H., FUJII-KASHINO, M., AN, G., MARTINOIA, A., LEE, Y., MA, J.F. A rice ABC transporter, OsABCC1, reduces arsenic accumulation in the grain. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2014, **111**(44), 15699–15704. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1414968111

[46] KOJIMA, C., QU, W., WAALKES, M.P., HIMENO, S., SAKURAI, T. Chronic Exposure to Methylated Arsenicals Stimulates Arsenic Excretion Pathways and Induces Arsenic Tolerance in Rat Liver Cells. *Toxicological Sciences* [online]. 2006, **91**(1), 70–81. ISSN 1096-6080. Dostupné z: doi:10.1093/toxsci/kfj117

[47] GARBINSKI, L.D., ROSEN, B.P., CHEN, J. Pathways of arsenic uptake and efflux. *Environment International* [online]. 2019, **126**, 585–597. ISSN 0160-4120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2019.02.058

[48] FLORA, S.J.S. Arsenic-induced oxidative stress and its reversibility. *Free Radical Biology and Medicine* [online]. 2011, **51**(2), 257–281. ISSN 08915849. Dostupné z: doi:10.1016/j.freeradbiomed.2011.04.008

[49] PLATANIAS, L.C. Biological Responses to Arsenic Compounds*. *Journal of Biological Chemistry* [online]. 2009, **284**(28), 18583–18587. ISSN 0021-9258. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1074/jbc.R900003200>

[50] GHOSH, J., SIL, P.C. Mechanism for Arsenic-Induced Toxic Effects.

- In: *Handbook of Arsenic Toxicology* [online]. Elsevier, 2015 [cit. 2.4.2022], s. 203–231. ISBN 978-0-12-418688-0. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-418688-0.00008-3
- [51] TOSHIKAZU, K., SHOZO, F. The chemical form and acute toxicity of arsenic compounds in marine organisms. *Applied Organometallic Chemistry* [online]. 1992, **6**(2), 155–160. ISSN 1099-0739. Dostupné z: doi:10.1002/aoc.590060208
- [52] NRIAGU, J. O., BHATTACHARYA, P., MUKHERJEE, A.B., BUNDSCHUH, J., ZEVENHOVEN, R., LOEPPERT, R.H. Arsenic in soil and groundwater: an overview. In: *Trace Metals and other Contaminants in the Environment* [online]. Elsevier, 2007 [cit. 18.5.2022], Arsenic in Soil and Groundwater Environment, s. 3–60. Dostupné z: doi:10.1016/S1875-1121(06)09001-8
- [53] CHAKRABORTY, M., MUKHERJEE, A., AHMED, K.M. A Review of Groundwater Arsenic in the Bengal Basin, Bangladesh and India: from Source to Sink. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, **1**(4), 220–247. ISSN 2198-6592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-015-0022-0
- [54] MAJZLAN, J., DRAHOTA, P., FILIPPI, M. Parageneses and Crystal Chemistry of Arsenic Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* [online]. 2014, **79**(1), 17–184. ISSN 1529-6466. Dostupné z: doi:10.2138/rmg.2014.79.2
- [55] STRUNZ, H., NICKEL, E. *Strunz Mineralogical Tables. Chemical-Structural Mineral Classification System*. 9. vydání. 2001. ISBN 3-510-65188-X.
- [56] WAN, X., LEI, M., CHEN, T.. Review on remediation technologies for arsenic-contaminated soil. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* [online]. 2019, **14**(2), 24. ISSN 2095-221X. Dostupné z: doi:10.1007/s11783-019-1203-7
- [57] DOHERTY, S.J., TIGHE, M.K., WILSON, S.C. Evaluation of amendments to reduce arsenic and antimony leaching from co-contaminated soils. *Chemosphere* [online]. 2017, **174**, 208–217. ISSN 1879-1298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.01.100
- [58] RYU, S.R., JEON, E.K., BAEK, K. A combination of reducing and chelating agents for electrolyte conditioning in electrokinetic remediation of As-contaminated soil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. 2017, **70**, 252–259. ISSN 1876-1070. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtice.2016.10.058
- [59] YUAN, C., CHIANG, T.S. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **152**(1), 309–315. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.099
- [60] KERTULIS-TARTAR, G.M., MA, L.Q., TU, C., CHIRENJE, T.

- Phytoremediation of an arsenic-contaminated site using *Pteris vittata* L.: a two-year study. *International Journal of Phytoremediation* [online]. 2006, **8**(4), 311–322. ISSN 1522-6514. Dostupné z: doi:10.1080/15226510600992873
- [61] CLAVERIA, J.R., PEREZ, T.R., APUAN, M.J.B., APUAN, D.A., PEREZ, R.E.C. *Pteris melanocaulon* Fée is an As hyperaccumulator. *Chemosphere* [online]. 2019, **236**, 124380. ISSN 1879-1298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124380
- [62] HOLUB, M. Produkce arzenu při těžbě drahých a barevných kovů. *Vesmír* [online]. 1997 [cit. 28.5.2022]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/1997/cislo-7/produkce-arzenu-pri-tezbe-drahyh-barevnych-kovu.html>
- [63] GREEN GAS DPB, A.S. *Analýza rizik znečištění pocházejícího z těžebních odpadů v lokalitě Kaňk* [online]. 2018. Dostupné z: https://mu.kutnahora.cz/file/4449_1_1/download/
- [64] KABATA-PENDIAS, A. *Trace Elements in Soils and Plants* [online]. 3. vyd. Boca Raton: CRC Press, 2000. ISBN 978-0-429-19112-1. Dostupné z: doi:10.1201/9781420039900
- [65] CAMM, G., GLASS, H., BRYCE, D., BUTCHER, A. Characterisation of a Mining-related Arsenic-contaminated site, Cornwall, UK. *Journal of Geochemical Exploration* [online]. 2004, **82**, 1–15. Dostupné z: doi:10.1016/j.gexplo.2004.01.004
- [66] KO, I., SUNG AHN, J., SEOG PARK, Y., KIM, K.W. Arsenic contamination of soils and sediments from tailings in the vicinity of Myungbong Au mine, Korea. *Chemical Speciation & Bioavailability* [online]. 2003, **15**(3), 67–74. ISSN 0954-2299. Dostupné z: doi:10.3184/095422903782775217
- [67] KARCZEWSKA, A., KRYSIAK, A., MOKRZYCKA, D., JEZIERSKI, P., SZOPKA, K. Arsenic Distribution in Soils of a Former As Mining Area and Processing. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2013, **22**(1), 175–181. ISSN 1230-1485, 2083-5906.
- [68] RYCHLÍKOVÁ, E., ŠUBRT, D., SUCHOMELOVÁ, I., HRUBCOVÁ, I., HRDLIČKOVÁ, E., MORAVCOVÁ, J. Dílčí hodnocení zdravotního rizika obyvatel lokality Kutná Hora – Kaňk. 2015, 51.

Přílohy

Příloha 1 – Doporučení pro občany kontaminovaných oblastí

1. Zabránit vnášení půdy do domů – přezouvání, převlékání, montérky pro zemědělské a stavební činnosti prát mimo místa, kde se zdržují obyvatelé, oddělit venkovní činnosti od vnitřních, oddělit „špinavou“ část domu od „čisté“.
2. Častý úklid vysavačem, nejlépe s praním vzduchu a vytření na vlhko, utírání prachu na vlhko všude.
3. V co nejvyšší míře snížit výměru nebezpečných, prašných ploch, které by mohly být zdrojem znečištění (zatravnění, překrytí folií, mulčovací kůrou a podobně). Povrch pozemků dvorků zakrýt vždy po provedení nutných terénních pracích co nejrychleji zajistit odhalenou zeminu proti roznosu. Závažnou kontaminaci prostředí může způsobovat kromě výstavby objektu k bydlení i výstavba bazénů zabudovaných pod povrch terénu.
4. Pokud nebude vyloučena analýzou kontaminace půdy ze záhonků využitelným anorganickým arsenem a ostatními kovy, nepěstovat zeleninu, jen květiny, pozemky zatravnit
5. Nechovat slepice, pokud nebude vyloučena analýzou kontaminace půdy, kde slepice hrabe. Ojedinelé kontrolní vzorky vajec nemohou jednoznačně potvrdit vyloučení kontaminace živočišného produktu, při pohybu slepice v kontaminovaném terénu.
6. Chovat mazlíčky jen doma, nebo pouze venku, po případných nočních toulkách je umýt, nebo je nechat bydlet v boudě.
7. Nenarušovat kompaktní povrch hald a odvalů, pokud jsou na soukromém pozemku a neprášit sobě a nezúčastněným susedům.
8. Po práci, sportu nebo hře v místech, kde dochází k přímému kontaktu se zeminou nebo v prašném prostředí dbát zvýšené hygieny (mytí rukou, sprchování), převlékat se do domácího oděvu, důsledné přezouvání, nejíst neumytýma rukama.
9. Nepoužívat k hygieně, zalévání, do bazénu, vodu z místních studní, pokud nebyla vyloučena přítomnost rozpustného arsenu a dalších prvků
10. Vyloučit pohyb dětí na rozkrytém povrchu hald, nevnášet materiál z hald do domácností.