



VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

Klasifikace:	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:

Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR

Poznámka:

Zpracovatelé:
Prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc.
Doc. Ing. Jiřina Száková, CSc.
Ing. Kornelie Šichorová, Ph.D.
Doc. Ing. Daniela Pavlíková, CSc.
Prof. Ing. Jiří Balík, CSc.

**Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., Drnovská 507, 161 06 PRAHA 6 -
Ruzyně**

Tel.: +420 233 022 324 , fax.: +420 233 311 591, URL: <http://www.phytopsanitary.org>

Obsah

	str.
1. Kontaminace půd v České republice rizikovými prvky	3
2. Mobilita rizikových prvků v půdě	5
3. Příjem a transport rizikových prvků rostlinou	11
4. Obsah rizikových prvků v rostlině	13
5. Charakteristika zatížení vybrané lokality rizikovými prvky, jejich přístupnost rostlinám a míra rizika transferu sledovaných prvků do potravinového řetězce	18
6. Seznam použité literatury	27

1. Kontaminace půd v České republice rizikovými prvky

Kontaminace půd se řadí spolu s vodní a větrnou erozí, zábořem půd, degradací půdy, úbytkem organické hmoty a acidifikací k procesům, které nepříznivě ovlivňují produkční a ekologické funkce půdy. Na kontaminaci půd se podílí celá řada anorganických i organických látek, jejichž zdrojem mohou být jednak přirozené procesy a jednak antropogenní aktivita. Rizikové prvky pocházející z antropogenní činnosti patří mezi nejčastější a nejdéle působící kontaminanty životního prostředí. Pokud se dostanou do půdy, přetrvávají v ní tisíce let, a je velmi obtížné eliminovat jejich účinky na rostliny a na půdní úrodnost (Alloway, 1990). Povolené limity obsahů rizikových prvků pro půdy jsou uvedeny v našich legislativních předpisech (Vyhláška č. 13/1994 Sb. a vyhláška č. 382/2001 Sb.) a definují úroveň znečištění našich půd. Obsahy rizikových prvků v půdách, které byly dlouhodobě vystaveny vysokému zatížení, často tyto limity převyšují a mohou mít negativní účinky jak na biologické a fyzikálně-chemické procesy v půdách, tak se mohou dostávat do potravinového řetězce a negativně působit na zdraví člověka.

V České republice se nachází několik oblastí vyznačujících se zvýšeným obsahem rizikových prvků v půdě až na hodnoty, kdy hrozí reálné riziko kontaminace zemědělské produkce, a tedy i ohrožení zdraví lidí. Mezi oblasti postižené vysokou kontaminací půdy způsobenou především důlní činností patří Kutná Hora. Hlavním zdrojem kontaminace půd rizikovými prvky, převážně se jedná o As, Cd, Pb a Zn, je zvětrávání zbytků rudnin či hutních strusek starých hald. Zdroji kontaminace jsou také vody, a to nejen vody důlní, které na některých místech samovolně vytékají na povrch, ale i vody prosakující starými haldami se sulfidickými rudninami a podzemní i povrchové vody (problém je také odkaliště, které obsahuje obrovské množství kontaminantů, které se mohou díky povrchové vodě dostávat do okolní krajiny; Bílek, 1982). Malec (1999) uvádí, že na pozemcích v okolí Kutné Hory je evidováno celkem 64 starých i novějších hald o různém stupni zachování. Všechny dohromady zaujímají plochu 689 320 m².

Vysoká úroveň atmosférické depozice převážně lithogenních prvků je v oblastech s vysokou koncentrací těžebního, hutního a metalurgického průmyslu. Nejhorší situace je v severních Čechách, kde na území, které činí asi 10 % území ČR, se realizuje přibližně 80 % celkové těžby hnědého uhlí a většina vytěženého uhlí se zde i spaluje. Nejvýrazněji se na kontaminaci půdy podílí Cr, dále Cd, Pb a nejméně Ni a Zn, a to zejména na lokalitách v oblasti Žatce, Chomutova a Sokolova (Petříková et al., 1995). Na většině sledovaných míst

jsou však obsahy rizikových prvků obsažených v půdě prozatím v rozsahu, který nepřesahuje povolené limity (Vostal, Mutinský, 1995).

Mezi nejvíce poškozené oblasti ČR patří Příbramsko, kde ke kontaminaci oblasti došlo především atmosférickou depozicí rizikových prvků při těžbě a zpracování olova. Nejstarším písemným dokladem o existenci hutí na Příbramsku je listina z roku 1311. Z těžby a výroby stříbra se vyvinula postupně výroba olova, do roku 1973 ještě z domácích olověných koncentrátů a poté výhradně z olověných odpadů, zejména automobilových baterií. Mezi léty 1970 a 1982 produkoval závod emise v množství mezi 200 až 400 t Pb ročně (Rieuwerts et al., 1999). Na počátku 80. let minulého století se začalo více pohlížet na ochranu životního prostředí. Byl postaven 160 m vysoký komín s kvalitním odlučovacím zařízením. V letech 1983 – 1989 došlo ke snížení emisí na 15 – 36 t.rok⁻¹ (Rieuwerts et al., 1999, Kalač et al., 1991).

Modelová studie prokázala, že v této oblasti převládá severozápadní proudění vzduchu, a tak se nejvyšší koncentrace olova vyskytují jihovýchodně od komína kovohutě (Jaňour, 2000). Nejvýraznější kontaminace půd je patrná do vzdálenosti 1,5 km od zdroje. Obsahy zde jsou extrémně vysoké a překračují veškeré limity (Borůvka et al., 1996; Rieuwerts a Farago, 1996; Dubec et al., 1997). Přestože oblast s nejvyšší kontaminací půdy se nachází ve směru převládajících větrů, byly nalezeny další zdroje kontaminace Zn, Cd a Cu v půdě, a to především k erozi náchylné haldy hutního materiálu situované mimo závod (Rieuwerts et al., 1999).

Důlní a hutní činnosti v této oblasti mají současně vliv na zastoupení dalších prvků v půdě, především As, Cd a Zn. Vysoký obsah rizikových prvků v půdě je umocněn i jejich zvýšeným obsahem v geologickém podloží. Kromě bezprostředního okolí zdroje znečištění (Kovohutě Příbram, a. s.) se vyskytuje vyšší koncentrace některých nežádoucích prvků i v naplaveninách v povodí Litavky, kde byly v dřívějších dobách soustředěny proplachovny rud. Kontaminovaná půda se vyskytuje zejména v místech starých ekologických škod, např. v okolí Kovohutí Příbram je kontaminováno cca 4 000 ha zemědělské půdy olovem, kadmii a arsenem (http://www.env.cz/ZZP_Regio_01/02_stred.htm#04). Rieuwerts et al. (1999) odebrali půdní vzorky na 61 lokalitách Příbramského regionu a data obsahů rizikových prvků zpracovali do grafických map znázorňujících rozsah kontaminace oblasti. Na lesních půdách, vzhledem k vysokému obsahu organické hmoty, našli hodnoty obsahů > 50 000 mg Pb.kg⁻¹, > 20 000 mg Zn.kg⁻¹, > 50 mg Cd.kg⁻¹. Hutnická činnost je v současné době omezena pouze na recyklaci sekundárních olověných surovin, zejména vyřazených olověných akumulátorů a

její parametry odpovídají evropským normám a její vliv na okolní životního prostředí je zanedbatelný (http://www.kovopb.cz/cz/historie_i.html#hist_hutnictvi).

2. Mobilita rizikových prvků v půdě

Schwartz et al. (2001) uvádějí, že příjem kovů rostlinou není lineárně závislý na celkovém obsahu kovu v půdě, nýbrž na jeho přístupnosti. Hlavní chemické a mineralogické charakteristiky půdy, které ovlivňují mobilitu prvků a jejich transport, jsou pH, redox potenciál, kationtová výměnná kapacita, kvantita a kvalita organické hmoty, oxidů a jílových minerálů, stupeň provzdušnění půdy (Alloway 1990; Wenzel et al. 1999; Tlustoš, 1999; Kabata-Pendias a Pendias, 2001) a mikrobiální aktivita (Petrangeli et al., 2001; Mühlbachová a Tlustoš, 2006). Mobilita prvků v půdě klesá v pořadí $Cd > Ni > Zn > Cu > Pb$ (Hornburg a Brümmer, 1993).

Redox potenciál a hodnota pH patří mezi nejvýznamnější faktory regulace rozpustnosti a přístupnosti rizikových prvků rostlinám. Vliv redox potenciálu a hodnoty pH na přístupnost prvků rostlinám je uveden v tabulce 1 (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

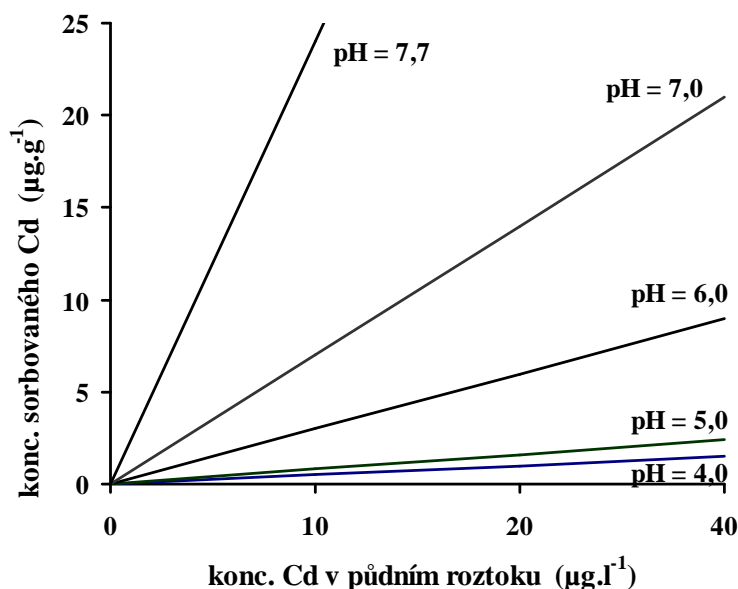
Koncentrace přístupných podílů je u většiny rizikových prvků nižší v půdním roztoku alkalických a neutrálních půd, než u lehkých kyselých půd při stejném celkovém obsahu (Wenzel et al, 1999). Christensen (1989) sledoval vliv pH na sorpci kadmia v půdě a zjistil, že v intervalu pH od 4 do 7,7 se při nárůstu pH o jednotku zvýšila sorpce Cd až třikrát (obrázek 1).

Prvky jsou pevněji vázány v těžkých neutrálních i alkalických půdách a mohou být pomalu přijímány rostlinami. Lehké půdy jsou zdrojem snadno dostupných kovů. Na těchto půdách může snadněji docházet ke ztrátám (Wenzel et al., 1999). Černozemě a rendziny mají nižší podíl mobilní frakce Pb a Zn než podzoly a kambizemě s nízkým pH (Makovníková, 2000). Obecně platí, že při identické koncentraci Cd a Pb (ale i Mn, Zn, Co a některých dalších prvků) v půdě jejich obsah v pletivech rostlin se vzrůstající hodnotou pH klesá (Mahler a Bingham, 1980). 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.

Tabulka 1: Vliv půdních podmínek na přístupnost prvků (Kabata-Pendias a Pendias, 2001)

půdní podmínky	pH	přístupnost	
		snadná	střední
oxidační	< 3	Cd, Zn, Co, Cu, Ni	Mn, Hg, V
oxidační	> 5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr, Te, V
oxidační (+Fe)	> 5	žádný	Cd, Zn
redukční	> 5	Se, Mo, As	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
redukční (+ H ₂ S)	> 5	žádný	Mn, Sr

Tiller et al. (1984) uvádějí, že změna pH z 5 na 7 výrazně ovlivnila obsah přístupného Cd a Zn v půdě. U Cd byl zjištěn pokles ze 75 % na 15 % a u Zn z 50 % na 5 % přístupného množství. Také Puls et al (1991) zjistili, že s rostoucím pH půdy se zvyšuje sorpce především u kadmia v porovnání s olovem. Tlustoš et al. (2006) uvádějí, že při změně hodnoty pH kontaminované půdy z 5,7 na 7,3 poklesl mobilní podíl zinku v půdě o 70 %, kadmia o 50 % a olova o 20 %. Přístupný obsah Cd v půdě se zvyšuje při poklesu hodnoty pH pod 6,5, Zn pod 5,3 a Pb pod 4 (Hornburg a Brümmer, 1993).



Obrázek 1: Sorpční izotermie Cd při různých hodnotách pH (upraveno dle Christensena, 1989)

V případě arsenu byl naopak zjištěn vyšší příjem rostlinou z půdy současně se vzrůstem hodnoty pH. Masscheleyn et al. (1991) zjistili, že za oxidačních podmínek bylo změnou pH z 5 na 8 stanoveno v půdním roztoku 3krát více rozpustného As a téměř veškerý byl ve formě As^{V} . V redukčních a alkalických podmínkách se vyskytoval převážně ve formě As^{III} a jeho koncentrace byla nižší než v kyselém prostředí.

Vzhledem k tomu, že byla prokázána ochranná úloha vápníku před fyto toxickými účinky některých rizikových prvků, doporučuje se jako účinné agromeliorní opatření snižující kontaminaci rostlin úprava pH půdy na hodnotu $> 6,5$, a to především vápněním a omezením používání okyselujících hnojiv. Pozitivní vliv vápnění na omezení příjmu Cd a Zn rostlinami prokázali i Lübben a Sauerbeck (1991) a je účinné pro imobilizaci všech stopových prvků, jejichž mobilní formy negativně korelují s pH půdy (Podlešáková et al., 1998).

Vliv **redox potenciálu** je významný především u těch rizikových prvků, které se v půdě mohou vyskytovat ve více než jednom oxidačním stupni (Fe, Mn, As, Cu, Hg, a Pb). Uvolnění sorbovaného množství výše uvedených prvků do půdního roztoku při změně redoxních podmínek v půdě může způsobit redukce oxidů železa a manganu. Prvky jsou zpravidla méně rozpustné za vyššího oxidačního stupně (McBride, 1989). Reddy a Patrick (1977) při svých pokusech zjistili, že příjem Cd rostlinou roste s rostoucí hodnotou redox potenciálu a klesající hodnotou pH půdy. Při nízkém redox potenciálu dochází k vysrážení CdS . Také sorpce Cd na oxo-hydroxidy Fe a Mn je významným faktorem regulace koncentrace Cd v půdním roztoku při nízkém redox potenciálu a vyšším pH půdy. Naopak rozpustnost Pb v půdě klesala s rostoucím redox potenciálem a pH. Zvýšení pH z 5 na 8 může vést k vysrážení Pb jako $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a PbCO_3 , a tak k poklesu jeho koncentrace v půdním roztoku.

Organické látky se podílejí jak na procesech vedoucích ke snížení koncentrace prvků v roztoku nespécifickou či specifickou sorpcí, tak i na tvorbě rozpustných chelátů, které naopak chrání prvky před adsorpcí nebo vysrážením (Tlustoš, 1999). Organická hmota v půdě je tvořena látkami humusové a nehumusové povahy. Humusové složky patří mezi stabilní a tvoří je huminy, huminové kyseliny a fulvokyseliny. Mají celou řadu funkčních skupin, z nichž především kombinace SH^- a OH^- umožňuje tvorbu komplexů s řadou kationtů (Kabata-Pendias a Pendias, 2001; Valla et al., 1983). Huminové kyseliny fungují imobilizačně, zatímco fulvokyseliny a ostatní nízkomolekulární organické látky mohou s kovy tvořit rozpustné komplexy (Wenzel et al., 1999). Například Tyler a Mc Bride (1982) zjistili v sérii nádobových pokusů, že přídavek huminové kyseliny snižoval aktivitu Cd

v roztoku, a tím i jeho příjem rostlinami. Rozpustnost půdní organické hmoty se zvyšuje s rostoucím pH, což má vliv na stabilitu komplexů, skládajících se z humusu a kovu. Huminové kyseliny jsou při neutrální a kyselé půdní reakci nerozpustné a mohou tak přispívat k zadržování rizikových prvků v půdě a snížení množství kovů v půdním roztoku. Fulvokyseliny i jejich komplexy jsou naopak rozpustné i při kyselé reakci a mohou tedy zvyšovat mobilitu prvků, které se na ně poutají (Borůvka a Drábek, 2002). Přídavek huminových kyselin do živného roztoku redukoval příjem Cd rostlinami (Tyler, McBride, 1982; Cabrera a Young, 1988).

Adsorpce kationtů rizikových prvků závisí na hustotě negativních nábojů na povrchu půdních koloidů, která je ovlivněna hodnotou pH prostředí. Některé kationty však mohou mít vyšší vytěšňovací sílu než ostatní a mohou být selektivně vázány na sorpční místa. Navíc těmto prvkům konkurují při obsazování těchto sorpčních míst mnohem více zastoupené ionty, jako Ca a Mg (Tlustoš, 1999). Adsorpce či desorpce Cd a Zn ukázala větší senzitivitu vůči pH než Pb (Krämer a König, 1982; Wenzel et al., 1996; Puschenreiter a Horak, 2000). Bylo zjištěno, že množství adsorbovaného kadmia vzrůstá téměř lineárně s rostoucím pH, přičemž tento proces je reverzibilní. Obecně se dá říci, že tento princip platí pro většinu kationtů (Adriano, 2001). Kationtová výměnná kapacita ovlivňuje příjem rizikových prvků jednak přímo – množstvím a silou vazebných míst pro prvky v půdě a jednak nepřímo – ovlivňováním dalších půdních vlastností.

Kiekens a Camerlynck (1982) prokázali, že vyšší sorpční kapacita na těžkých jílovitých půdách má za následek nižší příjem prvků rostlinami ve srovnání s půdami písčitémi. Proto zapravení materiálů s vysokou sorpční kapacitou na kontaminovaných lokalitách, může být metodou pro snížení příjmu těchto prvků rostlinami.

Tabulka 2 shrnuje pevnosti vazby prvků v půdě (Blume, 1994). Je z ní patrné, že nejnižší afinitu k vazbám mají Cd, Ni, Co a Zn. Prvky jsou pevněji vázány organickou hmotou a sesquioxidy než jílovými částicemi. Pevnost vazby závisí především na půdní reakci (stupnice: 1 – velmi slabá vazba, 5 – velmi silná vazba).

Tabulka 2. Pevnost vazby vybraných rizikových prvků (Blume, 1994)

prvek	pevnost vazby			pevná vazba	
	humus	jíl	sesquioxidy	nad pH	při Eh 7 (mV)
Zn	2	3	3	5,5	0 až -200
Cd	4	2	3	6,0	0 až -200
Pb	5	4	5	4	0 až -200
Cu	5	3	4	4,5	0 až -200
Ni	3 - 4	2	3	5,5	0 až -300

Mobilita a biologická dostupnost As v půdě jsou dány souborem chemických, fyzikálních a biologických vlastností, a to zejména pH, redox potenciálem, půdním druhem, obsahem organické hmoty, sesquioxidů, uhličitánů a interakcí As s ostatními prvky, např. fosforem. Hnojení půdy fosforem zvyšuje pohyblivost arsenu, protože ho vytěsňuje z adsorpčních míst, a zároveň je mezi těmito prvky antagonistický vztah při jejich příjmu rostlinami (Lombi et al., 2000). Různé organické a anorganické formy arsenu se liší v půdě různou mobilitou a toxicitou. As^{III} je stabilní v zásaditých půdách. Je více rozpustný, mobilní a také více toxický než As^{V} . Je dominantní formou ve středně zásaditých podmínkách. As^{V} je nejčastější formou v aerobním prostředí (Sadiq et al., 1983; McGeehan a Naylor, 1994; Lombi et al., 2000). V zásadě je ale mobilita As v půdě ve srovnání s mobilnějšími prvky, jako jsou kadmium nebo zinek, velmi nízká (Brouwere et al., 2004).

Protože mobilita As, naruždí od většiny ostatních rizikových prvků, se zvyšující se hodnotou pH půdy roste, může být významně zvýšena vápněním půdy (Jones et al., 1997; Brandstetter et al., 2000). Půdní reakce ovlivňuje maximální sorpci arsenu v jednotlivých oxidačních stupních. As^{V} je nejvíce sorbován při pH 4, a to ve formě H_2AsO_4^- , zatímco As^{III} má své sorpční maximum při pH 7 jako H_3AsO_3 (O'Neill, 1990). Migrace As v prostředí je omezena silnou sorpcí na jílové minerály, hydro-oxidy (hlavně Fe a Mn) a organickou hmotu (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Arsen lze hodnotit jako prvek s nižší, přesto však prokázanou mobilitou a transferem do rostlin.

Kadmium se v půdách nachází v nízkých koncentracích a v geologických strukturách doprovází hlavně zinek a olovo (Friberg et al., 1986). Vysoké obsahy rizikových prvků se nacházejí v půdách městských aglomerací, v blízkosti důlních hald a úpraven rud. S klesající hodnotou pH půdy silně stoupá rozpustnost a mobilita Cd. Nejpohyblivější je při pH 4,4 – 5,5. O jeho přijatelnosti rozhoduje zejména rozpustnost CdCO_3 . Kadmium je sorbováno (imobilizováno) jílovými minerály a mnohem více huminovými kyselinami (HK). K sorpci dochází při pH > 6 (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Protože však s fulvokyselinami (FK) tvoří rozpustné cheláty, je mobilita Cd v půdě dána poměrem HK:FK (Beneš, 1994). Ve srovnání s ostatními rizikovými prvky je mobilita Cd v půdě mnohem vyšší (Alloway, 1990).

Převládají-li v půdě oxidační podmínky, má kadmium tendenci tvořit málo pohyblivé sloučeniny (Beneš, 1994). Za přítomnosti síranů dochází při vyšší hodnotě pH půdy k vysrážení kadmia, a tím ke snížení jeho rozpustnosti (Beneš, 1987). Zvýšený obsah Cd snižuje schopnost mikroorganismů rozkládat organickou hmotu, dochází k poškození půdní mikroflóry. Má rovněž negativní vliv na fixaci vzdušného N, brzdí mineralizaci.

Alloway (1990) uvádí, že přítomnost Cu, Se, Mn a Ca v půdě snižuje příjem Cd rostlinami vzájemnou kompeticí těchto prvků. Také Zn má při nízkých koncentracích Cd v půdě antagonistický vliv na příjem kadmia rostlinami, ale při vysokých koncentracích Cd je jeho působení synergické nebo nemá žádný vliv.

Vysoké obsahy Pb v půdě snižují biologickou aktivitu půd. Nejčastěji se olovo v půdě vyskytuje ve formě galenitu (PbS). Kromě běžnějšího oxidačního stupně Pb^{2+} se v některých minerálech vyskytuje i jako Pb^{4+} , ty jsou však ve vodě nerozpustné. Přirozený obsah olova v půdě závisí na matečné hornině. Během zvětrávání jsou sulfidy olova oxidovány a olovo je dále schopné tvořit uhličitany a také se vázat s jílovými minerály, na Fe, Mn hydroxidy a na organickou hmotou. Formy olova, které se do půdy dostávají z průmyslových emisí, jsou především oxidy, sulfidy a sírany (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

V půdě je olovo velmi málo mobilní a patří k nejméně mobilním prvkům vůbec. Je dobře adsorbováno jílovou frakcí a humusem (Beneš, 1994; Bartošová, 1995). Olovo má vysokou afinitu ke tvorbě komplexů s nerozpustnými huminovými látkami, což vede při kontaminaci půdy k fixaci a imobilizaci tohoto prvku v humusových (svrchních) vrstvách (Kozák, 1991), a to zejména u lesních půd (Kabata-Pendias a Pendias, 2001; Leštan a Finzgar, 2005). Makovníková (2000) uvádí, že 40 % olova v půdě je vázáno organicky, přičemž tato sorpce Pb je pevnější než jílovými minerály. Fulvokyseliny mohou naopak olovo chelatizovat a zvyšovat jeho pohyblivost v půdě a přijatelnost rostlinám (Vostal a Penk, 1989). Vzhledem k již zmiňované nízké mobilitě olova má kontaminace půd tímto prvkem většinou trvalý charakter. Jeho rozpustnost může být snižována vápněním. Půdy s vysokým pH podporují vysrážení olova ve formě hydroxidů, fosfátů nebo uhličitánů a také tvorbu Pb-organických komplexů (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Mobilita olova může být zvýšena tvorbou chelátových komplexů. Proto jsou při remediacích studovány aplikace syntetických chelátů do půd (např. EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová, nebo biodegradabilní EDDS – kyselina ethylendiamindisukcinová), které sice zvýší rozpustnost kovů a jejich příjem rostlinami, zároveň však vykazují nebezpečí kontaminace spodních vod (Grčman et al., 2001; Kos et al., 2003).

Zinek se v půdě vyskytuje převážně v jednoduchých sulfidech, ale také v silikátech substitucí za Mg^{2+} . Zvětráváním zinečnatých minerálů, zvláště v kyselých a oxidačních podmínkách, se zvyšuje přístupnost Zn rostlinám. Zinek je snadno adsorbován minerální a organickou složkou půdy, a je tak ve většině půd akumulován v povrchovém horizontu. Obsah jílových minerálů, hydratovaných oxidů a hodnota pH nejvíce ovlivňují rozpustnost Zn v půdě. Snadno mobilní a přístupný je v kyselých lehkých minerálních půdách (Kabata-

Pendias a Pendias, 2001). Mobilita Zn se začíná snižovat již při pH půdy > 4,5 (Balík et al., 1998). V kyselém prostředí vzniká vysoce polarizovaný Zn^{2+} , který se při zvyšování pH v blízkosti neutrální hodnoty sráží ve slabě rozpustný $Zn(OH)_2$. Dalším zvyšováním pH se tvoří málo rozpustné zinečnatany vápenaté. Imobilizace probíhá nejsilněji v půdách bohatých na Ca a P (Beneš, 1994), v dobře provzdušněné půdě s obsahem sloučenin síry, v půdách se zvýšeným množstvím silikátů a hydratovaných oxidů. To může být příčinou deficitu zinku v rostlině. Je poután také organickou hmotou, ale konstanta stability těchto sloučenin je poměrně nízká (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

V půdě je zinek vázán převážně s hydroxidy Fe a Al (14 – 38 % celkového Zn v půdě) a jílovými minerály (24 – 63 %), zatímco jeho snadno mobilizovatelná frakce a organické komplexy tvoří 1 – 20 % a 1,5 – 2,3 % (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

3. Příjem a transport rizikových prvků rostlinou

Rostlina, jako součást potravního řetězce, představuje prostředníka mezi kontaminovanou půdou a možným ohrožením zdraví člověka (Gupta a Gupta, 1998). Obsah rizikových prvků v rostlině koreluje s jeho mobilním podílem v půdě (Haq et al. 1980; Brümmer et al., 1986; Lombi et al., 1998).

O tom, zda rizikový prvek z půdy vstoupí do rostliny, nerozhodují jen půdní vlastnosti, ale i rostlina sama. Chemické složení rostlin do určité míry odráží složení růstového média. Přístupnost rizikových prvků rostlinám je dána jejich vazbou na půdní složky. Rostliny nejnázve přijímají z půdního roztoku ionty nebo cheláty, popř. organické sloučeniny. Příjem prvku a jeho transformace v rostlině je ovlivněn enzymatickými procesy, koncentrací a formou výskytu, projevem nedostatku a toxicity, iontovou kompeticí a interakcí. Z literárních údajů lze obecně určit pořadí rizikových prvků podle biopřístupnosti pro rostliny, avšak toto pořadí může mít různé odchylky podle působení dalších faktorů. Toto pořadí uvádějí např. Harrison a Chirgawi (1989): $Zn > Cd > Ni > Cr > Pb$ (někdy $Cd > Zn$). Rostliny zpravidla přijímají nejvíce živin a ostatních látek kořeny, k příjmu však mohou sloužit i ostatní části rostlin, zejména listy.

Pro příjem rizikových prvků kořeny rostlin je nezbytné, aby byly nejdříve uvolněny do půdního roztoku jako volné disociované ionty nebo rozpustné anorganické a organické komplexy (Adriano, 2001). Místo, kde dochází ke kontaktu půdy s kořeny rostlin a které

významně ovlivňuje příjem rostlinou, je rhizosféra. Rhizosférou je nazývána tenká vrstva půdy ve vzdálenosti několika milimetrů od kořenů, jejíž vlastnosti jsou ovlivněny kořenovou aktivitou. Vlastnosti rhizosféry se výrazně liší od okolní půdy a hranice mezi nimi je velice obtížné jednoznačně stanovit (Gobran et al., 2001).

Do rhizosféry rostliny uvolňují zejména odumřelé buňky včetně lyzátů, slizovitých látek s vysokou molekulovou hmotností (převážně polysacharidy a polygalakturonová kyselina) a organické látky s nízkou molekulovou hmotností (cukry, organické kyseliny, aminokyseliny a fenolické látky) (Marschner a Römheld, 1996). Tyto kořenové exudáty ovlivňují v rhizosféře rozpustnost prvků a jejich příjem do rostlin nepřímo přes jejich vliv na pH, aktivitu mikroorganismů a fyzikální vlastnosti, nebo přímo prostřednictvím chelátů, srážením či oxidačně redukčními reakcemi iontů s exudáty (Lombi et al., 2001). Produkce těchto látek se zvyšuje při deficitu některého z esenciálních prvků v rostlině (Awad et al., 1994), ale určitý typ exudátů může vytvořením komplexu s prvkem jeho příjem rostlinou redukovat (Hill et al., 2002).

Kořenový příjem rizikového prvku může být pasivní i aktivní (metabolický) a je v pozitivní korelaci s jeho přístupným množstvím na povrchu kořenů. Koncentrace prvků na povrchu kořenů je ovlivněna i aktivitou mykorrhizy, která má také schopnost zpřístupňovat prvky rostlinám (Salisbury a Ross, 1992). To, zda budou rizikové prvky rostlinou snáze přijímány, rozhoduje mimo jiné i morfologická stavba kořene. Rostliny s velkým počtem jemných kořenových vláken akumulují kovy lépe než rostliny s několika silnými kořeny (Das et al., 1997).

Mimokořenový příjem, a to hlavně prostřednictvím listů, může být významným v kontaminaci rostlin imisemi např. u olova. Rizikové prvky přijaté listy mohou být dále transportovány do dalších pletiv včetně kořene (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Harrison a Chirgawi (1989) sestavili pořadí prvku podle jejich příjmu z atmosféry: $Pb > Cr > Ni > Zn = Cd$. Podíl příjmu z atmosféry převládá u málo pohyblivých prvků, jako je Pb a Hg, zatímco u Cd je dominantní příjem z půdy. Sáňka (1998) při svých pokusech zjistil, že příjem Pb kukuřicí byl čtyřikrát vyšší a trvalými travními porosty (TTP) téměř dvakrát vyšší z atmosféry než z půdy, příjem Cd třikrát vyšší kukuřicí a TTP přibližně stejný a příjem Zn byl čtyřikrát vyšší kukuřicí a 1,3krát TTP z atmosféry.

Mezi prvky akropetálně snadno pohyblivé patří např. Zn, Cd, Mo, a proto velká část Cd přijatého rostlinou je nalezena v nadzemních částech rostliny (Reddy a Patrick, 1977), čímž může snadno dojít ke kontaminaci požitelných částí rostlin. Ni, Co, Cu jsou v rostlině pohyblivé středně a např. Cr, Pb a Hg patří k nejméně pohyblivým prvkům (Alloway, 1990).

Hodnota pH a redox potenciál mají vliv na příjem Pb a ovlivňují i transport tohoto prvku z kořenů. Při nízkém redox potenciálu a vysoké hodnotě pH je Pb především akumulováno v kořenech. Dochází k tvorbě Pb – komplexů v kořenech nebo v transportních cestách, a tím k omezení jeho mobility.

V rostlinách, které nejsou akumulátory rizikových prvků, je jejich obsah v nadzemní biomase většinou nižší než v kořenech. Naproti tomu hyperakumulátory obvykle translokují rizikové prvky do nadzemní biomasy (Baker et al., 2000). Jakmile ionty prvků vstoupí do kořene, mohou v něm být zabudovány nebo dále transportovány. Transport prvků probíhá především xylémem, což znamená, že ionty musí překonat endodermis. V endodermálních buňkách kořene se nachází nepermeabilní bariéra, zvaná Caspariho proužky, a tak kovové ionty mohou do xylému vstoupit pouze symplasticky (Marschner, 1995). Tento úsek transportu je pravděpodobně limitujícím faktorem v translokaci iontů rizikových prvků do nadzemních částí rostlin (Wenzel et al., 1999B).

Mobilita kovů v rostlinách je ovlivněna pH, oxidačně-redukčním stavem, kompeticí iontů, hydrolyzou, chelatací, polymerací a tvorbou nerozpustných solí (fosfáty, oxaláty) (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Jelikož buněčné stěny xylému mají vysokou kationtovou výměnnou kapacitu, je pohyb kovových iontů značně omezen. Kovové ionty, jako např. Pb^{2+} , Cu^{2+} a Cd^{2+} , musí soutěžit při kationtové výměně s mnohem vyšším nadbytkem Ca^{2+} a Mg^{2+} , které jsou silně elektrostaticky vázány na místa výměny (Ross a Kaye, 1994). Kovové komplexy bez náboje, jako je např. Cd-citrát jsou transportovány efektivněji transpiračním tokem (Senden et al., 1992).

4. Obsah rizikových prvků v rostlině

V závislosti na druhu rostliny existují v příjmu rizikových prvků z půdy rozdíly až několika řádů. Fyziologické reakce a mechanismy tolerance jsou ovlivňovány druhem rostliny. Řada autorů se zabývala odvozením schopnosti jednotlivých druhů rostlin akumulovat rizikové prvky, často současně s odvozením akumulace pro jednotlivé orgány rostlin. Získané údaje jsou důležité z hlediska hygieny potravin a krmiv, a proto se většina prací zabývá hlavními zemědělskými plodinami nebo na druhé straně, rostlinami s extrémními schopnostmi akumulace. U otázky translokace v rostlině lze obecně uvést, že nejvyšší koncentrace rizikových prvků se nachází v kořenech, dále ve vegetativních

orgánech a nejnižší koncentrace jsou stanovovány v generativních orgánech (Sauerbeck a Lübben, 1996). Není to však absolutní pravidlo.

Borůvka et al. (1997) sledovali příjem Cd, Pb a Zn rostlinami na půdách kontaminovaných atmosférickou depozicí. Z obsahů v kořenech a v nadzemní biomase zjistili, že mobilita prvků v rostlinách klesá v pořadí Zn > Cd > Pb. Obsah Zn v nadzemní biomase reprezentoval 40 % jeho obsahu v kořenech, zatímco u Cd a Pb byl pouze 13 a 7,5 %. O nízké mobilitě Cd, Pb a Hg v rostlinách a jejich akumulaci v zejména kořenech rostlin svědčí i práce Královce a Slavíka (1997), kteří našli obsahy 3krát vyšší v případě Cd a 10krát vyšší u Pb v kořenech pastevního porostu oproti píce.

V různých vývojových stádiích rostlin jsou zjišťovány různé obsahy rizikových prvků v pletivech. Obecně obsah rizikových prvků v pletivech s věkem mírně vzrůstá, ale mohou se vyskytnout i opačné trendy. Kromě metabolických změn v průběhu stárnutí jsou též vlivným faktorem změny v procentu sušiny. Velkým rizikem je, pokud dochází k transportu rizikového prvku až do orgánů určených k potravinářským účelům. Wang et al. (2003) zjistili, že rýže pěstovaná na půdách s vysokým obsahem rizikových prvků (Cd, Cr, Zn), kontaminovaných antropogenní činností, kumuluje ¼ z celkového obsahu prvků v biomase právě v zru. Kulturní rostliny se vyznačují různou schopností přijímat a akumulovat v pletivech nadzemních orgánů rizikové prvky.

Wang et al. (2006) zjistili, že listová zelenina akumuluje v nadzemní biomase, ve srovnání s plodovou zeleninou, více Cd a Pb, a zároveň potvrdili, že Cd je snadněji přijímáno a transportováno do nadzemních částí rostlin než Pb. Horak (1976) ve své práci publikuje, že zru pšenice akumuluje 2krát více Cd ve srovnání s ječmenem, žitem nebo ovsem. K podobnému závěru došli i Puschenreiter a Horak (2000), kdy v zru pšenice našli 36 $\mu\text{g Cd.kg}^{-1}$ a v zru žita 13 $\mu\text{g Cd.kg}^{-1}$. To, že pšenice přijímá rizikové prvky snadněji než jiné obiloviny, potvrzují ve své práci i Azimi et al. (2004). Také některé druhy rodu *Brassica* akumulují ve své biomase vysoké obsahy rizikových prvků (Broadley et al., 2001; Angelova et al., 2004). Jednou z nich je také *Brassica juncea* (hořčice sareptská) (Blaylock et al., 1997) a *Brassica oleracea* (brukev zelná) (Gisbert et al., 2006).

Kriteriem, kterým lze hodnotit schopnost rostlin odebírat z půdy rizikové prvky a transportovat je do nadzemních částí, je transferfaktor (Tf), který udává poměr obsahu prvku v rostlině a celkového obsahu prvku v půdě. Hodnotu transferfaktoru ovlivňuje i sama rostlina. Byly popsány druhy tzv. hyperakumulátory, které se vyznačují schopností rychlého převodu prvků z kořenů do nadzemních částí a jejich extrémně vysokým hromaděním v pletivech (Chaney et al., 1997).

Thustoš et al. (1998) prokázali, že hodnoty Tf nejsou ovlivněny jen pěstovanou rostlinou, případně její částí, ale i obsahem prvku v půdě. S rostoucí akumulací schopností jednotlivých částí rostlin stoupá i Tf a je v rámci jedné půdy vhodným údajem charakterizujícím danou rostlinu. Hodnota Tf plodiny však neposkytuje informaci o změnách obsahu prvku u jednotlivých půd. Na půdě s celkově nejnižším obsahem byly hodnoty Tf_{Ca} nejvyšší a na půdě kontaminované naopak nejnižší. Také Lübben (1993) stanovil Tf u různých druhů rostlin na nekontaminovaných půdách pro Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn až o 50 % vyšší než na půdách kontaminovaných. Také Wang et al. (2006) zaznamenali pokles hodnoty Tf s rostoucí hodnotou celkového obsahu Cd a Pb v půdě.

Na půdách s nižší úrovní kontaminace rizikovými prvky je mezi obsahem prvků v půdě a jejich obsahem v rostlinách lineární závislost (Iyengar et al., 1981; King, 1988). Hamon et al. (1999) uvádějí, že příjem Cd šesti různými druhy rostlin je v závislosti na jeho obsahu v půdě lineární, pokud je koncentrace tohoto prvku v půdě $< 4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Při obsahu Cd v půdě $> 5 \text{ mg.kg}^{-1}$ je příjem prvku rostlinou na jeho obsahu v půdě již nezávislý.

Také ze sledování Thustoše et al. (1998) vyplynulo, že obsah prvku v rostlině nesleduje přesně nárůst obsahu daného prvku v půdě. Padesátinásobný rozdíl mezi celkovými obsahy Cd u dvou půd vedl k maximálně pětadvacetinásobnému rozdílu v koncentracích Cd v rostlinách (kořeny špenátu, bulvy ředkviček). Nejméně citlivý na změnu obsahu Cd v půdě byl fazol, u kterého se obsah zvýšil pouze sedmkrát.

Obsah **arsenu** v kulturních rostlinách je obecně nízký i v případě, že rostliny rostou na kontaminované půdě. Nižší obsahy As byly při jeho srovnatelném obsahu v půdě nalezeny u rostlin rostoucích na jílovitých půdách s vysokým obsahem jílových minerálů a Fe/Al oxidů než na lehkých písčitéch půdách (Alloway, 1990). O'Neill (1990) uvádí odlišný příjem různých forem As kořeny fazole. Maximální příjem byl zjištěn po aplikaci arseničnanu $>$ arsenitanu $>$ monometylarсениčnanu a nejmenší po aplikaci dimetylarсениčnanu. Zvýšené koncentrace As mají vliv na snížení absorpce některých mikroprvků jako B, Cu, Mn a Zn rostlinami (Carbonell-Barrachina et al., 1994). Za normální hladinu obsahu As v rostlinách je považováno $0,01 - 1 \text{ mg.kg}^{-1}$ a obsahy $3 - 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ mohou být již fytotoxické. Toxický vliv na rostliny se projevuje žloutnutím a vadnutím listů, odbarvením kořenů, plazmolýzou buněk a redukcí růstu (Alloway, 1990; Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Kadmium je rostlinami přijímáno převážně kořeny. Rostlina reaguje na přítomnost rozpustných forem Cd tvorbou a uvolňováním specifických kořenových exudátů (Helmke, 1999), tím dochází k chelataci kovů s těmito organickými kyselinami a zvyšuje se difúzní gradient a urychluje příjem prvků (Mullins a Sommers, 1986). Příjem kadmia kořeny rostlin

je v lineární závislosti na koncentraci volného iontu Cd^{2+} v živném roztoku (Greger a Lindberg, 1986; Domažlická a Opatrný, 1989). Byl popsán také mimokořenový příjem kadmia prostřednictvím povrchu listů (Hovmand et al., 1983). Uvnitř rostlinných buněk způsobují ionty Cd inaktivaci esenciálního metabolismu. Proto jsou rostlinou vytvářeny fytochelatiny, které se váží s Cd^{2+} , tím sníží jeho toxicitu a transportují ho do vakuol, kde dochází k jeho další inaktivaci (Welsch a Norvell, 1999). Vazba kadmia na pektiny nebo polysacharidy by mohla do určité míry představovat bariéru vstupu do cytoplasmy buněk a redukovat tak jeho toxické působení (Cutler a Rains, 1974). Nejvyšším obsahem kadmia se zpravidla vyznačují pletiva kořenů, následují listy, stonky, plody a zásobní orgány. Nejnižší obsah mají semena. Většina literárních údajů se shoduje na 60 – 88 % retenci kadmia v kořenech rostlin (Rauser, 1986; Mench et al., 1989; Tlustoš et al., 1998). Při zvýšeném obsahu Cd v pletivech rostlin dochází k retardaci růstu, poškození kořenů, chlorózám listů a červeno-hnědým skvrnám na listech a žilnatině. Dále dochází k inhibici fotosyntézy, porušení transpirace a fixace CO_2 a změnám permeability buněčných membrán. Přítomnost kadmia v půdě negativně ovlivňuje klíčení rostlin (An, 2004). Ve své podstatě jsou rostliny rezervoárem kadmia na jeho cestě potravním řetězcem do těla zvířat a lidí (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Stupeň tolerance rostlin ke kadmiu a míra schopnosti tento prvek akumulovat závisí na rostlinném druhu (Kloke et al., 1984). Beneš (1993) uvádí, že příjem Cd je závislý na druhu rostliny, stupni zatížení půdy a délce expozice. Vysoký příjem Cd potvrzuje u jetelovin a trav. Nejvíce Cd akumulují listové zeleniny a kořenové zeleniny. Kukuřice patří k plodinám, které dobře snáší vysoké koncentrace Cd. Citlivé plodiny jsou sója, špenát, tabák (Beneš, 1993).

Olovo nepatří ani mezi esenciální, ani jinak rostlinám prospěšné prvky. V literatuře je popisováno jako prvek toxický, a to v působení na fotosyntézu, respiraci, mitózu a příjem vody. Inhibice respirace a fotosyntézy nastává již při obsahu 1 mg.kg^{-1} Pb v mitochondriích. Subletální koncentrace olova vyvolávají bobtnání organel, vakuolizaci cytoplazmy, drastické ultrastrukturální deformace thylakoidů a změny v mitochondriích (Domažlická, 1991). Bylo prokázáno antagonické působení Pb s Ca, P a S. Významná je interakce Pb s Ca, protože Pb může napodobit fyziologické vlastnosti Ca a inhibovat tak některé enzymy (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Akumulace olova rostlinami je neobyčejně vzácná vzhledem k ochotě, se kterou tento prvek tvoří v rhizosféře nerozpustné sulfáty, a tím se snižuje možný příjem a transport do rostlin (Baker a Brooks, 1989). Olovo je z půdy přijímáno kořeny v lineární závislosti na jeho koncentraci v půdním roztoku. Při příjmu převažuje příjem extracelulární, tedy pohyb pasivní, založený na iontové výměně a tvorbě komplexů s ligandy buněčné stěny

(Domažlická, 1991). Vzhledem k nízké mobilitě olova v půdě se ukazuje významným mimokořenový příjem, zejména ve znečištěných oblastech. Příjem olova mimokořenově (listy) byl významný zejména v dobách olovnatých benzínů kolem silnic a dálnic (Domažlická, 1991), ale atmosférické částice jsou i v současnosti olovem kontaminovány, a přispívají tak foliárnímu příjmu Pb rostlinami. Hecl (1991) uvádí, že obsah Pb foliárním příjmem může dosáhnout 100 – 500 mg.kg⁻¹ sušiny rostlin. Nejcitlivější na atmosférickou depozici olova je listová zelenina (Harrison a Chirgawi, 1989). Pokud převažuje kořenový příjem, je olovo nejvíc kumulováno právě v kořenech a translokace do nadzemních částí je minimální. Pokud ovšem převažuje příjem mimokořenový, klesá obsah olova v jednotlivých částech rostliny v pořadí nadzemní částí rostliny > kořeny > plody (Domažlická, 1991). Hlavní vliv na akumulaci olova v kořenových pletivech má tvorba Pb difosfátů. Olovo je ukládáno ve formě jeho sraženin a krystalků podél buněčných stěn kořene (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Rostliny, přestože mohou obsahovat i poměrně značné množství olova, často intoxikaci olovem nesignalizují ani změnou habitu, ani snížením výnosu (Domažlická, 1991, Eltrop et al., 1991).

Zinek je prvkem, který hraje v systému půda – rostlina dvojí roli. Je esenciální pro růst a vývoj rostliny, ale ve vysokých koncentracích může působit fyto toxicky. Esencialita spočívá ve specifické biochemické roli, kde nemůže být nahrazen jiným prvkem tak, aby nedošlo k narušení růstu, nebo metabolismu (Kabata-Pendias, Pendias, 2001). Vysoký obsah Zn v půdě má nepříznivý vliv na příjem Fe, Mn a Cu a může způsobit deficit těchto mikroprvků v rostlinách (Olsen, 1972; Imtiaz et al., 2003). Rostlina přijímá zinek ve formě Zn²⁺, případně v hydratovaných formách a jako cheláty. Koncentraci zinku v listovém pletivu lze přibližně klasifikovat do intervalů: pokud jeho obsah v pletivech klesne pod 10 mg.kg⁻¹ rostliny trpí jeho nedostatkem; 10 – 25 mg.kg⁻¹ sušiny je obsah nedostatečný; 26 – 150 mg.kg⁻¹ je obsah normální; 151 – 400 mg.kg⁻¹ sušiny je obsah nadnormální a více než 400 mg.kg⁻¹ sušiny je obsah toxický (Alloway et al., 1990). Smith (1996) uvádí jako toxickou koncentraci již 200 – 300 mg Zn.kg⁻¹ sušiny. Zinek je v rostlinách buď přímým komponentem metaloenzymů nebo se účastní fyziologických pochodů jako funkční, strukturální či regulační faktor velkého množství enzymů. K nejdůležitějším se řadí RNA a DNA polymeráza, dehydrogenáza, aldoláza, isomeráza atd. Díky těmto funkcím je zinek zapojen do metabolismu bílkovin. Dále je zinek potřebný např. pro syntézu tryptofanu (růstový hormon) a podílí se též na tvorbě chloroplastů (Alloway, 1990). Ovlivňuje permeabilitu membrán, a tak stabilizuje buněčné sloučeniny. Stimuluje rezistenci rostlin k suchu a horku, bakteriálním a houbovým chorobám (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Vysoká koncentrace mobilního

fosforu v půdě může omezit příjem zinku rostlinami (Alloway, 1990). Deficit se projevuje chlorózami, zakrslým růstem, drobnými listy. Citlivými druhy na nedostatek Zn jsou chmel, len, obiloviny, kukuřice, luskoviny, viná réva (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Symptomy toxicity jsou chlorózy a nekrózy listových vrcholků. Projev toxicity závisí na druhu a genotypu rostlin a jejich růstové fázi. Citlivou skupinou jsou obiloviny a špenát (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

5. Charakteristika zatížení vybrané lokality rizikovými prvky, jejich přístupnost rostlinám a míra rizika transferu sledovaných prvků do potravinového řetězce

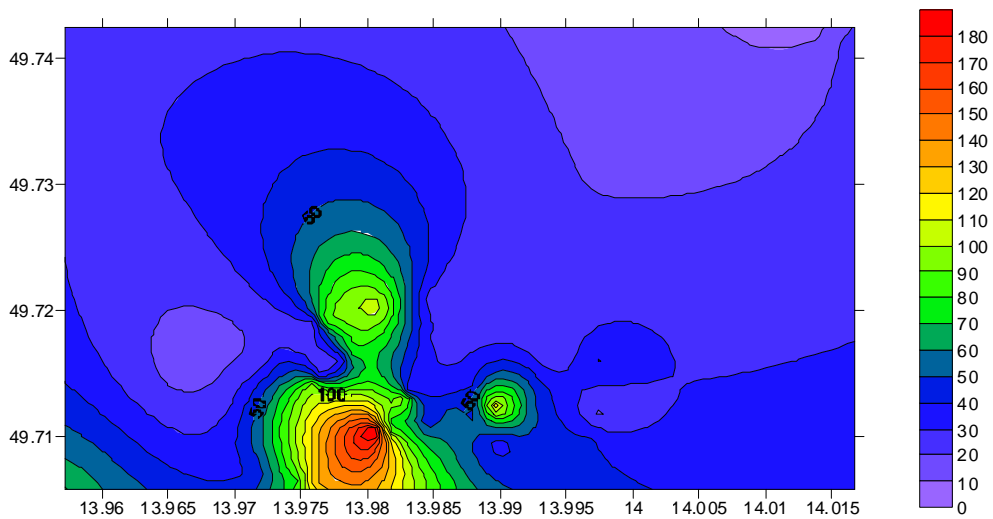
Míru ohrožení zemědělské produkce pěstované v kontaminované oblasti můžeme dokumentovat na konkrétním příkladu již zmiňovaného Příbramska. Již dříve zde bylo pozorováno, že zvýšený obsah olova v ovzduší a akumulace rizikových prvků v půdách a rostlinách má negativní vliv na výši a kvalitu zemědělské produkce (Vrubel et al., 1996). V rámci našeho výzkumu jsme se této lokalitě rovněž intenzivně věnovali (Šichorová et al., 2004, Šichorová 2007). V okolí Kovohutě Příbram v katastrálním území obce Lhota u Příbrami bylo, na zemědělské půdě obhospodařované ZD Sádek, odebráno 127 půdních vzorků. Odběrová místa byla volena tak, aby odpovídala nejvíce zatíženým pozemkům v okolí komínu kovohutě tak, jak byly kategorizovány firmou Ekotoxa Opava s.r.o. Cílem tohoto monitoringu bylo získat digitálně označené plochy o přesně definovaných agrochemických vlastnostech a obsahu rizikových prvků, které budou v dalších letech sloužit k monitoringu biologické akumulace rizikových prvků v rostlinách a budou využívány ke studiu heterogenity znečištění jednotlivých pozemků. Každé odběrové místo bylo vymezeno kruhem o průměru 6 m a jeho střed byl digitálně a mechanicky zaměřen. Každý vzorek se skládal z 10 dílčích vzorků odebíraných do hloubky 60 cm, rozdělených do tří vrstev 0 – 20 (vrstva A), 20 – 40 (vrstva B), 40 – 60 (vrstva C) cm. Ve všech vzorcích byly stanoveny základní agrochemické charakteristiky (Cox., hodnota pH, kationtová výměnná kapacita (Tabulka 3). Celkové obsahy sledovaných prvků v půdách byly zpracovány do podoby digitálních map (Obrázky 2-5).

Tabulka 3. Základní půdní charakteristiky souboru půdních vzorků

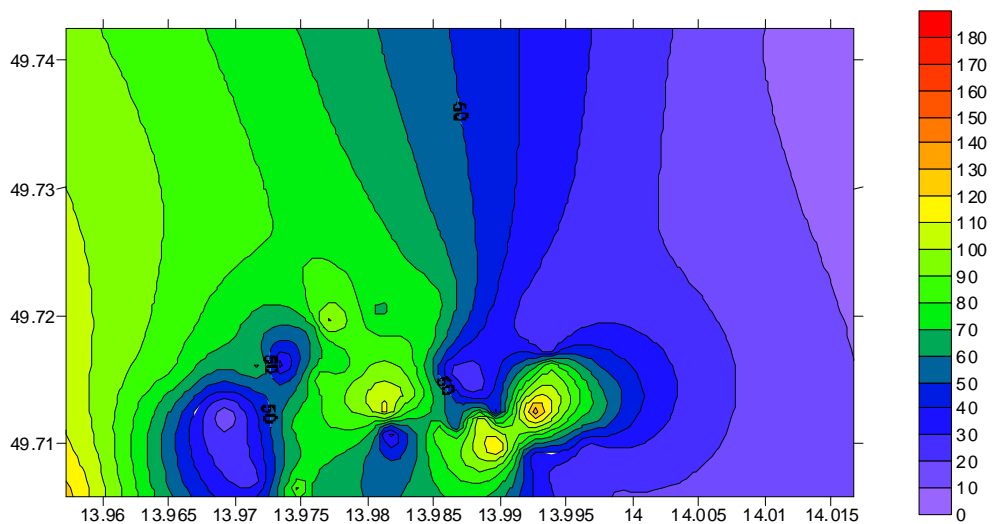
půdní vrstva	pH			Cox (%)			KVK (mmol.kg ⁻¹)	
	A	B	C	A	B	C	A	C
minimum	4,62	4,31	4,25	0,79	0,26	0,15	98,0	55,0
maximum	7,25	7,18	7,21	4,03	3,40	2,25	271	385
arit. průměr	5,95	5,91	5,55	1,76	0,99	0,49	155	142
medián	6,01	5,87	5,41	1,57	0,86	0,34	147	142

Celkové obsahy arsenu, kadmia, olova a zinku překročily v mnoha případech limitní obsahy, a proto byly podrobeny důkladnému sledování ve všech sledovaných vrstvách. Maximální obsahy rizikových prvků v půdě byly stanoveny v blízkosti komína, jednoznačně hlavního zdroje imisního znečištění. Horizontální i vertikální rozdělení obsahu prvků se významně lišilo zejména s ohledem na vlastnosti hodnoceného rizikového prvku. As, Cd i Pb ukázaly jediné maximum na celém souboru ve svrchní vrstvě půdy, koncentrované do jednoho místa. U Zn byla stanovena maxima dvě. Jedno se krylo s maximy ostatních prvků a druhé, vyšší, bylo umístěno východně od prvního. Mnohem větší rozdíly v celkových obsazích prvků byly získány při hodnocení vertikální mobility. Olovo i přes celkově nejvyšší úroveň znečištění se hromadilo především ve svrchní vrstvě půdy a jeho vertikální transport byl minimální s výjimkou nejvíce kontaminované lokality, kde došlo k jeho pohybu do vrstvy B. V nejhlubší vrstvě byly stanoveny jen velmi malé rozdíly v obsahu olova. U ostatních prvků došlo zejména na nejvíce kontaminovaných plochách k jejich posunu do nižších vrstev a nejzajímavější chování bylo zjištěno u As, jehož maximum bylo v západním sektoru hodnocení zpravidla stanoveno ve středním vrstvě. Cd a Zn potvrdily i v našem sledování mnohem vyšší vertikální mobilitu. U obou prvků došlo k výraznějším posunu do spodních vrstev, především v místech s nejvyšším znečištěním, i když i zde byl vertikální pohyb ovlivněn půdními vlastnostmi. Provedené sledování potvrdilo, že nejvíce postižena je plocha severně od komína, ale každý ze sledovaných prvků ukazuje specifickou horizontální a vertikální distribuci, a proto je třeba přistoupit specificky i k následným remediačním opatřením.

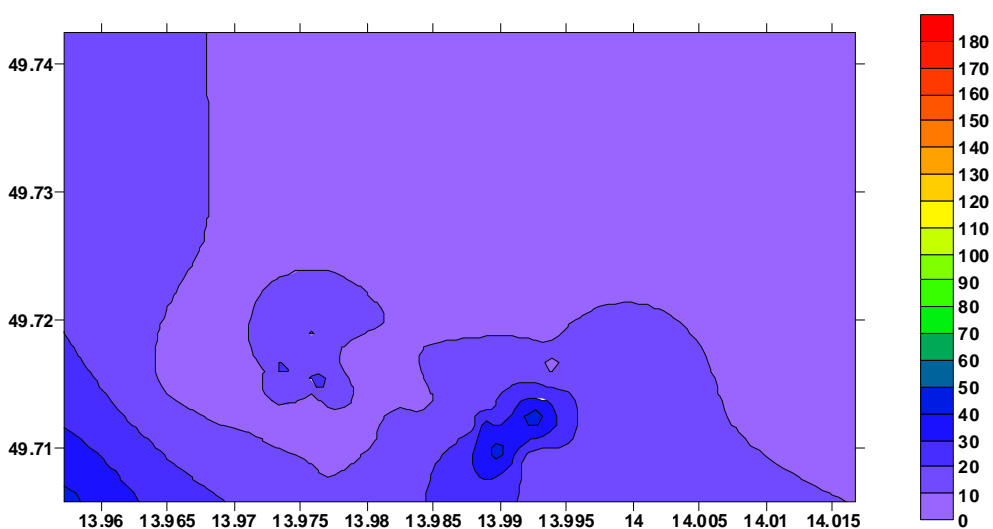
Hodnoty pH sledovaných vzorků půdy se pohybovaly od 4,2 do 7,2 a v rámci jednoho vzorku se významně s hloubkou profilu neměnily, jen u některých odběrových míst došlo mezi vrstvou A a C k poklesu o jednotku. Obsah oxidovatelného uhlíku, který se pohyboval u vrstvy A v rozmezí 0,79 – 4,03 %, se s hloubkou profilu půdy snižoval. V případě kationtové výměnné kapacity nebylo možno vysledovat žádný jednoznačný trend změny tohoto parametru vzhledem k hloubce půdního profilu.



As vrstva A

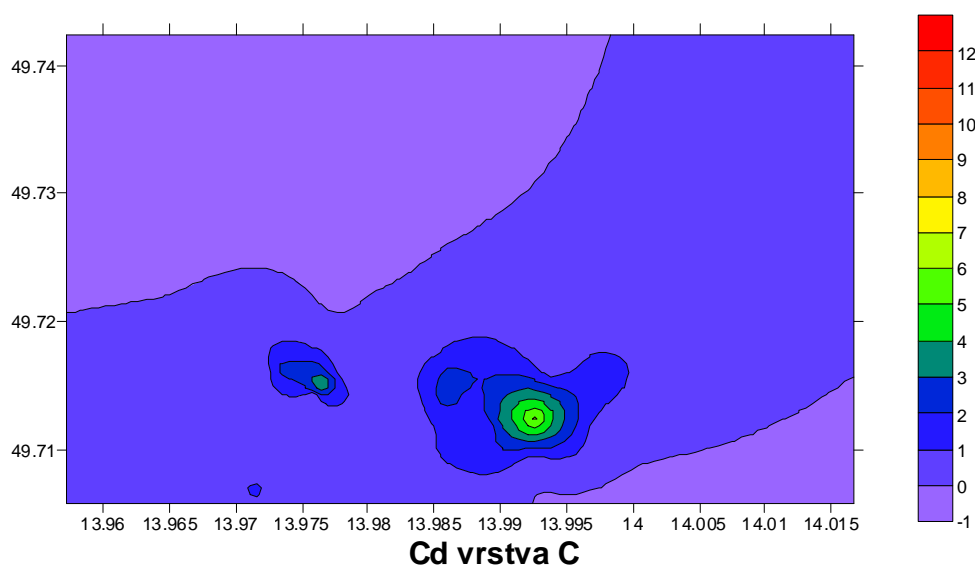
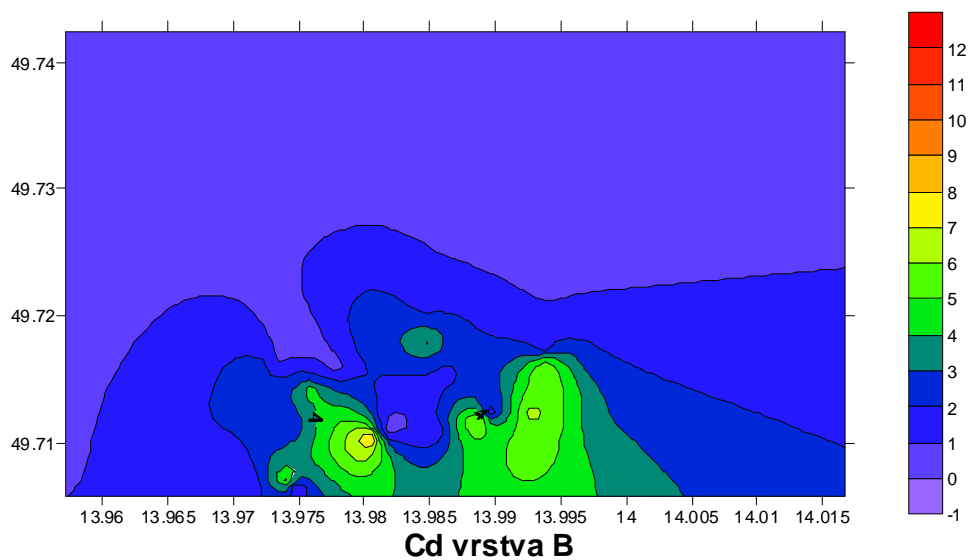
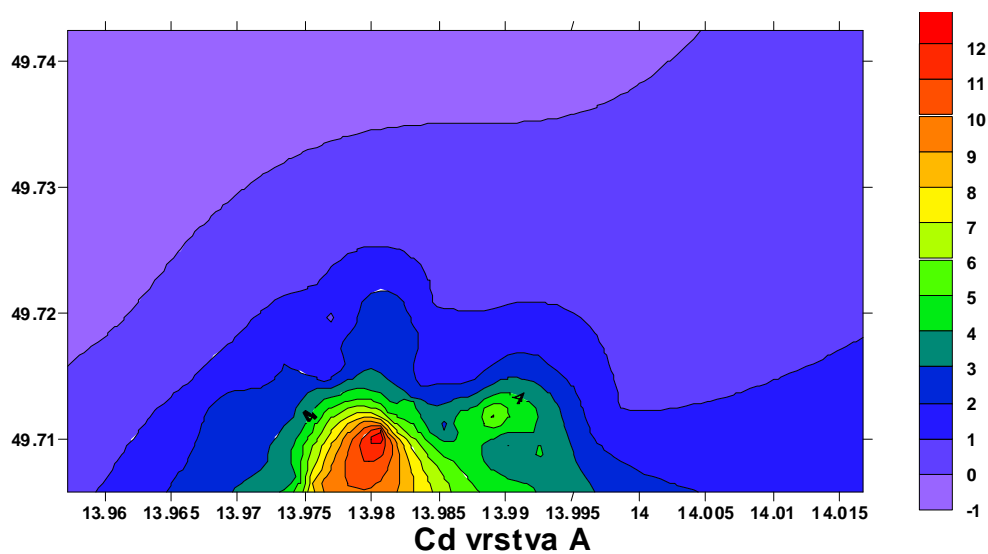


As vrstva B

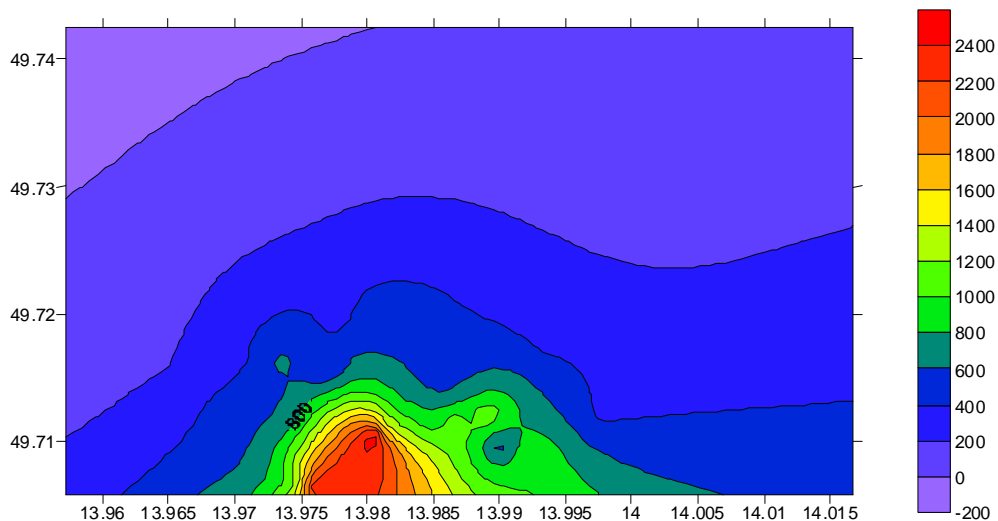


As vrstva C

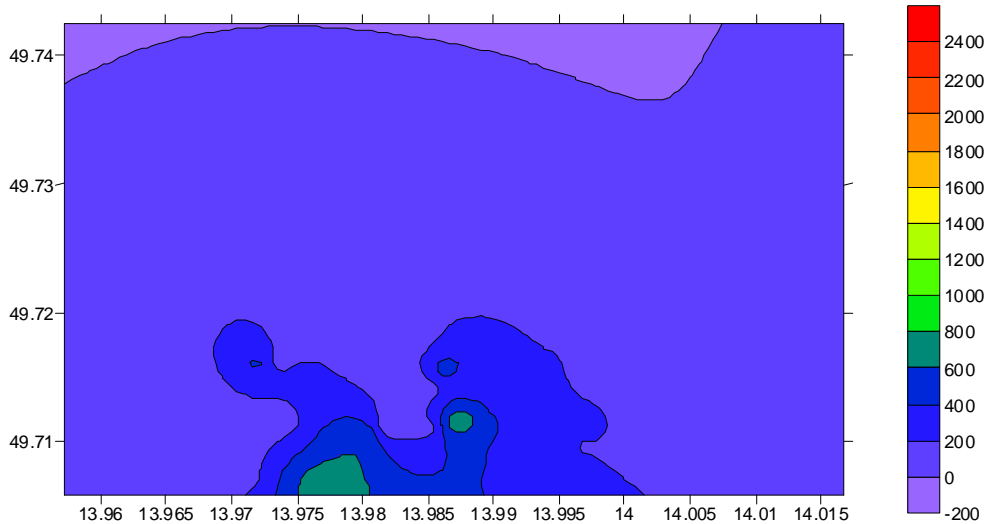
Obrázek 2. Digitální mapa změn celkového obsahu As (mg.kg^{-1}) na sledované lokalitě ve třech vrstvách (A: 0-20 cm, B: 20-40 cm, C: 40-60 cm)



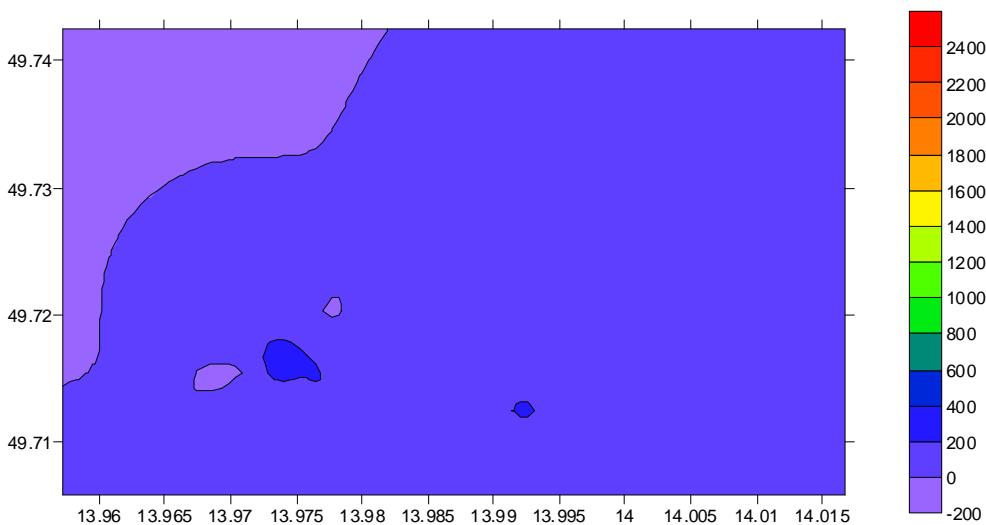
Obrázek 3. Digitální mapa změn celkového obsahu Cd (mg.kg^{-1}) na sledované lokalitě ve třech vrstvách (A: 0-20 cm, B: 20-40 cm, C: 40-60 cm)



Pb vrstva A

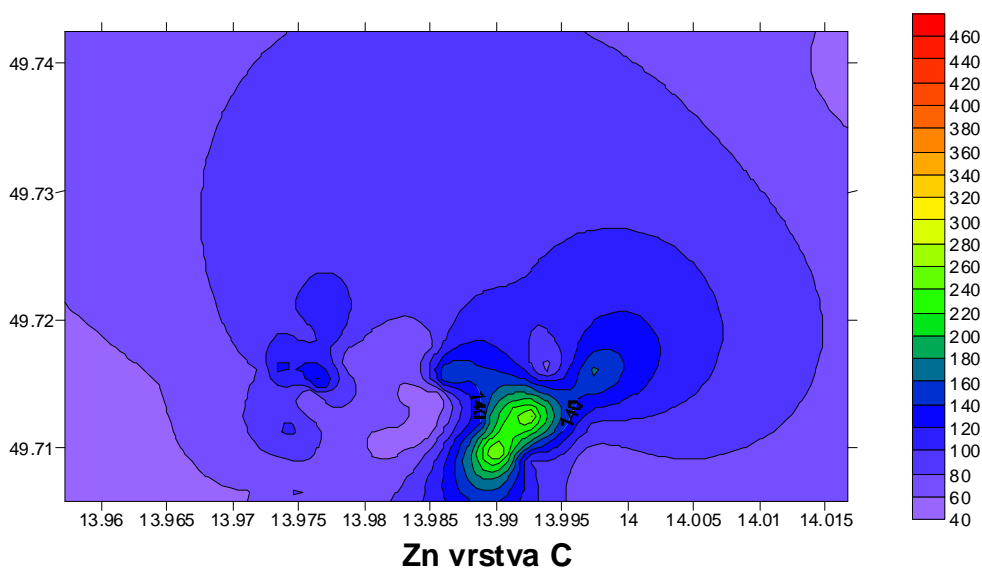
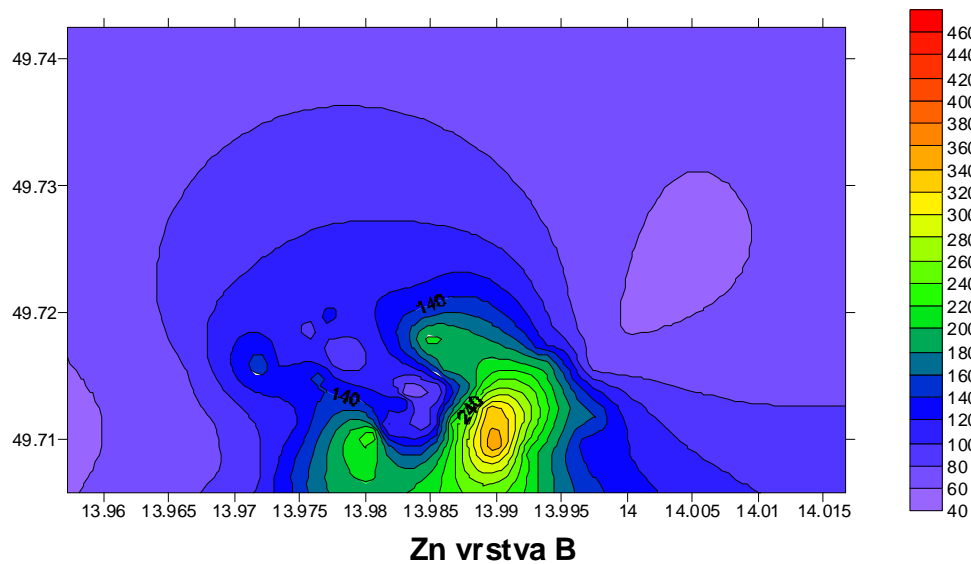
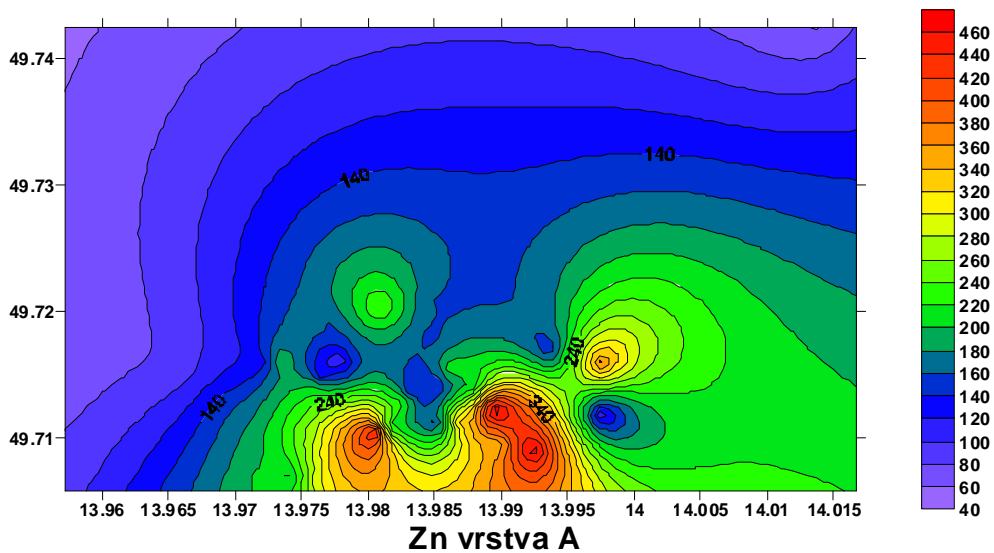


Pb vrstva B



Pb vrstva C

Obrázek 4. Digitální mapa změn celkového obsahu Pb (mg.kg^{-1}) na sledované lokalitě ve třech vrstvách (A: 0-20 cm, B: 20-40 cm, C: 40-60 cm)



Obrázek 5. Digitální mapa změn celkového obsahu Zn (mg.kg^{-1}) na sledované lokalitě ve třech vrstvách (A: 0-20 cm, B: 20-40 cm, C: 40-60 cm)

U jednotlivých plodin pěstovaných na orné půdě, a také u rostlin z TTP byly stanoveny obsahy prvků v nadzemní biomase. U kulturních rostlin byly sledovány obsahy As, Cd, Pb a Zn jak v částech určených k potravinářským účelům, tedy v zrně a semenech, tak také ve slámě těchto rostlin, která může být například u kukuřice určena k silážování a zkrmení hospodářskými zvířaty, nebo případně k zaorání. U rostlin z trvalých travních porostů, které jsou na některých lokalitách určeny jako pastviny nebo k produkci senáže, byly obsahy sledovaných prvků určeny zvlášť v jednoděložných a ve dvouděložných rostlinách.

V průměru se obsah As v generativních orgánech sledovaných plodin pohyboval kolem hodnoty $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nejvyšší průměrné obsahy byly nalezeny v semeni řepky, a to $0,07 \text{ mg.kg}^{-1}$. Ve slámě sledovaných plodin byly nalezeny obsahy o řád vyšší než v zrně a semenech, přičemž nejméně byl As kumulován ve slámě řepky a v průměru dvojnásobný obsah byl nalezen ve slámě ječmene. Generativní orgány jsou obecně před vyšším obsahem rizikových prvků chráněny, a tak se u nich nárůst obsahu As v půdě příliš neprojevil. Vliv rostoucího celkového obsahu As v půdě se projevil až při vysokých hodnotách nad 90 mg.kg^{-1} půdy, a to zejména nárůstem obsahu As ve slámě i zrně u ječmene.

Jiná situace byla v případě kadmia. V generativních částech se Cd hromadilo zejména v zrně pšenice a dále v zrně ječmene a semeni řepky. U kukuřice a žita byly obsahy Cd v zrně o polovinu nižší. Nejméně se Cd hromadilo v zrně kukuřice. Průměrné obsahy Cd se u této plodiny s nárůstem celkového obsahu Cd v půdě neměnily a pohybovaly se kolem hodnoty $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$. Až při hodnotách celkových obsahů Cd v půdě nad 4 mg.kg^{-1} se obsah Cd v zrně kukuřice zvýšil v průměru o řád ($0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Řepka reagovala výrazným zvýšením obsahu Cd v generativních orgánech při hodnotách nad 2 mg.kg^{-1} obsahu Cd v půdě a obilniny již nad 1 mg.kg^{-1} . Vysoké průměrné obsahy Cd byly nalezeny ve slámě řepky ($1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) a slámě kukuřice (1 mg.kg^{-1}). Tyto obsahy jsou o řád vyšší než u generativních orgánů uvedených plodin. U obilnin se průměrné obsahy ve slámě pohybovaly v intervalu od $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ u žita do $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ u pšenice. Nárůst obsahů Cd ve slámě v závislosti na nárůstu jeho obsahu v půdě se u většiny plodin projevil již při obsahu nad 1 mg.kg^{-1} půdy. Pouze u kukuřice se průměrná hodnota obsahu Cd ve slámě zvýšila až při hodnotách nad 4 mg.kg^{-1} půdy. Dvouděložné rostliny z TTP obsahovaly ve své biomase vysoké obsahy Cd, a to v některých případech až o řád vyšší než rostliny jednoděložné. V průměru je obsah Cd u dvouděložných rostlin oproti jednoděložným čtyřikrát vyšší. Průměrné obsahy Cd v biomase jednoděložných rostlin byly při jednotlivých úrovních kontaminace půdy srovnatelné s obsahy Cd ve slámě pšenice.

Olovo bylo nejvíce kumulováno kukuřicí, téměř 1 mg.kg^{-1} , a to až třikrát více ve srovnání například s pšenicí ($0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$). U řepky, žita a ječmene byly průměrné obsahy Pb v semeni a zrnu $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Kukuřice také nejvíce reagovala na zvýšení celkového obsahu Pb v půdě zvýšením obsahů v zrnu, a to již při hodnotách nad $300 \text{ mg Pb.kg}^{-1}$ půdy. Také obsahy Pb ve slámě byly nalezeny nejvyšší u kukuřice (7 mg.kg^{-1}) a nejméně Pb ve slámě je akumulováno z obilnin žitem a pšenicí a také slámou řepky, kdy k významnému nárůstu obsahu Pb ve slámě řepky dochází až při obsazích nad $900 \text{ mg Pb.kg}^{-1}$ půdy. Při těchto hodnotách obsahu Pb v půdě vzrostl obsah jeho obsah zejména ve slámě kukuřice, a to až desetinásobně oproti vzorkům rostlin z méně kontaminovaných lokalit.

Průměrné obsahy Zn v generativních orgánech kulturních plodin byly srovnatelné a pohybovaly se v intervalu $40 - 50 \text{ mg Zn.kg}^{-1}$. S rostoucím obsahem Zn v půdě se při hodnotách nad $400 \text{ mg Zn.kg}^{-1}$ půdy zvýšily obsahy v zrnu kukuřice a obilnin oproti obsahům z lokalit s celkovým obsahem Zn v půdě $< 200 \text{ mg.kg}^{-1}$ v průměru o 20 mg Zn.kg^{-1} . U semene řepky, kde pouze 8 vzorků pocházelo z lokalit s obsahem Zn nad 200 mg.kg^{-1} , nejsou změny tolik výrazné. Také ve slámě byly nalezené obsahy Zn výrazně vyšší než v případě ostatních prvků. V průměru nejméně je Zn kumulován ve slámě pšenice ($27,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) a nejvíce slámou kukuřice ($98,8 \text{ mg.kg}^{-1}$). U ostatních plodin se obsahy pohybovaly kolem hodnoty 40 mg Zn.kg^{-1} . U slámy se vliv zvýšení obsahu Zn v půdě na nárůst jeho obsahu v rostlině projevil významněji, než tomu bylo u generativních orgánů.

Obsahy sledovaných prvků v rostlinách byly porovnávány s legislativními předpisy upravujícími obsahy prvků v potravinách a krmivech. Limit stanovený nařízením komise ES 466/2001 pro obsah Cd v obilninách určených potravinářským účelům byl překročen na lokalitách s obsahem Cd v půdě vyšším než 1 mg.kg^{-1} , což je, jak bylo uvedeno výše, u většiny odběrových míst. Ve srovnání s obilninami byly nalezeny velmi nízké obsahy Cd u kukuřice, naopak v semeni řepky byly tyto obsahy až o řád vyšší i na místech s obsahem Cd pod 1 mg.kg^{-1} půdy. Při obsazích Cd v půdě nad 4 mg.kg^{-1} byl u slámy kukuřice překročen také limit 1 mg.kg^{-1} pro krmiva rostlinného původu a rostliny z těchto pozemků není vhodné využívat k silážování. Na TTP určených pro produkci krmiv nebo využívaných jako pastevní pozemky je nutné co nejvíce omezit podíl dvouděložných rostlin, které ve své biomase kumulují nadlimitní obsah Cd ve všech intervalech obsahu Cd v půdě. Pozemky s obsahy nad 4 mg Cd.kg^{-1} půdy je k těmto účelům, vzhledem k vysokým obsahům Cd i v jednoděložných rostlinách, nevhodné využívat.

Nařízením komise ES 466/2001 určuje také limit pro obsah Pb v obilninách a rostlinách rodu *Brassica*. Zjištěné obsahy Pb v obilninách tento limit převyšovaly ve všech

intervalech celkového obsahu Pb v půdě, jedině žito vykazovalo při obsazích Pb v půdě do 140 mg.kg^{-1} obsahy nižší. Také v semeni řepky byla limitní hodnota stanovená tímto nařízením u většiny vzorků překročena. Vysoké obsahy Pb byly zjištěny u kukuřice a z tohoto důvodu nelze kukuřici v této oblasti, i přesto, že byl u ní zjištěn ve srovnání s ostatními plodinami nejnižší obsah Cd, k pěstování k potravinářským účelům doporučit. Podle směrnice 2002/32/ES stanovující limity kontaminantů v krmivech je povolen maximální obsah Pb v ječmeni a kukuřici jako krmných surovinách 10 mg.kg^{-1} a nebyl v zrnu těchto plodin překročen.

Z hlediska obsahů prvků v rostlinách nelze na sledované lokalitě doporučit pěstování obilnin ani řepky pro potravinářské využití. Tam, kde nejsou dosaženy extrémně vysoké obsahy Cd a Pb, je možné doporučit pěstování ječmene a kukuřice jako krmných surovin. U pozemků s vysoce nadlimitními hodnotami obsahů rizikových prvků, a to především s obsahem kadmia nad 4 mg Cd.kg^{-1} a olova nad $900 \text{ mg Pb.kg}^{-1}$ v půdě, které není vhodné využívat ani k produkci krmiv, je nutné vhodnou remediační technologií snížit úroveň kontaminace, či stabilizačním opatřením omezit pohyblivost kontaminantů v půdě.

6. Seznam použité literatury

- Adriano D. C. (2001): Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Second edition, Springer-Verlag, New York, 867.
- Alloway B. J. (1990): Heavy Metals in Soils. Blackie and Son Ltd., Glasgow and London, 339.
- An Y. J. (2004): Soil ecotoxicity assessment using cadmium sensitive plants. Environ. Pollut., 127: 21-26.
- Angelova V., Ivanova R., Ivanov K. (2004): Heavy metal accumulation and distribution in oil crops. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 35: 2551-2566.
- Awad F., Römheld V., Marschner H. (1994): Effect of root exudates on mobilization in the rhizosphere and uptake of iron by wheat plants. Plant Soil, 165: 213-218.
- Azimi S., Cambier P., Lecuyer I., Thevenot D. (2004): Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystem. Water Air Soil Pollut., 157: 295-313.
- Baker A. J. M., Brooks R. R. (1989): Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - A review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery, 1: 81-126.
- Baker A. J. M., McGrath S. P., Reeves R. D., Smith J. A. C. (2000): Metal Hyperaccumulator Plants: Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal-Polluted Soils. In: Terry N., Bañuelos G. (2000): Phytoremediation of Contaminated Soils and Water, Lewis Publishers CRC, Boca Raton, Florida, USA, 85-108.
- Balík J., Tlustoš P., Pavlíková D., Száková J., Blahník R., Kaewrahn N. S. (1998): Vliv čistírenských kalů na obsah zinku v půdě a rostlinách. Rostl. Vým., 44: 457- 462.
- Bartošová M. (1995): Těžké kovy v nezemědělských půdách. Úroda, 9: 20-22.
- Beneš S. (1987): Současný stav distribuce těžkých kovů v půdách a zdroje jejich kontaminace. Sborník konference Hygiena a polnohospodářská produkce. Dom techniky ČSVTS v Žilině, 68-97.
- Beneš S. (1993): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí (I. část). Ministerstvo zemědělství České republiky, Praha, 80.
- Beneš S. (1994): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí (II. část). Ministerstvo zemědělství České republiky, Praha, 159.
- Bílek J. (1982): Kutnohorský revír. Báňsko-historický výzkum Roveňského pásma. Geofond, Kutná Hora.
- Blaylock M. J., Salt D. E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B. D., Raskin I. (1997): Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. Environ. Sci. Technol., 31: 860-865.
- Blume H. P. (1994): Bindung, Abbau und Mobilität von organischen und anorganischen Schadstoffen in Boden. Berichte über Landwirtschaft, 208: 128-137.
- Borůvka L., Huan-Wei Ch., Kozák J., Křišťůvková S. (1996): Heavy contamination of soils with cadmium, lead, and zinc in the alluvium of Litavka river. Rostl. Vým., 42: 543-550.
- Borůvka L., Kozák J., Křišťůvková S. (1997): Heavy metal accumulation in plants grown in heavily polluted soils. Folia Microbiol., 42: 524-526.
- Borůvka L., Drábek O. (2002): Rozdělení těžkých kovů mezi frakcemi humusu v silně kontaminované půdě. Sborník přednášek „Mikroelementy 2002“, Nová Rabyň, 134-138.
- Brandstetter A., Lombi E., Wenzel W. W., Adriano D. C. (2000): Arsenic-Contaminated Soils: I. Risk Assessment. In: Wise D. L., Trantolo D. J., Cichon E. J., Inyang H. I.,

- Stottmeister U. (2000): Remediation Engineering of Contaminated Soils. Marcel Dekker Inc., New York, 715-737.
- Broadley M., Willey M. J., Wilkins J. C., Baker A. J. M., Mead A., White P. J. (2001): Phylogenetic variation in heavy metal accumulation in angiosperms. *New Phytol.*, 152: 9-27.
- Brouwere K. D., Smolders E., Merckx R. (2004): Soil properties affecting solid-liquid distribution of As(V) in soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 55: 165-173.
- Brümmer G. W., Gerth J., Herms U. (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 149: 382-398.
- Cabrera D., Young S. D. L. (1988): The toxicity of cadmium to barley plants as affected by complex formation with humic acid. *Plant Soil*, 105: 195-204.
- Carbonell-Barrachina A. A, Burlo-Carbonell F., Mataix-Beneito J. (1994): Effect of arsenite on the concentrations of micronutrients in tomato plants grown in hydroponic culture. *J. Plant. Nutr.*, 17: 1887-1903.
- Cutler J. M., Rains D. W. (1974): Characterization of cadmium uptake by plant tissue. *Plant Physiol.*, 54: 67-71.
- Das P., Samantaray S., Rout G. R. (1997): Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environ. Pollut.*, 98: 29-36.
- Domažlická E. (1991): Kontaminace rostlin kadmíem, olovem a rtuťí. In: Cibulka J. a kol. (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. *Academia Praha*, 75 - 121.
- Domažlická E., Opatrný Z. (1989): The effect of cadmium on potato (*Solanum tuberosum L.*) shoot culture growth. *Biol. Plant.*, 31: 408-412.
- Dubec J., Holub M., Šedivá V., Štych K. (1997): Distribuce Pb, Cd a As v půdách na Příbramsku. In: Zachariáš J. (1997): Sběrka semináře Pouba 75 let. MS PřF UK Praha, 29-34.
- Eltrop L., Brown G., Joachim O., Brinkmann K. (1991): Lead tolerance of *Betula* and *Salix* in the mining area of Mechernich, Germany. *Plant Soil*, 131: 275-285.
- Friberg L., Nordberg G. F., Vouk V. B. (1986): Handbook on the Toxicology of Metals. Elsevier Science Publishers, 630.
- Gisbert, C., Clemente, C., Navarro-Aviñó, J., Baixauli, C., Ginés, A., Serrano, R., Walker, D. J., Bernal, M. P. (2006): Tolerance and accumulation of heavy metals by *Brassicaceae* species grown in contaminated soils from Mediterranean regions of Spain. *Environ. Exp. Bot.*, 56: 19-27.
- Gobran G. R., Wenzel W. W., Lombi E. (2001): Trace Elements in the Rhizosphere. CRC Press, USA. 334.
- Grčman H., Bolta S. V., Kos B., Leštan D. (2001): EDTA and EDDS enhanced heavy metal phytoextraction: plant uptake, leaching and toxicity. Proc. ISEB 2001, Phytoremediation Meeting, Leipzig Germany, 29.
- Greger M., Lindberg S. (1986): Effects of Cd²⁺ and EDTA on young sugar beets (*Beta vulgaris*): I. Cd²⁺ uptake and sugar accumulation. *Physiol. Plant*, 66: 69-74.
- Gupta U. C., Gupta S. C. (1998): Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health: Implications for management. *Commun. Soil Plant Anal.*, 29: 1491-1522.
- Hamon R. E., Holm P. E., Lorenz S. E., McGrath S. P., Christensen T. H. (1999): Metal uptake by plants from sludge amended soils: caution is required in the plateau interpretation. *Plant Soil*, 216: 53-64.
- Haq A. U., Bates T. E., Soon Y. K. (1980): Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel and copper in contaminated soils. *Soil Sci. Am. J.*, 44: 772-777.
- Harrison R. M., Chirgawi M. B. (1989): The assessment of air and soil as contributors of some trace metals to vegetable plants. I. Use of filtered air growth cabinet, II.

- Translocation of atmospheric and laboratory-generated cadmium aerosols to and within vegetable plants, III. Experiments with field grown plants. *Sci. Total Environ.*, 83: 13-62.
- Hecl J. (1991): Obsahy Hg v hlavnom a vedlejšom produkte ozimnej pšenice a jarného jačmeňa. *Úroda*, 3: 107.
- Helmke P. A. (1999): Chemistry of Cadmium in Soil Solution. In: McLaughlin M.J, Singh B.R. (1999): *Cadmium in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 39 - 58.
- Hill K. A., Lion L. W., Ahner B. A. (2002): Reduced Cd Accumulation in *Zea mays*: A Protective Role for Phytosiderophores? *Environ. Sci. Technol.*, 36: 5363-5368.
- Horak O. (1976): Bestimmung von Blei und Cadmium in Getreide- und Grasproben aus verschiedenen Entfernungen von Autostrassen mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorptions-Spektroskopie. *Landwirtsch. Forsch.*, 29: 1-10.
- Hornburg V., Brümmer G. (1993): Heavy metals in soils: 1. Experiments on heavy metal mobility. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 156: 467-477.
- Hovmand M. F., Tjell J. C., Mosbaek H. (1983): Plant uptake of airborne cadmium. *Environ. Pollut.*, 30: 27-38.
- Chaney R. L., Malk M., Li, Y. M., Brown S. L., Angle J. S., Baker A. J. M. (1997): Phytoremediation of soil metals. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 8: 279-284.
- Christensen T. H. (1989): Cadmium soil sorption at low concentrations. *Water Air Soil Pollut.*, 44: 43-56.
- Imtiaz M., Alloway B. J., Shah K. H., Siddiqui S. H., Memon M. Y., Aslam M., Khan P. (2003): Zinc nutrition of wheat: II: Interaction of zinc with other trace elements. *Asian J. Plant Sci.*, 2: 156-160.
- Iyengar S. S., Martens D. C., Miller W. P. (1981): Distribution and plant availability of soil zinc fraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45: 735-739.
- Jaňour Z. (2000): Výzkum kvality ovzduší v závode a přilehlém okolí. Výzkumná zpráva Z-1287/00, Ústav termomechaniky AV ČR, 73.
- Jones C. A., Inskeep W. P., Neuman D. R. (1997): Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. *J. Environ. Qual.*, 26: 433-439.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001): *Trace Elements in Soils and Plants*. 3. ed., CRC Press, USA, 432.
- Kalač P., Burda J., Stašková I. (1991): Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of lead smelter. *Sci. Total Environ.*, 105:109-119.
- Kiekens L., Camerlynck R. (1982): Transfer characteristics for uptake of heavy metals by plants. *Landwirtsch. Forsch., Sonderh. 39, Kongressband*, 255-261.
- King L. D. (1988): Effect of selected soil properties on cadmium content of tobacco. *J. Environ. Qual.*, 17: 251-255.
- Kloke A. (1994): Schwermetalle in Pflanzensorten. *Gartenbau-Mitteilungen*, 4: 18-19.
- Kos B., Grčman H., Leštan D. (2003): Phytoextractin of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants. *Pant Soil Environ.*, 49: 548-553.
- Kozák J. (1991): Těžké kovy v půdách. In: Cibulka J. a kol.(1991): *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia, Praha, 62-104.
- Královec J., Slavík L. (1997): Přenos olova, kadmia, a rtuti v systému půda-rostlina-zvíře. *Rostl. Vým.*, 43: 257-262.
- Krämer K., König W. (1982): Cadmium-Gehalte in Boden und Pflanzen auf klärschammgedüngten landwirtschaftlichen Nutzflächen. *Landwirtsch. Forsch., Sonderh. 39, Kongressband*, 434-447.
- Leštan D., Finzgar N. (2005): Relationship of soil properties to fractionation, bioavailability and mobility of Pb in soil. *Book of Abstracts, ICOBTE, 8th International Conference*

- on the Biogeochemistry of Trace Elements, 3-7 April 2005, Adelaide, Australia, 88 – 89.
- Lombi E., Gerzabek M. H., Horak O. (1998): Mobility of heavy metals in soil and their uptake by sunflowers grown at different contamination levels. *Agronomie*, 18: 361-371.
- Lombi E., Wenzel W. W., Adriano D. C. (2000): Arsenic-Contaminated Soils: II. Remedial Action. In: Wise D.L., Trantolo D.J., Cichon E.J., Inyang H.I., Stottmeister U. (2000): *Remediation Engineering of Contaminated Soils*. Marcel Dekker Inc., New York, 739-758.
- Lombi E., Zhao F. J., Dunham S. J. McGrath S. P. (2001): Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: Natural Hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. *J. Environ. Qual.*, 30: 1919-1926.
- Lübben S., Sauerbeck D. (1991): The uptake and distribution of heavy metals by spring wheat. *Water Air Soil Pollut.*, 57-58: 239 – 247.
- Mahler R. J., Bingham F. T. (1980): Cadmium - enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts and cadmium uptake. *J. Environ. Qual.*, 9: 359-364.
- Makovníková J. (2000): Závislosti mezi vybranými půdními parametry a přístupným obsahem kadmia, olova, medi a zinku. *Rostl. Vyr.*, 46: 289-296.
- Malec J. (1999): Komplexní zhodnocení starých hald po těžbě na Kutnohorsku. ÚNS-Výzkum, Kutná Hora.
- Marschner H. (1995): *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2nd ed. Academic Press, London, 889.
- Marschner H., Römheld V. (1996): Root-Induced Changes in the Availability of Micronutrients in the Rhizosphere. In: Waisel Y., Eshel A., Kafkafi U. (1996): *Plants Roots: The Hidden Half*. 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 557-579
- Masscheleyn P. H., Delaune R. D., Patrick W. H. (1991): Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Envir. Sci. Technol.*, 25: 1414-1419.
- McBride M. B. (1989): Reaction controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10: 1-56.
- McGeehan S. L., Naylor D.V. (1994): Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58: 337-342.
- Mench M., Tancogne J., Gomez A., Juste C. (1989): Cadmium bioavailability to *Nicotiana tabacum L.*, *Nicotiana rustica L.*, and *Zea mays L.* grown in soil amended or not amended with cadmium nitrate. *Biol. Fert. Soils*, 8: 48-53.
- Mullins G. L., Sommers L. E. (1986): Characterization cadmium and zinc in four soils treated with sewage sludge. *J. Environm. Qual.*, 15: 382-387.
- Mühlbachová G., Tlustoš P. (2006): Effect of liming on the microbial biomass and its activities in soil long-term contaminated by toxic elements. *Plant Soil Environ.*, 52, 345-352.
- Olsen S. R. (1972): Micronutrient interactions. In: Imtiaz M., Alloway B. J., Shah K. H., Siddiqui S. H., Memon M.Y., Aslam M., Khan P. (2003): Zinc nutrition of wheat: II: Interaction of zinc with other trace elements. *Asian J. Plant Sci.*, 2: 156-160.
- O'Neill P. (1990): Arsenic. In: Alloway B. J. (1990): *Heavy Metals in Soils*. J. Wiley and Sons, New York, 83-99.
- Petrangeli P. M., Majone M., Rolle E. (2001): Kaolinite sorption of Cd, Ni and Cu from landfill leachates: influence of leachate composition. *Water Sci. Technic.*, 44: 343-350.

- Petříková V., Ustjak S., Roth J. (1995): Těžké kovy v půdách a zemědělských plodinách v pěti různě imisně zatížených lokalitách ČR. Rostl. Vyr., 41: 17-23.
- Podlešáková E., Němeček J., Vácha R. (1998): Možnosti remediace zemědělských půd. Rostl. Vyr., 44: 209-215.
- Puls R. W., Powell R. M., Clark D., Eldred C. J. (1991): Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. Water Air Soil Pollut., 57-58: 423-430.
- Puschenreiter M., Horak O. (2000): Influence of different soil parameters on the transfer factor soil to plant of Cd, Cu and Zn for wheat and rye. Bodenkultur, 51: 3-10.
- Rauser W. E. (1986): The amount of Cd associated with Cd-binding protein in roots of *Agrostis gigantea*, maize and tomato. Plant Sci., 43: 85-91.
- Reddy C. N., Patrick W. H. (1977): Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants. J. Environ. Qual., 6: 259-262.
- Rieuwerts J., Farago M. (1996): Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic. Appl. Geochem., 11: 17-23.
- Rieuwerts J., Farago M., Cikrt M., Bencko V. (1999): Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. Environ. Monitor. Assess., 58: 317-335.
- Ross S. M., Kaye K. J. (1994): The Meaning of Metal Toxicity in Soil-Plant System. In: Ross, S. M.: Toxic Metals in Soil-Plant System. John Wiley & Sons Inc., London, 27-43.
- Sadiq M., Zaidi T. H., Mian A. A. (1983): Environmental behaviour of arsenic soils: Theoretical. Water Air Soil Pollut., 20: 369-377.
- Salisbury F. B., Ross C. W. (1992): Plant Physiology. 4th ed., Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, USA. 682.
- Sanders J. R., McGrath S. P., Adams T. (1986): Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH. J. Sci. Food Agric., 37: 961-996.
- Sáňka M. (1998): Kontaminace zemědělské produkce některými těžkými kovy vlivem atmosférické depozice. In: Sborník referátů z celostátní konference Cizorodé látky v zemědělství. VŠZ Brno, 64.
- Sauerbeck D., Lübben S. (1996): Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Boden, Bodenorganismen und Pflanzen. Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany, 416.
- Senden M. H. M. N., van Paasen F. J. M., van der Meer A. J. G. M. Wolterbeek H. T. (1992): Cadmium-citric acid-xylem cell wall interactions in tomato plants. Plant Cell Environ., 15: 71-79.
- Schwartz C., Gérard E., Perronnet K., Morel J. L. (2001): Measurement of in situ phytoextraction of zinc by spontaneous metallophytes growing on a former smelter site. Sci. Total Environ., 279: 215-221.
- Směrnice 2002/32/ES Evropského parlamentu a rady, o nežádoucích látkách v krmivech.
- Smith S. R. (1996): Agricultural Recycling of Sewage Sludge and the Environment. Wallingford, CAB International, 200.
- Šichorová K., Tlustoš P., Száková J., Kořínek K., Balík J. (2004): Horizontal and vertical variability of heavy metals in soil at a polluted area, Plant Soil Environ., 50: 525-534.
- Šichorová K. (2007): Heterogenita obsahů rizikových prvků v imisně zatížených půdách Příbramska a její vliv na obsah prvků v biomase rostlin. Doktorská disertační práce, ČZU Praha, 2007.
- Tiller K. G., Gerth J., Brummer G. (1984): The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. Geoderma, 34: 17-34.
- Tlustoš P. (1999): Mobilita arsenu, kadmia a zinku v půdách s možností omezení jejich příjmu rostlinami. Habilitační práce, ČZU Praha.

- Tlustoš P., Pavlíková D., Balík J., Száková J., Hanč A., Balíková M. (1998): Příjem a distribuce arzenu a kadmia rostlinami. *Rostl. Vyr.*, 44: 463-469
- Tlustoš P., Száková J., Kořínek K., Pavlíková D., Hanč A., Balík J. (2006): The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil. *Plant Soil Environ.*, 52: 16-24.
- Tyler L. D., McBride M. B. (1982): Influence of Ca, pH and humic acid on Cd uptake. *Plant Soil*, 64: 259-262.
- Valla M., Kozák J., Drbal J. (1983): Cvičení z půdoznalství II. Skriptum VŠZ v Praze. SPN Praha.
- Vostal J., Mutinský J. (1995): Obsah rizikových prvků v zemědělských půdách na imisně zatíženém území severozápadní části ČR. *Rostl. Vyr.*, 41: 297-302.
- Vostal J., Penk J. (1989): Hnojení, kvalita produkce a životní prostředí. MZVŽ Praha.
- Vrubel J., Tratinová M., Trojáček P. (1996): Kontaminace zemědělské půdy olovem, kadmiiem a arsenem v hospodářském obvodu ZD Sádek se sídlem ve Lhotě u Příbrami. *Ekotoxa Opava*.
- Vyhláška č. 13/1994 Sb., Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu
- Vyhláška č. 382/2001 Sb., Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.
- Vyhláška č. 84/2006 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 451/2000 Sb., kterou se provádí zákon č. 91/1996 Sb., o krmivech, ve znění pozdějších předpisů.
- Wang Q. P., Cui Z. S., Liu X. M., Dong Y. T., Christie P. (2003): Soil contamination and plant uptake of heavy metal at polluted sites in China. *J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard Subst. Environ. Eng.*, 38: 823-838.
- Wang G., Su M. Y., Chen Y. H., Lin F. F. Luo D., Gao S. F (2006): Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environ. Pollut.*, 144: 127-135.
- Welsch R. M., Norvell W. A. (1999): Mechanisms of Cadmium Uptake, Translocation and Deposition in Plants. In: McLaughlin M.J, Singh B.R. (1999): *Cadmium in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 125-150.
- Wenzel W. W., Lombi E., Adriano D. C. (1999): Biogeochemical Processes in the Rhizosphere: Role in Phytoremediation of Metal-Polluted Soils. In: Prasad M. N. V., Hagemeyer J. (1999): *Heavy Metal Stress in Plants*. Springer-Verlag Berlin, 273-303.
- Wenzel W. W., Adriano D. C., Salt D., Smith R. (1999B): *Phytoremediation: A Plant-Microbe-Based Remediation System*. ASA, CSSA, SSSA, Madison, USA. *Bioremediation of Contaminated Soils, Agronomy Monograph no. 37*: 457-508.
- http://www.env.cz/ZZP_Regio_01/02_stred.htm#04
Stav životního prostředí v jednotlivých krajích České republiky v roce 2001 [5.5.2005]
- http://www.kovopb.cz/cz/historie_i.html#hist_hutnictvi
Kovohutě Příbram, a.s., Historie příbramského hutnictví [16.3.2005]