
RADOVAN STANOVIČ – MICHAL KUJOVSKÝ
ALENA VOLLMANNOVÁ A KOL.

MEDZIROČNÉ POROVNANIE OBSAHU ŤAŽKÝCH
KOVOV V SEDIMENTOCH RIEKY NITRA

VEDECKÁ MONOGRAFIA

NITRA 2017

Názov: Medziročné porovnanie obsahu ťažkých kovov v sedimentoch rieky
Nitra

Autori: Ing. Radovan STANOVIČ, PhD.
Ing. Michal KUJOVSKÝ, PhD.
prof. RNDr. Alena VOLLMANNOVÁ, PhD.
Ing. Július ÁRVAY, PhD.
Ing. Ľuboš HARANGOZO, PhD.
RNDr. Daniel Bajčan, PhD.

Recenzenti: prof. RNDr. Alžbeta HEGEDŰSOVÁ, PhD.
Katedra zeleninárstva, FZKI, SPU v Nitre
doc. Ing. Ladislav Ducsay, Dr.
Katedra agrochémie a výživy rastlín, FAPZ, SPU v Nitre

Schválil rektor Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre dňa
ako vedeckú monografiu.

© Radovan Stanovič, Michal Kujovský, Alena Vollmannová, Július Árvay,
Ľuboš Harangozo

ISBN:

POĎAKOVANIE

Kolektív autorov touto cestou ďakuje pracovníkom Katedry chémie, Fakulty biotechnológie a potravinárstva, SPU za pomoc a ústretovosť pri realizácii vedecko-výskumného projektu VEGA č. 1/0139/17 a VEGA č. 1/0147/17 a technickým pracovníkov a doktorandom za pomoc pri odbere vzoriek, spracovaní a realizáciu laboratórnych analýz.

Zároveň by sme sa chceli poďakovať oponentom za preštudovanie rukopisu, ich kladné hodnotenie a cenné pripomienky, ktoré zvýšili úroveň predkladanej vedeckej monografie.

Vydanie tejto publikácie bolo podporené projektami VEGA č. 1/0139/17 a VEGA 1/0147/17

POUŽITÉ OZNAČENIA A SKRATKY

AAS	Atómová absorpčná spektrometria
ADI	Accetable daily intake (prijateľný denný príjem)
ASP	Agrochemické skúšanie pôd
Ah	A – horizont, resp. vzorka pôdy odobratá z hĺbky 0,0 – 0,20 m.
BPEJ	Bonitovaná pôdna – ekologická jednotka
Bv	B – vrstva, resp. vzorka pôdy odobraná z hĺbky 0,20 – 0,35 m.
C_{FK}	Uhlík fulvo kyselín
C_{HK}	Uhlík humínových kyselín
ČA	Čiernica
ČMS	Čiastkový monitorovací systém
ČH	Obsah sledovaného ukazovateľa v čerstvej hmote rastlinného materiálu
ČM	Černozem
DA	Dusičnan amónny – NH_4NO_3
EDTA	kyselina etyléndiamíntetraoctová
EEA	Európska environmentálna agentúra
EK	Environmentálna kvalita
EMB	Erlenmayerova banka
EÚ	Európska Únia
FAO	Organizácia pre výživu a poľnohospodárstvo
FAPZ	Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov
FBP	Fakulta biotechnológie a potravinárstva
FM	Fluvizem
FMg	Fluvizem glejová
FMm	Fluvizem modálna
HM	Hnedozem
GIS	Geografický informačný systém
GPS	Global position system – globálny pozičný systém

K_B	Koeficient prekročenia limitnej hodnoty „B“
K_K	Koeficient prekročenia kritickej hodnoty
K_L	Koeficient prekročenia limitnej hodnoty
KM	Kambizem
KVK	Katióno - výmenná kapacita
K_{KH}	Koeficient prekročenia kritickej hodnoty stanovenej zákonom č. 220/2004
K_{LH}	Koeficient prekročenia limitnej hodnoty stanovenej zákonom č. 220/2004
K_{NPM}	Koeficient prekročenia najvyššieho prípustného množstva kontaminantu v potravinách a potravinárskych surovinách podľa Potravinového kódexu Slovenskej republiky
K_{NPO}	Koeficient prekročenia najvyššieho prípustného obsahu kontaminantu v pôde podľa vyhlášky MPSR č. 531/1994
KH	Kritická hodnota obsahu ťažkého kovu definovaná v zákone č. 220/2004 a stanovená vo výluhu NH ₄ NO ₃
LH	Limitná hodnota obsahu ťažkého kovu definovaná v zákone č. 220/2004 a stanovená v extrakte lúčavky kráľovskej
LK	Lúčavka kráľovská – zmes HNO ₃ + HCl v pomere 1:3
LM	Luvizem
MMH	Mletá magnezitová hornina
MP SR	Ministerstvo pôdohospodárstva Slovenskej republiky
MZ SR	Ministerstvo zdravotníctva Slovenskej republiky
MŽP SR	Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky
NPM	Najvyššie prípustné množstvo sledovaného kontaminantu v potravinárskych surovinách a potravinách, ktoré určuje Potravinový kódex SR

NPO	Najvyšší přípustný obsah sledovaného kontaminantu v pôde, získaný z výluhu zmesi kyselín, ktorý stanovuje vyhláška MP SR č. 531/1994
OB	Odberný bod pôdných a rastlinných vzoriek
OP	Orná pôda
PD	Poľnohospodárske družstvo
PG	Pseudoglej
pH_{H₂O}	Aktívna pôdna reakcia
pH_{KCl}	Výmenná pôdna reakcia
PKSR	Potravinový kódex Slovenskej republiky
PM₁₀	Tuhé častice v ovzduší
PP	Poľnohospodárska pôda
PPF	Poľnohospodársky pôdny fond
PTP	Periodická tabuľka prvkov
R	Korelačný koeficient pri zvolenej hladine spoľahlivosti
RA	Rendzina
SH	Obsah sledovaného ukazovateľa v suchej hmote rastlinného materiálu
SPU	Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre
SR	Slovenská republika
SSE	Selektívna sekvenčná extrakcia
TTP	Trvalý trávny porast
ŤK	Ťažký kov
USDA	United States Department of Agriculture – Ministerstvo poľnohospodárstva Spojených štátov Amerických
ÚKSUP	Ústredná kontrolný a skúšobný ústav poľnohospodársky
VÚPOP	Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy
ŽP	Životné prostredie

Obsah

ABSTRAKT.....	10
PREDHOVOR.....	11
1 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY.....	13
1.1 ŤAŽKÉ KOVY V PÔDE.....	16
1.2 POHYB RIZIKOVÝCH PRVKOV V PÔDE	17
1.3 FRAKCIONÁCIA RIZIKOVÝCH PRVKOV	18
1.4 VPLYV PÔDNÝCH VLASTNOSTÍ NA SPRÁVANIE SA VYBRANÝCH RIZIKOVÝCH KOVOV V PÔDE.....	19
1.4.1 Vplyv pôdnej reakcie na mobilitu rizikových kovov	19
1.4.2 Vplyv sorpčnej schopnosti pôdy na mobilitu rizikových kovov.....	21
1.4.3 Vplyv organického podielu pôdy na mobilitu anorganických kontaminantov.....	22
1.5 ŤAŽKÉ KOVY V RASTLINE.....	23
1.5.1 Príjem ťažkých kovov rastlinami	24
1.6 CHARAKTERISTIKA SLEDOVANÝCH PRVKOV	26
1.6.1 Kadmium - Cd.....	26
1.6.2 Olovo – Pb	28
1.6.3 Zinok - Zn	31
1.6.4 Meď - Cu.....	33
1.6.5 Chróm - Cr	35
1.6.6 Nikel - Ni	38
1.6.7 Kobalt – Co	40
1.6.8 Ortuť - Hg	42
2 MATERIÁL A METÓDY	45
2.1 CHARAKTERISTIKA SKÚMANEJ OBLASTI.....	46
2.1.1 Hornonitrianska zaťažená oblasť	47

2.1.2	Novozámocká zaťažená oblasť	48
2.1.3	Charakteristika hlavných zdrojov dlhodobej environmentálnej záťaže skúmanej oblasti	48
2.2	ODBER A ÚPRAVA VZORIEK	50
2.3	ANALÝZA VZORIEK	51
2.3.1	Stanovenie aktívnej pôdnej reakcie	52
2.3.2	Stanovenie výmennej pôdnej reakcie	52
2.3.3	Stanovenie C_{org} a humusu v pôde podľa Ťurina v modifikácii Nikitina	53
2.3.4	Extrakcia pôd roztokom NH_4NO_3	54
2.3.5	Stanovenie obsahu ťažkých kovov v pôdnom výluhu lúčavkou kráľovskou	54
2.3.6	Stanovenie obsahu celkovej ortuti	54
2.3.7	Selektívna sekvenčná extrakcia	55
2.4	ŠTATISTICKÉ SPRACOVANIE VÝSLEDKOV	57
3	VÝSLEDKY A DISKUSIA	58
3.1	POSÚDENIE MIERY KONTAMINÁCIE BREHOVÝCH SEDIMENTOV RIEKY NITRA RIZIKOVÝMI KOVMÍ	58
3.1.1	Index geoakumulácie (I_{geo})	59
3.1.2	Index znečistenia (PLI- The Pollution Load Index)	61
3.1.3	Pôdna reakcia pH/ H_2O a pH/KCl, humus a C_{ox} v pôde	62
3.1.4	Obsah ťažkých kovov v pôdnom výluhu lúčavkou kráľovskou	64
3.2	OBSAH CD V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA	65
3.3	OBSAH PB V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA	68
3.4	OBSAH CO V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA	70
3.5	OBSAH NI V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA	72
3.6	OBSAH ZN, CU A CR V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA	74
3.7	OBSAH HG V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA	75

3.8 KORELAČNÁ MATICA	76
3.9 DIFERENCIÁCIA JEDNOTLIVÝCH FORIEM RIZIKOVÝCH KOVOV V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA Z POHLADU ICH MOBILITY A BIOPRÍSTUPNOSTI PRE RASTLINY	79
3.9.1 Frakcionácia kadmia	79
3.9.2 Frakcionácia olova	80
3.9.3 Frakcionácia kobaltu	82
3.9.4 Frakcionácia niklu	84
4 NÁVRH NA VYUŽITIE POZNATKOV PRE ĎALŠÍ ROZVOJ VEDY A TECHNIKY	86
5 ZÁVER.....	88
6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	90
8 PRÍLOHY	139

ABSTRAKT

Rieka Nitra je jednou z najviac znečistených riek v Slovenskej republike. Významné zdroje znečistenia rieky sú priemyselné podniky, najmä chemická továreň v Novákoch, Hornonitrianske bane Prievidza, Elektráreň Nováky. Táto publikácia je zameraná na štúdium ťažkých kovov v brehových sedimentoch rieky Nitra. Použitím metódy SSE, boli vo vzorkách brehových sedimentov stanovené formy rizikových kovov kadmia, olova, kobaltu, nikla, zinku, medi, chrómu a ortuti. Zo stanovených Indexov geoakumulácie vyplýva, že brehové sedimenty sú znečistené ortuťou, kadmium a zinkom. Obsah týchto prvkov mal vplyv aj na hodnoty Indexu znečistenia (PLI) brehových sedimentov, ktoré stúpali po prúde rieky Nitra až na trojnásobok referenčnej hodnoty. V brehových sedimentoch sú stále pozorovateľné dôsledky havárie odkaliska v Zemianskych Kostolánoch.

Kľúčové slová: kontaminácia, ťažké kovy, SSE, znečistenie, brehové sedimenty

PREDHOVOR

Kvalita životného prostredia sa vyvíja v závislosti od činiteľov, ktoré na ňu pôsobia. Pred tým než začal človek využívať prírodné zdroje v neúnosnej miere, ovplyvňovala kvalitu prostredia sama príroda pôsobením prirodzených dejov (vulkanická činnosť, klimatické zmeny, erózia a pod.). Po nástupe priemyselnej revolúcie koncom 19. storočia sa stav životného prostredia začal rapidne zhoršovať, pričom zo začiatku dochádzalo k negatívnym zmenám lokálneho charakteru, najmä v priemyselných oblastiach rozvinutých krajín.

V 20. storočí, aj v dôsledku dvoch svetových vojen, sa úroveň industrializácie podstatne zvýšila. Tento jav mal za následok nekontrolované a stále sa zintenzivujúcejšie zhoršovanie všetkých zložiek životného prostredia. Kontaminácia jednej zložky prostredia sa prejaví aj kontamináciou ostatných zložiek. Z atmosféry sa prostredníctvom suchej, ale hlavne mokrej depozície dostávajú imisie rôzneho charakteru do ostatných zložiek, pričom na to dopláca hlavne pôda, ktorá na rozdiel od atmosféry a hydrosféry nemá takú samočistiacu schopnosť (desiatky až stovky rokov), o čom svedčí aj polčas zotrvania kontaminantov v jednotlivých zložkách biosféry.

Nevhodné a nekontrolované užívanie krajiny je hlavnou príčinou degradácie a vyčerpania jej zdrojov. Jej súčasné využívanie často prehliada jej skutočný potenciál, úrodnosť a limity krajinných (pôdných) zdrojov, ako aj ich priestorovú rôznorodosť. Degradácia pôdy je jeden z najzávažnejších environmentálnych problémov, ktorý ovplyvňuje rozsiahle plochy vo vyspelých aj rozvojových krajinách. Produkčná schopnosť obrovských plôch klesá práve v čase, keď rýchle narastá počet ich obyvateľov a rastie dopyt po potravinách.

Degradácia pôd je definovaná ako proces, ktorý znižuje jej produkčné a mimoprodukčné funkcie. Podľa FAO sem patria: pôdna erózia, veterná erózia, zamokrenie a zasolenie, chemická degradácia, fyzikálna, ale i biologická degradácia. Podľa intenzity uvedených procesov sa rozlišujú rôzne stupne degradácie, od nízkej, pri ktorej sú produkčné i ekologické funkcie pôdy mierne

redukované, cez strednú s vyššou degradáciou produkčných i mimoprodukčných funkcií a možnou nápravou zúrodňovacími opatreniami, silnú degradáciu pri strate všetkých základných funkcií s možnosťou ich obnovy, až po extrémnu degradáciu, keď nastala ireverzibilná strata produkčných i mimoprodukčných funkcií pôdy.

Kontaminácia pôdy anorganickými kontaminantmi sa posudzuje najmä z hľadiska rizík, ktoré vyplývajú z možného prieniku kontaminantov do potravinového reťazca. Jedným z najdôležitejších faktorov je ich distribúcia v pôde a predovšetkým ich obsahy v mobilnej - prijateľnej forme. Pôda, ktorá sa vyznačuje vysokou sorpčnou schopnosťou, veľmi dobre viaže kladne nabité ióny ťažkých kovov. Ich stály prísun z najrôznejších zdrojov počas dlhého obdobia vedie k ich kumulácii. Preto je potrebné poznať potenciálne riziko ťažkých kovov aj v našich najproduktnejších pôdach, mimo ohrozených oblastí Slovenskej republiky (bez lokálnych zdrojov znečistenia) ovzdušia a pôd.

Pôda, ako základná zložka zložitého, navzájom poprepájaného ekosystému, je indikátorom znečistenia biosféry. Na stupni kontaminácie každej zložky sa podieľajú všetky súčasti tohoto systému, pričom v najväčšej miere na to dopláca práve pôda. Z dôvodu obmedzenej schopnosti zabezpečovať jednotlivé funkcie nie je schopná sústavne eliminovať negatívne pôsobenie človeka prostredníctvom jeho priemyselných aktivít. Pôda je multifunkčný prírodný útvar, ktorý plní celý rad významných ekologických a socioekonomických funkcií. Je nielen základňou života z dôvodu jeho produkčnej funkcie, ale plní aj iné, utilizačné, regulačné a kultúrne funkcie. Preto ju musíme vnímať cez túto prizmu a posudzovať ako základnú zložku životného prostredia.

1 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Životné prostredie je všetko, čo vytvára prirodzené podmienky existencie živých organizmov, vrátane človeka. Jeho zložkami sú: atmosféra, voda, pôda. Štartovacím miestom vstupu rôznych látok do potravinového reťazca človeka je pôda. V prírode predstavuje hlavnú súčasť prostredia pre mnohé organizmy, najmä však pre vyššie rastliny, ktorým poskytuje potrebné živiny a priestor. Fotosyntetickou činnosťou rastlín sa pôda zúčastňuje na zužitkovaní slnečnej energie. Pôda má dôležitý podiel aj na viazaní zrážkovej vody a na regulácii jej odtoku a výparu. Dôležitá je aktívna účasť pôdy na obehu látok v prírode. Z hľadiska látkovej bilancie aj z hľadiska ochrany prostredia je veľmi dôležitá schopnosť pôdy vytvárať podmienky na rozklad prírodných a mnohých syntetických látok a odpadov, s čím priamo súvisí ich návrat z prírodných obehov.

Z hľadiska materiálového zloženia možno pôdu všeobecne charakterizovať ako heterogénny, viaczložkový systém, ktorý sa skladá z tuhej, kvapalnej a plynnej fázy. Tuhá fáza sa skladá z minerálneho a organického podielu, kvapalnú fázu tvorí pôdny roztok a plynnú fázu pôdny vzduch. Zastúpenie týchto zložiek sa mení, závisí napr. od druhu pôdy a od jej nasýtenia vodou. Podiel tuhej fázy sa väčšinou mení v úzkom rozmedzí, najväčším zmenám podlieha pomerne zastúpenie kvapalnej a plynnej fázy. Medzi jednotlivými fázami je úzky vzťah a navzájom na seba pôsobia.

Z teoretického i praktického hľadiska sa pôdne vlastnosti rozčleňujú na:

- chemické,
- fyzikálne
- biologické.

Chemické vlastnosti pôdy možno posudzovať prostredníctvom charakteru pomerne zložitých reakcií, ktoré neustále prebiehajú medzi jednotlivými fázami, najmä tých reakcií, ktoré prebiehajú medzi pôdnym roztokom a koloidnou časťou pôdy a tých, ktoré prebiehajú medzi pôdou a koreňovou sústavou rastlín.

Fyzikálnymi nazývame také vlastnosti pôdy, ktoré možno ohodnotiť vizuálne alebo ohmatom a určiť pomocou škál a stupníc tvar, silu a intenzitu. Každá pôda je charakteristická súhrnom fyzikálnych vlastností závislých od prírody a relatívneho množstva prítomných komponentov, ako i vzájomného spojenia. Zatiaľ len tri **biologické** vlastnosti pôdy sú zovšeobecnené pre celú výmeru poľnohospodárskych pôd SR: mineralizácia uhlíka, mineralizácia dusíka a nitrifikácia v pôde.

Emisie chemických zlúčenín do životného prostredia prírodnými a antropogénnymi aktivitami vedú k primárnym procesom jeho znečistenia. V priemysle zatiaľ nie sú známe bezodpadové technológie a ani produkty nemusia byť vždy inertné vo vzťahu k životnému prostrediu. Túto skutočnosť v súčasnosti rieši legislatívna norma zákona o chemických látkach a prípravkoch Zákon 163/2001 Zb. z.

Významnou súčasťou priemyselných, energetických a dopravných emisií sú ťažké kovy. Za ťažké kovy sa považujú také kovy, ktorých merná hmotnosť je väčšia ako 5 g.cm^{-3} . Tieto kovy sú pokladané za potenciálne nebezpečné [1]. Ide o 37 prvkov z prechodných skupín, alebo zo skupín III A, IV A, V A a VI A [2]. Ich spoločným znakom je predovšetkým vysoká relatívna atómová hmotnosť (nad 70) a tiež ďalšie vzájomne podobné spoločné vlastnosti (polokovový až kovový charakter, schopnosť poskytovať viaceré druhy väzieb, často amfotérny charakter). Z environmentálneho hľadiska sa pojmom ťažké kovy najčastejšie označujú kovy majúce nežiaduce toxické účinky na živé organizmy. Schopnosť týchto kovov vstupovať do interakcie s okolím je daná ich atómovou štruktúrou. Biologická prístupnosť ťažkých kovov závisí od viacerých faktorov. Za najvýznamnejšie možno považovať chemické vlastnosti zlúčenín, v ktorých sú viazané a vlastnosti pôdy. Najdôležitejšou pôdnou vlastnosťou v tomto prípade je pH.

Ako je známe, veľmi nízke koncentrácie rôznych prvkov a teda aj kovov tzv. stopových prvkov sa nachádzajú v živočíšnych, rastlinných aj mikrobiálnych tkanivách. Ich kvalitatívne ako aj kvantitatívne zastúpenie sa líši u jednotlivých prvkov alebo u jednotlivých živých organizmov [3].

Stopové prvky sa zvyčajne delia do štyroch skupín [4]:

1. esenciálne
2. pravdepodobne esenciálne
3. neesenciálne
4. toxické prvky

V súčasnosti sa do prvej skupiny zaraďuje 10 prvkov, ktoré sú pre vyššie živočíšne druhy potrebné pre udržanie ich životných funkcií (Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Sn). V druhej skupine sú prvky, ktorých esenciálny charakter nebol úplne preukázaný. Ide najmä o Ni, V, Sr a Ba. V tretej skupine je 20-30 prvkov, ktoré sa bežne vyskytujú v rôznych koncentráciách v živých tkanivách, a nie je isté či patria do niektorej z predchádzajúcich skupín. Obsah týchto prvkov v organizme je zvyčajne v priamej závislosti od kontaminácie životného prostredia. Radia sa sem napr.: Sb, Al, Ti... Štvrtá skupina stopových prvkov je označovaná ako prvky toxické. Do tejto skupiny sú zaradené prvky, ktorých toxické vlastnosti sú preukázané aj pri relatívne nízkych koncentráciách. Patrí sem arzén (As), kadmium (Cd), olovo (Pb) a ortuť (Hg) [5].

Jedným zo zdrojov vstupu rizikových kovov do všetkých zložiek životného prostredia sú staré environmentálne záťaž. Pod pojmom staré environmentálne záťaž sa vo všeobecnosti rozumejú staré skládky odpadov, staré banské diela, haldy, odkaliská a iné objekty starej banskej činnosti, územia znečistené armádnou činnosťou a iné zdroje znečistenia, napr. areály podnikov, produktovody, poľnohospodárske dvory, hnojiská atď., ktoré môžu byť významným zdrojom znečistenia podzemnej a povrchovej vody, horninového prostredia, ovzdušia a pôd. Cez tieto môže byť ohrozené zdravie človeka, zvierat a narušená stabilita krajiny.

Zjednodušene, pod starou environmentálnou záťažou rozumieme taký antropogénny vstup do prostredia, ktorý má pôvod v minulosti s dôsledkami pretrvávajúcimi dodnes. Samotný zdroj znečistenia môže byť buď odstránený, alebo môže byť stále aktívnym. Vážnym problémom sú staré banské diela, ktorých sa na Slovensku eviduje viac ako 17 tisíc a tvoria ich haldy (6 418), štôlne (4 913), pingové ťahy (4 556) a odkaliská (10) [6].

1.1 ŤAŽKÉ KOVY V PÔDE

K zdrojom kontaminácie pôd ťažkými kovmi patria atmosférická depozícia, hutníctvo, spaľovanie fosílnych palív (najmä uhlia), mobilné zdroje (automobilizmus), organické a minerálne hnojivá, vápnenie, pesticídy, kaly čistiarní odpadových vôd, odpady z domácností a priemyslu [7, 8]. Pôdy majú zároveň prirodzený obsah ťažkých kovov uvoľňovaný z materskej horniny v procese pedogenézy [9].

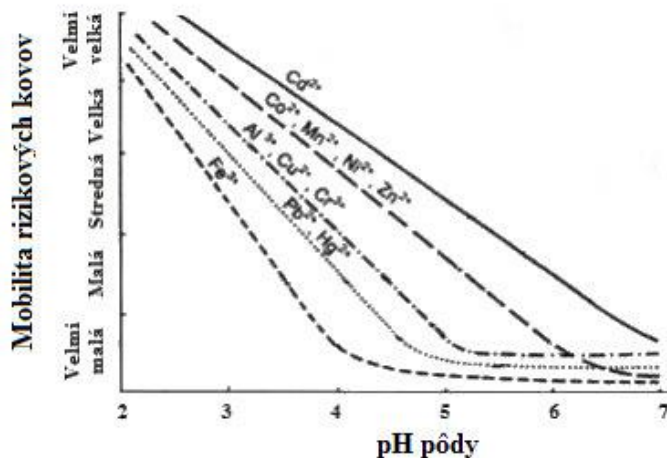
Ďalšími zdrojmi ťažkých kovov v pôde sú geochemické anomálie alebo antropogénne zdroje, ako napríklad priemyselné a komunálne odpady, hnojivá a pod.. V pôdach sa kovy nachádzajú v rôznych koncentráciách, oxidačných stupňoch i väzbách a pretrvávajú v nej veľmi dlhý čas, preto sú zaradené medzi perzistentné (nedegradovateľné) látky. Vzhľadom k tomu môžeme usudzovať, že kontaminácia pôd ťažkými kovmi je takmer trvalá, hoci ich obsah v pôde sa môže pomaly znižovať a to najmä vplyvom vylúhovania, uvoľnením do atmosféry, príjmom rastlinami a vodnou a veternou eróziou.

Pri sledovaní foriem ťažkých kovov kontrolované alebo nekontrolované vstupujúcich do pôdy bolo zistené, že vo väčšine prípadov ide o formy biologicky neprístupné. Vplyvom rôznych fyzikálnych, chemických a iných faktorov dochádza k ich postupnej transformácii na biologicky prístupné formy a zapojenia sa do procesov migrácie a distribúcie v pôdnom profile v systémoch pôda – voda a pôda – rastlina. Stálosť daného prvku v pôdnom systéme je daná jeho mobilitou, ktorú ovplyvňujú rôzne pôdne vlastnosti [10]. Ich prítomnosť

v pôde však znižuje tvorbu biomasy rastlín, ako aj technologickú, nutričnú a zdravotnú hodnotu dopestovaných plodín [11, 12]. Obsah rizikových prvkov s vysokým stupňom biotoxicity patria preto k najdôležitejším monitorovacím parametrom pôd.

1.2 POHYB RIZIKOVÝCH PRVKOV V PÔDE

Mobilita prvkov v pôdnom profile a prístupnosť pre rastliny sú dané súborom faktorov pôsobiacich v pôde a vlastnou povahou prvkov [13]. Ich aktivita závisí od fyzikálno-chemických vlastností pevnej a kvapalnej fázy, chemických faktorov (pH, kationová výmenná kapacita, obsah humusu, íl) [14, 15]. Humus je jednou z najdôležitejších zložiek ovplyvňujúcich kolobeh prvkov v pôde. Na distribúciu prvkov v pôdnom profile má významný vplyv kvalita i množstvo humusu. Rizikové prvky viazané na nerozpustné humusové látky sú takmer imobilné, kým väzbou na menšie molekuly organických látok sa môže zvýšiť mobilita a ich prístupnosť [16]. Fulvokyseliny majú vyššiu schopnosť kationovej výmeny než humínové kyseliny a vyššiu afinitu ku kovu než ostatné kyseliny [17]. Humusové látky s veľkým množstvom funkčných skupín (karboxylové a fenolové) majú schopnosť tvoriť stabilné komplexy s kationmi ťažkých kovov. Organominerálne komplexy a agregáty sa vyznačujú vysokou adsorpčnou schopnosťou [18]. Ďalšia významná zložka ovplyvňujúca mobilitu kovov je pH pôdy. Hoci vlastnosti iónových foriem sú rôzne a rozmedzie pH ich rozpustnosti je premenlivé, všeobecne sa dá povedať, že mobilnejšia je frakcia pri nízkom pH a s rastúcim pH rozpustnosť klesá. Tento jav je zachytený na grafe (obrázok 1.1) [19].



Obrázok 1.1: Závislosť mobility ťažkých kovov od pH [19]

V mestských pôdach neďaleko ciest môže byť správanie prvkov ovplyvnené používaním posypových solí počas zimnej údržby [20]. Zvýšený obsah Na^+ a Cl^- v pôde vedie k zvýšenej pohyblivosti pôdných koloidov, a tým aj kovov [21, 22].

1.3 FRAKCIONÁCIA RIZIKOVÝCH PRVKOV

Pre stanovenie frakcionácie rizikových prvkov sa využíva rad extrakčných analýz. Celkový obsah rizikových prvkov môže informovať o akumulácii prvku z atmosférickej depozície [23], ale z hľadiska nebezpečnosti kovu nie je považovaný za dostatočne vypovedajúci [24]. Rizikové prvky môžu byť pevne viazané v kryštalických mriežkach primárnych a sekundárnych silikátov, ale môžu byť tiež uvoľnené do pôdneho roztoku a kontaminovať podzemnú vodu alebo byť prijaté rastlinami [25]. Pre určenie schopnosti kovov byť viazaný a uvoľňovaný do roztoku je využívaná jednokroková alebo sekvenčná extrakcia [26]. Väčšina extrakčných metód vychádza z postupu Tessier et al. [27].

Touto extrakciou možno stanoviť päť frakcií: 1. výmenná, 2. viazaná v uhlíčitanevej forme, 3. okludovaná v Fe-Mn oxidoch, 4. viazaná organickou hmotou a 5. zvyšková frakcia. Brümmer et al. [28] uvádza ešte vodorozpustnú formu. V súčasnej dobe je obľúbenou metódou modifikovaná trojkroková BCR sekvenčná analýza, ktorá je používaná v rade prác [24, 25, 30 - 34].

1.4 VPLYV PÔDNYCH VLASTNOSTÍ NA SPRÁVANIE SA VYBRANÝCH RIZIKOVÝCH KOVOV V PÔDE

Medzi základné chemické vlastnosti, ktoré ovplyvňujú mobilitu rizikových kovov v pôde, patrí:

- pôdna reakcia,
- sorpčná schopnosť pôdy a charakter sorpčného komplexu,
- chemické zloženie minerálneho podielu pôdy,
- organický podiel pôdy (obsah humusu a jeho kvalitatívne zloženie)

1.4.1 Vplyv pôdnej reakcie na mobilitu rizikových kovov

Jednou z veľmi dôležitých vlastností pôdy je jej hodnota pH [29, 36, 38 – 43]. Pôdna reakcia (pH/KCl alebo pH/CaCl₂) ovplyvňuje rozpustnosť látok v pôde, a teda aj ich využiteľnosť živými organizmami, prístupnosť živín, adsorpciu a desorpciu kationtov, biochemické reakcie, štruktúru pôdy a tým aj fyzikálne vlastnosti. V dôsledku veľkej zložitosti vzťahov v pôde, rozlišuje sa pôdna reakcia na: aktívnu a výmennú.

Aktívna pôdna reakcia je určovaná oxóniovými kationtmi a hydroxidovými aniónmi voľne prítomnými v pôdnom roztoku.

Výmenná pôdna reakcia je okrem voľných H⁺ a OH⁻ iónov determinovaná obsahom H⁺ a Al³⁺ iónov adsorbovaných pôdnym koloidným komplexom, ktoré sa uvoľnia do pôdneho roztoku pôsobením hydrolyticky neutrálnych solí (NaCl, KCl, CaCl₂). Hodnotenie pH pôd sa klasifikuje slovne pomocou Prílohy č.5 k vyhláške č 338/2005 Z. z. [35].

Pôdna reakcia priamo ovplyvňuje obsah kovov v biopristupnej forme ako aj sorpčné parametre sorbentov, ktorých selektivita voči sorpcii kovu je v rôznych oblastiach pH rôzna. Tento jav spočíva v závislosti veľkosti náboja pôdných sorbentov od hodnoty pôdnej reakcie. Pri nízkych hodnotách pH je aj sorpcia ťažkých kovov relatívne nízka vzhľadom na obsadenie sorpčných miest protónom (H^+). Mechanizmus ovplyvňovania sorpcie ťažkých kovov hodnotami pH je v rôznych oblastiach pH nasledovný:

V kyslej oblasti pH je najdôležitejším procesom protónová konkurencia.

V oblasti slabo kyslej až neutrálnej sú to zmeny náboja oxidov železa alebo mangánu.

Pohyblivosť kadmia a tým aj jeho biopristupnosť je najvyššia v kyslých pôdach v rozmedzí pH od 4,5 do 5,5, v alkalických pôdach je kadmium prevažne menej pohyblivé. Pri posune pH do alkalickkej oblasti má kadmium tendenciu precipitovať na povrchu ílových minerálov [37]. Pri $pH > 7,5$ je mobilita kadmia riadená rozpustnosťou $CdCO_3$ prípadne $Cd_3(PO_4)_2$.

Sorpcia olova na rôzne typy ligandov je závislá od hodnoty pôdnej reakcie a od prítomnosti seskvioxidov. Rozpustnosť olova klesá s rastúcim obsahom PO_4^{3-} nakoľko nízka rozpustnosť vznikajúceho $Pb_5(PO_4)_3Cl$ pravdepodobne obmedzuje koncentráciu olova v pôdnom roztoku. V kyslých pôdach je zaznamenaná vysoká afinita olova k ílovým minerálom typu illitu a smektitu [37], dochádza k sorpcii na seskvioxidy, v karbonátovej oblasti stúpa afinita olova k tvorbe organických komplexov. Povrchovo sorbované množstvo olova v tejto súvislosti je relatívne nízke oproti komplexne viazanému.

Rozpustnosť zlúčenín medi je najnižšia v rozmedzí pH 7 až 8. Pri hodnote pH nižšej ako 7 dominujú ióny $CuOH^+$ a $Cu(OH)_2$, pri hodnote pH vyššej ako 8 sú to ióny $Cu(OH)_4^{2+}$ a organické komplexy medi.

Adsorpciu zinku ovplyvňujú dva mechanizmy, v kyslom prostredí je to kationová výmenná kapacita a v alkalickom prostredí je to chemisorpcia závislá od prítomnosti organických ligandov [18]. V neutrálnych vápenatých pôdach sú

hlavnými iónmi a zlúčeninami zinku v pôdnom roztoku Zn^{2+} , ZnCl^+ , ZnOH^+ , Zn(OH)_2 a ZnSO_4 [41]. V kyslých pôdach dominujú ión Zn^{2+} a zlúčenina ZnSO_4 , v alkalických podmienkach zlúčeniny a ióny $\text{Zn(HCO}_3)_2 > \text{Zn}^{2+} > \text{ZnSO}_4 > \text{ZnCO}_3$.

V pôdach intoxikovaných ťažkými kovmi je možné vápnením znížiť ich mobilitu, teda transfer z pôdy do rastlín. Jednoznačne bola preukázaná závislosť medzi vápnením kyslých pôd a znížením k obsahu Cd, Zn a Ni v rastlinách s preukaznosťou $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$ [44].

1.4.2 Vplyv sorpčnej schopnosti pôdy na mobilitu rizikových kovov

Dôležitou chemickou charakteristikou pôdy je schopnosť na jednej strane viazať (zadržiavať, pútať) a na strane druhej odovzdávať (uvoľňovať) ióny a molekuly. Praktický význam tejto vlastnosti je v tom, že výmenne sorbované ióny sú prijateľné pre rastliny a nepodliehajú vyplavovaniu do nižších horizontov pôdy, čo má nemalý ekonomický, ale aj ekologický význam. Túto vlastnosť pôdy nazývame **sorpčná schopnosť** pôdy.

Veľký vplyv na efektivitu sorpcie na minerálne povrchy má náboj prvku a pH prostredia. So zvyšujúcim sa pH sa zvyšuje sorpcia katiónov, závislosť sorpcie aniónov je opačná. Ión môže byť viazaný na minerálny povrch slabou elektrostatickou silou. Túto sorpciu označujeme ako **adsorpciu**. Medzi iónom a minerálnym povrchom nevznikajú žiadne chemické väzby a je možná desorpcia. Táto sorpcia je rýchla a vratná. Druhým príkladom je **chemisorpcia**, ktorá sa vyznačuje kovalentnou väzbou medzi iónom a povrchom. Väzba je relatívne silná a ťažko desorbovateľná, sorpcia býva pomalšia a môže byť ireverzibilná. Adsorpcia je závislá od pH, iónovej sily, dostupnosti sorpčných miest pre kovy na povrchu a celkového obsahu rozpustených kovov [45].

1.4.3 Vplyv organického podielu pôdy na mobilitu anorganických kontaminantov

Humifikovaná pôdna organická hmota predstavuje jeden z hlavných faktorov kontrolujúcich fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti pôdy a svojím množstvom a zložením ovplyvňuje nielen úrodotvorné funkcie pôdy, ale plní aj veľmi významnú úlohu v pôdnej hygiene (imobilizácia ťažkých kovov a organických kontaminantov). Organický podiel pôdy (okrem živých organizmov) je vo forme humusu. Z chemického hľadiska je humus veľmi heterogénnym materiálom, v ktorom možno vyčleniť dve skupiny látok: samotné humusové látky, ktoré sa označujú aj ako humínové a nešpecifické látky, nazývané aj nehumínové.

Humínové látky sú typické produkty humifikačných premien. Zvyčajne sa rozdeľujú na tri hlavné typy: humínové kyseliny, fulvokyseliny a humín (humusové uhlie). **Humínové kyseliny** sú mimoriadne aktívne pri interakciách rôznych organických a anorganických kontaminantov, ovplyvňujúc ich mobilitu, bioprístupnosť, degradáciu a fytotoxicitu [46]. Humínové kyseliny majú výborné sorpčné vlastnosti, ktoré závisia od ich chemickej štruktúry [47-50]. Schopnosť fulvokyselín viazať makroprvky a stopové prvky vo veľkej miere závisí od pôdneho typu. Za určitých podmienok môže byť vyššia ako v prípade humínových kyselín [51]. Kovy majú, v závislosti od charakteru kovu [52], tendenciu vytvárať v pôdach rozdielne komplexy s organickou hmotou (humínovými kyselinami a fulvokyselinami). Napríklad meď je viazaná neprístupne, hlavne v dôsledku tvorby komplexov, zatiaľ čo kadmium je vo vymeniteľnej forme a je ľahko prístupné [53]. Medzi organickou hmotou a všetkými formami Cu a Zn sa zistila významná súvislosť [48], na základe čoho je možné predpokladať, že uvedené kovy, predovšetkým meďnatý kation Cu^{2+} , vytvárajú komplexy s humínovými kyselinami, ktoré sú charakteristické veľmi pomalou rýchlosťou rozpustnosti a prenikajú na také miesta v štruktúre humínových kyselín, odkiaľ sa veľmi ťažko uvoľňujú [54].

Nielen množstvo, ale aj chemická štruktúra organickej hmoty zohráva významnú úlohu pri jej interakciách s kovmi. Mobilná a potenciálne mobilná frakcia Cd sa prednostne viaže na alifatické uhl'ovodíky [55], nachádzajúce sa predovšetkým vo vode rozpustných humínových kyselinách.

Meď je viazaná hlavne na organickú hmotu [48, 50, 56, 57] a frakcia meď viazaná na pôdnu organickú hmotu je prednostne viazaná na organickú hmotu s vysokým stupňom humifikácie [46, 55]. Táto skutočnosť bola potvrdená významnými negatívnymi koreláciami medzi štvrtou frakciou Cu a pomerom H/C, resp. alifatickým uhlíkom a kladnými koreláciami s obsahom uhlíka a stupňom aromaticity humínových kyselín. Väzba kovu na pôdnu organickú hmotu sa zvyšuje s vyšším zastúpením aromatických uhlíkov v jej štruktúre. Významným väzobným miestom kovov na pôdnu organickú hmotu je množstvo funkčných skupín, z ktorých najvýznamnejšiu úlohu zohrávajú karboxylové skupiny [55].

1.5 ŤAŽKÉ KOVY V RASTLINE

Špecifikum ťažkých kovov spočíva v tom, že nepodliehajú procesom prirodzenej degradácie a stávajú sa stálou zložkou prírody. Veľmi často ťažké kovy, ktoré sa dostanú do pôdy, sú nedostupné pre rastliny. Vplyvom procesov, prebiehajúcich v pôde, však časť ťažkých kovov prechádza do biologicky dostupných foriem a je prijímaná rastlinami, čím dochádza ku kontaminácii rastlinnej produkcie [58 - 60].

Príjem kontaminantov rastlinami závisí od:

- fyziologických vlastností rastlín,
- obsahu kontaminantov v pôde,
- prístupnosti kontaminantov rastlinám v pôde.

Distribúcia kontaminantov v rastline je daná fyziologickým charakterom rastliny. Niektoré rastliny majú tendenciu kumulovať kontaminanty v určitých

orgánoch. Distribúcia je závislá od pohyblivosti kontaminantu v pletivách rastlín, od druhu rastliny, podmienok jej rastu [61].

Väčšina rastlín je citlivá na ťažké kovy [62]. Rastliny na toxickom stanovišti rastú s určitým defektom. Na obsah ťažkých kovov reagujú poruchami funkcie prieduchov, potlačením fotosyntézy, narušenou respiráciou a činnosťou enzýmov, čo sa prejavuje zabrzdnením rastu až uhynutím rastliny. Preto možno nájsť na substrátoch bohatých na ťažké kovy takéto abnormálnosti:

- zakrpatené rastliny, tzv. nanizmy, napr., u klinčeka kartuziánskeho (Pb-Zn haldy Banská Štiavnica), „krinolínovitý“ habitus smreka v dôsledku nízkych ročných prírastkov (Cu haldy Staré Hory),
- chloróza – porucha metabolizmu chlorofylu (Cu haldy Staré Hory, Gelnica, pyritové haldy Smolník),
- zníženie bohatosti druhov rastlín (čím je vyšší obsah kovov v pôde tým je menší počet druhov (staré banské haldy vo viacerých oblastiach Slovenska) [63].

Vysoký obsah ťažkých kovov v pôde má silný selekčný tlak na vegetáciu. Väčšina rastlinných druhov nie je schopná sa prispôsobiť. Existuje však úzka skupina rastlín, ktoré takéto pôdy znášajú [64].

1.5.1 Príjem ťažkých kovov rastlinami

Prijateľnosť kovov rastlinami závisí od mnohých faktorov, napr. od chemickej formy, v akej je viazaný kov, jeho rozpustnosti a pod.. Medzi dôležité patrí pH pôdy. Väčšina kovov v neutrálnom až alkalickom prostredí nie je pre rastliny dostupná. Všeobecne platí, že v mierne kyslých a kyslých pôdach, pri hodnotách $\text{pH} > 5$, sa kovy dostávajú do prijateľnej formy pre rastliny [65].

Ťažké kovy môžu byť prijímané rastlinami pasívne, alebo aktívne koreňovými bunkami. Ióny v pôdnom roztoku sa dostávajú na povrch koreňov a prenikajú do koreňových buniek. Predpokladá sa, že rastliny majú vytvorený špeciálny mechanizmus na detoxikáciu kovu. Rastliny ukládajú kovy

v bunkových stenách, alebo vakuolách, prípadne premenia anorganickú formu kovu vo vnútri bunky na menej škodlivú formu, najčastejšie organický komplex. Pravdepodobne zlúčeniny s peptidovými väzbami - fytochelatíny, ktoré sa vyskytujú v rastlinách rastúcich pri vysokých koncentráciách kovov, chránia rastlinné bunky pred poškodením [66].

Analýzy rôznych orgánov rastlín umožnili zistiť funkčný vzťah medzi príjmom, translokáciou a akumuláciou kovov. Bolo zistené, že rôzny spôsob príjmu kovov súvisí s rôznou toleranciou rastliny a toxicitou kovu.

Základné typy stratégií tolerantných rastlín:

- **Exkludery** – obmedzenie príjmu, a transportu kovu, imobilizácia kovu v koreni. Pri rôznej koncentrácii kovov v pôde je v nadzemných častiach rastlín relatívne nízky obsah,
- **Indikátory** – príjem a transport kovov je regulovaný rastlinou. Obsah kovov v rastline presne odráža obsah externého prostredia,
- **Akumulátory** – keď rastlina, vďaka špecializovanej fyziológii, aktívne koncentruje kovy v nadzemných častiach. Kovy sú uložené v listoch vo vakuolách,
- **Hyperakumulátory** – rastlina aktívne koncentruje kovy v nadzemných častiach, kde dosahujú výrazne vyššie hodnoty ako v koreňoch a v pôdach [67].

Podstata toxicity ťažkých kovov pre rastliny spočíva v ich vysokej afinite k chemickým skupinám obsahujúcim redukované formy síry, takže inaktivujú enzýmy s voľnými skupinami –SH [68].

1.6 CHARAKTERISTIKA SLEDOVANÝCH PRVKOV

1.6.1 Kadmiu - Cd

Kontaminácia životného prostredia

Prirodzené obsahy kadmia v pôde sa spravidla málo odlišujú od obsahov kadmia v materských horninách, v ktorých sa obsah tohto prvku pohybuje od 0,2 – 0,4 % až po 5 % [69] čo predstavuje 0,01 až 15 mg.kg⁻¹ [70].

K antropogénnym zdrojom kadmia patria spaľovanie a pyroprocesy sulfidov obsahujúcich kadmium, spaľovanie fosílnych palív, emisie z energetického, metalurgického a chemického priemyslu, emisie z dopravy, kadmiovanie plechov, výroba elektród pre alkalické akumulátory, aplikácia fosforečných hnojív s vysokým obsahom kadmia, ako aj aplikácia kalov z čistiarní odpadových vôd do pôdy. Vstupy kadmia do pôdy z antropogénnych zdrojov sa pohybujú v rozmedzí: vstupy aplikáciou fosforečných hnojív 35 – 58 %, vstupy atmosférickou depozíciou 39 – 60 % a vstupy aplikáciou kalov 2 – 5 % všetkých vstupov [69, 71]. Bolo však zaznamenané v prípade havarijnej kontaminácie pôd priemyselnými odpadmi aj zvýšenie koncentrácie až na 83 mg. kg⁻¹ [72].

Mobilita a rozpustnosť kadmia

O správaní sa Cd v pôde rozhoduje výrazným spôsobom ich adsorpcia [73 - 76], ktorá spomaľuje vertikálny pohyb Cd. Mobilitu Cd naopak urýchľuje kyslé prostredie, napr. kyslé dažde [77]. S rastúcou hodnotou pH klesá rozpustnosť kadmia, preto v alkalických pôdach je značne imobilné, zvyšuje sa jeho sorpcia na ílové minerály a tvorba chelátov [78]. Pri pH 4 – 5,5 je asi 80 % kadmia schopné migrácie [79]. Vysoká koncentrácia iónov Ca²⁺ v pôdnom roztoku (8 – 20 % CaCO₃) bráni vstupu kadmia do výmenných pozícií, preto sa na imobilizáciu kadmia odporúča vápnenie pôdy nad pH 7 [80]. Prenos a uvoľňovanie kadmia z kyslých roztokov ovplyvňuje zvýšená koncentrácia chloridov a síranov [81]. Na sorpciu kadmia v hlinitej a piesočnatej pôde a na

jej popis sa používa Freundlichova a Langmuirova izoterma [82 -84]. Adsorpciu kadmia výrazne ovplyvňuje obsah organickej hmoty [85, 86]. Kadmium sa veľmi silno adsorbuje najmä v hlinitej pôde [87].

Kadmium je pomerne dobre rozpustné a spolu so Zn je slabo viazané na povrchu pôdných častíc. Ľahšie migruje pôdnym profilom v porovnaní s ostatnými kovmi [87 - 90]. Miera pohyblivosti a rozpustnosti je daná pôdnou reakciou, kedy s rastúcim pH klesá jeho rozpustnosť. Výrazný nárast mobility kadmia bol zaznamenaný pri poklese pH pod 4,5. Obzvlášť to platí v pôdach s nízkou sorpčnou schopnosťou [91].

Iónová výmena spolu s tvorbou chloridových komplexov pôsobí na vyššiu mobilitu Zn a Cd [92]. Pohyblivosť a uvoľniteľnosť sú tiež ovplyvňované oxidačno-redukčným potenciálom, charakterom a množstvom ílových minerálov, humusovými kyselinami, iónovýmennou kapacitou a prítomnosťou ďalších kovových iónov [91]. Zistila sa tiež vysoká schopnosť Cd tvoriť komplexy s mobilnými organickými zložkami o nízkej molekulárnej hmotnosti [93]. Tieto komplexy nie sú príliš stabilné, v porovnaní s tými, na ktoré sa viažu Pb, Cu [94]. Sorpcia môže byť ovplyvnená prítomnosťou konkurenčných iónov, vo väčšej miere dvojmocných (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}), ale aj H^+ [95, 96].

Kadmium v rastlinách

Kadmium je neesenciálny prvok pre rastliny. Kadmium je rastlinami prijímané prevažne koreňmi, existuje však i mimokoreňový príjem kadmia priamo z atmosféry prostredníctvom znečisteného povrchu listov [97]. Príjem kadmia koreňmi rastlín je v lineárnej závislosti od koncentrácie voľných iónov Cd^{2+} v pôdnom roztoku [98]. Pohyb ku koreňom sa uskutočňuje difúziou a hromadným pôdnym tokom. V bezprostrednej blízkosti koreňov dochádza k chelatacii kovov organickými kyselinami vylučovanými rastlinou, zvyšuje sa difúzny gradient a urýchľuje príjem kovu [99, 100].

Medzi najčastejšie pozorované účinky kadmia na rastliny patria chloróza listov, hnednutie koreňových vláskov, prípadne špičiek koreňov rastlín, červenohnedé sfarbenie listovej žilnatiny a výskyt fialovohnedých škvŕn na listoch, v extrémnych prípadoch uschýnanie a opadávanie listov [59]. Cytotoxický účinok kadmia sa prejavuje aj zvýšeným výskytom chromozómových aberácií [101].

Kadmium má podobné geochemické a environmentálne vlastnosti ako zinok, pričom táto asociácia Cd a Zn v prostredí a ich chemická podobnosť môže viesť k vzájomným interakciám počas príjmu rastlinami, transporte z koreňov do nadzemných častí rastlín alebo akumulácii v jedlých častiach a Cd tak môže vstupovať do potravinového reťazca [102]. V niektorých prípadoch Zn potláča bioakumuláciu Cd (a naopak) znížením jeho príjmu (antagonistické interakcie [103]), zatiaľ čo v iných prípadoch Zn podporuje bioakumuláciu Cd (a naopak) zvýšením jeho príjmu (synergické interakcie [104]). Akumulácia Cd a Zn v rastlinách a ich následná fytotoxicita závisí od rastlinného druhu a odrody [105, 106]. Všeobecne sa predpokladá, že interakcia Cd – Zn je založená na jave kompetitívnej inhibície, kedy kadmium a zinok súťažia o podobné aktívne centrá prenášačov [107].

1.6.2 Olovo – Pb

Kontaminácia životného prostredia

Počas zvetrávania sulfidy Pb pomaly oxidujú a majú schopnosť formovať karbonáty alebo inkorporovať do ílových minerálov, oxidov Fe a Mn a organickej hmoty. Olovo je jeden z najmenej mobilných ťažkých kovov. Má sklon prirodzene sa kumulovať v povrchových horizontoch pôdy, primárne v súvislosti so zvýšeným výskytom organickej hmoty, čiastočne v dôsledku atmosférického znečistenia [27]. V prírodných vodách sa vyskytuje v rozpustenej forme ako jednoduchý kation Pb^{2+} a $[\text{PbCO}_3]^0$, v alkalickom prostredí vytvára komplexy [108]. Viaže sa aj na humínové kyseliny

a fulvokyseliny a prostredníctvom pôsobenia baktérií podlieha alkylácii [109]. Olovo je široko rozšírený pôdny kontaminant. Jeho rozpustnosť, mobilita a následne bioprístupnosť sú však nízke. Napriek tomu mnohé hodnoty environmentálnej koncentrácie sú dostatočne vysoké na to, aby nastolili potenciálne riziko pre zdravie, osobitne v blízkosti veľkých závodov používajúcich Pb a vo veľkých mestách. Olovo môže ovplyvniť mikrobiologickú aktivitu v pôde, a tak spôsobiť zníženie pôdnej produktivity [69].

Ďalším dôležitým mechanizmom pre obohatenie ekosystému olovom je aj gravitačná depozícia, t.j. depozícia dažďom, snehom, krúpami, sedimentujúcim prachom a pod [59].

Tak isto ako v horninách, aj v pôdach sa olovo vyskytuje v stopových koncentráciách. V dôsledku interakcii ťažkých kovov s pôdou dochádza k ich akumulácii na povrchu pôdy a transport do nižších vrstiev sa veľmi neuskutočňuje, pokiaľ nie je prekročená pufračná schopnosť pôdy.

Prirodzené obsahy olova v pôde sú závislé od obsahu olova v materských horninách. Najčastejšie sa vyskytuje v živcoch a v tmavých horninotvorných mineráloch. Obsahy olova v čistých pôdach by nemali presiahnuť 20 – 25 mg.kg⁻¹ [110]. Hodnoty, ktoré sú uvádzané pre povrchové horizonty ostatných pôd, sa pohybujú v rozsahu od 3 – 189 mg.kg⁻¹, pričom priemerné hodnoty pre pôdne typy kolíšu v rozsahu 10 – 67 mg.kg⁻¹. Iónový polomer 0,0128 nm umožňuje olovu vstupovať do štruktúrnych mriežok horninotvorných minerálov v podobe endokryptnej prímеси a nahrádzať K, Ba, Sr aj Ca [18]. K hlavným zdrojom kontaminácie pôd olovom patria emisie z hutníckeho priemyslu [71, 72], emisie z dopravy [71], emisie z energetického priemyslu, aplikácia agrochemikálií a kalov z čistiarní odpadových vôd do pôdy. Vstupy olova do pôdy z antropogénnych zdrojov sú najvyššie atmosférickou depozíciou a predstavujú 80 - 90 % všetkých vstupov [69, 70]. Kontaminácia pôd olovom je ireverzibilným (nevratným) procesom, ktorý prebieha hlavne v povrchovom

horizonte pôd a viaceré bilancie poukazujú na fakt, že vstupy olova do pôdy v rámci ekosystému vysoko prevyšujú jeho výstupy z pôdy.

Mobilita a rozpustnosť olova

Olovo patrí k najmenej pohyblivým prvkom, zvlášť, ak je viazané na uhličitaný a sírany [111]. V pôde je takmer nemobilné [33, 112, 113]. Olovo sa koncentruje predovšetkým vo vrchnej vrstve humusových horizontov v dôsledku silnej sorpcie na humus [114]. Viacerými štúdiami bola preukázaná vysoká schopnosť olova tvoriť komplexy s nerozpustnými humínovými látkami [114, 115]. Komplexy s humínovými kyselinami sú stabilnejšie ako u Zn, Cd [115]. Prídavkom humínových látok do pôdy sa výrazne imobilizuje rozpustná a výmenná forma olova [116]. Organická hmota všeobecne Pb imobilizuje, ale prítomnosť niektorých jej zložiek, tzv. transportných systémov, ako sú rozpustné organické látky, môže prispieť k mobilite a prístupnosti kovu pre rastliny [116, 70]. Na pohyb olova v sedimentoch môžu mať vplyv tiež karbonáty, Fe-Mn oxidy a hlinitokremičitany [15]. Mobilita olova v pôde vzrastá pri kyslej reakcii [13]. Hydratované oxidy Fe a Mn môžu významne podporiť transport v pôde. S chlóróm tvorí mobilné stále komplexy [117].

Olovo v rastlinách

Olovo sa prirodzene vyskytuje vo všetkých rastlinách, rovnako ako v pôde, vzduchu a vo vode. Koncentrácia olova v rastlinách je veľmi variabilná, ale napriek tomu je možné charakterizovať niektoré zovšeobecnenia. Pre dreviny je normálna koncentrácia olova v listoch a konároch 2,5 mg.kg⁻¹ sušiny [118]. U zeleniny a obilnín, sa odhaduje normálna koncentrácia na 0,1-1,0 mg.kg⁻¹ sušiny [118]. Obvyklá koncentrácia olova u tráv je 1,0 mg.kg⁻¹ sušiny [119].

Dostupnosť olova pre suchozemské rastliny je obmedzená, pretože má tendenciu vytvárať vysoko nerozpustné soli a komplexy s rôznymi aniónmi. Translokácia olovnatého iónu je obmedzená a väčšina olova zostáva na

koreňoch alebo na povrchu listov. Väčšina štúdií na toxicitu olova u rastlín [120-125] ukázali, že sú potrebné veľmi vysoké hladiny olova v pôde (100-1000 mg.kg⁻¹), aby prišlo k inhibícii fotosyntézy a rastu rastliny.

1.6.3 Zinok - Zn

Kontaminácia životného prostredia

Priemerný obsah zinku v prostredí sa líši podľa horninového zloženia. V kyslých horninách (granity) je približne 40 mg.kg⁻¹, v zásaditých 100 mg.kg⁻¹ [126]. Pre zinok platí malá diferenciácia podľa pôd s minimami u pieskov (regozeme) a maximami u aluviálnych sedimentov (fluvizeme) [127]. Za prirodzený obsah zinku sa považuje množstvo do 150 mg.kg⁻¹ [128]. Priemerný obsah v pôdach sa pohybuje v rozmedzí 17 - 125 mg.kg⁻¹ [18]. Priemerné celkové obsahy sú v prácach viacerých autorov mierne odlišné. V mestských pôdach od 76,6 mg.kg⁻¹ po 504 mg.kg⁻¹, v mimomestských pôdach od 37,5 mg.kg⁻¹ po 264,5 mg.kg⁻¹ [129 - 132]. Ako priemerná hodnota v mestských pôdach je zvyčajne uvádzaná 121,6 mg zinku na kg pôdy [18].

K antropogénnym zdrojom zinku, kontaminujúcim pôdu, patria predovšetkým emisie z priemyslu a aplikácie kalov a agrochemikálií do pôdy. V kaloch sa zinok nachádza prevažne vo forme rozpustných organických komplexov a pri ich aplikácii je preto ľahko prístupný pre rastliny. Vstupy zinku do pôdy z antropogénnych zdrojov sa pohybujú v rozmedzí: atmosférickou depozíciou 44 %, aplikáciou hnojív a agrochemikálií do pôdy 15 - 45 % všetkých vstupov. [133].

Mobilita a rozpustnosť zinku

Zinok spolu s Cd je považovaný za relatívne mobilný kov. Rozpustnosť je závislá od pôdných vlastností ako pH, organická hmota, ílové minerály, Fe-Mn oxidy, kationová výmenná kapacita, pôdny druh [134, 135].

Väzba s Fe-Mn oxidmi je veľmi pevná, čo je zapríčinené hydroxylovými funkčnými skupinami na povrchu oxidov [136]. Adsorpcia kovu na pevnú fázu rastie so stúpajúcim pH [136]. Zinočnatý kation sa dá považovať za určitých okolností (napr.: kyslé pH) za najmobilnejší dvojmocný ión [135]. Pôdna reakcia má zásadný vplyv aj na stabilitu komplexu kov-humus a kov-Fe, Al oxidy. Stabilita rastie s klesajúcim pH [137]. Zinok vytvára komplexy s Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- a SO_4^{2-} . V oblasti rizosféry sa vyskytuje 78 % voľného Zn^{2+} z celkového množstva, mimo rizosféry bolo stanovených 97 % z celkovej koncentrácie [138].

Zinok v rastlinách

Pri skúmaní toxicity zinku pre rastliny sa najčastejšie porovnáva rast koreňov oproti rastlinám rezistentným voči zinku [139 - 141]. Vo vyšších rastlinách sa toxicita zinku zvyšuje s časom expozície, pretože sa zvyšuje koncentrácia zinku v rastline v dôsledku jeho transportu od koreňov až po výhonky [142 – 146]. Zinok toxicky ovplyvňuje všeobecné fyziologické procesy, napr. gutácia, dýchanie, fotosyntézu a môže viditeľne potláčať vývoj rastlín. Zakrpatený rast, epinastia listov a chloróza mladších listov sú nápadné príznaky silnej toxicity zinku. Pri nižšom stupni toxicity zinku sú tieto viditeľné príznaky menej výrazné alebo môžu dokonca chýbať. Na fyziologickej a biochemickej úrovni bolo popísaných niekoľko mechanizmov pôsobenia zinku [147, 148], od narušenia bunkového delenia [149, 150] a iónovej rovnováhy [151] až po inhibíciu fotosyntézy [153]. Kritická koncentrácia zinku pre listové tkanivo sa pohybuje medzi 200 a 300 mg.kg^{-1} sušiny [154 - 159]. Fytotoxicita zinku v listoch závisí do značnej miery od rastlinných druhov, veku listu a ďalších faktorov, ako je expozičná doba a koncentrácia [152].

1.6.4 Med' - Cu

Kontaminácia životného prostredia

Príčiny vysokých obsahov Cu v mestských pôdach v okolí ciest sú odery spojok a brzdových doštičiek automobilov [160]. Med', rovnako ako zinok, prichádza do okolia z brzdovej kvapaliny a oderu pneumatík [161]. Prevažne je viazaná, ako v pôde, tak v cestnom prachu, na organickú zložku [162]. Do ovzdušia v mestách sa uvoľňuje spaľovaním fosílnych palív a odpadov, aplikáciou čistiarenských kalov [163]. Najvyššie obsahy sú zväčša stanovované v okolí kovohút. Významným zdrojom sú pesticídy užívané vo viniciach, v sadoch [71, 164, 165]. Používa sa na výrobu strešných krytín, odkvapov, elektromotorov, rozvodov elektrickej energie, kotlov, chladičov, riadov, kovových súčiastok čerpadiel, guľôčkových ložísk, hudobných nástrojov. Je súčasťou bronzu (zliatina s cínom), mosadze (zliatina so zinkom).

Prirodzený obsah medi v pôde determinuje jej obsah v materských horninách a pôdotvorné procesy, kedy dochádza k prerozdeleniu medi vo vnútri pôdneho profilu [18], ako aj výrazná akumulácia medi v povrchovom horizonte pôd vzhľadom na afinitu medi k organickej hmote. Množstvo a rozšírenie medi sa môže líšiť podľa pôdneho typu a horninového zloženia, pričom bazické horniny majú najvyššie obsahy (30 - 90 mg.kg⁻¹), ultrabázické a kyslé najnižšie (5 mg.kg⁻¹) [166]. Zdrojom kontaminácie pôdy med'ou môže byť atmosferická depozícia, čo je 19% všetkých vstupov, ako aj emisie z priemyslu. Vstupy medi do pôdy z antropogénnych zdrojov sú napr. aplikácie hnojív a agrochemikálií do pôdy, čo je 35 – 45 % všetkých vstupov [69, 70, 46]. Priemerné hodnoty v neznečistených pôdach kolíšu v prácach rôznych autorov od 20 – 30 mg.kg⁻¹ [167] až po 2 – 250 mg.kg⁻¹ [42]. Ako priemer sa uvádza 30 mg.kg⁻¹.

Mobilita a rozpustnosť medi

Med' je považovaná za jeden z najmenej mobilných kovov [167, 168]. Mobilitu ovplyvňuje pH, organická hmota, Fe-Mn oxidy, celkový obsah medi

[169]. Meď je viazaná na organickú hmotu [170 - 173] a íl silnejšie ako iné katióny [18, 166]. Mobilita súvisí s pohybom organickej hmoty v pôde. Stabilné komplexy tvorí s humínovými kyselinami. Štúdiom vplyvu organickej hmoty na migráciu kovu (väzba Cu s fulvokyselinami a humínovými kyselinami) bolo zistené, že väzba Cu s fulvokyselinami je rozpustnejšia [174]. S rastúcim pH dochádza k nárastu záporného náboja na povrchu častíc, čo prispieva k sorpcii prvku [175]. V niektorých prípadoch je meď pútaná prednostne pred zinkom a kadmíom [176]. Rastúce pH spôsobuje vyžrážanie medi s oxidmi, hydroxidmi a zásaditými uhličitanmi, čím sa znižuje pohyblivosť Cu v pôde. So zvýšením pH sa tiež zvyšuje koncentrácia rozpustených organických látok v pôdnom roztoku, ktoré sú zdrojom medi a súčasne jej sorbentmi. Oxidy a hydroxidy Fe, Mn, Al patria medzi silné sorbenty medi. Meď sa viaže pevnejšie než železo, preto jej vyšší obsah môže znížiť prístupnosť Fe. Vápnením možno znižovať pohyblivosť a asimilovateľnosť medi. Naopak, dusíkaté hnojivá, chlorid draselný, síran draselný, síran amónny a superfosfát zvyšujú kyslosť a tým aj prijateľnosť medi pre rastliny [175]. Cd a Cu môžu byť imobilizované väzbou na karbonáty alebo úpravou pH [177]. Meď, Zn, Cd môžu tvoriť zlúčeniny s Cl⁻, napríklad v blízkosti ciest, a tým zvyšovať mobilitu [178].

Meď v rastlinách

Meď je pre rastliny esenciálny prvok [179 - 182], pretože je zložkou viacerých rastlinných enzýmov [3, 181].

Meď je potrebná v malých množstvách: 5-20 mg.kg⁻¹ v tkanivách je dostačujúca koncentrácia pre normálny rast [183 – 185], menej ako 4 mg.kg⁻¹ sa považuje za nedostatočné množstvo [180, 185, 186] a ak koncentrácia prekračuje 20 mg.kg⁻¹, má meď toxické účinky [187]. V závislosti od druhu rastliny, rastlinného orgánu, vývojového štádia a množstva dusíka, sa môžu tieto rozsahy líšiť [186, 188].

Pri koncentrácii 953 mg.kg^{-1} medi v ílovitej pôde bolo pozorované významné zníženie hmotnosti sušiny v koreňovom systéme a výhonkoch *Lolium perenne* [189].

V piesočnej pôde, (koncentrácia medi v rozsahu 25 až 300 mg.kg^{-1}) bol rast sadeníc redukovaný logaritmicky s narastajúcou koncentráciou medi. Ďalším významným účinkom bola inhibícia príjmu fosforu z pôdy [190].

Významné zníženie výnosu poľnohospodárskych plodín bolo zistené pri koncentrácii medi vyššej ako 20 mg.kg^{-1} , ak bola med' v pôde extrahovaná pomocou HCl alebo DTPA a pri koncentrácii vyššej ako 15 mg.kg^{-1} , ak med' v pôde extrahovaná pomocou EDTA [191].

Toxické účinky sa za rovnakých podmienok nemusia prejavovať rovnako, veľmi záleží od typu rastliny a jej pôvodu [192].

1.6.5 Chróm - Cr

Kontaminácia životného prostredia

Chróm sa dostáva do ovzdušia vo veľkom množstve v prachových časticiach uvoľňovaných pri spaľovaní fosílnych palív (v stave Cr^{3+}). Ďalšími zdrojmi chrómu sú cementárne, spaľovne komunálnych odpadov, výfukové plyny z automobilov s katalyzátorom, emisie z klimatizačných chladiacich veží používajúcich zlúčeniny chrómu ako inhibítory korózie. Atmosférickou depozíciou sa chróm dostáva do ostatných zložiek životného prostredia. Antropogénnym zdrojom chrómu vo vodách sú odpadové vody z farebnej metalurgie, povrchovej úpravy kovov, kožiarskeho a textilného priemyslu, kde je súčasťou niektorých farbiacich kúpeľov. Ďalším zdrojom sú niektoré inhibítory korózie používané v chladiacich okruhoch, pri rozvoде teplej vody alebo pri čistení kotlov. Značné koncentrácie možno nájsť vo vodách z hydraulickej dopravy popolčeka. Chróm môže unikáť do pôdy či podzemnej vody aj zo zle zabezpečených skládok. Môže sa tiež uvoľňovať do prostredia pri nakladaní s odpadmi s obsahom chrómu (komunálny odpad, odpadové kaly,

odpady z pokovovania a spracovania chrómu) [193, 194]. Chróm môžu obsahovať aj niektoré výrobky dennej spotreby: niektoré atramenty, farbivá, papier, niektoré podlahové krytiny, výrobky z kože, magnetické pásky, batérie, sviečky, nehrdzavejúce ocele atď[195].

Chróm je v nízkej koncentrácii prítomný vo všetkých typoch pôd a ďalej v sopečnom prachu a plynach. V pôde sa množstvo chrómu obvykle pohybuje v rozmedzí 10 až 100 mg.kg⁻¹ [196, 197]. Chromitý kation Cr^{3+} sa silne viaže na záporne nabitú pôdnú časticu, preto len malá časť preniká z pôdy do podzemných vôd. Vo vode sa väčšina Cr^{3+} viaže na častice nečistôt a spolu s nimi klesá ku dnu, veľká časť nenasorbovaného Cr^{3+} tvorí nerozpustné koloidné hydroxidy. Preto je zvyčajne vo vode prítomné len malé množstvo rozpusteného Cr^{3+} . Chromový kation Cr^{6+} je veľmi toxický pre vodné organizmy. Na rozdiel od Cr^{3+} sa vyskytuje vo forme záporne nabitých komplexov, preto sa nesorbujú na pôdnú časticu a je oveľa mobilnejší. Cr^{6+} je však veľmi silné oxidačné činidlo a v prítomnosti akejkoľvek organickej hmoty sa pomerne rýchlo redukuje na Cr^{3+} . Preto nebezpečenstvo vysokých koncentrácií Cr^{6+} hrozí len blízko jeho zdroja. Ak nie sú organické látky prítomné, je Cr^{6+} za aeróbných podmienok stabilný po dlhú dobu. V anaeróbnom prostredí sa Cr^{6+} redukuje veľmi rýchlo. Chróm sa nehromadí v potravinových reťazcoch. V ovzduší je chróm naviazaný na prachové častice. Priemerná doba zotrvania v atmosfére je 10 dní, potom suchou alebo mokrou depozíciou prechádza do vody alebo pôdy [198].

Obe formy chrómu sú v prostredí v rovnováhe [199 - 205], teda za rovnakých podmienok sú v rovnakom pomere v atmosfére, hydrosfére aj v pôde.

Mobilita a biodostupnosť chrómu

Bolo preukázané, že väčšina chrómu v pôde sa vyskytuje v trojmocnom oxidačnom stave, v podobe minerálov alebo oxidov Cr^{3+} a Fe^{3+} . Pri skúmaní mobility a biodostupnosti chrómu v pôdach a prírodných vodách bolo zistené,

že Cr^{3+} je menej mobilný, rozpustný a toxický ako Cr^{6+} [206]. Rozpustnosť Cr^{3+} je nízka a závislá od pH. Pôda kontaminovaná šesťmocným chrómom môže byť čistená prevedením Cr^{6+} na Cr^{3+} .

Chromitý kation Cr^{3+} má silnú afinitu k negatívne nabitým iónom a koloidom v pôde a rastlinách, takže je pomerne imobilný a netoxický v týchto prostrediach [207, 208]. Má silnú afinitu k funkčným skupinám obsahujúcim kyslík, ako sú hydroxylové ióny. Tvorí takmer nerozpustné zlúčeniny, ako $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Organické kyseliny, najmä tie, ktoré obsahujú karboxylové skupiny (napr. kyselina šťaveľová, citrónová a vínna) môžu vytvárať koordinačné zlúčeniny s kationom Cr^{3+} . Takéto komplexy môžu byť rozpustné a prístupné pre rastliny, v závislosti od pH, svetla, koncentrácie organických kyselín, molekulovej hmotnosti a mikrobiálnej aktivity [209 - 212]. V rašelinových pôdach, mokradiach a pôdach s vysokým obsahom prirodzenej alebo pridanej organickej hmoty, sa môžu organické komplexy s Cr^{3+} stať nerozpustnými. Reagujú podobne ako nerozpustné humínové kyseliny a organické látky s veľkými molekulami [213]. Tvorba organických komplexov môže zvýšiť rozpustnosť a biologickú dostupnosť Cr^{3+} . Ide hlavne o reziduá v koreňových baloch rastlín po redukcii Cr^{6+} [214] alebo napr.: pikolinát chromitý [215] atď.

Vzhľadom k tomu, že Cr^{3+} je mierne mobilný len vo veľmi kyslom prostredí a pri pH 5,5 je prakticky nerozpustný, sú jeho zlúčeniny považované za veľmi stabilné v pôde [19]. Na druhej strane Cr^{6+} (zvyčajne ako HCrO_4^- pri $\text{pH} < 6,4$ a CrO_4^{2-} pri vyššom pH) je veľmi nestabilný v pôde a je ľahko mobilizovateľný ako v kyslých tak aj v alkalických pôdach [216, 217]. Kým sodné a draselné soli chrómu sú voľne rozpustné v celom rozsahu pH, chróman vápenatý (CaCrO_4) je len mierne rozpustný ($0,14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a chrómany olova a bária (PbCrO_4 a BaCrO_4) sú veľmi málo rozpustné (10^{-3} až $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pri takmer neutrálnom pH. V silne alkalických podmienkach sa stávajú viac rozpustnými [216]. Vo veľmi kyslom prostredí (odpady z chrómovacích

roztokov) sa môžu vytvoriť nerozpustné Fe^{3+} - Cr^{6+} soli (napr.: $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ [218]) Za určitých podmienok môže v pôde prísť k oxidácii Cr^{3+} na Cr^{6+} . Deje sa tak prostredníctvom reakcií oxidov a hydroxidov mangánu [219 - 223] alebo za prítomnosti peroxidu vodíka [224 - 227].

Chróom a rastlina

Väčšina zlúčenín chrómu môže byť absorbovaná buď koreňovým systémom alebo povrchom listov. Faktory, ktoré najviac ovplyvňujú dostupnosť pre rastliny, sú pH pôdy, interakcie s ďalšími minerálmi alebo organickými chelátmi a koncentrácia kyslíka a oxidu uhličitého [157]. Z miesta absorpcie je translokované iba malé množstvo chrómu. Pokiaľ sa však chróm nachádza vo forme chelátovej zlúčeniny, je transportovaný do celej rastliny [228]. Pre rastliny je toxický hlavne šesťmocný chróm, trojmocný chróm sa prejavuje toxicky až pri výrazne vyšších koncentráciách [228 - 230].

Intoxikácia šesťmocným chrómom sa prejavuje napr.: chlorózou (podobnou nedostatku železa) [229], zníženou schopnosťou prijímať vápnik, draslík, fosfor, železo a mangán [231], v kombinácii so zvýšeným pH dochádza k zníženiu klíčivosti [232]. Pri koncentrácii $0,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cr^{6+} prichádza k redukcii sušiny v listoch [233]. Kation Cr^{6+} negatívne ovplyvňuje metabolizmus sacharidov a s nárastom jeho koncentrácie klesá koncentrácia chlorofylu v listoch [234].

1.6.6 Nikel - Ni

Kontaminácia životného prostredia

Je to prvok, ktorý sa môže akumulovať v pôde na toxickú úroveň antropogénnymi aktivitami [235]. Bežný obsah niklu v pôde býva v rozsahu 5 - 500 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [236]. Prírodnými zdrojmi Ni v pôdach sú vulkanická aktivita, častice solí (napr. morských) prenášané vetrom, lesné požiare či meteorický prach. Technogénnymi zdrojmi Ni sú spaľovanie uhlia, pohonných hmôt

a ľahkých olejov, baníctvo a hutníctvo Ni, úletový popolček zo spaľovania uhlia a odpadové kaly [69]. Čistý nikel sa používa najmä v potravinárskom priemysle ako katalyzátor pri stužovaní tukov, okrem toho v akumulátoroch a pri galvanickom pokovovaní [237].

Mobilita a rozpustnosť

Teoretická analýza termodynamických modelov stability rôznych minerálov a roztokov niklu naznačuje, že najčastejšie sa vyskytujúca nerozpustná forma niklu v pôde je nikel *ferit* [238]. Experimenty sledujúce absorpciu niklu v rôznych pôdnych suspenziách tento teoretický predpoklad potvrdili [239]. Tvorba nikelnatých solí, hlinitanu, fosforečnanov alebo kremičitanov, nebola významná. V pôdnych roztokoch alkalických pôd sú hlavne Ni^{2+} a $\text{Ni}(\text{OH})^+$. V kyslých pôdach sa dá predpokladať dominancia Ni^{2+} , NiSO_4 a NiHPO_4 [238]. Nikel z pôdy vystavenej odpadovej vode a kalom je dostupnejší rastlinám ako nikel z anorganicky znečistených pôd [240]. Veľké percento niklu v čistiarenských kaloch existuje vo forme, ktorá je ľahko uvoľniteľná z pevnej matrice [241]. Hoci dostupnosť niklu pre rastliny v pôdach zasiahnutým kalom narastá v závislosti od niklu v pôdnom roztoku, významný je len nikel v DTPA extrahovateľnej forme [242].

Nikel a rastlina

Rastliny získavajú nikel z pôdy predovšetkým prostredníctvom koreňov. Koncentrácia niklu vo väčšine prirodzenej vegetácie je v rozmedzí od 0,05 do 5 mg.kg^{-1} sušiny [243]. Množstvo niklu prijaté z pôdy závisí od rôznych geochemických a fyzikálnych parametrov, napr.: druh pôdy, pôdne pH, vlhkosť, obsah organickej hmoty v pôde a koncentrácia extrahovateľného niklu [244, 245]. Nikel je prítomný vo všetkých rastlinných tkanivách. Vystupuje ako súčasť metaloenzymu napr.: vo fazuli *Canavalia ensiformis* [246]. Koncentrácia niklu prevyšujúca 50 mg.kg^{-1} (na sušinu) je obvykle toxická pre rastliny [243].

V niektorých nikel-tolerantných druhoch rastúcich na serpentínových pôdach sa môže akumulovať o niekoľko rádov vyššej koncentrácie [247, 245, 248]. Dlhodobé pôsobenie nižších koncentrácií niklu sa prejavuje nižším vzrastom rastlín. Toxické účinky niklu na rastliny sa prejavujú napr.: chlorózou a nekrózou listov, zakrpatením koreňov, deformáciami rôznych rastlinných orgánov a vädnutím [245, 249].

1.6.7 Kobalt – Co

Kontaminácia životného prostredia

V zemskej kôre sa kobalt nachádza v priemernej koncentrácii 20 – 25 mg.kg⁻¹ [250 - 253]. Priemerná koncentrácia kobaltu v pôde je 7 mg.kg⁻¹ [254] s rozptylom 1 až 40 mg.kg⁻¹ [255].

Antropogénne zdroje kobaltu zahŕňajú spaľovanie uhlia, produkciu špeciálnych ocelí, hnojív a ťažbu a spracovanie olova, železa a striebra [237].

V okolí rudných ložísk, fosfátových hornín a tovární na spracovanie rúd bola zaznamenaná v pôde koncentrácia do 800 mg.kg⁻¹ [256]. Podobné výsledky boli namerané v okolí letísk a cestných komunikácií. [250, 257]. V okolí aktívnych sopiek na Sicílii bol v pôde nameraný kobalt v rozsahu 5,1 to 59,0 mg.kg⁻¹ [258].

Problémy vyplývajúce so znečistenia životného prostredia kobaltom sú všeobecne menej významné ako ďalšie spojené s niektorými inými ťažkými kovmi [259].

Mobilita a rozpustnosť kobaltu

Pôdna mobilita kobaltu je nepriamo úmerná adsorpcii pôdnymi zložkami. Adsorpcia kobaltu do pôdy je rýchla, približne 1 - 2 hodiny. Minerálne oxidy (napr.: oxidy železa, mangánu,...), organické látky a kryštalické materiály (napr.: hlinítokremičitany) môžu zadržiavať kobalt. Kobalt je ľahko sorbovateľný organickými látkami a vytvára organické cheláty[260].

Rad štúdií dokazuje, že v priebehu času prichádza k poklesu uvoľniteľnosti alebo potenciálnej dostupnosti Co z pôd a pôdných minerálov [261 - 264].

Pôdne oxidy adsorbujú väčšie množstvo kobaltu, než iné materiály. Ílové minerály adsorbujú relatívne menšie množstvo kobaltu [265]. Desorpcia kobaltu z pôdných oxidov je nízka, hoci humínové kyseliny desorbujú značné množstvo.

Adsorpcia kobaltu železom alebo mangánom stúpa s pH [266]. Ako sa zvyšuje pH, môžu sa tvoriť nerozpustné hydroxidy a uhličitany, ktoré znižujú mobilitu kobaltu. Adsorpcia na mobilné koloidy zvyšuje mobilitu kobaltu. Za bežných podmienok je kobalt v pôde mobilnejší ako iné kovy, (napr.: Pb, Cr, Zn a Ni) ale je menej mobilný ako kadmium [267 - 270].

Kobalt a rastlina

Toxicita kobaltu sa prejavuje v závislosti od rastliny a koncentrácie Co. Bolo zaznamenané sa zníženie hmotnosti sušiny listov kríkovej fazule (*Phaseolus vulgaris*) [271], zníženie hmotnosti koreňa chryzantémy (*Chrysanthemum morifolium*) [272] pestovaných v živnom roztoku, ktorý obsahoval kobalt o koncentrácii $0,06 \text{ mg.dm}^{-3}$ po dobu 21 dní. Pri koncentrácii 295 mg.dm^{-1} nastala inhibícia rastu sadeníc mung fazule (*Vigna radiata*) spojená s chlorózou na mladších listoch [273]. Vysoká odolnosť voči kobaltu sa preukázala pri bôbe (*Vicia faba*), kde sa toxické účinky, v podobe pomalého rastu koreňových výhonov, dostavili až pri koncentrácii 8000 až $10\,000 \text{ mg.dm}^{-3}$ [274].

Bola preukázaná schopnosť rastlín adaptovať sa na zvýšenú koncentráciu kobaltu v pôde. [275 – 278]. Niektoré rastliny sú schopné vylúčiť prijatý kobalt (napr.: *Silene cobalticola* [278]), iné druhy sa stávajú, vďaka svojej vysokej tolerancii voči kobaltu, jeho hyperakumulátormi [279 – 281].

Ak je kobalt dávkovaný postupne v nadmerných dávkach, tak sa dostavia toxické účinky. Po opakovanej dávke roztoku kobaltu sa ukázala medzižilková

chloróza na mladých listoch a významné potlačenie rastu tabaku [282 – 284]. Podobný toxický účinok má kobalt na paradajky [284]. Chloróza je považovaná za nepriamy účinok spôsobený: zmenami v koncentrácii základných minerálnych látok, poklesom fotosyntézy v dôsledku uzavretia prieduchov, zmenšenými medzibunkovými priestormi a zmenami vo vnútri chloroplastov [282, 285]. Na molekulárnej úrovni sa zistilo, že kobalt v nadmerných koncentráciách spôsobuje inhibíciu aktivity katalázy a zníženie obsahu chlorofylu spojené s chlorózou [282, 283].

1.6.8 Ortuť - Hg

Kontaminácia životného prostredia

Koncentrácie ortuti v celosvetovom meradle v povrchových pôdach sú v rozmedzí od 0,003 - 4,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ [286]. Lokálne však môže byť koncentrácia ortuti niekoľkonásobne vyššia (napr. až 557 mg.kg^{-1} v blízkosti elektrolytických zariadení na výrobu hydroxidov v Ganjame v Indii [287]).

V súčasnosti môžeme zdroje kontaminácie životného prostredia ortuťou rozdeliť na tzv. prírodné zdroje ktoré nie sú priamo závislé na činnosti človeka a antropogénne zdroje, ktoré sú priamo alebo nepriamo výsledkom ľudskej činnosti [288]. Antropogénne zdroje sú ťažba, úprava a spracovanie rúd, poľnohospodárstvo (pesticídy, krmivá, hnojivá), elektrochémia (elektrody, kaly z elektrolýzy soľanky), katalytické procesy, batérie, medicína (teplomery, zubné amalgámy), spaľovanie fosílnych palív a odpadu [289]. Prírodnými zdrojmi sú veterná erózia, vyparovanie ortuti z oceánov (morský aerosól), zvetrávanie hornín, sopečná činnosť, prírodné vody, lesné požiare a vegetácia [290].

Minimálne 30 000 ton ortuti za rok sa dostáva do životného prostredia vyparovaním ortuti z povrchu zeme a oceánov (pary kovovej ortuti, prchavé organické zlúčeniny ortuti) [4].

Mobilita a rozpustnosť

Bolo dokázané, že ortuť je viazaná v pôdach a riečnych sedimentoch v stabilných chemických zlúčeninách [291].

Chemický stav Hg v pôde je závislý od vlastností pôdy, ako sú chemické vlastnosti vodnej fázy, pH, redoxný potenciál a prítomnosť organických a anorganických látok [292]. Ortuť má všeobecne vysokú afinitu k organickej hmote v pôdnej matrici [293]. Ortuť môže tvoriť stabilný komplex so sulfidmi v pôde [294]. Ortuť býva adsorbovaná napr.: ílové minerály a hydratované oxidy Fe, Al, a Mn. Vzhľadom k tomu, že Hg sa silne viaže na nerozpustné pôdne zložky, zvyčajne sa jej nachádza v pôdnom roztoku len stopové množstvo [293].

Rozpustené formy ortuti v pôdnom roztoku sú voľné ióny Hg a rozpustný Hg komplex, ktoré sú ľahko dostupné pre živé organizmy.

Elementárna ortuť (Hg^0), rovnako ako neutrálne organické formy Hg (napr.: $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) má významný tlak pár. Tieto formy sú prchavé, a preto sú len slabو adsorbované na povrchu minerálov a organických látok. Môže dôjsť k ich uvoľňovaniu zo znečistenej pôdy [292].

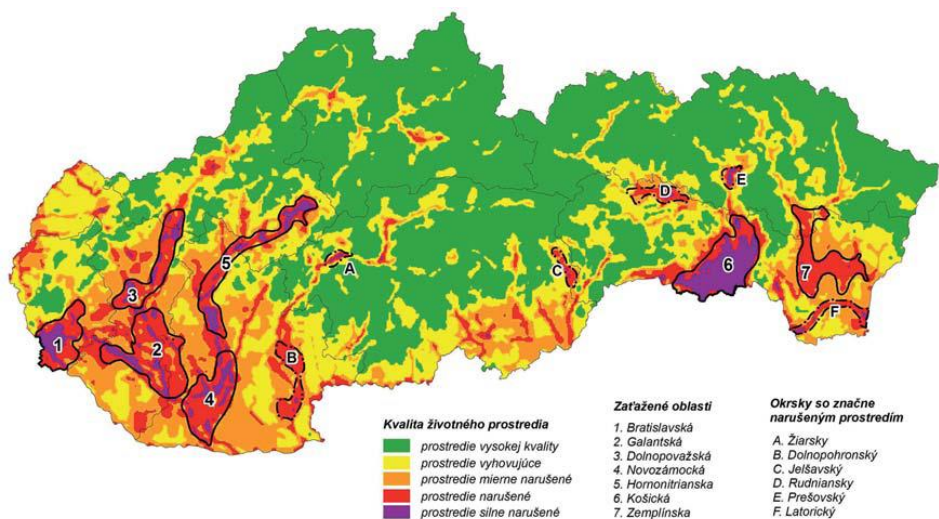
Ortuť a rastlina

Mnohé štúdie publikovali, že korene rastlín akumulujú ortuť z kontaminovaných pôd [287, 295 - 298]. Laboratórne štúdie dokázali, že korene rastlín vstrebávajú Hg z roztoku. Zároveň sa preukázalo, že v koreňoch sa hromadí oveľa väčšie množstvo Hg ako vo výhonkoch [299 – 301]. Oba typy štúdií (laboratórne aj reálne vzorky) dokazujú, že rastliny akumulujú viac ortuti, ak je Hg v organickej forme ako v anorganickej [298, 301, 302]. Ortuť prítomná v kontaminovanej pôde môže negatívne ovplyvniť všetky fyziologické a biochemické procesy v rastlinách [303]. Elementárna ortuť (Hg^0) nereaguje s väčšinou biomolekúl. V prípade prítomnosti katalyzátora (peroxidáza, kataláza...) môže Hg^0 zoxidovať na Hg^{2+} [304, 305]. Katióny Hg majú vysokú

afinitu k sulfhydrylovej skupine (-SH). Pretože takmer všetky bielkoviny obsahujú sulfhydrylové skupiny alebo disulfidové mostíky (-SS-), môže kation Hg narušiť takmer všetky fyziologické rastlinné funkcie spojené s bielkovinami [306]. Organické zlúčeniny ortuti sú pre rastliny výrazne toxickejšie ako anorganické [307, 308] a majú výrazný hydrofóbny charakter a preto ľahko prechádzajú cez membrány [309]. Ortuť sa môže naviazať na RNA, polyribosómy a DNA [300, 310, 311]. Ortuť bráni vo fotosyntéze, dýchaní a znižuje príjem minerálov [301 – 303, 312, 313].

2 MATERIÁL A METÓDY

V rámci environmentálnej regionalizácie SR sa podľa stanovených kritérií a vybraných súborov environmentálnych charakteristík vyčlenili regióny s určitou kvalitou stavu alebo tendenciou zmien životného prostredia. Tieto regióny sú charakterizované kvalitou zložiek životného prostredia, stavom environmentálnych rizikových faktorov a opatreniami zameranými na ochranu životného prostredia. Jedným z finálnych výstupov je mapa hodnotiaca územie SR v 5 stupňoch kvality životného prostredia, na základe ktorej sú identifikované environmentálne najviac zaťažené oblasti. Územia v 5. stupni s najviac narušeným životným prostredím predstavujú zdroje jednotlivých zaťažených oblastí. K týmto zdrojom boli pričlenené aj územia najmä v 4. stupni kvality životného prostredia s prihliadnutím na geomorfologické, hydrologické a iné relevantné kritériá (obrázok 2.1) [314]. Sú to: Bratislavská, Galantská, Dolnopovažská, Novozámocká, Hornonitrianska, Košická a Zemplínska zaťažená oblasť.



Obrázok 2.1: Kvalita životného prostredia a zaťažené oblasti SR [314]

Okrem monitoringu rizikových prvkov uvedených v legislatívnych hygienických predpisoch bude potrebné v budúcnosti venovať pozornosť aj ďalším potenciálne toxickým, resp. rizikovým prvkom, ktorých sledovanie doteraz nie je legislatívne podložené a na základe výsledkov tohto výskumu navrhnúť príslušné legislatívne predpisy. Pretože pôda predstavuje štartovacie miesto vstupu týchto prvkov do potravinového reťazca, je potrebné následne sledovať transfer potenciálne toxických prvkov do poľnohospodárskej produkcie [315]. Hygienický stav pôd a nezávadnosť poľnohospodárskej produkcie sú nevyhnutne spojené so zdravotným stavom obyvateľstva.

2.1 CHARAKTERISTIKA SKÚMANEJ OBLASTI

Pre odber vzoriek na výskum boli vybraté Hornonitrianska a Novozámocká zaťažená oblasť. Hydrograficky patrí dotknuté územie do povodia rieky Nitra. Typ režimu odtoku v predmetnej oblasti je dažďovo – snehový. Najvýznamnejším tokom v záujmových územiach je rieka Nitra, ktorá cez predmetné územie preteká v smere S – J. Tento smer je viac menej generálnym smerom rieky Nitra až po Nové Zámky kde sa stáča do smeru V – Z a potom opäť tečie v smere S – J. Rieka Nitra pramení na svahoch Malej Fatry vo výške 800 m n. m. z mezozoických vápencov. Priemerný ročný prietok vody v rieke nad haťou v Dolných Krškanoch je $17,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, v ústí do Váhu $24,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a špecifický odtok z územia je $6,12 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^2$. Hladina rieky nad haťou sa udržiava na kóte 136 m n. m. Do *Starej Nitry* sa púšťa iba sanitárny prietok na udržanie biologického života o hodnote $0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Hlavnú časť prietokov odvádza vlastná Nitra. Pod Novými Zámkami sa do rieky Nitry vlieva jej najväčší ľavostranný prítok Žitava [316].

Celkovo na rieke Nitre prevládajú veľké vody v jarných mesiacoch pri topení snehov. Desaťročná voda je $285 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a storočná $385 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Najvodnatejší mesiac v roku je všeobecne marec a najsuchší september. V jarných mesiacoch odtečie cca 40 % ročného odtoku [317].

2.1.1 Hornonitrianska zat'ážená oblasť

Tok Nitra je z dôvodu antropogénnej činnosti hodnotený ako silne až veľmi silne znečistený. V hornom úseku povodia Nitry medzi najvýznamnejšie zdroje priemyselných odpadových vôd patria Hornonitrianske bane Prievidza a.s. v Handlovej na prítoku Handlovka, Ciglanka v Prievidzi a Novákoch na Krivom potoku, kde sa ťaží a spracováva hnedé uhlie a lignit. Ďalej sú to Novácke chemické závody, a.s. Nováky (v súčasnosti v konkurze), kde sa vyrábajú plasty a produkty ťažkej chémie, elektráreň v Zemianskych Kostoľanoch, Vulkán, a.s. Partizánske, závod na spracovanie koží a výrobu kožiarskych výrobkov ZDA Holding Slovakia Bošany (bývalé koželužne v Bošanoch), KORD Slovakia, a.s. Bánovce nad Bebravou zaoberajúca sa prenájmom nehnuteľností s priemyselným využitím, Vojenský opravárenský podnik. Medzi veľké zdroje znečistenia z hľadiska komunálnych odpadových vôd sa zaraďuje ČOV Prievidza, ČOV Handlová [318].

Územie Ponitrianskej zat'áženej oblasti je ovplyvnené najmä ťažbou hnedého uhlia a lignitu. Jej dôsledky sa prejavujú výrazne negatívne, najmä v scenérii krajiny. Vznikol tu celý rad konkávných a konvexných antropogénnych foriem georeliéfu (haldy, odkaliská, navážky, pingy, zavalý ap.) [319].

Charakteristika hlavných odkalísk v oblasti: Rozloha ENO a Nováckych chemických závodov je 2,43 km². Plocha odkaliska vo vnútri priemyselného komplexu je 3,8 ha. Nerekultivovanú plochu skládok popolčeka a odkalísk mimo priemyselného komplexu predstavuje skládka popolčeka v Bystričanoch, rozloha takmer 20 ha a Chalmovej 37 ha, kde rekultivovaná plocha predstavuje 10,8 ha. V Novákoch a Zemianskych Kostoľanoch je celková plocha nerekultivovaných odkalísk 45 ha, rekultivovaných 68 ha [320].

2.1.2 Novozámocká zat'ážená oblasť

Povrchové vody rieky Nitry v dolnom úseku sú znečisťované odpadovými vodami zo sídelných aglomerácií. Kvalita vody v oblasti je v rozmedzí IV. - V. triedy.

V strednej a dolnej oblasti povodia patria medzi najvýznamnejších znečisťovateľov: Pivovary Topvar, a.s. Topoľčany; Elektrokarbon a.s. Topoľčany zameraný na výrobky z uhlíkových materiálov, Ceram Čab a.s. Nové Sady kde sa vyrába elektrotechnická keramika a atómová elektrárňa Mochovce, Slovenské elektrárne a.s. [319].

Medzi veľké zdroje znečistenia z hľadiska komunálnych odpadových vôd patria ČOV v Topoľčanoch, Nitre, a Nových Zámkoch [319].

Významnými sú tiež difúzne zdroje znečistenia vzhľadom na poľnohospodársku činnosť v povodí. Najvýznamnejšími producentmi priemyselných odpadov vrátane kategórie nebezpečných odpadov v tejto oblasti boli v minulosti Kameňolom a vápenka, GLASSNER Žirany, IDEA NOVA Nitra, FERRENIT Nitra a SPP - závod Ivanka pri Nitre [321].

2.1.3 Charakteristika hlavných zdrojov dlhodobej environmentálnej zát'aže skúmanej oblasti

SE a.s. ENO, o.z. Zemianske Kostol'any začali svoju prevádzku v roku 1953. V roku 1965 sa po intenzívnych dažďoch pretrhla 40 metrov vysoká hrádza pôvodného odkaliska (obrázok 2.2) a zanechala preukázateľné zmeny v pôdach a vodách v regióne Hornej Nitry. Odhadovaná rozloha kontaminovanej, prevažne poľnohospodárskej pôdy, predstavovala približne 19 000 ha a rieka Nitra sa aj v dôsledku tejto havárie radila medzi najviac znečistené rieky v strednej Európe [322].



Obrázok 2.2: Horná Nitra zaliata popolom v roku 1965 [323].

V súčasnosti sa tematike elektrárenských popolčiek venuje pozornosť z viacerých dôvodov. Na jednej strane je to tematika potenciálu nakladania s popolčkami ako surovinami a stavebnými či technologickými materiálmi a na druhej strane ich negatívny vplyv na životné prostredie. Mnohé deponované elektrárenské popolčky predstavujú potenciálne environmentálne záťaž, najmä z hľadiska zvýšenej koncentrácie rôznych nebezpečných chemických látok (As, Cd, Ni, Pb, Sb, Sn, U, V, Zn [323]) a pevných fáz, ktorých mobilizácia a vyluhovateľnosť predstavujú riziko znečistenia prostredia. Hoci sa stopové prvky v popolčkoch často nachádzajú v relatívne nízkych koncentráciách, sú predmetom záujmu práve pre ich kumulatívny účinok, dlhodobé zotrvanie v prostredí a potenciálnu toxicitu pre ľudí, rastliny a živočíchy [324, 325].

2.2 ODBER A ÚPRAVA VZORIEK

Odbery brehových sedimentov sa realizovali z vopred určených miest (obrázok 2.3; tabuľka 2.1). Jednotlivé odberné miesta boli vybraté tak, aby čo najlepšie pokryli celý tok rieky Nitry. Hlavným kritériom pre výber odberných miest bola vzdialenosť medzi jednotlivými miestami, ale bol braný ohľad aj na lokálne podmienky.



Obrázok 2.3: Miesta odberov vzoriek brehových sedimentov rieky Nitra

Vzorky brehových sedimentov rieky Nitra boli odoberané v dvoch rokoch. Prvý odber bol realizovaný koncom roka 2010 resp. začiatkom roka 2011. Druhý odber vzoriek brehových sedimentov bol vykonaný v prvom kvartáli 2012. Vykonané boli za pomoci sondovacej tyče z hĺbky 0,20 – 0,30, podľa metodiky pre „Monitoring pôd SR“ [326].

Úprava vzoriek pred analýzou spočívala v rozdrobení veľkých hrúd vo vlhkom stave a ich sušení do konštantnej hmotnosti pri laboratórnej teplote po dobu 14 dní. Následne boli vzorky homogenizované na pôdnom mlyne VEB Thurm ZG 1 na jemnozeme I. (priemer ôk sita 2 mm). Takto upravené brehové sedimenty boli uskladnené do vykonania analýz. Jednotlivé analýzy vyžadovali vzorky brehových sedimentov z rôznou zrnitosťou. Jemnozeme II. (oká

s priemerom 0,125 mm) vyžadovali analýzy na stanovenie obsahu ťažkých kovov v extrakte lúčavkou kráľovskou a na stanovenie obsahu organického uhlíka (humusu) v sedimentoch. Na ostatné analýzy sme použili jemnozom I.

Tabuľka 2.1: Zoznam odberných miest

Poradové číslo	Odberné miesto	Poradové číslo	Odberné miesto
1.	Opatovce nad Nitrou	15.	Výčapy - Opatovce most
2.	Nováky	16.	Čakajovce most
3.	Chalmová	17.	Lužianky most
4.	M. Kršteňany	18.	NR - Bratislavská cesta
5.	Partizánske	19.	D. Krškany most
6.	Partizánske - sútok	20.	Čechynce
7.	Chynorany	21.	Veľký Cetín
8.	Bošany - most	22.	Vinodol
9.	Topoľčany	23.	Černík
10.	Pod Topoľčanmi nad sútokom	24.	Úľany na Žitavou
11.	Pod mostom pod sútokom	25.	Nitriansky Hrádok
12.	Kovarce most	26.	NZ - termálne kúpalisko
13.	Preseľany	27.	NZ - Komočský koniec
14.	Koniarovce most	28.	Komoča - ústie do Váhu

2.3 ANALÝZA VZORIEK

Pri analýzach vzoriek brehových sedimentov sa postupovalo podľa „Závazných metodík rozborov pôd“ [327].

V každej odobratej vzorke brehových sedimentov rieky Nitra boli stanovené nasledovné chemické a fyzikálno-chemické charakteristiky, ako aj obsahy prístupných živín.

- pôdna reakcia – výmenná pH (KCl) a aktívna pH (H₂O)

-
- pseudototálny obsah sledovaných ťažkých kovov (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) vo výluhu lúčavkou kráľovskou
 - obsah mobilných foriem sledovaných ťažkých kovov (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) vo výluhu NH_4NO_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
 - obsah celkovej ortuti metódou CV-AAS
 - obsah organického uhlíka (humusu) v brehových sedimentoch
 - frakcionácia sledovaných ťažkých kovov pomocou selektívnej sekvenčnej extrakcie (SSE)

2.3.1 Stanovenie aktívnej pôdnej reakcie

Na zistenie aktívnej pôdnej reakcie ($\text{pH}/\text{H}_2\text{O}$) vo vodnom výluhu sa zo vzorky odobralo 20 g pôdy, ktorá bola vysušená pri laboratórnej teplote a následne zhomogenizovaná a preosiata na jemnozemi I. Následne sa pridalo 50 cm^3 destilovanej vody. Táto suspenzia sa nechala 10 minút trepať na trepačke *HS 250 basic*, pri frekvencii 180 kmitov za minútu. Po vytrepaní a usadení suspenzie sa roztok prefiltraval cez filtračný papier *FILTRAK 390*. Po prefiltrovaní suspenzie sa vo filtráte meralo pH na pH metri *METROHM 691*, ktorý sa pred meraním nakalibroval na dva tlmivé roztoky v závislosti od predpokladanej hodnoty, s pH 4 a 7 alebo pH 7 a 9. Výsledné hodnoty sa odčítali z displeja pH metra s presnosťou na dve desatinné miesta.

2.3.2 Stanovenie výmennej pôdnej reakcie

Príprava pôdnej vzorky na zistenie výmennej pôdnej reakcie (pH/KCl) je obdobná operácia s postupom pre stanovenie $\text{pH}/\text{H}_2\text{O}$. Rozdiel je v roztoku, ktorým sa vzorka vyluhuje ($\text{KCl } c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Po zaliatí sa suspenzia nechala 24 hodín stáť pri laboratórnej teplote, pretože pri príprave roztoku dochádza k jeho výraznému ochladzovaniu. Po zaliatí bol postup rovnaký ako pri zisťovaní aktívneho pH.

2.3.3 Stanovenie C_{org} a humusu v pôde podľa Ľurina v modifikácii

Nikitina

Organický uhlík obsiahnutý v pôde je oxidovaný kyslíkom z chrómsírovej zmesi. Množstvo kyslíka spotrebovaného na oxidáciu je stanovené na základe rozdielu spotrebovanej a nespotrebovanej chrómsírovej zmesi.

Do Erlenmayerovej banky sa presypala navážka zeminy (0,1 g), ktorá bola preosiatá cez sito s priemerom ôk 0,125 mm (jemnozemia II.). Pridalo sa asi 0,1 g Ag_2SO_4 a z automatickej pipety 10 cm³ pripravenej chrómsírovej zmesi ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Obsah banky sa opatrne premiešal, pričom sa nemohla vzorka zeminy prilepiť na steny banky. Súčasne bolo potrebné robiť minimálne tri kontrolné merania (slepé pokusy) bez vzorky. Banky sa potom vložili do termostatu *WTC binder* na 20 minút pri teplote 150 °C. Po vybratí z termostatu a ochladení vzoriek by obsah mal mať hnedú až oranžovožltú farbu. Ak by bola farba zelená, tak by to nasvedčovalo na nedostatok chrómsírovej zmesi. Po ochladení sa vzorky titrovali Móhrovou soľou. Ide o roztok $(NH_4)_2SO_4$ a $FeSO_4 \times 6 H_2O$ s $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Ako indikátor sa použil difenylamín, ktorý sa pridal do erlenmayerovej banky v množstve približne 5 kvapiek.

Získaná hodnota sa dosadila do vzorca na výpočet obsahu % C_{ox} . Obsah humusu sa získal výpočtom podľa nižšie uvedeného vzorca:

$$\%C_{ox} = \frac{(a - b) \cdot 0,03 \cdot 1,17 \cdot f_{Mohr.}}{n}$$

kde: - $(a - b)$: je rozdiel medzi vzorkou a slepým pokusom,

- $f_{Mohr.}$: je faktor Móhrovej soli,

- n : je navážka vzorky pôdy

Následne sa pokračovalo vo výpočte podľa nasledovného vzorca:

$$\%Humusu = \%C_{ox} \cdot 1,724$$

kde: - % C_{ox} : je percentuálny obsah oxidovateľného uhlíka

- 1,724: je prepočtový koeficient na obsah humusu vo vzorke pôdy

2.3.4 Extrakcia pôd roztokom NH_4NO_3

Do uzatváracích plastových nádobiek o objeme 100 cm^3 sa navážilo 20 g jemnozeme I. Následne sa pridalo 50 cm^3 NH_4NO_3 ($c = 1\text{ mol.dm}^{-3}$), premiešalo a nádoba sa uzatvorila. Suspenzia sa extrahovala na trepačke 2 hodiny. Po extrakcii sa pôdna suspenzia prefiltrovala cez filtračný papier (stredná pórovitosť č.389) do suchej odmernej banky o objeme 100 cm^3 . Prvý podiel filtrátu bolo treba odstrániť. Súbežne so vzorkami sa robil aj slepý pokus. Do filtrátu sa pridalo $0,5\text{ cm}^3$ koncentrovanej kyseliny dusičnej. Vzorky sa následne zmerali atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS) na prístroji PYE UNICAM SP9.

2.3.5 Stanovenie obsahu ťažkých kovov v pôdnom výluhu lúčavkou kráľovskou

Do varných baniek sa navážil 1 g jemnozeme III. Pridali sa 2-3 cm^3 destilovanej vody. Následne sa pridala lúčavka kráľovská. Táto bola vopred pripravená zmiešaním $2,5\text{ cm}^3$ koncentrovanej HNO_3 a $7,5\text{ cm}^3$ koncentrovanej HCl . Zmes sa nechala 24 hodín stáť. Suspenzia sa extrahovala varom 2 hodiny. Po extrakcii sa pôdna suspenzia prefiltrovala cez filtračný papier (FILTRAK 390) do suchej odmernej banky o objeme 100 cm^3 . Pred filtráciou sa filter zvlhčil 10 % HNO_3 . Zvyšok filtrátu sa po odstáti doplnil destilovanou vodou po značku a obsah ťažkých kovov sa stanovil metódou AAS.

2.3.6 Stanovenie celkového obsahu ortuti

AMA 254 (Advanced Mercury Analyser) je jednoúčelový atómový absorpčný spektrofotometer na stanovenie celkového obsahu Hg. Je určený pre priame stanovenie ortuti v pevných a kvapalných vzorkách bez potreby chemickej predúpravy vzorky (mineralizácia a pod.). Využitím techniky generovania pár kovovej ortuti s následným zachytením a obohatením na zlatom

amalgamátore sa dosahuje vysoká citlivosť stanovenia a nezávislosť výsledku stanovenia od matrice vzorky.

Vzorka so známou navážkou (resp. objemom) sa umiestnila na spaľováciu niklovú lodičku a povelom s riadiaceho počítača bola zavedená do spaľovacej trubice. Riadeným ohrevom spaľovacej pece bola vzorka vysušená a následne spálená (v prípade nehorľavej vzorky - pôdy, sa Hg zo vzorky tepelne uvoľnila). Rozkladné produkty prechádzali cez katalyzátor, kde bola dokončená ich oxidácia a boli zachytené látky kyslej povahy (halogény, oxidy síry a pod.). Rozkladné produkty boli ďalej vedené cez amalgamátor, kde sa selektívne zachytávala ortuť. Pretože rozkladné produkty obvykle obsahujú vodnú paru, bola celá plynová cesta až po výstup z bloku meracích kyviet vyhrievaná na 120 °C, aby sa zabránilo kondenzácii vody. Po dokončení rozkladu vzorky a stabilizácii teploty bolo zachytené množstvo ortuti zmerané. Následne bolo automaticky nastavené zosilnenie signálového zosilňovača a vykonala sa korekcia na temný prúd detektora a automatické nulovalenie pre meranie absorbcie. Následne bola ortuť z amalgamátora uvoľnená krátkodobým ohrevom. Oblak Hg pár bol nosným plynom unášaný cez dlhšiu meráciu kyvetu (merané ako 1. pík). Následne sa všetka ortuť zhromaždila v oneskorovacej nádobke (minimum medzi píkmí) a z nej vstupovala do kratšej meracej kyvety. To isté množstvo Hg bolo teda merané dvakrát s odlišnou citlivosťou (pomer citlivosti prvej a druhej kyvety je približne 15:1), takže celkový dynamický rozsah bol 0,05 – 600 ng Hg v jednom meraní. Zároveň s ukončením vyhrievania amalgamátora bolo spustené chladiace čerpadlo, ktoré ochladilo amalgamátor dostatočne rýchlo tak, aby nasledujúce meranie mohlo byť odštartované bez zbytočného odkladu.

2.3.7 Selektívna sekvenčná extrakcia

Ťažké kovy sa vyskytujú v mnohých formách. Toxická nie je každá forma a nie je každá toxická forma aj biodostupná pre rastliny. Z toho dôvodu nie je

dostatočná informácia o celkovom obsahu ťažkých kovov v pôdnom roztoku a preto je nutná špeciálna analýza prvkov. Na špeciálnu analýzu pôdných vzoriek sa používajú rôzne postupy sekvenčnej extrakcie. Cieľom týchto postupov býva získanie čo najlepšej predstavy o väzbe sledovaného prvku v rôznych zlúčeninách a frakciách, pričom je navyše získaná informácia o stabilite jednotlivých foriem v matrici vzorky. Vhodne navrhnutý extrakčný postup môže poskytnúť pomerne presný obraz o mobilite a dostupnosti prvku. Bežný postup sekvenčnej extrakcie v sebe zahŕňa tieto kroky: upravenie vzorky, navážka vzorky, voľba extrakčného objemu, voľba metódy extrakcie (ultrazvuk, mikrovlnná extrakcia), voľba extrakčných činidiel, poradie a koncentrácie jednotlivých extrakčných činidiel a voľba extrakčných časov.

Tabuľka 2.2: Použitá metóda sekvenčnej extrakcie - chemikálie a spracovanie vzorky pri extrakcii [40].

<i>Krok</i>	<i>Frakcia</i>	<i>Špecifikácia spôsobu viazania na pôdne komponenty</i>	<i>Extrakčné činidlo</i>
I	Mobilná	Rozpustné vo vode a ľahko rozpustné kovové formy	1M NH_4NO_3
II	Výmenná	Kovy viazané na uhličitaný	1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
III	Ľahko redukovateľná	Formy viazané na Mn oxidy	0,1 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ + 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
IV	Extrahovateľná EDTA	Viazané na organickú hmotu	0,025 M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$
V	Mierne redukovateľná	Formy viazané na amorfné Fe oxidy	0,2 M $\text{NH}_4\text{-oxalát}$
VI	Veľmi redukovateľná	Okludované v kryštalických oxidoch Fe a Mn	0,1 M kyselina askorbová + 0.2 M $\text{NH}_4\text{-oxalát}$
VII	Zvyšková	Komponenty silikátového zvyšku	$\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$

2.4 ŠTATISTICKÉ SPRACOVANIE VÝSLEDKOV

Výsledky boli vyhodnotené na úrovni popisných štatistických vyhodnotení a regresných analýz. Pri celkových obsahoch ťažkých kovov v brehových sedimentoch rieky Nitra bola v prvom rade použitá popisná štatistika na úrovni mediánu, variability a odchýliek. Súhrnná vizuálna informácia o úrovni popisných parametrov bola vyjadrená formou krabicových grafov – box plot (obrázok 2.4). Tieto prehľadne charakterizujú sledovaný štatistický súbor na úrovni popisných štatistík: medián (hodnotenie úrovne faktora), kvartilové rozpätie (hodnotenie variability prostredníctvom rozdielu medzi horným a dolným kvartilom), variačné rozpätie (hodnotenie variability pomocou rozdielu medzi maximálnou a minimálnou hodnotou).

Pre grafické zobrazenie Indexu geoakumulácie bola tiež použitá forma krabicových grafov. Výsledné hodnoty mediánu boli porovnané s tabuľkovými.

Pre posúdenie Indexu znečistenia (PLI- Pollution Load Index) brehových sedimentov rieky Nitra sa použili regresné modely závislosti PLI od odberného miesta spolu s porovnaním s tabuľkovou hodnotou.

Pre posúdenie vzťahov medzi jednotlivými rizikovými kovmi bola použitá regresná a korelačná analýza (Pearson). Pearsonov korelačný koeficient (jednoduchá lineárna regresia) je najjednoduchší korelačný koeficient, ktorého úlohou je vyjadriť mieru lineárnej závislosti dvoch premenných. Interpretácia koeficientu sa vzťahuje na znamienko pred číslom. Kladná hodnota znamená, že sa hodnoty premenných menia spoločne jediným smerom (stúpajúca priamka), záporná, hodnoty sa menia opačným smerom (klesajúca priamka). Nulová hodnota koeficientu znamená, že sa premenné menia nezávisle.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V predkladanej práci je hodnotená úroveň kontaminácie brehových sedimentov rieky Nitra. Hodnotili sme riečne sedimenty v oblasti od Opatoviec nad Nitrou až po sútok rieky Nitra s Váhom v obci Komoča. Získané výsledky analýz boli porovnávané s príslušnou legislatívou, platnou v súčasnej dobe.

Výsledky rozborov pôd boli porovnávané s legislatívnou normou - zákon 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy, ktorý určuje limitné hodnoty pre tzv. pseudototálny obsah 8 rizikových kovov stanovený v pôdnom výluhu lúčavkou kráľovskou (tabuľka 3.1).

Tabuľka 3.1: Limitné hodnoty rizikových prvkov v pôde (v mg.kg^{-1} suchej hmoty, rozklad lúčavkou kráľovskou, Hg celkový obsah)

Pôdny druh	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
piesočnatá, hlinito-piesočnatá	0,4	15	50	30	0,15	40	25	100

(Zdroj: Zákon 220/2004 Z. z.)

3.1 POSÚDENIE MIERY KONTAMINÁCIE BREHOVÝCH SEDIMENTOV RIEKY NITRA RIZIKOVÝMI KOVMÍ

Pre posúdenie miery kontaminácie brehových sedimentov rieky Nitra najlepšie poslúžia:

- Index geoakumulácie (I_{Geo})
- Index znečistenia (PLI – Pollution load index)
- Pôdna reakcia pH/ H_2O , pH/KCl a obsah humusu a C_{ox} v pôde
- Porovnanie obsahu ťažkých kovov v pôdnych výluhoch lúčavkou kráľovskou s limitnými hodnotami stanovenými zákonom 220/2004 z. z.

3.1.1 Index geoakumulácie (I_{geo})

Index geoakumulácie sa bežne aplikuje na hodnotenie kontaminácie pôd [328 - 330], dnových sedimentov [331,332], riečnych sedimentov [333, 334] ale aj pobrežných sedimentov [335-337].

Stanovuje sa podľa zaužívanej metodiky [338] na základe vzťahu [339]:

$$I_{Geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n}$$

kde:

C_n – obsah prvku vo vzorke

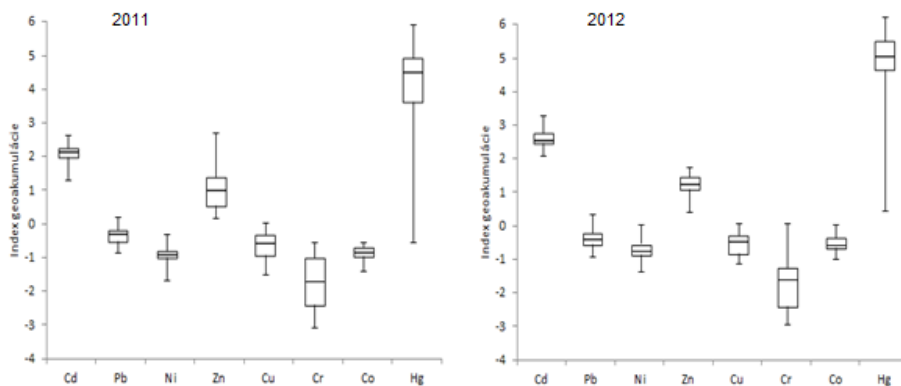
B_n – hodnota geochemického pozadia prvku

Faktor 1,5 sa používa pre možné variácie údajov pozadia v dôsledku litologických variácií.

Použité hodnoty geochemického pozadia prvkov sú vypočítané na základe Geochemickej databázy „nekontaminovaných“ slovenských pôd. Pozad'ové hodnoty obsahov prvkov v pôdach Slovenska sú (mg.kg^{-1}): Cd = 0,2; Cr = 82,2; Cu = 18; Hg = 0,06; Ni = 26; Pb = 18; Co = 12 a Zn = 60 [340].

Na základe hodnôt indexu [341] charakterizujeme 7 tried kategórií kontaminácie:

- 1.trieda:** pozad'ové obsahy $I_{geo} \leq 0$,
- 2. trieda:** nekontaminované $0 < I_{geo} < 1$,
- 3. trieda:** nekontaminované až veľmi slabo kontaminované $1 \leq I_{geo} < 2$,
- 4. trieda:** slabo kontaminované $2 \leq I_{geo} < 3$,
- 5. trieda:** stredne kontaminované $3 \leq I_{geo} < 4$,
- 6. trieda:** silno kontaminované $4 \leq I_{geo} < 5$
- 7.trieda:** veľmi silno kontaminované $I_{geo} \geq 5$.



Obrázok 3.1: Index geoakumulácie pre obsah sledovaných kovov v brehových sedimentoch pre roky 2011 a 2012.

Z vypočítaných geoakumulačných indexov I_{Geo} (obrázok 3.1) vyplýva, že z hľadiska I_{Geo} sú koncentrácie rizikových prvkov v brehových sedimentoch na úrovni pozadia s výnimkou kadmia, zinku a ortuti. V súhrne možno zaradiť brehové sedimenty medzi veľmi slabo kontaminované zinkom, slabo kontaminované kadmikom a veľmi silno kontaminované ortuťou. Aj napriek ostatným nízkym I_{Geo} pôsobí pomerne znepokojivo skutočnosť, že takmer pre všetky stanovené prvky (s výnimkou olova) mal I_{Geo} v roku 2012 vyššiu hodnotu v porovnaní s rokom 2011 (tabuľka 3.2).

Tabuľka 3.2: Medián indexu geoakumulácie v závislosti od času a stanovovaného kovu.

	Cd	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	Co	Hg
2011	2,170	-0,250	-0,859	1,054	-0,522	-1,664	-0,819	4,529
2012	2,544	-0,411	-0,762	1,238	-0,462	-1,596	-0,561	5,025

3.1.2 Index znečistenia (PLI- Pollution Load Index)

Index znečistenia (PLI) [342] sa získa výpočtom z koncentračného faktora (CF) každého kovu, vzhľadom na prirodzenú hodnotu pozadia [343]:

$$CF = \frac{C_{\text{kov}}}{C_{\text{hodnota pozadia}}}$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n}$$

kde,

CF = faktor kontaminácie, n = počet kovov

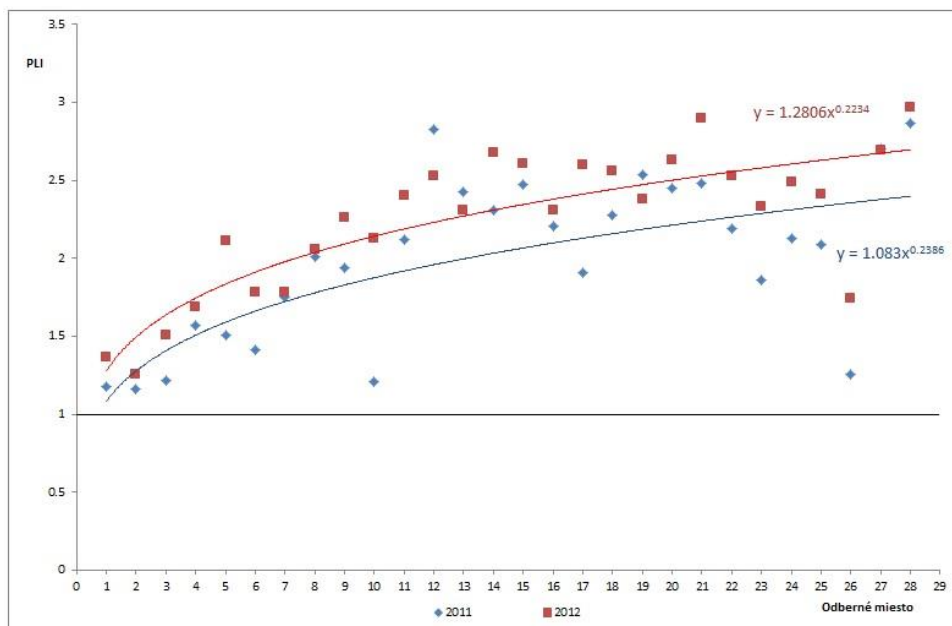
C_{kov} = koncentrácia kovu v sedimente

$C_{\text{hodnota pozadia}}$ = prirodzená koncentrácia kovu.

Ak je hodnota $PLI > 1$ je vzorka znečistená, hodnota < 1 znamená, že vzorka nie je znečistená [344].

Prirodzené koncentrácie stanovovaných prvkov sú rovnako ako v prípade I_{Geo} (mg.kg^{-1}): Cd = 0,2; Cr = 82,2; Cu = 18; Hg = 0,06; Ni = 26; Pb = 18; Co = 12 a Zn = 60. [340]

Na obrázku 3.2 je badateľný mierny nárast znečistenia od prvého odberného miesta až po posledné. Rast nemá lineárny charakter. Vzhľadom k relatívne nízkym koncentráciám ostatných stanovených kovov má na PLI najväčší negatívny vplyv koncentrácia ortuti. Tá spôsobuje, že brehové sedimenty pozdĺž celého toku sú silne znečistené. Zároveň, podobne ako v prípade I_{Geo} , možno vidieť, že v roku 2012 mal PLI vyššiu hodnotu v porovnaní s rokom 2011.

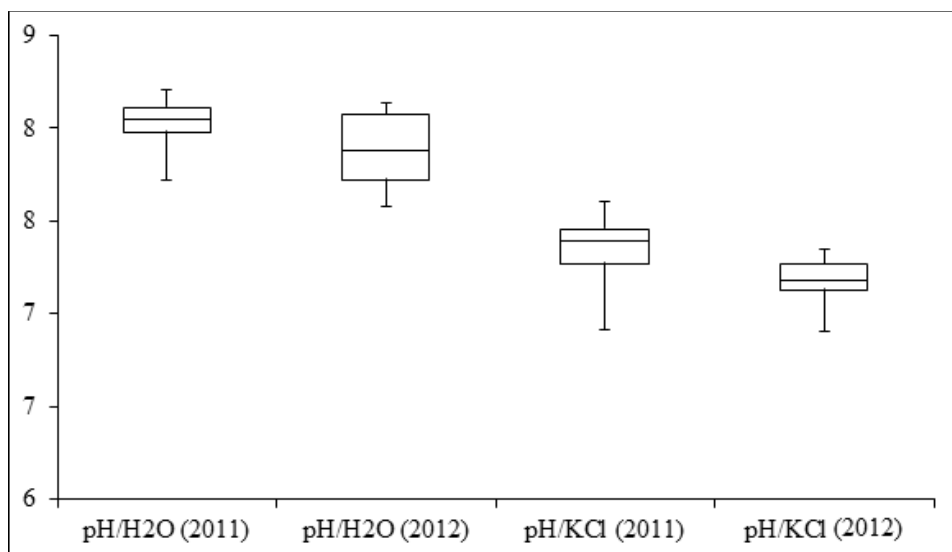


Obrázok 3.2: *PLI v odberných miestach brehových sedimentov pre roky 2011 a 2012 s vyznačenou kritickou hranicou v hodnote 1 a trendovými funkciami.*

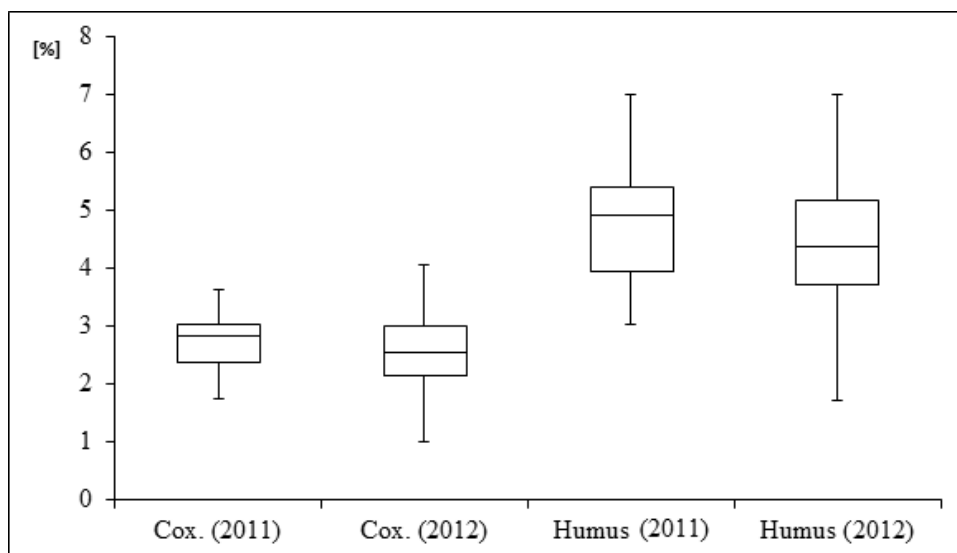
3.1.3 Pôdna reakcia pH/H₂O a pH/KCl, a C_{ox} (*humus*) v pôde

Pôdna reakcia je limitujúci faktor správania sa ťažkých kovov v pôdnom prostredí a ich prechodu systémom pôda – rastlina – potravinárska surovina [345, 346].

Jedným z najdôležitejších pôdných parametrov je obsah pôdneho organického uhlíka, ktorý v podstatnej miere ovplyvňuje chemické, biologické a fyzikálne vlastnosti pôd a je jedným z najdôležitejších faktorov pôdnej úrodnosti (347). Organická hmota pôdy (humus) je tou časťou pôdy, ktorá ju odlišuje od materskej horniny a ktorá pôde zabezpečuje úrodnosť. Jednotlivé zložky sa podieľajú na tvorbe sorpčného komplexu štruktúrnych agregátov, objemovej a mernej hmotnosti, zásob energie a biogénnych prvkov (348). Humus prispieva k štruktúre pôdy, je zdrojom živín pre rastliny a pôdne organizmy. Súčasne neutralizuje vplyv toxicky pôsobiacich látok v pôde.



Obrázok 3.3: Stanovené hodnoty pôdnej reakcie vo vzorkách brehových sedimentov.



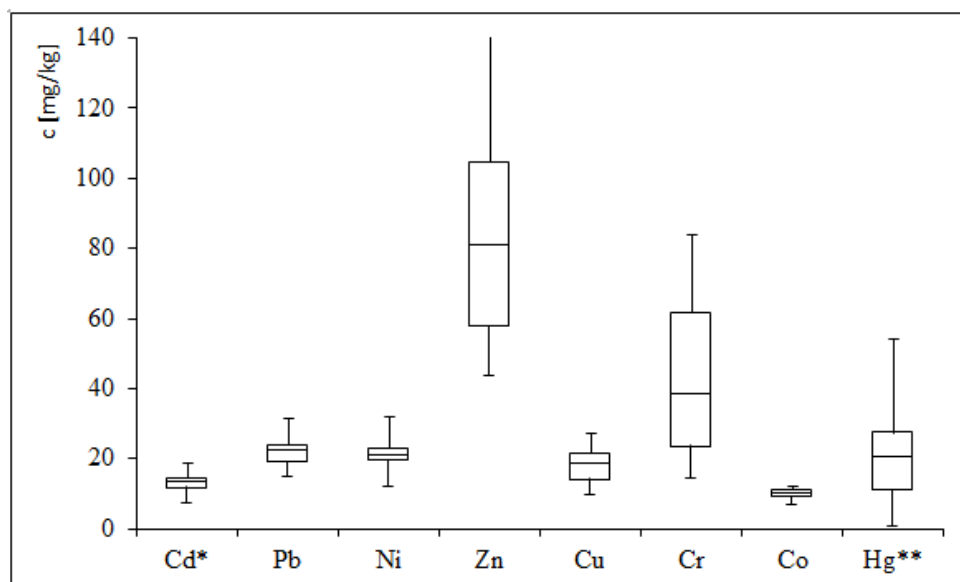
Obrázok 3.4: Obsahy C_{ox} a humusu (%) v pôdnom extrakte vo vzorkách brehových sedimentov.

Na obrázkoch 3.3 a 3.4 sú uvedené hodnoty aktívnej, výmennej pôdnej reakcie a obsah humusu a c_{ox} v pôdnom extrakte z brehových sedimentov odobraných z určených odberných miest. Stanovené pH/KCl sa v roku 2011

pohybovalo v rozmedzí 6,91 - 7,84, čo znamená, že skúmané aluviálne sedimenty rieky mali neutrálnu až zásaditú pôdnu reakciu. V sedimentoch bolo množstvo humusu, v dôsledku vysokého obsahu oxidovateľného uhlíka (1,76% - 3,62%), dobré až veľmi dobré (3,03% - 6,24%). V ďalšom odbernom roku (2012) z pohľadu pH/KCl a pH/H₂O došlo k miernemu poklesu, ale stále sa obe hodnoty nachádzali v neutrálnej až zásaditej oblasti. Množstvo humusu malo rovnako, ako obsah oxidovateľného uhlíka výrazne vyššiu variabilitu.

3.1.4 Obsah ťažkých kovov v pôdnom výluhu lúčavkou kráľovskou

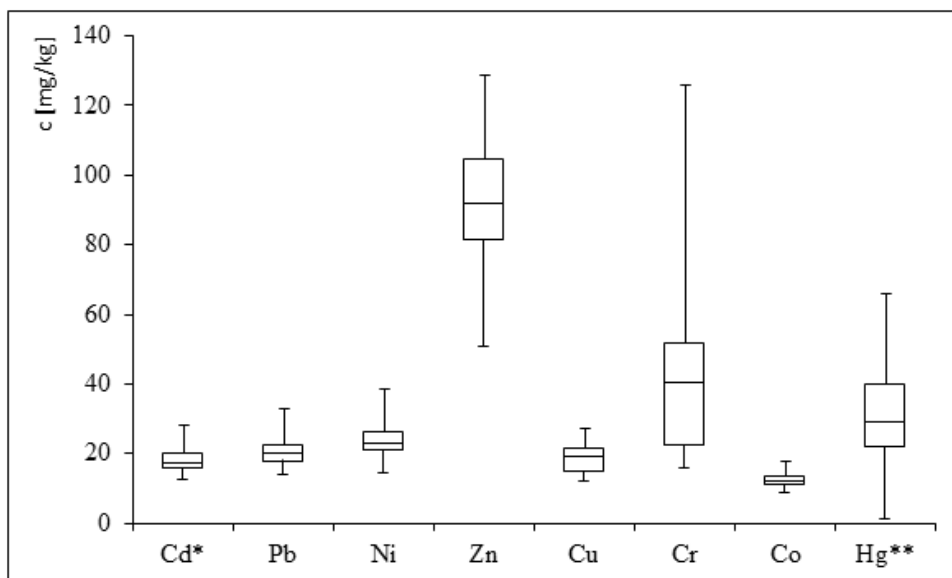
Obsah rizikového kovu stanovený v pôdnom extrakte lúčavkou kráľovskou sa často označuje ako pseudototálny. Zahŕňa všetky formy daného kovu nachádzajúce sa v pôde, s výnimkou kovu viazaného na kremičitany. Lúčavka kráľovská nie je schopná uvoľniť do pôdneho výluhu kremičitanové formy.



Obrázok 3.5: Obsah rizikových kovov vo výluhu lúčavkou kráľovskou (mg.kg⁻¹).

*Hodnoty obsahu kadmia zväčšené 10-násobne,

**Hodnoty obsahu ortuti zväčšené 100-násobne. Rok 2011.



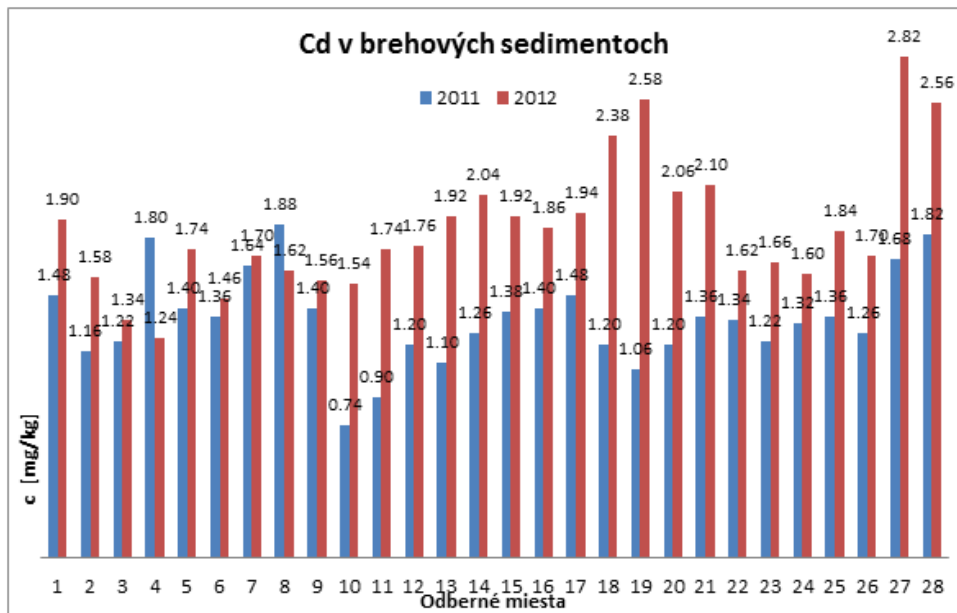
Obrázok 3.6: Obsah rizikových kovov vo výluhu lúčavkou kráľovskou (mg.kg^{-1}).
 *Hodnoty obsahu kadmia zväčšené 10-násobne,
 **Hodnoty obsahu ortuti zväčšené 100-násobne. Rok 2012.

3.2 OBSAH Cd V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA

Takmer na všetkých odberných miestach bola koncentrácia kadmia vyššia ako zákonom (220/2004 z. z.) určená limitná hodnota ($0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) pre stanovený pôdny druh (hlinito – piesočnatá pôda). Najnižšia koncentrácia Cd ($0,74 \text{ mg.kg}^{-1}$) v roku 2011 bola v odbernom bode “Pod Topolčanmi, nad sútokom s Chotinou“, najvyššia koncentrácia Cd ($1,88 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola v mieste “Bošany“. Medián nameraných koncentrácií je $1,35 \text{ mg.kg}^{-1}$ čo predstavuje viac ako trojnásobné prekročenie limitnej hodnoty. Aj v roku 2012 bol obsah kadmia vo všetkých odberných miestach nad limitnou hodnotou. Najvyššia koncentrácia Cd bola $2,82 \text{ mg.kg}^{-1}$ v lokalite “Nové Zámky – Komočský koniec“, čo predstavuje prekročenie limitnej hodnoty o 605%. Najnižšia koncentrácia ($1,24 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola v mieste “Malé Kršteňany“. Medián nameraných koncentrácií

kadmia vo všetkých odberových miestach v roku 2012 je $1,75 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo predstavuje viac ako štvornásobné prekročenie limitnej hodnoty (tabuľka 3.3).

V porovnaní s predchádzajúcim rokom prišlo v roku 2012 k nárastu kontaminácie brehových sedimentov kadmiom o 29,6 % (počítané porovnaním mediánov). V prípade porovnania priemerných hodnôt celého toku je nárast znečistenia ešte vyšší (37,6%).



Obrázok 3.7: Koncentrácia kadmia stanovená v brehových sedimentoch v rokoch 2011 a 2012.

Tabuľka 3.3: Vybrané charakteristiky popisnej štatistiky obsahu kadmia

Obsah Cd	(mg.kg ⁻¹)	
	2011	2012
Priemer	1,34	1,85
Min	0,74	1,24
Max	1,88	2,82
Medián	1,35	1,75

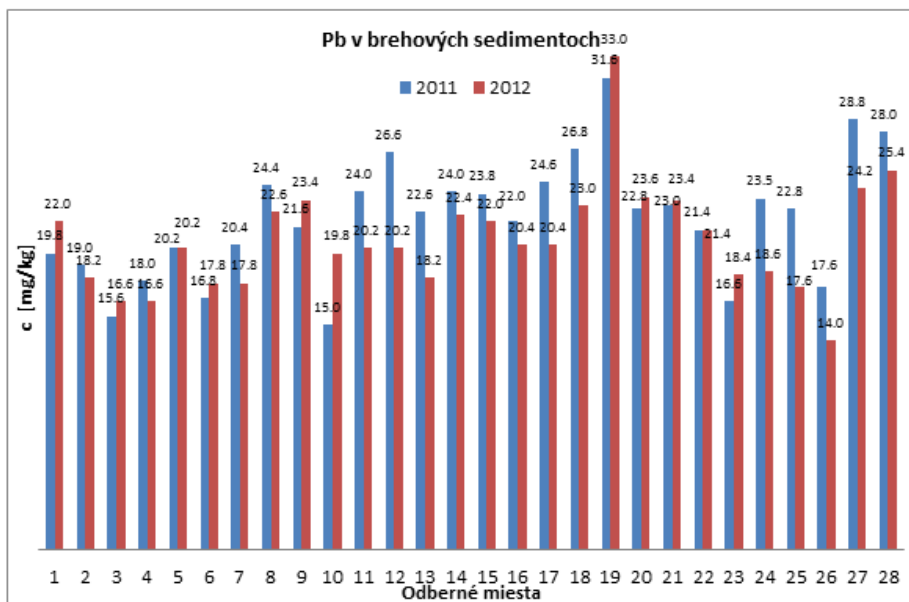
Tabuľka 3.4: *Prehľad výsledkov prác iných autorov a porovnanie s nameranými hodnotami kadmia v brehových sedimentoch rieky Nitra.*

Obsah Cd (mg.kg ⁻¹)			
Rieka	Minimum	Maximum	Zdroj
Day River	0,60	6,27	[349]
Bas Oum Erbia		0,08	[350]
Martil river	0,06	0,12	[351]
Bouregreg river		0,02	[352]
Oum er Rbia estuary	2,20	3,20	[353]
Sebou river	0,08	0,57	[354]
Souss Estuary	0,28	0,38	[355]
Mghogha river	0,10	0,40	[356]
Suani river	0,10	0,50	[356]
Moulay Bousselham	0,02	0,84	[357]
Wadi Al-Arab dam	6,00	13,0	[358]
Lianshan river	1,25	19,4	[359]
Hindon river	1,15	3,47	[360]
Han River	0,05	1,02	[361]
Priemer	0,86	3,52	
Rieka Nitra	0,74	1,88	2011
	1,24	2,82	2012

V porovnaní s výsledkami viacerých autorov (tabuľka 3.4) nameranými vo svete za podobných podmienok, sa brehové sedimenty rieky Nitra z pohľadu obsahu kadmia zaraďujú medzi stredne znečistené.

3.3 OBSAH Pb V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA

Takmer vo všetkých odberných miestach bola koncentrácia olova nižšia ako zákonom (220/2004 z. z.) stanovená limitná hodnota (25 mg.kg^{-1}). Najnižšia koncentrácia Pb (15 mg.kg^{-1}) v roku 2011 bola v odbernom bode "Pod Topolčanmi, nad sútokom s Chotinou", najvyššia koncentrácia Pb mierne prekračovala limitnú hodnotu ($31,6 \text{ mg.kg}^{-1}$). Stanovená bola v odbernom mieste "Dolné Krškany - most". Medián nameraných koncentrácií je $22,7 \text{ mg.kg}^{-1}$. Aj v roku 2012 bol obsah olova vo väčšine odberných miestach v rámci povolenej hranice. Najnižšia koncentrácia (14 mg.kg^{-1}) bola v mieste "Nové Zámky - termálne kúpalisko". Najvyššia koncentrácia olova bola 33 mg.kg^{-1} v lokalite "Dolné Krškany - most", čo je hodnota presahujúca limitnú koncentráciu. Medián nameraných koncentrácií olova vo všetkých odberových miestach v roku 2012 je $20,3 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo je o viac ako 11 % nižšia hodnota v porovnaní s výsledkom z predchádzajúceho roka (tabuľka 3.5).



Obrázok 3.8: Koncentrácia olova v brehových sedimentoch stanovená v rokoch 2011 a 2012.

Tabuľka 3.5: Vybrané charakteristiky popisnej štatistiky obsahu olova

Obsah Pb	(mg.kg⁻¹)	
	2011	2012
Priemer	22,19	20,76
Min	15,00	14,00
Max	31,60	33,00
Medián	22,70	20,30

V porovnaní s výsledkami nameranými vo svete za podobných podmienok (tabuľka 3.6) sa brehové sedimenty rieky Nitra z pohľadu olova zaraďujú medzi menej znečistené oblasti.

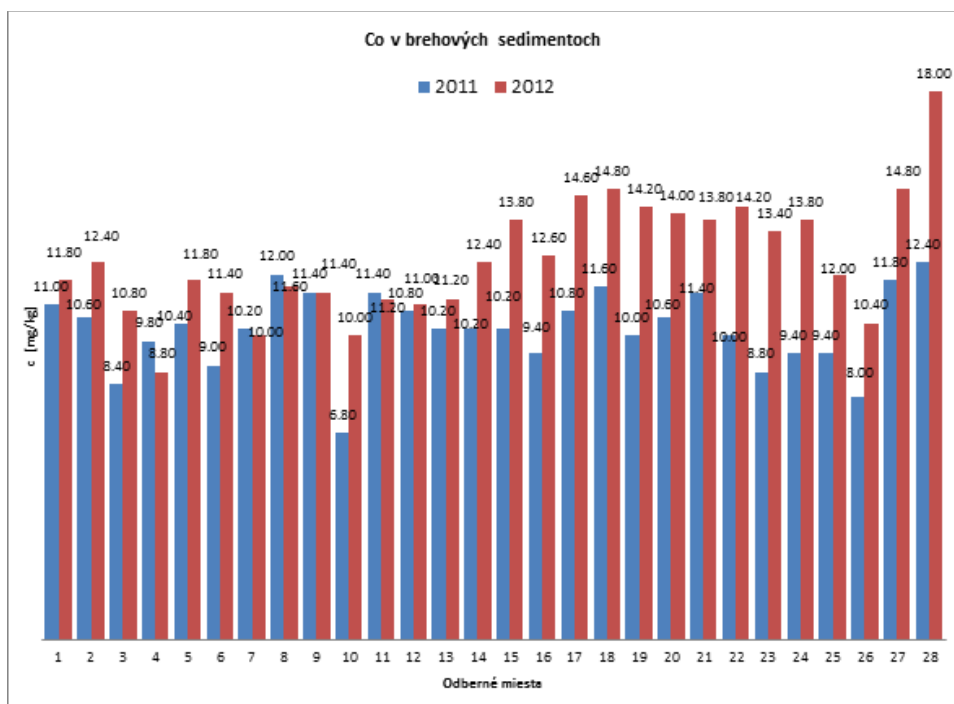
Tabuľka 3.6: Prehľad výsledkov prác iných autorov a porovnanie s nameranými hodnotami v brehových sedimentoch rieky Nitra.

Rieka	Obsah Cd (mg.kg⁻¹)		Zdroj
	Minimum	Maximum	
Day River	72,9	140	[349]
Bas Oum Erbia		0,40	[350]
Martil river	10,1	36,6	[351]
Bouregreg river		17,0	[352]
Sebou river	14,0	167	[353]
Souss Estuary	18,0	46,0	[354]
Nador Lagoon	11,0	297	[355]
Mghogha river	3,80	56,1	[356]
Suani river	4,90	58,8	[356]
Moulay Bousselham	6,20	31,7	[357]
Lianshan river	59,3	164	[359]
Hindon river	5,07	59,1	[360]
Han River	14,2	96,6	[361]
Priemer	18,2	90,1	
Rieka Nitra	15,0	31,6	2011
	14,0	33,0	2012

3.4 OBSAH Co V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA

Najnižšia koncentrácia Co ($6,80 \text{ mg.kg}^{-1}$) v roku 2011 bola v odbernom bode “Pod Topoľčanmi, nad sútokom s Chotinou“, najvyššia koncentrácia Co ($12,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola v mieste “Komoča - ústie do Váhu“. Medián nameraných koncentrácií je $10,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo je hodnota hlboko pod limitnou hodnotou pre Co (15 mg.kg^{-1}). V roku 2012 bola koncentrácia takmer vo všetkých odberných miestach pod limitnou hodnotou. Výnimku predstavovala iba vzorka z lokality “Nové Zámky – Komočský koniec“, kde bola stanovená, podobne ako v roku 2011, najvyššia koncentrácia Co (18 mg.kg^{-1}). Limitná hodnota bola prekročená o 20%. Najnižšia koncentrácia ($8,80 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola v mieste “Malé Kršteňany“, Medián nameraných koncentrácií kobaltu vo všetkých odberových miestach v roku 2012 je $12,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tabuľka 3.7).

V porovnaní s predchádzajúcim rokom prišlo v roku 2012 k nárastu kontaminácie brehových sedimentov kobaltom o 19,6 % (počítané porovnaním mediánov). Opticky je nárast vysoký, ale v absolútnych hodnotách sa koncentrácia kobaltu stále nachádza v rámci zákonom určeného limitu.



Obrázok 3.9: Koncentrácia kobaltu stanovená v brehových sedimentoch v rokoch 2011 a 2012.

Tabuľka 3.7: Vybrané charakteristiky popisnej štatistiky obsahu kobaltu

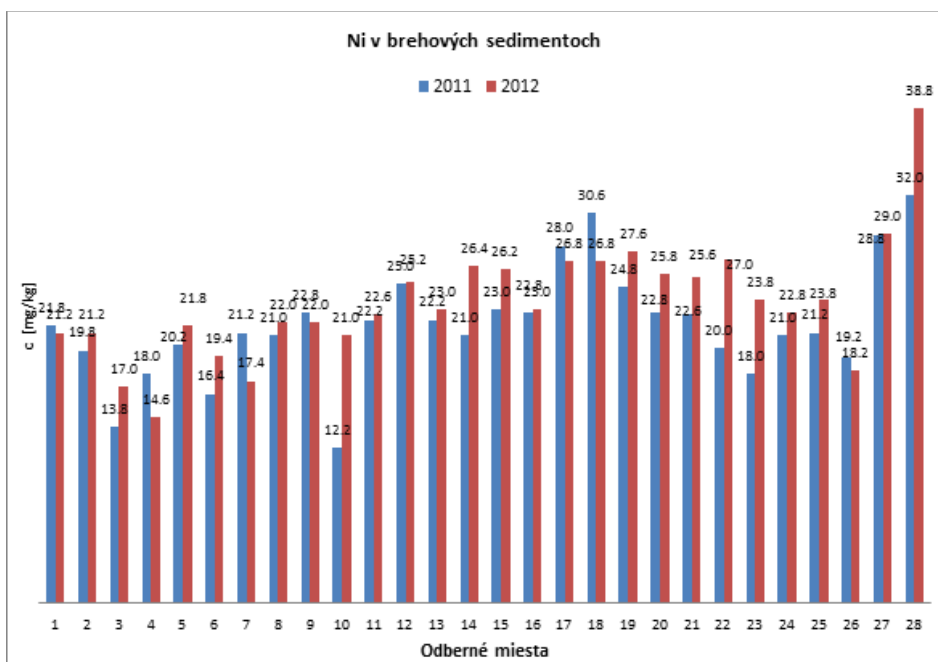
Obsah Co	(mg.kg ⁻¹)	
	2011	2012
Priemer	10,2	12,5
Min	6,08	8,80
Max	12,4	18,0
Medián	10,2	12,2

V podobne environmentálne zaťaženej oblasti v Poľsku bol obsah kobaltu stanovený v sedimentoch rieky Supraśl. Koncentrácia kobaltu sa pohybovala medzi hodnotami 1,8 – 8,9 mg.kg⁻¹. Vzhľadom ku geochemickej koncentrácii pozadia autori štúdie vyhodnotili oblasť ako nekontaminovanú kobaltom [362]. Rovnako nízku úroveň kontaminácie kobaltom (9,8 mg.kg⁻¹) stanovili aj na

opačnom konci zemegule, v sedimentoch Forge River na Long Islande (USA) [363]. Zvýšená koncentrácia kobaltu v sedimentoch husto obývanej delty Nílu [364] môže, v súvislosti s predošlými výsledkami (vrátane výsledkov zo vzoriek sedimentov rieky Nitry), dokazovať výrazný vplyv ľudskej činnosti. Potvrdilo sa, že znečistenie životného prostredia Co je všeobecne menej významné ako znečistenie inými ťažkými kovmi [337].

3.5 OBSAH Ni V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA

Vo všetkých odberných miestach bola koncentrácia niklu nižšia ako zákonom (220/2004 z. z.) stanovená, limitná hodnota (40 mg.kg^{-1}). Najnižšia koncentrácia Ni ($12,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) v roku 2011 bola v odbernom bode “Pod Topoľčanmi, nad sútokom s Chotinou“, avšak ani najvyššia koncentrácia Ni (32 mg.kg^{-1}) nedosiahla limitnú hodnotu. Stanovená bola v odbernom mieste “Komoča - ústie do Váhu“. Medián nameraných koncentrácií je $21,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Aj v roku 2012 bol obsah niklu v rámci povolenej hranice. Najnižšia koncentrácia ($14,6 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola v mieste “Malé Kršteňany“. Najvyššia koncentrácia niklu bola $38,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ (“Komoča - ústie do Váhu“), čo je hodnota, ktorá sa blíži k limitnej koncentrácii (obrázok 3.10). Medián nameraných koncentrácií niklu v roku 2012 bol 23 mg.kg^{-1} , čo je o necelých 7 % viac ako v roku 2011, ale menej ako požadovaná hodnota niklu (26 mg.kg^{-1}).



Obrázok 3.10: Koncentrácia niklu stanovená v brehových sedimentoch v rokoch 2011 a 2012.

Tabuľka 3.8: Vybrané charakteristiky opisnej štatistiky obsahu niklu

Obsah Ni	(mg.kg ⁻¹)	
	2011	2012
Priemer	22,2	20,8
Min	15,0	14,8
Max	31,6	33,0
Medián	22,7	22,3

3.6 OBSAH Zn, Cu a Cr V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA

Priemerné koncentrácie Zn, Cu a Cr vo výluhoch lúčavkou kráľovskou z brehových sedimentov rieky Nitra neprekročili limitnú hodnotu ani v jednom roku (tabuľka 3.9).

V prípade zinku bola limitná hodnota v roku 2011 prekročená v odbernom mieste „Dolné Krškany - most“ o 69 %. V roku 2012 síce nebola limitná hodnota prekročená v žiadnom odbernom bode, ale vyššia hodnota mediánu ukazuje na zvyšovanie obsahu zinku v brehových sedimentoch rieky Nitra (tabuľka 3.9).

Obsah chrómu v roku 2011 prekročil limitnú hodnotu vo viacerých odberných miestach (Kovarce most, Výčapy - Opatovce most, Veľký Cetín, Vinodol). V roku 2012 bola limitná hodnota prekročená iba v jednom odbernom mieste (NR - Bratislavská cesta), ale rovnako ako v prípade zinku celková koncentrácia chrómu v brehových sedimentoch mierne vzrástla (porovnanie mediánov – tabuľka 3.9)

Tabuľka 3.9: Vybrané charakteristiky obsahov sledovaných kovov popisnej štatistiky a ich porovnanie s limitnou hodnotou.

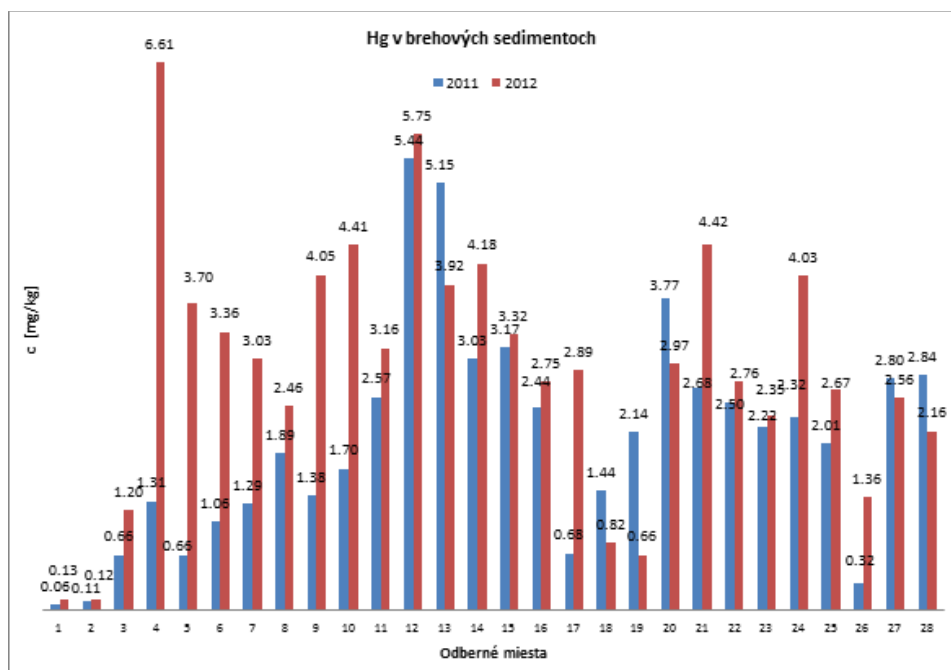
	Obsah sledovaných kovov (mg.kg ⁻¹)					
	Zn		Cu		Cr	
	2011	2012	2011	2012	2011	2012
Priemer	85,9	90,8	18,7	19,2	42,7	41,0
Min	43,8	50,6	9,60	12,0	14,6	15,8
Max	254	129	27,6	27,6	84,0	126
Sm. odchýlka	40,4	19,2	4,63	4,19	20,9	22,9
Medián	81,0	92,0	18,8	19,6	38,9	40,8
Limitná hodnota	150		60		70	

3.7 OBSAH Hg V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY

NITRA

Ďalším rizikovým prvkom, ktorého obsah prekročil limitnú hodnotu, je ortuť. V roku 2011 bola nadlimitná koncentrácia ortuti stanovená vo všetkých odberných miestach okrem prvých troch (Opatovce nad Nitrou, Nováky, Chalmová). Najnižšia koncentrácia ortuti Hg ($0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$), ktorá nie je vyššia ako limitná hodnota ($0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$), bola zistená v mieste “Opatovce nad Nitrou“. Toto bolo zároveň prvé odberné miesto. Najvyššia koncentrácia Hg ($5,44 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola stanovená vo vzorke z odberného miesta “Kovarcie most“. Táto koncentrácia presahuje 36 násobne limitnú hodnotu. Medián nameraných koncentrácií je $2,08 \text{ mg.kg}^{-1}$. V roku 2012 sa potvrdila zvýšená kontaminácia brehov rieky Nitry. Najnižšia koncentrácia Hg ($0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$), ktorá nie je vyššia ako limitná hodnota, bola v odbernom mieste “Nováky“. Najvyššia koncentrácia ortuti bola $6,61 \text{ mg.kg}^{-1}$ v lokalite “Malé Kršteňany“. Medián nameraných koncentrácií v roku 2012 je $2,93 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tabuľka 3.10).

Priemerný rozptyl medzi nameranými hodnotami (2,9-264% resp. 4-226 % z priemernej hodnoty nameranej v 2011 resp. 2012) dokazuje, že obsah ortuti v brehových sedimentoch rieky Nitra nie je rovnomerne rozdelený, ale je vysoko závislý od toku vody a erózných podmienok v spádovej oblasti. Nemožno vylúčiť ani prípadný vplyv viacerých zdrojov znečistenia. Rovnaká situácia bola aj v brehových sedimentoch, resp. záplavových oblastiach riek Idrijca a Soča [365]. Tam však bol jednoznačne zdokumentovaný jediný zdroj kontaminácie (baňa na ortuť). Značná závislosť uvoľňovania ortuti z pôdy od fyzikálnych vlastností pôdy (a tým aj veľký rozptyl stanovených koncentrácií) bola preukázaná v štúdiu na brehových sedimentoch South River vo Virginii [366].



Obrázok 3.11: Koncentrácia ortuti stanovená v brehových sedimentoch rieky Nitra v rokoch 2011 a 2012.

Tabuľka 3.10: Vybrané charakteristiky popisnej štatistiky obsahu ortuti

Obsah Hg	(mg.kg ⁻¹)	
	2011	2012
Priemer	2,06	2,92
Min	0,06	0,12
Max	5,44	6,61
Medián	2,08	2,93

3.8 KORELAČNÁ MATICA

Pearsonova korelačná analýza [367] bola spravená medzi všetkými dvojicami stanovovaných kovov. Uvedené hodnoty **r** ukazujú vysoký stupeň pozitívnej korelácie a významný lineárny vzťah medzi rôznymi dvojicami

kovov, odrážajúce ich súčasné uvoľňovanie do pôdy resp. zhodný zdroj a podobný spôsob akumulácie v pôde. Korelačné koeficienty medzi kovmi vo vzorkách sedimentov sú uvedené v tabuľkách 3.11 a 3.12. Na úrovni významnosti $p < 0,01$ boli v roku 2011 koreľujúce dvojice kovov: Ni-Pb, Zn-Pb, Cu-Pb, Cu-Ni, Co-Ni. Na úrovni významnosti $p < 0,05$ boli v roku 2011 koreľujúce dvojice kovov: Co-Cd, Co-Ni, Cu-Cr, Cu-Zn, Cu-Co, (Pb-Ni-Cu), Hg-Cu, Hg-Cr, Zn-Pb, Zn-Ni. V roku 2012: Na úrovni významnosti $p < 0,01$ koreľujúce dvojice kovov: Pb-Cd, Ni-Cd, Cd-Co, Zn-Pb, Ni-Zn, Cu-Ni, Cu-Zn, Co-Cu. Na úrovni významnosti $p < 0,05$ koreľujúce dvojice kovov a jedna množina: (Cd-Pb-Ni-Zn-Cu-Co), Cr-Cd, Ni-Cr, Cu-Cr. Korelácia sa potvrdila prekrytím korelačných matic z dvoch rokov. Na hladine významnosti $p < 0,05$ sa vytvorili dve množiny a jedna dvojica navzájom koreľujúcich prvkov: Co-Cd, (Pb, Ni, Zn, Cu, Co), (Ni, Zn, Cu, Cr, Co).

Tabuľka 3.11: Korelačná matica pre rok 2011.

	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Hg</i>
Cd	1							
Pb	0,184	1						
Ni	0,344	0,852**	1					
Zn	-0,173	0,801**	0,507*	1				
Cu	0,169	0,850**	0,830**	0,634*	1			
Cr	0,029	0,594*	0,564*	0,442	0,675*	1		
Co	0,486*	0,687*	0,778**	0,317	0,677*	0,378	1	
Hg	-0,152	0,468	0,293	0,469	0,681*	0,669*	0,212	1

* Korelácia je významná na hladine $p < 0,05$

** Korelácia je významná na hladine $p < 0,01$

Tabuľka 3.12: Korelačná matica pre rok 2012.

	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Hg</i>
Cd	1							
Pb	0,726*	1						
Ni	0,788*	0,665*	1					
Zn	0,636*	0,757*	0,759*	1				
Cu	0,591*	0,593*	0,844**	0,904**	1			
Cr	0,541*	0,259	0,523*	0,467	0,509*	1		
Co	0,735*	0,605*	0,903**	0,637*	0,748**	0,582*	1	
Hg	-0,311	-0,201	-0,148	0,015	0,153	-0,210	-0,338	1

* Korelácia je významná na hladine $p < 0,05$;

** Korelácia je významná na hladine $p < 0,01$

Zaujímavá je práve druhá množina prvkov (Ni, Zn, Cu, Cr, Co) vzhľadom k tomu, že rovnaké prvky sa vyskytujú ako stopové prvky v elektrárenskom popole uloženom v odkaliskách v Zemianskych Kostolnoch [368]. To by mohlo naznačovať spojitosť s haváriou predmetného odkaliska.

Z nameraných obsahov rizikových kovov vyplýva, že brehové sedimenty sú znečistené ortuťou, kadmium a zinkom. Zdrojom ortuti v pôde boli až do nedávnej minulosti s vysokou pravdepodobnosťou Novácke chemické závody [369, 370]. Hlavným zdrojom kontaminácie pôdy kadmium sú SE a.s. Elektrárne Nováky o. z. Zemianske Kostolany [371].

V podobných lokálnych podmienkach v brehových sedimentoch rieky Shing Mun boli stanovené podstatne vyššie koncentrácie Cu (1660 mg.kg^{-1}), Pb (345 mg.kg^{-1}), Zn (2200 mg.kg^{-1}) a Cr (66 mg.kg^{-1}) [372]. Priemyselné odpadové vody vypúšťané z galvanizovní, oceľární a farbiární prispeli značným množstvom k zvýšenému obsahu týchto kovov v sedimentoch.

Naopak, hodnoty obsahu rizikových prvkov (Pb 16,4; Ni 12,6; Cr 8,8; Co 2,2; Zn 28,6; Cu $10,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) vo vrchnom horizonte riečnych nánosov v údolí

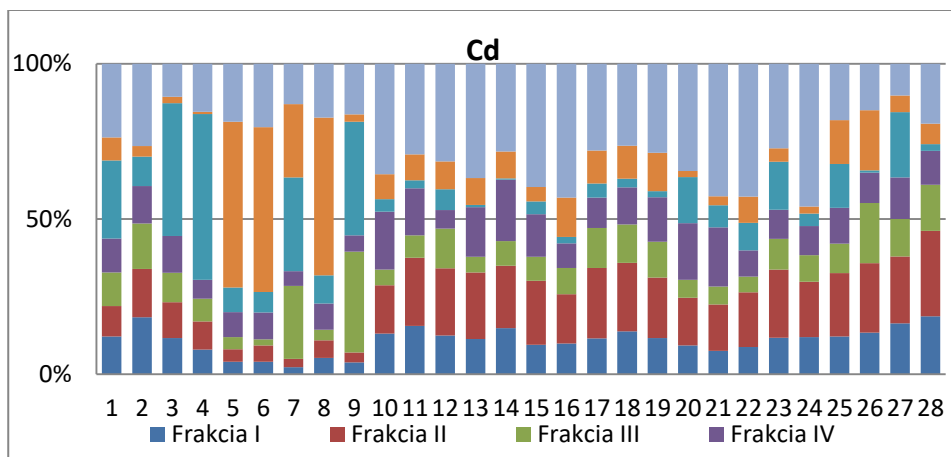
rieky Volga [373] boli nižšie v porovnaní s obsahmi rizikových kovov v brehových sedimentoch rieky Nitra.

Podobne ako v prácach iných autorov [374 - 377] obsah väčšiny ťažkých kovov stanovených v týchto miestach závisí od antropogénnych aktivít.

3.9 DIFERENCIÁCIA JEDNOTLIVÝCH FORIEM RIZIKOVÝCH KOVOV V BREHOVÝCH SEDIMENTOCH RIEKY NITRA Z POHLĎADU ICH MOBILITY A BIOPRÍSTUPNOSTI PRE RASTLINY

3.9.1 Frakcionácia kadmia

Obrázok 3.12 zobrazuje rôzne formy Cd v riečnych sedimentoch. V oblasti IV. – VII. frakcie s obtiažnou dostupnosťou pre rastliny bol zistený podiel Cd (52 – 89 %). Oproti tomu hodnoty podielu Cd v I. a II. frakcii sa pohybovali v relatívne vysokom intervale 5 – 34 %. Od druhej tretiny toku rieky možno pozorovať skokový nárast Cd v I. a II. frakcii z 5% na 30%. Výsledky z ďalších odberných miest sú v pomerne stabilnom intervale 28 – 38 %. V dolnej tretine toku podiel kadmia v prvých dvoch frakciách pozvoľna stúpa až k hodnote 44%. To naznačuje, že Cd sa nachádza v potenciálne biologicky dostupných formách v sledovaných riečnych sedimentoch, pretože kovy zastúpené v mobilnej a výmennej frakcii sú zvyčajne považované za ľahko dostupné pre rastliny [378]. V prípade uvažovania aj s podielom Cd v tretej frakcii je pre rastliny dostupných 35 až 60 % kadmia v dvoch tretinách toku rieky.



Obrázok 3.12: Frakcionácia kadmia v brehových sedimentoch pomocou SSE.

V prácach iných autorov bola zistená prevažujúca výmenná forma nad organicky viazanou [379, 380]. Organické formy sú častejšie viazané na fulvokyseliny než na humínové kyseliny. V riečnom sedimente bolo Cd viazané prevažne v karbonátovej frakcii [381]. Najväčší podiel Cd v mestskej pôde tvorí výmenná fáza, v menšej miere je viazané na karbonáty a Fe-Mn oxidy [380]. V roztoku pôdy, na ktorú boli aplikované kaly, bolo 95% Cd vo voľnej kationovej forme a len 1,7% bolo viazané na organickú hmotu [15]. V mestských pôdach s industriálnym zaťažením prevláda reziduálna frakciu, v starých sadoch a v blízkosti továrne spracovávajúce batérie bol najväčší podiel vo výmennej, karbonátovej a oxidovateľnej frakcii [382].

3.9.2 Frakcionácia olova

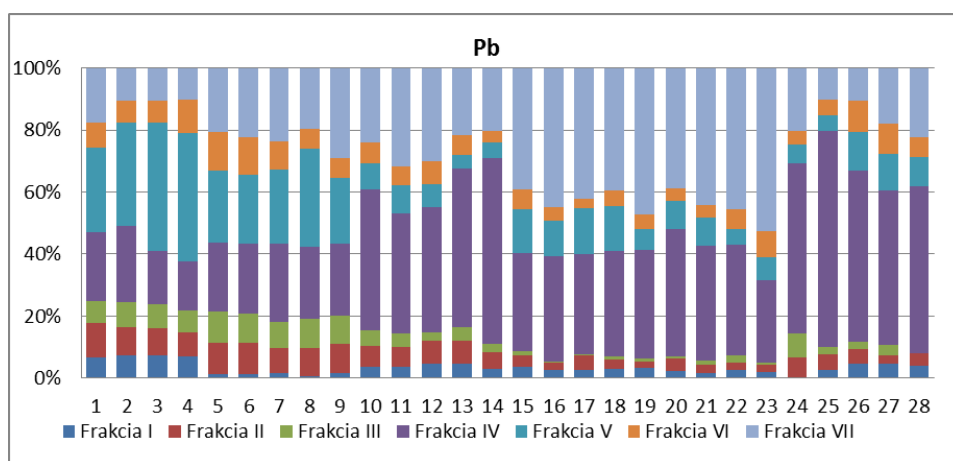
Sorpcia sledovaná pomocou Langmuirovej a Freundlichovej izotermy preukázala dominantnú úlohu ílu a organickej hmoty, na rozdiel od Fe-Mn oxidov [42]. V prípade väzby na Fe-Mn oxidy bola zistená silnejšia adsorpcia na Mn oxidy [34], vo vodnom prostredí môže byť olovo prednostne viazané na Fe oxidy. V alkalických silne kontaminovaných pôdach bolo stanovené poradie: Fe-Mn oxidy > karbonáty > organická frakcia > výmenná frakcia, v inom prípade v rovnakých podmienkach bola väčšina Pb viazaná na organickú a sulfidovú

frakciu. Karbonátové pôdy v suchých oblastiach majú schopnosť dobre zadržiavať olovo [37]. V cestnom prachu sa olovo silne viaže s uhličitanmi a Fe-Mn oxidmi (70%), v mestských pôdach bola situácia podobná, len väzba na karbonáty (výmenná frakcia) bola nižšia. Olovo viazané na karbonáty je však jedna z prevládajúcich zložiek olovnatých zlúčenín v mestskom prachu [380].

Najvýraznejšie je olovo viazané v pôdach rezidenčných oblastí na Fe-Mn oxidy/sulfidy a organickú hmotu s rozmedzím 59 - 63% [383]. V kontaminovaných pôdach bol najväčší podiel viazaný v reziduálnej frakcii (>77%) [384], čo znamená, že zlúčeniny olova boli prevažne prirodzeného pôvodu, s poradím väzieb: reziduálna > Fe-Mn oxidy > organická hmota > karbonáty > výmenná frakcia [385]. Pri štúdiu zastúpenia olova v ornej a v lesných pôdach bolo zistené, že v silne kontaminovaných lesných pôdach prevažovala výmenná forma (do 62%), v ornej sa pohybovala medzi 15-19% [386]. Nízke hodnoty môžu byť spôsobené príjmom a odnosom s rastlinami a nariadením v ornici po dlhom kultivačnom období. V ornej pôde prevládalo Pb viazané v Fe-Mn oxidoch. Skutočnosť, že olovo viazané prevažne na organickú hmotu nebolo zistené, sa vysvetľuje naviazaním prebytkov iónov kovu na hlavné väzbové miesta organických makromolekúl. Tieto prevažujú, väzby sú slabšie, preto sa dá predpokladať uvoľnenie olova pri prvom kroku separácie spolu s výmennou frakciou.

Na obrázku 3.13 sú znázornené rôzne formy Pb v brehových sedimentoch rieky Nitry. Vo frakciách IV - VII boli vyššie obsahy Pb vo vzťahu ku Cd (75 - 90%). V prvej tretine toku rieky je olovo viazané predovšetkým na organické látky (IV. frakcia) a amorfné oxidy železa (V. frakcia). Podiel Pb v týchto dvoch frakciách sa pohybuje v intervale 16 - 27% a 20 - 41%. Súhrnný podiel prvých troch frakcií klesá z 25% v Opatovciach nad Nitrou cez 18% ("Chynorany") na 20% v Topoľčanoch. Podobné výsledky sú prezentované aj v prácach iných autorov [387 - 389]. Od odberného miesta 10 ("Pod Topoľčanmi nad sútokom s Chotinou") sa podiel V. frakcie znižuje na 8 - 10 %. Skokovo klesá aj podiel

prvých troch frakcií na súhrnných 15%. Podiel olova viazaný v V frakcii stúpa až na 60% v odbernom mieste “Koniarovce most“. Od polovice toku (“Výčapy - Opatovce most“) stúpa podiel v VII. frakcii na 40 až 50%. Súhrnný podiel prvých troch frakcií klesol na hranicu 15% a až po odberné miesto “Černík“ sa príliš nemenil. V Úľanoch na Žitavou prichádza k skokovému nárastu podielu IV. frakcie z 27 na 51%. Súhrnný podiel prvých troch frakcií tiež skokovo stúpol na 16%. Na zvyšku toku pozvoľna klesol na 9%.



Obrázok 3.13: Frakcionácia olova v brehových sedimentoch pomocou SSE.

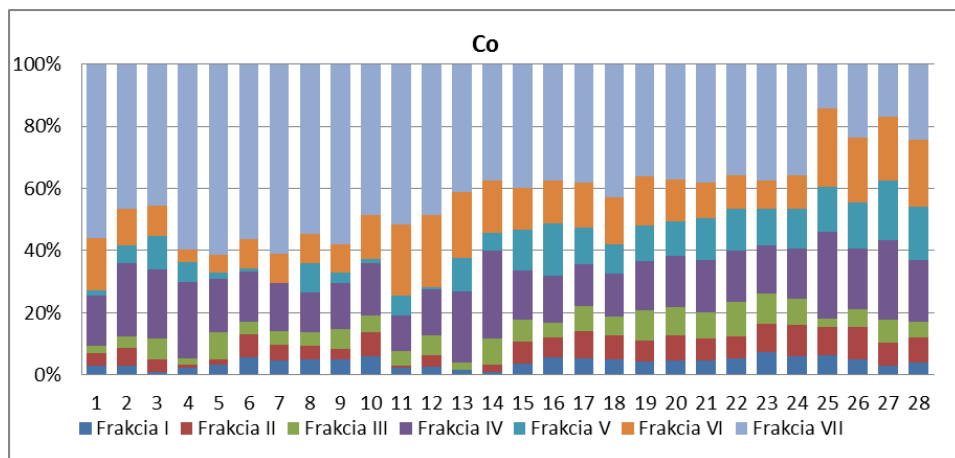
3.9.3 Frakcionácia kobaltu

Kobalt je najmobilnejší na povrchu v kyslom a redukujúcom prostredí, kde je potlačený vznik zlúčenín Fe a Mn. Dvojmocný kobalt (Co^{2+}) je biodostupný, ak je viazaný na organické látky [390]. Kobalt môže byť viazaný na humínové kyseliny a fulvokyseliny ale aj na anorganické koloidy [391].

Na celom toku rieky Nitra je kobalt väčšinou viazaný v IV. až VII. frakcii (72% až 91%). Obsah kobaltu v prvých troch frakciách je v prvej tretine toku v intervale 10 až 20% a má rastúci trend. Výnimkou boli vzorky z brehových sedimentov Malých Kršteňan kde prudko klesol obsah kobaltu v týchto frakciách na 5,7%. Vo vzorkách z 11. odberového miesta (“Pod mostom pod

sútokom“) obsah kobaltu v prvých troch frakciách skokovo klesol z 20% na 8,2%, ale podobne, ako v prvej tretine toku, aj v druhej tretine mala koncentrácia kobaltu viazaného s týmito frakciami rastúci trend až na 28% v Černíku. Od tohto odberného miesta obsah kobaltu v prvých troch frakciách pozvoľna klesá na 18% v Komoči.

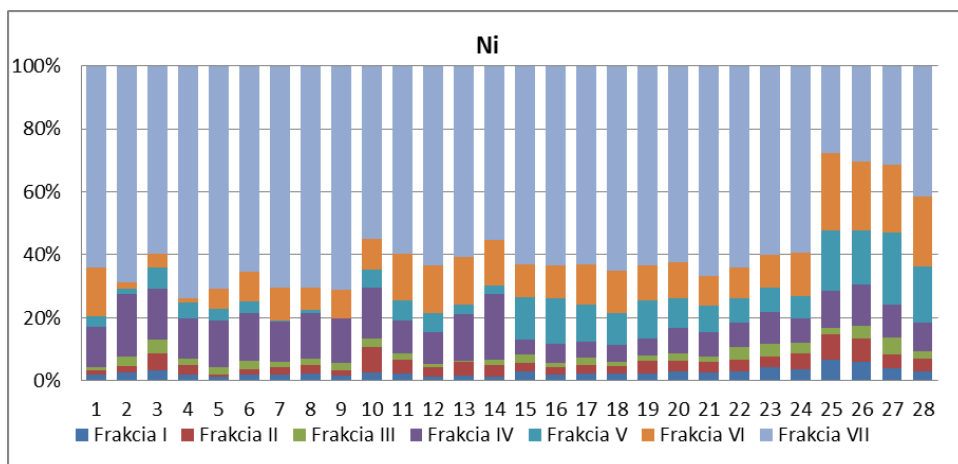
Od 10. odberného miesta (“Pod Topoľčanmi nad sútokom s Chotinou“) narastá podiel kobaltu okludovaného v kryštalických oxidoch Fe a Mn (VI. frakcia) rovnako aj podiel kobaltu viazaného na Mn oxidy (III. frakcia). Aj štúdie v britskej pôde potvrdzujú blízky vzťah medzi Co a Mn v pôde [392, 393]. Vo viacerých štúdiách kobalt netvoril v pôde zvyškovú frakciu silikátových minerálov a najčastejšie bol viazaný na oxidy, zvlášť oxidy mangánu [394 - 396]. Výsledky z brehových sedimentov prvej tretiny toku rieky Nitry posúvajú kobalt skôr do VII. (zvyškovej) frakcie (48 až 62%). Až od odberného miesta “Koniarovce most“ klesá podiel kobaltu pod 40%. V Nitrianskom Hrádku skokovo klesá podiel kobaltu v VII. frakcii na 15% v dôsledku nárastu kobaltu viazaného v VI. frakcii.



Obrázok 3.14: Frakcionácia kobaltu v brehových sedimentoch pomocou SSE.

3.9.4 Frakcionácia niklu

Celkový obsah niklu v pôde môže naznačovať potenciálnu dostupnosť, ale vo väčšine prípadov je celkový obsah málo relevantný z hľadiska biodostupnosti Ni [19]. Všeobecne platí, že rozpustnosť Ni nepriamo súvisí s pH pôdy, táto závislosť môže byť ovplyvnená tvorbou organických komplexov [397]. Humínové kyseliny a fulvokyseliny vytvárajú s niklom stabilné komplexy [19, 398]. Prejavuje sa to napr. v podzolových pôdach zasiahnutých atmosférickým znečistením [399]. Väčšina Ni v pôde sa adsorbuje na oxidy Fe a Mn (redukovateľná frakcia) [400-402]. Najbežnejším precipitátom v pôdach je $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ni}(\text{OH})^+$. V pôdnom roztoku pri pH 8 je nikel najčastejšie prítomný vo forme Ni^{2+} . V závislosti od prítomnosti uhličitanov, fosforečnanov a síranov v pôdnom roztoku tvorí nikel $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$, NiCO_3 , NiSO_4 a NiHPO_4 [403].



Obrázok 3.15: Frakcionácia niklu v brehových sedimentoch pomocou SSE.

Až do odberného miesta “Koniarovce most” je obsah kobaltu viazaného na organickú hmotu stabilne okolo 15%. Od nasledujúceho odberného miesta (Výčapy - Opatovce most) obsah kobaltu v tejto frakcii klesá na 5% (Výčapy - Opatovce most) až 12% (NZ - termálne kúpalisko)

Nikel je väčšinou viazaný v VII. – zvyškovej frakcii (na niektorých miestach takmer 70%). Až vo vzorkách brehových sedimentov z Nitrianskeho Hrádku podiel niklu v VII. frakcii skokovo klesá na 28%. Na zvyšnej časti toku znovu stúpa na 40 %. Tieto výsledky korešpondujú s meraniami iných autorov [404, 405]. Obsah niklu v mobilných frakciách (I. – III.) miernym sklonom vzrastá z 4% (Opatovce - 1. odberný bod) na 18% (NZ - termálne kúpalisko - 26. odberný bod). Potom podiel niklu v týchto frakciách pomerne prudko klesá na 10% v Komoči. Výnimkou sú vzorky z odberných miest v Chalmovej (14%) a Pod Topoľčanmi nad sútokom s Chotinou (14,5%).

4 NÁVRH NA VYUŽITIE POZNATKOV PRE ĎALŠÍ ROZVOJ VEDY A TECHNIKY

Cieľom práce bolo sledovanie obsahu vybraných ťažkých kovov v brehových sedimentoch rieky Nitra. Ťažké kovy majú veľký ekologický vplyv podmienený ich ekotoxicitou, nedegradovateľnosťou a schopnosťou akumulácie, čo má za následok kumuláciu ťažkých kovov v povrchových vrstvách pôdy a následný prechod do potravinového reťazca. Pôsobením ťažkých kovov môže nastať pokles úrody a kvality dopestovaných poľnohospodárskych plodín a cez potravinový reťazec sa môže ohroziť zdravie obyvateľstva.

Rieka Nitra preteká cez dve zaťažené oblasti (Hornonitriansku a Novozámockú), čím sa priamo podieľa na plošnej migrácii rizikových kovov.

Získané údaje rozborov brehových sedimentov poskytujú komplexný pohľad na vplyv rieky Nitra na dlhodobú kontamináciu jej povodia. Všetky získané výsledky z plošného prieskumu boli hodnotené pomocou nástrojov geografického informačného systému a GPS, použitím ktorého bolo možné, na základe hustoty odberu brehových sedimentov pomerne presne interpolovať údaje.

V sledovanej lokalite sa výskum podobného rozsahu a komplexity, resp. spôsob vyhodnotenia výsledkov doteraz nerobil, takže spôsob zberu a spracovania informácií má pre regióny v priamom kontakte s riekou Nitra jedinečný charakter. Ich spracovanie má široké využitie v nasledovných činnostiach:

- pri ďalšom monitorovaní povodia rieky Nitra a pri identifikácii zdrojov kontaminácie životného prostredia rizikovými kovmi,
- pri postupnej dekontaminácii brehových oblastí rieky Nitra. Brehové sedimenty sú kontaminované najmä ortuťou a arzénom. Čistenie je možné použitím fytovolatilizačnej techniky umožňujúcej transformáciu

kontaminantov do prchavej formy, v ktorej sa následne uvoľňujú do atmosféry,

- pri podrobnom hodnotení úrovne kontaminácie exaktne určených plôch aj v iných oblastiach (najmä v ohrozených regiónoch) SR a následnej možnosti ich dekontaminácie prostredníctvom využitia niektorej remediačnej techniky ako napr.: fytoextrakcie, fytostabilizácie, vyplavovania a extrakcie in situ, elektrokinetiky, spevňovania a vitrifikácie in situ.

5 ZÁVER

V predkladanej práci bol hodnotený vplyv starých environmentálnych záťaží na obsah vybraných ťažkých kovov v brehových sedimentoch rieky Nitra. Povodie rieky Nitra patrí do Hornonitrianskej a Novozámockej zaťaženej oblasti. Rieka Nitra bola v minulosti a aj v súčasnosti je znečisťovaná kontaminantmi z priemyselných a energetických zdrojov z oboch oblastí.

Získané výsledky možno zhrnúť nasledovne:

Z hľadiska hodnôt Indexu geoakumulácie sú koncentrácie rizikových prvkov v brehových sedimentoch na úrovni pozadia s výnimkou Cd, Zn a Hg. V súhrne možno zaradiť brehové sedimenty medzi veľmi slabo kontaminované zinkom, slabo kontaminované kadmium a veľmi silno kontaminované ortuťou. Aj napriek ostatným nízkym hodnotám I_{Geo} pôsobí pomerne znepokojivo skutočnosť, že takmer pre všetky stanovené prvky mal I_{Geo} v roku 2012 vyššiu hodnotu v porovnaní s rokom 2011.

Na celom sledovanom toku rieky Nitra je badateľný mierny nárast znečistenia v smere toku. Rast nemá lineárny charakter. Vzhľadom k relatívne nízkym koncentráciám ostatných stanovených kovov má na PLI najväčší negatívny vplyv koncentrácia ortuti. Tá spôsobuje, že brehové sedimenty pozdĺž celého toku sú silne znečistené. Zároveň, podobne ako v prípade I_{Geo} , možno vidieť, že v roku 2012 mal PLI vyššiu hodnotu v porovnaní s rokom 2011. Stanovené hodnoty pH/KCl sa v roku 2011 pohybovali v rozmedzí 6,91 - 7,84, čo znamená, že skúmané aluviálne sedimenty rieky mali neutrálnu až zásaditú pôdnu reakciu. V sedimentoch bolo množstvo humusu, v dôsledku vysokého obsahu oxidovateľného uhlíka (1,76% - 3,62%), dobré až veľmi dobré (3,03% - 6,24%). V ďalšom odbernom roku (2012) z pohľadu pH/KCl a pH/H₂O prišlo k miernemu poklesu hodnôt pôdnej reakcie, avšak namerané hodnoty sa stále nachádzajú v neutrálny až zásaditej oblasti. Množstvo humusu malo rovnako, ako obsah oxidovateľného uhlíka výrazne vyššiu variabilitu.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že brehové sedimenty sú znečistené ortuťou, kadmium a zinkom. Hlavným zdrojom ortuti v pôde boli až do nedávnej minulosti Novácke chemické závody. Hlavným zdrojom kontaminácie pôdy kadmium sú SE a.s. Elektrárne Nováky o. z. Zemianske Kostolany. Taktiež sa zistilo, že sú dodnes pozorovateľné následky havárie odkaliska v Zemianskych Kostolanoch.

Vzorky sedimentov sa líšili celkovým obsahom kovov a hlavne obsahom ich relatívne mobilných a mobilizovateľných foriem. Mobilizovateľné obsahy kovov boli viazané najčastejšie v oxidoch železa a mangánu. Najprístupnejším kovom v brehových sedimentoch je kadmium. Olovo je najmobilnejším v hornej časti rieky Nitra a kobalt v spodnej. Zo štúdia literatúry a dosiahnutých výsledkov vyplýva, že je potrebné venovať pozornosť nielen celkovému obsahu kovov, ale tiež ich mobilným a mobilizovateľným podielom, väzbe na pôdnu maticu či vplyvu pH a redoxného potenciálu na uvoľnenie kovu do prostredia.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

1. **FECENKO, J. – LOŽEK, O. 2000.** *Výživa poľných plodín*, SPU, Nitra, s. : 452.
2. **ĎURŽA, O. – KHUN, M. 2001.** *Environmentálna geochémia niektorých ťažkých kovov*, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, s. 133,
3. **ADRIANO, D. C. 1986.** *Trace Elements in the Terrestrial Enviroment*. Springer-Verlag, New York, s. : 58 – 76, 533.
4. **BENCKO, V. – CIKRT, M. - LENER, J. 1995.** Toxické kovy v životnóm a pracovnom prostredí človeka. In *Grada Publishing*, s. : 12 – 281.
5. **PROUSEK, J. 2005.** *Rizikové vlastnosti látok*, Vydavateľstvo STU, Bratislava, s. : 47, 49.
6. **STYK, J. 2001.** *The problem of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn) in soils of Štiavnické vrchy and their intake by grass*. Bratislava, VÚPOP, s. : 135.
7. **ŠKULTÉTY, P 2008.** Vplyv environmentálnych záťaží na charakter krajiny. In *ANNO 2008: Zborník vedeckých prác katedry ekonómie a ekonomiky*, s. 278
8. **HRONEC, O. – TÓTH, J. – TOMÁŠ, J. 2002.** Cudzorodé látky a ich riziká. In *Harlequin Quality*, Košice, s. 198
9. **NAIDU, R. – KOOKANA, R. S. – OLIVER, D. P. – ROGERS, S. – MCLAUGHLIN, M. J. 1996.** Contaminants and Soil Environment in the Australia-Pacific Region. In *Proceedings of the First Australia – Pacific Conference on Contaminants and Soil Environment in the Australia-Pacific Region*, Adelaide, Australia: Kluver Academic Publishers, London 1996. s. 323.

-
10. **VOLLMANNOVÁ, A. – LAHUČKÝ, L. – TOMÁŠ, J. – TÓTH, T. 2003.** Liming of extremely acid soil in relationship to some heavy metal input into the plants. In *Acta fytotechnica*, roč. 58, s. 29-32.
 11. **JOMOVÁ, K. – HEGEDŮSOVÁ, A. – VOLLMANNOVÁ, A. – TÓTH, T. 2002.** Vplyv imobilizačných zásahov na obsah zinku a medi v nadzemnej biomase a zrne cícera baranieho (*Cicer arietinum* L.). In *Chemické listy* vol. 96, s. 512.
 12. **VOLLMANNOVÁ, A. – BYSTRICKÁ, J. – STANOVIČ, R. – BAJČAN, D. 2006.** The risks of rezidual soil metallization in the Slovakia. In *Implementation of Landscape Ecology in New and Changing Conditions*, s. 57.
 13. **BARKOUCH Y. - SEDKI A. - PONES, A. 2007.** A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil. In *Water, Air and Soil Pollution* vol. 186, s. 3–13.
 14. **BENEŠOVÁ, J. – BENEŠ, S. 1990.** Význam humusového horizontu při biogeochemickém koloběhu těžkých kovů. In *Sborník přednášek Geochemie a životní prostředí*, Kostelec nad Černými lesy, s. 1-11.
 15. **ABATE, G. – MASINI, J. C. 2002.** Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models. In *Organic Geochemistry*, vol. 33, s. 1171-1182.
 16. **TILLER, K. G. 1989.** Heavy metals in soils and their environmental significance. In *Advances in Soil Science*, vol. 9, s. 113-142.
 17. **SENESI, G. S. - BALDASSARRE, G. - SENESI, N. - RADINA, B. 1999.** Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. In *Chemosphere*, vol. 39, s. 343-377.
 18. **KABATA-PENDIAS, A. - PENDIAS, H. 1992.** *Trace elements in soils and plants*, 2nd edition, CRC Press, London. 365 s.

-
19. **KABATA-PENDIAS, A. - PENDIAS, H. 2000.** *Trace Elements in Soils and Plants*, 3th edition, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. s. 143-154.
 20. **LÖFGREN, S. 2001.** The chemical effects of de-icing salt on soil and stream water of five catchments in southeast Sweden. In *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 130, s. 863-868.
 21. **BÄCKSTRÖM, M. – KARLSSON, S. – BACKMAN, L. – FOLKESON, L. – LIND, B. 2004.** Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. In *Water Research*, Vol. 38, s. 720-732.
 22. **GREEN, S. M. – CRESSER, M. S. 2008.** Nitrogen cycle disruption through the application of de-icing salts on upland highways. In *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 188, s. 139-153.
 23. **URE, A. M. 1990.** Trace elements in soil: Their determination and speciation. In *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 337, s. 577-581.
 24. **PUYETO, M. – MATEU, J. – RIGOL, A. – VIDAL, M. - LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F. – RAURET, G. 2008.** Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. In *Environmental Pollution*, vol. 152, s. 330-341.
 25. **PAGNANELLI, F. – MOSCARDINI, E. – GIULIANO, V. – TORO, L. 2004.** Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. In *Environmental Pollution*, vol. 132, s. 189-201.
 26. **RAURET, G. - LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F. – SAHUQUILLO, A. – BARAHONA, E. – LACHICA, M. – URE, A. M. – DAVIDSON, C. M. – GOMEZ, A. – LÜCK, D. - YLI-HALLA, M. – MUNTAU, H. – QUEVAUVILLER, Ph. 2000.** Application of a

-
- modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. In *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 2, s. 228-233.
27. **TESSIER, A. – CAMPBELL, G. C. – BISSON, M. 1979.** Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. In *Analytical Chemistry*, vol. 51, s. 844-851.
28. **BRÜMMER, G. W. – GERTH, J. – HERMS, U. 1986.** Heavy metal species, mobility and availability in soils. In *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, vol. 149, s. 382-398.
29. **CLARKSON, T. W. – VYAS, J. B. – BALLATORI, N. 2007.** Mechanisms of mercury disposition in the body. In *American journal of industrial medicine*, vol. 50, s. 757–764
30. **MOSSOP, K. F. – DAVIDSON, C. M. 2003.** Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. In *Analytica Chimica Acta*, vol. 478, s. 111-118.
31. **TOKALIOGLU, S. – KARTAL, S. 2005.** Comparison of metal fractionation results obtained from single and BCR sequential extractions. In *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 75, s. 180-188.
32. **PARDO, R. – VEGA, M. – DEBÁN, L. – CAZURRO, C. – CARRETERO, C. 2008.** Modelling of chemical fractionation patterns of metals in soils by two-way and three-way principal komponent analysis. In *Analytica Chimica Acta*, vol. 606, s. 26-36.
33. **VANĚK, A. – BORŮVKA, L. – DRÁBEK, O. – MIHALJEVIČ, M. – KOMÁREK, M. 2005.** Mobility of lead, zinc and cadmium in

-
- alluvial soils heavily polluted by smelting industry. In *Plant, Soil and Environment*, vol. 51, s. 316-321.
34. **VANĚK, A. – ETTLER, V. – GRYGAR, T. – BORŮVKA, L. – ŠEBEK, O. – DRÁBEK, O. 2008.** Combined Chemical and mineralogical evidence for heavy metal binding in mining- and smelting-affected alluvial soils. In *Pedosphere*, vol. 18, s. 464-478.
35. Příloha č. 5 k vyhlášce č 338. /2005 Z. z.
36. **WILCKE W. - DOHLER H. 1995.** *Schwermetalle in der Landwirtschaft*. Arbeitspapier 217. Darmstadt.
37. **YONG, R. N. – MOHAMED, A. M. O. – WARKENTIN, B. 1992.** *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier, London 1992.
38. **TESSIER, A. – CAMPBELL, P. G. C. – BISSON, M. 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. In *Analytical Chemistry*, vol. 51, s. 844-850
39. **GUPTA, S. K. – VOLLMER, M. K. – KREBS, R. 1996.** The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. In *Science of the Total Environment*, Vol. 178, s. 11.
40. **ZEIEN, H. – BRÜMMER, G. W. 1989.** Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen. In *Boden. Mit. Dtsch. Bodenk. Gessellsch*, vol. 19, s. 505-510.
41. **SADIGA, M. 1990.** In *Water, Air, Soil Pollution*, vol. 19, s. 366.
42. **ADRIANO, D. C. 2001.** *Trace Elements in Terrestrial Environments*. 2nd edition. Springer Verlag, New York.
43. **BALÍK, J. – TLUSTO, P. – PAVLÍKOVÁ, D. – SZÁKOVÁ, J. – KAEWRAHUN, S. – HANČ, A. 2000.** In *Rostlinná Výroba*, vol. 46, s. 273.
44. **PODLEŠÁKOVÁ, E. – NĚMEČEK, J. – VÁCHA, R. 1998.** In *Rostlinná Výroba*, vol. 49, s. 209.

-
45. **MAKOVNÍKOVÁ, J. , et al. 2006.** Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. In *Chemické Listy*, vol. 100, s. 424-432.
46. **CLAPP, C. E. – HAYES, M. H. B. – SENESI, N. – BLOOM, P. R. – JARDINE, P. M. 2001.** *Humic Substances and Chemical Contaminants*. Soil Science Society of America, Madison. ISBN-10: 0891188371
47. **MESTEK, O. –VOLKA, K. 1993.** Interakce těžkých kovů s půdními složkami. In *Chemické Listy*, vol. 87, s. 95.
48. **ZHANG, M. – ALVA, A. K. – LI, C. – CALVERT, D. V. 1997.** Fractionation of iron, manganese, aluminum, and phosphorus in selected sandy soils under citrus production. In *Soil Science Society of America Journal*, vol. 162, s. 181.
49. **BARANČÍKOVÁ, G. – BREČKOVÁ, V. – DLUGOL, J. 1997.** In *Rostlinná Výroba*, vol 43, s. 107.
50. **SANTOS, A. – BELLIN, I. C. – CORBI, P. P. – CUIN, A. – ROSA, A. H. - de OLIVIERA RESENDE, M. O. – ROCHA, J. C. – MELNIKOV, P. 2002.** *Humic Substances: Natures. s Most Versatile Materials, Proceedings*, s. 271. Northeastern University Boston.
51. **DONISA, C. – MOCANU, R. – STEINNE, E. 2003.** Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. In *Geoderma*, vol. 111, s. 75 - 84.
52. **STEVENSON, F. J. 1994.** *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, 2. vyd. Wiley, New York.
53. **ZALIDIS, G. - BARBAUIARINIS MATSI, T. 1999.** Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios Delta of Northern Greece. In *Communications in soil science and plant analysis*, vol. 30, s. 817.

-
54. **OSTERBERG, R. – WEI, S. – SHIRSOVA, L. 1999.** Inert copper ion complexes formed by humic acids. In *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 53, s. 172.
55. **BARANČÍKOVÁ, G. – MAKOVNÍKOVÁ, J. 2003.** The influence of humic acid quality on the sorption and mobility of heavy metals. In *Plant Soil Environ*, vol. 49, s. 531.
56. **SCHALSCHA, E. B. – ESCUDERO, P. – SALGADO, P. – AHUMADA, I. 1999.** Chemical forms and sorption of copper and zinc in soils of central Chile. In *Communications in soil science and plant analysis*, vol. 30, s. 497.
57. **POSPÍŠILOVÁ, L. – LAŠTINCOVÁ, J. – FIŠERA, M. – BRANŠTETEROVÁ, E. 2000.** Quality of soil organic matter in Fluvi-Eutric Gleysol. In *Acta Universitatis Agrriculturae et Silviculturae Mendeliana Brunensis*, vol. 69, s. 7.
58. **ALEKSEJEV, V. J. 1987.** *Ťžazelye metally v počvach i rasteniac.* Agropromizdat, Leningrad, s. 141.
59. **CIBULKA, J. – DOMAŽLICKÁ, E. - KOZÁK, J. 1991.** *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře.* Praha: Academia, 432 s. ISBN 80-200-0401-7
60. **KOLÁŘ, L. 1988.** *Cesty k omezení vstupu těžkých kovů do zemědělské produkce.* Seminář ČSVTS, „Cizorodé látky v půdě a rostlině“, Tábor,.
61. **PETRÍKOVÁ, V. 1990.** Výskyt imisí v ovzduší a obsah těžkých kovů v zemědělských plodinách. In *Rostlinná výroba*, vol. 36, s. 367-377.
62. **ERNST, W. H. O. - KNOLLE F. - KRATZ S. - SCHNUG E. 2004.** Aspects of ecotoxicology of heavy metals in the Harz region – a quided excursion. In *Landbauforschung Völkenrode*, vol. 54, s. 53 – 71.

-
63. **BANÁSOVÁ, V. 2006.** *Rastliny na banských odpadoch*, workshop ESF „Tvorba a hodnotenie nebezpečného banského znečistenia”, Modra - Harmónia
64. **ERNST, W. H. O. 1974.** *Schwermetallvegetation der Erde*. Gustav Fischer Verl. Stuttgart, 194 s.
65. **ERNST, W. H. O. – VERKLEIJ, J. A. C. - SCHAT H. 1992.** Metal tolerance in plants. In *Acta Botanica Neerlandica*, vol. 41, s 229-248.
66. **BAKER, A. J. M. – 1981.** Accumulators and excluders – strategies in the response of plant to heavy metals. In *Journal of Plant Nutrition*, vol. 3, s. 643.
67. **KOŠTÍŘ, J. 1974.** *Biochemie*. Praha : Avicenum. 568 s.
68. **PROCHÁDZKA, S. – MACHÁČKOVÁ, I. – KREKULE, J. - et al. 1998.** *Fyziologie rostlin*. Praha : Academia, 484 s. ISBN 80-200-0586-2
69. **ALLOWAY, B. J. 1990.** *Heavy Metal in Soils*. Halsted Press, Wiley, London.
70. **BENEŠ, S. – PABIÁNOVÁ, J. 1987.** *Přirozené obsahy distribuce prvků v půdách*. Monografie VŠZ Praha, s. 123-149
71. **BENEŠ, S. 1994.** *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, II. část*, MZe, Praha, 159 s.
72. **KOZÁK, J. - BÍLKOVÁ, H. 1986.** *Stanovení vybraných stopových prvků (Zn, Cd, Pb) v půdních extraktech. Konference „O metodice, stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu.* “ Kuparovice
73. **CHRISTENSEN, T. H. 1984.** Cadmium soil sorption at low concentrations : I. - II. In *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 21, s. 105-125.

-
74. **CHRISTENSEN, T. H. 1985.** Cadmium soil sorption at low concentrations : III. -IV. In *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 26, s. 255-274.
75. **CHRISTENSEN, T. H. 1987.** Cadmium soil sorption at low concentrations : V. -VI. In *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 34, s. 293-314
76. **CHRISTENSEN, T. H. 1989.** Cadmium soil sorption at low concentrations : VII-VIII. In *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 44, s. 43-56; 71-82.
77. **PÍŠ, V. – NOVÁKOVÁ, K. - KLINČEKOVÁ M. 1999.** Sorption of Cadmium, Lead and Mercury Ions in Agricultural Soils. In *Scientific Papers of the Research Institute of Irrigation*, vol. 24, s. 159-172
78. **BARANČÍKOVÁ, G. 1996.** Cadmium sorption on selected soil types. In *From soil survey to sustainable farming*. Bratislava : VÚPÚ, s. 129-133.
79. **GÁBRIŠ, Ľ. et al. 1998.** *Ochrana a tvorba životného prostredia v poľnohospodárstve*. Nitra : SPU, 461 s. ISBN 80-7137-506-3
80. **BIELEK s. et al. 1991.** *Ohrozená pôda*. Bratislava : VÚPÚ, 77 s. ISBN 80-85361-01-9
81. **POLAŇSKI, A. - SMULIKOWSKI, K. 1978.** *Geochémia*. Bratislava : SPN, 608 s.
82. **KOVÁČOVÁ V. 1998.** Sorpcia kadmia v piesočnatej a hlinitkej pôde. In: Transport vody, chemikálií a energie v systéme pôda-rastlina-atmosféra. In *Zborník anotácií zo VI. posterového dňa s medzinárodnou účasťou*. ÚH SAV Bratislava 25. 11.
83. **KOVÁČOVÁ, V. 2000.** Stanovenie adsorpčných parametrov kadmia pre vybrané typy pôd. In *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, vol. 48, s. 367 - 377

-
84. **BABEJOVÁ, N. – DLAPA, P. 2001.** Vplyv pôdných faktorov na mobilitu kadmia v pôde. In *Zborník zo 14. slovensko - česko – poľského vedeckého seminára „Fyzika vody v pôde“*. Michalovce Zemplínska Šírava, s. 75 – 79
85. **BABEJOVÁ, N. – PÍŠ, V. 2000.** Vplyv organickej hmoty, humínových kyselín a fulvokyselín na adsorpciu kadmia. In *Acta Hydrologica Slovaca*, vol. č. 1, s. 89 -94
86. **NOVÁKOVÁ, K. – PÍŠ, V. – KAZDA, R. 2001.** Soil Properties Effect On Cadmium Ions Transport. In *Bioklimatologické pracovné dni, zborník*
87. **BORŮVKA, L. - VACEK, O. - JEHLIČKA, J. 2005.** Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. In *Geoderma*, vol. 128, s. 289-300.
88. **APPEL, C. - MA, L. Q. - RYJE, R. D. - REVE, W. 2008.** Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. In *Environmental Pollution*, vol. 155, s. 132-140.
89. **VANĚK, A. - BORŮVKA, L. - DRÁBEK, O. - MIHALJEVIČ, M. - KOMÁREK, M. 2005.** Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. In *Plant, Soil and Environment*, vol. 51, s. 316-321.
90. **WALLER, P. A. - PICKERING, W. F. 1993.** The effect of pH on the lability of lead and cadmium sorbed on humic acid particles. In *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 5, s. 11-22.
91. **ANDERSEN, M. K. - REFSGAARD, A. - RAULUND-RASMUSSEN, K. - STROBEL, B. W. - HANSEN, H. C. B. 2002.** Content, distribution, and solubility of cadmium in arable and forest soils. In *Soil Science Society of America Journal*, vol. 66, s. 1829-1835.

-
92. BÄCKSTRÖM, M. - KARLSSON, S. - BACKMAN, L. - FOLKESON, L. - LIND, B. 2004. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. In *Water Research*, vol. 38, s. 720-732.
93. ANGEHRN-BETTINAZZI, C - THONI, L. - HERTZ, J. 1989. An attempt to evaluate some factors affecting the heavy metal accumulation in a forest stand. In *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 35, s. 69-79.
94. WALLER, P. A. - PICKERING, W. F. 1994. The effect of pH on the lability of zinc and nickel sorbed on humic acid particles. In *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 9, s. 43-49.
95. CHRISTENSEN, T. H. 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations: II. Reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging. In *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 21, s. 115-125.
96. BENEŠ, S. 1994. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, II. část*, MZe, Praha, 159 p.
97. HOVMAND, M. F. et al. 1983. Plant uptake of airborne cadmium. In: *Environmental Pollution*. roč. 30, č. 3, s. 27-38.
98. DOMAŽLICKÁ, E. – OPATRNÝ, Z. 1989. The effects of cadmium on potato (*Solanum tuberosum* L.) shoot culture growth. In *Biology Plantarum*, roč. 31, č. 5, s. 408-412.
99. MULLINS, G. L. - SOMMERS, L. E. 1986. Characterization of Cadmium and Zinc in Four Soils Treated with Sewage Sludge. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 15, s. 382-387
100. MULLINS, G. L. - SOMMERS, L. E. - BARBER, S. A. 1986. Modeling the Plant Uptake of Cadmium and Zinc from Soils Treated with Sewage Sludge. In *Soil Science Society of America Journal*. roč. 50, č. 5, s. 1245-1250

-
101. **MAKOVNÍKOVÁ, J. 2001.** Potenciály a bariéry prístupnosti kadmia, olova, medi a zinku v systéme pôda – rastlina. In *Agrochémia*, roč. 5, č. 3, s. 4-7.
102. **MERIAN, E. 1991.** *Metals and Their Compounds in the Environment*. Verlagsgesellschaft VCH, Weinheim.
103. **SEEBAUGH, D. R. – WALLACE, W. G. 2004.** Importance of metal-binding proteins in the partitioning of Cd and Zn as trophically available metal (TAM) in the brine shrimp *Artemia franciscana*. In *Marine Ecology Progress Series*, vol. 272, s. 215.
104. **AHSANULLAH, M. – NEGILSKI, D. S. – MOBLEY, M. C. 1981.** Toxicity of zinc, cadmium and copper to the shrimp *Callinassa australiensis* (Dana). I. Effect of individual metals. In *Marine Biology*, vol. 64, s. 299 - 304.
105. **HE, P. P. - Lv, X. Z. - Wang, G. Y. 2004.** Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables. In *Environment International*, vol. 30, s. 167–172.
106. **LIU, J. – LI, K. – XU, J. – LIANG, J. – LU, X. – YANG, J. – ZHU, Q. 2003.** Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes. In *Field Crops Research*, vol. 83, s. 271 - 281.
107. **CIBULKA, J. et al. 1986.** *Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře*. Praha : SZN, 157 s.
108. **PITTER, P. 1999.** *Hydrochemie*. Praha : VŠCHT, 568 s.
109. **RAPANT, S. - VRANA, K. – BODIŠ, D. 1996.** *Geochemický atlas Slovenska. Časť I – Podzemné vody*. Bratislava : GS SR, Vyd. D. Štúra, 127 s.
110. **ČURLÍK, J. - ŠEFČÍK s. 1999.** *Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť V: Pôdy*. MŽPSR,

-
111. **PODLEŠÁKOVÁ, E. - NĚMEČEK, J. 1996.** Kritéria kontaminace a intoxikace půd. In *Rostlinná Výroba*, vol. 42, s. 357-364.
112. **NĚMEČEK, J. - PODLEŠÁKOVÁ, E. - PASTUZSKOVÁ, M. 1998.** Use of sequential analysis for the assessment of trace elements bonds in soils. In *Rostlinná Výroba*, vol. 44, s. 203-207.
113. **BORŮVKA, L. - DRÁBEK, O. 2004.** Heavy metal distribution between fractions of humic substance in heavily polluted soils. In *Plant, Soil and Environment*, vol. 50, s. 339-345.
114. **PINHEIRO, J. P. - MOTA, A. M. - BENEDETTI, M. F. 1999.** Lead and calcium binding to fulvic acids: salt effect and competition. In *Environmental Science a Technology*, vol. 33, s. 3398 - 3404.
115. **PICCOLO A. 1989.** Reactivity of added humic substances towards plant available heavy metals in soils. In *The Science of the Total Environment*, vol. 81-82, s. 607-614.
116. **PINHEIRO, J. P. - MOTA, A. M. - GONCALVES, M. L. S. 1994.** Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). In *Analytica Chimica Acta*, vol. 284, s. 525-537.
117. **ROY, W. R. - KRAPAC, I. G, STEELE, J. D. 1993.** Sorption of cadmium and lead by clays from municipal incinerator ash-water suspensions. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 22, s. 537-543.
118. **WARREN, H. V. - DELAVault, R. E. 1962.** Lead in some food crops and trees. In *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 13, s. 96-98.
119. **MITCHELL, R. L. 1963.** Soil aspects of trace element problems in plants and animals. In *Journal of the Royal Agricultural Society of England*, vol. 124, s. 75-86.
120. **BAZZAZ, F. A. - CARLSON, R. W. - ROLFE, G. L. 1974.** The effect of heavy metals on plants: Part I. Inhibition of gas exchange in

-
- sunflower by Pb, Cd, Ni and Tl. In *Environmental Pollution*, vol. 7, s. 241-246.
- 121. BROYER, T. C. - JOHNSON, C. M. - PAULL, R. E. 1972.** Some aspects of lead in plant nutrition. In *Plant Soil*, vol. 36, s. 301-313.
- 122. BARKER, W. G. 1972.** Toxicity levels of mercury, lead, copper, and zinc in tissue culture systems of cauliflower, lettuce, potato, and carrot. In *Canadian Journal of Botany*, vol. 50, s. 973-976.
- 123. DAVIS, J. B. BARNES, R. L. 1973.** Effects of soil-applied fluoride and lead on growth of loblolly pine and red maple. In *Environmental Pollution*, vol. 5, s. 35 - 44.
- 124. DIJKSHOORN, W. - Van BROEKHOVEN, L. W. - LAMPE, J. E. M. 1979.** Phytotoxicity of zinc, nickel, cadmium, lead, copper, and chromium in three pasture plant species supplied with graduated amounts from the soil. In *Netherlands Journal of Agricultural Science*, vol. 27, s. 241 - 253.
- 125. BAUMHARDT, G. R. WELCH, L. F. 1972.** Lead uptake and corn growth with soil-applied lead. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 1, s. 92 - 94.
- 126. KIEKENS, L. 1995.** Zinc. In: ALLOWAY, B. J. (ed.) 1995. *Heavy Metals in Soils*. Chapman Hall, London, 284 – 303.
- 127. NĚMEČEK, J. - PODLEŠÁKOVÁ, E. - PASTUSZKOVÁ, M. 1995.** Pozad'ové obsahy potenciálně rizikových prvků v půdách ČR (Obsahy v extraktu 2M HNO₃) In *Rostlinná Výroba*, vol. 41, s. 25 - 29.
- 128. SUK, M. 1999.** *Ochrana litosféry před znečištěním, Geologické faktory v ochraně životního prostředí*, Moravské zemské muzeum Brno, 130 p.

-
129. **WONG, C. S. C. - LI, X. - THORNTON, I. 2006.** Urban environmental geochemistry of trace metals. Review in *Environmental Pollution*, vol. 142, s. 1 - 16.
130. **PATERSON, E. - SÁŇKA, M. - CLARK, L. 1996.** Urban soils as pollutant sinks: a case study from Aberdeen, Scotland. In *Applied Geochemistry*, vol. 11, s. 129 - 131.
131. **CHEN, T. - LIU, X. - ZHU, M. - ZHAO, K. - WU, J. - XU, J. - JUANY, P. 2008.** Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China. In *Environmental Pollution*, vo. 151, s. 67 - 78.
132. **JIM, C. Y. 1998.** Urban soil characteristics and limitations for landscape planting in Hong Kong. In *Landscape and Urban Planning*, vol. 40, s. 235 - 249.
133. **MARTÍNEZ, C. E. - MOTTO, H. L. 2000.** Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. In *Environmental Pollution*, vol. 107, s. 153-158.
134. **IMPERATO, M. - ADAMO, P. - NAIMO, D. - ARIENZO, M. - STANZIONE, D. - VIOLANTE, P. 2003.** Spatial distribution of heavy metals in urban soil of Naples city (Italy). In *Environmental Pollution*, vol. 124, s. 247 - 256.
135. **STEPHAN, C. H. - COURCHESNE, F. - HENDERSHOT, W. H. - McGRATH, S. P. - CHAUDRI, A. M. - SAPPIN-DIDIER, V. - SAULE, S. 2008.** Speciation of zinc in contaminated soils. In *Environmental Pollution*, vol. 155, s. 208 - 216.
136. **CATLETT, K. M. - HEIL, D. M. - LINDSAY, W. L. - EBINGER, M. H. 2002.** Soil chemical properties controlling zinc 2^{+} activity in 18 Colorado soils. In *Soil Science Society of America Journal*, vol. 66, s. 1182 - 1189.

-
137. **AI-SEWAILEM, M. S. - KHALED, E. M. - MASHHADY, A. S. 1999.** Retention of copper by desert sand coated with ferric hydroxides. In *Geoderma*, vol. 89, s. 249 - 258.
138. **HOLM, P. E. - CHRISTENSEN, T. H. - TJELL, J. C. - McGRATH, S. P. 1995.** Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 24, s. 183 - 190.
139. **ANTONOVICS, J. - BRADSHAW, A.D. - TURNER, R. G. 1971.** Heavy metal tolerance in plants. In *Advances in Ecological Research*, vol. 7, s. 1 – 85.
140. **WAINWRIGHT, S. J. – WOOLHOUSE, H. W. 1977.** Some physiological aspects of copper and zinc tolerance in *Agrostis tenuis* Sibh.: Cell elongation and membrane damage. In *Journal of Experimental Botany*, vol. 28, s. 1029 – 1036.
141. **SCHAT, H. – VOOIJIS, R. – KUIPER, E. 1996.** Identical major gene loci for heavy metal tolerances that have independently evolved in different local populations and subspecies of *Silene vulgaris*. In *Evolution*, vol. 50, s. 1888 - 1895.
142. **MITCHELL, S. D. – FRETZ, T. A. 1977.** Cadmium and zinc toxicity in white pine, red maple, and Norway spruce. In *Journal of the American Society for Horticultural Science*, vol. 102, s. 81 – 84.
143. **RAUSER, W. E. 1978.** Early effects of phytotoxic burdens of cadmium, cobalt, nickel, and zinc in white beans. In *Canadian Journal of Botany*, vol. 56, s. 1744–1749.
144. **DIJKSHOORN, W. - Van BROEKHOVEN, L.W. - LAMPE, J. E. M. 1979.** Phytotoxicity of zinc, nickel, cadmium, lead, copper and chromium in three pasture plant species supplied with graduated amounts from the soil. In *Netherlands Journal of Agricultural Science*, vol. 27, s. 241–253.

-
145. **DAVIES, B. E. 1993.** Radish as an indicator plant for derelict land: Uptake of zinc at toxic concentrations. In *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 24, s. 1883–1895.
146. **SHEPPARD, S. C. - EVENDEN, W. G. - ABBOUD, S. A. - STEPHENSON, M. 1993.** A plant life-cycle bioassay for contaminated soil, with comparison to other bioassays: mercury and zinc. In *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 25 s. 27–35.
147. **CHANEY, R. L. 1993.** Zinc phytotoxicity. In: Robson AD ed. Zinc in soil and plants, *Proceedings of the International Symposium on "Zinc in soils and plants"*, held at The University of Western Australia, Dordrecht, Kluwer, s. 135 - 150.
148. **VANGRONSVELD, J. - CLIJSTERS, H. 1994.** Toxic effects of metals. In: Farago M ed. *Plants and the chemical elements*. Weinheim, VCH, s. 149 – 177.
149. **POWELL, M. J. - DAVIES, M. S. - FRANCIS, D. 1986b.** The influence of zinc on the cell cycle in the root meristem of a zinc-tolerant and a non-tolerant cultivar of *Festuca rubra* L. In *New Phytologist*, vol. 102, s. 419–428.
150. **DAVIES, K. L. - DAVIES, M. S. - FRANCIS, D. 1991.** The influence of an inhibitor of phytochelatin synthesis on root growth and root meristematic activity in *Festuca rubra* L. in response to zinc. In *New Phytologist*, vol. 118: 565–570.
151. **ERNST, W. H. O. 1996.** Bioavailability of heavy metals and decontamination by plants. In *Applied Geochemistry*, vol. 11, s. 163–167.
152. **ERNST, W. H. O. - VERKLEIJ, J. A. C. - SCHAT, H. 1990.** Evolutionary biology of metal resistance in *Silene vulgaris*. In *Evolution Trends in Plants*, vol. 4, s. 45–51.

-
153. **Van ASSCHE, F. - CLIJSTERS, H. 1986.** Inhibition of photosynthesis in *Phaseolus vulgaris* by treatment with toxic concentrations of zinc: effects on electron transport and photophosphorylation. In *Physiologia Plantarum*, vol. 66, s. 717–721.
154. **DAVIS, R. D. - BECKETT, P. H. T. 1978.** Upper critical levels of toxic elements in plants. II. Critical levels of copper in young barley, wheat, rape, lettuce and ryegrass, and of nickel and zinc in young barley and ryegrass. In *New Phytologist*, vol. 80, s. 23–32.
155. **Van ASSCHE, F. - CARDINAELS, C. - CLIJSTERS, H. 1988.** Induction of enzyme capacity in plants as a result of heavy metal toxicity: dose–response relations in *Phaseolus vulgaris* L. - treated with zinc and cadmium. In *Environmental Pollution*, vol. 52, s. 103–115.
156. **BALSBERG, PÅHLSSON, A-M 1989.** Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. In *Water, Air, Soil Pollution*, vol. 47, s. 287–319.
157. **VANGRONSVELD, J. - CLIJSTERS, H. 1992.** A biological test system for the evaluation of metal phytotoxicity and immobilization by additives in metal-contaminated soils. In Merian E Haerdi W eds. *Interrelation between chemistry and biology*. Northwood, Science and Technology Letters, pp117–125.
158. **MENCH, M. - VANGRONSVELD, J. – DIDIER, V. - CLIJSTERS, H. 1994.** Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. In *Environmental Pollution*, vol. 86, s. 279–286.
159. **MARSCHNER, H. 1995.** *Mineral nutrition of higher plants*, 2nd ed. London, Academic Press, s. 347–364.

-
- 160. ŠUCMANOVÁ, M. - MARVANOVÁ, S. - MAREŠOVÁ, V. - HUZLÍK, J. - ADAMEC, V. 2003.** Evaluation of waters contaminated from the roads using ecotoxicological biotests and chemical analysis. In: *SETAC Europe 13th Annual Meeting, Hamburg (Germany)*, s. 204.
- 161. ALOV, N. V. - BULGACHEV, R. V. - OSKOLOK, K. V. 2001.** Features of technogenic metal pollution of roadside soil according to X-ray fluorescence monitoring data. In *Journal of Soils and Sediments*, vol. 1, s. 164-167.
- 162. LI, X. - POON, Ch. - LIU P. S. 2001.** Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. In *Applied Geochemistry*, vol. 16, s. 1361-1368.
- 163. IRZ (Integrovaný registr znečišťování) [online]:** Česká republika, 2008 [cit. 2013-09-10]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/obsah/ohlasovane-latky>
- 164. JONES, L. M. P. - JARVIS, S. C. 1981.** *The fate of heavy metals, The Chemistry of Soil Processes*, John Wiley and Sons, New York, s. 593-619.
- 165. ALLOWAY, B. J. 1995.** *Soil processes and the behaviour of metals*. In ALLOWAY, B. J: *Heavy Metals in Soil*, Blackie Academic Professional, London, 368 s.
- 166. HERAWATI, N. - RIVAI, I. F. - KOYAMA, H. - SUZUKI, S. - LEE, Y. 1998.** Copper in Rice and in Soils According to Soil Type in Japan, Indonesia, and China: A Baseline Study. In *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 60, s. 266-272.
- 167. GRAF, M. - LAIR G. J. - ZEHETNER, F. - GERZABEK, M. H. 2007.** Geochemical fractions of copper in soil chronosequences of selected European floodplains. In *Environmental Pollution*, vol. 148, s. 788-796.

-
168. **McBRIDE, M. B. - J. J. BLASIAK. 1979.** Zinc and copper solubility as a function of pH in an acidic soil. In *Soil Science Society of America Journal* vol. 43, s. 866-870.
169. **WILHELMY, S. A. S. - DUARET, I. R. - FLEGAL, A. R. 1996.** Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco bay estuary. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, s. 4933-4944.
170. **ZHANG M. - ALVA A. K. - LI C. - CALVERT D. V. 1997.** Root distribution of grapefruit trees under dry granular broadcast vs. fertigation method. In *Soil Science*, vol. 162, s. 181.
171. **SANTOS A. - BELLIN I. C. - CORBI P. P. - CUIN A. - ROSA A. H. - de OLIVIERA RESENDE M. O. - ROCHA J. C. - MELNIKOV P. 2002.** *Humic Substances: Natures. s Most Versatile Materials, Proceedings*, s. 271. Northeastern University Boston.
172. **SCHALSCHA E. B. - ESCUDERO P. - SALGADO P. - AHUMADA I. 1999.** Chemical forms and sorption of copper and zinc in soils. In *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 30, s. 497.
173. **POSPÍŠILOVÁ, L. – LAŠTINCOVÁ, J. – FIŠERA, M. – BRANŠTETEROVÁ, E. 2000.** Quality of soil organic matter in Fluvi-Eutric Gleysol. In *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, vol. 69, s. 7
174. **HOWELL, J. M. - GAWTHORNE, J. M. 1987.** *Copper in Animals and Man*, CRC Press, Florida, 152 s.
175. **SHUMAN, L. M. 1985.** Fractionation method for soil microelements. In *Soil Science*, vol. 140, s. 11-22.
176. **AI-SEWAILEM, M. S. - KHALED, E. M. - MASHHADY, A. S. 1999.** Retention of copper by desert sand coated with ferric hydroxides. In *Geoderma*, vol. 89, s. 249-258.

-
177. **DUDLEY, L. M. - McLEAN, J. E. - FURST, T. H. - JURINAK, J. J. 1991.** Sorption of cadmium and copper from an acid mine waste extract by two calcareous soils-Column Study. In *Soil Science*, vol. 151, s. 121-135.
178. **DONER, H. E. 1978.** Chloride as a factor in mobility of Ni (II), Cu(II) and Cd(II) in soil. In *Soil Science Society of America Journal*, vol. 42, s. 882-885.
179. **WOOLHOUSE, H. W. 1983.** Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals Chapter 7. In: LANGE, O. C. – NOBEL, P. S. – OSMOND, C. B. – ZIEGLER, H. ed. *Encyclopedia of plant physiology*. New York, Basel
180. **MARSCHNER, H. 1986.** *Mineral nutrition of higher plants*. New York, London, Academic Press. Springer-Verlag, chapter 7, s. 245-300.
181. **FERNANDES, J. C. - HENRIQUES, F. S. 1991.** Biochemical, physiological, and structural effects of excess copper in plants. In *Botanical Review*, vol. 57, s. 246-273.
182. **LARCHER, W. 1995.** *Physiological plant ecology - Ecophysiology and stress physiology of functional groups*, 3rd ed. Berlin, Springer-Verlag.
183. **NRIAGU, J. O. ed. 1979b.** *Copper in the environment: Part 1. Ecological cycling*. New York, John Wiley Sons Ltd, s. 43-75.
184. **CLARKSON, D. T. – HANSON, J. B. 1980.** The mineral nutrition of higher plants. In *Annual Review of Plant Physiology*, vol. 31, s. 239-298.
185. **HOWELER, R. H. 1983.** *Study of some tropical plants for the diagnosis of nutritional problems : výskumná správa*. Cali, Colombia, International Centre for Tropical Agriculture, 28 s.

-
- 186. THIEL, H. – FINCK, A. 1973.** Determination of limiting values of optimum copper supply of oat and barley plants. In *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, vol. 134, s. 107-125.
- 187. STEVENSON, F. J. 1986.** *Cycles of soil: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. New York, John Wiley Sons Ltd.
- 188. ROBSON, A. D. - REUTER, D. J. 1981.** Diagnosis of copper deficiency and toxicity. In: LONERAGAN, J. F. - ROBSON, A. D. - GRAHAM, R. D. ed. Copper in soils and plants. In *Proceedings of the Golden Jubilee International Symposium*, Murdoch University, Perth, Western Australia. London, New York, Sydney, Academic Press, s. 287-312.
- 189. JARVIS, S. C. 1978.** Copper uptake and accumulation by perennial ryegrass grown in soil and solution culture. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* , vol. 29, s. 12-18.
- 190. GRAHAM, J. H. - TIMMER, L. W. - FARDELMANN, D. 1986.** Toxicity of fungicidal copper in soil to citrus seedlings and vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi. In *Phytopathology*, vol. 76, s. 66-70.
- 191. WALSH, L. H. - ERHARDT, W. H. SEIBEL, H. D. 1972.** Copper toxicity in snapbeans (*Phaseolus vulgaris* L.). In *Journal of Environmental Quality*, vol. 1, s. 197-200.
- 192. FAROOQUI, A. - KULSHRESHTHA, K. - SRIVASTAVA, K. - FAROOQUI, S. A. - PANDEY, V. - AHMAD, K. J. 1995.** Photosynthesis, stomatal response and metal accumulation in *Cineraria maritima* L. and *Centauria moschata* L. grown in metal-rich soil. In *Science of the Total Environment*, vol. 164, s. 203-207.
- 193. BOJANOWSKA, I. 2002.** Recovery of Chromium from Sludge Formed after Neutralization of Chromic Wastewater. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 11, s. 117,

-
194. **BOJANOWSKA, I. 2002.** Recovery of Chromium from Galvanic Wastewater Sludge. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 11, s. 225,
195. **KOWALSKI, Z. – FELA, K. - WIECZOREK-CIUROWA, K. 2003.** The effect of chromic mud graining on the technological parameters of the sodium chromate production process. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 12, s. 73.
196. **PALEČEK, J. - LINHART, I. - HORÁK, J. 1996.** *Toxikologie a bezpečnost práce v chemii*. 1. dotisk vyd. Praha: VŠCHT. 189 s. ISBN 80-7080-266-9.
197. **KUBAL, M. - BURKHARD, J. - BŘEZINA, M. 2002.** Dekontaminační technologie [online]. 2002 [cit. 2013-04-11]. Dostupný z WWW:
<[http://www. vscht. cz/uchop/CDmartin/index. html](http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/index.html)>.
198. **BARABASZ W. - CHMIEL M. - GALUS A. - PAŚMIONKA I. 1998.** Ecotoxicology of chromium. In *Chem. Inž. Ekol.* vol.5, s. 665,
199. **CIEŚLAK – GOLONKA, M. 1994.** Chromium compounds in the systems of biological importance. In *Wiadomości chemiczne*, vol. 48, s. 59
200. **DOJLIDO, I. R. – ŚWIETLIK, R. 2002.** Distribution of chromium in the Radomska River (Poland) polluted by tanning industry. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 11, s. 83
201. **SIEPAK, J. – KABOCIŃSKI, M. – BARAŁKIEWICZ, D. 1996.** Chromium speciation in the samples of the 1st water bearing level underground water subjected to antropopression. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 5, s. 41
202. **BARAŁKIEWICZ, D. – SIEPAK, J. 1999.** Speciation analysis of chromium(III) and (VI) in natural samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. In *Analytical Chemistry*, vol. 44, s. 879

-
203. **BARAŁKIEWICZ, D. – SIEPAK, J. 1999.** Chromium, nickel and cobalt in environmental samples and existing legal norm. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 8, s. 201
204. **BOJANOWSKA I. 2002.** Recovery of chromium from sludge formed after neutralization of chromic wastewater. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 11, s. 117
205. **BOJANOWSKA, I. 2002.** Recovery of chromium from galvanic wastewater sludge. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 11, s. 225,
206. **JAMES, B. R. 2002.** *Chemical transformations of chromium in soils relevance to mobility, bio-availability and remediation: The Chromium File*, no. 8, February, 8 p.
207. **FENDORF, S. 1995.** Surface reactions of chromium in soils and waters. In *Geoderma*, vol. 67, s. 55-71.
208. **JAMES, B. R. - PETURA, J. C. - VITALE, R. J. - MUSSOLINE, G. R. 1997.** Oxidation-reduction chemistry of chromium: Relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. In *Journal of Soil Contamination*, vol. 6, s. 569-580.
209. **JAMES, B. R. – BARTLETT, R. J. 1983a.** Behavior of chromium in soils. V. Fate of organically-complexed Cr (III) added to soil. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 12, s.169-172.
210. **HUG, S. J. - JAMES, B. R. - LAUBSCHER, H. U. 1996.** Iron (III)-catalyzed photochemical reduction of Cr (VI) in the presence of oxalate and dissolved and solid iron phases. In *Environmental Science & Technology*, vol. 31, s. 160-170.
211. **MAYES, M. A. - JARDINE, P. M. - LARSEN, I. L. - et al 2000.** Multispecies transport of metal-EDTA complexes and chromate through undisturbed columns of weathered fractured saprolite. In *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 45, s. 243-265.

-
212. **ZHANG, H. - BARTLETT, R. J. 1999.** Light-induced oxidation of aqueous chromium (III) in the presence of iron (III). In *Environmental Science & Technology*, vol. 33, s. 588-594.
213. **JARDINE, P. M. - FENDORF, S. E. - MAYES, M. A. - et al 1999.** Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. In *Environmental Science & Technology*, vol. 33, s. 2939-2944.
214. **JAMES, B. R. - BARTLETT, R. J. 1984.** Plant-soil interactions of chromium. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 13, s. 67-70.
215. **ANDERSON, R. A. 1999.** *Chromium as an essential nutrient. The Chromium File no. 6. : výskumná správa.* International Chromium Development Association
216. **NIEBOER, E. - JUSYS, A. A. 1988.** Biologic chemistry of chromium. In: Nriagu, J. O. – Nieboer, E. eds. *Chromium in Natural and Human Environments*. New York:Wiley.
217. **JAMES, B. R. 1996.** The challenge of remediating chromium-contaminated soil. In *Environmental Science & Technology*, vol. 30, s. 248A-251A
218. **BARON, D. - PALMER, C. D. - STANLEY, S. T. et al 1996.** Identification of two, iron-chromate precipitates in a Cr (VI) contaminated soil. In *Environmental Science & Technology*, vol. 30, s. 964-968.
219. **BARTLETT, R. – JAMES, B. 1979.** Behavior of chromium in soils. (III). Oxidation. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 8, s. 31-35.
220. **BARTLETT, R. J. 1997.** Chromium redox mechanisms in soils: Should we worry about Cr (VI)? In: CANALI, S. C. – TITTARELLI, F. – SEQUI, P. eds. *Chromium Environmental Issues*. Milan: FrancoAngeli.

-
221. KOŇUH, N. - STUPAR, J. - GORENC, B. 2000. Reduction and oxidation processes of chromium in soils. In *Environmental Science & Technology*, vol. 34, s. 112-119.
222. ROCK, M. L. – JAMES, B. R. – HELZ, G. R. 2001. Hydrogen peroxide effects on chromium oxidation state and solubility in four diverse, chromium-enriched soils. In *Environmental Science & Technology*. vol.35, s. 4054-4059.
223. ZHANG, H. - BARTLETT, R. J. 1999. Light-induced oxidation of aqueous chromium (III) in the presence of iron (III). In *Environmental Science & Technology*, vol. 33, s. 588-594.
224. BARTLETT, R. J. – KIMBLE, J. M. 1976. Behavior of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 5, s. 383-386
225. FENDORF, S. E. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. In *Geoderma*, vol. 67, s. 55-71
226. MAKINO, T. – KAMEWADA, K. – HATTA, T. – TAKAHASHI, Y. – SAKURAI, Y. 1998. Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils. In *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 64, s. 435-441
227. STEPNIEWSKA, Z. – BUCIOR, K. – BENNICELLI, R. P. 2004. The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. In *Geoderma*, vol. 122, s. 291-296
228. VERFAILLIE, G. R. M. 1974. Kinetics of chromium absorption by intact rice plants. In: *Comparative studies of food and environmental contamination*, Vienna, International Atomic Energy Agency, s. 315-331.
229. HEWITT, E. J. 1953. Metal interrelationships in plant nutrition. I. Effects of some metal toxicities on sugar beet, tomato, oat, potato,

-
- and marrowstem kale grown in sand cultures. In *Journal of Experimental Botany*, vol. **4**, s. 59-64.
- 230. STANLEY, R. A. 1974.** Toxicity of heavy metals and salts to Eurasian watermilfoil (*Myriophyllum spicatum* L.). In *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. vol. **2**, s. 331-341.
- 231. TURNER, M. A. - RUST, R. H. 1971.** Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. In *Soil Science Society of America, Proceedings*, vol. **35**, s. 755-758.
- 232. GEMMELL, R. P. 1973.** Revegetation of derelict land polluted by a chromate smelter. Part 1. Chemical factors causing substrate toxicity in chromate smelter waste. In *Environmental Pollution*, vol. **5**, s. 181-197.
- 233. REDISKE, J. H. 1956.** Chromium toxicity in plants. In: *Biology research: annual report, 1955*, Richland, Washington, Hamford Atomic Products Operations, s. 48-52 (Report HW-41500).
- 234. REDISKE, J. H. - CLINE, J. F. - SELDERS, A. A. 1955.** Chromium toxicity in plants. In: *Biology research: annual report, 1954*, Richland, Washington, Hamford Atomic Products Operations, s. 32-39 (Report HW-35917).
- 235. LLAMAS, A. - SANZ, A. 2008.** Organ – distinctive changes in respiration rates of rise plants under nickel stress. In *Plant Growth Regulation*, vol. **54**, 2008, s. 63-69.
- 236. LINDSAY, W. L. 1979.** *Chemical equilibria in soils*. John Wiley Sons, New York.
- 237. REIMANN, C. - de CARITAT P. 1998.** *Chemical elements in the environment: the factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Berlin – Heidelberg, Springer-Verlag. 398 s.

-
238. **SADIQ, M. - ENFIELD, C. G. 1984a.** Solid phase formation and solution chemistry of nickel in soils. 1. *Theoretical. Soil Sci*, vol. 138, s. 262-270.
239. **SADIQ, M. - ENFIELD, C. G. 1984b.** Solid phase formation and solution chemistry of nickel in soils. 2. *Experimental. Soil Sci*, vol. 138, s. 335-340.
240. **ALLOWAY, B. J. - MORGAN, H. 1986.** The behaviour and availability of cadmium, nickel, and lead in polluted soils. In: ASSINK, J. W. van den BRINK, W. J. - ed. *Contaminated soil*. Dordrecht, Boston, Lancaster, Martinus Nijhoff Publishers, s. 101-113.
241. **RUDD, T. – LAKE, D. L. – MEHROTRA, I. – STERRITT, R. M. – KIRK, P. W. W. – CAMPBELL, J. A. 1988.** Characterization of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. In *Science of the Total Environment*, vol. 74, s. 149
242. **ADAMS, J. F. - KISSEL, D. E. 1989.** Zinc, copper, and nickel availabilities as determined by soil solution and DTPA extraction of a sludge-amended soil. In *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 20, s. 139-158.
243. **NAS 1975.** *Nickel*. výskumná správa. Washington, DC, National Academy of Sciences, 277 s.
244. **JENKINS, D. W. 1980a.** Nickel Accumulation In Aquatic Biota. In: NRIAGU, J. O. ed. *Nickel In The Environment*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley And Sons, s. 283-337.
245. **BROOKS, R. R. 1980.** Accumulation Of Nickel By Terrestrial Plants. In: NRIAGU, J. O. ed. *Nickel In The Environment*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley And Sons, s. 407-429.

-
246. **DIXON, N. E. - GAZZOLA, C. - BEAKELEY, R. L. - ZERNER, B. 1975.** Jack Bean Urease (Ec 3. 5. 1. 5). A Metalloenzyme. A Simple Biological Role For Nickel? In *Journal of the American Chemical Society*, vol. 97, s. 4130-4133.
247. **JAFFRE, T. - KERSTEN, W. - BROOKS, R. R. - REEVES, R. D. 1979.** Nickel Uptake By Flacourtiaceae Of New Caledonia. In *Proceedings of the Royal Society of London (Biol)*, vol. 205, s. 385-394.
248. **YANG, X. H. - BROOKS, R. R. - JAFFRE, T. - LEE, J. 1985.** Elemental Levels And relationships in the flacourtiaceae of New Caledonia and their significance for the evaluation of the serpentine problem. In *Plant Soil*, vol. 87, s. 281-292.
249. **PROKIPCAK, B. - ORMROD, D. P. 1986.** Visible Injury And Growth Responses Of Tomato And Soybean To Combinations Of Nickel, Copper And Ozone. In *Water Air Soil Pollution*, vol. 27, s. 329-340.
250. **SMITH, I. C. – CARSON, B. L. 1981.** *Trace metals in the environment*. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Science Publishers.
251. **MERIAN, E. 1985.** Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt, beryllium, arsenic, cadmium and selenium, and their derivatives. In *Current Topics in Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 8, s. 3–32.
252. **ABBASI, S. A. - NIPANEY, P. C. - SONI, R. 1989.** Environmental status of cobalt and its micro determination with 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid in waters, aquatic weeds and animal tissues. In *Analytical Letters*, vol. 22, s. 225–235.
253. **McLENNAN, S. M. - TAYLOR, S. R. 1999.** Earth's continental crust. In: C. P. MARSHALL R. W. FAIRBRIDGE (Eds.),

-
- Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, s. 145-150.
- 254. ALBRECHT, A. 1999.** Cobalt. In: C. P. MARSHALL R. W. FAIRBRIDGE (Eds.), *Encyclopedia of geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, s. 97.
- 255. TAYLOR, S. R. 1964.** Abundance of chemical elements in the continental crust. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 28, s. 1273-1285.
- 256. ABRAHAM, J. L. – HUNT, A. 1995.** Environmental contamination by cobalt in the vicinity of a cemented tungsten carbide tool grinding plant. In *Environmental Research*, vol. 69, s. 67–74.
- 257. KLOKE, A. - SAUERBECK, D. R. - VETTER, H. 1984.** The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: NRIAGU J. O. ed. *Changing metal cycles and human health*. Berlin, Springer-Verlag, s. 113–141.
- 258. BARGAGLI, R. - BARGHIGIANI, C. - SIEGEL, B. Z. - SIEGEL, S. M. 1991.** Trace metal anomalies in surface soils and vegetation on two active island volcanos: Stromboli and Vulcano (Italy). In *Science of the Total Environment*, vol. 102, s. 209–222.
- 259. COLE, C. J. - CARSON, B. L. 1981.** Cobalt in the food chain. In: I. C. SMITH - B. L. CARSON (Eds.), *Trace metals in the environment, Volume 6, Cobalt*. Ann Arbor Science Publishers Inc. - Ann Arbor, Michigan, s. 777-924.
- 260. TAGAMI, K. - UCHIDA, S. 1998.** Aging effect on bioavailability of Mn, Co, Zn and Tc in Japanese agricultural soils under waterlogged conditions. In *Geoderma*, vol. 84, s. 3–13.
- 261. BARROW, N. J. 1998.** Effects of time and temperature on the sorption of cadmium, zinc, cobalt, and nickel by a soil. In *Australian Journal of Soil Research*, vol. 36, s. 941–950.

-
262. **McLAREN, R. G. - BACKES, C. A. - RATE, A. W. - SWIFT, R. S. 1998.** Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: Effect of sorption period. In *Soil Science Society of America Journal*, vol. 62, s. 332–337.
263. **McKENZIE, R. M. 1967.** The sorption of cobalt by manganese minerals in soils. In *Australian Journal of Soil Research*, vol. 5, s. 235–246.
264. **BACKES, C. A. - McLAREN, R. G. - RATE, A. W. - SWIFT, R. S. 1995.** Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. In *Soil Science Society of America Journal*, vol. 59, s. 778–785.
265. **McLAREN, R. G. - LAWSON, D. M. - SWIFT, R. S. 1986.** Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. In *Soil Sciences*, vol. 37, s. 413–426.
266. **BROOKS, S. C - HERMAN, J. S. - HORNBERGER, G. M. - MILLS, A. L. 1998.** Biodegradation of cobalt–citrate complexes: Implications for cobalt mobility in groundwater. In *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 32, s. 99–115.
267. **MAHARA, Y. - KUDO, A. 1981.** Interaction and mobility of cobalt-60 between water and sediments in marine environments possible effects by acid rain. In *Water Research*, vol. 15, s. 413–419.
268. **SMITH, I. C. – CARSON, B. L. 1981.** *Trace metals in the environment*. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Science Publishers.
269. **BAES, C. F. – SHARP, R. D. 1983.** A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 12, s. 17–28.
270. **KING, L. D. 1988.** Retention of metals by several soils of the southeastern United States. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 17, s. 239–246.

-
271. **WALLACE, A. - ALEXANDER, G. - CHAUDHRY, F. M. 1977.** Phytotoxicity of cobalt, vanadium, titanium, silver and chromium. In *Communications in Soil Science*, vol. 8, s. 751–756.
272. **PATEL, P. M. - WALLACE, A. - MUELLER, R. T. 1976.** Some effects of copper, cobalt, cadmium, zinc, nickel, and chromium on growth and mineral element concentration in chrysanthemum. In *Journal of the American Society of Horticultural Science*, vol. 101, s. 553–556.
273. **LIU, J. - REID, R. J. - SMITH, F. A. 2000.** The mechanism of cobalt toxicity in mung beans. In *Physiologia Plantarum*, vol. 110, s. 104–110.
274. **MISRA, J. - PANDEY, V. - SINGH, N. 1994.** Effects of some heavy metals on root growth of germinating seeds of *Vicia faba*. In *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Environmental Science and Engineering Toxic and Hazardous Substance Control*, vol. 29, s. 2229–2234.
275. **HOGAN, G. D. - RAUSER, W. E. 1979.** Tolerance and toxicity of cobalt, copper, nickel and zinc in clones of *Agrostis gigantes*. In *New Phytologist*, vol. 83, s. 665–670.
276. **PALIOURIS, G. - HUTCHINSON, T. C. 1991.** Arsenic, cobalt and nickel tolerances in two populations of *Silene vulgaris* (Moench) Garcke from Ontario, Canada. In *New Phytologist*, vol. 117, s. 449–459.
277. **COX, R. M. - HUTCHINSON, T. C. 1979.** Metal co-tolerances in the grass *Deschampsia cespitosa*. In *Nature*, vol. 297, s. 231–233.
278. **BAKER, A. J. M. - BROOKS, R. R. - PEASE, A. J. - MALAISSE, F. 1983.** Studies on copper and cobalt tolerance in three closely related taxa within the genus *Silene* L. (*Caryophyllaceae*) from Zaire. In *Plant and Soil*, vol. 73, s. 377–385.

-
279. **BROOKS, R. R. 1977.** Copper and cobalt uptake by *Haumaniastrum* species. In *Plant and Soil*, vol. 48, s. 541–544.
280. **MALAISSÉ, F. - GREGOIRE, J. - MORRISON, R. S. - BROOKS, R. R. - REEVES, R. D. 1979.** Copper and cobalt in vegetation of Fungurume, Shaba Province, Zaire. In *Oikos*, vol. 33, s. 472–478.
281. **MORRISON, R. S. - BROOKS, R. R. - REEVES, R. D. M. - MALAISSÉ, F. 1979.** Copper and cobalt uptake by metallophytes from Zaire. In *Plant and Soil*, vol. 53, s. 535–539.
282. **CHATTERJEE, J. - CHATTERJEE, C. 2000.** Phytotoxicity Of Cobalt, Chromium And Copper In Cauliflower. In *Environmental Pollution*, vol. 109, s. 69-74.
283. **PANDEY, N. - SHARMA, C. P. 2002.** Effect Of Heavy Metals Co^{2+} , Ni^{2+} And Cd^{2+} On Growth and metabolism of cabbage. In *Plant Science*, vol. 163, s. 753-758.
284. **GOPAL, R. - DUBE, B. K. - SINHA s. - CHATTERJEE C. 2003.** Cobalt toxicity effects on growth and metabolism of Omato. In *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. - 34, s. 619 - 628.
285. **VAZQUEZ, M. D. - POSCHENRIEDER, C. - BARCELO, J. 1987.** Chromium (VI) Induced Structural And Ultrastructural changes in bush bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). *Annals of Botany*, vol. 59, s. 427-438.
286. **STEINNES, E. 1997.** Mercury. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.) *Heavy Metals In Soils* (Second Edition). Blackie Academic Professional Press, London, UK., s. 245–259.
287. **LENKA, M. - PANDA, K. K. - PANDA, B. B. 1992.** Monitoring and assessment of mercury pollution in the vicinity of a chloralkali plant. 4. Bioconcentration of mercury in in-situ aquatic and terrestrial

-
- plants at Ganjam, India. In *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology*, vol. 22, s. 195–202.
- 288. ZÁVADSKÁ, M. - ŽEMBERYOVÁ, M. 1999.** Stanovenie a špeciácia zlúčenín ortuti vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. In *Chemické Listy*, vol. 93, s. 91-98.
- 289. KAFKA, Z. - PUNČOCHÁŘOVÁ, J. 2002.** Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. In *Chemické Listy*, vol. 96, s. 611-617.
- 290. TŘEBICHA VSKÝ, J. - HAVRDOVÁ, D. - BLOHBERGER, M. 1998.** *Škodliviny I – Toxické Kovy*. NSO – Ing. František Nekvasil, Praha. 367 s.
- 291. ŠTEFANIDESOVÁ, V. - SEIDLEROVÁ, J. - DVORSKÁ P. 2000.** Kontaminované Půdy A Rtut' Tvoří Stabilní Komplexy. In *Odpady*. č. 11, s. 23-24.
- 292. LIFVERGREN, T. 2001.** *Remediation Of Mercury Polluted Soil*. : dizertačná práca. Örebro Studies In Environmental Science 1, Örebro University, Örebro, Sweden.
- 293. SCHUSTER, E. 1991.** The Behavior Of Mercury In The Soil With Special Emphasis On Complexation And Adsorption Processes – A Review Of The Literature. In *Water. In Air And Soil Pollution*, vol. 56, s. 653–666.
- 294. BENOIT, J. M. - GILMOUR, C. C. - MASON, R. P. - HEYES, A. 1999.** Sulphide Controls On Mercury Speciation And Bioavailability To Methylating Bacteria In Sediment Pore Waters. In *Environmental Science And Technology* vol. 33, s. 951–957.
- 295. BERSENYI, A. - FEKETE, S. - HULLAR, I. - KADAR, I. - SZILAGYI, M. - GLAVITS, R. - KULCSAR, M. - MEZES, M. - ZOLDAG, L. 1999.** Study of the soil-plant (carrot)-animal cycle of nutritive and hazardous minerals in a rabbit model. In *Acta Veterinaria Hungarica*, vol. 47, s. 181–190.

-
296. **COQUERY, M. - WELBOURN S. M. 1994.** Mercury uptake from contaminated water and sediment by the rooted and submerged aquatic macrophyte *Eriocaulon septangulare*. In *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 26, s. 335–341.
297. **KALAC, P. - SVOBODA, L. 2000.** A review of trace element concentrations in edible mushrooms. In *Food Chemistry*, vol. 69, s. 273–281.
298. **RIBEYRE, F. - BOUDOU, A. 1994.** Experimental study of inorganic and methylmercury bioaccumulation by four species of freshwater rooted macrophytes from water and sediment contamination sources. In *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 28, s. 270–286.
299. **BEAUFORD, W. - BARBER, J. - BARRINGER, A. R. 1977.** Uptake and distribution of mercury within higher plants. In *Physiologia Plantarum*, vol. 39, s. 261–265.
300. **CAVALLINI, A. - NATALI, L. - DURANTE, M. - MASERTI, B. 1999.** Mercury uptake, distribution and DNA affinity in durum wheat (*Triticum durum* Desf.) plants. In *The Science of the Total Environment*, vol. 243/244, s. 119–127.
301. **GODBOLD, D. L. - HÜTTERMAN A. 1988.** Inhibition of photosynthesis and transpiration in relation to mercuryinduced root damage in spruce seedlings. In *Physiologia Plantarum*, vol. 74, s. 270–275.
302. **GODBOLD, D. L. 1991.** Mercury induced root damage in spruce seedlings. In *Water Air and Soil Pollution*, vol. 56, s. 823–831.
303. **PATRA, M. - SHARMA, A. 2000.** Mercury toxicity in plants. In *The Botanical Review*, vol. 66, s. 379–421.

-
304. DU, Sh. H. - FANG, Sh. C. 1983. Catalase activity of C3 and C4 species and its relationship to mercury vapor uptake. In *Environmental and Experimental Botany*, vol. 23, s. 347–353.
305. OGATA, M. - AIKOH, H. 1984. Mechanism of metallic mercury oxidation *in vitro* by catalase and peroxidase. In *Biochemical Pharmacology*, vol. 33, s. 490–493.
306. CLARKSON, T. W. 1972. The pharmacology of mercury compounds. In *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, vol. 12, s. 375–406.
307. LIU, Y. - COTGREAVE, I. - ATZORI, L. - GRAFSTROM, R. C. 1992. The mechanism of Hg^{2+} toxicity in cultured human oral fibroblasts: the involvement of cellular thiols. In *Chemico-Biological Interactions*, vol. 85, s. 69–78.
308. BIZILY, S. P. - RUGH, C. L. - MEAGHER, R. B. 2000. Phytodetoxification of hazardous organomercurials by genetically engineered plants. In *Nature Biotechnology*, vol. 18, s. 213–217.
309. BRAECKMAN, B. - CORNELIS, R. - RZEZNIK, U. - RAES, H. 1998. Uptake of HgCl_2 and MeHgCl in an insect cell line (*Aedes albopictus* C6/36). In *Environmental Research*, vol. 79, s. 33–40.
310. KATZ, S. - SANTILLI, V. 1962. The reversible reaction of tobacco mosaic virus ribonucleic acid and mercury chloride. In *International Journal of Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology*, vol. 55, s. 621–626.
311. KAWADE, Y. 1963. The interaction of mercuric chloride with ribonucleic acids and polyribonucleotides. In *Biochemical and Biophysical Research Communication*, vol. 10, s. 204–208.
312. BARBER, J. - BEAUFORD, W. - SHIEH, Y. J. 1973. Some aspects of mercury uptake by plant, algal and bacterial systems in relation to its biotransformation and volatilization. In: MILLER, M.

-
- W. - CLARKSON, T. W. (eds) *Mercury, mercurials, and mercaptans*. Charles D Thomas Publisher, Illinois, USA. s. 325–345.
- 313. GODBOLD, D. L. 1994.** Mercury in forest ecosystems: Risk and research needs. In: WATRAS, C. J. - HUCKABEE, J. W. - (eds) *Mercury pollution – Integration and synthesis*. Lewis Publishers, Boca Raton. s. 295–303.
- 314.** Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2012
- 315. BIELEK, P. - ŠURINA, B. 2000.** *Malý atlas pôd Slovenska*, Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôd, Bratislava. s. 36.
- 316.** Predbežné hodnotenie povodňového rizika v čiastkovom povodí Váhu, December 2011.
http://www.minzp.sk/files/sekcia-vod/vah_suhrnny-dokument.pdf
- 317. PORUBSKÝ, A. 1991.** *Vodné bohatstvo Slovenska*. Bratislava : VEDA - vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied. 318 s. ISBN 8022401072
- 318.** Kolektív SAŽP – Cokoo 1996: *Ohrozené oblasti životného prostredia v Slovenskej republike*, ed. : Bohuš s. Dom techniky – C PRESS s. r. o. - Košice pre SAŽP, 36 s. ISBN 80 – 232- 0173 -5.
- 319.** Kvalita povrchových vôd na Slovensku Ročenka 2008 SHMU
<http://www.shmu.sk/sk/?page=1542>
- 320. MICHAELI, E. – BOLTÍŽIAR, M. 2010.** Vybrané lokality environmentálnych záťaží v zaťažených oblastiach Slovenska. In *Geografické štúdie*. ISSN 1337-9445, Roč. 14, č. 1, s. 18-48
- 321.** Správa o stave životného prostredia nitrianskeho kraja k roku 2002,
http://www.sazp.sk/slovak/periodika/sprava/ks2002/ks2002_nr.pdf
- 322. JÁNOVÁ, V. - PANENKA, P. 2010.** Máme odkaliská pod kontrolou? In *Enviromagazin*, vol. 15, s. 5, 4-8.

-
323. **ŠKULTÉTY, P. 2008.** Vplyv environmentálnych zát'azí na charakter krajiny. Influence of environmental loads on land character, In: *Zborník vedeckých prác Katedry ekonómie a ekonomiky FM*, Prešov : Prešovská univerzita, ISBN 978808068-798-4, s. 278 – 285
324. **ETTLER, V. – VRTIŠKOVÁ, R. – MIHALJEVIČ, M. – ŠEBEK, O. – GRYGAR, T. – DRAHOTA, P. 2009.** Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids - simulators of rhizospheric soil solutions. In *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, s. 1264-1268.
325. **HILLER, Edgar - JURKOVIC, Lubomir - KORDIK, Jozef - SLANINKA, Igor - JANKULAR, Michal - MAJZLAN, Juraj - GOETTLICHER, Joerg - STEININGER, Ralph 2009.** Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments- consequences of contamination to biota, water and sediments, Posa, eastern Slovakia. In *Applied Geochemistry* vol. 24, s. 11
326. **LINKEŠ, V. 1997.** *Monitoring pôd Slovenskej republiky, Súčasný stav monitorovaných vlastností pôd*, VÚPÚ, Bratislava, s. 128.
327. **FIALA K. a kol. 1999.** *Záväzné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém-pôda*, Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy v Bratislave, Edičné stredisko VÚPOP, s. 142.
328. **ASAAH, V. A. – ABIMBOLA, A. F. – SUH, CH. E. 2006.** Heavy metal concentrations and distribution in surface soils of the Bassa industrial zone1, Douala, Cameroon. In *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 31, s. 147–158
329. **GRZEBICZ, W. – CIESLA, L. – KOMISAREK, J. – POTARZYCKI, J. 2002.** Geochemical Assessment of Heavy Metals Pollution of Urban Soils. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 11, s. 493–499.

-
- 330. LOSKA, K. – WIECHULA, D. – BARSKA, B. – CEBULA, E. – CHOJNECKA, A. 2003.** Assessment of Arsenic Enrichment of Cultivated Soils in Southern Poland. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 12, s. 187–192.
- 331. LOKESHWARI, H. – CHANDRAPPA, G. T. 2006.** Heavy Metals Content in Water Hyacinth and Sediments of Lalbagh Tank, Bangalore (India). In *Journal of environmental science and engineering*, vol. 48, s. 183–188.
- 332. SZAREK-GWIAZDA, E. – AMIROWICZ, A. – GWIAZDA, R. 2006.** Trace element concentrations in fish and bottom sediments of a eutrophic dam reservoir. In *International Journal of Oceans and Hydrology*, vol. 35, s. 331–352.
- 333. SINGH, A. K. – HASNAIN, S. I. – BANERJEE, D. K. 2003.** Grain Size and Geochemical Portioning of Heavy metals in Sediment of the Damodar River – A Tributary of the Lower Ganga, India. In *Environmental Geology*, vol. 39, s. 90–98.
- 334. ROYCHOUDHURY, A. N. – STARKE, M. F. 2006.** Partitioning and mobility of trace metals in the Blesbokspruit: Impact assessment of dewatering of mine waters in the East Rand, South Africa. In *Applied Geochemistry*, vol. 21, s. 1044–1063.
- 335. MUNIZ P. – VENTURINI, N. – GÓMEZ-ERACHE, M. 2004.** Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the Rio de la Plata estuary (Montevideo, Uruguay). In *Brazilian Journal of Biology*, vol. 64, s. 103–116.
- 336. RUIZ, F. 2001.** Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. In *Marine Pollution Bulletin*, vol. 42, s. 782–790.
- 337. PRAVEENA, S. M. - RADOJEVIC, M. - ABDULLAH, M. H. 2007.** The Assessment of Mangrove Sediment Quality in

-
- mengkabong Lagoon: An Index Analysis Approach. In *International Journal of Environmental and Science Education*, vol. 2, s. 60–68.
- 338. MULLER, G., 1969.** Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. In *Geology Journal*, vol. 2, s. 109–118
- 339. BOSZKE, L. - SOBCZYNSKI, T. - KOWALSKI, A. 2004.** Distribution of Mercury and Other Heavy Metals in Bottom Sediments of the Middle Odra river (Germany/Poland). In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 13, s. 495-502.
- 340. ŠEFČÍK P. – PRAMUKA, S. – GLUCH, A. 2008.** Assessment of soil contamination in Slovakia according index of geoaccumulation. In *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, vol. 54, s. 119–130.
- 341. MÜLLER, G. 1979.** Schwermetalle in den Sedimenten des Reins-Veränderungen Seit 1971. In *Umschau*, vol. 79, 778 s.
- 342. TOMLINSON, D. L. - WILSON, J. G. - HARRIS, C. R. - JEFFNEY, D. W. 1980.** Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. In *Helgoländer wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, vol. 33, s. 566-572
- 343. ANGULO, E. 1996.** The Tomlinson pollution load index applied to heavy metal ‘Mussel-Watch’ data: A useful index to assess coastal pollution. In *Science of the Total Environment*, vol. 187, s. 49-56. .
- 344. HARIKUMAR,P. S. – NASIR, U. P - MUJEEBU RAHMA, M. P. 2009.** Distribution of heavy metals in the core sediments of a tropical wetland system. In *International Journal Environmental Science Technology*, vol. 6, s. 225-232
- 345. ABBAS, S. T. – SARFRAS, M. – MEHDI, S. M. – HASSAN, G. – REHMAN, O. U. 2007.** Trace element accumulation in soil and rice plants irrigated with the contaminated water. In *Soil Tillage resources*, vol. 94, s. 503 – 509.

-
346. **QUARTACCI, M. F. – ARGILLA, A. – BAKER, A. J. M. – NAVARI-IZZO, F. 2006.** Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by indian mustard. In *Chemosphere*, vol. 63, s. 918 – 925.
347. **KOBZA, J. 2010.** *Monitoring pôd Slovenska*. Bratislava, VUPOP, 2010, s. 20, ISBN 978-80-89128-73-0
348. **ZAUJEC, A. - ŠIMANSKÝ, V. 2006.** *Vplyv biostimulátorov rozkladu rastlinných zvyškov na pôdnu štruktúru a organickú hmotu pôdy*. Nitra, SPU, 2006, 112 s. ISBN 80-8069-779-5
349. **BARAKAT, A. - EI BAGHDADI, M. – RAIS, J. - NADEM, S. 2012.** Assessment of Heavy Metal in Surface Sediments of Day River at Beni-Mellal Region, Morocco. In *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, vol. 4, s. 797-806.
350. **JADAL, M. - EI YACHIOUI, M. - BENNASSER, L. – FEKHAOU, M. - FOUTLANE, A. 2002.** Water quality of the estuary of the Oued Oum Erbia (Morocco) and the influence of tidal dynamics. In *L'eau l'industrie les nuisances*, vol. 256, s. 59-66.
351. **BELLUCCI, L. G. - EI MOUMNI, B. - COLLAVINI, F. - FRIGNANI, M. - ALBERTAZZI, S. 2003.** Heavy metals in Morocco Lagoon and river sediments. In *Journal of Physics*, vol. 107, s. 139-142.
352. **TAHIRI, L. - BENNASSER, L. - IDRISSE, L. - FEKHAOU, M. - EI ABIDI, A. et al. 2005.** Metal contamination of *Mytilus galloprovincialis* and sediment at the estuary Bouregreg (Morocco). In *The Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 40, s. 111-119.
353. **ANAJJAR, E. - CHIFFOLEAU, J. F. - BERGAYOU, H. - MOUKRIM, A. - BURGEOT, T. - CHEGGOUR, M. 2008.** Monitoring of trace metal contamination in the Souss Estuary (South

-
- Morocco) using the Clams *Cerastoderma edule* and *Scrobicularia plana*. In *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 80, s. 283-288.
- 354. AMRI, N. - BENSLIMANE, M. - ZAOUI, H. - HAMEDOUN, M. - OUTITI, B. 2007.** Evaluation of the heavy metals accumulate in samples of the sediments, soils and lants by ICP-OES with the average Sebou. In *Moroccan Journal of Condensed Matter*, vol. 8, s. 43-52.
- 355. MOUKRIM, A. - CHIFFOLEAU J. F. - BURGEOT T. - CHEGGOUR M. 2008.** Changes in the sediment trace metal contamination after the commissioning of a municipal wastewater treatment plant in the Souss Estuary (South Morocco). In *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 80, s. 549-554.
- 356. RODRÍGUEZ-BARROSO, R. M. - BENHAMOU, Y. - EI MOUMNI, B. – EI HATIMI, I. - GARCÍA-MORALES, J. L. 2009.** Evaluation of metal contamination in sediments from north of Morocco: Geochemical and statistical approaches. In *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 159, s. 169-181.
- 357. MHAMDI, A. A. - CHOURA, M. - MAANAN, M. - ZOURARAH, B. - ROBIN, M. et al. 2010.** Metal fluxes to the sediments of the Moulay Bousselham lagoon. In *Morocco Environmental Earth Science*, vol. 61, s. 275-286.
- 358. GHREFAT, H. - YUSUF, N. 2006.** Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. In *Chemosphere*, vol. 65, s. 2114-2121.
- 359. ZHENG, N. - WANG, Q. - LIANG, Z. - ZHENG, D. 2008.** Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of 3 freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. In *Environmental Pollution*, vol. 154, s. 135-142.

-
- 360. SUTHAR, S. - NEMA, A. K. - CHABUKDHARA, M. - GUPTA, S. K. 2009.** Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. In *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, s. 1088-1095.
- 361. KIM, K. T. - RA, K. - KIM, E. S. - YIM, U. H. - KIM, J. K. 2011.** Distribution of heavy metals in the surface sediments of the Han River and its estuary, Korea. In *Journal of Coastal Research*, vol. 64, s. 903-907.
- 362. SKORBIŁOWICZ, M. – SKORBIŁOWICZ, E. 2009.** Assessment of heavy metal content in bottom sediments of river supraśl and its tributaries. In *Environment Protection Engineering*, vol. 35, s. 279 – 292
- 363. BROWNAWELL, B. - WANG, D. - RUGGIERI, J. - SAÑUDO-WILHELMY, S. - SWANSON, R. L. 2009.** *Sediment Quality Characterization for the Forge River, Long Island*, A report prepared for the Town of Brookhaven Long Island, New York
- 364. BOURAIE, M. M. - BARBARY, A. A. - YEHIA, M. M. - MOTAWEA, E. A. 2010.** Heavy metal concentrations in surface river water and bed sediments at Nile Delta in Egypt. In *Suo*, vol. 61, s. 1–12. ISSN 0039-5471
- 365. GOSAR, M. 2008.** Mercury in River Sediments, Floodplains and Plants Growing thereon in Drainage Area of Idrija Mine, Slovenia. In *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 17, s. 227-236
- 366. DESROCHERS, K. 2013.** Geochemical Characterization and Assessment of Stabilization Mechanisms for Mercury-Contaminated Riverbank Sediments from the South River, Virginia (USA): dizertačná práca. Waterloo, Ontario, Canada. 115 s.

-
367. **EDWARDS, A. L. 1976.** *The Correlation Coefficient. In Introduction to Linear Regression and Correlation* - W. H. Freeman and Company: San Francisco, CA, USA, Chapter 4, s. 33–46.
368. **PETKOVÁ, K. - LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B. - JURKOVIC, L. - VESELSKÁ, V. 2011.** Chemické a minerálne zloženie elektrárenských populov (lokalita Zemianske Kostolany). In *Mineralia Slovaca*, vol. 43, s. 377-386
369. **LABUNSKA, I. - BRIGDEN, K. - SANTILLO, D. - STRINGER, R. 2002.** *The Nováky Chemical Plant (Novácke chemické závody) as a source of mercury and organochlorine contaminants to the Nitra River* : výskumná správa. Exeter, Greenpeace Research Laboratories. 12 s
370. **ŠIMKO, G. 2000.** Vplyv životného prostredia na zdravotný stav detskej populácie v okrese Prievidza. Záverečná práca štúdia Master of public health, Škola verejného zdravotníctva Slovenskej postgraduálnej akadémie medicíny v Bratislave, 48 s.
371. **IŠTOŇA, J. 2001.** Soil reaction and total concentrations of selected elements in the soils of air polluted region Horna Nitra. In *Lesnícky časopis – Forestry Journal*, vol. 47, s. 17 – 26. ISSN 0323–1046
372. **SIN, S. N. et al. 2001.** Assesment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. In *Environment International*, vol. 26, s. 297-301.
373. **TITAEVA, N. A. et al. 2007.** Petterns in the distribution of several chemical elements in bottom sediments and soils of the Ivankovo reservoir area. Volga River Valley. In *Moscow University Geology Bulletin*, vol. 62, s. 173-183.
374. **YAHAYA, M. I. – EZEH, G. C. – MUSA, Y. F. – YELWA, A. S. 2010.** Analysis of heavy metals concentration in road side's soil in

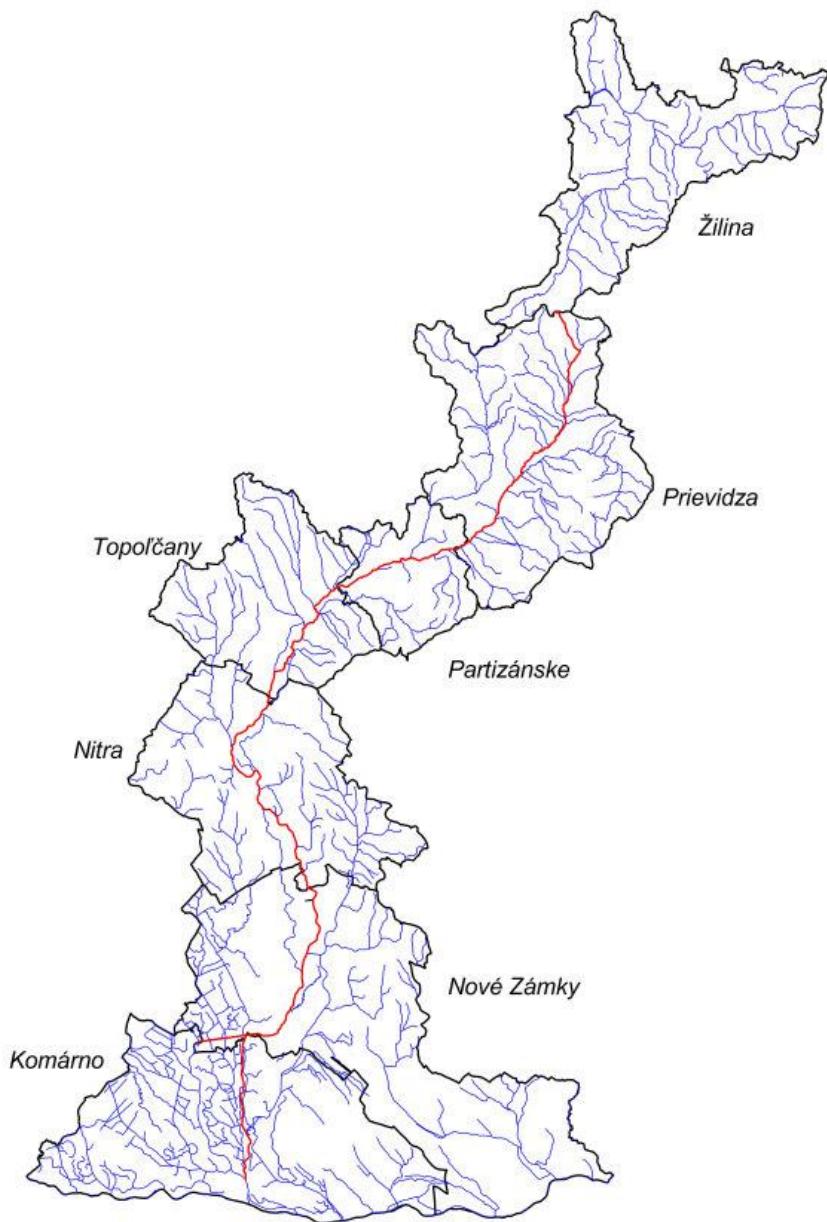
-
- Yauri, Nigeria. In *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 4, s.122-135.
- 375. YAHAYA, M. I. - MOHAMMAD, S. - ABDULLAHI, B. K. 2009.** Seasonal variations of heavy metals concentration in abattoir dumping site soil in Nigeria. In *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, vol. 13, s. 9-13.
- 376. HABES, G. - NIGEM, Y. 2006.** Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab dam, Jordan. In *Chemosphere*, s. 1-8.
- 377. APRILE, F. M. - BOUVY, M. 2008.** Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá river basin, Northeastern Brazil. In *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, vol. 12, s.1-8.
- 378. XIAN, X. 1989.** Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. In *Plant Soil*, vol. 113, s. 257-264.
- 379. BORŮVKA, L. - DRÁBEK, O. 2004.** Heavy metal distribution between fractions of humic substance in heavily polluted soils. In *Plant, Soil and Environment*, vol. 50, s. 339-345.
- 380. LI, X. - POON, Ch. - LIU P. S. 2001.** Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. In *Applied Geochemistry*, vol. 16, s. 1361-1368.
- 381. FERNÁNDEZ, M. - CUESTA, S. - JIMÉNEZ, O. - GARCÍA, M. A. - HERNÁNDEZ, L. M. - MARINA, M. L. - GONZALEZ, M. J. 2000.** Organochlorine and heavy metal residues in the water/sediment system of the Southeast Regional Park in Madrid, Spain. In *Chemosphere*, vol. 41, s. 801-812.

-
- 382. MA, L. Q. - RAO, G. N. 1997.** Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. In *Journal of Environmental Quality*, vol. 26, s. 259-264.
- 383. IKEM, A. - CAMPBELL, M. - NYIRAKABIBI, I. - GARTH, J. 2008.** Baseline concentrations of trace elements in residential soils from Southeastern Missouri. In *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 140, s. 69-81.
- 384. IMPERATO, M. - ADAMO s. - NAIMO, D. - ARIENZO, M. - STANZIONE, D. – VIOLANTE, P. 2003.** Spatial distribution of heavy metals in urban soil of Naples city (Italy). In *Environmental Pollution*, vol. 124, s. 247-256.
- 385. ABOLLINO, O. - ACETO, M. - MALANDRINO, M. - MENTASTI, E. - SARZANINI, C. - BARBERIS, R. 2002.** Distribution and mobility of metals in contaminated sites, chemometric investigation of pollutant profiles. In *Environmental Pollution*, vol. 119, s. 177-193.
- 386. ETTLER, V. - VANĚK, A. - MIHALJEVIČ, M. - BEZDIČKA P. 2005.** Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. In *Chemosphere*, vol. 58, s. 1449-1459.
- 387. JARADAT Q. M. et al. 2006.** Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyards of discarded vehicles. In *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 112, s. 197-210.
- 388. MIRETZKY P. et al. 2011.** Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. In *Journal Soils Sediments*, vol. 11, s. 619-627.
- 389. RATUZYNY T. et al. 2009.** Total concentrations and speciation of heavy metals in soils of the Shenyang Zhangshi Irrigation Area,

-
- China. In *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 156, s. 171-180.
- 390. McBRIDE, M. B. 1994.** Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, 416 s.
- 391. QIAN, J. - XUE, H. B. - SIGG, L. - ALBRECHT, A. 1998.** Complexation of cobalt by natural ligands in freshwater. In *Environmental Science Technology*, vol. 32, s. 2043-2050.
- 392. JARVIS, S. C. 1984.** The association of cobalt with easily reducible manganese in some acidic permanent grassland soils. In *Journal of Soil Science*, vol. 35, s. 431-438.
- 393. McLAREN, R. G. – LAWSON, D. M. – Swift, R. S. 1986.** The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotopic exchange. In *Journal of Soil Science*, vol. 37, s. 223-234.
- 394. TAYLOR, R. M. - McKENZIE, R. M. 1966.** The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. In *Australian Journal of Soil Research*, vol. 4, s. 29-39.
- 395. TAYLOR, R. M. 1968.** The association of manganese and cobalt in soils--further observations. In *Journal of Soil Science*, vol. 19, s. 77-80.
- 396. TILLER, K. G. – HONEYSETT, J. L. – HALLSWORTH, E. G. 1969.** The isotopically exchangeable form of native and applied cobalt in soils. In *Australian Journal of Soil Research*, vol. 7, s. 43-56.
- 397. POULSEN, I. F. - HANSEN, H. C. 2000.** Soil sorption of nickel in presence of citrate or arginine. In *Water, Air, Soil Pollution*, vol. 120, s. 249–259.

-
- 398. WOLT, J. D. 1994.** *Soil Solution Chemistry: Applications to Environmental Science and Agriculture*, John Wiley Sons, Inc. - New York, 345 s.
- 399. DEROME, J. - NIEMINEN, T. 1998.** Metal and macronutrient fluxes in heavy-metal polluted Scots pine ecosystems in SW Finland. In *Environmental Pollution*, vol. 103, s. 219-228.
- 400. TACK, F. M. - VERLOO, M. G. 1996.** Impact of single reagent extraction using NH₄OAc -EDTA on the solid-phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment. In *Science of the total environment*, vol. 178, s. 29-36
- 401. KAASALAINEN, M. - YLI-HALLA, M. 2003.** Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. In *Environmental Pollution*, vol. 126, s. 225–233.
- 402. MARGUÍ, E. - SALVADÓ, V. - QUERALT, I. - HIDALGO, M. 2004.** Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes. In *Analytica Chimica Acta*, vol. 524, s. 151-159.
- 403. CHRENEKOVÁ, E. 1983.** Content of heavy metals introduced into the soil and their influence on plants. In *Agrochémia Bratislava*, vol. 23, s. 367–369
- 404. GUPTA, S. K. – CHEN, K. Y. 1975.** Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. In *Environmental Research Letters*, vol. 10, s. 129-158.
- 405. TESSIER, A. P. - CAMPBELL, G. C. – BISSON, M. 1980.** Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois Rivers (Quebec). In *Canadien Journal Earth Science*, vol. 17, s. 105.

8 PRÍLOHY



Obrázok 8.1: *Povodie rieky Nitry s vyznačenými prítokmi a okresmi, cez ktoré preteká. Rieka Nitra zakreslená červenou farbou.*

Tabuľka 8.1: Stanovené hodnoty pôdnej reakcie a obsahy C_{ox} a humusu (%) vo vzorkách brehových sedimentov v odberovom roku 2011.

<i>P.č.</i>	<i>Identifikácia vzorky (odberné miesto)</i>	<i>pH (H₂O)</i>	<i>pH (KCl)</i>	<i>C_{ox} (%)</i>	<i>Humus (%)</i>
1	Opatovce nad Nitrou	8,07	7,27	1,76	3,03
2	Nováky	7,79	6,91	2,95	5,08
3	Chalmová	8,11	7,60	2,32	3,99
4	M. Kršteňany	8,05	7,15	2,56	4,42
5	Partizánske	8,21	7,22	2,88	4,96
6	Partizánske - sútok	8,01	7,40	2,18	3,75
7	Chinorany	8,11	7,34	2,91	5,02
8	Bošany - most	7,97	7,28	3,12	5,39
9	Topoľčany	8,05	7,30	3,37	5,81
10	Pod Topoľčanmi nad sútokom	7,72	7,45	1,81	3,12
11	Pod mostom pod sútokom	7,86	7,40	2,90	5,00
12	Kovarce most	8,21	7,46	3,62	6,24
13	Preseľany	8,12	7,40	2,85	4,91
14	Koniarovce most	8,06	7,51	3,47	5,98
15	Výčapy - Opatovce most	8,15	7,46	2,55	4,40
16	Čakajovce most	8,04	7,44	2,45	4,22
17	Lužianky most	8,00	7,53	2,47	4,26
18	NR - Bratislavská cesta	8,12	7,58	2,85	4,91
19	D. Krškany most	8,22	7,53	2,89	4,98
20	Čechynce	8,00	7,42	2,85	4,91
21	Veľký Cetín	8,10	7,43	1,98	3,41
22	Vinodol	8,11	7,61	1,91	3,29
23	Černík	8,19	7,61	2,86	4,93
24	Úľany na Žitavou	7,94	7,46	2,86	4,93
25	Nitriansky Hrádok	8,20	7,48	1,80	3,10
26	NZ - termálne kúpalisko	8,45	7,84	2,85	4,91
27	NZ - Komočský koniec	8,20	7,54	2,96	5,10
28	Komoča - ústie do Váhu	7,90	7,32	2,58	4,45
	Priemer	8,07	7,43	2,66	4,59
	Min	7,72	6,91	1,76	3,03
	Max	8,45	7,84	3,62	6,24
	SD	0,15	0,17	0,50	0,86
	Medián	8,09	7,45	2,85	4,91

Tabuľka 8.2: Stanovené hodnoty pôdnej reakcie a obsahy C_{ox} a humusu (%) vo vzorkách brehových sedimentov v odberovom roku 2012.

P.č.	Identifikácia vzorky (odberné miesto)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	C _{ox} . (%)	Humus (%)
1	Opatovce nad Nitrou	8,08	7,24	1,56	2,69
2	Nováky	8,12	6,90	1,00	1,72
3	Chalmová	7,68	7,08	2,61	4,51
4	M. Kršteňany	7,78	7,35	2,02	3,48
5	Partizánske	7,87	7,2	2,54	4,39
6	Partizánske - sútok	8,14	7,31	2,16	3,72
7	Chinorany	8,07	7,12	2,19	3,78
8	Bošany - most	7,82	7,19	3,28	5,66
9	Topoľčany	7,62	7,31	2,76	4,75
10	Pod Topoľčanmi nad sútokom	7,96	7,09	2,44	4,21
11	Pod mostom pod sútokom	8,09	7,30	2,26	3,90
12	Kovarce most	7,58	7,18	4,05	6,99
13	Preseľany	7,63	7,14	3,14	5,42
14	Koniarovce most	7,88	7,18	3,18	5,48
15	Výčapy - Opatovce most	7,88	7,20	2,76	4,75
16	Čakajovce most	7,77	7,15	2,86	4,93
17	Lužianky most	7,89	7,17	2,16	3,72
18	NR - Bratislavská cesta	8,14	7,34	3,14	5,42
19	D. Krškany most	7,98	7,37	2,33	4,02
20	Čechynce	8,19	7,20	2,76	4,75
21	Veľký Cetín	7,93	7,20	3,25	5,60
22	Vinodol	7,75	7,11	3,49	6,02
23	Černík	8,01	7,23	2,44	4,21
24	Úľany na Žitavou	7,91	7,17	2,19	3,78
25	Nitriansky Hrádok	8,43	7,41	1,70	2,93
26	NZ - termálne kúpalisko	7,85	7,43	2,05	3,54
27	NZ - Komočský koniec	8,19	7,46	2,16	3,72
28	Komoča - ústie do Váhu	8,03	7,11	2,76	4,75
	Priemer	7,94	7,22	2,54	4,39
	Min	7,58	6,90	1,00	1,72
	Max	8,43	7,46	4,05	6,99
	SD	0,20	0,12	0,64	1,10
	Medián	7,92	7,20	2,49	4,30

Tabuľka 8.3: Obsah rizikových kovov vo výluhu lúčavkou kráľovskou (mg.kg^{-1}) a stanovený obsah Hg vo vzorkách brehových sedimentov rieky Nitry v odbernom roku 2011.

Odborné miesto	Cd	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	Co	Hg
1.	1,48	19,8	21,8	69,0	14,0	23,4	11,0	0,061
2.	1,16	19,0	19,8	57,8	14,0	21,6	10,6	0,108
3.	1,22	15,6	13,8	52,2	11,2	14,6	8,4	0,664
4.	1,80	18,0	18,0	48,2	13,6	19,0	9,8	1,311
5.	1,40	20,2	20,2	49,0	15,0	24,0	10,4	0,660
6.	1,36	16,8	16,4	52,0	12,4	17,6	9,0	1,065
7.	1,64	20,4	21,2	58,2	17,4	23,8	10,2	1,287
8.	1,88	24,4	21,0	72,2	17,8	24,2	12,0	1,893
9.	1,40	21,6	22,8	70,0	18,8	35,8	11,4	1,378
10.	0,74	15,0	12,2	43,8	9,6	17,6	6,8	1,703
11.	0,90	24,0	22,2	109,6	22,2	31,0	11,4	2,570
12.	1,20	26,6	25,0	119,2	26,0	73,2	10,8	5,444
13.	1,10	22,6	22,2	110,0	22,0	45,4	10,2	5,152
14.	1,26	24,0	21,0	91,6	18,8	63,2	10,2	3,029
15.	1,38	23,8	23,0	92,0	19,2	82,2	10,2	3,173
16.	1,40	22,0	22,8	82,6	17,4	63,6	9,4	2,445
17.	1,48	24,6	28,0	79,4	20,2	37,8	10,8	0,684
18.	1,20	26,8	30,6	89,4	22,0	58,6	11,6	1,438
19.	1,06	31,6	24,8	254,4	21,6	45,4	10,0	2,142
20.	1,20	22,8	22,8	107,4	23,0	54,2	10,6	3,767
21.	1,36	23,0	22,6	97,2	21,2	84,0	11,4	2,676
22.	1,34	21,4	20,0	77,8	17,8	69,6	10,0	2,500
23.	1,22	16,6	18,0	71,4	18,8	38,4	8,8	2,217
24.	1,32	120,2	21,0	93,2	21,2	39,4	9,4	2,322
25.	1,36	46,6	21,2	85,0	20,0	44,8	9,4	2,015
26.	1,26	17,6	19,2	44,8	13,0	25,8	8,0	0,320
27.	1,68	28,8	28,8	111,2	27,0	53,8	11,8	2,797
28.	1,82	28,0	32,0	117,2	27,6	64,8	12,4	2,839
Priemer	1,34	26,49	21,87	85,92	18,67	42,74	10,21	2,059
Min	0,74	15,00	12,20	43,80	9,60	14,60	6,80	0,061
Max	1,88	120,2	32,00	254,4	27,60	84,00	12,40	5,444
SD	0,26	19,37	4,42	40,43	4,63	20,90	1,27	1,335
Medián	1,35	22,70	21,50	81,00	18,80	38,90	10,20	2,078

Tabuľka 8.4: Obsah rizikových kovov vo výluhu lúčavkou kráľovskou (mg.kg^{-1})
a stanovený obsah Hg vo vzorkách brehových sedimentov rieky Nitry
v odbernom roku 2012.

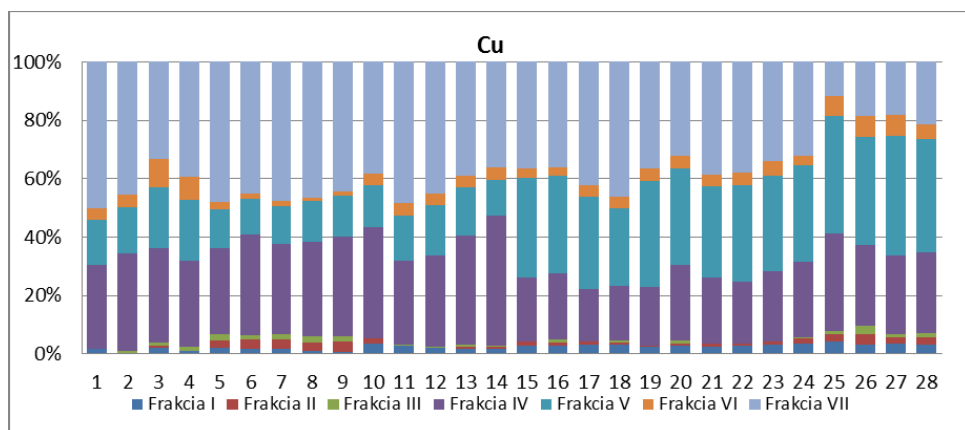
<i>Odborné miesto</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Hg</i>
1.	1,90	22,0	21,2	83,8	14,6	18,8	11,8	0,132
2.	1,58	18,2	21,2	57,8	14,0	22,4	12,4	0,119
3.	1,34	16,6	17,0	68,2	13,2	15,8	10,8	1,197
4.	1,24	16,6	14,6	50,6	12,0	16,0	8,8	6,606
5.	1,74	20,2	21,8	80,8	16,2	23,2	11,8	3,699
6.	1,46	17,8	19,4	56,0	13,4	18,4	11,4	3,357
7.	1,70	17,8	17,4	68,4	14,0	16,8	10,0	3,025
8.	1,62	22,6	22,0	90,2	18,4	21,8	11,6	2,459
9.	1,56	23,4	22,0	94,0	18,8	27,2	11,4	4,046
10.	1,54	19,8	21,0	88,2	18,2	24,2	10,0	4,405
11.	1,74	20,2	22,6	91,6	18,8	59,4	11,2	3,156
12.	1,76	20,2	25,2	106,4	22,0	32,8	11,0	5,746
13.	1,92	18,2	23,0	94,4	19,6	32,6	11,2	3,923
14.	2,04	22,4	26,4	112,4	23,2	42,0	12,4	4,183
15.	1,92	22,0	26,2	99,4	21,4	52,0	13,8	3,323
16.	1,86	20,4	23,0	98,2	19,6	36,0	12,6	2,752
17.	1,94	20,4	26,8	92,4	20,2	63,8	14,6	2,891
18.	2,38	23,0	26,8	102,0	20,8	126,2	14,8	0,817
19.	2,58	33,0	27,6	128,8	21,4	44,0	14,2	0,662
20.	2,06	23,6	25,8	105,8	23,0	47,0	14,0	2,972
21.	2,10	23,4	25,6	119,2	27,6	52,0	13,8	4,418
22.	1,62	21,4	27,0	109,4	24,6	43,4	14,2	2,761
23.	1,66	18,4	23,8	90,8	20,4	53,8	13,4	2,354
24.	1,60	18,6	22,8	96,6	22,0	47,8	13,8	4,029
25.	1,84	17,6	23,8	87,6	19,6	68,6	12,0	2,667
26.	1,70	14,0	18,2	67,6	13,2	39,6	10,4	1,358
27.	2,82	24,2	29,0	89,6	20,8	50,6	14,8	2,559
28.	2,56	25,4	38,8	113,4	27,4	51,0	18,0	2,156
Priemer	1,85	20,76	23,57	90,84	19,23	40,97	12,51	2,920
Min	1,24	14,00	14,60	50,60	12,00	15,80	8,80	0,119
Max	2,82	33,00	38,80	128,8	27,60	126,2	18,00	6,606
SD	0,37	3,62	4,61	19,24	4,19	22,85	1,95	1,540
Medián	1,75	20,30	23,00	92,00	19,60	40,80	12,20	2,932

Tabuľka 8.5: Obsah mobilných foriem rizikových kovov stanovený vo výluhu dusičnanom amónnym v odbernom roku 2011.

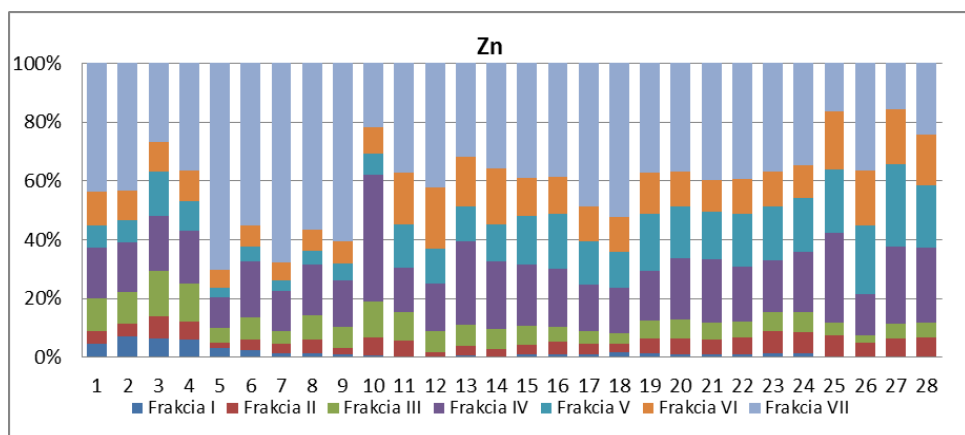
<i>Odberné miesto</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>
1.	0,049	0,195	0,130	0,080	0,090	0,040	0,125
2.	0,055	0,195	0,145	0,090	0,070	0,035	0,125
3.	0,049	0,185	0,120	0,075	0,060	0,020	0,110
4.	0,060	0,250	0,140	0,075	0,080	0,030	0,135
5.	0,064	0,225	0,150	0,620	0,090	0,030	0,140
6.	0,053	0,175	0,165	0,095	0,085	0,035	0,130
7.	0,065	0,220	0,175	0,070	0,110	0,015	0,160
8.	0,071	0,225	0,190	0,095	0,100	0,030	0,165
9.	0,078	0,235	0,200	0,065	0,110	0,040	0,180
10.	0,032	0,200	0,140	0,110	0,080	0,035	0,105
11.	0,048	0,295	0,220	0,120	0,180	0,040	0,160
12.	0,048	0,285	0,200	0,105	0,125	0,035	0,160
13.	0,045	0,265	0,200	0,145	0,150	0,040	0,155
14.	0,041	0,225	0,165	0,105	0,135	0,040	0,120
15.	0,045	0,265	0,235	0,150	0,165	0,035	0,125
16.	0,048	0,255	0,185	0,115	0,140	0,045	0,115
17.	0,058	0,330	0,270	0,115	0,205	0,060	0,165
18.	0,046	0,320	0,215	0,110	0,175	0,035	0,145
19.	0,041	0,225	0,200	0,130	0,165	0,030	0,130
20.	0,039	0,240	0,190	0,105	0,140	0,025	0,130
21.	0,043	0,245	0,160	0,100	0,130	0,050	0,130
22.	0,040	0,210	0,165	0,100	0,130	0,040	0,110
23.	0,043	0,235	0,185	0,115	0,145	0,050	0,135
24.	0,050	0,255	0,200	0,135	0,155	0,040	0,135
25.	0,048	0,260	0,230	0,115	0,165	0,050	0,115
26.	0,028	0,235	0,180	0,095	0,115	0,040	0,125
27.	0,043	0,320	0,230	0,135	0,210	0,070	0,165
28.	0,055	0,415	0,295	0,165	0,245	0,065	0,195
Priemer	0,05	0,25	0,19	0,13	0,13	0,04	0,14
Min	0,03	0,18	0,12	0,07	0,06	0,02	0,11
Max	0,08	0,42	0,30	0,62	0,25	0,07	0,20
SD	0,01	0,05	0,04	0,10	0,05	0,01	0,02
Medián	0,05	0,24	0,19	0,11	0,13	0,04	0,13

Tabuľka 8.6: *Obsah mobilných foriem rizikových kovov stanovený vo výluhu dusičnanom amónnym v odbernom roku 2012.*

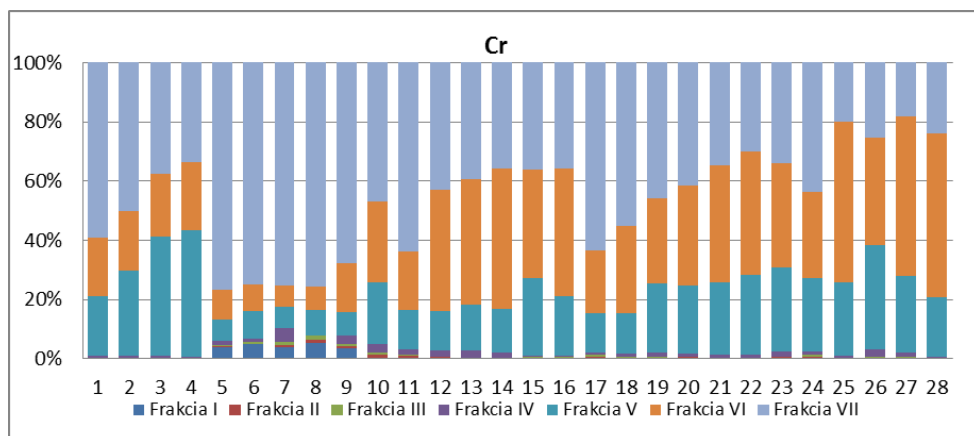
<i>Odborné miesto</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>
1.	0,057	0,140	0,110	0,145	0,110	0,015	0,095
2.	0,078	0,200	0,170	0,135	0,085	0,040	0,140
3.	0,077	0,220	0,195	0,120	0,125	0,015	0,150
4.	0,075	0,170	0,155	0,090	0,115	0,005	0,105
5.	0,054	0,130	0,100	0,080	0,070	0,000	0,085
6.	0,069	0,185	0,135	0,070	0,060	0,030	0,095
7.	0,075	0,170	0,140	0,105	0,105	0,025	0,100
8.	0,075	0,180	0,140	0,135	0,110	0,015	0,090
9.	0,052	0,165	0,115	0,115	0,080	0,020	0,085
10.	0,054	0,140	0,115	0,120	0,075	0,025	0,085
11.	0,076	0,200	0,160	0,125	0,100	0,015	0,110
12.	0,053	0,120	0,095	0,115	0,080	0,005	0,045
13.	0,091	0,280	0,205	0,200	0,225	0,035	0,165
14.	0,087	0,240	0,210	0,215	0,165	0,040	0,170
15.	0,074	0,205	0,165	0,155	0,120	0,015	0,135
16.	0,073	0,195	0,135	0,145	0,130	0,025	0,130
17.	0,077	0,205	0,175	0,095	0,115	0,035	0,170
18.	0,061	0,175	0,130	0,115	0,115	0,035	0,130
19.	0,060	0,135	0,125	0,155	0,080	0,030	0,080
20.	0,053	0,150	0,100	0,115	0,075	0,015	0,090
21.	0,078	0,150	0,220	0,115	0,165	0,035	0,165
22.	0,079	0,150	0,215	0,115	0,185	0,030	0,135
23.	0,071	0,135	0,180	0,095	0,120	0,020	0,115
24.	0,063	0,135	0,165	0,090	0,115	0,025	0,075
25.	0,060	0,110	0,155	0,080	0,075	0,025	0,155
26.	0,047	0,120	0,135	0,085	0,065	0,015	0,105
27.	0,077	0,170	0,185	0,080	0,165	0,025	0,160
28.	0,105	0,260	0,270	0,095	0,185	0,045	0,210
Priemer	0,07	0,17	0,16	0,12	0,11	0,02	0,12
Min	0,05	0,11	0,10	0,07	0,06	0,00	0,05
Max	0,11	0,28	0,27	0,22	0,23	0,05	0,21
SD	0,01	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,04
Medián	0,07	0,17	0,16	0,12	0,11	0,03	0,11



Obrázok 8.2: Frakcionácia medi v brehových sedimentoch pomocou SSE.



Obrázok 8.3: Frakcionácia zinku v brehových sedimentoch pomocou SSE.



Obrázok 8.4: Frakcionácia kobaltu v brehových sedimentoch pomocou SSE.

Medziročné porovnanie obsahu ťažkých kovov
v sedimentoch rieky Nitra

Radovan STANOVIČ – Michal KUJOVSKÝ – Alena VOLLMANNOVÁ

Vydavateľ: Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre

Návrh obálky: Ing. Július Árvay, PhD.

Fotografia obálky: Rác "Shaman" Péter

Vydanie : prvé

Rok vydania: 2012

Náklad: 50 ks

AH – VH:

Rukopis neprešiel redakčnou úpravou vo Vydavateľstve SPU

ISBN:

147