



# VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

<b>Klasifikace:</b>	Draft	<input type="checkbox"/>	<i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
	Oponovaný draft	<input type="checkbox"/>	<i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
	Finální dokument	<input type="checkbox"/>	<i>Pro oficiální použití</i>
	Deklasifikovaný dokument	<input checked="" type="checkbox"/>	<i>Pro veřejné použití</i>

Název dokumentu:

## **Možnosti redukce vstupu rizikových prvků do konzumních částí rostlin**

Poznámka:

VVF-17-03  
Zpracovatel: Prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc. (ČZU)  
Ing. Daniela Pavlíková, CSc. (ČZU)

Dne 31.1.2004    PROJ/2003/17/deklas

## Uvedení problému

Rizikové prvky řadíme do stále se rozrůstající skupiny látek, škodlivých pro živé organismy. I když v současnosti je zvýšená pozornost věnována postupnému omezování úniku všech sloučenin do prostředí nemůžeme v řadě činností a procesů tento únik zcela vyloučit. Zdaleka se nejedná pouze o vypouštění látek při jejich výrobě, či dalším zpracování, ale řada látek se v nízkých koncentracích využívá v každodenním životě. Mohou se tedy akumulovat ve všech složkách okolního prostředí a negativně působit až po delší době, kdy se jejich koncentrace zvýší nad určitý práh škodlivosti. Skupinu rizikových látek dělíme nejčastěji do tří hlavních podskupin:

- rizikové prvky popřípadě další anorganické škodliviny
- persistentní organické polutanty
- patogenní organismy

Základním rozdílem mezi látkami jednotlivých podskupin je jejich stabilita ve vztahu k prostředí ve kterém se nacházejí. Patogenní organismy jsou významně závislé na okolním prostředí a mohou být změnou podmínek snadno inaktivovány či zcela rozloženy. Také persistentní organické sloučeniny podléhají za určitých podmínek rozkladným reakcím, jejich stabilita se významně liší v závislosti na povaze sloučeniny. Rizikové prvky se mohou snadno vázat či naopak uvolňovat ze svých sloučenin, jejich povaha se však nemění a počasí rozpadu se v závislosti na jednotlivém prvku pohybuje v intervalu několika desítek až stovek let. Z hlediska doby působení se tak rizikové prvky řadí k nejrizikovějším látkám a kontaminace prostředí těmito prvky se likviduje velice obtížně a nákladně.

Okamžitá míra rizika zaleží na toxicitě jednotlivých látek vůči živým organismům, která je však významně ovlivněna jejich schopností vázat se v okolním prostředí. V řadě případů pak celkový obsah rizikové látky nemusí být nejdůležitějším kritériem, ale teprve obsah biopřístupného prvku je rozhodující pro příjem a akumulaci živými organismy. Udržení rizikových prvků ve stabilních formách, to je takových, ze kterých nehrozí nebezpečí jejich uvolnění je pak cestou, kdy je možno i na znečištěných půdách pěstovat zdravotně nezávadnou produkci a minimalizovat riziko odnosu do okolního prostředí.

Při předpokládaných nízkých imisích rizikových prvků přijímají rostliny rizikové prvky především z půdy, a proto pochopení chování rizikových prvků v půdě je nutnou podmínkou k tomu, aby mohla být regulována jejich přístupnost rostlinám.

Vazbám rizikových prvků v půdě, jejich mobilitě s ohledem na půdní parametry a možné regulaci těchto vlastností za účelem omezení přístupnosti rostlinám je věnován tento projekt.

### **Obsahy rizikových prvků v půdě**

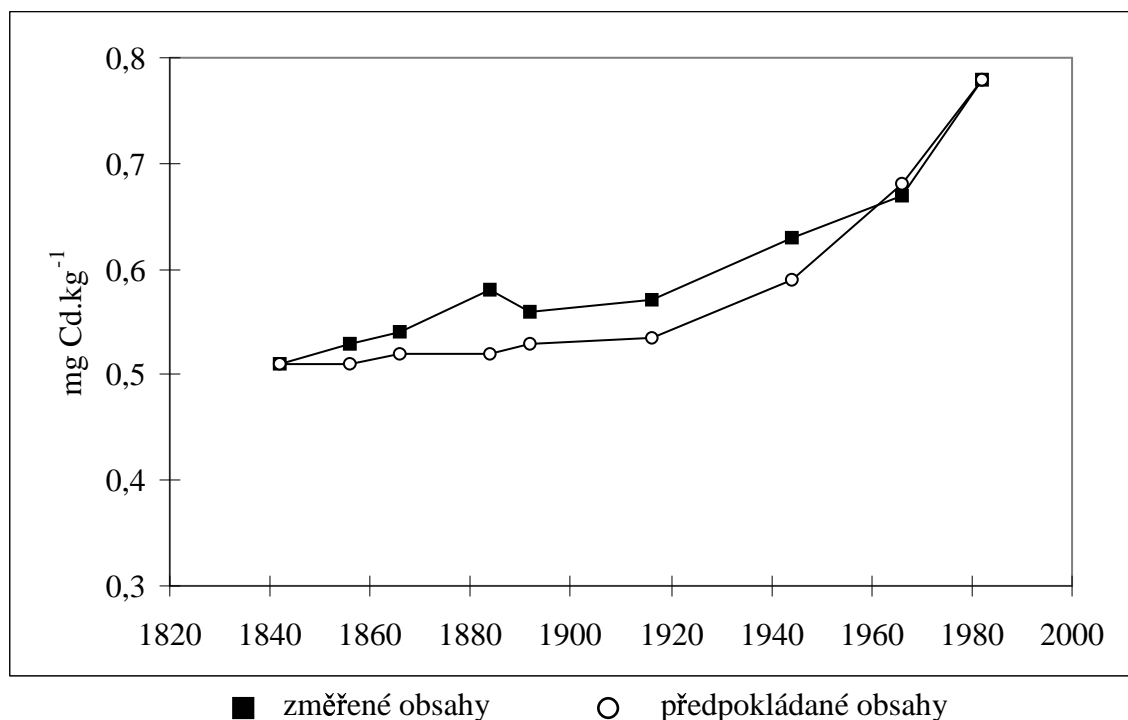
Půda je velice důležitou součástí biosféry a podílí se na zachycování, imobilizaci a dekontaminaci vstupujících prvků a látek, a také významně spolurozhoduje o směru jejich dalšího pohybu, a to jak do atmosféry, hydrosféry či do rostlin. Fyzikálně chemické vlastnosti půdy a poloha stanoviště tak do značné míry určují, co se s přicházejícími látkami stane, zda se změní jejich celkový obsah v půdě, dojde k transferu do rostlin či do povrchových a spodních vod. Celkové obsahy rizikových prvků v půdě mohou být ovlivněny geogenně a antropogenně. Především matečný substrát rozhoduje o přirozeném pozadí obsahu rizikových prvků v půdě a antropogenní činnost o jejich změnách. Jak ukazují výsledky Johnstona a Jonese (1995), kteří analyzovali archivované vzorky ornice z dlouhodobého pokusu Broadbalk (Rothamsted, Anglie), zvýšil se za posledních 140 let obsah celkového Cd na nehnojené variantě téměř na dvojnásobek (graf 1). Z grafu vyplývá, že za celé sledované období se obsah Cd v ornici každoročně zvýšil o 3,2 g na ha. Pokud analyzujeme pouze období mezi roky 1945 až 1985 roční přírůstek dosahoval 14 g Cd na ha, přitom se jedná o oblast relativně čistou a vlastní pozemek je odlehlý od městečka i všech hlavních komunikací. Němeček a Podlešáková (1992) provedli retrospektivní monitoring obsahu rizikových prvků v čistých i imisně zatížených oblastech ČR. U 251 párově odebraných vzorků v letech 1960-72 a 1987-90 nebyly v celém souboru zjištěny statisticky významné změny. Zvýšené hodnoty obsahů oproti pozad'ovým se v nových i původních vzorcích vyskytly v 75 % případů a u více než 12 % vzorků se jednalo o antropogenně zvýšené obsahy. Ze sledovaných prvků byl nejvyšší růst prokázán u Cr, Zn, Cu a jen o málo nižší u Cd.

Porovnání výsledků obou pracovišť ukazuje, o jak dlouhodobý proces se jedná a jak složité je jeho zobecnění.

Podlešáková et al. (1994) a Němeček et al. (1995) na základě analýz 1 280 vzorků půd rozdělených do 13 reprezentativních souborů odrážejících hlavní půdně litologické skupiny půd ČR a specifiku fluvisolů stanovili pozad'ové hodnoty a tzv. svrchní meze pozadí pro jednotlivé rizikové prvky, a to jak pro celkové obsahy, tak i pro výluhy 2 mol.l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, které navrhli jako limity kontaminace půd. Uvedení autoři prokázali, že se v ČR setkáváme se třemi hlavními typy geochemicky extrémních půd. Hadce se vyznačují extrémními obsahy Ni a Cr a

zvýšenými obsahy těchto prvků se vyznačují i čediče, amfibolity a syenity. Na půdách ze svahovin kyselých hornin se setkáváme s vysokým obsahem As. Rezidua zvětrávání vápenců a některých břidlic bývají charakterizována zvýšeným obsahem Cd. Signifikantně nejnižší koncentrací sledovaných prvků se vyznačují písky a štěrkopísky. Obsah Cr, Cu, Ni a Zn se zpravidla v půdách zvyšuje s nárůstem obsahu jílu, obsahy As, Cd a Hg nebylo možno diferencovat podle zvolených kritérií. Autory navržený systém hodnocení a limitní obsahy nebyly zařazeny do vyhlášky č.13/1994 hodnotící zatížení půd. Neobjevily se v ní požadované hodnoty a půdy byly diferencovány pouze na lehké a ostatní. Plošné sledování obsahu těžkých kovů v našich půdách probíhá od roku 1990 v rámci kontroly úrodnosti půd. Do roku 1998 bylo analyzováno více než 35 000 vzorků a jejich základní vyhodnocení je shrnuto v tab. 1 (Sáňka et al., 1998).

Graf 1 Změna obsahu celkového Cd v ornici ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) nehnojené varianty dlouhodobého pokusu Broadbalk, Rothamsted (Anglie) (Johnston a Jones, 1995)



Tab. 1 Hodnocení obsahu rizikových prvků v půdách ČR, včetně maximálně přípustných hodnot v ČR a EU (mg.kg<sup>-1</sup>) a podíl nadlimitních vzorků (%) (Sáňka et al., 1998)

Prvek	Půdní druh	Limit ČR		Limit EU výluh lučavkou	Průměrný obsah 2M HNO <sub>3</sub>	Počet vzorků ČR	
		2M HNO <sub>3</sub>	Celkový obsah			Počet analýz	Nadlimitní (%)
Cd	lehká	0,4	0,4	1 - 3	0,236	5454	11,00
	ostatní	1,0	1,0			31526	0,62
Cr	lehká	40,0	100,0	-	5,783	5456	1,47
	ostatní	40,0	200,0			31551	0,48
Cu	lehká	30,0	60,0	50 - 140	8,710	4999	0,24
	ostatní	50,0	100,0			28255	0,72
Hg	lehká	-	0,6	1 - 1,5	0,120	3900	0,26
	ostatní	-	0,8			25192	0,52
Ni	lehká	15,0	60,0	30 - 75	5,698	4855	1,54
	ostatní	25,0	80,0			27884	0,52
Pb	lehká	50,0	100,0	50 - 300	17,707	5457	0,62
	ostatní	70,0	140,0			31555	0,65
Zn	lehká	50,0	130,0	150 - 300	19,217	4999	1,12
	ostatní	100,0	200,0			28259	0,22

Z tabulky vyplývá, že průměrný obsah rizikových prvků v půdách ČR dosahuje přibližně 30 - 40 % limitní hodnoty pro výluh 2 M HNO<sub>3</sub> s výjimkou Cd, u kterého přesáhl 50 % při srovnání s přísnějšími kritérii pro lehkou půdu. Toto zjištění je povzbudivé, protože naše limity jsou nastaveny na spodní hranici direktivy EU 86/278/EEC, udávající limity znečištění půd. Vyšší počet nadlimitních vzorků byl zjištěn na lehkých půdách s přísnějšími limity, u skupiny ostatních se vždy pohyboval pouze na úrovni desetin %. Vzhledem k tomu, že se jedná o různá místa v rámci republiky, je možno tuto kontaminaci považovat za bodovou. Tato místa jsou v rámci republiky evidována v registru kontaminovaných ploch a počet odběrových míst je na těchto plochách dále zahušťován. Sáňka (2001) hodnotil počty a procenta analýz vzorků půd s překročením přípustných obsahů rizikových prvků provedených v rámci AZP. Podle tab.2 bylo zjištěno na lehkých půdách 4,11 % analýz s nadlimitním obsahem těchto prvků. Z celkového počtu přesáhlo povolený limit 1,23 %.

Ve fázi legislativního zpracování je příprava nových norem, které by mnohem přesněji určovaly riziko znečištění jednotlivých vzorků a lokalit a současně by byly i návodem k tomu jaká opatření při zjištění nadlimitních obsahů provést (Sáňka et al., 2002). Uvedené opatření by znamenalo, že i v ČR budou definovány tři úrovně zatížení půd rizikovými prvky:

*Pozadové hodnoty* ( A, Reference, Target values) při jejichž překročení nehrozí vážné riziko, ale nesmí být dále aplikovány čistírenské kaly popř. další látky s rizikem vyššího zastoupení rizikových prvků)

*Indikační hodnoty* ( B, Trigger, Intermediate values) při jejichž překročení již musí být plocha řádně monitorována a ověřen transfer z půdy do rostlin.

*Asanační hodnoty* ( C, Intervention, Action, Cleanup values) při překročení těchto limitních obsahů je nutno zamezit riziku transferu prvků a provést sanaci dané lokality.

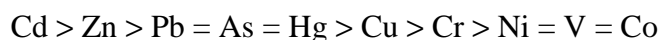
Tento moderní přístup odpovídá metodám postupně navrhovaným a uplatňovaným ve vyspělých evropských zemích a jasně ukazuje na rizika plynoucí ze zjištěného znečištění a na metody vedoucí k jejich nápravě.

Tab. 2 Počty a procenta analýz s překročením maximálně přípustných obsahů rizikových prvků podle půdního druhu (registr kontaminovaných ploch) (Sáňka, 2001)

Prvek	půdní druh	celkem	Analýzy	
			nadlimitní obsah	
			počet	%
Všechny prvky	lehká	47333	1945	4,11
	ostatní	273598	2009	0,73
	celkem	320931	3954	1,23
Zootoxicity	lehká	10424	752	7,21
Cd, Hg, Pb	ostatní	96960	886	0,91
	celkem	107384	1638	1,53
Fytotoxicita	lehká	22207	708	3,19
Cr, Cu, Ni, Zn				

Značná variabilita kontaminace není jen v rámci uzemí, ale i podstatně menších celků. V rámci studovaného území zjistili Tlustoš et al. (2003) významnou variabilitu Pb a Cd na ploše 7,5 km<sup>2</sup> v oblasti postižené důlní činností. Při hodnocení heterogenity tří půdních vrstev 0-20, 20-40 a 40-60 cm klesal obsah obou sledovaných prvků s hloubkou odběru a v nejsvrchnější vrstvě se pohyboval od 1 do 13 mg Cd.kg<sup>-1</sup> od 13 do 2538 mg Pb.kg<sup>-1</sup>. V nejhlubší vrstvě byly obsahy nižší od 0,01 do 13 mg Cd.kg<sup>-1</sup> od 4 do 430 mg Pb.kg<sup>-1</sup>. Obsahy obou prvků nepravidelně klesaly se vzdáleností od zdroje kontaminace a závisely na směru převládajícího proudění. I v rámci jednotlivých pozemků existuje poměrně značná prostorová variabilita obsahu těchto prvků, jak na příkladu Cd uvádějí Kužel et al. (1994) a Tlustoš et al.

(1994). Oba autoři předpokládají, že část pozemku byla kontaminována kaly s vysokým obsahem Cd. Z hlediska úrovně zátěže půd jsou sestupně seřazeny nejzávažnější následující anorganické kontaminanty (Sáňka et al., 1998):



### **Vliv půdních podmínek na chování prvků v půdě**

Po vstupu prvku do půdy dochází k řadě vzájemných reakcí mezi půdními fázemi a vlastním prvkem, které jsou ovlivněny širokým spektrem fyzikálně chemických vlastností půdy i vlastnostmi daného prvku nebo jeho sloučenin.

Pochopení vlivu půdních vlastností a podmínek na krátko a dlouhodobé transformace rizikových prvků v půdě je podle McBrideho (1989) nejpřesnějším způsobem ke zhodnocení pohyblivosti prvků v půdě. Celá řada vlastností ovlivňuje chování rizikových prvků v půdě. Zejména k nim patří: půdní reakce, výměnná sorpční kapacita, zrnitostní složení a specifický povrch částic, objemová hmotnost, typ a obsah jílových minerálů, typ a obsah oxidů Fe, Mn a Al, obsah a kvalita organické hmoty, provzdušnění půd a jejich redoxpotenciál a důležitá je i půdní teplota.

#### **Půdní reakce**

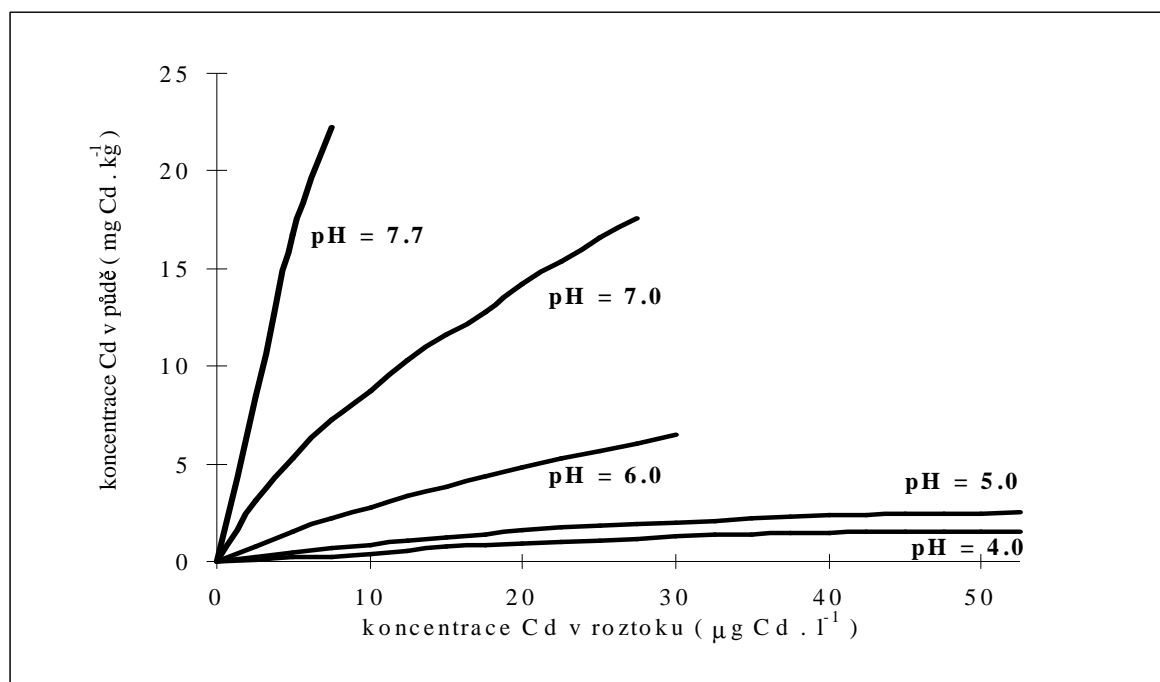
Půdní reakce je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících řadu chemických i biologických procesů v půdě. Půdy mírného pásma mají pH v intervalu 4 - 10 a většinou u nich dochází k okyselování, ať již v důsledku vyplavování, rozkladem organické hmoty, příjmem iontů rostlinami či kyselými dešti. Změna půdní reakce je ovlivněna i redoxpotenciálem. Jak uvádí tab. 3, většina prvků je relativně pohyblivá na kyselých provzdušněných půdách a naopak vázaná při alkalické reakci za redukčních podmínek.

Ross (1994) potvrdila v nádobových pokusech mnohem vyšší rozpustnost Cd, Cu a Zn a nižší Pb při pH 4 - 5 než při pH 5- 7. Okyselením se rozpustnost nejvíce zvýšila u Cd a klesala v řadě  $\text{Cd} > \text{Zn} \gg \text{Cu} > \text{Pb}$ . Christensen (1989) sledoval vliv pH na sorpci Cd v půdě a zjistil, že v intervalu pH od 4 do 7,7 se sorpce Cd zvyšovala třikrát při nárůstu pH o jednotku (graf 2). Z tohoto grafu vyplývá, že pH je velice důležitým faktorem ovlivňujícím distribuci Cd mezi kapalnou a pevnou fází. Při nízkém pH je výrazně potlačen vliv rozdílných sorpčních schopností hlinitopísčité a písčitohlinité půdy.

Tab. 3 Relativní pohyblivost rizikových prvků v závislosti na redukčně oxidačních podmínkách a půdní reakci (Ross, 1994)

Pohyblivost	Půdní podmínky			
	Oxidační	Kyselé	Neutrální-alkalické	Redukční
Velmi vysoká	-	-	-	-
Vysoká	Zn	Zn,Cu,Co,Ni,Hg	-	-
Střední	Cu,Co,Ni,Hg,Cd	Cd	Cd	-
Malá	Pb	Pb	Pb	-
Velmi malá	Fe,Mn,Al,Cr	Al,Cr	Al,Cr	Zn,Co,Cu,Ni,Hg
až žádná	-	-	Zn,Cu,Co,Ni,Hg	Cd,Pb

Graf 2 Sorpční izotermy Cd na písčitohlinité půdě při různých hodnotách pH (upraveno dle Christenstena, 1989)



Filius et al. (1998) zjistili u pěti půd z dlouhodobých pokusů, lišících se obsahem jílu a organické hmoty, ale s podobným pH (5,1 až 5,3) téměř shodné adsorpční izotermy Cd. Na půdě dlouhodobě vápněné na různé pH byla těmito autory prokázána významná závislost růstu sorpce Cd s rostoucím pH a sorpce rostla již při velmi nízké změně pH o 0,3 jednotky. Tiller et al. (1984) zjistili, že změna pH z 5,0 na 7,0 významně ovlivnila obsah přístupného



Cd a Zn v půdě, u Cd byl zjištěn pokles ze 75 % na 15 % a u Zn z 50 % dokonce na 5 %, vzhledem k celkovému obsahu Cd a Zn v půdě. Eriksson (1989) prokázal pokles extrahovatelnosti Cd při růstu pH při použití vyluhovadel  $\text{CaCl}_2$  a octanu amonného pufrovaného na pH 7. Při použití octanu amonného pufrovaného na pH 4,8 byly rozdíly na obou sledovaných půdách nižší. Půdní reakce má podstatný vliv na sorpci As v půdě. Tento vztah je komplikovanější, protože závisí na zastoupení jednotlivých forem As v půdě a na půdním redoxpotenciálu. Masschelyen et al. (1991) zjistili, že při oxidačních podmínkách bylo změnou pH z 5 na 8 stanoveno v půdním roztoku třikrát více rozpustného As a téměř veškerý byl přítomen ve formě  $\text{As}^{\text{V}}$ , pravděpodobně v důsledku omezení pozitivního povrchového náboje oxidů. Za redukčních podmínek v alkalickém prostředí se As vyskytoval v půdním roztoku především ve formě  $\text{As}^{\text{III}}$  a jeho celková koncentrace byla nižší než v kyselém prostředí. Xu et al. (1988, 1991) studovali adsorpci dvou organických forem As,  $\text{As}^{\text{V}}$  a  $\text{As}^{\text{III}}$  v závislosti na pH a zjistili několikanásobně vyšší adsorpci  $\text{As}^{\text{V}}$  než ostatních forem na oxidech hliníku při kyselém pH, při pH 8 adsorpce poklesla a téměř se nelišila u jednotlivých forem arsenu. Goldberg a Glaubig (1988) prokázali, že při sorpci  $\text{As}^{\text{V}}$  za podmínek extrémně vysokého pH (9-12) sehrávají důležitou roli karbonáty.

### **Vliv redoxpotenciálu**

Několik rizikových prvků se může v půdě vyskytovat ve více než jednom oxidačním stupni. Nejvíce je změnami redox potenciálu ovlivňováno chování Fe, Mn, As, Cu, Hg a Pb. Redox reakce v půdě jsou zpravidla pomalé a většinou jsou katalyzovány půdními mikroorganismy, které mohou žít v celém spektru pH a pE běžném pro půdy. Nejčastěji jsou ovlivňovány změnami redoxpotenciálu půdy oxidační stupně Mn a Fe. A právě schopnost oxidů Mn a v menší míře i oxidů Fe oxidovat další prvky nebo katalyzovat oxidaci kovů hraje významnou úlohu při snižování rozpustnosti stopových prvků (McBride, 1989). Prvky jsou zpravidla méně rozpustné při vyšším oxidačním stupni. Ve většině oxidačně redukčních procesů anorganických látek je důležitá, kromě pE, i hodnota půdní reakce. McGeehan a Naylor (1994) sledovali změny sorpce dvou forem anorganického As v zaplavených půdách a zjistili, že v anaerobních podmínkách docházelo k rozpouštění oxohydroxidů Fe a Mn, které způsobilo desorpci  $\text{As}^{\text{III}}$  i  $\text{As}^{\text{V}}$ .  $\text{As}^{\text{V}}$  se postupně zredukoval na  $\text{As}^{\text{III}}$ . K uvolňování As docházelo pozvolněji na půdě s vyšší sorpční kapacitou.

Organické molekuly v půdě se aktivně podílejí na redox reakcích. Tvorba pevných komplexů s funkčními skupinami organických látek může stabilizovat určité oxidační stupně jednotlivých prvků, a tím inhibovat jejich redox reakce v půdě (McBride, 1989). Mnoho

oxidačně redukčních reakcí probíhá abioticky, ale některé se mohou rozběhnout pouze v přítomnosti mikroorganismů. Nriagu (1994) uvádí, že některé kmeny *Pseudomonas* oxidují arsenitany na arseničnany. Změna redoxpotenciálu ovlivňuje rozpustnost rizikových prvků především ve spojení s oxidy Fe a Mn. Za redukčních podmínek dochází v půdě k redukcí oxidů Fe a Mn, a tím k jejich rostoucí rozpustnosti, což může mít za následek i uvolnění sorbovaného Cd a Zn do roztoku (McBride, 1989). Na druhé straně může tato změna zvýšit specifickou sorpci těžkých kovů. Za silných redukčních podmínek pak často dochází k vysrážení těžkých kovů ve formě sulfidů (Bingham et al., 1976).

### **Výměnná a nevýměnná sorpce**

Nejdůležitějšími procesy, které ovlivňují chování rizikových prvků v půdě jsou ty, které se podílejí na jejich sorpci z kapalně fáze na pevnou. Tyto reakce kontrolují koncentrace iontů a anorganických i organických komplexů v půdním roztoku, a tím rozhodují o jejich příjmu rostlinami. Na sorpci iontů se podílí několik základních mechanismů. Jedná se především o výměnnou sorpci na povrchu jílových minerálů a organických sloučenin, nevýměnnou adsorpci na povrchu oxidů a hydroxidů železa a manganu a amorfních hlinitokřemičitanů a dále o chemisorpci.

#### Výměnná sorpce

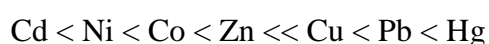
Většina rizikových prvků, s výjimkou metaloidů As, Sb a Se a kovů Mo a V, se vyskytuje v půdním roztoku zpravidla ve formě kationtů a jejich adsorpce závisí na hustotě negativních nábojů povrchu půdních koloidů. K této reversibilní sorpci dochází jak na povrchu permanentně nabitých alumosilikátů, tak humusových polymerů a oxohydroxidů, jejichž náboj závisí na pH prostředí. Těžké kovy si konkurují při obsazování těchto vazebných míst s mnohem více zastoupenými ionty Ca a Mg, a proto tato sorpce zpravidla nepřevládá mezi ostatními sorpcemi rizikových prvků v půdě. V některých případech byla významnější výměnná sorpce prokázána u dvojmocných iontů na montmorilonitech při pH nižším než 6 (McBride, 1989). Převládající výměnnou sorpci Zn neprokázali též Brummer et al. (1983), kteří zjistili, že sorpce  $Zn^{2+}$  nezávisela na kationtové výměnné kapacitě (KVK) ověřovaných materiálů. Alloway (1990) navrhl na základě závěrů několika prací dva mechanismy sorpce Zn. V kyselém prostředí převládá výměnná sorpce a v ostatních půdách specifická sorpce s významným podílem organických ligand. Také arseničnany se mohou sorbovat na povrchu jílových minerálů. Goldberg a Glaubig (1988) zjistili silnou sorpci  $As^V$  na kaolinitu a montmorilonitu při nízkých hodnotách pH s maximem při pH 5.

## Specifická adsorpce

Specifická adsorpce probíhá výměnou kationtů a aniontů s povrchovými ligandy zpravidla za tvorby kovalentních vazeb. Tyto specifické vazby vznikají třemi způsoby:

- vysokou specifičností oxidů poutat určité prvky,
- uvolněním až dvou protonů za každý navázaný dvojmocný ion,
- změnou charakteru povrchového náboje v důsledku adsorpce (McBride, 1989).

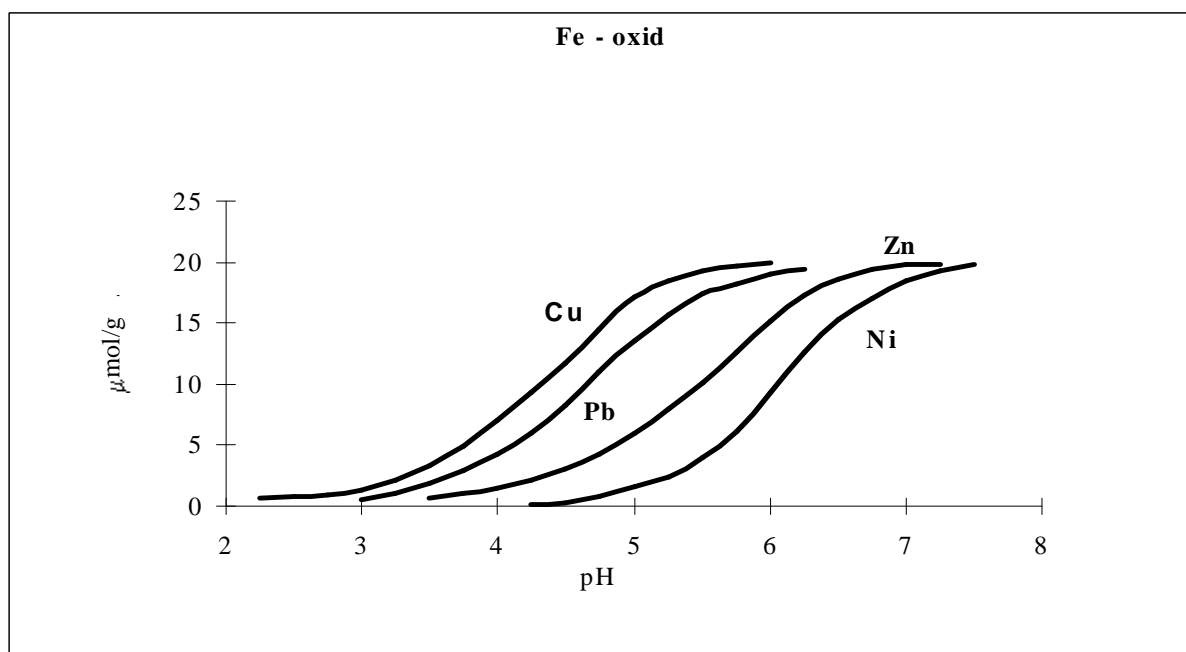
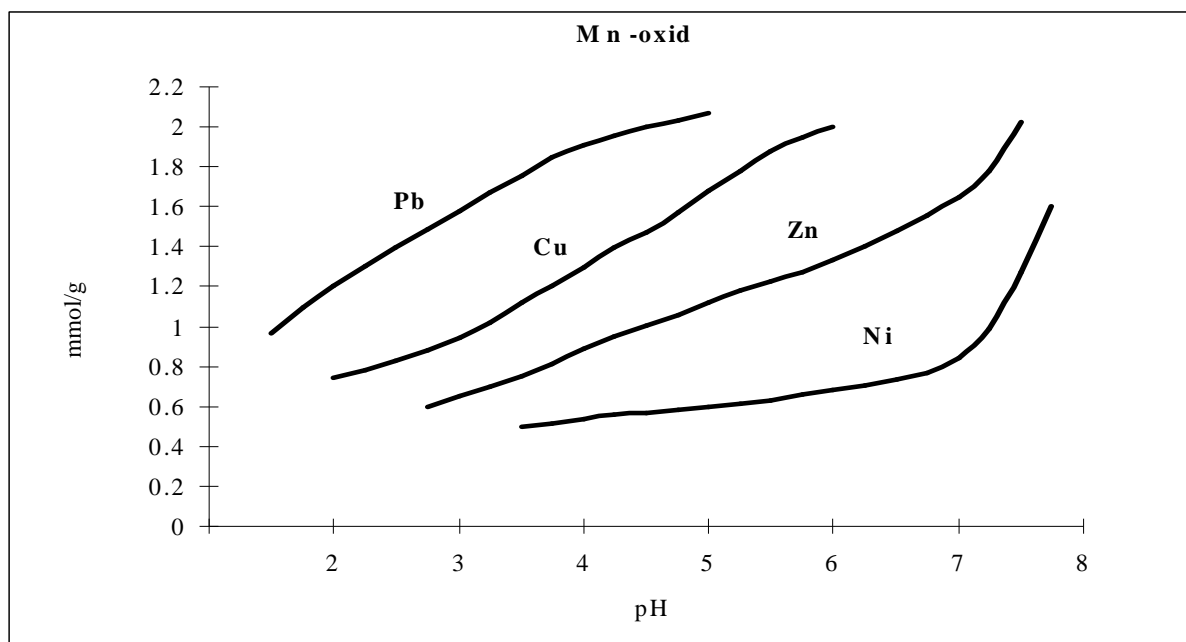
Jak tento autor uvádí, specifická sorpce probíhá na povrchu řady sloučenin včetně křemene, amorfních hlinitokřemičitanů, hydroxidů hliníku, ale nejdůležitějšími jsou oxidy hliníku a železa. Zpravidla méně významné jsou amorfní oxidy křemíku a hliníku. Kromě povrchové sorpce na minerálech mohou kationty také difundovat do vnitřních prostor některých minerálů, jako jsou goethit, Mn-oxidy, illit, montmorilonit a některé další (Brummer, 1986). Ke specifické adsorpci může docházet i na povrchu třívrstevnatých minerálů, především na planárních a okrajových pozicích vysoké nábojové hustoty (Ziper et al., 1988). Kromě těchto jednotlivých minerálů se na adsorpci podílejí i vícevrstvé křemičitany tvorbou jader, na kterých se mohou srážet oxidy Mn a Fe, popřípadě mohou být tato jádra pokrývána gely Fe a Al sloučenin. Specifická adsorpce je značně závislá na hodnotách pH. Adsorpce kationtů roste při vyšších hodnotách pH (McKenzie, 1980). Kovy, které nejnádhněji tvoří hydroxokomplexy, jsou nejvíce specificky sorbovány. Z hodnot rovnovážných konstant těchto reakcí můžeme usuzovat na intenzitu specifické sorpce jednotlivých iontů, která se zvyšuje s poklesem hodnoty pK. V případě, že je rovnovážná konstanta stejná, určuje intenzitu iontová síla. V případě iontů Cu a Pb, které mají stejnou pK, vyšší iontová síla Pb rozhoduje o jeho pevnější sorpci (Brummer, 1986). Tento autor seřadil kovy podle schopnosti tvorby hydroxokomplexů, která současně odpovídá i rostoucí sorpční schopnosti:



McBride (1989) uvádí, že intenzita a pořadí sorpce jsou ovlivněny i jednotlivými oxidy. Jak vyplývá z grafu 3, adsorpce na oxidech Mn a Fe se významně lišila nejen svoji velikostí, na birnessitu byla cca o dva řády vyšší než na goetitu, ale též pořadím jednotlivých prvků.

Vazba kovů na oxidy není pouze elektrostatická, protože pořadí jednotlivých prvků se nedá odvodit jen z hodnot iontového potenciálu (tab. 4). Elektronegativita prvků také nehraje rozhodující roli, protože pak by afinita Cd byla vyšší než Zn. Autor uvádí, že přechodové prvky označené jako „silné“, jsou vázány pevněji než „slabé“ přechodové v souladu s Irving-Williamsovou řadou, ale slabé nepřechodové (Pb) mají přednost před silnějšími nepřechodovými (Mg).

Graf 3 Sorpce těžkých kovů na oxidech Mn (birnessit) a oxidech Fe (goethit) v závislosti na pH (McBride, 1989)



Zinek je na hranici mezi silnými a slabými prvky a tomu odpovídá i jeho chování ve středu řady. Hydratované oxidy Mn, Fe a Al jsou rozhodující při sorpci arsenu v půdě. Holobradý a Galba (1970) zjistili, že sorpce As na amorfních hydratovaných oxidech Fe a Al byla zpočátku velice rychlá a rostla lineárně s logaritmem času, později poklesla. Nriagu (1994) shrnul výsledky řady autorů, ze kterých vyplynulo, že sorpce As byla silnější na hydratovaných oxidech Fe než Al, adsorpce byla velmi rychlá a závisela na pH.  $As^V$  je slaběji

sorbován než  $\text{As}^{\text{III}}$ . Xu et al. (1988) sledovali sorpci na několika minerálech při pH 2 až 10 a zjistili, že adsorpce na křemen byla velice nízká, adsorpce na oxidu hlinitém a kaolinitu dosáhla maxima při pH 5 a následně rapidně poklesla, adsorpce na hematitu měla obdobný průběh, ale pokles nastal až při vyšším pH. Rozdíly v sorpci přibližně odpovídaly rozdílům v aniontové výměnné kapacitě.

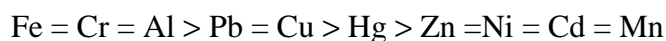
### Chemická sorpce

Do této skupiny je třeba zařadit všechny reakce, při kterých vznikají nové sloučeniny, které snižují rozpustnost prvků, a to jak na povrchu sorbentu, nebo vznikem nové pevné fáze v prostředí. Klasické srážecí reakce nemají velký význam při omezování rozpustnosti rizikových prvků v půdním roztoku, zejména při běžných nebo mírně zvýšených koncentracích a normálním pH. Za těchto podmínek jsou jejich koncentrace pod hodnotami produktu rozpustnosti možných sloučenin a tudíž se žádné sraženiny nemohou vytvářet (Brummer et al., 1986, Basta a Tabatabai, 1992). Srážecí reakce mohou probíhat pouze na kontaminovaných půdách. Cavallaro a McBride (1978) zjistili na alkalické půdě kontaminované kadmíem tvorbu  $\text{CdCO}_3$ . Podobně i rozpustnost  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  byla na alkalické půdě kontrolována tvorbou fosforečnanů a křemičitanů těchto kovů. K tvorbě řady nerozpustných sulfidů dochází za velice silných redukčních podmínek (Gilmour a Kitrick, 1979). Všechny uvedené příklady platí pro půdy s vysokým pH, výsledky na kyselých minerálních i organických půdách nepotvrdily tvorbu sraženin ani při vysokých dávkách kovu. Existují zjištění, že i při nízkých koncentracích  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$  dochází po aplikaci vápencové suspenze k sorpci těchto prvků, která je způsobena vazbou prvků na povrch uhličitanu (McBride, 1979, Brummer et al., 1983). Je známo i několik dalších způsobů, jak může docházet k tvorbě nové pevné fáze. Jednou z možností je využití pomocných jader jako zárodku tvorby nových krystalů. Tento proces heterogenní krystalizace je způsoben snížením energetických bariér pro tvorbu jádra krystalu tím, že je využito ostatních povrchů krystalů přítomných v roztoku (McBride, 1989). Pokles rozpustnosti Zn a Cu na zatopených půdách je pravděpodobně, po prvotním částečném rozpuštění oxidů Fe a Mn, způsoben sorpcí těchto prvků na vysoce aktivní povrch oxidů nebo po vysrážení s Fe za vzniku ferritů těchto kovů (Lindsay, 1979). Existuje i možnost, že těžký kov s vhodným nábojem a velikostí může zastoupit  $\text{Mg}^{2+}$  v mezivrstvě křemičitanů. V případě smectitů je prokázána jejich vysoká selektivita vázat  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  na rozdíl od  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ , jenž jsou příliš velké k výměně (Kinniburgh et al., 1976).

## Reakce s organickými sloučeninami

Tvorba organických komplexů kovů v půdě patří k velice důležitým regulačním mechanismům, které se podílejí na rozpustnosti těchto kovů v půdním roztoku a na jejich přístupnosti rostlinám. Celá řada reakcí organických sloučenin a jejich ligandů umožňuje dosud všechny vyjmenované způsoby vazeb. Organické látky se podílejí jak na procesech vedoucích ke snížení koncentrace prvků v roztoku nespecifickou či specifickou sorpcí, tak i na tvorbě rozpustných chelátů, které naopak chrání prvky před adsorpcí nebo vysrážením. Takto bohatý rozsah probíhajících reakcí a způsobů sorpce je dán velice širokým složením celé skupiny organických látek, do které patří humusové látky, organické kyseliny s nízkou a vysokou molekulovou hmotností, karbohydráty, proteiny, aminokyseliny, tuky, vosky, aromáty a ligninové fragmenty. Nejstabilnějšími z nich jsou humusové látky, které podle jejich rozpustnosti dělíme na huminové kyseliny, fulvokyseliny a humáty. Humusové látky mají celou řadu funkčních skupin, z nichž především kombinace SH a OH umožňuje tvorbu komplexů s řadou kationtů (Kabata-Pendias a Pendias, 1986). Sholkovitz a Copland (1981) zjistili, že rozpustnost komplexů huminových kyselin s kationty byla opačná než s anorganickými anionty. Rozpustnost organických komplexů závisela na pH půdy. Rozpustné komplexy se tvořily při vyšším pH než 3 a nerozpustné při nižším. Kabata-Pendias a Pendias (1986) uvádějí, že komplexy  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  s huminovými kyselinami byly částečně rozpustné, zatímco s  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  a  $Cr^{3+}$  byly nerozpustné. Stabilita těchto kovových komplexů s huminovými a fulvokyselinami rostla s rostoucím pH v intervalu 3 až 7. Huminové kyseliny tvořily stabilnější komplexy s kovy než fulvokyseliny a obě skupiny měly vyšší afinitu k Cu a Pb než k Fe a Mn.

Rozpustnost kovových komplexů s fulvokyselinami závisí kromě pH i na poměru fulvokyselina/kov. Při poměru nižším než 2 dochází zpravidla k tvorbě nerozpustných komplexů. Schnitzer a Kerndorff (1981) uvádějí schopnost iontů tvořit nerozpustné komplexy v následujícím pořadí:



Huminové kyseliny mají značnou kapacitu vázat kovy. Jejich molekulová hmotnost a uspořádání ukazují na jejich menší pohyblivost a tvorbu nerozpustných komplexů s těžkými kovy především v kyselém prostředí. Tyto komplexy pak mohou být důležitou frakcí, imobilizující pohyb kovů v půdě. Jejich význam roste především na organických půdách. Na rašeliništních půdách dochází k velmi silné sorpci Cu, Zn a Mn, která může vyústit až v deficienci zejména u Cu. McBride (1989) vysvětluje rozdílnou afinitu kovů ke komplexům na základě chování Lewisových kyselin a zásad. Jestliže  $Cd^{2+}$  patří ke „slabým kyselinám“, pak

se přednostně váže se slabými bázemi na koncových skupinách organických sloučenin, zejména s ligandy síry. Kovy „silných kyselin“ mají naopak největší afinitu k silným bázím a váží se přednostně s kyslíkatými ligandy. Kovy jako  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  se nacházejí uprostřed řady, což určuje i jejich chování.

Humusové látky se podílejí nejen na sorpci kationtů, ale i aniontů. Sorpce arseničnanů i arsenitanů huminovými kyselinami je významně ovlivněna chováním konkurenčních fosforečnanů (Alloway, 1990). Nejvyšší sorpce  $\text{As}^{\text{V}}$  byla zjištěna při pH 5,5, maximum pro  $\text{As}^{\text{III}}$  bylo nalezeno při vyšším pH.  $\text{As}^{\text{III}}$  byl sorbován méně než  $\text{As}^{\text{V}}$ . Vazba byla pravděpodobně způsobena aniontovou výměnnou kapacitou humusových látek.

Na jedné straně mohou organické sloučeniny tvořit nerozpustné komplexy a na druhé rozpustné cheláty. Především jednodušší organické sloučeniny jako některé aminokyseliny, hydroxikyseliny mohou být vhodnými chelatačními činidly pro jejich tvorbu. Jejich rozpustnost závisí na pevnosti vazby a velikosti organické sloučeniny. Pevná vazba a nízká molekulová hmotnost organické sloučeniny vede k rostoucí pohyblivosti v půdě. Opad listů a jehličí ovlivňuje rozpustnost těžkých kovů v lesních půdách. Extrakt jehličí a listů uvolňoval snadněji Cu a Zn než Co, Ni a Cd (Kabata-Pendias a Pendias, 1986).

Z hlediska dalšího sledování pohybu rizikových prvků v půdě a jejich přístupnosti rostlinám nám vliv jednotlivých půdních vlastností, zpravidla sledovaných odděleně od celého komplexu, ukázal, že platnost jedné teorie je ovlivňována další a další a výsledný efekt je v řadě případů odlišný od předpokládaného. McBride (1989) shrnul několik chemických principů určujících afinitu jednotlivých kationtů k vazbám (tab. 4) a uzavřel, že k odhadu předpokládané vazby je nezbytné nejméně kombinovat elektrostatické vlastnosti a přenos elektronů jednotlivých iontů. Alloway (1990) a Ross (1994) shrnuli empirické výsledky afinity kovů k různým povrchům od řady autorů a ukázali jejich odlišnost od teoreticky získaných údajů.

Tab. 4 Předpokládaná sestupná afinita kovů dvojmocných kationtů vyjádřená na základě různých principů (McBride, 1989)

Princip	Pořadí prvků
Iontový potenciál	Ni > Mg > Cu > Co > Zn > Cd > Sr > Pb
Elektronegativita	Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr
Pevnost vazby	Pb > Cd > Co > Cu > Ni > Zn > Sr > Mg
Irving - Williamsova řada	Cu > Ni > Zn > Co > Mg > Sr

Tab. 5, sestavená z hodnocení obou autorů, ukazuje afinitu jednotlivých prvků k různým materiálům. Je z ní patrné, jak specifické jsou podmínky sorpce na povrchu jednotlivých materiálů a jak významně se liší experimentálně získané výsledky od teoretických principů. Z tabulky dále vyplývá, že bez ohledu o jaký sorbent se jedná, nejvyšší afinitu z rizikových prvků prokazují Pb a Cu, uprostřed se pohybuje Zn a nejslaběji jsou vázány Cd a Ni. V několika případech došlo k záměně pořadí Zn a Cd.

Tab. 5 Empiricky stanovená sestupná afinita kovů k některým sorbentům (Alloway, 1990, Ross, 1994)

Materiál	Pořadí prvků
Montmorillonit (Na)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn
Illit (Na)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
Kaolinit (Na)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
Amorfní Al oxidy	Cu > Pb > Zn > Ni > Co > Cd
Amorfní Fe oxidy	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co
Goethit	Cu > Pb > Zn > Co > Cd
Hematit	Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Mn
Birnessit	Pb > Cu > Mn = Co > Zn > Ni
Fulvokyselina (pH 5)	Cu > Pb > Zn
Humínová kyselina (pH 4-6)	Cu > Pb >> Cd > Zn
Rašelina	Pb > Cu > Cd = Zn > Ca

Obě tyto tabulky též potvrzují myšlenku, která byla vyslovena na začátku této části, jak nezbytné je pochopení vlivu půdních vlastností na chování prvků v půdě. Zjednodušení vztahů mezi jednotlivými hlavními složkami půdy a pevností vazeb rizikových prvků v půdě provedl Blume (1994) (tab. 6). V tabulce vyhodnotil jednak pevnost vazby prvků na humus, jílu a sesquioxidy a též upřesnil za jakých hodnot pH a redoxpotenciálu jsou prvky dostatečně pevně v půdě vázány. Tabulka přehledně dokresluje výše popsané zákonitosti a potvrzuje, že nejnižší afinitu k vazbám mají Cd, Ni, Co a Zn a naopak nejvyšší Hg, Pb, Cr<sup>III</sup> a Cu. Prvky jsou pevněji vázány organickou hmotou a sesquioxidy než jílovými částicemi. Pevnost vazby prvku závisí při stejné hodnotě redoxpotenciálu, především na půdní reakci. Pro prvky s nejvyšší afinitou k půdní pevné fázi je pH 4 - 4,5 dostačující pro vytvoření pevných vazeb, pro ostatní je nezbytné pH alespoň na úrovni 5,5.



Tab. 6 Pevnost vazby<sup>1)</sup> těžkých kovů při jejich běžném obsahu v půdě. Půdy se slabě kyselou reakcí, nezasolené a dobře provzdušněné (Blume, 1994)

Prvek	Pevnost vazby <sup>2)</sup>			Pevná vazba	
	humus	jíl	sesquioxidy	nad pH	při Eh 7 (mV)
Mn	2	3	3	5,5	>+400 <sup>4)</sup>
Ni	3-4	2	3	5,5	0 až-300 <sup>3)</sup>
Co	3	2	3	5,5	0 až-200 <sup>3)</sup>
Zn	2	3	3	5,5	0 až-200 <sup>3)</sup>
Cd	4	2	3	6	0 až-200 <sup>3)</sup>
Al	5	4	4	4,5	
Cu	5	3	4	4,5	0 až-200 <sup>3)</sup>
Cr(III)	5	4	5	4,5	
Pb	5	4	5	4	0 až-200 <sup>3)</sup>
Hg	5	4	5	4	
Fe(III)	5	5		3,5	> +150 <sup>4)</sup> 0 až-200 <sup>3)</sup>

1) hodnocení: 1. velmi malá, 2. malá, 3. střední, 4. silná, 5. velmi silná

2) při zvýšení pH se pevnost zvýší v důsledku vazby hydroxokomplexu na sesquioxidy

3) v závislosti na sulfidech

4) vztaženo na rozpustnost Mn-oxidů a hydrátů železa

## **Příjem rizikových prvků z půdy rostlinou**

Příjem prvků z půdy rostlinou je ovlivněn celou řadou faktorů působících na tvorbu rovnováh, mezi jednotlivými půdními fázemi, a následně též schopností rostlin prvek přijímat. Rozhodující pro příjem prvků rostlinami je jejich koncentrace v půdním roztoku. Ta může být do značné míry ovlivněna celkovým obsahem prvků v půdě, ale i řadou dalších parametrů. Jak uvádějí Bingham et al. (1984), mobilita prvků v půdním roztoku ať ve směru k rostlinám, nebo při vymývání není ovlivněna jen jejich celkovým obsahem, ale i jejich formami.

Jak již bylo uvedeno, existuje celá řada faktorů, které se podílejí na uvolňování stopových prvků do půdního roztoku. Mezi ně patří především půdní druh a kationtová výměnná kapacita, půdní reakce, obsah organické hmoty, půdní redox potenciál a též působení ostatních iontů.

Mezi kationtovou výměnnou kapacitou a půdním druhem je těsný vztah. Bjerre a Schierup (1985) zjistili, že existuje negativní korelace mezi akumulací Cd a Zn v rostlinách a kationtovou výměnnou kapacitou testovaných půd. Haghiri (1974) prokázal velice těsnou negativní korelaci mezi KVK a příjmem Cd a Zn rostlinami. Podobně i Sanders et al. (1986) zjistili vyšší odběr Zn jílkem na půdě písčité než na půdě hlinitojílovité. Také Tlustoš et al. (2000) prokázali vliv KVK půdy na příjem rizikových prvků po aplikaci čistírenských kalů. King (1988) nezjistil vliv KVK u devíti půd na příjem Cd tabákem a konstatoval, že rozhodující podíl Cd byl sorbován na oxidech železa. Sorpce As byla významnější na půdě hlinité, kde se hromadilo méně As v rostlinách kukuřice než na půdě lehké (Jacobs a Keeney, 1970).

Organická hmota má zpravidla vyšší sorpční kapacitu než jílové minerály a navíc se organické sloučeniny nevyskytují pouze v pevné fázi, ale existuje i řada organických komplexů rozpuštěných v půdním roztoku. Přídavek huminových kyselin do živného roztoku redukoval příjem Cd rostlinami (Tyler a McBride, 1982 a Cabrera et al., 1988). Přídavek fulvo a huminových kyselin do živného roztoku neovlivnil akumulaci Zn rostlinami kukuřice ze živného roztoku (Gerzabek a Ullah, 1988). Také Pavlíková et al. (1997) nezjistili jednoznačný vliv použitých huminových kyselin na hromadění Cd, Zn a As ječmenem, mákem, ovsem a kukuřicí.

Půdní reakce má v řadě případů rozhodující význam při hromadění rizikových prvků v rostlinných pletivech. Podobně jako KVK i změna půdní reakce působí inverzně na kumulaci kationtů v rostlinných pletivech (Bingham et al., 1984, Gerritse a Van Driel, 1984, Eriksson, 1989, Blake a Goulding, 2002). Na základě dvacet let trvajících studia polních pokusů

Eriksson et al. (1996) uvádějí jako rozhodující faktor pro příjem Cd rostlinou obsah Cd v půdě a hodnotu pH. Sanders et al. (1986) zjistili, že koncentrace Zn v jílku pěstovaném na hlinitojílovité půdě byla přibližně třikrát vyšší při pH 5,8 než při pH 7,2. Také Xian a Shokohifard (1989) prokázali, že po okyselení třech testovaných půd se zvyšoval obsah Cd, Zn a Pb v kořenech i nadzemní hmotě fazolu. King (1988) neprokázal jednoznačný vliv vápnění na hromadění Cd v rostlinách tabáku především na půdách s vysokým počátečním pH nebo s vysokým obsahem organické hmoty. Vliv půdního pH na přijatelnost As není zdaleka tak jednoznačný jako u kationtů. Přídavek vápence do kyselých půd vede pouze k přeměně vazeb As z oxidů Fe a Al na sloučeniny s vápníkem. Vápnění není proto účinné při omezení příjmu As rostlinami (Adriano, 2001). Nárůst kyselosti půd pod pH 5 vedl k tvorbě méně pevných vazeb As na oxidech Fe a Al, a tím se As snadněji kumuloval v rostlinných pletivech (Alloway, 1990).

Změna oxidačně redukčního potenciálu v půdě je téměř vždy spojena s nasycením půdních pórů vodou. Bingham et al. (1976) zjistili, při extrémně vysoké zátěži Cd, jeho omezenou přístupnost pro rýži, která byla pěstovaná pod vodou v porovnání s rýží pěstovanou bez zaplavení. Tento fakt vysvětlují autoři tvorbou nerozpustného CdS za redukčních podmínek. Při krátkodobém vytvoření redukčních podmínek v půdě zjistili Brown et al. (1989), že naopak došlo ke zvýšenému příjmu Cd a Ni rostlinami z půd geogenně kontaminovaných. Řada rostlin nesnáší dlouhodobé redukční podmínky, ale může být ovlivněna nepřímo redukčními podmínkami při pěstování v glejových půdách. Alloway (1990) při pěstování zelí na glejové a na písčité půdě zjistil, že na těžké půdě obsahovalo zelí více Cd než na půdě písčité. Tento rozdíl vysvětlil malou sorpcí Cd způsobenou nízkým obsahem oxidů Fe a Mn v glejích vzniklých za redukčních podmínek. Podle Charlatchka a Cambier (2000) redukční podmínky vedly nejprve ke snížení pH a k rozpuštění Fe a Mn oxidů, a tím ke zvýšené přijatelnosti Cd a Zn. Při dlouhodobém zatopení došlo k opětovné fixaci rizikových prvků, spíše však resorpcí nebo precipitací než tvorbou nerozpustných sulfidů. Arsen se v půdním roztoku vyskytuje jak v převládajících anorganických, tak i organických formách. Jejich celkový obsah i vzájemný poměr je ovlivňován oxidačně redukčními podmínkami v půdě. Masscheleyn et al. (1991) zjistili, že při hodnotách redoxpotenciálu 500 - 200 mV byl rozhodující formou arsenu v roztoku  $As^V$ , při dalším poklesu k 0 mV se několikanásobně zvýšila koncentrace rozpustného As a v roztoku jednoznačně převládl  $As^{III}$ . Ani jedna z obou anorganických forem As přidaného do půdy neovlivnila růst ředkvičky a jak v bulvách, tak i v listech ředkvičky se kumulovalo více  $As^V$  než  $As^{III}$  (Tlustoš et al., 1998). Marin et al. (1992) prokázali, že zatímco  $As^V$  neovlivnil růst

rýže,  $\text{As}^{\text{III}}$  působil výnosovou depresi.  $\text{As}^{\text{III}}$  se hromadil v rostlinné biomase ve větším množství než  $\text{As}^{\text{V}}$ .

Přístupnost rizikových prvků rostlinám může být ovlivněna i koncentrací ostatních iontů v půdním roztoku, včetně makroprvků. Fosforečnany mohou ovlivnit příjem Cd a Zn tvorbou stabilních komplexů zejména při vyšším pH. Street et al. (1978) uvádějí pokles koncentrace Cd a Safaya (1976) pokles obsahu Zn v rostlinách po aplikaci fosforečných hnojiv. Bolan a Duraisamy (2003) pozorovali omezený příjem rizikových prvků po aplikaci fosforečnanů, především Zn, nebo po vápnění. To potvrdili také Zhu et al. (2002). Vysoké dávky fosforu mohou brzdit akropetální pohyb zinku v rostlině. Také Khattak et al. (1991) zjistili, že vyšší koncentrace P v živném roztoku vedla k omezenému příjmu As rostlinami vojtěšky. Také další anionty mohou ovlivňovat příjem stopových prvků rostlinami. Cabrera et al. (1988) sledovali vliv chlorokomplexů na příjem Cd v živném roztoku. Tvorba těchto komplexů s Cd zvyšovala jeho příjem rostlinami v přítomnosti huminových kyselin, ale naopak snižovala jeho příjem v případě absence huminových kyselin. Přídavek chloridů vedl k vyšší koncentraci Cd v nasyceném půdním extraktu a následně i v biomase řepy pěstované za různého pH (Bingham et al., 1984), ale aplikace síranů neovlivnila příjem Cd (Bingham et al., 1986). Tlustoš et al. (1999) sledovali vliv formy N na příjem Cd a Zn špenátem a zjistili, že přídavek síranu amonného vedl k rostoucí akumulaci obou prvků v biomase špenátu, zatímco ledek vápenatý snižoval příjem obou prvků v pletivech rostlin. Také Eriksson (1990) prokázal, že N hnojiva, působící kyselou, zvyšovala přístupnost Cd a Zn rostlinám.

Vzájemný vztah mezi Cd a Zn při příjmu rostlinami byl též studován řadou autorů a jejich výsledky se často rozcházejí. Zatímco MacLean (1976) prokázal synergický vliv Cd na příjem Zn rostlinami, někteří další autoři zjistili vzájemně konkurenční vztah obou prvků (Bjerre a Schierup, 1985, Haghiri, 1974). McKenna et al. (1993) sledovali vzájemný vztah Cd a Zn při jejich akumulaci a distribuci rostlinami špenátu a salátu a zjistili, že na místech kontaminovaných oběma prvky nebyla zjištěna vzájemná konkurence v jejich příjmu rostlinami. Při nízké koncentraci Cd v půdním roztoku byl zjištěn významný antagonistický vliv Zn na jeho příjem špenátem i salátem. Poměr Zn : Cd v mladých rostlinách se zvýšil při růstu koncentrace Zn v půdním roztoku a současně rostla i koncentrace Zn v rostlinách na stanovišti s vysokou koncentrací Cd. Hart et al. (2002) sledovali vzájemný vztah Cd a Zn na klíčcích rostlinách pšenice a zjistili, že po přidavku Cd dojde k poklesu příjmu Zn a naopak zvýšený příjem Zn inhibuje příjem Cd. Při pěstování jarní pšenice a kukuřice v polních podmínkách potvrdili Nan et al. (2002) synergický vztah mezi těmito ionty. Kromě vzájemných vztahů mezi Cd a Zn byly popsány i interakce s dalšími prvky jako např. Cd a Pb

(Miller et al., 1977). Podle těchto autorů měla rostoucí koncentrace Pb v půdě za následek zvýšenou akumulaci Cd kukuřicí. Všechny vzájemné interakce prvků platí vždy za konkrétních, přesně definovaných podmínek a jejich zobecnění je zatím velice obtížné.

### **Omezení vstupu rizikových prvků do rostlin**

Omezení vstupu rizikových prvků do rostlin je přímo závislé na snížení jejich koncentrace v půdním roztoku a ve snadno rozložitelných frakcích. Existují dvě základní řešení tohoto problému. Jedná se buď o opatření krátkodobé či střednědobé založené na principu úpravy půdních vlastností, vedoucích ke zvýšení sorpčních schopností půdy, nebo o opatření trvale odstraňující daný prvek z orničního profilu. Do první skupiny patří především úprava pH půdy, přidavek látek minerální i organické povahy zvyšující výměnnou či specifickou sorpci a v některých případech i látek, které vytvářejí s problémovými prvky obtížně rozpustné sloučeniny. K technikám umožňujícím trvalé řešení problému meliorace znečištěných ploch patří jak využití rostlin s vysokým selektivním či skupinovým potenciálem příjmu stopových prvků tzv. hyperakumulátorů, tak i využití některých technologií navrhuje vymývání prvků z půdního profilu za řízených podmínek nebo vytvoření podmínek k jejich transformaci do plynných forem a následné vytěkání z půdního profilu.

Cílem této práce je dokumentovat možnosti redukce vstupu rizikových prvků do rostlin, popřípadě omezení rizika kontaminace dalších složek biosféry založené na principech úpravy půdních vlastností, proto dále nebude trvalé dekontaminaci věnována pozornost. Většina uvedených principů, s výjimkou vápnění, byla zatím ověřena jen v modelových, přesně definovaných podmínkách s úzkou skupinou sledovaných prvků, proto je nezbytné tyto studie potvrdit i v otevřených systémech.

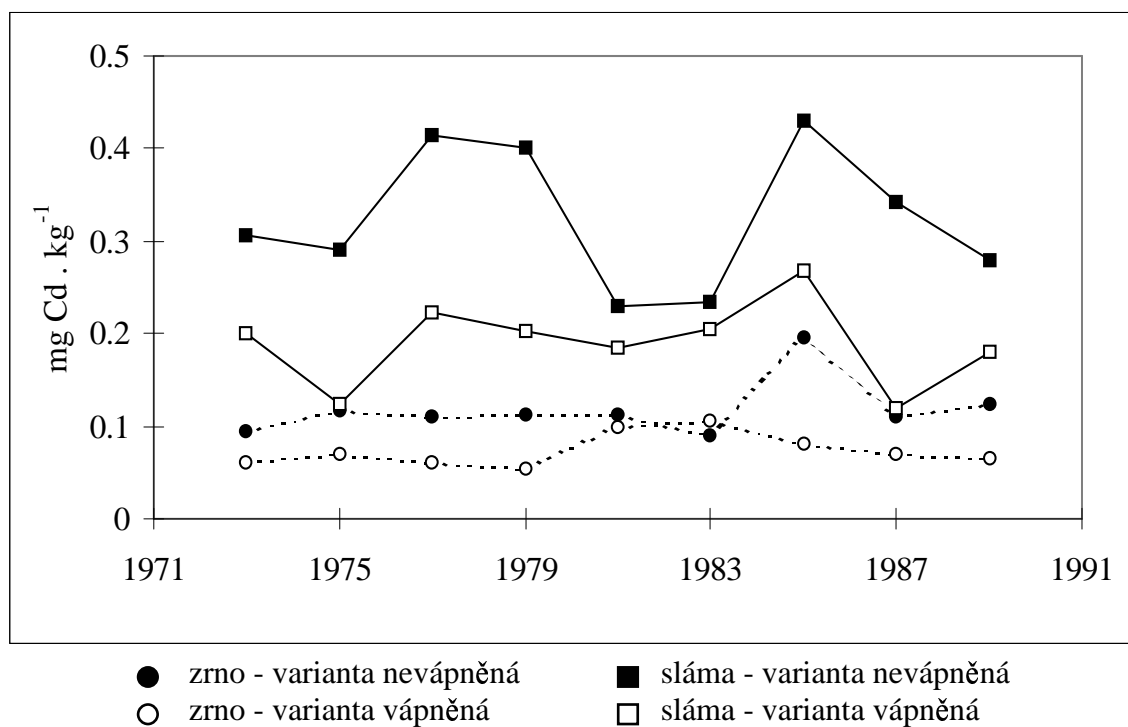
### **Úprava půdních vlastností**

#### **Úprava půdní reakce**

Změna pH ornice je nejpodrobněji sledovaným opatřením z celého souboru a jako jediná je dlouhodobě sledována i v polních pokusech. Johnston a Jones (1992) uvedli výsledky dlouhodobých experimentů v trvalém travním porostu za posledních šedesát let, které ukázaly významně nižší koncentraci Cd v biomase na vyvápňených variantách v průběhu celého pokusu ve srovnání s variantami kontrolními, na kterých byly hodnoty pH o 1,2 až 2 jednotky nižší. Také Krzysch et al. (1992) sledovali kumulaci Cd v zrnu a slámě ozimé pšenice ve vyvápňených a kontrolních variantách dlouhodobého pokusu a zjistili, že i

přes poměrně značné výkyvy byl téměř ve všech vybraných letech obsah Cd v zrnu i slámě na ošetřených variantách nižší než na nevápněné kontrolní (graf 4).

Graf 4 Obsah Cd ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) v pšenici ozimé pěstované na vápněné a nevápněné variantě dlouholetého pokusu (SRN) (Krzysch et al., 1992)



Úpravou pH půdy z 5 na 7 aplikací oxidu vápenatého omezil Eriksson (1989) koncentraci Cd v biomase jílku a řepky. K podobným závěrům dospěli i Li-Ming a Ru-Kun (1993), když kyselou půdu vyvápnili vápencem. Na těchto variantách zjistili významný pokles Cd v biomase jílku. Eriksson et al. (1996) uvádějí, že pro omezení přijatelnosti Cd je ve Švédsku doporučováno vápnění na půdách s pH nižším než 6. Polní pokusy ukázaly, že na slabě kyselých půdách může vést vápnění k vyššímu obsahu Cd v pěstovaných plodinách. Dochází k tomu pravděpodobně proto, přídavek Ca mobilizuje výměnné Cd v půdě. Krebs et al. (1998) zjistili, že po vyvápnění slabě kyselé půdy poklesl obsah Cd, Zn i Cu v semenech a zejména v rostlinách hrachu. Nejvyšší pokles ze sledovaných prvků byl zjištěn u Cd. Merry et al. (1986) upravili původní půdní reakci osmi zemin jak okyselením, tak i vyvápněním a zjistili pokles koncentrace Cu i Pb v listech i v bulvách ředkvičky s rostoucím pH. Podobný pokles koncentrace obou prvků byl zjištěn i v listech řepy a celkově byl významnější u Pb. Z celého souboru nebyl vliv pH prokázán u dvou zemin. Han a Lee (1996) sledovali vliv vápnění na příjem Cd a Pb ředkvičkou. Vápenec aplikovali do půdy v pěti hladinách a s jeho

stoupající dávkou se snižoval obsah Cd v rostlinách. Vliv vápnění na příjem Pb rostlinou byl zanedbatelný. Koncentrace As v obou plodinách ukázala opačný trend a na většině zemin mírně rostla se zvyšujícím se pH. Andersson a Siman (1991) analyzovali vzorky půd a rostlin ze sedmi dlouhodobých polních pokusů a zjistili po vápnění pokles obsahu Mn, Zn a Ni v rostlinách, zatímco obsah Pb, Cr a As nebyl významný. Tyler a Olsson (2001) sledovali vliv půdní kyselosti a vápnění na obsah 55 prvků v biomase *Agrostis capillaris* L. Vápnění snížilo koncentraci prvku v nadzemní biomase např. u Mn, Cd, Ni, As. Naopak obsah Cu a Mo v nadzemní biomase se zvýšeným pH půdního roztoku stoupal. Bolan et al. (2003) přidávali do půdy kontaminované kadmíem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a stanovili snížení obsahu vodorozpustného a výměnného Cd. Došlo ale k nárůstu obsahu Cd v anorganických vazbách. Na hnědozemi s pH 6,8 sledovali Tlustoš et al. (1997) přímý a následný vliv aplikace vápence na kumulaci Cd, Zn, Pb a As v několika plodinách a zjistili příznivou odezvu pouze v případě Cd. U ostatních prvků se koncentrace téměř nezměnila. Také Kolář et al. (1990) zjistili při rekultivaci skládky popele negativní vliv aplikace vápenatých hmot na mobilitu As, která se zvyšovala jak s aplikovanou dávkou vápence, tak především při použití oxidu vápenatého. Adriano (2001) uvádí, že vliv vápnění na mobilitu As není jednoznačný. Vysoká koncentrace vápníku vede k tvorbě arseničnanů vápenatých, které mají vyšší produkt rozpustnosti než sloučeniny Fe a Al ze kterých jsou arseničnany vápníkem vytěsněny. Na druhou stranu redukuje přidávek vápence do kyselých půd koncentraci vodorozpustných sloučenin As a tím i jejich nižší obsah v rostlinách. Zvýšení pH půdy se projevilo jednoznačně negativně v případě redukce toxického  $\text{Cr}^{6+}$ . V aerobních podmínkách dosahovala redukce maxima při hodnotách pH okolo 4,0. V anaerobních nebyl vznik mnohem méně toxických  $\text{Cr}^{3+}$  sloučenin hodnotou pH téměř ovlivněn, ale naopak pevnost sorpce těchto iontů byla významná již při pH 4,0 (Adriano, 2001).

Podle některých autorů (Jansson et al., 1999, Smolders et al., 1999) po provedeném vápnění soutěží kationty  $\text{Ca}^{2+}$  v půdním roztoku s dvojmocnými kationty rizikových prvků (především  $\text{Cd}^{2+}$ ) o volná vazebná místa na půdních částicích. Podle Smolders et al. (1999) vápnění zvýšilo příjem Cd kořeny rostlin. Zvýšení bylo způsobeno růstem kapacity příjmu Cd způsobeným změnou koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{H}^+$  v půdním roztoku při rostoucím pH.

### **Úprava sorpčních vlastností**

Jedná se především o aplikaci látek s vysokou sorpční kapacitou, které omezují mobilitu rizikových prvků v půdním roztoku. Mezi opatření, která byla sledována, patří jak aplikace přírodních materiálů, tak i látek synteticky připravených, a to anorganické i

organické povahy. Z anorganických jsou doporučovány jílové minerály typu kaolinitu, illitu nebo montmorilonitu. Další významnou skupinu přírodních sorbentů jsou zeolity, které se vyznačují existencí volných vnitřních prostorů a do značné míry určují sorpční kapacitu minerálu. Hlavními představiteli této skupiny jsou clinoptilolit, filipsyt a chabazyt. Kromě materiálů na bázi hlinitokřemičitanů je možno přístupnost rizikových prvků redukovat i přidáním oxidů železa, manganu a hliníku, které mají za definovaných podmínek také značnou schopnost sorbovat rizikové prvky. Řada materiálů podobných vlastností je připravována i synteticky a zejména synteticky připravené zeolity byly v pokusech úspěšně vyzkoušeny (Gworek, 1992). K organickým sorbentům patří všechna půdní aditiva, kterými je do půdy dodávána organická hmota. K vazbám dochází jak na pevném povrchu těchto materiálů, tak i tvorbou organokovových komplexů v kapalně půdní fázi. Do této skupiny patří zejména statková hnojiva, komposty, rašelina, sláma, kaly z čistíren odpadních vod i další odpadní látky s vysokým podílem organické hmoty. V řadě případů však mohou být tyto materiály i zdrojem zvýšených rizik právě z důvodu vyšších obsahů rizikových prvků (Tlustoš et al., 2003).

Richter a Hlušek (1991) sledovali vliv přidavku bentonitu do těžké půdy na změnu koncentrace Zn, Cd a Pb v nati a hlízách brambor. Jejich výsledky ukázaly významné snížení koncentrace všech prvků v bramborové nati na ošetřené variantě, ale pouze pokles Zn v hlízách, který se jednoznačně projevil jen ve variantách s jeho vysokým obsahem v půdě. Balík et al. (2000a,b) sledovali účinnost bentonitu pro omezení mobility rizikových prvků v kalech a jejich transferu do rostlin ovesa. Výsledky ukázaly vyšší omezení příjmu Cd a Zn vlivem vápnění než aplikací bentonitem. Více než 40 % redukci obsahu Cd v biomase ovesa prokázali po aplikaci bentonitu na neutrální půdě Tlustoš et al. (1996). Mahler et al. (1978) zjistili, že s rostoucí výměnnou kapacitou půdy klesal obsah Cd v listech salátu, ale neměnil se v listech řepy.

Gworek (1992) sledovala omezení kumulace Pb ve čtyřech plodinách po přidavku dvou typů syntetických zeolitů do kontaminované půdy a zjistila 26 až 83 % redukci koncentrace Pb v nadzemní hmotě i v kořenech po přidavku zeolitů. Nejvyšší účinek byl zjištěn v kořenech jílku a ovesa a nejnižší v kořenech salátu. Chlopecka a Adriano (1996, 1997a) sledovali vliv přidavku přírodního zeolitu a oxidů železa na změnu koncentrace Zn, Cd a Pb v několika plodinách a zjistili, že v obou případech došlo ke snížení kumulace jednotlivých prvků v rostlinných pletivech. Zejména v případě Cd velice příznivě působila sorpce tohoto prvku po přidavku oxidu Fe. Omezení jeho mobility bylo potvrzeno i sekvenční frakcionací zemin po sklizni plodin. K nejvyššímu poklesu Cd došlo ve výměnné formě a



naopak k nárůstu ve frakci Fe a Mn oxidů a ve frakci karbonátové. Také v případě Pb i Zn byl zjištěn vyšší pokles jejich obsahů po přidavku Fe oxidů než po přidavku zeolitů u všech pěstovaných plodin. Chlopecka a Adriano (1997b) sledovali vliv dvou dávek zeolitu na omezení koncentrace Cd, Pb a Zn v kořenech a listech kukuřice a zjistili, že s rostoucí dávkou klesal obsah všech prvků v obou částech rostlin. Podle Chen et al. (2000) jsou pozitivní účinky zeolitu na omezení přijatelnosti Cd a Pb pozorovány jen na vysoce kontaminovaných půdách. Edwards et al. (1999) nedosáhli významného rozdílu v extrahovatelnosti organických podílů Cd při 5 % přidavku zeolitu A do půdy. Při vyšších dávkách zeolitu však zjistili omezení extrahovatelnosti Pb až o 25 %. Podle Váchy et al. (2002) syntetický zeolit výrazně imobilizoval Cd a Zn v půdě a omezil jejich transfer do rostlin. Působil naopak na zvýšení mobility As.

Eriksson (1988) připravil čtrnáct substrátů smícháním písku, jílu a rašeliny v různých poměrech, na kterých při konstantním obsahu Cd pěstoval jílku a řepku. Zatímco přidavek jílu prokázal pozitivní vliv na sníženou kumulaci Cd v obou plodinách přibližně do 40 % celkového obsahu jílu v substrátu, vliv přidavku organické hmoty byl odlišný. U jílku klesal obsah Cd v biomase rovnoměrně s rostoucím obsahem rašeliny. U řepky byl počáteční trend obdobný jako u jílku, ale po počátečním prudkém poklesu koncentrace Cd v biomase nedocházelo následně k dalším významným změnám.

Clemente et al. (2003) sledovali vliv hnoje a kompostu na přijatelnost rizikových prvků a zjistili, že po aplikaci organických hnojiv docházelo ke zvýšené fixaci prvků do frakcí, odkud jsou obtížně přijatelné pro rostlinu. Podobně i Shuman et al. (2002) konstatovali po přidavku organické hmoty do půdy snížený podíl vodorozpustného a výměnného Cd a jeho nárůst v organické frakci. Podle Váchy et al. (2002) však zapravení vyšších dávek hnoje a především zeleného hnojení zvyšuje mobilitu rizikových prvků v půdním prostředí. Podobně také aplikace rašeliny vedla k růstu transferu rizikových prvků do rostlin. Pouze slatina vedla ke snížení přijatelnosti rizikových prvků v pořadí Cd, Zn >Pb. Také Kolář (1988) nastínil, že organická hmota nemá paušálně pozitivní vztah na omezení příjmu rizikových prvků rostlinami, ale závisí na její kvalitě. Jedná se především o poměr fulvokyselin k huminovým kyselinám. Fulvokyseliny mají značnou schopnost tvorby vodorozpustných stabilních chelátů, a tím mohou mobilizovat rizikové prvky v půdě. Na druhé straně huminové kyseliny mají vysokou schopnost sorbovat většinu těchto prvků. Kolář a Pezlarová (1990) uvádějí, že i organické hnojení je v první fázi humifikace zdrojem především fulvokyselin, a proto navrhuje používat k imobilizaci Cd použití speciálně připravených huminových kyselin. Význam huminových kyselin pro sorpci Cd potvrdili i Bolton et al. (1996). Pavlíková et al.

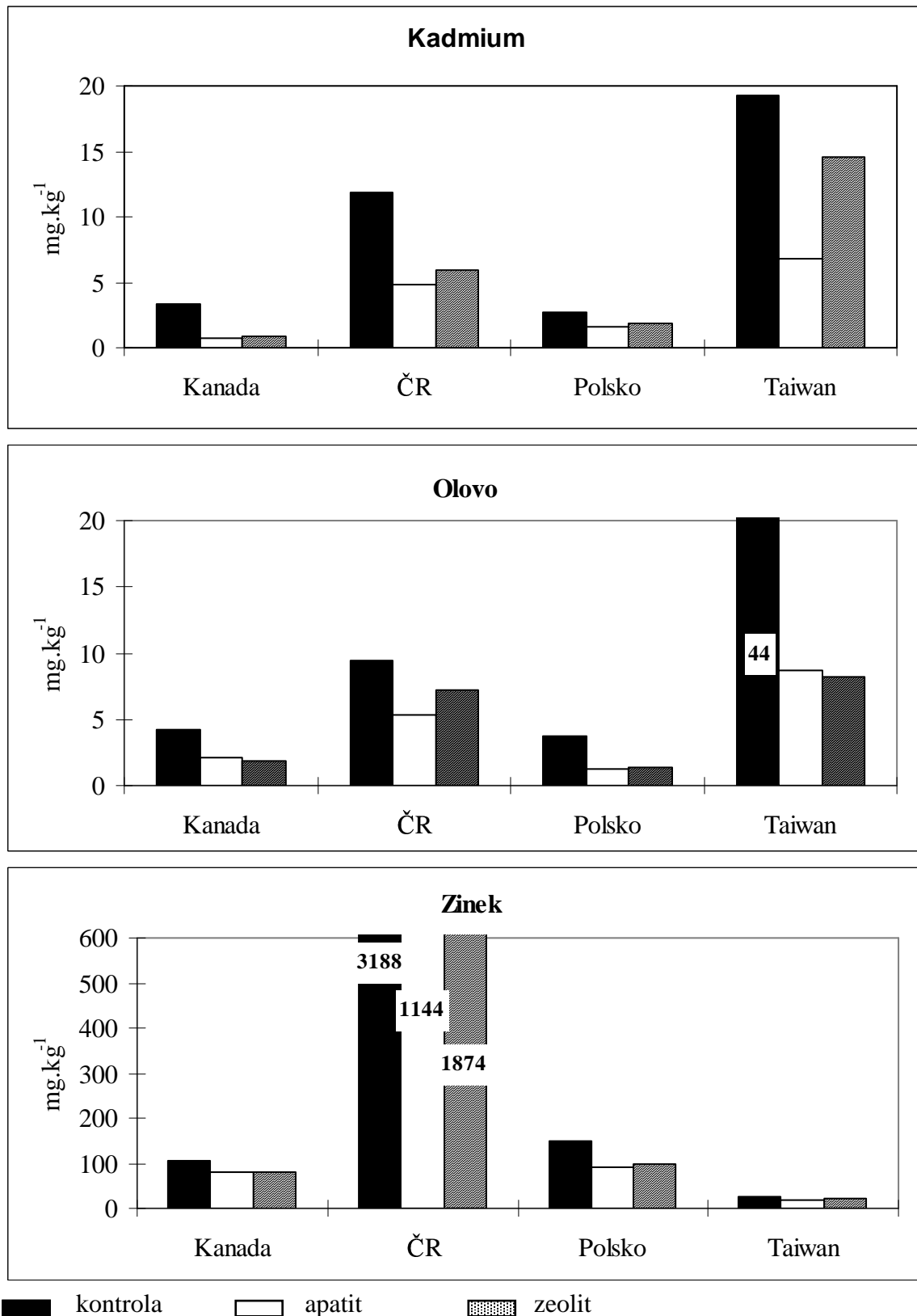
(1997) sledovali vliv aplikace huminových kyselin mimokořenově na příjem Cd a Zn rostlinami. Významný pokles koncentrace byl zjištěn pouze u Cd. U Zn byl pokles koncentrace nižší a v případě As humát nefungoval. Richter a Hlužek (1991) zjistili významný pokles Cd a Pb a nižší Zn v nati brambor po aplikaci pevného humátu sodného do půdy. V hlízách brambor nebyly tyto trendy potvrzeny. Většina uvedených technik je založena na principu zvýšené výměny iontů, při které sice dochází za určitých podmínek k omezení koncentrace rizikových prvků v rostlinách, ale jejich vazba je pouze dočasná.

### **Omezení rozpustnosti rizikových prvků v půdě**

Tvorba méně rozpustných sloučenin rizikových prvků - chemisorpce a jejich následná stabilizace je cestou dlouhodobého omezení mobility řešení problému (Kolář et al., 1996). Při použití některých způsobů omezujících příjem rizikových prvků je však velmi obtížné oddělit jednotlivé funkční mechanismy vazby prvků. Jedná se především o výměnnou sorpci a chemisorpci oxidy Fe a huminovými kyselinami, kde se ve větší či menší míře uplatňují oba způsoby vazby. Chlopecka a Adriano (1997b) sledovali intenzitu chemisorpce Cd, Pb a Zn po přidavku dvou dávek apatitu na čtyřech kontaminovaných půdách (graf 5) a prokázali, že jeho aplikací poklesl na všech půdách příjem všech prvků nadzemní hmotou i kořeny kukuřice. Vyšší redukce příjmu byla zjištěna na zeminách více kontaminovaných bez ohledu na jejich vlastnosti. Při porovnání účinnosti obou opatření vyplynulo, že pro Cd a Zn byl účinnější apatit než zeolit, v případě Pb nebyl zjištěn rozdíl mezi oběma melioranty. Aplikaci roztoků síranu železnatého a železitého na omezení pohybu As na rekultivované skládce ověřovali Kolář et al. (1990) a zjistili významný pokles mobility As po aplikaci obou roztoků způsobený tvorbou velmi málo rozpustných arseničnanů. Specifický sorbent na bázi huminových kyselin s inkorporovanou sulfidickou vazbou připravili Cígler et al. (1997). Takto upravený extrakt huminových kyselin vázal Cd především chemisorpcí. Jeho funkci v půdě ověřovali Kolář et al (1998) a zjistili rozdílné působení sorbentu v závislosti na pH půdy. Zatímco na kyselé půdě byla jeho účinnost téměř nulová, na neutrální došlo k významnému poklesu koncentrace Cd v půdním roztoku. Vysoká chemisorpce během vegetace postupně klesala a Cd se opět začalo uvolňovat do půdního roztoku.

Hettiarachchi a Pierzynski (1999) sledovali vliv aplikace superfosfátu, přírodních fosfátových minerálů a kyseliny fosforečné na omezení přístupnosti Pb, Cd a Zn pro rostliny. Významné omezení přístupnosti bylo zjištěno pouze u Pb v závislosti na testované zemině.

Graf 5 Vliv apatitu a zeolitu na obsah těžkých kovů v nadzemní hmotě kukuřice ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )  
(Chlopečká a Adriano, 1997b)



## **Další možnosti omezení vstupu rizikových prvků do rostlin**

Mezi další způsoby vedoucí k omezení vstupu rizikových prvků do rostlin patří především aplikace iontů podobných vlastností, které inhibují jejich příjem rostlinami. Silně antagonistický vztah prokázal především  $\text{Ca}^{2+}$ . Christensen (1984) zjistil, že při nárůstu koncentrace Ca o jeden řád se snížila adsorpce Cd o 67 %. Existují i vzájemné konkurenční vztahy mezi jednotlivými stopovými prvky.

Největší pozornost byla věnována vztahům mezi Cd a Zn. MacLean (1976) zjistil synergický vztah mezi oběma ionty, ale další autoři prokázali vzájemnou konkurenci (Bjerre a Schierup, 1985). McLaughlin et al. (1995) uvedli, že aplikace Zn hnojiv omezila příjem Cd pšenicí a bramborami. Podle jejich zjištění bylo omezení příjmu Cd silnější na půdách s nedostatkem Zn. Na půdách s dostatečnou zásobou Zn, nebyl obsah Cd v rostlinách ovlivněn. Mimokořenová aplikace Zn neměla na příjem Cd vliv. Také aplikace některých hnojiv může ovlivnit příjem prvků rostlinami. Hardiman a Jacoby (1984) zjistili, že příjem Cd keříčkovým fazolem byl omezen přítomností ostatních kationtů v roztoku v pořadí  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$ . Na kumulaci prvků v rostlinách se může podílet i forma N hnojiva. Florijn et al. (1992) zjistili vyšší akumulaci Cd ve všech čtyřech odrůdách salátu po aplikaci  $\text{NH}_4^+$  než při použití  $\text{NO}_3^-$  v živném roztoku. Také Tlustoš et al. (1999) stanovili vyšší koncentraci Cd a Zn v biomase špenátu po aplikaci síranu amonného než při hnojení ledkem amonným. Nejnižší koncentrace obou prvků v rostlinách byla zjištěna po aplikaci ledku vápenatého.

## **Závěrečné zhodnocení**

Půdní vlastnosti hrají významnou roli při hodnocení přístupnosti rizikových prvků a jejich akumulace v rostlinách. Úprava pH půdy vápněním se ukazuje jako zatím nejlépe zvládnutá a po aplikaci vápence i vápna do kyselých půd došlo téměř jednoznačně k omezení vstupu kationtů rizikových prvků do rostlin. Ukazuje se, že blokace transportu prvků do značné míry závisela na produktu rozpustnosti. Odlišné chování bylo zjištěno u Cr, kde byla při vyšším pH značně omezena redukce toxického  $\text{Cr}^{6+}$ . Také sloučeniny As neprokázaly jednoznačně nižší pohyblivost při vyšším pH. U ostatních aditiv nedošlo k jednoznačné odezvě, a proto je velmi obtížné tyto výsledky zobecnit. Doporučení k praktickému využití je značně limitováno velkou roztržitostí pokusů a také tím, že většina z popsaných experimentů byla provedena v modelových přesně definovaných podmínkách. Testy v polních podmínkách budou naprosto nezbytné k tomu, aby mohla být vyhodnocena praktická kvantitativní a časová účinnost.

- Adriano, D. C., Trace elements in the terrestrial environment. 2<sup>nd</sup> edition, Springer Verlag, New York, 2001: 866 s.
- Alloway, B. J., Heavy metals in soils. John Wiley & Sons, New York, 1990: 331 s.
- Andersson, A., Siman, G., Levels of Cd and some other trace elements in soils and crops as influenced by lime and fertilizer level. *Acta Agric. Scand.*, 41, 1991: 3-11
- Balík, J., Tlustoš, P., Pavlíková, D., Száková, J., Kaewrahn, S., Hanč, A., Příjem kadmia a zinku rostlinami ovesa po aplikaci čistírenských kalů ošetřených vápencem a bentonitem. *Rostl. Výr.*, 46, 2000b (6): 273-280
- Balík, J., Tlustoš, P., Száková, J., Kaewrahn, S., Hanč, A., Vliv přídavku bentonitu k čistírenským kalům a podmínek jejich inkubace na sorpci kadmia v půdách. *Rostl. Výr.*, 46, 2000a (1): 1-7
- Basta, N. T., Tabatabai, M. T., Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, 153, 1992 (3): 195 - 204
- Bingham, F. T., Page, A. L., Mahler, R. H., Ganje, T. J., Cadmium availability to rice in sludge-amended soil under "flood" and "nonflood" cultures. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 1976: 715-719
- Bingham, F. T., Sposito, G., Strong, J. E., The effect of chloride on the availability of cadmium. *J. Environ. Qual.*, 13, 1984: 71-74
- Bingham, F. T., Sposito, G., Strong, J. E., The effect of sulfate on the availability of cadmium. *Soil Sci.*, 141, 1986: 172 - 177
- Bjerre, G. K., Schierup, H. H., Uptake of six heavy metals by oat as influenced by soil type and additions of cadmium, lead, zinc and copper. *Plant Soil*, 88, 1985: 57-69
- Blake, L., Goulding, K.W.T., Effect of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK. *Plant Soil*, 240, 2002: 235-251
- Blume, H. P., Bindung, Abbau und Mobilität von organischen und anorganischen Schadstoffen in Böden. *Berichte über Landwirtschaft*. 208, 1994 (6): 128-137
- Bolan N.S., Duraisamy V.P., Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Aust. J. Soil Res.*, 41, 2003: 533-555
- Bolton, K. A., Sjöberg, S., Evans, L. J., Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a Quasi-particle model. *Soil Sci. Am. J.*, 60, 1996: 1064 -1072
- Brown, P. H., Dunemann, L., Schulz, R., Marschner, H., Influence of redox potential and plant species on the uptake of nickel and cadmium from soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, 152, 1989: 85-91
- Brummer, G. W., Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (Eds) The importance of chemical speciation in environmental processes. Dahlem Konferenzen 1986: 169 - 192
- Brummer, G. W., Tiller, H. G., Herms, U., Clayton, P. M., Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma*, 31, 1983: 337-354
- Cabrera, D., Young, S. D. & L., The toxicity of cadmium to barley plants as affected by complex formation with humic acid. *Plant Soil*, 105, 1988: 195 - 204

- Cavallaro, N., McBride, M. B., Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soil. *Soil Sci. Am. J.*, 42, 1978: 550 – 556
- Cígler, P., Kužel, S., Kolář, L., Ledvina, R., Sorbent s inkorporovanou sulfidickou sítou pro imobilizaci kadmia v roztoku. *Rostl. Vým.*, 43, 1997 (1): 7-12
- Clemente R., Walker D.J., Roig A., Bernal M.P., Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcollar (Spain). *Biodegradation*, 14, 2003: 199-205
- Edwards, R., Rebedea, I., Lepp, N.W., Lowell, A.J., An investigation into the mechanism by which synthetic zeolites reduce labile metal concentrations in soils. *Environ. Geochem. Health*, 21, 1999: 157-173
- Eriksson, J. E., The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to soil. *Water, Air, Soil Pollut.*, 48, 1989: 317-335
- Eriksson, J. E., Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium. *Water, Air, Soil Pollut.*, 49, 1990: 9248 - 9415
- Eriksson, J., Öborn, I., Jansson, G., Andersson, A., Factors influencing Cd-content in crops. *Swedish J. Agric. Res.*, 26, 1996: 125-133
- Filius, A., Streck, T., Richter, J., Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Isotherms and simulated leaching. *J. Environ. Qual.*, 27, 1998: 12-18
- Gerritse, R. G., Van Driel, W., The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.*, 13, 1984: 197-204
- Gerzabek M. H., Ullah, S. M., Einfluss von Fulvo- und Huminsäuren auf die Zn-Aufnahme durch Mais (*Zea mays* L.) im Nährlösungsversuch. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 56, 1988: 141-146
- Gilmour, J. T., Kittrick, J. A., Solubility and equilibria of zinc in a flooded soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 1979: 890 – 892
- Goldberg, S., Glaubig, R., A., Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil – arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1988: 1297-1300
- Gworek, B., Lead inactivation in soils by zeolites. *Plant Soil*, 143, 1992: 71-74
- Haghiri, F., Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc, and soil temperature. *J. Environ. Qual.*, 3, 1974: 180-182
- Han, D.-H., Lee, J.-H., Effects of liming on uptake of lead and cadmium by *Raphanus sativa*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 31, 1996: 488-493
- Hardiman, R. T., Jacoby, B., Absorption and translocation of Cd in bush beans (*Phaseolus vulgaris*). *Plant Physiol.*, 61, 1984: 670-674
- Hart J.J., Welch R.M., Norvell W.A., Kochian L.V., Transport interactions between cadmium and zinc in roots of bread and durum wheat seedlings. *Physiol. Plant.*, 116, 2002: 73-78
- Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., Effect of phosphorus and other soil amendments on soil lead, cadmium and zinc bioavailability. *Proc. 5<sup>th</sup> ICOBTE congress, Vienna, Austria, 1999: 514-515*
- Holobradý, K., Galba, J., Štúdium sorpcie arseničnanov na pôdach. II. Sorpcia arseničnanov v závislosti na čase a amorfných hydratovaných oxidoch hliníka a železa. *Polnohospodárstvo*, 16, 1970 (7): 575-581

- Charlatchka R., Cambier P., Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, Soil Pollut.*, 118, 2000: 143-167
- Chen, Z.S., Lee, G.J., Liu, J.C., The effect of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, 41, 2000: 235-242
- Chlopecka, A., Adriano, D. C., Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci. Total Environ.*, 207, 1997a: 195-206
- Chlopecka, A., Adriano, D. C., Inactivation of metals in polluted soils using natural zeolite and apatite. *Intern. conf. on the Biogeochemistry of trace elements, Berkeley, 1997 b*: 415-416
- Chlopecka, A., Adriano, D. C., Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1996: 3294 – 3303
- Christensen, T. H., Cadmium soil sorption at low concentrations. *Polyteknisk forlag, Teknikal University of Denmark, 1989*: 38 s.
- Christensen, T. H., Cadmium soil sorption at low concentrations. I : Effect of time, cadmium, load, pH and calcium. *Water, Air, Soil Pollut.*, 21, 1984: 105 -114
- Jacobs, L. W., Keeney, D. R., Arsenic phosphorus interactions on corn. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1, 1970: 85-93
- Jansson, G., Öborn, I., Berggren, D., Effect of liming on Cd species in soil solution and uptake of Cd in potatoes. *Proc. 5<sup>th</sup> ICOBTE congress, Vienna, Austria, 1999*: 558-559
- Johnston, A. E., Jones, K. C., The cadmium issue - long-term changes in the cadmium content of soils and the crops grown on them. *Proc. Phosphate fertilizers and the environment, IFDC, Tampa, 1992*: 255 - 269
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida, CRC Press, 1986: 315 s.
- Kaschl A., Romheld V., Chen Y., Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. *J. Environ. Qual.*, 31, 2002: 1885-1892
- Khattak, R. A., Page, A. L., Parker, D. R., Bakhtar, D., Accumulation and interactions of arsenic, selenium, molybdenum and phosphorus in alfalfa. *J. Environ. Qual.*, 20, 1991: 165-168
- King, D. G., Effect of selected soil properties on cadmium content of tobacco. *J. Environ. Qual.*, 17, 1988: 251-255
- Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L., Syers, J. K., Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 1976: 796-799
- Kolář, L., Cesty omezení vstupu těžkých kovů do zemědělské produkce. In: *Cizorodé látky v půdě a v rostlině. ČSVTS Tábor, 1988*: 126-137
- Kolář, L., Ledvina, R., Kužel, S., Cígler, P., Imobilizace půdního kadmia selektivním sorbentem s inkorporovanou sulfidickou sírou. *Sborník ZF JU Č.Budějovice, XIII, 1996 (1)*: 35-42
- Kolář, L., Ledvina, R., Pezlarová, J., Imobilizace arsenu na rekultivované skládce popele. *Sborník VŠZ v Praze, AF České Budějovice, VII, 1990 (2)*: 89 - 106

- Kolář, L., Pezlarová, J., Kriteria pro posuzování mobility kadmia v půdě. In: Intenzifikace zemědělské výroby a životního prostředí ve vyšších polohách, ČSVTS České Budějovice, 1990: 92-93
- Krebs, R., Gupta, S. K., Furrer, G., Schulin, R., Solubility and plant uptake of metals with and without liming on sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 27, 1998: 18 – 23
- Krzysch, G., Caesar, K., Becker, K., Brodowski, M., Dressler, U. B., Grimm, J., Jancke, G., Krause, S., Schlenker, L., Einfluss von langjährig differenzierten Bewirtschaftungsmaßnahmen und Umweltbelastungen auf Bodenfruchtbarkeit und Ertragsleistung eines lehmigen Sandbodens. Technische Universität Berlin, 1992: 327 s.
- Kužel, S., Nýdl, V., Kolář, L., Tichý, R., Spatial variability of cadmium, pH, organic matter in soil and its dependence on sampling scales. *Water, Air, Soil Pollut.*, 78, 1994: 51-59
- Li-Ming, X., Ru-Kun, L., Effect of liming on plant accumulation of cadmium under upland or flooded conditions. *J. Envir. Pollut.*, 79, 1993: 199 – 203
- Lindsay, W. L., Chemical equilibria in soils. John Wiley, New York, 1979
- MacLean, A. J., Cadmium in different plant species and its availability in soils as influenced by organic matter and additions of lime, P, Cd, and Zn. *Can. J. Soil Sci.*, 56, 1976: 129-138
- Mahler, R. J., Bingham, F. T., Page, A. L., Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: effect on yield and cadmium uptake by lettuce, corn, tomato, and swiss chard. *J. Environ. Qual.*, 7, 1978: 274-281
- Marin, A. R., Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., Patrik, W. H. Jr., Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Envir. Sci. Technol.*, 25, 1991: 1414 - 1419
- Masscheleyn, P., H., Delaune, R., D., Patrick, W. H., Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1991: 1414-1419
- McBride, M. B., Chemisorption and precipitation of  $Mn^{2+}$  at  $CaCO_3$  surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 1979: 693-698
- McBride, M. B., Chemisorption of  $Cd^{2+}$  on calcite surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 1980: 26-28
- McBride, M. B., Reaction controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10, 1989: 1-56
- McGeehan, S. L., Naylor, D. V., Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1994: 337-342
- McKenna, I. M., Chaney, R. L., Williams, F. M., The effects of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach. *Environ. Pollut.*, 79, 1993: 113 –120
- McKenzie, R. M., The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, 18, 1980: 61-73
- McLaughlin, M.J., Maier, N.A., Freeman, K., Tiller, K.G., Williams, C.M.J., Smart, M.K., Effect of potassic and phosphatic fertilizer type, fertilizer Cd concentration and zinc rate on cadmium uptake by potatoes. *Fert. Res.*, 40, 1995: 63-70



- Miller, J. E., Hassett, J. J., Koeppe, D.E., Interactions of lead and cadmium on metal uptake and growth of corn plants. *J. Environ. Qual.*, 6, 1977: 18-20
- Merry, R. H., Tiller, K. G., Alston, A. M., The effects of soil contamination with copper, lead and arsenic on the growth and composition of plants. II. Effects of source of contamination, varying soil pH, and prior waterlogging. *Plant Soil*, 95, 1986: 255-269
- Nan Z.R., Li J.J., Zhang J.M., Cheng G.D., Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *Sci. Total Environ.*, 285, 2002: 187-195
- Němeček, J., Podlešáková, E., Retrospektivní experimentální monitoring rizikových prvků v půdách ČR. *Rostl. Vyr.*, 38, 1992 (6): 433 – 436
- Němeček, J., Podlešáková, E., Pastuszková, M., Pozadíové obsahy potenciálně rizikových prvků v půdách ČR (obsahy v extraktu 2M HNO<sub>3</sub>). *Rostl. Vyr.*, 41, 1995 (1): 25 - 29
- Nriagu, J. O., Arsenic in the environment. Part. I., John Wiley Sons, New York, 26, 1994
- Pavlíková, D., Tlustoš, P., Száková, J., Balík, J., Vliv aplikace humátu draselného na obsah kadmia, zinku a arzenu v rostlinách. *Rostl. Vyr.*, 43, 1997 (10): 481- 486
- Podlešáková, E., Němeček, J., Hálová, G., Pozadíové hodnoty potenciálně rizikových prvků v půdách ČR (celkové obsahy). *Rostl. Vyr.*, 40, 1994 (12 ): 1095-1105
- Richter, R., Hlušek, J., Využití půdních zlepšovačů ke snížení obsahu některých cizorodých prvků u brambor. *Agrochémia*, 31, 1991 (11): 248-251
- Ross, S. M., Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley Sons, Chichester, 1994: 453 s.
- Safaya, N. M., Phosphorus-zinc interaction in relation to absorption rates of phosphorus, zinc, copper, manganese, and iron in corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 1976: 719-722
- Sanders, J. R. McGrath, S. P., Adams, T. Mc., Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH. *J. Sci. Food Agric.*, 37, 1986: 961-96
- Sáňka, M., Sledování a vyhodnocování půdních vlastností a vstupů látek do půdy. *Chem. Listy*, 95, 2001(10): 584-589
- Sáňka, M., Němec, P., Havlíková, Š., Kontrola a monitoring cizorodých látek v zemědělské půdě a vstupech do půdy. Závěr. zpráva ÚKZÚZ Brno, 1998: 105 s.
- Sáňka, M., Němeček, J., Podlešáková, E., Vácha, R., Beneš, S., Vypracování kritických hodnot obsahů rizikových prvků a organických cizorodých látek v půdě a jejich příjem rostlinami z hlediska ochrany kvality a kvantity zemědělské produkce. Výzkum. zpráva pro MŽP ČR, 2002, 60 s.
- Sholkovitz, E. R., Copland, D., The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Co and humic acids in a river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1981: 181
- Shuman L.M., Dudka S., Das K., Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33, 2002: 737-748
- Schitzer, M., Kerndorff, H., Reactions of fulvic acids with metal ions. *Water, Air, Soil Pollut.*, 15, 1981: 97-105
- Smolders, E., Bissani, C., Helmke, P.A., Liming reduces cadmium uptake from soil: Why doesn't it work better? Proc. 5<sup>th</sup> ICOBTE congress, Vienna, Austria, 1999: 528-529

- Street, J. J., Sabey, B. R., Lindsay, W. L., Influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium. *J. Environ. Qual.*, 7, 1978: 286-290
- Tiller, K.G., Gerth, J., Brümmer, G., The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. Elsevier Science Publishers B.V, 34, 1984: 17-35
- Tlustoš, P., Balík, J., Pavlíková, D., Hanč, A., Száková, J., The accumulation of heavy metals when different inorganic forms of nitrogen were applied in the soil. *Zesz. Nauk. Akademii Rolnej w Krakowie*, 349, 1999: 315-324
- Tlustoš, P., Balík, J., Pavlíková, D., Száková, J., Kaewrahan, S., The accumulation of potentially toxic elements in spinach biomass grown on nine soils treated with sewage sludge. *Rostl. Vým.*, 46, 2000 (1): 9-16
- Tlustoš, P., Balík, J., Pavlíková, D., Száková, J., Příklad kadmia, zinku, arzeny a olova vybranými plodinami. *Rostl. Vým.*, 43, 1997 (10): 487- 494
- Tlustoš, P., Balík, J., Száková, J., Pavlíková, D., Akumulace arzeny v ředkvičce po přidavku vybraných forem As do půdy. *Rostl. Vým.*, 44, 1998 (1): 7-13
- Tlustoš, P., Balík, J., Száková, J., Pavlíková, D., The effect of remediation treatments on plant uptake of cadmium, zinc and arsenic. In: Fourth Congress of ESA, Veldhoven-Wageningen, 1996: 714-715
- Tlustoš, P., Šichorová, K., Száková, J., Pavlíková, D., Plošná variabilita znečištění půd těžkými kovy. *Sb. Racionální použití hnojiv, ČZU v Praze*, 2003: 64-72
- Tlustoš, P., van Dijk, D., Száková, J., Pavlíková, D., Uvolňování Cd a Zn vybranými vyluhovadly. *Rostl. Vým.*, 40, 1994 (12): 1107-1121
- Tyler, L. D., McBride, M. B., Influence of Ca, pH and humic acid on Cd uptake. *Plant Soil*, 64, 1982: 259-262
- Tyler, G., Olsson, T., Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant Soil*, 230, 2001: 307-321
- Vácha, R., Podlešáková, E., Němeček, J., Poláček, O., Immobilisation of As, Cd, Pb and Zn in agricultural soils by the use of organic and inorganic additives. *Rostl. Vým.*, 48, 2002: 335-342
- Xian, X., Shokohifard, G., Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, lead in polluted soils. *Water, Air, Soil Pollut.*, 45, 1989 (3-4): 265-273
- Xu, H., Alard, B., Grimvall, A., Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water, Air, Soil Pollut.*, 57-58, 1991: 269-278
- Xu, H., Alard, B., Grimvall, A., Influence of pH and organic substance on the adsorption of As (V) on geologic materials. *Water, Air, Soil Pollut.*, 40, 1988: 293-305
- Zhu Y.G., Smith F.A., Smith S.E., Phosphorus efficiencies and their effects on Zn, Cu, and Mn nutrition of different barley (*Hordeum vulgare*) cultivars grown in sand culture. *Aust. J. Agric Res.*, 53, 2002: 503-521
- Ziper, C., Komarnety, S., Baker, D.E., Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1988: 49-53