

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA
V NITRE
FAKULTA BIOTECHNOLÓGIE A POTRAVINÁRSTVA**

**KUMULÁCIA KADMIA A OLOVA NADZEMNOU
BIOMASOU SLNEČNICE ROČNEJ VO VZŤAHU
K MOŽNOSTI JEJ VYUŽITIA NA DEKONTAMINÁCIU
PÔDY**

Diplomová práca

Študijný program:

Aplikovaná biológia

Študijný odbor:

4.2.1 biológia

Školiace pracovisko:

Katedra chémie

Školiteľ:

Doc. RNDr. Alena Vollmannová, PhD.

Nitra 2010

Bc. Stanislav STRAKA

Čestné vyhlásenie

Podpísaný Stanislav Straka vyhlasujem, že som záverečnú prácu na tému „Kumulácia kadmia a olova nadzemnou biomasou slnečnice ročnej vo vzťahu k možnosti jej využitia na dekontamináciu pôdy“ vypracoval samostatne s použitím uvedenej literatúry.

Som si vedomý zákonných dôsledkov v prípade, ak uvedené údaje nie sú pravdivé.

V Nitre 16. apríla 2010

Pod'akovanie

Chcel by som sa pod'akovať všetkým, ktorí mi akýmkoľvek spôsobom pomohli pri spracovaní tejto diplomovej práce. Moje pod'akovanie patrí najmä vedúcej práce doc. RNDr. Alene Vollmannovej, PhD., za jej cenné rady, pripomienky, odborné vedenie, ochotu a veľkú trpezlivosť pri spracovávaní práce.

Abstrakt

V práci sme skúmali akumuláciu a transport kadmia a olova nadzemnou biomasou slnečnice ročnej (*Helianthus annuus*, L. odroda ALZAN) v podmienkach vegetačného nádobového pokusu. Do nekontaminovanej pôdy sme pridávali stupňujúce sa dávky ťažkých kovov s maximálnym obsahom $13,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ kadmia a až 1608 mg.kg^{-1} olova. Pri najvyššej záťaži dokázala slnečnica naakumulovať priemerne $8,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ Cd a $22,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ Pb. Obsah ťažkých kovov v rastlinách sme stanovili metódou AAS. Dokázali sme, že slnečnica je schopná naakumulovať priemerne až 11,4 - násobný obsah Cd v porovnaní s nekontaminovanou pôdou, ale len 4,8 – násobné množstvo Pb. Zvýšená koncentrácia Cd mierne znížila príjem Pb a Cr čo možno vysvetliť antagonistickým vzťahom týchto kovov. Zvýšená koncentrácia Pb podobne znížila príjem Cu, pravdepodobne z rovnakého dôvodu. Príjem ostatných sledovaných prvkov, Zn a Ni, nebol ovplyvnený vysokým obsahom Cd ani Pb ani v jednom z pokusných variantov. V kyslých pôdach sa mobilita Cd zvyšuje. To predstavuje nárast rizika kontaminácie rastlín a preto je dôležité udržiavať neutrálnu pôdnu reakciu. Z dôvodu hygienickej nezávadnosti poľnohospodárskej produkcie je veľmi dôležité monitorovať obsah týchto ťažkých kovov v pôde i rastlinách.

Kľúčové slová: kadmium, olovo, slnečnica, akumulácia, nadzemná biomasa, fytoremediácia

Abstract

In this work we examined the accumulation and transport of cadmium and lead in aboveground biomass of sunflower (*Helianthus annuus* L. variety Alzano) in conditions of open air pot experiment. Escalating doses of heavy metals with a maximum capacity of 13.5 mg.kg⁻¹ cadmium and 1608 mg.kg⁻¹ lead were being added to the uncontaminated soil. At the highest load the sunflower managed to accumulate on average 8.11 mg.kg⁻¹ Cd and 22.05 mg.kg⁻¹ Pb. The heavy metal content in plants was determined by AAS. We have shown that the sunflower is able to accumulate an average of 11.4 - fold Cd content in comparison with the uncontaminated soil but only 4.8 - times the amount of Pb. Increased concentration of Cd intake decreased slightly Pb and Cr, it could be explained by antagonistic relationship of these metals. Increased concentration of Pb similarly reduced the intake of Cu, probably by the same reason. The income other studied elements, Zn and Ni was not affected by the high content of Cd or Pb in either of the experimental variants. In acidic soils, the mobility of Cd increases. This represents an increased risk of contamination of plants and therefore it is important to maintain a neutral soil reaction. Due to the hygiene of agricultural production it is very important to monitor the content of these heavy metals in soil and plants.

Key words: cadmium, lead, sunflower, accumulation, aboveground biomass, phytoremediation

Obsah

Úvod.....	8
1 Súčasný stav riešenej problematiky doma i v zahraničí.....	9
1.1 Kadmium v pôde.....	9
1.1.1 Formy kadmia v pôde.....	9
1.1.2 Prírodný obsah kadmia.....	9
1.1.3 kontaminácia pôd antropogénnou činnosťou.....	10
1.1.4 Osud kadmia v pôde.....	11
1.1.5 Možnosti vstupu kadmia do potravného reťazca.....	11
1.1.6 Metódy pre elimináciu nepriaznivých vplyvov vysokých koncentrácií kadmia v pôdach.....	12
1.2 Olovo v pôde.....	13
1.2.1 Formy olova v pôde.....	13
1.2.2 Kontaminácia pôd olovom antropogénnou činnosťou.....	13
1.2.3 Niektoré aspekty vstupu olova do potravného reťazca.....	14
1.3 Príjem kadmia a olova rastlinami.....	15
1.3.1 Faktory ovplyvňujúce príjem kadmia a olova rastlinami.....	15
1.4 Distribúcia kadmia a olova v rastline.....	16
1.5 Fytotoxicita kadmia a olova.....	17
1.6 Mechanizmy tolerancie.....	18
1.7 Charakteristika fytoremediácie.....	20
1.7.1 Rozdelenie fytoremedičných metód.....	21
2. Cieľ diplomovej práce.....	24
3. Materiál a metodika.....	25
3.1 Pôda.....	25
3.2 Plodina.....	25
3.3 Varianty experimentov.....	25
3.4 Vyhodnotenie výsledkov.....	27

4. Výsledky.....	29
4.1 Agrochemická charakteristika pôdy.....	29
4.2 Obsah rizikových kovov v pôde.....	29
4.3 Obsah rizikových kovov v nadzemnej fytomase slnečnice ročnej.....	31
5. Diskusia.....	40
6. Záver.....	42
7. Zoznam použitej literatúry.....	43
Prílohy.....	48

Úvod

Pôda patrí medzi základné súčasti životného prostredia, bez ktorej nie je možný život na Zemi. Stojí na samom počiatku potravinového reťazca, nasledovaná mikroorganizmami, hubami, rastlinami a živočíchmi, končiac človekom. S nástupom priemyselnej revolúcie a intenzívnej poľnohospodárskej výroby sa začala zvyšovať miera kontaminácie vo všetkých zložkách životného prostredia. Používanie agrochemikálií a mechanizačných prostriedkov v poľnohospodárskej výrobe, spolu so zvyšujúcimi sa emisiami z priemyselnej výroby urýchľuje degradáciu pôd na celom svete.

Medzi ťažké kovy zaraďujeme tie kovy, ktoré v čistom stave, majúmernú hmotnosť vyššiu ako 6 g.cm^{-3} . Ťažké kovy predstavujú obrovské ekologické riziko pretože sú schopné sa v pôde kumulovať a tým ohrozujú nielen schopnosť pôdy produkovať hygienicky neškodné potraviny, ale ohrozujú aj život všetkých pôdnych organizmov.

Na zistenie možností dekontaminácie pôd už bolo vynaložené veľké úsilie. Jednou z týchto možností je metóda tzv. fyto-remediácie, ktorá využíva zelené rastliny a ich rizosférické mikroorganizmy na fixáciu, akumuláciu a degradáciu kontaminantov. Vo svete stále prebieha výskum, ktorý má nájsť vhodných kandidátov z ríše rastlín, ale aj mikroorganizmov či rias, vyznačujúcich sa schopnosťou akumulovať rizikové prvky z pôdy a tým prispieť k jej dekontaminácii. Pretože len zdravé životné prostredie nám môže zabezpečiť zdravú budúcnosť.

1. Súčasný stav riešenej problematiky doma i v zahraničí

1.1 Kadmium v pôde

1.1.1 Formy kadmia v pôde

Kadmium je lesklý biely kov. Zlúčeniny kadmia sa bežne vyskytujú v prírode v zemskej kôre, mineráloch spolu s inými zložkami ako napr. kyslík (oxid kadmiový), chlór (chlorid kadmiový) alebo síra (síran kadmiový, sulfid kadmiový). Toxické sú takmer všetky zlúčeniny kadmia- oxid, sulfid, hydroxid aj soli. Pri nízkej teplote prechádza do plynnej fázy v ovzduší, takže jeho dymy a prach predstavujú značné riziko. Dym z horiaceho kadmiového prášku oxid kademnatý (CdO) je žltohnedej farby. Tuhé kadmium je nehorľavé, v práškovej forme je však horľavé, preto sa v týchto prevádzkach nesmie fajčiť. Kadmium sa vo forme minerálneho hnojiva nachádza bežne v pôde a rudách vo forme sulfidu kademnatého (CdS). Veľké množstvo kadmia sa získava počas výroby kovov (napr. zinku, olova a medi) (online zdroj č.2).

Vlastnosti kadmia sú podobné zinku a preto sa vo veľkej miere vyskytuje v nerastoch, ktoré obsahujú zinok. Čisté zlúčeniny kadmia sú v prírode veľmi vzácne. Vyskytujú sa hlavne vo väzbe sulfidovej, čo vyplýva z neobmedzenej izomorfie medzi hexagonálnymi modifikáciami ZnS a CdS. Ide hlavne o galenit, greenockit, chalkopyrit, pyrit, sfalerit, smitsonit a wurzit. Čiastočne sa vyskytuje i v oxidoch a kremičitanoch (kalamín), kde nahradzuje železo a horčík. Preto kadmium doprevádza zinok v Fe a Mg horninách bohatých na biotit, amfibol a pyroxen. Vo vyvrelých horninách sa vyskytuje prevažne v tmavých Fe a Mg nerastoch. Priemerný obsah v žulových horninách sa pohybuje okolo $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, bazických okolo $0,19 \text{ mg.kg}^{-1}$ (BENEŠ, PABIANOVÁ, 1987).

1.1.2 Prirodzený obsah kadmia

Aby sme mohli správne posúdiť eventuálnu kontamináciu pôd ťažkými kovmi, je treba poznať prirodzené obsahy týchto kovov. Prirodzený obsah Cd v pôde sa však značne mení podľa materskej horniny, intenzity zvetrávania a následného transportu. BENEŠ (1987, podľa CIBULKA, 1991) tvrdí, že je dôležité používať termín „prirodzený obsah“ opatrne, pretože v niektorých prípadoch môže byť náročné odlíšiť ho od umelého obohatenia.

Kadmium sa v pôde kumuluje najviac vo vrstve 0 – 5 cm a s pribúdajúcou hĺbkou jeho koncentrácia klesá. Pri zvetrávaní hornín, kde jeho obsah nepresahuje $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$, ľahko prechádza do roztoku a vyskytuje sa ako kation Cd^{2+} . Príjem kadmia rastlinami sa zvyšuje za

prítomnosti chlóru v pôde. Kadmium s humínovými kyselinami vytvára komplexy, ktoré sú však menej stabilné ako komplexy týchto kyselín s meďou a olovom (ŠALGOVIČOVÁ, 2009). Koncentrácia kadmia v pôdach sa pohybuje od 0,01 do 15 mg.kg⁻¹, najčastejšie však medzi 0,1 - 2,5 mg.kg⁻¹ (BENEŠ, PABIANOVÁ, 1987). Výmenná frakcia je mobilná, karbonátová frakcia a frakcia viazaná na organickú hmotu je aktuálne mobilizovateľná pri zmene pôdnych parametrov, okludovaná frakcia je potenciálne mobilizovateľná pri zmene pôdnych parametrov a reziduálna frakcia je inertná, v ktorej sú kovy pevne viazané (DOBRÍKOVÁ, 2004).

1. 1. 3 Kontaminácia pôd antropogénnou činnosťou

Kontaminácia ťažkými kovmi sa často vyskytuje v okolí priemyselných fabriek a závodov. Maximálnu akumuláciu možno pozorovať v okruhu do 1000 m, hovoríme jej *zóna akumulácie* a v okruhu do 15 000 m v *zóne rozptylu* (YANKOV & TAHSIN, 2001).

Tabuľka 1. Emisie ťažkých kovov v roku 1990 a 1999 v tonách podľa zdrojov (Hronec – Tóth – Tomáš, 2002 podľa DOBRÍKOVÁ, 2004)

Zdroj	1990			1999		
	Cd	Pb	Hg	Cd	Pb	Hg
Palivo - energetika	0,204	5,046	0,424	0,032	0,764	0,059
Nepriem. spaľovanie	0,204	5,278	0,228	0,057	1,461	0,061
Termické priem. procesy	7,870	66,901	10,068	5,905	34,563	0,821
Netermické priem. procesy	0,034	1,923	1,074	0,028	1,295	0,042
Cestná doprava	0,490	75,000	---	0,005	3,170	---
Ostatná doprava	0,008	---	---	0,005	---	---
Spaľovanie odpadu	1,106	16,698	0,940	0,793	12,011	0,674
Spolu	9,916	170,846	12,735	7,535	53,264	1,656

Celkove je imisiami kontaminovaných 4 470 km² územia Slovenskej republiky s počtom obyvateľov 1,8 milióna.

Celkový prísun kadmia do pôdy udáva CIBULKA (1986) 12,09 g.ha⁻¹ za 1 rok, vrátane atmosférického spad. Na základe analytických údajov mnohých autorov možno zovšeobecniť, že intenzívnym hnojením kompostmi a priemyselnými hnojivami, najmä fosforečnými, sa do pôd dostáva podstatne viac kadmia ako z imisií (tab. 1, 2).

Tabuľka 2) Percentuálny podiel jednotlivých zdrojov vstupu ťažkých kovov do pôdy (Moolenaar, 1998 podľa DOBRÍKOVÁ, 2004)

Zdroj	Cd	Cu	Pb	Zn
Živočíšne hnojivá	30	88	17	73
Minerál. hnojivá	55	3	8	14
Atmosferická depozícia	13	3	71	5
Ostatné	2	6	4	8

1. 1. 4 Osud kadmia v pôde

Hlavným zdrojom vstupu kadmia do zložiek životného prostredia je banský priemysel, spaľovanie fosílnych palív a komunálneho odpadu. Zlúčeniny kadmia sú prenášané v atmosfére na veľké vzdialenosti v závislosti od poveternostných podmienok a spadom dažďa sa dostáva na zem, kde vstupu do vodnej zložky. Do vodnej a pôdnej zložky sa kadmium dostáva pri nevhodnej manipulácii s nebezpečným odpadom s obsahom kadmia a tiež neúmyselným únikom a priesakom najmä z oblastí skladovania nebezpečného odpadu. Kadmium sa dobre viaže na pôdne častice a je rozpustný vo vodnej zložke. V zložkách životného prostredia nepodlieha rozkladu, ale transformuje sa do iných foriem (online zdroj č. 2).

1. 1. 5 Možnosti vstupu kadmia do potravinového reťazca

Pri pH 4,0 - 5,5 je až 80 % kadmia schopné migrácie (BENEŠ, PABIANOVÁ, 1987). Kadmium sa akumuluje v telách rýb a iných vodných organizmov a rastlín. Do organizmu sa kadmium dostáva konzumáciou kontaminovanej potravy (napr. ryby a iné), pitnej vody a inhaláciou kontaminovaného vzduchu v pracovnom prostredí pri výrobe a v blízkosti oblastí spaľovania fosílnych palív alebo komunálneho odpadu, exhaláty z fajčenia (online zdroj č. 2). Vysoká retencia kadmia v koreňoch sa vyžaduje najmä pri krmovinách, obilninách a nekoreňových zeleninách z dôvodov obmedzenia vstupov kadmia do potravinového reťazca (CIBULKA a kol., 1991).

1. 1. 6 Metódy pre elimináciu nepriaznivých vplyvov vysokých koncentrácií kadmia v pôdach

Nasledujúce opatrenia sumarizované SIMSom et al. (1986, podľa CIBULKA, 1991) môžu byť využité v k zníženiu nepriaznivých vplyvov Cd a ostatných ťažkých kovov:

-prídavok sorbentov: prídanie organickej hmoty ku kontaminovanej pôde môže odobrať ťažké kovy z pôdneho roztoku. Organická hmota vhodná k aplikácii zahŕňa produkty poľnohospodárskej činnosti a aktivované uhlie.

-chelatacia tetránom: kovy tvoria s tetránom (tetraethylenpentamid) stabilné cheláty, ktoré sú silne sorbované ílmi, a tak imobilizujú kovy.

-prídanie zeolitov: uplatní sa vysoká sorpčná schopnosť.

-precipitácia vo forme sulfidov: ťažké kovy reagujú so sulfidovými iónmi tvorbou nerozpustných sulfidov, ktoré sú silne nerozpustné i za nízkych hodnôt pH.

-precipitácia vo forme karbonátov, fosfátov a hydroxidov: mnoho kovov vytvára nerozpustné zlúčeniny s vápnikom a fosforom. Najčastejšie sa používa vápno, mletý vápenec a trojitý superfosfát.

1. 2 Olovo v pôde

1. 2. 1 Formy olova v pôde

Olovo je modrastý, striebrolesklý mäkký kov vyskytujúci sa bežne v malých množstvách v zemskej kôre ako sulfid v rude galenit (PbS), anglezite (PbSO₄) a ceruzite (PbCO₃). Je rozpustný vo vode, rozpúšťa sa v teplej kyseline chlorovodíkovej aj v žalúdočnej šťave. Nachádza sa vo všetkých biologických systémoch. Toxické je nielen samotné olovo, ale jedovaté sú aj jeho oxidy a soli.

Z oxidov je známy oxid olovnatý (PbO) a ortoolovičitan olovnatý (Pb₃O₄).

Zo solí sú toxicky najnebezpečnejšie pre ľahšiu rozpustnosť vo vode: Pb(NO₃)₂, PbCl₂, Pb(ClO₃)₂, Pb(ClO₄)₂.

Na vzduchu olovo oxiduje, vdychujú sa zvyčajne už jeho oxidy. Do organizmu sa dostáva inhaláciou a výnimočne aj resorpciou cez porušenie kože. Olovo má schopnosť absorpcie do telových tkanív v závislosti od dávok, koncentrácie, veku a tiež cesty expozície. Dospelý jedinec môže absorbovať v potrave približne 10-15% olova a u detí to predstavuje viac ako 50% olova (online zdroj č.1)

Podľa BENEŠA a PABIANOVEJ (1987) vplyv Pb na pôdnu mikrobiálnu aktivitu závisí od zrnitostného zloženia a koncentrácie Pb. V piesčitých pôdach je mikrobiálna činnosť ďaleko viac inhibovaná, než v pôdach ílovitých. Vysoké obsahy olova môžu znížiť celkový počet a spektrum pôdnej mikroflóry.

1. 2. 2 Kontaminácia pôd olovom antropogénnou činnosťou

Olovo je jedným z najrozšírenejších kovových polutantov v pôdach. Jeho väčšina je koncentrovaná v povrchových vrstvách a len malá časť je rozpustená v pôdnom roztoku (SAIFULLAH et al. 2009). V pôdach sa normálne nachádza okolo 10 mg.kg⁻¹ olova (VELÍŠEK, 2002)

Jedným z hlavných zdrojov Pb v kontaminovaných pôdach sú imisie z hutí, spracovávajúcich olovenú rudu (BENEŠ a PABIÁNOVÁ, 1987)

Významným regionálnym zdrojom znečistenia atmosféry bolo i používanie olovnateho benzínu v doprave (ŠEFČÍK – GLUCH, 2008).

Pôdy s nadkritickými obsahmi Pb sa vyskytujú hlavne v Tatrách, Nízkych Tatrách, Starohorských vrchoch, Žiari, Malej a Veľkej Fatre, Stredných Beskydách, Skorušinských vrchoch, Spišskej Magure a ojedinele v Ľubovnianskej vrchovine, Spišsko-šarišskom

medzihorí a v Popradskej kotline. Obsah humusu a ílu v týchto pôdach sú veľmi variabilné, pričom aktívna pôdna reakcia je extrémne kyslá až slabo alkalická (niektoré rendziny) (ŠEFČÍK – GLUCH, 2008) .

1. 2. 3 Niektoré aspekty vstupu olova do potravného reťazca

Olovo patrí k prvkom, ktoré nie sú nevyhnutné pre život rastlín ani živočíchov, vrátane človeka. Preto je dôležité poznať mechanizmy akými sú rastliny schopné rásť nepoškodené aj v kontaminovanej pôde. Existujú rozdiely v rámci druhov, dokonca rozdiely medzi varietami rastlín rovnakého druhu v tolerancii k škodlivým účinkom ťažkých kovov a ich akumulácii v rastlinách. Rastliny menia svoje metabolické aktivity s ohľadom na podmienky prostredia, vek rastliny a vegetačnú periódu. Existuje viacero oblastí, cez ktoré je olovo schopné vstupu do rastliny. Je však známe, že hlavnou cestou sú korene. Príjem kovu sa najprv zastaví na povrchu koreňa, časť iónov je zachytená v bunkových stenách a zvyšok sa usadí v medzibunkovom priestore (MALONE et al., 1974; WIERZBICKA, 1987).

Do potravy sa dostáva hlavne činnosťou človeka a to vo forme exhalátov z priemyselných podnikov a spaľovaním fosílnych palív ako aj používaním farieb s prísadou olova, ktoré môžu pri nesprávnej manipulácii kontaminovať životné prostredie i potraviny. Napríklad do organizmu zvierat sa takto olovo dostáva olizovaním míniových náterov (obsahujú oxid olovnatý) (Toman et al., 2003). U potravín rastlinného pôvodu obsah olova závisí predovšetkým od jeho množstva v pôde. Rastlinná potrava obsahuje normálne asi 0,1 – 5 (10) mg.kg⁻¹ olova, ale v priemyselne znečistených oblastiach sa obsah zvyšuje až na 100 – 1000 mg.kg⁻¹ (VELÍŠEK, 2002). Podľa WHO/FAO je tolerovateľný týždenný príjem olova pre človeka 25 mikrogramov na kilogram telesnej hmotnosti, pričom denný príjem 2 mg môže spôsobiť otravu po niekoľkých mesiacoch a 10 mg už po niekoľkých týždňoch. Toxické účinky olova sa zvyšujú pri vysokom obsahu tukov a proteínov v potrave a znížení obsahu železa, medi a zinku. Olovo sa v tele akumuluje a vylučuje sa len veľmi obtiažne. Jedinou účinnou obranou je dodávať organizmu dostatok vápnika, horčíka, vitamínov A, B₁ a C (TOMAN et al, 2003).

1. 3 Príjem kadmia a olova rastlinami

Mechanizmy príjmu kadmia bunkami koreňov jačmeňa charakterizovali CUTLER a RAINS (1974, podľa CIBULKA, 1991) ako:

1. Výmennú adsorpciu, kde je reverzibilne viazaná frakcia kadmia po desorpcii ľahko neselektívne zameniteľná kovmi tranzitného typu (Zn, Cu, Hg). Pri výmennej adsorpcii prenikajú katióny do Donnanovho voľného priestoru a tam reagujú so záporne nabitými zvyškami strednej lamely bunkových stien, ktoré sú pektínovej povahy.
2. Silnú ireverzibilnú nemetabolickú fixáciu pravdepodobne v bunkovej stene. Táto skutočnosť viedla niektorých vedcov ku štúdiu možnosti väzby kadmia na pektíny alebo polysacharidy. Uvedený mechanizmus príjmu kadmia by mohol do určitej miery predstavovať bariéru vstupu do cytoplazmy buniek a redukovať tak jeho toxické pôsobenie.
3. Difúziu, ktorú jednoznačne označujú ako zodpovednú za hromadenie kadmia v rastlinách.

1. 3. 1 Faktory ovplyvňujúce príjem kadmia a olova rastlinami

V zmesiach sa toxické účinky jednotlivých kovov môžu navzájom zosilňovať (synergizmus Cd+Zn, Ni+Zn, Hg+Cu a ďalšie), ale tiež zoslabovať (antagonizmus Se+Cd, Se+Hg...). Príjem kadmia koreňmi rastlín je determinovaný jeho rozpustnosťou v pôde, pH pôdy, obsahom alkalických kovov a kovov alkalických zemín, ako aj prítomnosťou iných ťažkých kovov (Makovníková, 2001, Bajčan et al, 2006, Hegedusová et al, 2006, podľa TÓTH, 2009). Kadmium je prístupnejšie pre rastliny na kyslejších pôdach ako na pôdach s vyšším pH. Mnohí autori zistili, že prídavok humínových látok výrazne imobilizoval rozpustné a výmenné formy niektorých ťažkých kovov.

Hlavným cieľom CHANGCUN et al. (2009) bolo zistenie, či kombinácia nutrientov a EDTA zvyšuje príjem olova slnečnicou a tiež či načasovanie podania EDTA zmení príjem Pb a jeho perzistenciu v prostredí. Ukázalo sa, že mobilizácia Pb pomocou EDTA je závislá od dávky EDTA a je vyššia pri vyšších dávkach ako pri nižších. Taktiež sa zistilo, že EDTA mobilizuje viac Pb pri stredných koncentráciách nutrientov, než pri vysokých alebo nízkych koncentráciách. Heterogénne častice pôdneho humusu spôsobili mobilizujúci aj stabilizujúci efekt, takže stredná koncentrácia sa prejavila ako najefektívnejšia pre potreby fytoextrakcie. Pri nízkej hladine živín, koncentrácia Pb vo výhonkoch po jednej aplikácii malého množstva EDTA bola nižšia ako v prípade podania rovnakého množstva rozdeleného na dve polovičné dávky. Takže v chudobných pôdach sú viac efektívne dve podania, než jedno. Vo

všeobecnosti možno povedať, že slnečnica je vhodná k fytoremediácii pôd mierne kontaminovaných olovom.

1. 4 Distribúcia kadmia a olova v rastline

Biologická dostupnosť a transport Cd vo vnútri rastliny je v úzkej súvislosti s koncentráciou kovu a druhom rastliny. Pomer bioakumulácie (bioaccumulation factor - BAF) medzi výhonkom a koreňom poukazuje na vysokú mieru imobilizácie Cd v koreňoch (YOUN-JOO, 2004).

Príjem ťažkých kovov rastlinami je v určitej miere regulovaný pomocou fyziologickej bariéry, obmedzujúcej pohyb kovov z koreňov do nadzemnej časti a z vegetatívnych orgánov do reprodukčných. Je to evidentne pozorovateľné u jačmeňa a pšenice. Z ekologického hľadiska môže mať tento fakt význam pri výbere vhodných plodín pestovaných na kontaminovaných pôdach. Sledované plodiny kumulovali ťažké kovy v nasledovnom poradí: Zn > Cd > Cr > Cu > Mn > Fe > Hg > Pb > As. Zaujímavé je poznanie dynamiky kumulácie ťažkých kovov v rastlinách, kde boli pozorované určité výkyvy. Svedčí to o tom, že nielen stav kovov v pôde ovplyvňuje jeho príjem, ale i intenzita a špecifita fyziologických procesov v rastline hrá významnú úlohu (Hronec – Tóth – Tomáš, 2002, podľa DOBRÍKOVÁ, 2004).

Najvyšším obsahom kadmia sa vyznačujú pletivá koreňov, nasledujú listy, stonky, plody a zásobné orgány, najnižší obsah majú semená (SAWERT – WEIGEL - JAEGER, 1987). Väčšina literárnych údajov sa zhoduje na 60 – 88 % retencii kadmia v koreňoch rastlín (RAUSER, 1986). To je dôležité predovšetkým u krmovín, strukovín, obilnín a nekoreňovej zeleniny z dôvodu obmedzenia vstupu kadmia do potravinového reťazca. U niektorých druhov rastlín sú však uvádzané najvyššie obsahy kadmia v listoch – napr. u tabaku, čo je z hygienického a komerčného hľadiska nežiadúce. MENCH et al. (1989) uvádzajú, že u tabaku dedinského (*Nicotiana rustica*) sa do listov transportuje 75 % prijatého kadmia a u tabaku virginského (*Nicotiana tabacum*) dokonca 81 %.

YAHUA et al. (2004) vo svojom pokuse skúmali schopnosť akumulovať Pb u desiatich druhov rastlín (šesť dvojkľúčnolistých, štyri jednokľúčnolisté druhy). Najväčšie množstvo olova sa objavilo práve vo výhonkoch slnečnice, nasledovanej kukuricou a hrachom.

1. 5 Fytotoxicita kadmia a olova

BAZZAZ et al. (1974) zistili, že už relatívne nízke koncentrácie Pb a Cd inhibujú fotosyntézu aj transpiráciu oddelených listov slnečnice. Ich primárny účinok spočíva v ovplyvňovaní funkcie prieduchov. Fotosyntéza bola redukovaná na 50 % z maximálnej hodnoty keď koncentrácia kovov v tkanivách dosiahla hodnoty v mM . g⁻¹ 0,85 Cd (96 ppm) a 0,93 Pb (193 ppm).

PLESNIČAR et al. (1998) uvádza, že aplikácia olova na rastliny slnečnice viedla k značnému poklesu obsahu chlorofylu (a + b), spojeného s miernym poklesom účinnosti fotosystému II pri nízkej intenzite svetla. Olovo ale nemalo za následok zničenie fotosyntetického aparátu, len jeho redukcii zvýšením protónového gradientu na tylakoidnej membráne a znížením fotofosforylácie.

Podstata toxicity ťažkých kovov pre rastliny spočíva v ich vysokej afinite k chemickým skupinám obsahujúcich redukované formy síry, takže inaktivujú enzýmy s voľnými skupinami –SH (PROCHÁZKA et al., 1998). Napríklad už jedno- a dvojdenná aplikácia 5 alebo 10 μmol.l⁻¹ Cd²⁺ znížila obsah chlorofylu, rýchlosť čistej fotosyntézy i vodivosť prieduchov u mladých rastlín kukurice (PROCHÁZKA et al., 1998). Fotosyntézu ovplyvňuje kadmium silne inhibične. Najvýraznejšiu retardáciu tvorby chlorofylu (a,b) zaznamenal DUCSAY (2000) práve pri kadmiu. Dochádza k podstatnému zníženiu obsahu chlorofylu a karotenoidov, pričom sa mení pomer chlorofylu “a” a chlorofylu “b”. Silne sú inhibované enzýmové systémy, zvlášť na úrovni Calvinovho cyklu.

Bolo dokázané, že pod vplyvom stresu z Cd dochádza k redukcii proteázovej aktivity a hromadeniu oxidovaných proteínov (PENA et al. 2008). Pri skúmaní proteázovej aktivity v kľúčnych listoch slnečnice sa ukázalo, že prevláda aktivita kyslých proteáz. Degradácia oxidovaných proteínov odstraňuje potenciálne toxické fragmenty a zabezpečuje aminokyseliny pre novú proteosyntézu. Kovy vplývajú rôzne na metabolizmus rastlín. Pb, Al a Ni sa prejavujú najmä inhibíciou proteázovej aktivity a tým spôsobujú karbonyláciu proteínov. Naopak Cd a Hg indukujú oxidatívny stres a zvyšujú proteolytickú aktivitu. Pretože Zn a Cu sú kofaktory metaloproteáz nemajú vplyv na túto aktivitu. Z toho vyplýva, že na obrane rastliny voči toxicite kovov sa podieľajú viaceré proteázy (PENA et al., 2006). Ďalšie účinky ťažkých kovov sú stručne zhrnuté v tabuľke

Tabuľka 3. Biochemický účinok nadmernej koncentrácie ťažkých kovov (Alloway – Ayres, 1993, podľa DOBRÍKOVÁ, 2004)

<i>Prvky</i>	<i>Vplyv na biochemické procesy</i>
Ag, Au, Cd, Hg, Pb, F, I, U	zmeny v priepustnosti bunkových membrán
Hg	inhibícia syntézy proteínov
Ag, Hg, Pb, Cd, Tl, As ^(III)	viazanie na –SH skupiny
As, Sb, Se, Te, W, F	konkurencia o väzbové miesto s esenc. metabolitmi
väčšina ťažkých kovov, Al, Be, Zr, lantanoidy	afinita na miesta fosf. skupín a skupín ATP a ADP
Cs, Li, Rb, Se, Sr	nahrádzanie esenc. atómov
Tl, Pb, Cd	inhibícia enzýmov
Cd, Pb	respirácia
Cd, Pb, Hg, Tl, Zn	fotosyntéza
Cd, Pb, Hg, Tl, As	transpirácia
Cd, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Se, Zn	chloróza
Al, Cu, Fe, Pb, Rb	tmavo zelené listy

1. 6 Mechanizmy tolerancie

Podstatou tolerancie rastlín k iónom ťažkých kovov, ktoré sa hromadia v bunkách, je ich inaktivácia väzbou na nízkomolekulárne bielkoviny s vysokým podielom cysteínu, ktoré sa označujú ako fytochelatíny alebo metalotioneíny, a ktorých funkcia je preskúmaná predovšetkým u človeka a zvierat. Tieto bielkoviny majú zvlášť vysokú afinitu ku Cd, Cu a Pb. Agregáciou vznikajú molekulové komplexy o veľkosti 3000 až 10 000. Zvýšený obsah ťažkých kovov v cytosole aktivuje syntézu fytochelatínov s následnou sekvestráciou iónov ťažkých kovov. Je pozoruhodné, že pri nedostatku niektorého ťažkého kovu, predovšetkým medi a zinku, môže byť tento kov z komplexu uvoľnený. Táto homeostatická funkcia fytochelatínov sa vyskytuje u vyšších rastlín a u rias (PROCHÁZKA et al., 1998). GALLEGO et al. (1996) popísali zvýšenie obsahu fytochelatínov v slnečnici po expozícii Cd²⁺ a ich ochrannú funkciu pred škodlivými efektmi.

Syntetické cheláty sa vo svete používajú už viac než štyri desaťročia pre zlepšenie zásobovania rastlín mikronutrientami v pôdnych aj hydroponických podmienkach. Tak sa

zvýši fytoextrakcia ťažkých kovov zlepšením ich bioprístupnosti a zvýšením ich príjmu a prenosu z koreňov do nadzemných častí rastlín (HUANG et al., 1997; EPSTEIN et al., 1999). Najviac sa osvedčila kyselina etylén diamín tetraoctová – EDTA, pretože zvyšuje akumuláciu ťažkých kovov v nadzemnej časti rastlín (BLAYLOCK et al., 1997). Slniečnica dokáže akumulovať značné množstvo Pb pokiaľ je v prostredí chelátotvorná látka ako EDTA (HUANG & CUNNINGHAM, 1996).

Rastliny trpiace stresom spôsobeným ťažkými kovmi syntetizujú fytochelatíny pomocou –glutamyl – cysteinyl – dipeptidyl trans – peptidázy s použitím glutatiónu ako substrátu (GRILL et al., 1985). Fytochelatíny viažúce kovy sa vyskytujú univerzálne v rastlinnej ríši (GRILL et al., 1985). (-Glu-Cys)_nGly peptidy (n=2-11) sa našli v komplexoch viažucich Cd, Ag, Pb, Bi, Hg produkovaných vyššími rastlinami a nazývame ich fytochelatíny (KLAPHECK et al., 1995, INOUE et al., 2000). Dôkazy ukazujú, že počas expozície sa fytochelatíny akumulujú v tkanivách koreňov a listov (YUREKLI & KUCUKBAY, 2003).

NO zabraňuje zvýšeniu aktivity superoxid dismutázy (SOD) indukovanej kadmikom a tiež obnovuje katalázovú aktivitu, ktorá bola zredukovaná až o 44 % v rastlinách zasiahnutých kadmikom. Výsledky naznačili, že exogénna aplikácia NO môže byť výhodou proti toxicite kadmia a môže zvýšiť toleranciu k stresu z ťažkých kovov (LASPINA et al. 2005).

1.7 Charakteristika fytoremediácie

Fytoremediáciou je označovaná skupina metód, ktoré využívajú zelené rastliny a ich rizosférické mikroorganizmy na fixáciu, akumuláciu a degradáciu znečisťujúcich látok nachádzajúcich sa v pôde, sedimentoch, spodnej alebo povrchovej vode alebo dokonca aj v atmosfére (OUYANG, 2002, podľa KADUKOVÁ, 2006). Vybrané rastliny sa využívajú na extrakciu toxických kovov, vrátane rádioizotopov, ale aj organických látok zo životného prostredia. Dôležitým predpokladom pre úspešnú aplikáciu fytoremediácie je biologická dostupnosť znečisťujúcich látok pre rastlinu, ktorá je daná hlavne rozpustnosťou danej látky, typom pôdy a vekom kontaminácie.

Fytoextrakcia sa ukázala byť lacnou, udržateľnou, *in situ* metódou, založenou na využití rastlinných hyperakumulátorov bez deštruktívnych efektov na pôdne vlastnosti. Efektívnosť fytoextrakcie je daná množstvom biomasy, koncentráciou ťažkých kovov v biomase a prístupnosťou ťažkých kovov v rizosfére. Všeobecne možno povedať, že hyperakumulátory sa vyznačujú nízkou biomasou, pomalým rastom a vysokou špecificitou

voči rôznym kovom. Pre niektoré kovy, vrátane olova, dodnes nepoznáme vhodné rastlinné hyperakumulátory (SAIFULLAH et al. 2009)

Dôvodov na rozvoj tejto technológie je niekoľko. Predovšetkým dochádza k znižovaniu nákladov pri dekontaminačných procesoch. Fytoremediácia predpokladá využitie známych agrotechnických postupov bežne používaných v poľnohospodárstve. Finančné vstupy sú väčšinou nízke a náklady na priebeh remediácie minimálne. Ďalšou výhodou fytoremediácie je šetrný prístup k prostrediu, pretože sa vyhýba odstráneniu pôdy a použitiu ťažkej techniky (DERCOVÁ a kol., 2005).

Je náročné asanovať pôdu kontaminovanú ťažkými kovmi Cd a Pb. Autori študovali pre tento účel rastliny slnečnice (*Helianthus annuus* L.), horčice (*Brassica juncea* L.), lucerny (*Medicago sativa* L.) a ricínu (*Ricinus communis* L.) v hydroponických kultúrach. Schopnosť akumulovať ťažké kovy sa líši v závislosti od druhu rastliny a koncentrácie kovov (NIU et al. 2007). Z množstva druhov rastlín divo rastúcich na kontaminovaných pôdach vo východnom Španielsku bol vybraný druh *Nicotiana glauca* R. Graham (kerový tabak) ako vhodný kandidát pre biotechnologické modifikácie. Táto rastlina je vo svete široko rozšírená, rastie rýchlo a produkuje veľa biomasy a tiež je odporná pre byľinožravce. Za použitia *Agrobacterium* ako nosiča bol prenesený gén pšenice kódujúci fytochelatín syntetázu, ktorá zabezpečuje rastline výbornú toleranciu na kovy ako Cd a Pb tým, že predlžuje rast jej koreňov až na 160 % oproti divokému druhu. Sadenice pestované na olovom kontaminovanej pôde naakumulovali dvojnásobné množstvo tohto kovu (1572 ppm) oproti divokému druhu. Výsledky tejto práce naznačujú, že *N. glauca* sa stane sľubným nástrojom v procesoch fytoremediácie (GISBERT et al. 2003).

1. 7. 1 Rozdelenie fytoimediačných metód

Metódy patriace do skupiny fytoimediačných technológií (obr. 1) sú:

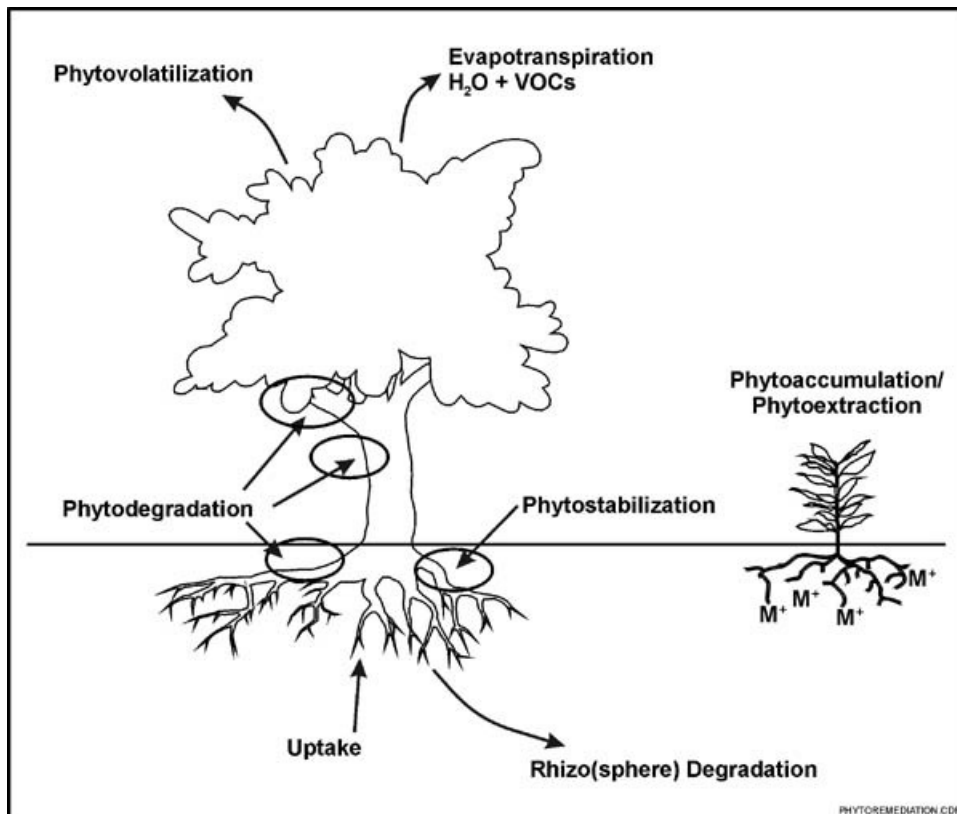
- fytoextrakcia alebo aj fytoakumulácia – použitie rastlín schopných akumulovať znečisťujúce látky vo svojich nadzemných častiach a tak umožniť ich odstránenie z pôdy,
- fytotransformácia – čiastočná alebo úplná degradácia komplexných organických molekúl, alebo ich inkorporácia do rastlinných pletív,
- fyto stimulácia alebo bioremediácia uľahčená rastlinami (niekedy označovaná aj ako fyto degradácia) – stimulácia degradácie organických látok mikroorganizmami alebo hubami pomocou látok (napr. enzýmov), ktoré rastlina uvoľňuje do svojej koreňovej zóny (rizosféry),
- fyto volatilizácia – premena znečisťujúcich látok na plynné látky počas rastlinného metabolizmu,
- rizofiltrácia – použitie rastlinných koreňov na absorpciu alebo adsorpciu znečisťujúcich látok, najčastejšie kovov, ale aj organických látok, z vôd a ich následné skoncentrovanie a vyzrážanie,
- „stromové čerpadlo“ – použitie stromov na odparovanie veľkých objemov vody z pôdy, čo zároveň umožní extrakciu kovov obsiahnutých v prečerpanej vode,
- fyto stabilizácia – použitie rastlín na zníženie pohyblivosti a biologickej dostupnosti znečisťujúcich látok s cieľom zabrániť ich vstupu do spodných vôd a potravinového reťazca,
- hydraulická kontrola – kontrola hladiny spodných vôd pomocou koreňových systémov rastlín.

Znečistenie vody ťažkými kovmi je tiež jedným z hlavných problémov, ktorému čelí moderný svet. Rizofiltrácia – použitie rastlín pre odstránenie ťažkých kovov z vody – je novovznikajúca environmentálna technológia. Korene mnohých hydroponicky pestovaných terestrických rastlín, napr. *Brassica juncea* L., *Helianthus annuus* L., a rôzne trávy, efektívne odstraňujú toxické kovy ako Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} z vodných roztokov. Korene *B. juncea* koncentrujú tieto kovy 131 – 563 krát oproti pôvodnej koncentrácii roztoku. Odstraňovanie olova je založené na absorpcii tkanivami a premene olova do nerozpustných anorganických zlúčenín, hlavne fosfátov. Pri vysokých koncentráciách Pb hrá toto zrážanie oveľa dôležitejšiu úlohu ako tkanivová absorpcia. V odstraňovaní olova z roztoku sú oveľa účinnejšie korene živé oproti koreňom sušeným (DUSHENKOV et al., 1995)

Mechanizmy odstraňovania anorganických látok sa líšia od odstraňovania organických látok. Organické látky totiž môžu byť metabolickými cestami degradované úplne až na CO₂ a H₂O, ale anorganické látky musia byť zo systému odstránené buď fyzicky alebo musia byť premenené na biologicky inertnú formu. Odstránenie anorganických látok musí byť dokončené buď odstránením biomasy s naviazanou anorganickou látkou, napríklad kovom, alebo jej premenou na prchavú formu a následným uvoľnením do prostredia. Výber rastlín vhodných pre fytoremediáciu kovov závisí od konkrétneho miesta a metódy (Schnoor, 1997, podľa KADUKOVÁ, 2006).

Pre zvýšenie efektívnosti fytoextrakcie sa používajú cheláty. Pri použití EDDS (Etyléndiamín-N,N'-disukcinylová kyselina) sa zistil znížený obsah esenciálnych kovov Cu a Zn vo výhonkoch slnečnice, zatiaľ čo obsah neesenciálneho olova vzrástol (TANDY et al. 2006). EDTA (Etyléndiamín-tetraoctová kyselina) efektívne zvyšuje mobilitu cieľových kovov (Cd, Pb) v pôdnom roztoku. Zvýšená mobilizácia kovov po jednorázovom podaní EDTA zvýšila stres rastlín, fytoxicitu a tiež došlo k redukcii sušiny nadzemnej biomasy (NEUGSCHWANDTNER et al. 2008). Samotná EDTA však tiež ukázala toxické účinky znížením tolerancie voči stresu v koreňoch, výhonkoch aj v množstve celkovej sušiny a to svojou chelatačnou schopnosťou. Sformovala chelátové komplexy s niektorými mikronutrientami a translokovala ich vo zvýšenom množstve, približujúc sa až k toxickej úrovni (NAZILA AZHAR et al, 2006).

Nízka efektívnosť fytoremediácie v poľných podmienkach a mobilizácia veľkého množstva Pb a Cd hlbšie do pôdneho profilu svedčia o tom, že použitie EDTA a *Z. mays* nie je vhodnou metódou k remediácii mierne znečistených pôd v primeranom čase. Tiež môže prispieť k znečisteniu spodnej vody (NEUGSCHWANDTNER et al. 2008).



Obr. Rozdelenie fyto-remediačných technológií

2. Cieľ diplomovej práce

Cieľom diplomovej práce bolo v modelových podmienkach vegetačného nádobového pokusu overiť mieru transferu rizikových kovov z pôdy zámerne kontaminovanej stúpajúcimi dávkami kadmia a olova do nadzemnej fytohmoty slnečnice ročnej.

Pre splnenie bolo potrebné:

- Vytypovať vhodnú lokalitu pre zber pôdy potrebnej na realizáciu nádobového pokusu, ktorá má neutrálnu pôdnu reakciu a z pohľadu obsahu rizikových kovov je hygienicky bezpečná.
- Realizovať vegetačný nádobový pokus.
- Vyhodnotiť obsah rizikových prvkov v nadzemnej fytohmote slnečnice ročnej vo vzťahu k aplikovanej dávke vodorozpustnej soli Pb a Cd, ako aj vo vzťahu k najvyšším prípustným množstvám rizikových kovov určeným pre krmivá rastlinného pôvodu

3. Materiál a metodika

Stanovené ciele sme dosiahli v simulovaných podmienkach vegetačných nádobových pokusov, ktoré sa realizovali v areáli našej univerzity vo vegetačnej kletke. Na realizáciu experimentu sme použili poľnohospodársky využívanú pôdu z lokality Výčapy – Opatovce.

3.1 Pôda

Pred založením vegetačného nádobového pokusu sme v pôde uskutočnili všetky potrebné analýzy. Stanovila sa pôdna reakcia, obsah dusíka podľa Kjeldahla, obsah prístupného fosforu, draslíka, a horčíka podľa Mehlicha II. Následne sa stanovil aj obsah ťažkých kovov vo výluhu zmesi kyselín HCl a HNO₃ (rozklad lúčavkou kráľovskou) a vo výluhu HNO₃ s koncentráciou 2 mol.dm⁻³. V pôdnom extrakte sa lúčavkou kráľovskou stanovuje „pseudototálny“ obsah rizikových kovov, ktorý predstavuje celkový obsah kovu v pôde s výnimkou jeho pôdnych zlúčenín viazaných v aluminosilikátových a silikátových štruktúrach. V pôdnom výluhu HNO₃ sa stanovuje obsah potenciálne bioprístupných foriem kovu v pôde.

Na základe hodnôt bola následne vypočítaná dávka základného hnojenia (NPK), a to dusíka vo forme močoviny a síranu amónneho, fosforu vo forme superfosfátu a draslíka vo forme draselnej soli, ako aj množstvá vodorozpustných solí CdCl₂ · ½ H₂O a Pb(NO₃)₂ potrebných na simulovanie rôznej metalickej záťaže.

3.2 Plodina

V pokusoch sme použili slnečnicu ročnú (*Helianthus annuus*, L.) odrodu ALZAN. Do jednej nádoby sme zasadili 10 ks semien. Plodiny sme zberali v čase plnej zrelosti a po mineralizácii rastlinných vzoriek suchou cestou stanovili obsah ťažkých kovov metódou atómovej absorpčnej spektrofotometrie (AAS) na prístroji VARIAN 240FS.

3.3 Varianty experimentov

Do jednej pokusnej nádoby sme navážili 5 kg skúmanej pôdy premiešanej s 1 kg kremičitého piesku, pričom na dno nádoby sme dali malú drenážnu vrstvu štrku. Do každej nádoby sme aplikovali vypočítané dávky základného hnojenia, ako aj rôzne množstvá rozpustných solí sledovaných ťažkých kovov (v našom prípade kadmia a olova).

Realizované boli 4 varianty, základný variant len s prídavkom NPK a ďalšie tri varianty okrem základného hnojenia aj so stupňujúcim sa prídavkom ťažkého kovu vo forme vodorozpustnej soli (tabuľka 5).

Tabuľka 5: Varianty experimentov

Varianty	Hnojenie
A	NPK
B	NPK + 5-násobok limitnej hodnoty kovu
C	NPK + 10-násobok limitnej hodnoty kovu
D	NPK + 15-násobok limitnej hodnoty kovu

Množstvá pridávanej rozpustnej soli ťažkého kovu boli vypočítané tak, aby po ich aplikácii predstavoval celkový obsah daného kovu v pôde 5-násobok, 10-násobok, resp. 15-násobok limitnej hodnoty pseudototálneho obsahu kovov v lúčavke kráľovskej podľa zákona č. 220/2004 Zb. z. MP SR.

Pre pokusy s kadmium sme použili nasledovné hnojenie pre každú z nádob.:

močovina – 4,2 g
 superfosfát – 22 g
 K⁺ soľ 60 % - 4,9 g

Pre pokusy s olovom sme použili nasledovné hnojenie pre každú z nádob.:

síran amónny - 9 g
 superfosfát – 46 g
 K⁺ soľ 60 % - 4,5 g
 úprava pH 30 ml HCl (1:1)

Tabuľka 6: Prídavok Cd a Pb k variantom pokusu

Variant	Cd	Pb
A NPK	0	0
B NPK	4,6 mg.kg ⁻¹	536 mg.kg ⁻¹
C NPK	9,1 mg.kg ⁻¹	1082 mg.kg ⁻¹
D NPK	13,5 mg.kg ⁻¹	1608 mg.kg ⁻¹

3.4 Vyhodnotenie výsledkov

Výsledky sme vyhodnocovali v zmysle platnej legislatívy SR. Konkrétne ide o Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Ďalej je to nariadenie vlády SR č. 438/2006 o nežiaducich látkach v krmivách a o iných ukazovateľoch bezpečnosti a použiteľnosti krmív. Posledným je rozhodnutie MP SR č. 531/1994 – 540 udávajúcim limitné hodnoty pre rizikové látky v pôdach

Tabuľka 7: Limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde stanovené v závislosti od pôdneho druhu a hodnoty pôdnej reakcie a kritické hodnoty rizikových prvkov vo vzťahu poľnohospodárska pôda a rastlina (Zákon č. 220/2004 Z.z.)

prvok	Limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde (v mg.kg ⁻¹ suchej hmoty, rozklad lúčavkou kráľovskou			Kritické hodnoty rizikových prvkov vo vzťahu poľnohospodárska pôda a rastlina (v mg.kg ⁻¹ suchej hmoty, vo výluhu 1 mol/l dusičnanu amónneho)
	Piesočnatá, hlinito-piesočnatá pôda	Piesočnato-hlinitá, hlinitá pôda	Ílovito-hlinitá, ílovitá pôda, íl	
Kadmium (Cd)	0,4	0,7 (0,4)*	1 (0,7)*	0,1
Olovo (Pb)	25 (70)*	70	115 (70)*	0,1
Chróm (Cr)	50	70	90	-
Nikel (Ni)	40	50 (40)*	60 (50)*	1,5
Zinok (Zn)	100	150 (100)*	200 (150)*	2
Meď (Cu)	30	60	70	1

Poznámka: uvedené údaje platia pre pôdne vzorky získané na orných pôdach z hornej vrstvy hrúbky 0,2 m vysušenej na vzduchu do konštantnej hmotnosti, *ak pH (KCl) je menšie ako 6, ** ak pH (KCl) je menšie ako 5.

Tabuľka 8: Najvyššie odporúčané množstvá vybraných prvkov v mg.kg⁻¹ krmiva (nariadenie vlády SR č. 438/2006).

Prvok	Pb	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu
Obsah	30	1	3	5	250	50

Tabuľka 9: Limitné hodnoty pre rizikové látky v pôdach (Rozhodnutie MP SR č. 531/1994 – 540)

	Pôda (mg.kg^{-1}) suchej hmoty			
	A	A ₁	B	C
	Kovy			
Cd	(0,8)	0,3	5	20
Pb	(85)	30,0	150	600
Cr	(130)	10,0	250	800
Ni	(35)	10,0	100	500
Zn	(140)	40,0	500	3000
Cu	(36)	20	100	500

4. Výsledky a diskusia

4.1 Agrochemická charakteristika pôdy

Tabuľka č. 10: Obsah makroelementov v pôde v mg.kg^{-1} .

Prvok	P	K	Ca	Mg	N	pH H ₂ O	pH 1M KCl	Humus %	C _{ox} %
Obsah	9,66	236,0	2532,5	340,0	2887,5	8,21	7,07	2,650	1,537

Pôda sa vyznačovala veľmi nízkym obsahom fosforu, dobrým obsahom draslíka, veľmi vysokým obsahom horčíka, strednou zásobou humusu a neutrálnou pôdnou reakciou.

4.2 Obsah rizikových kovov v pôde

Tabuľka č. 11: Obsah prvkov v skúmanej pôde stanovený rozkladom lúčavkou kráľovskou v mg.kg^{-1}

Prvok	Zn	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr	Co	Ni
Obsah	55,8	31,0	740	26280	0,56	107,2	32,0	1,4	37,4

Z porovnania obsahu prvkov stanovených rozkladom lúčavkou kráľovskou (tabuľka č. 11) a limitných hodnôt obsahu rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde pre piesočnato – hlinité a hlinité pôdy (Tab. 7) vyplýva, že pôda spĺňa zákonné kritériá s výnimkou koncentrácie olova ($107,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Tá prevyšuje normu (70 mg.kg^{-1}) takmer o polovicu.

Tabuľka č. 12: Obsah prvkov v skúmanej pôde stanovený vo výluhu 1M NH_4NO_3 v mg.kg^{-1}

Prvok	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr	Co	Ni
Obsah	0,095	0,505	0,19	0,023	0,21	0,045	0,015	0,18

Tabuľka č. 12 udáva množstvo prvkov prístupných pre rastliny stanovených vylúhovacou metódou v dusičnane amónnom s koncentráciou 1 mol.dm^{-3} . Pri porovnaní týchto údajov s kritickými hodnotami prvkov vo vzťahu poľnohospodárska pôda – rastlina (Tab. 7) vidíme, že len koncentrácia olova ($0,21 \text{ mg.kg}^{-1}$) presahuje kritickú hodnotu $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ viac ako dvojnásobne.

Tabuľka č.13: Obsah potenciálne bioprístupných kovov v pôde stanovených vo výluhu 2 M HNO₃ v mg.kg⁻¹.

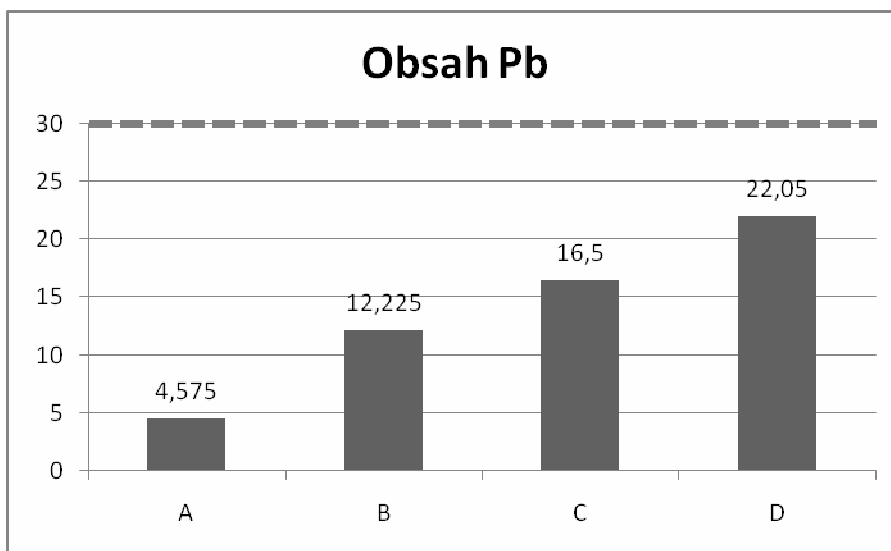
Prvok	Zn	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr	Co	Ni
obsah	6,26	10,62	223,5	1102	0,208	11,0	2,3	0,3	6,22

Pre exaktné posúdenie rizikovosti pôdných obsahov kovov sme stanovili aj ich obsah vo výluhu HNO₃ s koncentráciou 2 mol.dm⁻³. V tomto výluhu sú zastúpené potenciálne prístupné formy rizikových kovov. Z našich výsledkov vyplýva, že obsahy všetkých rizikových kovov sú hlboko pod referenčnou hodnotou A₁ určujúcou požadované koncentrácie týchto kovov v pôde (Rozhodnutie MP SR č. 531/1994 – 540).

4.3 Obsah rizikových kovov v nadzemnej fytoomase slnečnice ročnej

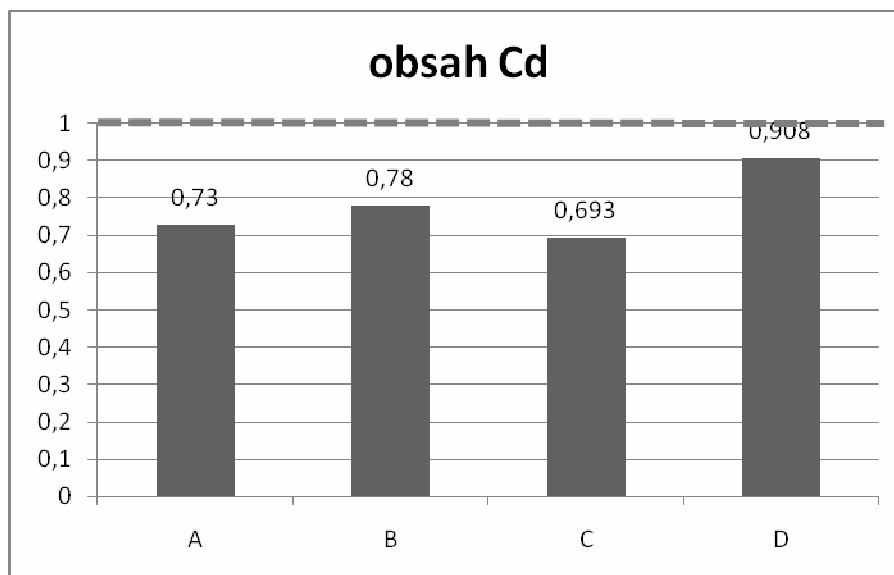
Tabuľka 14: Obsah vybraných prvkov v nadzemnej fytoomase slnečnice kontaminovanej olovom v mg.kg⁻¹

Nádoba	Variant	Pb	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu
1	A	5,2	0,65	1,7	2,1	16,1	3,6
2		5,1	0,81	2,1	3	21,5	4,5
3		3,9	0,66	3,7	5,4	17,1	3,6
4		4,1	0,8	2,5	3,5	21,5	4,4
5	B	10	0,71	1,8	2,5	15,1	2,8
6		11,7	0,65	1,4	2,3	15,9	3,1
7		14,3	0,95	1,7	3,7	17,1	3,6
8		12,9	0,81	1,7	3,3	21,4	3
9	C	17,7	0,78	1,5	2,3	11,3	3,2
10		15,6	0,65	1,5	2	11,4	3,4
11		15,7	0,64	1,8	2,3	15,9	3,1
12		17	0,7	1,8	2,5	12,7	3
13	D	20,6	0,98	2,1	3,6	26	3,8
14		28	0,89	3,9	3,6	26,4	3,7
15		20,1	0,83	2,5	3,3	17,8	2,9
16		19,5	0,93	2,9	3,7	23,1	3,6



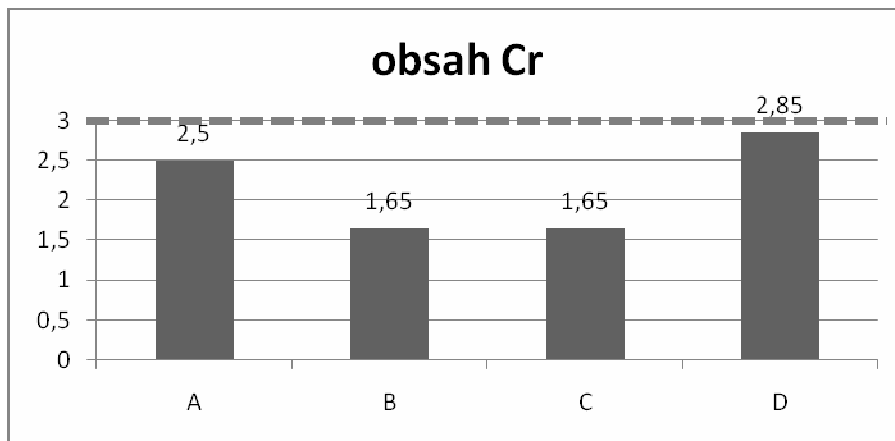
Obr. č. 1: Priemerný obsah Pb v nadzemnej fytohmase slnečnice kontaminovanej olovom v mg.kg⁻¹ sušiny

Z grafického znázornenia na obr. 1 vyplýva, že obsah Pb sa zvyšoval priamo úmerne so zvyšujúcou sa kontamináciou. Vo variante D dosiahol nárast obsahu 4,8 – násobku oproti kontrolnému variantu A. Napriek tomu nebola prekročená hranica koncentrácie, zabraňujúca využitiu tejto slamy ako krmoviny (znázornená prerušovanou čiarou).



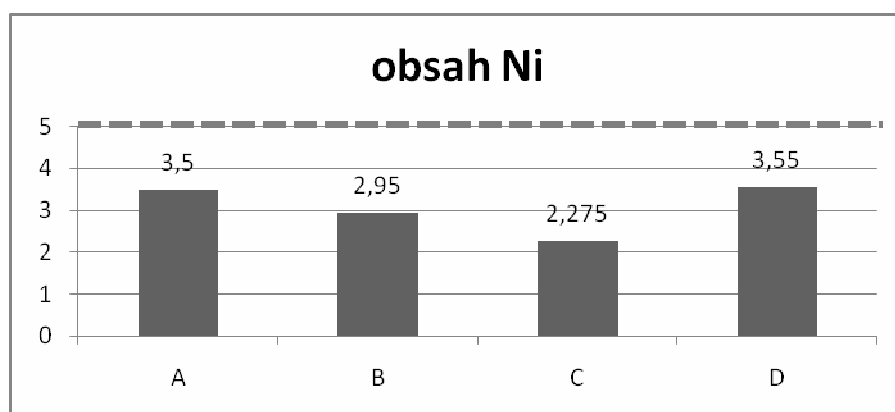
Obr. č. 2: Priemerný obsah Cd v nadzemnej fytohmase slnečnice kontaminovanej olovom v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah kadmia v pôde dosahoval približne polovičnú hodnotu daných noriem a v rastline sa jeho obsah zvýšil. Tým sa potvrdila schopnosť slnečnice akumulovať tento kov. Limitnú hodnotu pre krmivá však neprekročil (znázornená prerušovanou čiarou). Vo variante B narástol obsah Cd o 6,8%, vo variante C klesol o 5,1 % a vo variante D môžeme vidieť nárast obsahu o 24,3% oproti kontrolnému variantu A.



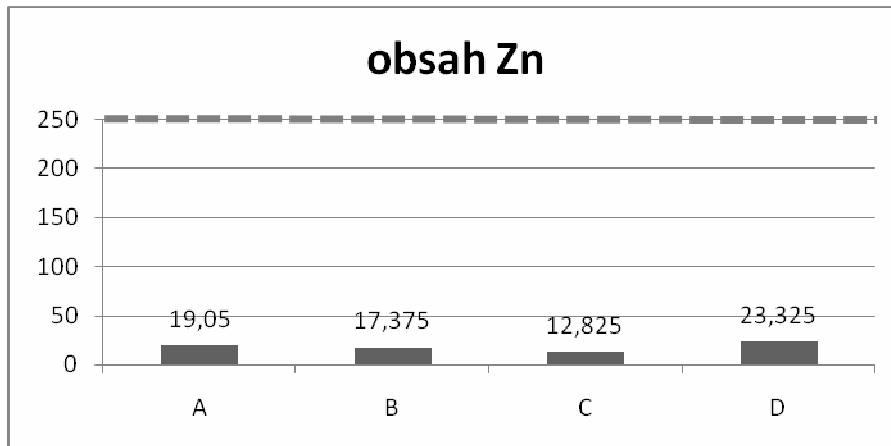
Obr č.3: Priemerný obsah Cr v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej olovom v mg.kg⁻¹ sušiny

Z obrázku vidíme, že obsah olova v pôde pravdepodobne nemá vplyv na akumuláciu chrómu. Jeho obsah sa vo variantoch B a C znížil o 34 % a vo variante D zvýšil o 14 %. Priemerné hodnoty sú v súlade s normou pre použitie tejto fytomasy ako krmiva (limitná hodnota je znázornená prerušovanou čiarou).



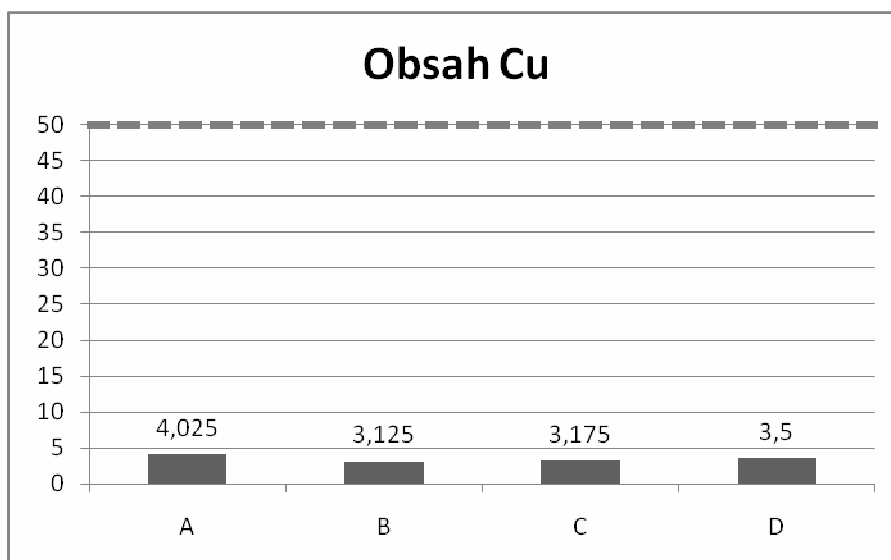
Obr č.4: Priemerný obsah Ni v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej olovom v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah niklu prístupného pre rastliny v pôde bol podobne nízky ako u chrómu a jeho koncentrácia v rastline neprekročila limitnú hodnotu pre krmivá (znázornená prerušovanou čiarou). Oproti kontrolnému variantu A došlo vo variante B k poklesu o 15,7 %, vo variante C klesol obsah o 35 % a vo variante D stúpil len o 1,4 %.



Obr. č.5: Priemerný obsah Zn v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej olovom v mg.kg⁻¹ sušiny.

Obsah zinku klesol vo variante B o 8,8 % oproti kontrole, vo variante C bol pokles 32,7 % a vo variante D obsah stúpil o 22,4 %. Napriek tomu vo všetkých variantoch obsah nedosahoval ani 10 % koncentrácie povolenej v krmivách (znázornená prerušovanou čiarou).

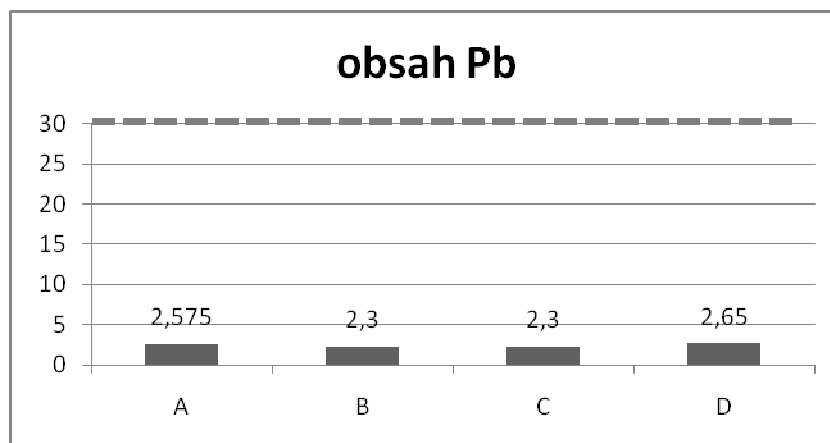


Obr. č. 6: Priemerný obsah Cu v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej olovom v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah medi (Obr 7) dosiahol vo variante B pokles 22,4 %, vo variante C 21,2 % a vo variante D 13,1 %. Vo všetkých variantoch obsah nedosahoval ani 10 % koncentrácie povolenej v krmivách (znázornená prerušovanou čiarou).

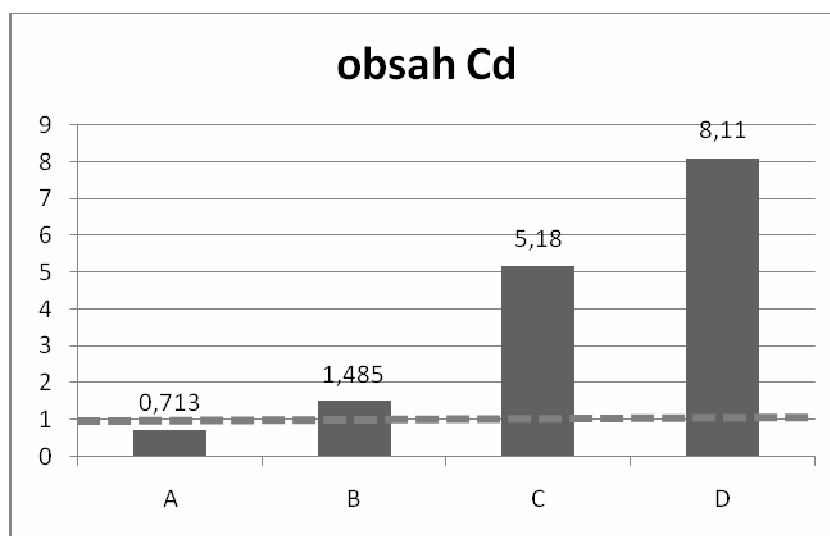
Tabuľka 15: Obsah vybraných prvkov v nadzemnej fytohmote slnečnice kontaminovanej kadmim v mg.kg⁻¹.

Nádoba	Variant	Pb	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu
1	A	3	0,86	1,7	3,9	25,6	6,6
2		2,9	0,57	1,9	0,7	26	7,6
3		2,2	0,66	1,4	3,2	18,6	5,2
4		2,2	0,76	1,7	2,8	18,2	5,9
5	B	2,9	1,58	1,3	3,1	23,8	5,8
6		2,2	1,42	1,2	2,6	18,1	5,9
7		2,2	1,45	1,4	2,5	14,4	5,3
8		1,9	1,49	1,5	2,9	17,9	5,7
9	C	2,5	5,3	1,5	2,5	21,5	5,8
10		2,6	6,42	1,3	2,5	25,7	5,1
11		2,4	4,11	1,5	2,6	23,1	8,1
12		1,7	4,89	1,4	2,7	18,8	6,9
13	D	2,5	7,32	1,1	2,4	21,6	6,6
14		2,7	10,9	1,2	2,7	23,9	6,4
15		2,7	8,02	1,4	2,8	33,3	6,9
16		2,7	6,2	1,6	2,8	30,2	6,2



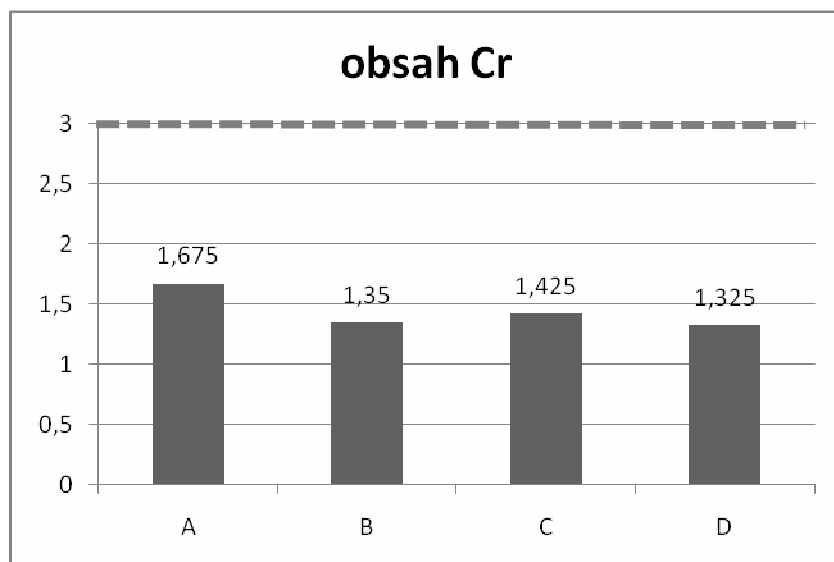
Obr č.7: Priemerný obsah Pb v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej kadmíom v mg.kg⁻¹ sušiny

Vo variantoch B a C klesol obsah olova o 10,7 %, vo variante D stúpol o 2,9 % oproti kontrolnému variantu A. Vo všetkých variantoch obsah nedosahoval ani 10 % koncentrácie povolenej v krmivách (znázornená prerušovanou čiarou).



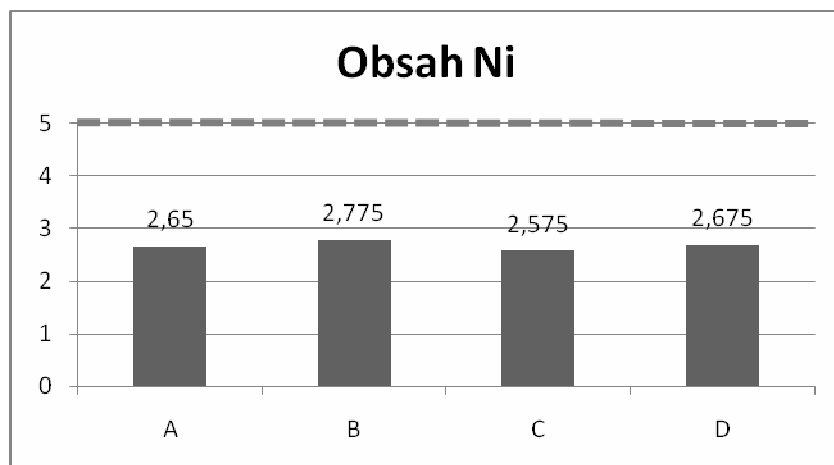
Obr č.8: Priemerný obsah Cd v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej kadmíom v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah kadmia prekročil hranicu koncentrácie povolenú v krmivách (znázornená prerušovanou čiarou) vo všetkých troch umelo kontaminovaných variantoch. Vo variante B dosiahol 2-násobok, vo variante C 7,3-násobok a vo variante D až 11,4-násobok obsahu kontrolného variantu.



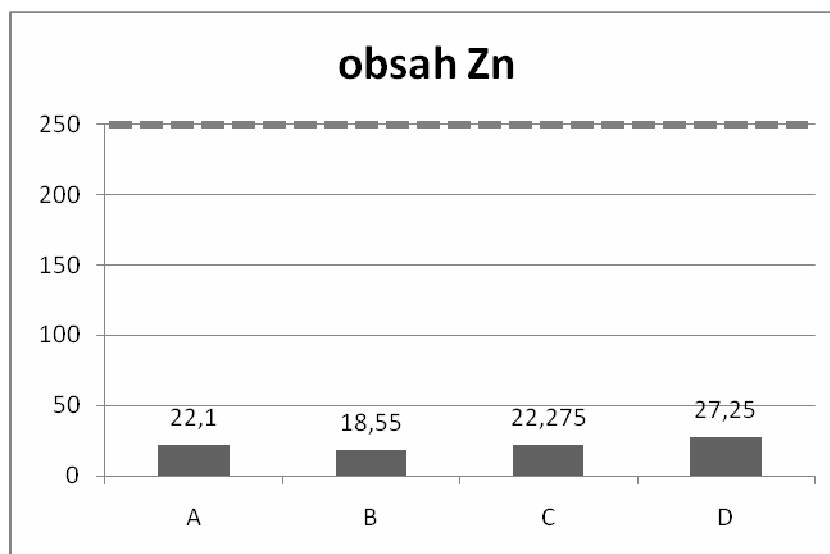
Obr č.9: Priemerný obsah Cr v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej kadmim v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah chrómu klesal so zvyšujúcou sa koncentráciou kadmia. Vo variante B o 19,4 %, vo variante C o 14,9 % a vo variante D o 19,7 %. Ani v jednom prípade neprekročil hranicu koncentrácie stanovenú pre krmivá (znázornená prerušovanou čiarou).



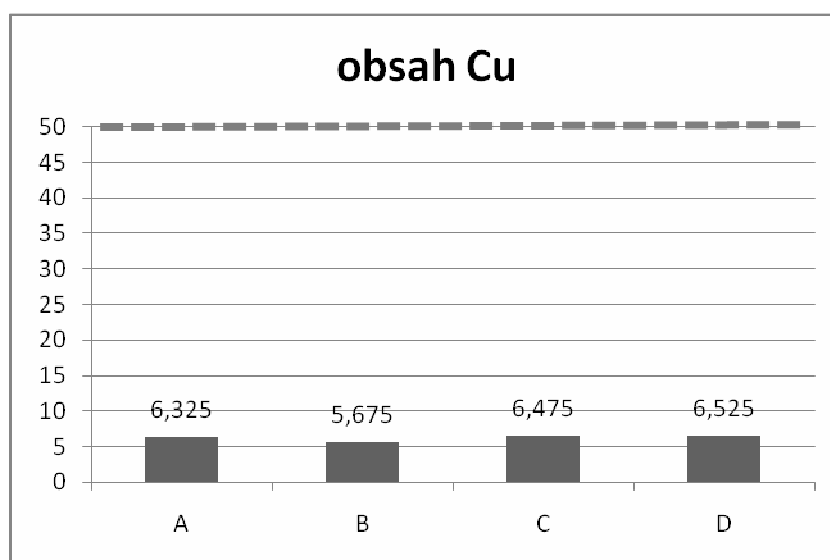
Obr č.10: Priemerný obsah Ni v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej kadmim v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah niklu vykazoval pomerne konštantné hodnoty a zvyšujúca sa koncentrácia kadmia pravdepodobne nemá vplyv na akumuláciu niklu. Najvyššia prípustná koncentrácia (znázornená prerušovanou čiarou) pre krmivá nebola prekročená ani v jednom variante.



Obr. č.11: Priemerný obsah Zn v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej kadmikom v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah zinku klesol vo variante B o 16,1 %, vo variante C stúpol o 0,8 % a vo variante D stúpol o 23,3 % oproti kontrolnému variantu A. Ani v jednom z variantov obsah neprekročil koncentráciu povolenú pre krmivá (znázornená prerušovanou čiarou).



Obr. č.12: Priemerný obsah Cu v nadzemnej fytomase slnečnice kontaminovanej kadmikom v mg.kg⁻¹ sušiny

Obsah medi dosahoval pomerne konštantné hodnoty vo všetkých variantoch pokusu. Vo variante B obsah klesol o 10,3 %, vo variante C stúpol o 2,3 % a v D o 3,1 %. Všetky

varianty sú hlboko pod najvyššou povolenou koncentráciou v krmivách (znázornená prerušovanou čiarou).

5. Diskusia

Kritický limit a kritická koncentrácia (critical limit and critical concentration) – je hraničný limit v ekosystéme, založený na poznaní negatívnych účinkov prvkov a zlúčenín, pod ktorým sa nepozorujú významné škodlivé účinky na špecificky citlivé prvky životného prostredia, pokiaľ to môžeme posúdiť na základe súčasných poznatkov a vedomostí (DE VRIES et al., 2005, podľa ŠEFČÍK – GLUCH, 2008).

MURILLO et al. (1992) skúmali obsahy ťažkých kovov v slnečnici a ciroku a zistili, že celkové koncentrácie As, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Tl a Zn v postihnutých pôdach boli vyššie ako v susedných, nedotknutých pôdach. Listy postihnutých plodín mali vyššiu koncentráciu živín (K, Ca a Mg slnečnica a N a O pre cirok) ako kontroly, čo naznačuje, vplyv účinku 'hnojenia' kalom. Semená slnečnice postihnutých rastlín akumulovali viac As, Cd, Cu a Zn ako kontroly, ale hodnoty nedosahovali toxickú úroveň. Listy rastlín ciroku nahromadili viac As, Bi, Cd, Mn, Pb, Tl a Zn ako kontroly, ale tieto hodnoty boli tiež pod úrovňou toxickou pre živočíšnu spotrebu. Všeobecne platí, že žiadny z ťažkých kovov, študovaných u oboch plodín, nedosiahol buď fyto toxické alebo toxické úrovne pre ľudí alebo zvieratá.

Autori KASTORI et al., (1992) skúmali vplyv Pb, Cd, Cu a Zn na mladé rastliny slnečnice. Zistili, že akumulácia bola vyššia v koreňoch než v stonkách a to v zostupnom rade Cu, Cd, Zn, Pb. Naopak ich transport do nadzemných častí rastlín stúpil v rade Zn, Cu, Pb, Cd. Transpirácia a obsah vody boli značne znížené. Počet prieduchov na jednotku listovej plochy sa síce zvýšil, zato veľkosť prieduchov sa znížila. Taktiež zaznamenali zvýšený obsah voľného prolínu a znížil sa obsah rozpustných proteínov. Stres z pôsobenia ťažkých kovov spôsobil výrazný vodný deficit a ovplyvnil celý vodný režim rastliny. Najintenzívnejší vplyv bol vyvíjaný Cd, menej intenzívne Cu a Zn a najmenej náročné pôsobilo Pb.

K iným výsledkom dospel SIMON (1998) keď aplikoval 0,1 a 10 mg kg⁻¹Cd do pôdy, kde rástla slnečnica (*Helianthus annuus* L., public line HA-89). Uvádza, že čerstvá biomasa ani sušina mladých rastlín (korene, stonky, listy, kvety) neboli ovplyvnené kadmim. Dokonca ani príjem dusíka, fosforu, draslíka, vápnika, horčíka, medi, železa, mangánu ani zinku nebol ovplyvnený menšími či väčšími dávkami kadmia, s výnimkou kvetov, kde dávka 10 mg kg⁻¹Cd v pôde značne znížila príjem Ca, Fe a Mn. Hoci Cd znížilo príjem Zn koreňmi, jeho príjem nebol štatisticky významný. Aj napriek krátkej dobe pôsobenia sa objavili

zvýšené koncentrácie Cd (v závislosti od dávky) v práve vyvinutých generatívnych orgánoch (kvetoch) mladých slnečníc.

6. Záver

Z výsledkov práce možno formulovať nasledovné závery:

- Stúpajúca záťaž kadmíom a olovom v pôde vyvoláva stúpajúcu kumuláciu týchto kovov v nadzemnej fyto-mase slnečnice ročnej.
- Nadzemná fyto-masa slnečnice ročnej má schopnosť výraznejšej kumulácie kadmia, pretože vo variante s najvyššou dávkou vodorozpustnej soli sme pozorovali až 11,4 – násobne vyšší obsah kadmia v porovnaní s kontrolným variantom.
- Už vo variante s najnižšou dávkou kadmia bolo prekročené najvyššie prípustné množstvo tohto kovu v nadzemnej fyto-mase slnečnice ročnej podľa nariadenia vlády SR č. 438/2006 o 48,5 %.
- Napriek stúpajúcej kumulácii olova nadzemnou fyto-masou slnečnice ročnej nebolo prekročené najvyššie prípustné množstvo tohto kovu určené nariadením vlády SR č. 438/2006 ani vo variante s najvyššou aplikovanou dávkou vodorozpustnej soli olova.
- V regiónoch SR s pôdou kontaminovanou kadmíom je vysoké riziko vstupu tohto ťažkého kovu do nadzemnej fyto-masy slnečnice ročnej. Je preto potrebné dôsledne monitorovať tak obsah kadmia v pôde, ako aj v dopestovaných plodinách s cieľom zaistenia bezpečnosti krmív a tým aj potravinových surovín.
- Pretože v kyslých pôdach sa zvyšuje mobilita kadmia v pôde a tým aj jeho bioprístupnosť pre rastliny, je potrebné sledovať aj pôdnu reakciu. V našom prípade mala v experimente použitá pôda neutrálnu pôdnu reakciu. Ak by však došlo k acidifikácii pôdy, miera rizika kontaminácie poľnohospodárskej produkcie by sa značne zvýšila. Jedným z účinných opatrení je udržiavanie neutrálnej pôdnej reakcie vápnením.

7. Zoznam použitej literatúry

- BAZZAZ, F.A., CARLSON, R.W., ROLFE, G.L. 1974. *The effect of heavy metals on plants: Part 1. Inhibition of gas Exchange in sunflower by Pb, Cd, Ni and Tl.* In: Environmental pollution, vol.7, issue 4, december 1974, pages 241-246.
- BENEŠ, S.- PABIÁNOVÁ, J. 1987. *Přirozené obsahy distribuce prvků v půdách.* Monografie, VŠZ Praha, 1987, s. 123-149.
- BLAYLOCK, M.J., D.E. SALT, S. DUSHENKOV, C.D. GUSSMAN, Y. KAPULNIK, B.D. ENSLEY and I. RASKIN. 1997. *Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied chelating agents.* In: Environ. Sci. Technol, 31: 860-865.
- BROADLEY, M. R., WILLEY, N. J., WILKINS, J. C., BAKER A. J. M., MEAD, A., WHITE, P. J. 2001. *Phylogenetic variation in heavy metals accumulation in angiosperms.* In: New Phytologist 2001 152: 9-27
- CIBULKA J. et al. 1991. *Pohyb olova, kadmia a ortuti v biosféře.* Praha, Academia, 1991, 432 s, ISBN 80-200-0401-7
- DERCOVÁ K., et al. 2005. *Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy.* Chemické listy 99, 2005. 682-693
- DOBRÍKOVÁ E.2004. *Možnosti znižovania fytotoxicity kadmia vplyvom kationov Zn^{2+} , Ni^{2+} a Mn^{2+}*
Dostupné na internete: [<http://www.slpk.sk/dizertacie/dobrikova.htm>]
- DUCSAY, L. - TOMAN, R. - KOČÍK, K.2000. *Ťažké kovy v pôdach a rastlinách.* In: KOVÁČIK et al.: Rizikové faktory potravinového reťazca. Nitra : SPU, 2000, s. 7-22. ISBN 80-7137-796-1
- DUSHENKOV, V., NANDA KUMAR, P. B. A., MOTTO, H., RASKIN, I. 1995. *Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams.* In: Environmental science & technology, Vol. 29, No. 5, 1995. 1239.
- EPSTEIN, A.L., C.D. GUSSMAN, M.J. BLAYLOCK, U. YERMIYAHU, J.W. HUANG, Y. KAPULNIK and C.S. ORSER. 1999. *EDTA and Pb-EDTA accumulation in Brassica juncea grown in Pb-amended soil.* Plant Soil, 208: 87-94.
- GALLEGO, SM., BENAVIDES, MP., TOMARO, ML., 1996: *Oxidative damage caused by cadmium chloride in sunflower (Helianthus annuus L) plants.* In: Int. Exptl. Bot. 58, 51-52.
- GISBERT C., ROS R., De HARO A., et al., 2003, *A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation.* Biochemical and Biophysical Research Communications, Volume 303, Issue 2, 4 April 2003, Pages 440-445

- GRILL, E., WINNACKER E. L., ZENK, M. H., 1985: *Phytochelatin: The principal heavy-metal complexing peptides of higher plants*. In: Science. 230, 674–676.
- HUANG, J.W., J. CHEN, W.B. BERTI and S.D. CUNNINGHAM. 1997. *Phytoremediation of leadcontaminated soils; role of synthetic chelates in lead phytoextraction*. In: Environ. Sci. Technol., 31: 800-805.
- HUANG, J.W. and S.D. CUNNINGHAM. 1996. *Lead phytoextraction: species variation in Lead uptake and translocation*. In: New Phytol., 134: 75-84.
- CHANGCUN, L., JUN L., LI, L., TINGCHENG, Z., LIANXI, S., DELI, W.2009. *Soil amendment application frequency contributes to phytoextraction of lead by sunflower at different nutrient levels*. In: Environmental and Experimental Botany, Volume 65, Issues 2-3, March 2009, Pages 410-416
- INOUE, M., ITO, R., ITO, S., SASADA, N., TOHOYAMA, H., JOHO, M., 2000: *Azuki bean cells are hypersensitive to cadmium and do not synthesize phytochelatin*. In: Plant Physiol. 123, 1029–1036.
- KADMIUM A ZLÚČENINY. (CAS: 7440-43-9) [online zdroj č.2] dostupné na internete [http://www.sazp.sk/public/index/open_file.php?file=PCHB2/Latky/23_CAS__7440-43-9.doc]
- KADUKOVÁ J., MIŠKUFOVÁ A, ŠTOFKO M. 2006. *Využitie rastlín na stabilizáciu a čistenie pôdy a vody kontaminovanej kovmi*. In: Acta Montanistica Slovaca Ročník 11 (2006), číslo 2, 130-136
- KASTORI, R., PETROVIC, M., PETROVIC, N. 1992. *Effect of excess lead, cadmium, copper, and zinc on water relations in sunflower*. In: Journal of Plant Nutrition, Volume 15, Issue 11 November 1992 , pages 2427 - 2439
- KLAPHECK, S., SCHLUNZ, S., BERGMANN, L., 1995: *Synthesis of phytochelatin and homo -phytochelatin in Pisum sativum L*. In: Plant Physiol. 107, 515–521.
- KLINDA, J., LIESKOVSKÁ, Z., 2009, *Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2008*. Ministerstvo životného prostredia SR, Slovenská agentúra životného prostredia. 308 strán. ISBN 978-80-88833-53-6
- LASPINA, N.V. GROPPA, M.D. TOMARO, M.L. BENAVIDES, M.P., *Nitric oxide protects sunflower leaves against Cd-induced oxidative stress*. In: Plant Science, Volume 169, Issue 2, August 2005, Pages 323-330
- MALONE, C., D.E. KOEPPE and R.J.MILLER.1974. *Localisation of lead accumulated by corn plants*. In: Plant Physiol., 53:388-394.

MENCH, M., TANCOGNE, J., GOMEZ, A., JUSTE, C. 1989. *Cadmium bioavailability to Nicotiana tabacum L., Nicotiana rustica L., and Zea mays L. grown in soil amended or not amended with cadmium nitrate*. *Biology and fertility of soils*. Volume 8, Pages 48-53
19891432-0789

MURILLO J. M., MARAÑÓN, T. CABRERA, F. and LÓPEZ R. 1999. *Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadiamar spill*. In: *The science of total environment*, vol 242, December 1999, Pages 281-292

NAZILA AZHAR, M. YASIN ASHRAF, M. HUSSAIN AND F. HUSSAIN. 2006. *Phytoextraction of lead (Pb) by EDTA application through sunflower (Helianthus annuus L.) cultivation: seedling growth studies*, In: *Pak. J. Bot.*, 38(5): 1551-1560, 2006.

NEUGSCHWANDTNER R. W., TLUSTOŠ P., KOMÁREK M., SZÁKOVÁ J., 2008. *Phytoextraction of Pb and Cd from a contaminated agricultural soil using different EDTA application regimes: Laboratory versus field scale measures of efficiency*. In: *Geoderma*, Volume 144, Issues 3-4, 15 April 2008, Pages 446-454

NIU, Z. SUN, L. SUN, T. LI, Y. WANG, H. 2007. *Evaluation of phytoextracting cadmium and lead by sunflower, ricinus, alfalfa and mustard in hydroponic culture*. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 19, Issue 8, 2007, Pages 961-967

OLOVO A ZLÚČENINY. (CAS: 7439-92-1) [online zdroj č.1] dostupné na [http://www.sazp.sk/public/index/open_file.php?file=PCHB2/Latky/23_CAS__7439-92-1.doc]

PENA, B. P., TOMARO L.M., GALLEGO, M. S. 2006 *Effect of different metals on protease activity in sunflower cotyledons*, In: *Electronic Journal of Biotechnology* ISSN: 0717-3458, Vol. 9 No. 3, Issue of April 15, 2006

PENA, L. B. ZAWOZNIK, M. S. TOMARO, M. L. GALLEGO S. M. 2008. *Heavy metals effects on proteolytic system in sunflower leaves*. In: *Chemosphere*, Volume 72, Issue 5, June 2008, Pages 741-746

PLESNIČAR, M., SAKAČ, Z., PANKOVIČ, D., ARSENIJEVIČ-MAKSIMOVIČ, I. 1998. *Effect of excess lead on sunflower growth and phosynthesis*. In: *Journal of Plant Nutrition*, Volume 21, Issue 1 January 1998 , pages 75 - 85

PROCHÁZKA, S., MACHÁČKOVÁ, I., KREKULE, J., ŠEBÁNEK, J. *Fyziologie rostlin*. Academia Praha, 1998. ISBN 80-200-0586-2

RAUSER, W. 1986. *The amount of cadmium associated with Cd-binding protein in roots of Agrostis gigantea, Maize and tomato*. In: *Plant Science*. Vol. 43, Issue 2, 1986, Pages 85-91

SAIFULLAH, E. MEERS, M. QADIR, P. DE CARITAT, F.M.G. TACK, G. DU LAING, M.H. ZIA.2009. *EDTA-assisted Pb phytoextraction*. In: Chemosphere, Volume 74, Issue 10, March 2009, Pages 1279-1291

SAWERT, A.,WEIGEL, H.-J.,JAEGER, H.-J. 1987, *Uptake of Cadmium by three species of the Solanaceae and its accumulation in different plant parts*. Angewandte Botanik, v. 61(5/6) (1987) ISSN 0066-1759 p. 439-451

SIMON, L. 1998 *Cadmium accumulation and distribution in sunflower plant*. Journal of Plant Nutrition, Volume 21, Issue 2 February 1998 , pages 341 - 352

ŠALGOVIČOVÁ, D. 2009. *Hodnotenie expozície kadmium v podmienkach Slovenskej republiky*. Enviromagazín 4/2009. s 26 - 27

ŠEFČÍK, P., GLUCH, A. 2008. *Kritické obsahy kadmia a olova v pôdach Slovenska*. In *Zborník príspevkov ANTROPIZÁCIA PÔD IX*. z vedeckého seminára, [Zborník na CD ROM] Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Bratislava, 2008. 176 strán, ISBN 978-80-89128-48-8

TANDY, S., SCHULIN, R. NOWACK, B. 2006.*The influence of EDDS on the uptake of heavy metals in hydroponically grown sunflowers*. In: Chemosphere, Volume 62, Issue 9, March 2006, Pages 1454-1463

TOMAN, R., GOLIAN, J., MASSÁNYI, P.2003. *Toxikológia potravín*. Ochrana biodiverzity 60, SPU, FAPZ, Nitra, 2003, s. 25-27.

TÓTH T. et al.2009. *Obsah kadmia a niklu v pôdach a rastlinnom materiály po aplikácii biokalu na VPP Kolíňany*, In: Acta fytotechnica et zootechnica, Nitra, Slovaca Universitas Agriculturae Nitriae, 2009, s. 672-683

VELÍŠEK, J.2002. *Chemie potravin 2 a 3*. Osis, Tábor, 2002, 320 s. a 368 s.

WIERZBICKA, M..1987. *Lead accumulation and its translocation barriers in roots of Allium cepa L.- autoradiographic and ultrastructural studies*. In: Plant Cell Environ., 10:17-26.

YAHUA Ch., XIANGDONG Li, ZHENGUO S., 2004. *Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process*. In: Chemosphere, Volume 57, Issue 3, October 2004, Pages 187-196

YANKOV, B., TAHSIN NURETTIN.2001. *Accumulation and distribution of Pb, Cu, Zn and Cd in sunflower (Helianthus annuus L.) grown in an industrially polluted region*. In: Helia, 2001, vol. 24, br. 34, str. 131-136

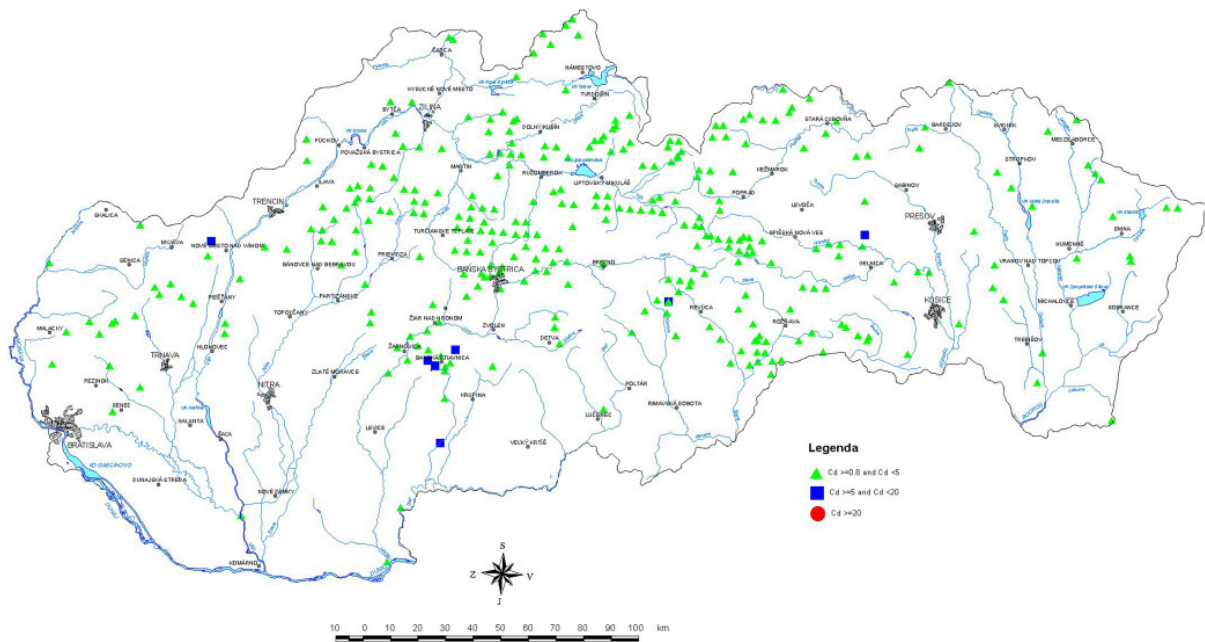
YOUN-JOO AN.2004. *Soil ecotoxicity assessmen using kadmium sensitive plants*, In: Environmental pollution, vol 127, january 2004, pages 21-26.

YUREKLI, F., KUCUKBAY, Z. 2003. *Synthesis of phytochelatins in Helianthus annuus is enhanced by cadmium nitrate*. In: Acta Bot. Croat. 62 (1), 21–25, 2003, ISSN 0365–0588

PRÍLOHY

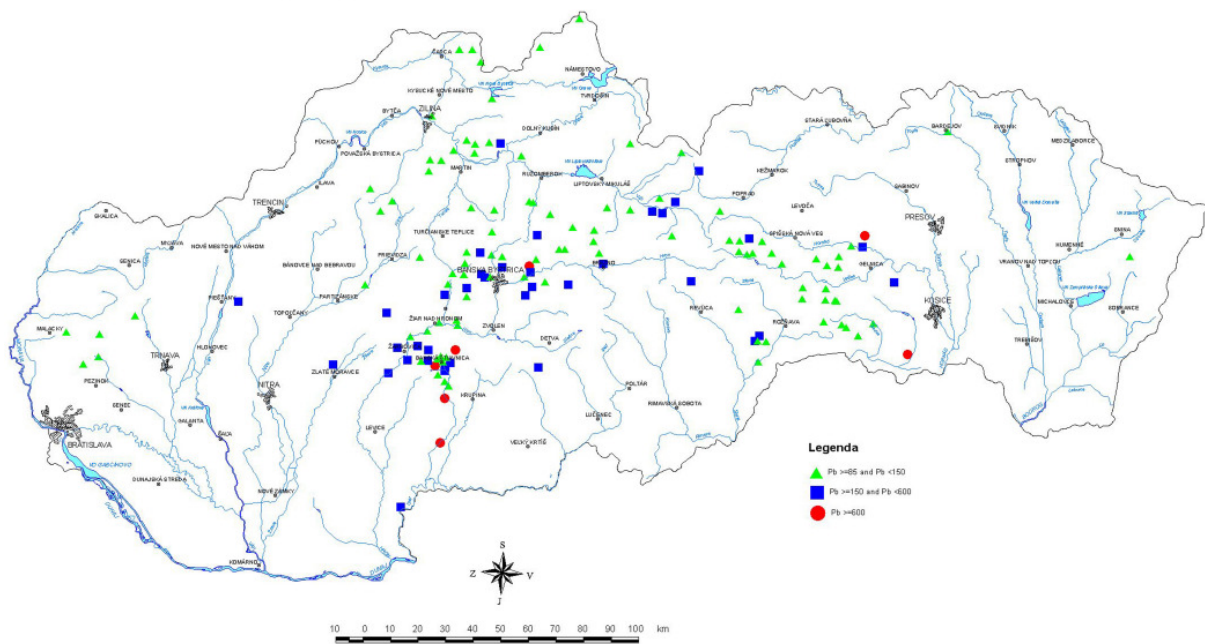
Mapa anorganického znečistenia pôd Slovenska - kadmium - Cd

© Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava, 1998
Autori: Čurík, J., Šefčík, P.



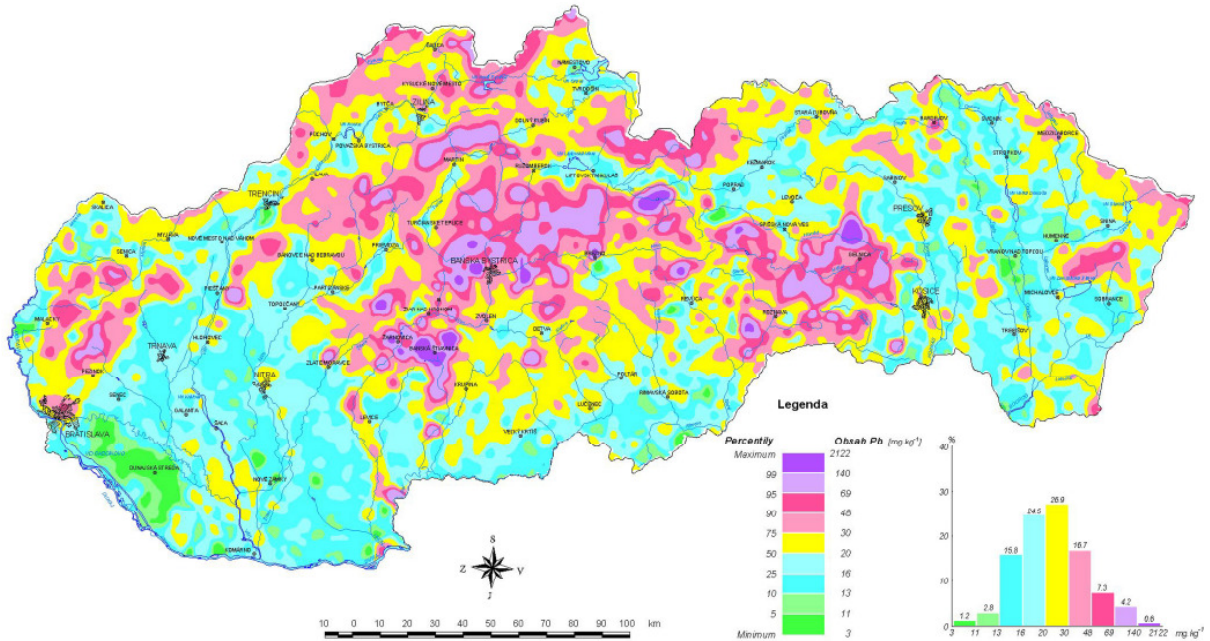
Mapa anorganického znečistenia pôd Slovenska - olovom - Pb

© Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava, 1998
Autori: Čurík, J., Šefčík, P.



Mapa kontaminácie pôd olovom (Pb)

© Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava, 1998
 Autor: Čutlík, J., Šefčík, P.



Mapa kontaminácie pôd kadmium (Cd)

© Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava, 1998
 Autor: Čutlík, J., Šefčík, P.

