

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra Chemie



**Obsahy kadmia v areálu bývalé Poldi Kladno
Diplomová práce**

Bc. Veronika Andrllová
Odpady a jejich využití
Ing. Matyáš Orsák Ph. D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "**Obsahy kadmia v areálu bývalé Poldi Kladno**" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 13.4.2018

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala panu Ing. Matyáš Orsák Ph. D., za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování diplomové práce.

Obsahy kadmia v areálu bývalé Poldi Kladno

Souhrn

Půda představuje v životním prostředí asi tu nejdůležitější složku, bez zdravé půdy nemůže ekosystém správně fungovat. Mezi hlavní funkce půdy, pro které je tak důležitá, patří např. filtrační vlastnosti a stabilita, kterou přináší do našich ekosystémů. Půda se skládá z mnoha složek a jsou původu organického, či neorganického. Složkou, o kterou se tato práce zajímá, je hlavně kadmium a další rizikové prvky v půdě potenciálně obsažené, jako například Pb, Ni, Zn, V, Cr a Hg. Kadmium je v dnešním ekosystému, jak ho známe, všudypřítomné a jeho koncentrace v půdě se každý rok zvyšuje. Kadmium v půdě vytváří sloučeniny a komplexy s jinými prvky. Ty se díky rostlinám, které je přijímají hlavně kořeny, dostávají do systémů (koloběhu). Tyto sloučeniny mají negativní vliv jak na rostliny a půdní mikroflóru, tak mohou být karcinogenní při dlouhodobém působení na člověka. Vysoké koncentrace rizikových prvků mohou inhibovat růst rostlin a být toxické pro lidi a zvířata. Pokud jsou ale v půdě obsaženy v malé míře (mikronutrienty) mohou působit na rostliny i prostředí pozitivně.

V praktické části se práce zabývá kvantifikování kontaminace půdy kadmiiem a dalšími rizikovými prvky v areálu bývalých hutí Poldi. Byly použity metody AMA-254 pro stanovení celkové rtuti a ICP-OES, kterou byly stanoveny koncentrace ostatních toxických kovů. Následně byly výsledky porovnány s vyhláškou upravující povolené koncentrace jednotlivých prvků v zemědělské půdě. U většiny prvků, došlo k překročení preventivních hodnot pro zemědělské půdy. Kadmiiem je kontaminován celý areál. Dále je půda kontaminována dalšími toxickými kovy, jako je nikl, olovo, zinek a měď, které přesáhly preventivní nebo i indikační hodnoty podle vyhlášky č.153/2016 Sb. Byla zde změřená malá koncentrace rtuti. V půdě bylo naměřeno středně vysoké pH, což potenciálně snižuje mobilitu prvků. Dále zde byly změřeny vyšší hodnoty železa, síry, vápníku a hliníku.

Klíčová slova: Kadmium, toxické kovy, huť, půda, polutanty, uhlí, koksárna

The cadmium content in the former area Poldi Kladno

Summary

Soil is perhaps the most important part of the environment, because without healthy soil the ecosystem cannot function properly. Some of the main functions of soil, which make it so important, are its filtrating properties and the stability it gives to our ecosystems. Soil is made up from many parts, both organic and inorganic. The part this work is concerned with the most is cadmium and other trace elements such as Pb, Ni, Zn, V, Cr and Hg. Cadmium is omnipresent in today's ecosystems and its concentration in soil is ever increasing. In soil, cadmium makes up compounds and complexes with other elements. As these compounds and complexes enter plants, mostly through their roots, they enter the agricultural process. They have negative impact on plants and soil microflora, and through long-term exposure can be carcinogenic in humans. High concentrations of trace elements can inhibit plant growth and be toxic to humans and animals. However, if they are present in soil in low concentrations (as micronutrients), they can have positive impacts on plants and the environment.

In the practical part, the work tries to measure and quantify soil contamination by cadmium and other trace elements in the premises of former smelting plant Poldi. For measuring concentrations, methods AMA-254 and ICP-OES were used. The former was used to measure mercury concentrations, while the latter was used to measure concentrations of the other trace elements. The results were then compared to legislature governing allowed concentrations of trace elements in agricultural soil. For majority of measured elements the concentrations have exceeded the preventive limits for agricultural soils. The whole area is contaminated by cadmium. Other toxic metals, such as nickel, lead, zinc and copper, have exceeded preventive or even indicative limits as per edict no.153/2016 Sb. A low concentration of mercury was found. The soil was found to have medium high pH, which potentially lowers the mobility of trace elements. Finally, higher than average concentrations were measured for iron, sulfur, calcium and aluminium.

Keywords: Cadmium, toxic metals, former, soil, pollutants, coal, coke oven

1 Obsah

Seznam Obrázků	5
Seznam Tabulek	5
Seznam Příloh	5
2 Úvod	1
3 Půda	2
3.1 Vlastnosti půdy	2
3.1.1 Fyzikální	3
3.1.2 Chemické	3
3.1.3 Biologické	3
3.2 Znečištění půdy	4
3.3 Funkce půdy	4
3.3.1 Mechanismy polutantů v půdách	5
3.4 Toxické kovy	5
3.5 Metody stanovení	6
3.6 Atomová fluorescenční spektrometrie	6
3.7 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES	6
3.8 Termooxidační metoda (AMA 254)	7
3.9 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)	7
3.9.1 Interference	8
3.10 Kadmium	9
3.10.1 Kontaminace půdy kovy	9
3.10.2 Reakce Kadmia na živé organismy	9
3.10.3 Mimokořenový příjem kadmia	9
3.10.4 Vliv kadmia na vyšší rostliny	10
3.11 Další toxické kovy	10
3.11.1 Arsen (As)	12
3.11.2 Nikl (Ni)	13
3.11.3 Chrom (Cr)	13
3.11.4 Zinek (Zn)	14
3.11.5 Vanad (V)	15
3.11.6 Olovo (Pb)	15
3.11.7 Rtuť (Hg)	16
3.11.8 Hliník (Al)	16
3.12 Toxické kovy v antropogenních činnostech	17
3.12.1 Průmysl	17
3.12.2 Zemědělství	18
3.13 Popis Areálu	19

3.13.1	Historie	19
3.13.2	Metalurgie	19
3.13.3	Nynější využití	19
4	Praktická část.....	20
4.1	Analyzované vzorky	20
4.2	Termooxidační metoda (AMA 254)	21
4.2.1	Princip	21
4.2.2	Přístroje a pomůcky.....	22
4.2.3	Pracovní postup	22
4.2.4	Měřicí cyklus v analyzátoru AMA-254	22
4.3	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)..	22
4.3.1	Použité chemikálie	22
4.3.2	Přístroje a pomůcky.....	22
4.3.3	Postup měření	23
4.3.4	Fáze ředění	23
4.4	Měření pH	24
5	Zpracování naměřených dat.....	24
6	Výsledky	26
7	Diskuze.....	30
8	Závěr	42
•	Seznam použitých zkratk	43
9	Zdroje	44
10	Přílohy.....	51

Seznam Obrázků

Obrázek 1: Schéma analyzátoru AMA 254 (Komárek 2000)	7
Obrázek 2: Vybrané kovy a jejich možné zařazení do skupin (Nábělková, 2012)	11
Obrázek 3: Rizikové kovy v agrosystému (Kabata-Pendias 2011).....	11
Obrázek 4: Rozpustnost trojmocného a šestimocného chromu v závislosti na pH (Kabata-Pendias, 2011)	14
Obrázek 5: Bývalý vjezd do Hutte Poldi (Zdroj Google maps)	20
Obrázek 6: Mapa odběru vzorků v zájmovém území (Zdroj Google maps).....	21
Obrázek 7: Okolí zájmového území, bývalých hutích Poldi (zdroj vlastní fotografie)	21
Obrázek 8: Vliv půdní reakce na mobilitu kovů (Kabata-Pendias, 2011)	30

Seznam Tabulek

Tabulka 1: Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou (mg.kg^{-1} sušiny) (vyhláška 153/2016 Sb.)	25
Tabulka 2: Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv (mg.kg^{-1} sušiny) (Vyhláška 153/2016 Sb.)	25
Tabulka 3: Indikační hodnoty, při jejichž překročení může dojít k ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy (mg. kg^{-1} sušiny) (vyhláška 153/2016 Sb.)	26
Tabulka 4: Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí i zvířet (mg.kg^{-1} sušiny) (vyhláška 153/2016 S.)	26
Tabulka 5: pH odebraných vzorků ze zájmového území bývalých hutí Poldi	27
Tabulka 6: Naměřené hodnoty přístrojem ICP-OES.....	28
Tabulka 7: Naměřené hodnoty rtuti přístrojem AMA (254)	29

Seznam Příloh

Příloha 1: Formy a funkce esenciálních prvků pro rostliny (Kabata-Pendias, 2011).....	51
Příloha 2: Výsledky naměřené mědi	53
Příloha 3: Výsledky měření kadmia	54
Příloha 4: Výsledky měření chromu.....	55
Příloha 5: Výsledky měření olova	56
Příloha 6: Výsledky měření niklu.....	57
Příloha 7: Výsledky měření vanadu	58

Příloha 8: Výsledky měření zinku	59
Příloha 9: Výsledky měření vápníku	60
Příloha 10: Výsledky měření síry	61
Příloha 11: Výsledky měření železa	62
Příloha 12: Výsledky měření hliníku	63

2 Úvod

Půda je nezbytnou stránkou pro přežití člověka. Svým chováním a hospodařením na ni, měníme její funkce, vlastnosti a celkovou strukturu. Půda představuje jakýsi orgán, nebo uzavřený systém, jež je ovlivňován veškerou činností na planetě. Na tom jaká je půda dnes a jaká bude za 20 let, závisí jen naše péče o ni. Antropogenní činností, ovlivňujeme koncentrace kovů v půdě už od středověku, kdy v každém dalším období se zvyšují koncentrace kovů v ní obsažené.

Rizikové prvky se vyskytují v půdě přirozeně, jejich koncentrace je dána matečnou horninou a dalšími procesy, které se v ní staly. Problematika přítomnosti toxických kovů v prostředí, je významnou součástí ochrany životního prostředí.

Znečištění půdy toxickými kovy, jako je kadmium, měď, nikl, olovo, rtuť, chrom, vanad, arsen nebo i zinek, které není způsobeno zvýšeným obsahem kovů v daném podloží, vzniká v důsledku předchozí průmyslové činnosti, použitím hnojiv, spalováním fosilních paliv, či aplikací čistírenských kalů do půdy. Plodiny pěstované na kontaminovaných půdách, ukládají ve svých pletivech zvýšené koncentrace rizikových prvků. Dochází tak k postupnému zvyšování koncentrace těchto kovů v potravním řetězci, a k jejich bioakumulaci v orgánech živočichů i člověka. Toxické kovy mohou způsobovat zdravotní problémy. Působí především na nervovou a cévní soustavu, ukládají se v játrech a ledvinách. Kontaminovaná půda ovlivňuje i další složky prostředí, např. hydrosféru (především kvalitu podzemní vody), nebo atmosféru.

Cíl Práce

- 1) Z areálu Poldi Kladno (Nová Dříň) odebrat vzorky půdy
- 2) Stanovit obsah Cd v půdě, případně dalších toxických kovů
- 3) Porovnat obsahy s hygienickými limity

Hypotézy

- 1) Poldi Kladno (Nová Dříň) je kontaminovaná především kadmiiem, případně dalšími toxickými kovy
- 2) Výskyt Cd je nerovnoměrný
- 3) Hygienické limity pro obsahy toxických kovů v půdě jsou překročeny v celém areálu

3 Půda

Je definována jako samostatný přírodní útvar vznikající z povrchových zvětralin zemské kůry, z organických zbytků a působením půdotvorných faktorů. Půda tvoří životní prostředí pro půdní mikroorganismy, dále je také stanovištěm pro planě rostoucí vegetaci. Hlavně ji využíváme pro pěstování kulturních rostlin a zároveň v ní dochází k regulaci koloběhu látek.

Půda je dynamický, neustále se vyvíjející živý systém. Je důležitá pro naše přežití a prosperitu všech suchozemských biologických společenstev, přirozených, či umělých. Toto vše závisí na tenké vrchní vrstvě Země.

Proto je pro nás půda bezpochyby nejcennějším přírodním bohatstvím. Je přirozenou součástí národního bohatství každého státu. Musíme ji tedy chránit nejen v současné době, ale i pro další generace. Nárůst lidské populace a sílícímu tlaku na přírodní zdroje se potvrzují, jak důležitá je strategie udržitelného rozvoje. Hlavní prvek této strategie je ochrana půdního fondu. Jelikož se půda zúčastní v ekosystémech složitých vazeb, není možné jednoznačně specifikovat pouze jednu nejdůležitější funkci půdy. Můžeme tedy říci, že půda je nezastupitelná v plnění následujících funkcí: vytváří substrát pro růst rostlin, je životně důležitou zásobárnou vody pro suchozemské rostliny i mikroorganismy a funguje jako filtrační čistící prostředí, přes které voda prochází. Dále jsou, mikroorganismy žijící v půdě obrovskou a nedocenitelnou zásobárnou genetické informace a umožňují průběh důležitých procesů v ekosystémech.

Koloběhy zásadních prvků (uhlík, dusík, fosfor a síra) a vody probíhá v půdě prostřednictvím interakcí mikrobiální složky s fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

Půdní organická hmota je (suchozemskou) zásobárnou těchto prvků. Bilance a biodostupnost prvků je stále ovlivňována mikrobiální mineralizací a imobilizací.

Ve stavbě ekosystémů a v ovlivňování bilancí energií a látek má půda zcela zásadní a nezastupitelnou roli. Půda působí jako pufrální médium, jež mimo jiné degraduje, zadržuje, ale také za určitých podmínek také uvolňuje potenciálně rizikové látky (mzp.cz).

3.1 Vlastnosti půdy

Půda je tzv. třífázový systém, který je složen z biotické a abiotické složky. Biotická složka představuje edafon. To je společenstvo všech živých organismů v půdě, které se dále dělí na zooedafon, fytoedafon a kořenový systém rostlin. Naopak, abiotická složka zahrnuje pevnou, kapalnou a plynnou fázi a také humus. Humus je důležitou složkou půdy, ovlivňuje fyzikální, chemické a biochemické procesy a tím i životní podmínky edafonu (mzp.cz).

3.1.1 Fyzikální

První fyzikální vlastnost půdy je vzdušnost (aerace) nebo-li obsah a složení půdního plynu, který najdeme v půdních pórech. Půdní plyn, je významný pro samočisticí schopnosti půdy.

Kyslík je obsažen hlavně v povrchových pórech půdy. S hloubkou se zmenšuje jeho obsah a naopak se zvyšuje koncentrace oxidu uhličitého (CO₂). Druhou důležitou fyzikální vlastností půdy je vlhkost. Jedná se o atmosférickou srážkovou vodu, které se z částečně odpaří z povrchu půdy a rostlin zpět do atmosféry, při tzv. evapotranspiraci. Další část vody odtéká do povrchových vodních systémů a zbylá voda konečně prosakuje půdou až na nepropustnou vrstvu (infiltrace), kde se mohou vytvářet zásoby podzemní vody (Holoubek, 1990).

3.1.2 Chemické

Chemické vlastnosti půdy jsou závislé primárně na matečné hornině, ze které půda vznikla, dále na působení antropogenní činnosti a procesech v ní probíhajících. Poměr anorganických a organických látek ve většině půd dosahuje 10:1. Obsahově v půdě nalezneme nejvíce kyslíku (O₂ 50 %) a dále křemíku (Si 25 %) dalšími prvky jsou např.: hliník, železo, vápník, sodík aj. Jako mikroelementy, zde nalezneme C, CL, P, S a Mn. Důležitou vlastností půd je pH, které ovlivňuje rozpustnost látek v půdě a také jejich využitelnost živými organismy a mobilitu prvků obecně (Holoubek, 1990).

3.1.3 Biologické

Živá složka půdy se nazývá edafon. Postupně rozkládající se a odumřelá organická hmota je základní potravou pro tzv. destruenty (Rajchard a kol. 2002). Klíčovou roli v pedogenetických procesech hrají právě tyto organismy, které ovlivňují stabilitu ekosystémů. Hlavní rozdělení půdních organismů je podle způsobu, jakým získávají uhlík na autotrofní a heterotrofní. Heterotrofní organismy získávají uhlík rozkladem organické hmoty, jsou početnější než autotrofní a jsou půdní faunou. Patří sem houby, aktinomycety a většina bakterií (Šarapatka a kol. 2002).

V optimálních podmínkách jsou samozřejmě populace půdních organismů nejpočetnější a to je ovlivňováno množstvím, či kvalitou potravy a dalšími faktory, např. preference, kompetice aj. Jiné druhy najdeme v aridních oblastech, pak v lesních humidních oblastech, a jiná bude situace v kyselých nebo v alkalických půdách. Z různých pokusů, které byly v minulosti provedeny, můžeme zjistit větší diverzitu půdní fauny v lesích, ve srovnání s loukou, ačkoli biomasa půdní fauny i její aktivita bývá vyšší na louce. Výsledky u orné půdy

jsou ve srovnání s přírodněji využívanými plochami nižší jak do počtu organismů, tak množství jejich biomasy (Šarapatka a kol, 2002).

3.2 Znečištění půdy

Půda je velmi specifická složka biosféry, protože není pouze geochemickým odtokem pro kontaminující látky, ale zároveň působí jako přírodní „vyrovnávací paměť“, která kontroluje transport chemických prvků mezi atmosférou, hydrosférou a biosférou. Nejdůležitější úlohou půdy je její produktivita, která je základem přežití lidí. Zachování ekologických a zemědělských funkcí půdy je proto odpovědností lidstva.

Existují dva pojmy- kontaminace půdy a znečištění půdy. Definice podle Knox a kol. (2008) se týká pojmu kontaminace půdy, kdy se chemický stav půdy odchyluje od normálního složení, ale nemá škodlivý účinek. Znečištění nastane, když je prvek nebo látka přítomna v důsledku antropogenní činnosti ve větším množství než v přirozeném stavu a má nepříznivý účinek na životní prostředí a jeho součásti. Další definicí je, že půda se nepovažuje za znečištěnou, pokud neexistuje prahová koncentrace, při které začínají být ovlivněné biologické procesy.

Podle výzkumů grónského sněhu a ledu můžeme říct, že znečištění kovy je stejně staré jako schopnost člověka tavit a zpracovávat rudy. Kovové emise, zejména Pb, dnes zkoumáme na lokální, regionální i globální úrovni v celé Evropě. A díky tomuto fenoménu můžeme sledovat druhy emisí až do doby bronzové (2500 př. n. l.) Každý další pokrok lidstva zanechal v životním prostředí znečištění daným kovem, uloženým především v půdě, v sedimentech a ledu (Kabata-Pendias, 2011).

Stopové prvky pocházejí z různých zdrojů. Pokud se dostanou do půdy pak, jejich další osud závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech půdy. Přestože chemie kontaminace půdy byla nedávno předmětem mnoha studií, naše znalosti o chování polutantů v půdách nejsou ještě úplné. Stálost kontaminantů v půdách je mnohem delší než v jiných oblastech biosféry. Kontaminace půdy, zejména těžkými kovy, se zdá být prakticky trvalá (Kabata-Pendias, 2011).

3.3 Funkce půdy

Půda je substrátem pro růst rostlin a současně je to základní článek potravního řetězce. Je pro nás životně důležitou zásobárnou vody, zejména pro suchozemské rostliny a mikroorganismy a je přirozeným filtračním čistícím médiem, přes které voda prochází. Z půdy pochází mnoho složek, které používáme jako stavební materiály a základní suroviny. Dále půda

jako zem nám poskytuje prostor pro umístování staveb, relaxujeme zde a aktivně ji využíváme. Půda je prostředím, v němž probíhají archeologické a paleontologické výzkumy.

Půda pro náš život na Zemi hraje zcela zásadní a nezastupitelnou roli jak ve stabilitě ekosystémů, tak ovlivňování bilancí látek a energií. Působí jako environmentální pufrací medium, které mimo jiné degraduje, zadržuje a také za určitých podmínek i uvolňuje potenciálně nebezpečné látky (mzp.cz).

3.3.1 Mechanismy polutantů v půdách

Polutanty v půdách se mohou vázat fyzikálně, chemicky nebo biochemicky. Mezi fyzikální mechanismy vazeb polutantů patří sorpce (kovy, karbamáty atd.). Z chemických vazeb se uplatňují kovalentní nebo chelátové (Cu^{2+} , Fe^{2+}), iontové (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) a srážecí reakce. Biochemické mechanismy spočívají v zabudování nízkomolekulárních organických molekul do málo reaktivních makromolekul, nebo probíhá mikrobiální rozklad (Laník, 1960).

Mobilita prvků je dána vzájemnými vztahy mezi sorpčními procesy na jílových minerálech, humusu, hydratovaných oxidech (Fe, Mn, Al) a hydrotermickými podmínkami (teplota, vlhkost) dané lokality včetně aktivní mikroflóry (Holoubek, 1991).

3.4 Toxické kovy

Toxické kovy představují nebezpečí i ve stopovém množství. Již v tak malé koncentraci, mohou způsobovat u jednotlivých organismů nežádoucí účinky. Protože mají vysokou schopnost se bioakumulovat v půdě i organismech a tím narušovat potravní řetězce. Jejich biologická dostupnost pro živé organismy je omežována hodnotami pH, jehož snížení obvykle vede ke zvýšení jejich mobility v půdě a tím i jejich rizika (Thompson a kol., 2005; Wang a kol., 2016). V Reakci organismu na přítomnost toxických kovů (Zn, Cd, Pb aj.) hraje velice výraznou roli nízkomolekulární protein metallothionein. Tento protein obsahuje soubor složený z cysteinových reziduí thioneinu, dále z aromatických kyselin a histidinu, jenž je schopen adsorbovat ionty těžkých kovů a snižovat jejich biodostupnost pro organismy a toxicitu (EPA, 1987; Hodgson, 2004; Onosaka a Tanaka, 1991). Tímto způsobem jsou navázané kovy deponovány v orgánech (EPA, 1987). Přítomnost rizikových kovů způsobuje biosyntézu proteinu v žaludku, ledvinách, játrech a v tenkém střevě (Onosaka a Tanaka, 1991).

3.5 Metody stanovení

Nejčastěji používanou metodou pro stanovení kovů ve vzorcích životního prostředí je atomová absorpční spektrometrie (AAS), optická metoda, která je založena na měření absorpce elektromagnetického záření atomy prvků (Fowler, 2011; Soodan, 2014)

Absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující látky ve smyslu: Lambert-Beerov zákona pro zředěné roztoky:

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot l$$

kde A je absorbance, I intenzita záření prošlého analytem, I_0 intenzita záření nezeslabeného analytem, ϵ atomový absorpční koeficient, c koncentrace a l je délka absorpčního prostředí (Cantle, 1986; Němcová 1997).

Jelikož dosahuje AAS má vysoké selektivit je jednou z nejrozšířenějších metod anorganické prvkové analýzy. Díky této metodě lze stanovit přes 60 prvků periodické tabulky v koncentracích od desetin g.l^{-1} až po koncentrace nižší $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Fowler, 2011; Němcová 1997; Černohorský 1997).

Metodu AAS dělíme podle způsobu atomizace sledovaného prvku. Atomizaci můžeme provádět v plamenu, v křemenných atomizátorech a také elektrotermicky (Němcová, 1997).

3.6 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie je velmi citlivá, selektivní a finančně nenáročná metoda pro stanovení ekologicky významných prvků (Soodan, 2014). V metodě sledujeme emise záření (fluorescence) plynnými atomy, které byly excitovány do vyšších energetických stavů absorpcí elektromagnetického záření.

Fluorescenční záření má tu schopnost mít delší, stejnou a v ojedinělých případech i menší vlnovou délku než záření excitační. Podle toho lze rozlišovat fluorescenci rezonanční to znamená, že záření excitační i emitované má stejnou vlnovou délku od fluorescence nerezonanční. Fluorescenční záření je uvolňováno všemi směry a měřeno je kolmo na směr primárního záření (Němcová, 1997; Černohorský a spol., 1997).

3.7 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES

Tato metoda je významná zejména díky svým nízkým detekčním limitům pro mnoho prvků a také možnosti multielementární analýzy (Fowler, 2011; Soodan, 2014).

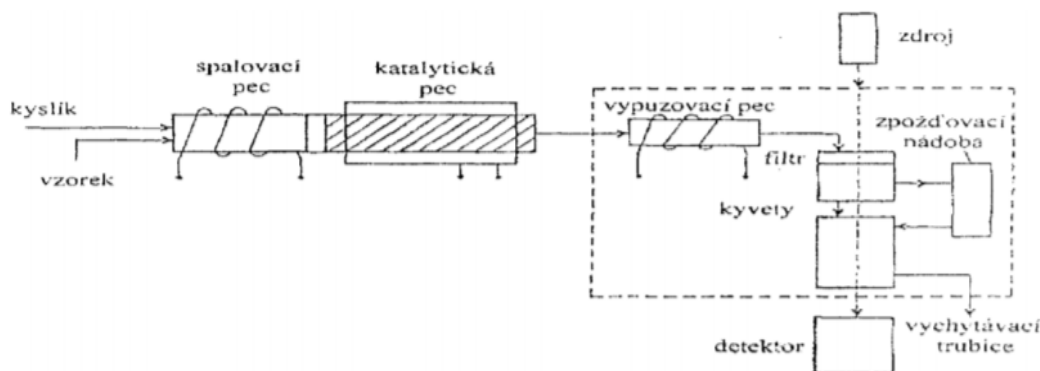
Mezi další plusy ICP-OES metody se řadí velice dobrá reprodukovatelnost nebo možnost analýzy organických látek. V ICP-OES se používá jako budící zdroj indukčně vázané plazma (Soodan, 2014).

3.8 Termooxidační metoda (AMA 254)

AMA-254 (Advanced Mercury Analyser) je jednoúčelový AAS (viz Obrázek 7) umožňující přímé stanovení obsahu rtuti v kapalných a nebo v pevných vzorcích bez potřeby chemické úpravy.

Využitím techniky generování par kovové rtuti a následným zachycením a zkoncentrováním na zlatém amalgamátoru dosahujeme mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku měření na matici vzorku. Daný analyzátor patří k nejrozšířenějším přístrojům pro stanovení obsahu rtuti v českých laboratořích (Száková 2004). Stanovení celkového obsahu rtuti jednoho vzorku trvá přibližně 5 až 8 minut v závislosti na množství a vlhkosti vloženého vzorku a mez detekce je 0,01 ng. Hg (Fowler 2011).

Schéma analyzátoru AMA-254 (Komárek, 2000)



Obrázek 1: Schéma analyzátoru AMA 254 (Komárek 2000)

3.9 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) je jednou z nejcitlivějších a také z nejvýkonnějších metod a to nejen pro stanovení toxických kovů (Soodan 2014, Becker, 2008).

Přednosti této metou je rychlost měření, možnost stanovení izotopového složení chemických prvků, malá spotřeba vzorku, velmi nízké detekční limity, mnoho elementární

analýza, možnost stanovení izotopového složení chemických prvků a v neposlední řadě vysoká efektivita měření. Nevýhodou může být třeba inference, či vysoké náklady na pořízení a údržbu přístroje

Vzorky mohou být změřeny ve dvou skupenstvích, ve formě kapalné či pevné. V pevném skupenství se pomocí tzv. laserové ablace zavádějí do ICP výboje. Na rozdíl kapalné vzorky se do přístroje dostanou pomocí zmlžovače a peristaltické pumpy. Pomocí peristaltické pumpy je vzorek nasáván do zmlžovače, ve kterém vznikne aerosol. Aerosol je nosným plynem (nejčastěji argon) přiváděn do argonového plazmatu, kde dochází k ionizaci a atomizaci (Becker 2008).

Tyto ionty se do hmotnostního spektrometru v prostředí vysokého vakua dostávají přes expanzní komoru, zde dochází ke vzniku tlakového gradientu mezi dvěma kovovými kužely. Dále procházejí skrz iontovou optiku, ta slouží k fokusaci a urychlení iontů do kvadrupólového analyzátoru (Becker 2008, Mihaljevič 2004)

Kvadrupólový analyzátor se skládá ze čtyř rovnoběžných tyčových elektrod. Do každé tyče zvlášť se pouští stejnosměrné napětí a zároveň i radiofrekvenční pole. Provádíme tedy měření za různých kvadrupólových hodnot jako je stejnosměrné napětí, amplituda a frekvence radiofrekvenčního pole, kde lze nastavit jak trajektorii dráhy, tak i druhy separovaných iontů s odlišnou hodnotou poměru m/z (m je hmotnost iontu a z je jeho náboj), (Cantle, 1986). K detektoru pak projdou pouze ionty s určitým poměrem m/z , které mají při daném nastavení stabilní trajektorii. Ten změří signál dopadajících iontů a potom je daný signál zejména pomocí elektronového násobiče nebo Faradayovy klece zesílen a následně elektronicky zpracován. (Gross, 2004)

3.9.1 Interference

Rozdělujeme ji na spektrální, která vzniká překrýváním se izobarických iontů a na inferenci nespektrální, jež je způsobena složením matrice.

Spektrální interference odstraňujeme pomocí kolizní cely, např.: kolizemi s heliem dojde k rozbití interferujících polo atomických částic. K odstraňování pomáhá také nastavení parametrů zamlžovače, iontové optiky a matematických úprav na známé distribuci iontů. Nespektrální inferenci odstraňujeme pomocí externího standardu, interního standardu a také díky izotopovému ředění.

Nespektrální interference se eliminují pomocí externího standardu, interního standardu a pomocí metody izotopového ředění (Becker, 2008; Mihaljevič, 2004).

3.10 **Kadmium**

Kadmium náleží do skupiny toxických těžkých kovů. Tento kov je považován za prokazatelně karcinogenní. Je také charakterizován jako prvek s mutagenními a teratogenními účinky (Onosaka a Tanaka, 1991).

3.10.1 **Kontaminace půdy kovy**

Kontaminace životního prostředí kadmíem je v poslední době vyvolána zejména jeho rostoucím používáním v průmyslu. Na tomto procesu se hlavně podílejí slévárny kovů a průmysl barviv, výroba plastů a výroba baterií. Velkým zdrojem znečištění prostředí kadmíem je nepochybně také spalování pohonných hmot a olejů, v zemědělství pak používání fosfátových hnojiv, čistírenských kalů a pesticidů obsahujících tento prvek. Kadmium, které je emitované do ovzduší, se nakonec kumuluje v půdě a tímto způsobem se dostává do potravinových řetězců (Bencko, 1995).

3.10.2 **Reakce Kadmia na živé organismy**

Při orálním užití, dojde asi k cca 7% vstřebání z celé dávky v první řadě tkáněmi gastrointestinálního traktu (Ninkov a kol., 2016) a pak následuje transportu krví do dalších orgánů, ve kterých dochází k dlouhodobé kumulaci (Chang a kol., 2012; Ninkov a kol., 2016). Prudká otrava kadmíem se projevuje hlavně nevolností, zvracením, poškozením střevního epitelu a bolestí břicha. Při vdechování dochází k otoku plic (Hodgson, 2004; Ninkov a kol., 2016). Při chronické expozici dochází k vyvolání imunosuprese a k hepatotoxicitě. Přítomnost kadmia podmiňuje v organismu tvorbu leukocytů, které posléze napadají zdravé buňky organismu a vyvolávají v nich oxidační stres a zánětlivé onemocnění, které vedou k dysfunkci a selhávání hlavně ledvina jater. (Chang a kol., 2012; Ninkov a kol., 2016). Kadmium má velmi vysoký bioakumulační faktor v organismu Thompson a kol. (2005), neboť je u něj velmi složitá exkrece z organismu, Chang a kol. (2012) odhadují asi 15-20 let jako poločas jeho rozkladu.

3.10.3 **Mimokořenový příjem kadmia**

Biologická dostupnost rizikových prvků v rostlině může být ovlivněn jejich příjmem z ovzduší (Cibulka a kol., 1991). Jednotlivé rizikové prvky v atmosféře jsou různě dostupné. Jejich dostupnost je ovlivněna hlavně rozpustností a charakterem nosičů. Kabata-Pendias, (2011) uvádí, že u kadmia byla zjištěna nejvyšší dostupnost 85%. Příjem kadmia listem se dělí

na dvě fáze, na metabolický a nemetabolický příjem. Nemetabolická penetrace kutikulou je obecně považována za hlavní cestu vstupu. Metabolický mechanismus působí proti koncentračnímu spádu a je zodpovědný za transport iontů přes plazmatickou membránu do buněčného protoplastu.

Síla absorpce rizikových prvků závisí hlavně na druhu pěstované plodiny, tloušťce její kutikuly, vlhkosti na povrchu listu, stáří listu a daném kovu (Marschner, 1995).

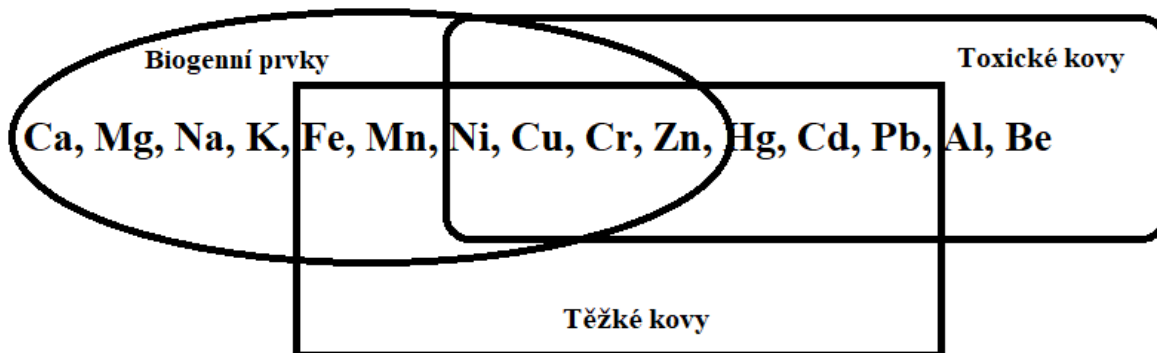
Dalším faktorem ovlivňujícím vstřebávání kadmia listy jsou podmínky prostředí, např. nízké pH srážek způsobuje snižování foliárního příjmu kadmia. Kyselý déšť ovlivňuje proces výměny kationtů tím, že H^+ z deště uvolňují kationty z vazebných míst v kutikule. Greger a kol. (1993) uvádí, že i vápník může snižovat příjem kadmia tím, že působí na procesy výměny kationtů.

3.10.4 Vliv kadmia na vyšší rostliny

Podle Irfana a kol. (2014) jsou fyto toxické účinky determinovány jak jeho koncentrací v půdě, tak také rostlinným genotypem na ní pěstovaným. Rostliny dokáží tento prvek i přes jeho negativní účinky velmi snadno přijímat kořeny a v sobě ho kumulovat (Laspina a kol., 2005; Lindberg a kol., 2007). Kationty kadmia (Cd^{2+}) se transportují a navazují na jejich membrány a porušují jejich funkce a stabilitu (Irfana a kol., 2014; Laspina a kol., 2005, Mustafa a Komatsu 2016). Nežádoucí účinky na metabolické procesy jsou prokázány u procesů zahrnující zejména fotosyntézu, příjem živin a vody a také respiraci (Irfana a kol., 2014; Romero-Puertas a kol., 2007). Podobně jako u zinku, dochází působením kadmia k vyvolání oxidačního stresu, vytváří se volné radikály a reaktivní formy kyslíku, které zvyšují propustnost buněčných membrán, poškozují DNA a inaktivují různé enzymy (Romero-Puertas a kol., 2007; Mustafa a Komatsu., 2016). Kontaminace kadmiem znamená také potlačení růstu rostlin (Laspina a kol., 2005; Wang a kol., 2016).

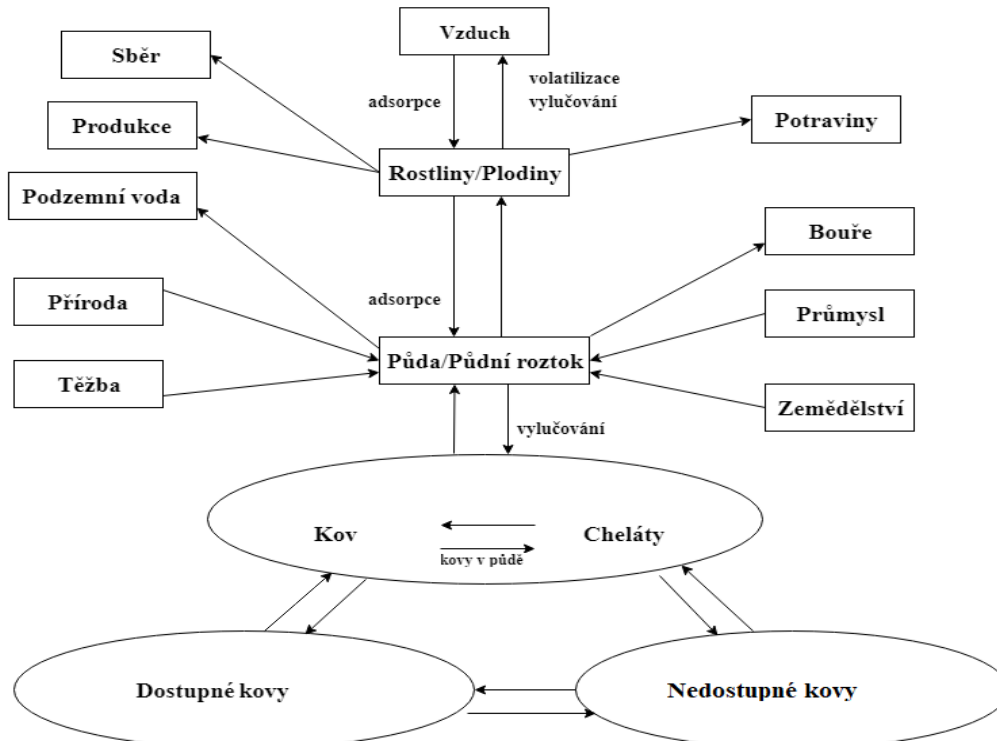
3.11 Další toxické kovy

Riziko které kovy představují působí, hned na několika úrovních, ve stopovém množství mohou vyvolávat negativní účinky u různých organismů a mají vysokou schopnost bioakumulace, kterou narušují potravní řetězce. Biodostupnost je omezená hodnotami pH viz tabulka č. 2, 3 a 4, nízké pH ve většině případech zvýší jejich mobilitu a i rizika (Thompson a kol., 2005; Wang a kol., 2016).



Obrázek 2: Vybrané kovy a jejich možné zařazení do skupin (Nábělková, 2012)

Stopovými prvky (viz obr. č.1) v agrosystémech myslíme hlavně zinek (Zn), železo (Fe), selen (Se), bor (B), molybden (Mo), kobalt (Co), nikl (Ni), olova (Pb) kadmium (Cd), chrom (Cr), arsen (As), měď (Cu), mangan (Mg), rtuť (Hg) atd. Kromě boru jsou tyto prvky také považovány za těžké kovy. Vlastně účinky stopových prvků na plodiny se skládají ze dvou hledisek. Jedním z nich je nedostatek elementárních prvků Fe, Mn, Mo, Zn, Cu atd., zatímco druhým, je toxicita kontaminantů těžkých kovů Hg, Pb, Cd, As, Cr, Ni a tak dále (Wei a Zhou, 2004).



Obrázek 3: Rizikové kovy v agrosystému (Kabata-Pendias 2011)

Biogeochemický cyklus stopových prvků je velmi důležitý, můžeme podle něj určit, co se stane po vstupu daných prvků do agrosystémů (jako je vstup, mobilita, akumulace či výstup). Odvíjí se od daného prostředí, které je ovlivněno složením půdy, mikroorganismy, plodinami, zvířaty a v neposlední řadě i lidmi. Dochází zde k různým vstupům kontaminací stopovými prvky. Většina těžkých kovů se v půdě akumuluje a tím mají nepříznivý dopad na lidské zdraví, prostřednictvím kontaminované zemědělské produkce. Existují cesty, kdy můžeme odstranit jen tu kontaminovanou část zemědělské produkce z agrosystémů (Sun a kol., 2001).

Některé koncentrace stopových prvků v půdě, plodině nebo trávě jsou proto stanoveny tak, aby bylo dosaženo normálního stavu stopových prvků v agrosystému. Jiné normy kvality životního prostředí půdy jsou sepsány, tak aby se zjistilo, zda je půda znečištěná. Nejdůležitějším cílem studia stopových prvků v agroekosystému je znát jejich přínos a škodlivost pro lidské zdraví a jak je řídit, protože většina zemědělských produktů (zejména z plodin) je hlavními zdroji potravin pro lidi, ať už jsou v přímém nebo nepřímém kontaktu (Senesi a kol., 1999; Lam a kol., 2004).

V dnešní době je už věnována pozornost zemědělským produkčním problémům způsobeným těžkými kovy. Důvodem je částečně skutečnost, že nedostatek některých prvků v potravinách není nebezpečnější než elementární toxicita. Mnoho půd je už kontaminováno a nejslibnější metodou jak je očistit od těžkých kovů je fytořemediace (Wei a Zhou, 2004).

3.11.1 Arsen (As)

Dvanáctým nejrozšířenějším prvkem na zemském povrchu je právě Arsen, je to metaloid a v přírodě ho můžeme nejčastěji nalézt v podobě sulfidů, z nichž nejvýznamnější a nejčastější forma je arzenopyrit (FeAsS). Arsen se může vyskytovat ve všech složkách životního prostředí (voda, půda a vzduch). Do prostředí se v současné době dostává také antropogenní činností, především z průmyslu (např. konzervace dřeva nebo zemědělství), kde se nachází jako účinná složka některých pesticidů (Kabata-Pendias, 2011)

V lékařském oboru se navzdory jeho toxicitě využívá v malé míře dodnes. Arsen a jeho toxicita se odvíjí od jeho oxidačního čísla a chemických forem, ve kterých se nachází. Například As s oxidačním číslem III je mnohem toxičtější než arsen s oxidačním číslem V. Mezi potraviny, u nichž může být zvýšená koncentrace arsenu, patří například mořské plody, ryby ale také obiloviny a rýže. Akutní otravy arsenem přinášejí závratě, zvracení a bolesti hlavy (Kafka a Punčochářová, 2002). Pokud, je dávka příliš vysoká, nebo je organismus vystaven dlouhodobému působení může, dojít k respiračním, kardiovaskulárním, imunologickým a neurologickým poruchám. K chronickým otravám dochází při pití kontaminované vody.

Z hlediska dlouhodobé expozice může, dojít i ke karcinogenním, mutagenním a teratogenním onemocnění (Bencko, 1995).

Arsen se v organismu snadno kumuluje a to hlavně v játrech a ledvinách, ale můžeme ho najít i v nehtech, nebo vlasech. Díky tomuto hromadění, může dojít k poškození těchto orgánů (Mandal, 2002).

Toxická stránka komplexů arsenu závislá na tom, jakých chemických formách se nachází a na jeho oxidačním stavu. Anorganické sloučeniny bývají obecně toxicitější (a to třímocný pětimocný arsen) než formy organické. (Kabata-Pendias, 2011).

3.11.2 Nikl (Ni)

Je to sedmým nejrozšířenějším kovem a dvacátým druhým prvkem co do obsahu v zemské kůře (99 ppm). Vyskytuje se ve všech možných formách. V čisté formě je poměrně vzácný a nachází se především společně s železem jako pozůstatek z komet a meteoritů (Bencko, 1995).

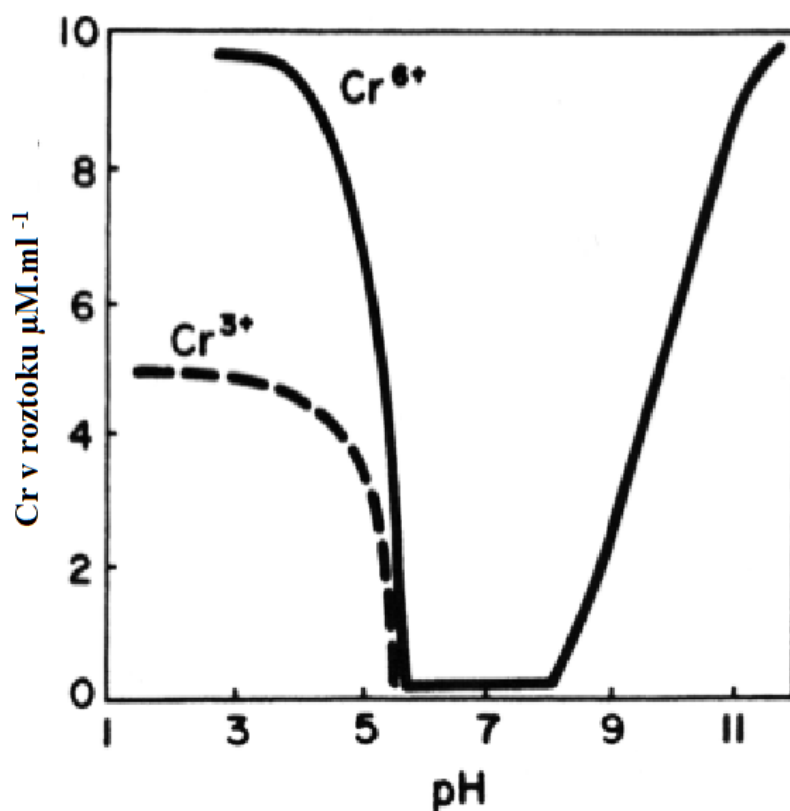
Mezi sloučeniny s jinými prvky patří laterity. Jsou to lidické a silikátové rudy jako třeba garnierity $((\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot(\text{OH})_8)$, dále se jedná o sulfidické rudy jako millerit (NiS), pentlandit $((\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8)$ a o arsenidové rudy jako nikelit (NiAs) a gersdorfin (NiAsS). Kvůli své velmi dobré odolnosti proti atmosférické korozi, která je dána tvorbou kompaktní pasivní ochranné vrstvy, se nikl používáme k pokovování. Je využit i v dalších kovových slitinách.

V organismech se nikl i přes jeho toxicitu vyskytuje ve stopových množstvích, avšak jeho biologická funkce je stále neznámá. Když dojde ke kontaktu s kůží, způsobuje tzv. niklový srab. Následky akutních otrav zahrnují např. poškození cév, zažívacího traktu, ledvin, srdce a CNS. K chronickým otravám zase naopak patří poškození pokožky, alergie a v nejhorších případech může dojít i k rakovině plic, nosní přepážky nebo hltnu. Nejvyšší toxicitu má především tetrakarbonyl niklu, který využíváme při výrobě niklu mondovým způsobem. Nejvyšší příjmy niklu pro lidstvo představuje kouření tabákových výrobků, z jedné cigarety můžeme dostat dávku niklu asi 1,1 až 3,1 μg niklu (Bencko 1995; Kabata-Pendias, 2011)

3.11.3 Chrom (Cr)

Bylo prokázáno, že většina chromu v půdě se vyskytuje jako Cr^{3+} v minerálních strukturách nebo formách smíšených Cr^{3+} a Fe^{3+} oxidy. Protože trojmocný chrom je mírně pohyblivý pouze ve velmi kyselém prostředí při (pH 5,5 je téměř úplně vysrážen), jeho sloučeniny v půdách jsou považovány za velmi stabilní. Na druhou stranu, Cr^{6+} je velmi

nestabilní v půdách a je snadno mobilizován jak v kyselé tak alkalické půdě (obrázek 3.) (Kabata-Pendias, 2011).



Obrázek 4: Rozpustnost trojmocného a šestimocného chromu v závislosti na pH (Kabata-Pendias, 2011)

Dosud neexistují žádné důkazy o zásadní roli chromu v metabolismu rostlin. Obsah chromu v rostlinách je řízen hlavně obsahem rozpustného chromu v půdách. Pokus provedený na půdě s nízkým obsahem rozpustného chromu, kdy byl aplikován další chrom, měl pozitivní účinky na rostliny (Kabatas-Pendidas, 2011).

Účinky chromu jsou silně závislé na jeho mocenství, ve kterém se v půdě nachází a v kterém se dostává do organismu. Trojmocný chrom je považován za prospěšný a je nepostradatelnou součástí v každodenní stravě, naopak šestimocný chrom působí negativně a je potenciálně karcinogenní (Bencko, 1995)

3.11.4 Zinek (Zn)

Zinek je běžnou složkou hornin, sedimentů a půd. Obsahy zinku v půdě jsou ovlivněny jeho obsahem v mateční hornině. V jílech bývá obsaženo asi 100 mg·kg⁻¹ zinku. Rozpuštěný zinek (ve formě Zn²⁺) se sorbuje na jíly a huminové koloidy. Pozadová koncentrace zinku

v půdách je asi $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Významné uplatnění elementárního zinku se nachází jako antikorozi ochranný materiál zvláště pro slitiny železa a železo.

Pozinkovaný železný plech se vyrábí řadou postupů, nejčastější je galvanické pokovování, postřikování, napařování nebo žárové nanášení tenkého povlaku zinku.

Zinek náleží mezi prvky, které mají velmi důležitý vliv na správný vývoj všech živých rostlinných i živočišných organismů. Zároveň zinek není obsažen v živých tkáních ve vysokém množství – uvádí se, že tělo dospělého člověka obsahuje pouze přibližně 2 g zinku. Doporučená denní dávka zinku v lidské potravě se pohybuje mezi 15–25 mg prvku (Kabata-Pendias, 2011).

3.11.5 Vanad (V)

Vanad, s chemickou značkou V, je členem 5. skupiny periodické tabulky prvků a patří mezi kovové prvky. V praxi je používán pro výrobu speciálních slitin a průmyslových katalyzátorů.

Geochemické vlastnosti vanadu silně závisí na jeho oxidačním stavu (a_2 , a_3 , a_4 a a_5) a na kyselosti média. Obvykle netvoří vlastní minerály, ale spíše nahrazuje jiné kovy (Fe, Ti a Al) v krystalických strukturách. Během zvětvávání je pohyblivost vanadu závislá na hostitelských minerálech a nakonec vanad zůstává ve zbytkových horninách tvořících minerály nebo je adsorbován nebo začleněn do minerálních struktur jílu nebo oxidů Fe. Určité aniontové struktury vanadu jsou v půdě pohyblivé v širokém rozmezí pH. Nebo třeba při vyšším obsahu železa, se kterým tvoří sloučeniny. Naopak ve sloučeninách s hydroxidem jeho mobilita klesá (Kabata-Pendias, 2011). Pro lidskou populaci nebyla doposud prokázána biologická významnost a hodnota nezbytného příjmu tohoto prvku. Do organismu člověka se dostává v potravě z rostlinných olejů a pak dále nalezneme vyšší koncentrace v rybím mase nebo zelenině (Bencko, 1995).

3.11.6 Olovo (Pb)

Nejdéle známým a nejrozšířenějším těžkým kovem je olovo (Pb). I tento kov se nachází ve všech složkách přírody. Nejvýznamnější olověnou rudou je minerální galenit (PbS), dalšími minerály jsou anglesit (PbSO_4) a cerusit (PbCO_3), (Bencko, 1995).

Celosvětová produkce, která činí na pět milionů tun ročně, neustále stoupá. Využití olova je při výrobě baterií a akumulátorů, dále ho využíváme k výrobě kabelů, barviv, střeliva a slitin. V minulých dobách se využívalo ve formě tetraethylolova jako antidetonační přísada do benzínů, naštěstí zavedením bezolovnatých paliv se spotřeba velice snížila (Bencko, 1995).

Do životního prostředí se olovo dostává z elektrochemického, chemického, strojírenského, sklářského a hutnického průmyslu. Uvolňuje se také při spalování fosilních paliv (Kabata-Pendias, 2011)

Dlouhodobé výzkumy ukázaly, že olovo se vstřebává hlavně plícemi, trávicím ústrojím. Kumuluje se majoritně v kostech, což vede k ovlivňování krvetvorby a následně může vést až k anémii. Olovo je v organismu mobilní a snadno se přesouvá mezi kostmi a krevním oběhem, kde může toxikovat další orgány jako jsou třeba játra či ledviny, dále postupuje a napadá reprodukční, či nervový systém organismu (Bencko, 1995; Kafka a Punčochářová, 2002).

3.11.7 **Rtuť (Hg)**

Je známo, že rtuť je jediný kov, který je za normálních podmínek v kapalném skupenství. Známe ho jako sulfid rtuťnatý (HgS), nebo-li rumělkou (Bencko, 1995). V životním prostředí ji můžeme najít, jak v anorganické tak také v organické formě, do prostředí se dostává hlavně z antropogenních činností. Hlavními zdroji kontaminace je spalování fosilních paliv a odpadů, vypouštění odpadních vod přímo do vodních zdrojů, při těžbě drahých kovů atd. (Kabata-Pendias, 2011).

Toxicita rtuti je závislá především na chemické formě a délce vystavení organismu. V plynném skupenství je nebezpečná hlavně elementární rtuť, akutní expozice může způsobit poškození plic, poruchy centrálního nervového systému a při dlouhodobém působení par elementární rtuti je poškozen zejména mozek, což vyvolává spoustu dalších projevů jako je bolest hlavy, nechutenství, závratě atd. (Bencko, 1995).

Organické formy tohoto kovu jsou asi taktéž toxicitější než formy anorganické. Organokovové sloučeniny se kumulují na různých místech v těle, a především ve vlasech ledvinách a působí hlavně na centrální nervovou soustavu. Methylrtuť je nejnebezpečnější sloučenina rtuti. Vznik methylrtuti je při metylaci rtuťnatých iontů v přítomnosti různých typů mikroorganismů vyskytujících se v sedimentech. Tento proces probíhá jak v aerobním tak anaerobním prostředí (Kabata-Pendias, 2011; Bencko 1995).

3.11.8 **Hliník (Al)**

Hliník nepatří mezi esenciální prvky (vyjma kapradin). Nicméně přítomnost hliníku v půdním roztoku ve velmi nízkých koncentracích může někdy stimulovat růst rostlin nebo iniciovat jiné žádoucí efekty (Bencko, 1995)

Některé formy hliníku působí od určité koncentrace značně toxicky na všechny živé organismy. Tyto formy, které jsou toxické ve formách chalátů s fulvokyselinami a

nízkomolekulárními organickými látkami. Jsou snadno transportovatelné v půdních profilech, a proto je nacházíme i v podzemních vodách, které jsou často zdrojem pitné vody. Individuální formy hliníku se liší ve svých účincích a také mírou toxicity vůči živým organismům. Patří k nejdůležitějším faktorům omezujícím růst rostlin na silně kyselých půdách. Účinek toxického působení na rostliny klesá v této řadě: polymerní Al^{13} (ne však ve formě křemičitanů nebo fosforečnanů) \gggg hydratované monomerní formy: $Al^{3+} > AlOH_2^+ > Al(OH)^{2+} > Al(OH)^{4-} \gg$ (z hlediska toxicity diskutabilní) $AlSO_4^+$. Hliník, vázaný v organických komplexech, ve všech druzích fluoridových komplexů a v $[AlOH_3]^+$ se ukázal jako netoxický. Ačkoliv mezi autory není jednotné označení toxických forem hliníku, je potřeba zmínit, že někdy jsou tyto formy označovány jako aktivní nebo též častěji „labilní hliník“ (Drábek a kol., 2005).

Vysoké koncentrace hliníku, lépe řečeno nízký poměr bazických kationtů a hliníku v půdním roztoku, působí fyziologické problémy kořenovému systému stromů. Naopak při nízkém poměru soutěží ionty hliníku úspěšně s kationty vápníku, hořčíku a draslíku na výměnných místech buněčných membrán kořenového apoplastu, kde porušují iontovou rovnováhu (Kabata-Pendias, 2011).

3.12 Toxické kovy v antropogenních činnostech

3.12.1 Průmysl

Zdroje znečištění z průmyslu, které jsou důsledkem antropogenních činností, zahrnují především těžbu, tavení, zpracování rudy, výrobu pesticidů a chemických hnojiv, uvolňování výfukových plynů automobilů a skládky komunálních odpadů. Mezi výše zmíněnými zdroji znečištění patří těžební odpady a uložení odpadů na skládky obsahující vysoké množství těžkých kovů např.: Haldy, které mohou vznikat při těžbě kovů. Zde dochází k vyluhování těžkých kovů dešťovými srážkami. Půdy v okolí tohoto průmyslu mohou být kontaminovány až 1000krát více (Kabata-Pendias, 2011).

Tyto půdy s vysokou koncentrací těžkých kovů mají většinou nízké pH, pokud se tedy dostane mimo pro ni zabezpečenou zónu, může rychle zničit biologickou část půdy a poškodit hodnotu plodin na ni pěstované. Hutní průmysl svými emisemi má velký dopad právě na akumulaci toxických prvků v půdě. Obvykle půdy právě kolem těchto míst bývají silně znečištěny příloha 1 popisuje osm toxických kovů (jsou to přednostně řízené neorganické polutanty v Číně), jejich zdroje a různé chemické formy u nichž víme, že právě tyto kontaminace těžkými kovy jsou velmi komplikované (Wei a Zhou, 2004).

3.12.1.1 Síra

Síra je pátý nejrozšířenější (podle hmotnosti) prvek na světě a třináctý nejrozšířenější v zemské kůře s průměrným zastoupením 0,0697% v kontinentální kůře. Vyskytuje se celkem ve 4 stabilních izotopech: ^{32}S je nejvíce rozšířen v zemské kůře (95,02 %), ^{34}S (4,21 %), ^{33}S (0,76 %) a ^{36}S (0,0014 %). Může se nalézat ve formě plynné, jako aerosol, rozpuštěná ve vodě, v půdě i v minerálech.

Jedním ze zdrojů síry v půdě je rozklad organických látek. Většina (90 %) z totálního obsahu síry v lesních půdách je v organické formě. Hlavní organické formy vyskytující se v půdě jsou: sulfáty, estery sulfátů a sulfanátů a sulfatovaných thioglycidů (síra vázaná přes kyslík) a aminokyseliny, bílkoviny heterocyklické sloučeniny (síra vázaná přes uhlík). V anorganické formě se síra dostává do půdy např. zvětráváním minerálů, z hnojiv, atmosférické depozice, či při zpracovávání železa. V aerobním prostředí síra zvětrává z podložní horniny nejčastěji ve formě síranů (SO_4^{2-}). Z půdy se síra uvolňuje vymýváním, povrchovým odtokem (rozpuštěná i v částicích), vypařováním a odnosem biomasy rostlin. Hlavní hybnou silou cyklu síry jsou mikroorganismy. Síra v půdě prodělává řadu transformací, zejména: mineralizaci, oxidaci, redukci, imobilizaci a vypařování.

Význam síry Síra je esenciálním prvkem pro všechny formy života. Je nutná pro syntézu aminokyselin cysteinu a methioninu, je součástí mnoha vitamínů, hormonů a dalších biologických látek včetně enzymů a strukturních složek buněk. Stejně jako ostatní makroživiny má síra nezastupitelnou úlohu ve všech buňkách organismů, rostlin i živočichů. Hlavním zdrojem anorganické síry pro rostliny jsou sírany. I když je síra jednou z hlavních živin, její nadbytek v půdě a obecně v přírodě může mít negativní vlivy. Ve vysokých koncentracích, zvláště v plynné formě (SO_2), může působit fyto toxicky nebo přispívat k acidifikaci.

3.12.2 Zemědělství

Přidání chemických hnojiv je velmi důležitým nástrojem pro získání vysokého výnosu z plodin. Avšak je to jeden ze zdrojů znečištění těžkými kovy, mnohá hnojiva obsahují stopové množství těžkých kovů, které se v nich nachází v důsledku jejich původu z hornin. Koncentrace těžkých kovů v hnojivech fosforu závisí na zdroji fosfátových skal jako trojitě superfosfáty a fosforečnan vápenatý. Někdy může být koncentrace Cd v hnojivech P vyšší než 50 ppm (Mortvedt a Beaton, 1995). Dokonce i v některých běžných hnojivech, jako je močovina, chlorid amonný, síran amonný, dusičnan amonný, superfosfát a síran draselný, jsou koncentrace

stopových prvků také vyšší než obsah půdního pozadí nebo standardy kvality životního prostředí půdy (Senesi a kol., 1999; Frost a Ketchum, 2000).

3.13 Popis Areálu

3.13.1 Historie

Huť Poldi je ochranná známka a název několika podniků v Kladně. Kladenské železářny Poldi založil v roce 1889 podnikatel Karl Wittgenstein, otec slavného filozofa Ludwiga Wittgensteina. Podnik postupně rostl, zejména válečnými zakázkami v obou světových válkách. Ve druhé polovině 20. století do ní byla včleněna prakticky veškerá ocelářská výroba v Kladně. Po roce 1989 nastal úpadek a podnik se rozpadl na několik nástupnických firem. Část patří od roku 1999 německé firmě Scholz a.s (wikipedia.cz/hut_poldi).

3.13.2 Metalurgie

Společnost POLDI s.r.o. byla výrobcem vysoce legovaných ocelí. Nedílnou součástí uzavřeného výrobního procesu bylo tepelné zpracování a finální úpravy povrchů materiálu. POLDI byl dodavatelem černých nebo opracovaných kovaných tyčí v kruhovém, plochém nebo čtyřhranném provedení.

3.13.3 Nynější využití

Firma Poldi s.r.o. je od roku 2016 vedena v insolvenčním rejstříku. Podnik se snažilo od té doby zachránit pár investorů. V současné době jde tento podnik do dražby, která bude probíhat tento duben.

V bývalém areálu Poldi s.r.o. jsou dnes v provozu nové Třinecké železářny Kladno. Dále v areálu můžeme nalézt Univerzitní centrum energeticky efektivních budov ČVUT a vznikla tam dráha pro motokros. Třinecké železářny Kladno je polovina podniku původních hutí Poldi. Druhá polovina byla rozebrána a odstraněna. Zbyly zde pouze základy (betonové bloky) v zemi. Toto území je zanedbané, nevypadá, že by zde probíhala nějaká revitalizace. Toto dříve známé místo se stává odlehlým zapomenutým plným malých černých skládek. Nacházela jsem zde odpad nejrůznějšího druhu od pneumatik až po farmaceutika. V jedné části této oblasti také vzniká parkoviště pro přilehlé železářny.

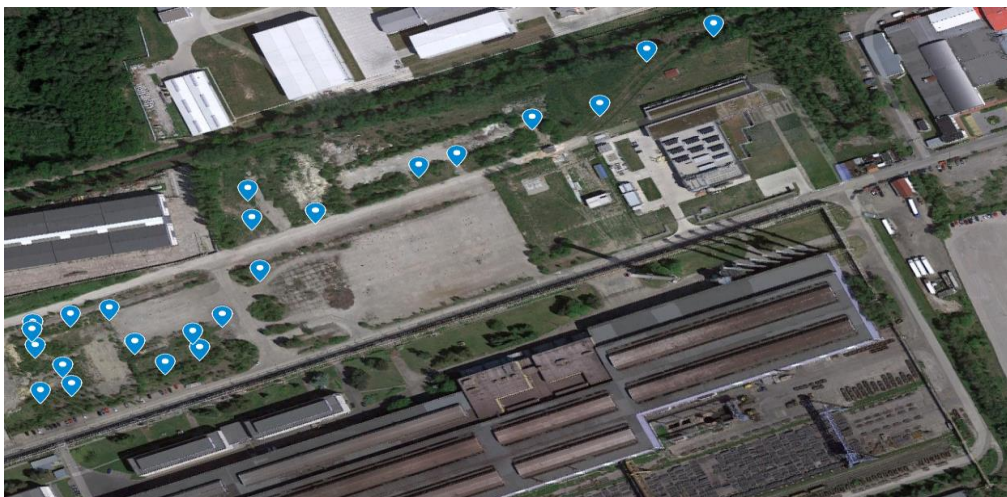


Obrázek 5: Bývalý vjezd do Hutte Poldi (Zdroj Google maps)

4 Praktická část

4.1 Analyzované vzorky

Zájmové území pro odběr vzorků půd byla bývalá huť Poldi, viz obrázek č. 5 a 6., která se nachází v okolí města Kladno ve Středočeském kraji. V minulosti se zde zpracovávalo železo do podoby kovaných nástrojových a korozivzdorných ocelí s opracovaným a neopracovaným povrchem. V průmyslovém areálu na místě bývalého podniku Poldi Hutte v současnosti působí několik podniků např.: Třinecké železářny Kladno, Univerzitní centrum energeticky efektivních budov ČVUT.



Obrázek 6: Mapa odběru vzorků v zájmovém území (Zdroj Google maps)

Vzorky jsem odebrala namátkově v tomto areálu, na spoustě místech bylo nemožné odebrat vzorky půdy kvůli betonovým blokům, které tu zbyly ještě po bývalých hutích. Vzorky jsem odebrala na 22 místech, viz obrázek 5 a 6.



Obrázek 7: Okolí zájmového území, bývalých hutích Poldi (zdroj vlastní fotografie)

4.2 Termooxidační metoda (AMA 254)

4.2.1 Princip

Technikou generování par kovové rtuti se zachycením a obohacením na zlatém amalgátoru se stanoví celková rtuť. Proudem kyslíku se vzorek postupně vysouší a rozloží. Proudem kyslíku se vedou spaliny společně se rtuťí přes katalyzátor a tam dochází k dokonalé oxidaci spalin a odstraní se nežádoucí složky. Kvantitativní zachycení rtuti dochází v amalgátoru, který se poté zahřeje a uvolní se páry rtuti, které vedou do přístroje, kde se měří pokles intenzity záření rtuťové výbojky způsobené přítomností atomů rtuti.

4.2.2 **Přístroje a pomůcky**

- Analytické váhy s přesností 0,0000g
- Pinzeta
- Kovové lodičky

4.2.3 **Pracovní postup**

Vzorky byly vysušeny a přesáty přes síto (2 mm) vzniklou jemnoztem jsem navažovala do spalovací lodičky, která byla umístěna v analytické váze o hmotnosti od 40-50 mg. Hmotnost jednotlivých vzorků byla před vložením do analyzátoru zapsána do řídicího počítače analyzátoru. Povelem přes počítač analyzátoru byla spalovací lodička zavedena do spalovací trubice. Při manipulaci se spalovací lodičkou nesmí dojít ke kontaktu s jinými částmi přístroje nebo laboratoře, neboť naměřené výsledky by byly zkreslené.

4.2.4 **Měřící cyklus v analyzátoru AMA-254**

V přístroji po vložení vzorku probíhají tři základní operace

1. sušení vzorku – po ukončení dávkování je spuštěn program termické úpravy. Nejdříve nastává etapa sušení sloužící k odstranění vlhkosti ze vzorku (u pevných látek) Sušení trvá dle nastaveného času.

2. rozklad vzorku – v této etapě je vzorek v proudu kyslíku termicky rozložen (vyžhán nebo spálen, pokud je to materiál schopný hoření). Rozklad trvá dle délky naprogramování.

3. fáze čekání – v poslední etapě jsou produkty rozkladu vzorku vyplachovány proudem kyslíku ven z přístroje a dochází k ustálení teplotních poměrů v přístroji. Prodleva trvá dle délky nastavení.

4.3 **Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)**

4.3.1 **Použité chemikálie**

- 35% HCl
- 65% HNO₃
- Deionizovaná voda

4.3.2 **Přístroje a pomůcky**

- ICP-OES spektrometr

- Sušárna
- Analytické váhy s přesností 0,0000g
- Automatické pipety
- Teflonové nádoby po vyloužení (10% HCl přes noc)
- Síto (velikost síta <2 mm)
- Filtrační papír
- PVC lahvičky (50 ml)

4.3.3 Postup měření

Stanovení celkového obsahu vybraných prvků (Cd, Pb, Cr, Ni, Cu a As) ve vzorcích půd bylo provedeno na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem. Všechny naměřené koncentrace byly přepočítány na jednotlivé navážky vzorků. Do vysušené teflonové nádoby bylo odváženo 1,0000 g homogenizovaného a přesátého vzorku. Z každého vzorku bylo provedeno dvoje měření.

V dalším kroku bylo přidáno do teflonové nádoby se vzorkem 7 ml 35% a 3 ml 65% HNO₃ a teflonová nádoba byla lehce zavřena víčkem. Teflonové nádoby byly přes noc uschovány v digestoři reagovat.

Na varné desce se vzorky dvě hodiny zahřívaly při 120 °C. Po vychladnutí byly vzorky kvantitativně převedeny do 50 ml baněk a doplněny deionizovanou vodou. Vzorky byly zfiltrované přes filtrační papír do připravených popsanych PVC 50 ml nádobek.

Informace o přístroji

Množství vodou extrahovatelných prvků (zejména As, Al, Cd, Cr, Cu, Ca, Cr, Ni, V, S, Zn a Pb) bylo stanoveno pomocí ICP-OES (iCAP 7000, DUO iCap 7000, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) za standardních analytických podmínek.

4.3.4 Fáze ředění

Vzorky byly naředěny do 12 ml zkumavky. Do skleněných kádinek byly pomocí 10 ml stříkačky a nylonového filtru 0,45 μm převedeny část vzorku. Do zkumavek byl poté převeden jeden ml vzorku a 9 ml deioinizované vody. Po změření byly výsledky přepočítány na sušinu (mg·kg⁻¹).

4.4 Měření pH

Pro měření pH byla použita půda o zrnitosti < 2 mm. Z každého odebraného vzorku byly připraveny dvě měření. Půda byla navážena do plastových nádobek o obsahu 50 ml, půda byla navážena na vahách s přesností na 4 desetinná místa. Do plastových zkušev bylo odváženo 5 g půdy a zalito převařenou a poté vychlazenou destilovanou vodou. Bylo důležité, aby voda měla laboratorní teplotu, aby nedošlo ke změně pH. Na každý vzorek bylo použito 20 ml dané vody a dále byly vzorky 5 minut na třepacím přístroji. Změřené hodnoty pH byly u každého jednotlivého vzorku půdy zprůměrovány a zapsány do tabulky viz tab. 5.

5 Zpracování naměřených dat

Koncentrace toxických kovů stanovené po extrakci lučavkou královskou metodou ICP-OES, odkud byly dále exportovány a vyhodnocovány v programu Microsoft Excel 2007 (Microsoft Corporation, USA) v případě stanovení rtuti ta byla stanovena na jednoúčelovém spektrometru AMA-254 a v softwaru MassHunter Workstation (Agilent Technologies, USA). Hodnoceny byly platnými preventivními hodnotami z vyhlášce MŽP č. 153/2016 Sb. Tyto preventivní hodnoty jsou součástí hodnocení půdy a prezentují horní mez proměnlivosti přírodního a difúzně antropogenního pozadí. Definují obsahy, kdy pod jejich úrovní nedochází ještě k negativním účinkům na půdy. Jelikož, v některých případech viz tabulka 6 a 7 došlo k překročení těchto hodnot, tak dle vyhlášky už nesmí být použity další materiály, které by dále zvyšovaly obsahy těchto látek v půdě (např.: komunální odpady, sedimenty, či kaly z ČOV).

Vyhláška č. 153/2016 Sb. také obsahuje indikační hodnoty, které jsou dalším úrovní hodnocení půdy. Slouží k ochraně kvality a kvantity zemědělské produkce a také k ochraně zdraví lidí a zvířat. Půda ze zájmového území je zařazena spíše mezi běžnou půdu, silně ovlivněnou antropogenní činností. V tabulce 6 a 7 s výsledky naměřených koncentracích jednotlivých prvků, můžeme vidět, že překročení preventivních hodnot dochází u všech prvků v několika nebo u všech vzorků. Celkově jsou preventivní hodnoty překročeny hlavně u kadmia, zinku a chromu. Jedním velmi důležitým faktorem u rizikových prvků v půdě představuje hlavně pH. Změřené hodnoty všech vzorků budu porovnávat tedy s hodnotami z vyhlášky v tabulkách č. 1, 2, 3 a 4.

Tabulka 1: Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou (mg.kg⁻¹ sušiny) (vyhláška 153/2016 Sb.)

Kategorie půd	Preventivní hodnoty ¹⁾										
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg ²⁾	Ni	Pb	V	Z
Běžné půdy³⁾	20	2	0,5	30	90	60	0,3	50	60	130	120

1) Hodnoty se netýkají půd geogenně anomálních, na které mají být použity sedimenty podle právních předpisů o používání sedimentů na zemědělské půdě.

2) Celkový obsah.

3) Běžné půdy: písčito-hlinité, hlinité, jílovitohlinité a jílovité půdy, které zauímají převážnou část zemědělsky využívaných půd. Jedná se o půdy s normální variabilitou prvků, s normálním půdním vývojem v různých geomorfologických podmínkách včetně půd na karbonátových horninách.

Tabulka 2: Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv (mg.kg⁻¹ sušiny) (Vyhláška 153/2016 Sb.)

	Půdní druhy	pH	Indikační hodnota
			Extrakce lučavkou královskou
As			40
Cd	Běžné¹⁾půdy	≤ 6,5	1,5
		> 6,5	2
Ni		≤ 6,5	150
		> 6,5	200
Pb			300
Hg³⁾			1,5

1) Běžné půdy: písčito-hlinité, hlinité, jílovitohlinité a jílovité půdy, které zauímají převážnou část zemědělsky využívaných půd. Jedná se o půdy s normální variabilitou prvků, s normálním půdním vývojem v různých geomorfologických podmínkách včetně půd na karbonátových horninách.

3) Celkový obsah

Za překročení indikační hodnoty obsahu rizikového prvku v zemědělské půdě se považuje překročení obou ze stanovení - pokud jsou pro ně indikační hodnoty stanoveny, tj. a) extrakce lučavkou královskou.

Tabulka 3: Indikační hodnoty, při jejichž překročení může dojít k ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy (mg. kg⁻¹ sušiny) (vyhláška 153/2016 Sb.)

	Půdní druhy	pH	Indikační hodnota
			Extrakce lučavkou královskou
Zn			400
Cu		< 5,0	150
		5,0-6,5	200
		> 6,5	300

Tabulka 4: Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí i zvířat (mg.kg⁻¹ sušiny) (vyhláška 153/2016 S.)

Rizikový prvek	Indikační hodnota (extrakce lučavkou královskou)
As	40
Cd	20
Pb	400
Hg ¹⁾	20

1) Celkový obsah

6 Výsledky

Změřené a zprůměrované výsledky vzorky půd jsem zapsala do tab. č. 6 a 7. Koncentrace jednotlivých prvků byla vysoká, překračují v mnohých vzorcích jak preventivní tak indikační hodnoty i více než o 10%. Půda v zájmovém území je na většině místech alkalická až středně silně alkalická. Tyto výsledky mohou nasvědčovat tomu, že rizikové kovy, i když mají v určitých případech vysoké koncentrace jako kadmium, olovo, či zinek, nemusejí být v půdě tolik mobilní. Budu se tomu budu věnovat v diskuzi, kde budu popisovat závislosti mobility prvků na pH a případně dalších faktorech.

Tabulka 5: pH odebraných vzorků ze zájmového území bývalých hutí Poldi

Č. vzorku	pH	Č. vzorku	pH
1	8,66	12	8,52
2	8,95	13	9,43
3	9,07	14	9,35
4	9,35	15	8,69
5	8,35	16	8,24
6	7,38	17	9,07
7	8,47	18	9,16
8	9,15	19	8,55
9	8,54	20	8,35
10	8,33	21	8,37
11	8,41	22	9,13

Tabulka 6: Naměřené hodnoty přístrojem ICP-OES

	Ni	Cu	Cr	Zn	Cd	Pb	V
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
1	162	74	912	119	6	26	229
2	162	141	1043	163	10	57	184
3	162	135	1361	255	12	88	169
4	162	57	547	157	4	48	128
5	27	26	340	74	3	30	73
6	35	28	63	62	2	12	29
7	174	137	2322	177	10	36	634
8	52	132	1409	108	5	23	215
9	16	13	30	50	2	19	26
10	66	1529	157	1029	6	212	38
11	54	364	275	362	6	95	60
12	92	76	961	169	5	50	168
13	47	83	99	356	6	50	39
14	16	30	53	94	2	27	29
15	103	608	568	461	12	88	44
16	11	26	21	46	2	17	17
17	6	15	14	114	1	12	12
18	26	69	126	588	6	98	65
19	69	85	98	902	4	93	34
20	19	42	66	136	3	54	36
21	21	38	66	130	3	48	49
22	17	45	69	113	2	38	72

Modře označené hodnoty, přesáhly hranici, kdy může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin a krmiv.

Červeně označené hodnoty, přesáhly hranici indikačních hodnot, které znamenají, potenciální inhibici pro růst rostlin a ohrožení produkční funkce půdy.

Zeleně označené hodnoty, jsou ty, které přesáhly hranici preventivních hodnot pro běžné půdy

Žlutě označené hodnoty jsou, ty které se blíží hranic preventivních hodnot

Většina naměřených hodnot v tabulce 6., překračuje preventivní hodnoty pro běžné půdy viz. tabulka 1. Dále zde můžeme vyčíst, že některé jsou svými koncentracemi tak vysoké, že indikují i potenciální ohrožení zdravotní nezávadnosti potravin a krmiv a to jsou hlavně prvky, jako kadmium v podstatě všechny vzorky, až na dvě výjimky jsou několika násobně vyšší než indikační hodnoty, když přihlídneme k pH, a pak tyto podmínky překročení indikačních hodnot vykazuje vzorek v několika případech nikl.

Indikační hodnoty, které už způsobují ohrožení růstu a ohrožují půdu samotnou, překročil Zinek a měď. Důvodem je, že zde v celém analyzovaném území bylo naměřeno vysoké pH a půda je dobře provápněná. Mobilita těchto prvků by stále měla být omezená, ale v místě bývalých hutí moc porostů nenajdeme možná nějaké břízy, lísky a některé druhy trav. Lidé sem stále vyvázejí odpad, který může být i nebezpečný a vylučovat do půdy toxické kovy.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty rtuti přístrojem AMA (254)

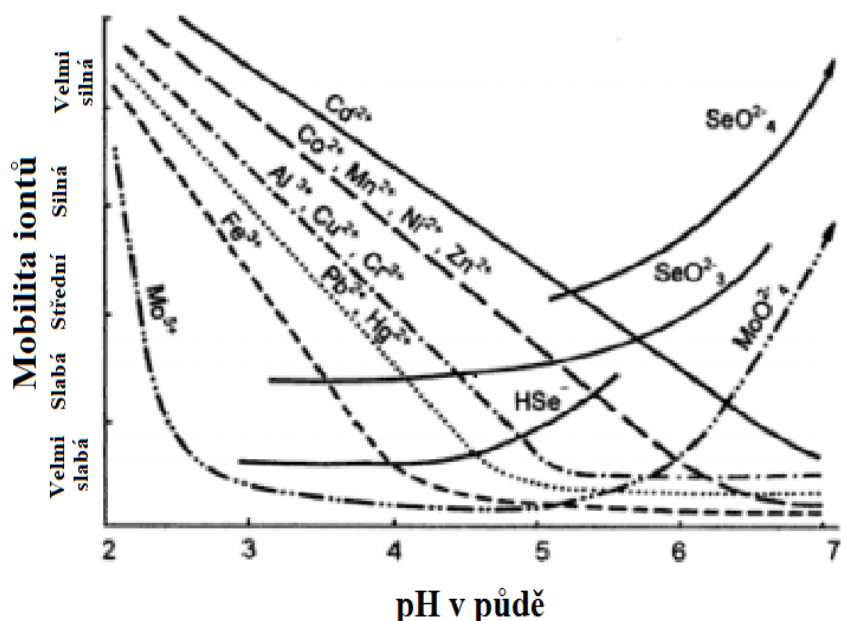
Hodnoty Rtuti			
	Hg		Hg
č. vzorku	mg.kg⁻¹	č. vzorku	mg.kg⁻¹
1	0,122	12	0,062
2	0,113	13	0,166
3	0,287	14	0,124
4	0,082	15	0,514
5	0,052	16	0,043
6	0,045	17	0,098
7	0,123	18	0,164
8	0,108	19	0,117
9	0,084	20	0,113
10	0,104	21	0,128
11	0,061	22	0,124

Naměřené hodnoty rtuti tabulka 7 jen v pár vzorcích lehce překračují preventivní hodnoty (červeně označené) rtuti v porovnání viz tabulka 1. Tak můžeme říci, že toto znečištění může být způsobeno jednotlivými vstupy, například, v půdě se může nacházet reziduum kovu, které tyto hodnoty ovlivňuje. Než aby v půdě zůstávala z dob podniku Hutte Poldi.

7 Diskuze

V následující diskuzi se budu věnovat těm kovům (tabulka 6 a 7), které překročily preventivní hodnoty viz tabulka 1. Na začátek musím, říci že se nejedná o běžnou půdu, ale půdu ovlivněnou antropogenní činností a to hutěmi, která není vhodná pro zemědělské využití. Budu srovnávat různé výzkumy a metody, které autoři použili při své práci a publikovali články. Výsledky, které mi vyšly, jsou poměrně zajímavé a některé z nich ukazují určitě na to, že v území stála bývalá huť Poldi a stále tam ten průmysl je a jiné poukazují na to, že lidé sem vyvázejí odpady a vznikají zde malé černé skládky po celém areálu, což má za následek vysoké koncentrace určitých prvků jen v určitých místech. Například vzorek číslo 10 má vysoké koncentrace všech měřených prvků a třeba zinek a měď zde převyšuje indikační hodnoty hned několikrát. Proto si myslím, že by zde mohlo být reziduum odpadu, které do půdy stále vylučuje nebezpečné kovy ve vysokých koncentracích.

Následující obrázek č. 8 nám ukazuje, které prvky jsou mobilní při různě vysokém pH a jaké komplexy sloučeniny popřípadě vznikají. PH je velmi důležitá vlastnost pro mobilitu prvků v půdě.



Obrázek 8: Vliv půdní reakce na mobilitu kovů (Kabata-Pendias, 2011)

7.1.1.1 Zinek

V písčinyých, kyselých půdách se zdá, že organická hmota je nejdůležitější půdní složkou pro vazbu zinku, zatímco vazby mezi oxidy (hydroxidy) hliníku, železa a manganu mají zřejmě menší význam. Jak Zyrin a kol. (1976) uvádí je zinek v půdách spojován hlavně s hydroxidy železa a hliníku (14 až 38 % z celkového zinku) a i s jílovými minerály (24 až 63 %), zatímco jeho snadno pohyblivé frakce a jeho organické komplexy, tvoří respektivě 1 až 20 a 1,5 až 2,3 %. Nedávné závěry Kabata-Pendias (2011) a Krakowiak (1995), podporují tyto výpočty, což naznačuje, že jílová frakce kontroluje až 60 % rozložení Zn v půdách. Pánové Zyrin a kol. (1976) našli nejvyšší selektivní adsorpci zinečnaté oxidy s železem v alofanu a imogolitu a nejnižší adsorpce pak byla s montmorillonitem. Jílové minerály, hydroxidy a pH (obrázek číslo 7-1) jsou tedy pravděpodobně nejdůležitějšími faktory ovlivňující rozpustnost zinku v půdách, zatímco organické komplexy a srážení zinku v podobě hydroxidů, uhličitánů a sulfidových sloučenin se jeví jako mnohem méně důležité. Zinek může také vstoupit do některých vrstevnatých křemičitých struktur (např. Montmorillonit) a stát se velice nehybným. Je známo, že organické látky půdy jsou schopné vázat Zn v stabilních formách; proto se pozoruje akumulace Zn v organických půdních horizontech a v některých rašelinách (Kabata-Pendias, 2011). Celá tabulka obsahující všechny hodnoty pro tento kov je (medián, směrodatnou odchylka a chyba) v příloze č. 8. nejvyšší hodnota je zde 902 mg. kg⁻¹. U většiny vzorků byla překročena preventivní hodnota a u některých dokonce indikační.

7.1.1.2 Měď

Výskyt mědi v půdě závisí na dvou faktorech a tím je matečná hornina a procesy tvorby půd, které upravují počáteční stav mědi v půdě. Jílová frakce také významně přispívá k obsahu mědi v půdách. Měď se kumuluje v horních horizontech půdy. Tato bioakumulace je způsobena hlavně nedávnou antropogenní činností, která je zdrojem tohoto prvku. Kontaminace půd sloučeninami mědi vyplývá z využití materiálů obsahující měď, jako jsou např.: hnojiva, komunální odpady a průmyslové emise (Kabata-Pendias, 2001).

Kontaminace půdy sloučeninami mědi vyplývá z využití materiálů obsahujících měď, jako jsou hnojiva, spreje a zemědělské nebo komunální odpady, stejně jako z průmyslových emisí. Hlavní zdroje znečištění představují hlavně hutě neferických kovů a okolí tohoto průmyslu, ve kterých se koncentrace mědi v povrchových půdách snižují se vzdáleností od zdroje kontaminace. Některé lokální nebo náhodné vstupy mědi do půd mohou vznikat v důsledku koroze konstrukčních materiálů ze slitiny mědi (např. elektrické dráty, trubky).

Zatímco hlavní zdroje průmyslového znečištění mají místní dopad na životní prostředí, přispívají také k celosvětovému znečištění ovzduší na dálku. Vzdušný spad znečišťujících látek mědi se výrazně liší ve specifických oblastech a v jednotlivých částech kontinentů ale největší ve střední Evropě (Brevik, 2012).

Naměřené hodnoty v tab. 6 odpovídají tomu, že zde byli dříve hutě a nedaleko jsou stále otevřené Třinecké železářny. Díky vysokému pH půdy způsobenému kvůli vysokému obsahu vápníku, je měď v této lokalitě málo mobilní. I když některé hodnoty jsou překročeny i 5x viz tabulka číslo 6 a číslo vzorku 10 v porovnání s indikačními hodnotami v tabulce indikačních hodnot v tabulce č. 3. Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy, při nízkém pH. Veškeré hodnoty, změřené u mědi jsou v práci k nalezení v příloze číslo 2. Nevyšší naměřená hodnota byla u vzorku č. 10, 1529 mg. kg⁻¹ kdy už je indikováno potenciální ohrožení potravin a krmiv pro zvířata podle vyhlášky 153/2016 Sb.

7.1.1.3 Kadmium

Rozpustnost kadmia úzce souvisí s kyselostí půdního roztoku (obrázek 8). Kritická kyselost v minerálních půdách je v rozmezí pH 4,0-4,5, kdy pokles pH o pouhých 0,2 jednotek má za následek 3-5násobné zvýšení kadmia.

Rozpustnost kadmia úzce souvisí s kyselostí půdního roztoku a tím i jeho biodostupností, je největší v půdách s nízkým pH v rozmezí od 4,5 do 5,5. V alkalických půdách je kadmium většinou méně pohyblivé. Pokud se pH dostane do alkalické oblasti má kadmium tendenci srážet se na povrchu jílových minerálů. Při pH >7,5 je mobilita kadmia řízená rozpustností CdCO₃, případně Cd₃(PO₄)₂ (Kabata-Pendias, 2001; Beneš a Pabiánová, 1986).

Sposito a Page (1996), dělali výzkum na základě modelu následujících druhů kadmia v půdním roztoku: 1) v neutrální půdě, Cd²⁺, CdSO₄⁰ a CdCl⁺; v kyselé půdě, Cd, CdCl⁺, CdSO₄⁰; a v alkalické půdě, CdHCO₃. Diagram rozpustnosti podle pH (obrázek 8) naznačuje, že nad pH 7,5, je kadmium absorbován v půdách a není snadno pohyblivé; proto by rozpustnost sloučenin CdCO₃ a případně Cd₃(PO₄)₂ mohou řídit mobilitu kadmia v alkalických půdách.

Lodenus (1997) studoval mobilizaci kadmia v lehkých písčinyých a rašelinných půdách při loužení s umělým kyselým deštěm (pH 3,6 a 5,4) a solným roztokem (pH 7,0). V každém případě bylo dosaženo nejsilnějšího loužení neutrálním roztokem obsahujícím ionty Ca²⁺, K⁺, NO³⁻ a SO₄²⁻. To podporuje Roy (2015) závěr, že se zvyšující alkalitou se adsorbce kadmia

snižuje, pravděpodobně kvůli konkurenci iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} . Tato zjištění mají důležité důsledky pro vývoj reálných technik rekultivace půd bohatých na kadmium.

Při zvětrávání hornin, kde jeho obsah nepřesahuje $0,3 \text{ mg Cd.kg}^{-1}$, snadno přechází do roztoku a vyskytuje se jako kationt Cd^{2+} . Může tvořit také komplexní ionty- CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ aj. a organické cheláty. (Kabata-Pendias, 2011).

Podle Taylora (2010) je mezi 55 % a 90% kadmia v půdním roztoku přítomno jako volné kovové ionty Cd^{2+} a je snadno dostupné rostlinám.

Prvním faktorem, který ovlivňuje obsah kadmia v půdě je půda samotná, její struktura. Obsah Kadmia geometricky stoupá se zvyšujícím se obsahem hlinité frakce v půdě (Kabata-Pendias, 2011; Faroon. 2001).

Světlé lehké písčité půdy Polska obsahují jen cca $0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$ kadmia, zatímco lehké hlinité půdy obsahují už $0,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pak těžké hlinité půdy obsahují až $0,51 \text{ mg.kg}^{-1}$. S humínovými kyselinami vytváří Cd komplexy, které jsou však méně stabilní jako komplexy těchto kyselin s mědí a olovem.

Dalším faktorem ovlivňujícím obsah a mobilitu kadmia v půdě kromě pH a podílem jílu v půdě (přispívá až 10%) je vztah mezi kadmiem a obsahem oxidů železa a manganu při nízkém pH ($<5,5$). Nicméně existuje názor, že Cd adsorpce jílu je převládajícím procesem, který řídí fixaci Cd (Farrah a Pickering 1997, Tiller a kol 1976.; Soon 1981). V silně oxidačních podmínkách je kadmium schopno tvořit stálé minerály (CdO , CdCO_3) a hromadit se ve fosfátech a biogenních usazeninách. Hlavním faktorem limitujícím obsah Cd v půdách je chemické složení mateční horniny (Farrah a Pickering 1997; Tiller a kol 1976).

V zásaditém prostředí je poměrně málo pohyblivý. Při pH nad 7,5 přestává být kadmium mobilní a proto o jeho mobilitě rozhoduje rozpustnost sloučenin CdCO_3 a pravděpodobně také $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (Faroon, 2001).

Absorpční kapacita kadmia na hydroapatit se snižuje v přítomnosti jiných kovů (Cu, Zn, Pb) v důsledku konkurenční sorpce kovu (Brevik a Sauer, 2015). Existuje několik důkazů, že pH řídí mobilitu kadmia v půdách. Zvýšení pH vede ke zvýšení sorpce iontů kadmia pomocí SOM (Organické látky v půdě), za přítomnosti síranů dochází k vysrážení kadmia a tím ke snížení jeho rozpustnosti. Chloridové ionty zvyšují mobilitu kadmia v půdě a zvyšují množství kadmia vázaného na montmorillonit (Chizzola, 2012; Faroon. 2001).

Podle Chizzola (2012) a Franz (2008), přítomnost toxických těžkých kovů, kadmia a olova v rostlinných vzorcích je způsobena tím, že tyto prvky jsou v životním prostředí všudypřítomné a mohou být převzaty nebo kontaminovány rostlinami. Na jedné straně ukončení používání olovnatých paliv před deseti lety zmírňovalo situaci kontaminace, ale

hnojením přijde do půdy za rok 1,6 g Cd na hektar a ukládáním z atmosféry v agrárních ekosystémech naznačuje pomalé zvýšení kontaminace (Chizzola 2012).

Dalším výzkumem v Anglii a v Japonsku, kde byla naměřena velká koncentrace kadmia. Jen v Japonském městě Toyama onemocněli lidé (Brevik, 2012; Morgan, 2013). Obsahy kadmia zde byly podobné, ale byli tu jiné faktory, které tyto onemocnění mohli způsobit, jeden z faktorů je že v Anglii měli dostatek zinku a železa ve stravě naopak v Japonsku ho měli málo, retence kadmia se z výšila až 15krát. (Chizzola, 2012). Další faktor bylo mírně alkalické pH půdního roztoku, což snižuje biologickou dostupnost. V Anglii byl změřen větší obsah vápníkových iontů, které také napomáhají vázat kadmium v půdě. Půdy interagují s atmosférou, a proto se podílejí na změnách, které se dějí v atmosféře a dále přispívají ke změně klimatu (Brevik, 2012; Chizzola, 2012; Faroon. 2001).

Moje naměřené hodnoty kadmia jsou u některých vzorků až 12krát vyšší viz příloha č. 3 s porovnáním preventivních hodnot z vyhlášky 153/2016 Sb. viz. Tabulka 1. Tyto hodnoty napovídají opět tomu, že zda byl v minulosti kovoprůmysl. Jelikož půda v zájmovém území je středně alkalická což znamená, že kadmium zde bude ve stabilních sloučeninách a bude málo mobilní pro rostliny. Navíc zde jsou vysoké koncentrace vápníku, který se mohl do půdy uvolňovat ze strusky při spalování nebo tavení rudy. Vápník tvoří sloučeniny, které naopak pomáhají vychytávat kadmium. Proto si myslím, že pro rostliny bude méně toxické, ale může se uvolňovat do ovzduší díky povětrnostním vlivům., jelikož území není tolik zalesněné a chráněné před vzdušnou erozí.

Obsah kadmia v půdě ovlivňuje významně také půdní mikroorganismy. Vyšší koncentrace iontů kadmia v půdním výluhu mají inhibiční efekt na tyto MO. A tak vysoké dávky kadmia mohou přímo poškozovat půdní edafon.

7.1.1.4 Nikl

Obecně je pohyblivost Ni nepřímo spojena s pH půdy (Kabata-Pendias, 2001). To jasně demonstrují Siebielec a Chaney (2006), kteří zaznamenali drastické snížení extrahovatelnosti niklu při pH půdy nad 6,5. Nikl v půdách je mírně pohyblivý (Zhang a kol., 2004). V povrchových horizontech půdy se Nikl vyskytuje převážně navázaný na organické komplexy a tvoří snadno rozpustné cheláty. Spojování Ni s organickými ligandy může být velmi silné a může ovlivnit jeho pohyblivost (Kabata-Pendias, 2011). Nikl je považován za významnou znečišťující látku, která se uvolňuje při zpracování kovů v koksárnách, při spalování uhlí a oleje. Zvýšená koncentrace niklu v půdě snižuje aktivitu u některých enzymů např. dehydrogenázy, ureázy, kyselé a alkalické fosfatázy (Wyszkowska a kol., 2008).

Fytoremediace niklem kontaminovaných půd je široce studována některými autory (Chaney a kol. (2005), Doherty a kol. (2008)). Neexistuje žádný důkaz podstatné úlohy Ni v rostlinném metabolismu, ačkoli několik výsledků naznačuje, že nikl může být pro určité rostliny zásadní. Bylo prokázáno, že Ni je podstatný pro některé biosyntézy u mnoha bakterií (Kabata-Pendias, 2011). Nikl je nezbytný pro luštěniny, kde se podílí na metabolismu ureázy (Eskew a kol., 1983). Kationtová forma Ni^{2+} je snadněji absorbována a je toxicitější než jeho komplexnější formy (Kabata-Pendias, 2011). Vysoké koncentrace niklu se na rostlinách projevují zpomalením metabolismu, vývoje kořenů a omezenou absorpcí živin. Akutní toxicita u rostlin se projevuje inhibicí fotosyntézy a transpirézi. Interakce mezi Ni a jinými kovy, zvláště ionty železa, se považuje za mechanismus, který se podílí na toxicitě niklu (Kabata-Pendias, 2011). Cataldo a kol. (1978) zjistili, že absorpce Ni^{2+} kořeny sóji a translokace z kořenů na výhonky byly inhibovány přítomností kationtů Cu^{2+} , Zn^{2+} a Fe^{2+} .

Výsledky změřeného niklu v zájmovém území, jsou k nalezení v příloze 6. Nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku č. 7, celých 174 mg.kg^{-1} .

7.1.1.5 Olovo

Přirozený výskyt olova v půdě souvisí se složením skalního podloží. Obsah olova se průměrně v zemědělských půdách pro půdy ostatní $27,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pro lehké půdy $23,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Brevik a Sauer, 2015). Obsahy půd jsou závislé i na kultuře daného státu v Německu jsou například obsahy olova vyšší ($32 - 45 \text{ mg.kg}^{-1}$) než u nás (Adriano, 2001).

Ukončením používání olovnatých paliv před deseti lety zmírnilo situaci kontaminace, ale Pb je stále v životním prostředí. Jelikož do půdy se stále dostávají nemalé koncentrace olova nelze očekávat, že olovo bude z našich půd mizet. Odhad poměru olova, které se do půdy dostává hnojením, je cca $12,3 \text{ g}$ na hektar za rok. Olovo se tedy stále ukládá, v agrárních ekosystémech, což způsobuje pomalé zvyšování kontaminace (Brevik a Sauer, 2015).

Vzhledem k tomu, že olovo je velmi silně vázáno téměř ve všech typech půd, jeho fytoextrakce je spíše omezená. Studie provedené Brevik a Sauer (2015), říkají, že obsahy olova je obecně vyšší v listech a ostatních nadzemních částech rostlin, což naznačuje, že rostliny nejvíce olova ukládá příjmem z atmosféry. Ale podle Chizzola (2012) zase nejvyšší obsahy olova byly naopak v kořenech a podzemních plodech rostliny, kde docházelo k minimální translokaci, říká, že hustá vegetační vrstva by mohla ve své kořenové zóně po nějakou dobu stabilizovat Pb. Existuje zde několik rostlin, které jsou schopné akumulovat větší obsah olova (kukuřice, slunečnice). Tyto rostliny tedy akumulují olovo hlavně v kořenech. (Huang a Cunningham, 1996).

V půdách silně znečištěných Pb je pozorována tvorba pyromorfitu, $Pb_5Cl(PO_4)_3$. Koncentrace tohoto minerálu je hlavně blízka kořenům trávy *Agrostis capillaris* (Psineček obecný) a naznačuje to vliv rhizosféry na procesy jeho degradací. Rozpustnost Pb může být značně snížena vápnem. Alkalické pH půdy může srážet olovo jako hydroxid, fosfát nebo uhličitán, stejně jako podporovat tvorbu olovnatých komplexů, které jsou stabilní. Zvyšující se kyselost může naopak zvýšit rozpustnost olova, ale tato mobilizace je obvykle pomalejší než akumulace Pb ve vrstvách půd bohatých na organické látky (Kabata-Pendias, 2011).

Největší koncentrace Pb se také často nacházejí v organicky bohatých horninových horizontech nekultivovaných půd, jak uvádí (Kabata-Pendias, 2011; Fleming a kol., 1988). Proto by organická hmota měla být považována za důležitý element v olovem znečištěných půdách.

Hlavní polutanty vznikající při tavení rud jsou např. PbS, PbO, $PbSO_4$ a PbO, $PbSO_4$. Naopak ve výfukových plynech se nacházejí převážně ve formách halidových solí.

Tyler (1975) dělali výzkum, který ukázal, že zvýšené hladiny olova v půdě pravděpodobně omezí enzymatickou aktivitu mikroorganismů a v důsledku toho značně zvýší akumulace neúplně rozložené půdní organické hmoty, zejména těch materiálů, které se nerozkládají snadno, jako je celulóza. Významnou akumulaci dusičnanů v půdách obohacených o olovo pozoroval Mustafa a Komatsu (2016), uvedl silnou tendenci mikroorganismů tyto dusičnany v půdě akumulovat díky velmi vysokému obsahu olova.

Ma a kol. (1983), prokázali, že na adsorpci olova má velký vliv pH a obsah organických látek. Což potvrzuje teorii, že pokud budeme mít půdu s nízkým obsahem org. látek a s nízkým pH, pak může olovo vážně inhibovat mikrobiální procesy.

Zimdahl a kol. (1999) podrobně zhodnotili výsledky absorpce olova kořeny a dospěli k závěru, že způsob jeho příjmu je pasivní a že rychlost absorpce je snížena vápnem a nízkou teplotou.

Interference olova se stopovými prvky byla hlášena pouze u zinku a kadmia. Antagonismus Zn-Pb negativně ovlivňuje translokaci každého prvku z kořenů na vrchní části rostlin. Interference olova s vápníkem má metabolický význam, protože Pb může napodobit fyziologické chování vápníku a tak inhibovat některé enzymy. Příznivý účinek vápnění na snížení absorpce Pb kořeny je řízen typem půdy. V půdách, kde se tvoří Pb-organické komplexy, kationty Ca^{2+} významně nezmenšují dostupnost Pb. Je známo, že příznivý režim fosforu snižuje účinky toxicity olova. Toto rušení je způsobeno schopností Pb tvořit nerozpustné fosfáty v rostlinných tkáních stejně jako v půdách. S je známo, že inhibuje transport Pb z kořenů na nadzemní části rostlin (Chizzola, 2012; Brevik a Sauer, 2015). Veškeré hodnoty,

změřené u olova jsou v práci k nalezení v příloze číslo 5. Nejvyšší naměřená hodnota byla u vzorku č. 10, 212 mg. Kg⁻¹ kdy, přesahuje preventivní hodnoty pětinasobně podle vyhlášky 153/2016 Sb.

7.1.1.6 Rtut'

Biologicky dostupná rtuť v kontaminované půdě přináší zdravotní riziko.

Kabata-Pendias (2011) tuto problematiku široce prozkoumali a věnovali zvláštní pozornost půdě, kde se pěstuje rýže. Z obecného pohledu, anorganické sloučeniny rtuti přidané do půdy pravděpodobně budou dobře absorbovány humusem a částečně jíly. Různé organické sloučeniny rtuti (methyl, ethyl a fenyl) které se dostávají, do půdy z antropogenních zdrojů jsou částečně rozloženy nebo adsorbovány složkami půdy. Avšak všechny tyto sloučeniny, které mají poměrně malý stupeň disociace a adsorpce, jsou snadno vstřebávány rostlinami (Brevik a Sauer, 2015).

Rtuť se vyskytuje v několika minerálech, ale jedinou častou látkou je HgS. Rtuť nepodléhá tolik povětrnostním podmínkám a není příliš pohyblivá. Akumulace rtuti v půdě je způsobena především tvorbou organických komplexů a srážením. Sorpce rtuti kolísá s pH, nejvyšší je u pH od 4 do 5 (Roy, 2015; Mustafa a Komatsu, 2016). Na půdní minerály se více sorbují spíše sloučeniny organické rtuti než neorganické jako např.: HgCl₂. Sorpce všech sloučenin rtuti koreluje s organickým uhlíkem. Celkový obsah rtuti na pozadí půd není snadné odhadnout kvůli rozsáhlému znečištění (Chizzola, 2012).

Zdroje kontaminace půdy souvisejí hlavně se zpracováním kovů a průmyslu kde se pracuje s různými chemikáliemi (zvláště chlor alkaliny), stejně jako kvůli dřívějšímu používání fungicidů obsahujících rtuť (ačkoli ty nebyly ve většině zemích používány poslední 20 let) (Kabata-Pendias, 2011).

Zvýšené hladiny rtuti jsou také pozorovány u uhelných elektráren a hutích v Polsku, rtuť je obsažena ve svrchních vrstvách půd v těchto oblastech je to až 0,4 a 7,55 ppm. Extrémně vysoké koncentrace rtuti byly zjištěny v půdách v bývalém provozu na recyklaci baterií (Henry a kol., 1999).

Zvýšené zatížení Hg je zvláště závažná hrozba v Amazonii kvůli speciálním klimatickým podmínkám, v nichž se Hg stává extrémně mobilním.

Wallschläger a kol. (1996) ukázali, že jen malá část (asi 1%) celkové rtuti přítomné v kontaminovaných půdách může být mobilizována ve vodě ve formě komplexu vázaného na huminové kyseliny. Mobilita rtuti v půdách je omezená, a proto je nejvyšší výskyt rtuti ve

vrchních vrstvách půdy, kde dochází ke vstupu prvku do půdy. Kabata-Pendias (2011) poukazuje, na ztráty rtuti z půdy vypařováním. Kdy se zvýší jak teplota půdy atak její alkalita. Jak uvádí Brevik a Sauer (2015), silná afinita rtuti na organickou hmotu, zvyšuje kyselost půdy.

Nedávné studie provedené ve velkém měřítku ve Švédsku ukázaly relativní mobilitu rtuti v půdách, zejména rtuti, která je vázána na organickou hmotu (Kabata-Pendias, 2011). Rtuť je proto vyloučena z půdního profilu v kyselém prostředí ve formě, kdy je vázaná na organické sloučeniny. V neutrálních a mírně alkalických půdách se vyluhuje v anorganických aktivních sloučeninách.

Kontaminace půdy samotnou rtuť se obvykle nepovažuje za závažný problém, pokud nedojde k metylaci dané rtuti. Nicméně jednoduché soli, či kovy jsou už nebezpečné pro rostliny a lidi. Tím, že rtuť je obsažena ve vrchních vrstvách půdy dochází k vypařování a to může mít nepříznivé účinky na lidské zdraví při překročení referenční koncentrace, již při 300 ng rtuti (Henry, 1999). Mustafa a Komatsu (2016) popisuje, že příjem rtuti kořeny rostlin, může být minimalizován neutralizací půdy vápnem.

Nejvyšší průměrné hodnoty Hg byly zaznamenány u histosolů v Kanadě (400 ppb) a u padlíkových půd Japonska (350 ppb) a Vietnamu (300 ppb). Podobně byly v organických a hlinitých půdách USA nejvyšší průměrné koncentrace 280 ppb u histosolů a 130 ppb v hlinitých půdách. Zdá se, že organické zeminy udrží více Hg než jakákoli jiná půda (Adriano, 2001).

Rozsah rtuti v referenčních půdách Číny je od 15 do 294 ppb (průměr 142 ppb) (Kabata-Pendias, 2011) Průměrný obsah celkového Hg v zemědělských půdách a lesních půdách v Polsku se odhaduje na 61 ppb, v rozmezí 3,4 až 284,4 ppb, s nejvyšší koncentrací v lesních 127 ppb.

Také sloučeniny s obsahem síry a fosforečnanů byly navrženy k inaktivaci fungicidů nebo elementární rtuti v půdách. Sorterberg (1980) naopak konstatoval, že těžké vápnění bylo neúčinné při snižování toxických účinků excesů v půdě.

Také studie prováděné Kabata-Pendias (2011) s označením Hg (^{203}Hg) ukázaly, že rostliny zachycují několikanásobně větší množství rtuti z alkalické půdy (povápněné) než z kyselé půdy. Veškeré hodnoty naměřené rtuti jsou v tabulce 7 viz. kapitola s výsledky. Hodnoty nijak výrazně nepřesahují limity preventivních hodnot.

7.1.1.7 Chrom

Geochemie chromu je složitá kvůli jeho snadné konverzi z jednoho oxidačního stavu na druhého. Významnou roli bakterií redukujících kovy (*Shewanella oneidensis*) v procesu redukce Cr^{6+} a Cr^{3+} .

Kationty Cr^{3+} jsou mírně pohyblivé pouze ve velmi kyselém prostředí, při pH 5,5 je chrom už téměř vysrážen. Sloučeniny chromu jsou považovány za velmi stabilní v půdách. Na druhou stranu, Cr^{6+} je velmi nestabilní a je snadno mobilizován jak v kyselé, tak alkalické půdě (obr. 3). Chování půdy chromu bylo rozsáhle studováno. Proměnné oxidační stavy chromu umožňují tvorbu komplexních aniontových a kationtových sloučenin i organických komplexů. Vysoce oxidované formy chromu jsou mnohem pohyblivější než druhy Cr^{3+} , zvláště za velmi kyselých a alkalických hodnot pH (obrázek 3), (Kabata-Pendias, 2011).

Pozitivní vztah mezi chromem a negranulometrickou frakcí v půdě vedl k vyššímu obsahu chromu v hlinitých těžkých půdách než v písčinných půdách

pH půdy má vliv na specifikaci chromu a jeho rozpustnost. V nekontaminovaných (nedotčených) půdách s neutrálním pH je chrom mírně pohyblivý a proto není snadno dostupný pro rostliny, které mohou trpět jeho deficitem. Existuje několik půdních faktorů, zejména organických látek, které mají rozhodující vliv na formy chromu a chování. Za přirozených půdních podmínek se zdá, že oxidační potenciál chromu přímo souvisí s obsahem oxidu Mn (Chung a Sa, 2001). Redukce Cr^{6+} může vést ke dvěma obecným typům produktů: rozpustné kationty Cr^{3+} , organické sloučeniny nebo chrom-hydroxidové sraženiny (Kabata-Pendias, 2011).

Některé z nejvyšších obsahů Cr jsou uváděny pro hlinité půdy Čadu (100-300 mg / kg) pro hlinité půdy Nového Zélandu (70-1100 mg / kg) a pro lesní půdy Bulharska (152- 388 mg / kg). Švédské orné půdy obsahují Cr v rozmezí od 3 do 50 mg / kg při průměrné hodnotě 22 mg / kg (Eriksson, 2001).

El-Bassam a kol. (1975) pozorovali, že pod stejným redoxním potenciálem (500 mV) Cr^{3+} převládá při pH < 5, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se vytvořil mezi pH 5 a 7 a k převaze CrO_4^{2-} došlo při pH > 7. Rychlá konverze oxidačního stavu chromu je úzce spojena s procesy oxidace a redukce Fe a Mn v půdách. Sorpce Cr v půdě je spojena především s obsahem jílu a v menší míře s Fe hydroxidy a se SOM.

Aktivity půdních mikrobiálních enzymů se snižují při zvýšených úrovních chromu v půdách (Rüdel a kol., 2001). Hexavalentní sloučeniny chromu vykazují silný mutagenní účinek na *Bacillus subtilis*, zatímco sloučeniny Cr^{3+} jsou pro tento mikrobiální druh jen

nepatrně mutagenní. Reakce půdních bakterií na Cr^{3+} závisí na druhu, to znamená, že zatímco *Rhizobium sp.* a *Bradyrhizobium sp.* netolerujeme žádný Cr^{3+} , růst jiných půdních bakterií je stimulován jeho koncentracemi ($0,2\text{--}5 \text{ mg.l}^{-1}$), (Wyszkowska a Kucharski, 2004). Toxické účinky chromátu u bakterií jsou způsobeny oxidačním poškozením biomolekul. Několik mikroorganismů je rezistentních na Cr^{6+} kvůli procesům redukce chromátů (Ramirez-Diaz a kol., 2008).

Účinky chromu na rostliny byly pozorovány několika autory, nejčastěji byla hlášena fytoxicita, zvláště u rostlin na kontaminovaných půdách nebo vzniklých z ultrabazických hornin. Chatterjee a Chatterjee (2000) uvádějí, že existují důkazy o fytoxicitě chromu a že přebytek chromu v rostlinách způsobuje špatnou tvorbu bílkovin vyplývající z rozkladu metabolismu dusíku. Zvýšené hladiny kationtů Cr^{6+} v půdním roztoku snížily asimilaci CO_2 a další parametry spojené s fotosystémem listů jílka vytrvalého (*Lolium perenne*) (Mustafa a Komatsu, 2016). Schiavon a kol. (2008) zaznamenal významný pokles míry vychytávání S rostlinami pod stresem způsobeným Cr.

Veškeré hodnoty naměřené u chromu jsou v práci k nalezení v příloze č. 4. Kdy nejvyšší hodnota činí 2322 mg.kg^{-1} . Chrom přesahujeme zdaleka preventivní hodnoty.

7.1.1.8 Vanad

Geochemické vlastnosti V silně závisí na jeho oxidačním stavu (a_2 , a_3 , a_4 a a_5) a na kyselosti půdního roztoku. Z mnoha studií, které se prováděly, víme, že Vanad se pravděpodobně nachází jako reziduum po různých průmyslech, kde se zpracovávala ruda a spalovalo se uhlí a ropa (Průmysly jako rudní hutě a cementárny (Kabata-Pendias, 2011). Spalování topných olejů je zvláště závažným zdrojem vanadu v půdě. Pan Tyler (1976), udělal výzkum v lesích okolo obydlí, kde se topilo uhlím, či podobným zdrojem, a koncentrace vanadu zde dosahovaly až 100 ppm. Roy (2015), zase zkoumal půdy okolo tepelných elektráren v Indii a neměřil 350 ppm až 840 ppm. Důkaz, že V je potřebný pro růst vyšších rostlin, zatím není přesvědčivý, avšak víme, že je nezbytný pro řasy, kde stimuluje fotosyntézu. Piispanen (1983) a Kabata-Pendias (2011) zjistili, že modrozelené řasy snášejí vyšší obsah V_2O_5 než řasy zelené. Existují důkazy, že vanad je specifický katalyzátor pro fixaci N_2 a může částečně nahradit MO v této funkci, kterou provádí zejména bakterie rodu *rhizobium*. Při vychytávání vanadu z půdy závisí na pH půdního roztoku - výsledky studie Eskew a Welch (1979) naznačují, že při nízkém pH byl vanad vychytáván rostlinami rychleji. Pětimocný vanad představuje pro rostliny velmi silný inhibitor několika enzymů. V rostlinných tkáních se ale nachází čtyřmocný, který je již pro rostliny příznivý. Kabata-Pendias (2011) zjistil, že koncentrace vanadu v porostech mechu

poblíž hald činí 14 až 25 ppm. Zelenina pěstovaná v blízkosti tepelné elektrárny obsahuje vanad v rozmezí 1,9 až 4,9 ppm v zelí a 0,8 až 1,7 ppm v rajčatech. Vanad může v písčité půdě negativně ovlivňovat růst rostlin, dosahuje zde koncentrací až 80 ppm, kdežto v jílovitých půdách, kde jsou jeho obsahy vyšší, až 100 ppm, růst rostlin vanadem ovlivněn není. Toxicita vanadu pro rostliny se tedy liší podle typů půdy v důsledku variabilní fytoaktivity. Průměrné obsahy vanadu v půdách uvádí různí autoři v rozsahu 57 – 80 mg.kg⁻¹, s rozsahem hodnot až do 500 mg.kg⁻¹. Průměrné obsahy v zemědělských půdách ČR činí v ostatních půdách 49,3 mg.kg⁻¹ a v půdách lehkých 44,8 mg.kg⁻¹. Rozsah obsahů vanadu v orničním horizontu v půdách BMP činí 13,8 - 203 mg.kg⁻¹ (ÚKZÚZ).

7.1.1.9 Další prvky

Vysoké hodnoty prvků, které nejsou toxické nebo rizikové, přesáhl také prvek biogenní, a to vápník. Ten se do půdy dostal pravděpodobně ze strusky, která zde dříve vznikala, a v nedalekém podniku Třineckých železáren dále vzniká, při tavení železa. Nejvyšší hodnota zde byla u vzorku č. 8, kde bylo naměřeno 100 g.kg⁻¹. Průměrná koncentrace vápníku po celém území je 47 g.kg⁻¹.

Vysoké hodnoty prvků, které nejsou toxické nebo rizikové přesáhl také prvek biogenní a to vápník, který je v půdě obsažen z důvodů strusky, která v zde dříve vznikala, při tavení železa a dále vzniká v nedalekém průmyslu Třineckých železáren, nejvyšší hodnota zde byla u vzorku č. 7, kde bylo naměřeno 100 g.kg⁻¹. Průměrná koncentrace vápníku po celém území je 47g.kg⁻¹. Vysoké koncentrace byly naměřeny ještě, u síry kde byly změřeny průměrné hodnoty 1337 mg.kg⁻¹.

Vysoké koncentrace byly, změřeny také u železa, který patří mezi těžké kovy. Nejvyšší byly změřeny u vzorku č. 15, viz příloha 11 a to celých 121 g.kg⁻¹. U hliníku dosahoval nejvyšší hodnotu vzorek č. 10 a to 25 g.kg⁻¹. V celkových výsledcích (viz příloha 12) byl vzorek výjimečný ve svých hodnotách kromě vanadu a chromu, vysoce převyšoval koncentracemi všech prvků všechny ostatní prvky. Při zběžném prohledání místa, zde nebylo nalezeno nic zajímavého, možná je zde zakopané nějaké reziduum odpadu.

8 Závěr

- Většina vzorků odebraných v bývalém areálu Poldi je kontaminována toxickými kovy.
- Půda odebraná v zájmovém území bývalé hutě Poldi vykazuje ve všech vzorcích vysoké koncentrace kadmia a dalších prvků (zinku, niklu, chromu, mědi a olova).
- Kadmium vykazuje plošné znečištění areálu, není zde jedno místo, o kterém by se dalo říci, že je zdrojem kontaminace.
- Hodnot indikujících inhibici růstu rostlin a ohrožení půdy, dosahují obsahy zinku a mědi. Indikační hodnoty pro potenciální ohrožení potravin a krmiv přesáhly koncentrace kadmia a niklu.
- Tato půda není vhodná pro zemědělské využití, dokud zde neproběhnou potřebné úpravy půdy, především remediace a rekultivace.
- Vzorky obsahují vysoké koncentrace těžkého kovu železa, síry a vápníku (biogenní prvek).
- V půdě byly naměřeny vyšší hodnoty pH (7-9), které snižují mobilitu kovů.

- **Seznam použitých zkratk**

- SOM Organické látky v půdě (Suspended organic matter)
- AMA-254 Atomový absorpční spektrometr
- A Absorbance
- ICP-OES Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
- AAS Atomová absorpční spektrometrie
- MO Mikroorganismy

9 Zdroje

1. Adriano, D.,C., 2001. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry bioavailability, and risks of metals. 2. vydání. Springer. 867 s. ISBN: 978-0-387-21510-5
2. Becker, S. 2008: Inorganic mass spectrometry: principles and applications. John Wiley & Sons. 2(6). 22-27.
3. Belsare, D. K. 1986. Vanadium accumulation in industrial environment and its impact on wild pigeons, in 5th Spurenelement Symposium on Iodine and other Trace Elements, Anke, M., Bräunlich, H., Bruckner, Chr., and Gropel, B., eds., F. Schiller University, Jena, 1276.
4. Bencko, V., Cikrt, M., Lenert, J. 1995. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka . 2. přepracované a doplněné vyd. Praha : Grada,. 282 s. ISBN 80-7169-150-X
5. Beneš S., Pabianová J. 1987. Přírozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. (The contents, distribution and classification of naturally occurring soil elements. In Czech).- ČZU (Czech Agriculture University), Praha, 206 pp.
6. Brevik, E. C. Sauer, T. J. 2015. The past, present, and future of soils and human health studies. SOIL. 1 (3). 35-46.
7. Brevik, Eric, Burgess, Lynn. 2012. The 2012 Fungal Meningitis Outbreak in the United States: Connections Between Soils and Human Health. Soil Horizons. 54.
8. Cantle, J. E.. 1986. Atomic absorption spectrometry. Elsevier 1(4). 35-43.
9. Cataldo, D. A., Garland, T. R., and Wildung, R. E. 1978. Nickel in plants, Plant Physiol., 62, I, 563; II, 566, 1978. Plant Physiol. 1978 Oct; 62(4): 566–570.
10. Cibulka, J. 1991. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. In. Academia, Praha, 423 s.
11. Černohorský, T.; Jandera, P. 1997. Atomová spektroskopie. Vyd. 1. Pardubice, Univerzita Pardubice. 218 s.
12. Definice, význam a funkce půdy[online]. Ministerstvo životního prostředí. 23. března.2008. [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/definice_pudy
13. Doherty J.H., Ji B.M., Casper B.B. 2008. Testing nickel tolerance of Sorghastrum nutans and its associated soil microbial community from serpentine and prairie soils. Environmental Pollution.151(3):593-598s.

14. El-Bassam, N., Poelstra, P., Frissel, M. J. 1975. Chrom und Quecksilber in einem seit 80 Jahren mit städtischen Abwasser berieselten Boden, *Z. Pfl anzenernaehr. Bodenkd.*, 3, 309.
15. EPA. U. S. 1987. Environmental Protection Agency. Summary Review of the Health Effects Associated With Zinc and Zinc Oxide: Health Issue Assessment. [online]. 43 p. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z <www.nepis.epa.gov/>.
16. Eriksson, Jan. 2001. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops. Stockholm: Swedish Environmental Protection Agency. ISBN 9162051598.
17. Eskew D.L., Welch R.M., Cary E.E. Nickel: An Essential Micronutrient for Legumes and Possibly All Higher Plants. *Science*[online]. 1983, 222(4624), 621-623 [cit. 2018-04-10]. ISSN 0036-8075.
Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.222.4624.621>
18. Faroon, O., Ashizawa, A., Wright, S. Tucker, P., Jenkins, K. 2001. Toxikological Profile for Cadmium. Diane Publishing Company. Atlanta. 417 s. ISBN: 0756708400.
19. Farrah, H., Pickering, W. F.. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals [online]. 1977. 30(7), 1417- [cit. 2018-04-09]. ISSN 0004-9425. Dostupné z: <http://www.publish.csiro.au/?paper=CH9771417>
20. Fleming, G. A., Walsh, T., Ryan, P. 1988. Some factors influencing the content and profile distribution of trace elements in Irish soils. Adelaide. 341 s.
21. Fowler, B. A.; a kol. 2015. Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press. 1542 s. ISBN 9780444594532.
22. Frank R., Stonefi eld K.I., Suda P. Impact of nickel contamination on the production of vegetables on an organic soil, Ontario, Canada, 1980–1981. *Science of The Total Environment*[online]. 1982, 26(1), 41-65 [cit. 2018-04-10]. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004896978290095X>
23. Franz, C., Chizolla, R., Michitsch, H. 2003. Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria. *European Food Research and Technology*. 216 (5). 407-411.
24. Gross, J. H. 2004. Mass spectrometry: a textbook. Springer. 1542. ISBN 3540407391
25. Henry, E. A., Hansen, L., Kuhnel, V., Bland, A. 1999. Determination of soil mercury cleanup based on volatilization measurements. *Mercury as a global Pollutant*. 572 s.

26. Hodgson, E. 2004. A Textbook of Modern Toxicology, 3rd ed. John Wiley and sons, Inc., New Jersey. 557 p. ISBN 0-471-26508-X.
27. Holoubek, I. 1990: Chemie a společnost: Chemie životního prostředí. Vyd. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 154 pp.
28. Holoubek, I. 2006. RECETOX. Chemie životního prostředí I. - IV.
29. Huang, J. W., Cunningham, S. D. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation New Phytologist [online]. 1996. 134(1), 75-84 [cit. 2018-04-09]. ISSN 0028-646X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1469-8137.1996.tb01147.x>
30. Hughes, M. K., Lepp, N. W., Phipps, D. A. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems Advances in Ecological Research Volume 11 [online]. 1980. Elsevier. 217-327 [cit. 2018-04-09]. ISBN 9780120139118.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065250408602688>
31. Hut' Poldi [online]. Poslední aktualizace 16. 3. 2018 [cit. 2018-04-09] Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Hut'_Poldi
32. Chaney R.L., Angle J.S. a McIntosh M.S., 2005. Using hyperaccumulator plants to phytoextract soil Ni and Cd. Z Naturforsch. 60. 190–198
33. Chang, Y.-F., Wen, J-F., Cai, J.-F., Xiao-ying, W., Yang, L., Guo, Y.-D. 2012. An investigation and pathological analysis of two fatal cases of cadmium poisoning. Forensic Science International. 220 (1-3). 5-8.
34. Chatterjee, J., Chatterjee, C. 2000. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987). 109. 69-74.
35. Chrom [online]. poslední aktualizace 22.2.2018 [cit. 2018-04-09] Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Chrom>
36. Chung J.-B., Sa T.M. Chromium oxidation potential and related soil characteristics in arable upland soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis [online]. 2006, 32(11-12), 1719-1733 [cit. 2018-04-10]. ISSN 0010-3624. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/CSS-120000245>
37. Irfan, M., Ahmad, A., Hayat, S. 2014. Effect of cadmium on the growth and antioxidant enzymes in two varieties of *Brassica juncea*. Saudi Journal of Biological Science. 21. 125-131.
38. Kabata-Pendias A., 2011. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press, 548. s. ISBN: 9781420093681

39. Kabata-Pendias, A., Krakowiak, A. 1995. Soils parameters as a base for the calculation of background heavy metal status, *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Wilkens. 1, 398 s.
40. Kafka, Z.; Punčochářová, J. 2002. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* 96:7, 611-617.
41. Knox, A. S. (formerly A. Chlopecka), Gamedainger, A. P., Adriano, D. C., Kolka, R. K., and Kaplan, D. I., 1999. Sources and practices contributing to soil contamination, in *Bioremediation of Contaminated Soils*, Am. Soc. Agron., Madison, WI. 53
42. Komárek, J. 2000. Atomová absorpční spektrometrie. 1. vyd. Brno : Masarykova univerzita, 85 s. ISBN 80-210-2500-X.
43. Landa, E. R. 1979. The volatile loss of mercury from soils amended with methylmercury chloride, *Soil Sci.*, 128, 9
44. Laník, J., Halada, J. 1960. Státní zemědělské nakladatelství, *Kniha o půdě 1. [díl] : Půda a rostlina*. 1. vyd. Praha 259 s
45. Laspina, N. V., Groppa, M. D., Tomaro, M. L., Behavides, M. P. 2005. Nitric oxide protects sunflower leaves against Cd-induced oxidative stress. *Plant Science*. 169. 323-330.
46. Lindberg, S., Landberg, T., Greger, M. 2007. Cadmium uptake and interaction with phytochelatins in wheat protoplasts. *Plant Physiology and Biochemistry*. 45. 47-53.
47. Lodenius, M. 1989. Heavy metals in the soil: interactions and long-term changes, in *Proc. Joint Symp. Ecological Impact of Acidification*, Szabolcs, I., Ed., Budapest, 131 s.
48. Ma, W., Edelman, Th., van Beersum, I., Jans, Th. Uptake of cadmium, zinc, lead and copper by earthworms near a zinc-smelting complex: influence of soil pH and organic matter. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 1983. 30(1), 424-427 [cit. 2018-04-09]. ISSN 0007-4861.
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01610155>
49. Mandal, B. K.; Suzuki, T. K., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58:1, 201-235
50. Mihaljevič, M.; Strnad, L.; Šebek, O. 2004: Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy* 98:3, 123-130.

51. Morgan, R. 2013. Soil, heavy metals, and human health, in *Soils and human health*. Boca Raton, FL: CRC Press. 59–82 s. ISBN 9781439844540.
52. Mustafa, G., Komatsu, S. 2016. Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1864. 932-944.
53. Nábělková, J., 2012: *Analýza těžkých kovů v sedimentech vodních toků*. Praha: České vysoké učení technické, 24 s. ISBN 978-80-01-05012-5.
54. Němcová, I.; Rychlovský, P.; Čermáková, L. 1997. *Spektrometrické analytické metody*. 1. vyd. Praha, Karolinum
55. Ninkov, M., Aleksandrov, A. P, Mirkov, I., Demenesku, J., Mileusnic, D., Stojanov, S. J., Golic, N., Tolinacki, M., Zolotarevski, L., Kataranovski, D., Brceskif, I., Kataranovski, M. 2016. Strain differences in toxicity of oral cadmium intake in rats. *Food and Chemical Toxicology*. 96. 11-23.
56. Onosaka, S., Tanaka, K. 1991. Cd-Hem method and its Application. In: Klaassen, C. D., Suzuki, K. T. (eds.). *Metallothionein in Biology and Medicine*. CRC press, Inc. 415 p. ISBN: 0-8493-8832-5.
57. Piispanen, R., Lähdesmäki, P. (1983). Effect of vanadium on some water plants, *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, 105, 23.
58. Rajchard, J., Kindlman, P. a Balounová, Z., 2002. *Ekologie II*. České Budějovice: Skriptum Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, 119 str.
59. Ramírez-Díaz, M.I., Díaz-Pérez, C., Vargas, E. 2008. Mechanisms of bacterial resistance to chromium compounds, *Biometals* 21: 321. ISSN: 0966-0844
60. Romero-Puertas, M. C., Corpas, F. J., Rodríguez-Serrano, M., Gómez, M., Del Río, L. A., Sandalio, L. M. 2007. Differential expression and regulation of antioxidative enzymes by cadmium in pea plants. *Journal of Plant Physiology*. 164. 1346-1357.
61. Roy, M. McDonald a Louis, M. 2015. Metal Uptake in Plants and Health Risk Assessments in Metal-Contaminated Smelter Soils. *Land Degradation & Development*. 785-792(8). ISBN 10853278.
62. Rüdél H., Wenzel A., Terytze K. 2001. Quantification of soluble chromium (VI) in soils and evaluation of ecotoxicological effects. *Environ. Geochem. Health* 23:219–224.
63. Schiavon, M., Pilon-Smits, E.A.H, Wirtz M, Hell, R. a Malagoli M. Interactions between Chromium and Sulfur Metabolism in. *Journal of Environment Quality* [online].

- 2008, 37(4), 1536- [cit. 2018-04-10]. ISSN 1537-2537. Dostupné z: <https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/37/4/1536>
64. Siebielec G., R., CHaneyL., Manganese Fertilizer Requirement to Prevent Manganese Deficiency When Liming to Remediate Ni-Phytotoxic Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* [online]. 2006, 37(1-2), 163-179 [cit. 2018-04-10]. ISSN 0010-3624. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103620500408548>
65. Soodan, R. K.; Pakade, Y. B.; Nagpal, A. a Katnoria, J. K. 2014. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. *Talanta*
66. Soon, Y. K. Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. *Journal of Soil Science* [online]. 1981.32(1), 85-95 [cit. 2018-04-09]. ISSN 00224588. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2389.1981.tb01688.x>
67. Sorterberg, A. 1980. The effect of some heavy metals on oats in pot experiments with three different soil types. *Geomedical Aspects in Present and Future Research*. 50. 317-334s.
68. Sposito, G.a Page, A. L. 1984. Cycling of metal ions in the soil environments, in *Metal Ions in Biological Systems*. Marcel Dekker. 287s.
69. Száková, J.; a kol. 2004. Single-purpose atomic absorption spectrometer AMA-254 for mercury determination and its performance in analysis of agricultural and environmental materials. *Chemical Papers* 58:5, 311-315.
70. Šarapatka, B., Dlapa, P., Bedrna, Z., 2002. *Kvalita a degradace půdy*. Olomouc, Univerzita Palackého Olomouc. 246 s.
71. Tiller, K. G., Nayyar, V. K. a Clayton, P. M. 1979. Specific and non-specific sorption of cadmium by soil clays as influenced by zinc and calcium, *Aust. J. Soil Res.*, 17s .ISBN: 064300341X
72. Tyler, G. 2012. *Effect of Heavy Metal Pollution on Decomposition in Forest Soil*. Springer Science & Business Media. 258s. ISBN: 940098099X.
73. Tyler, G. Heavy metal pollution, phosphatase activity and mineralization of organic phosphorus in forest soil. *Soil Biology and Biochemistry* [online]. 1976.8(4), 327-332 [cit. 2018-04-09]. ISSN 00380717. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038071776900651>
- 74.

75. Vernay P., Gauthier-Moussard C., Hitmi, A. Interaction of bioaccumulation of heavy metal chromium with water relation, mineral nutrition and photosynthesis in developed leaves of *Lolium perenne* L. *Chemosphere* [online]. 2007, 68(8), 1563-1575 [cit. 2018-04-10]. ISSN 00456535.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653507003062>
76. Vyhláška.č. 153/2016 Sb. ze dne 9. května 2016 o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2016. Částka: 59. s. 2692-2699.
Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153>
77. Wallsachläger, D., Desai, M. V., a Wiljen, R.-D. 1996. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. *Water Air Soil Pollut.* 90. 507.
78. Wang, X., Wu, M., Ma, J., Chen, X., Hua, L. 2016. Modeling of acute cadmium toxicity in solution to barley root elongation using biotic ligand model theory. *Journal of Environmental Sciences.* 42. 112-118.
79. Welch, R. M. The biological significance of nickel, *Journal of Plant Nutrition* [online]. 2008. 3(1-4). 345-356 [cit. 2018-04-10]. ISSN 0190-4167.
80. Wyszowska J., Boros E., Kucharski J. 2008. Enzymatic activity of nickel-contaminated soil. *Journal of Elementology.* 13(1):139-151.
81. Wyszowska J., Kucharski J. 2004. Effects of chromium on multiplication of bacteria in artificial media. *J. Elementol.* 9:165–174
82. Zhang, M. K., He, Z.L., Calvert D. V. a P.J. Stoffella Leaching of minerals and heavy metals from muckamended sandy soil. 1. *Soil Science* [online]. 2004, 169(7), 528-540 [cit. 2018-04-10]. ISSN 0038-075X. Dostupné z: <https://insights.ovid.com/crossref?an=00010694-200407000-00006>
83. Zimdahl, R. L. Entry and movement in vegetation of lead derived from air and soil sources. *Journal of the Air Pollution Control Association* [online]. 1976. 26(7), 655-660 [cit. 2018-04-09].ISSN0002-2470.
84. Zyrin, N. G., Rerich, W. J., Tikhomirov, F. A. 1976. Forms of zinc compounds in soils and its supply to plants, *Agrokhimiya.* 5. 124 s.

10 Přílohy

Příloha 1: Formy a funkce esenciálních prvků pro rostliny (Kabata-Pendias, 2011)

Formy a hlavní funkce rizikových prvků (esenciálních prvků pro rostliny)		
Prvky	Výskyt	
Al	-	Má možnost kontrolovat koloidní vlastnosti v buňce aktivace některých dehydrogenáz a oxidáz
As	Fosfolipid (v řasách) Fosfoglukonáty	Metabolismus sacharidů v řasách a houbách
B	Phosphogluconates	Metabolismus a transport sacharidů, syntéza flavonoidů, syntéza nukleových kyselin, využívání fosfátů a produkci polyfenolů
Br	Brómfenoly (v řasách)	syntéza flavonoidů, syntéza nukleových kyselin,
Co	Kobamidový koenzym	využívání fosfátů a výroby polyfenolů
Cu	Různé oxidázy, plastokyaniny a ceniloplazmin	Oxidace, fotosyntéza, protein a sacharidy metabolismus, pravděpodobně zapojený do symbiotické fixace N ₂ , a změny valence, metabolismus buněčné stěny
F	Fluoracetáty	Citrátová syntéza
Fe	Hemoproteiny dehydrogenázy a železité dioxiny	Fotosyntéza, fixace N ₂ a valenční změny

I	Tyrosin a jeho deriváty	
Li		Metabolismus halofytů
Mn	Mnoho enzymatických procesů	Fotoprodukce kyslíku v chloroplastu a nepřímá redukce NO ₃
Mo	Nitrát reduktáza a oxidázy	Fixace N ₂ , redukce NO ₃ a valenční změny
Ni	enzymová ureáza (v semenech <i>Kanevali</i>)	Možné působení hydrogenázy a translokace N
Rb	-	Podobné působení jako draslík u některých rostlin
Se	Glycin reduktáza (v buňkách <i>Clostridia</i>) v kombinaci s cysteinem a methioninem	může nahradit Síru v některých rostlinách
Si	konstrukční prvky	-
Sr	-	Podobné působení jako Ca u některých rostlin
Ti	-	Možná fotosyntéza a fixace N ₂
V	Porfyriny, hemoproteiny	Metabolismus lipidů, fotosyntéza (v zelených řasách), a případně v fixaci N ₂
Zn	Anhydrázy, dehydrogenázy, proteinázy a peptidázy	Sacharidy, nukleové kyseliny a metabolismus lipidů

*Prvky, o nichž je známo, že jsou nezbytné pro některé skupiny nebo druhy rostlin, toto obecné tvrzení potřebuje ještě potvrdit

Příloha 2: Výsledky naměřené mědi

Cu			
	mg Kg-1	mg Kg-1	%
	2,9858		
č. vzorku	1,4929		
1	7,36	74,39	9,90
2	11,72	141,41	8,29
3	13,45	135,37	9,93
4	18,54	57,15	32,45
5	4,87	26,44	18,42
6	7,67	27,59	27,78
7	4,09	136,83	2,99
8	38,50	132,30	29,10
9	0,85	13,16	6,47
10	561,27	1528,95	36,71
11	27,39	363,66	7,53
12	2,39	75,98	3,15
13	0,02	82,83	0,03
14	4,90	29,78	16,45
15	454,41	607,62	74,79
16	5,70	26,38	21,60
17	4,46	15,34	29,05
18	6,39	69,12	9,25
19	4,05	85,49	4,74
20	6,85	42,48	16,13
21	8,14	37,83	21,51
22	20,24	44,65	45,32

Příloha 3: Výsledky měření kadmia

	Cd		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg⁻¹	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	0,1016		
1/2 DL	0,0508		
č. vzorku			
1	6,20	0,489175	7,9
2	10,22	0,617662	6,0
3	11,79	0,449489	3,8
4	4,00	0,432769	10,8
5	2,60	0,227618	8,7
6	2,05	0,233123	11,4
7	10,29	1,177363	11,4
8	5,25	0,241872	4,6
9	1,79	0,02141	1,2
10	6,16	0,283474	4,6
11	5,67	0,05846	1,0
12	5,04	0,93994	18,7
13	5,68	0,135474	2,4
14	1,95	0,106867	5,5
15	11,58	0,654374	5,7
16	2,40	0,067616	2,8
17	1,04	0,122227	11,8
18	5,63	0,484379	8,6
19	4,25	0,159219	3,7
20	3,40	0,733567	21,6
21	2,64	0,196357	7,4
22	2,45	0,401797	16,4

Příloha 4:Výsledky měření chromu

	Cr		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg- 1	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	0,3722		
1/2 DL	0,1861		
č. vzorku			
1	912	162	18
2	1043	79	8
3	1361	287	21
4	547	116	21
5	340	101	30
6	63	0,33	1
7	2322	58	3
8	1409	94	7
9	30	0,07	0,22
10	157	39	25
11	275	51	19
12	961	324	34
13	99	27	27
14	53	9	18
15	568	166	29
16	21	1	3
17	14	3	25
18	126	23	18
19	98	24	24
20	66	1	1
21	66	5	8
22	68	11	16

Příloha 5: Výsledky měření olova

	Pb		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg-1	mg.kg-1	%
Detekční limit	0,7614		
1/2 DL	0,3807		
č. vzorku			
1	26	4	17
2	57	19	34
3	88	30	34
4	48	17	35
5	30	2	8
6	12	1	8
7	36	10	27
8	23	3	12
9	19	1	5
10	212	28	13
11	95	6	6
12	50	1	3
13	50	6	13
14	27	1	5
15	88	28	32
16	17	0	3
17	12	0	0
18	98	8	8
19	93	4	5
20	54	4	8
21	48	0	1
22	38	1	4

Příloha 6: Výsledky měření niklu

	Ni		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg⁻¹	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	0,1999		
1/2 DL	0,0999		
č. vzorku			
1	162	86	53
2	162	31	13
3	162	11	3
4	162	1	2
5	27	2	6
6	35	2	5
7	174	32	19
8	52	7	14
9	16	3	20
10	66	9	14
11	54	0	1
12	92	38	41
13	47	0	27
14	16	0	2
15	103	2	2
16	11	0	2
17	6	1	9
18	26	2	10
19	69	32	47
20	19	2	8
21	21	4	19
22	17	2	10

Příloha 7: Výsledky měření vanadu

	V		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg⁻¹	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	0,2806		
1/2 DL	0,1403		
č. vzorku			
1	228,8	52,9	23,1
2	183,7	5,0	2,7
3	169,0	4,1	2,4
4	127,9	25,5	19,9
5	73,0	10,3	14,1
6	29,4	3,3	11,2
7	634,3	50,8	8,0
8	215,1	7,7	3,6
9	26,2	0,0	0,1
10	37,6	3,6	9,4
11	60,3	14,8	24,6
12	167,5	18,1	10,8
13	38,9	6,6	16,9
14	29,2	0,2	0,7
15	43,8	8,3	18,9
16	16,8	0,4	2,6
17	12,4	0,3	2,1
18	64,6	4,6	7,2
19	33,8	0,7	2,1
20	36,4	0,4	1,1
21	49,1	0,7	1,3
22	72,2	0,6	0,9

Příloha 8: Výsledky měření zinku

	Zn		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg⁻¹	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	3,0011		
1/2 DL	1,5005		
č. vzorku			
1	119	24	20
2	163	16	10
3	255	36	14
4	157	34	22
5	74	2	2
6	62	15	23
7	177	14	8
8	108	14	13
9	50	7	14
10	1029	43	4
11	362	16	5
12	169	7	4
13	356	146	41
14	94	12	13
15	461	50	11
16	46	3	6
17	114	10	9
18	588	21	4
19	902	77	9
20	136	4	3
21	130	7	6
22	113	14	12

Příloha 9: Výsledky měření vápníku

	Ca		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg⁻¹	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	3,9429		
1/2 DL	1,9714		
č. vzorku			
1	104345	4044	4
2	82916	7763	9
3	83025	2656	3
4	59498	4082	7
5	31977	2568	8
6	44568	4214	9
7	99681	6143	6
8	100032	955	1
9	3542	72	2
10	16133	530	3
11	23973	2623	11
12	62376	470	1
13	32002	5235	16
14	37146	1711	5
15	51885	1073	2
16	41005	1141	3
17	3555	51	1
18	48339	1705	4
19	17677	636	4
20	16418	1330	8
21	19937	1056	5
22	43753	2148	5

Příloha 10: Výsledky měření síry

	S		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg⁻¹	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	6,0353		
1/2 DL	3,0176		
č. vzorku			
1	2771	268	10
2	2340	221	9
3	2504	124	5
4	1526	120	8
5	925	54	6
6	824	97	12
7	2160	61	3
8	2280	44	2
9	159	2	1
10	667	14	2
11	823	97	12
12	1553	63	4
13	1483	507	34
14	1145	47	4
15	1564	12	1
16	1509	40	3
17	123	10	8
18	1732	93	5
19	848	1	0
20	626	15	2
21	718	23	3
22	1124	7	1

Příloha 11: Výsledky měření železa

	Fe		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg⁻¹	mg.kg⁻¹	%
Detekční limit	9,2006		
1/2 DL	4,6003		
č. vzorku			
1	71115	64	0
2	110402	4230	4
3	119035	10211	9
4	42924	8007	19
5	24785	2877	12
6	18666	2338	13
7	106303	12281	12
8	63872	5116	8
9	13194	118	1
10	38475	2923	8
11	47581	618	1
12	51806	18631	36
13	55051	2418	4
14	13444	769	6
15	121078	10792	9
16	19237	909	5
17	6008	885	15
18	46668	6476	14
19	25107	473	2
20	16422	2313	14
21	15720	292	2
22	16953	3725	22

Příloha 12: Výsledky měření hliníku

	Al		
	Průměr	Směrodatná odchylka	Chyba
	mg.kg-1	mg.kg-1	%
Detekční limit	19		
1/2 DL	10		
č. vzorku			
1	21 955	2299,49	10,47
2	19 223	819,16	4,26
3	18 907	1638,47	8,67
4	16 966	1372,72	8,09
5	8 378	766,73	9,15
6	6 317	192,28	3,04
7	14 803	1907,70	12,89
8	14 874	237,57	1,60
9	7591	25,53	0,34
10	24 773	1202,84	4,86
11	16 477	1383,99	8,40
12	17 982	7,31	0,04
13	7 559	263,92	3,49
14	6 157	173,55	2,82
15	6 581	405,58	6,16
16	2 652	76,80	2,90
17	2 127	23,93	1,13
18	11 418	164,74	1,44
19	6 550	418,21	6,39
20	6 407	117,47	1,83
21	6 368	532,01	8,35
22	6 596	710,85	10,78