Chem. Listy *100*, 424–432(2006) Referát

ANORGANICKÉ KONTAMINANTY V PÔDNOM EKOSYSTÉME

JARMILA MAKOVNÍKOVÁ[a], GABRIELA BARANČÍKOVÁ[b], PAVEL DLAPA[c] a KATARÍNA DERCOVÁ[d]

[a]Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy Bratislava, Regionálne pracovisko Banská Bystrica, Mládežnícka 36, 974 04 Banská Bystrica, [b]Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy Bratislava, regionálne pracovisko Prešov, Reimannova 1, 08 001 Prešov, [c]Katedra pedológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, [d]Katedra biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
makovnikova.vupop@isternet.sk

Došlo 15.3.04, prepracované 4.11.05, prijaté 11.12.05.

Kľúčové slová: ťažké kovy, mobilita, pH, pôdne minerály, pôdna organická hmota, mikroorganizmy

Obsah

1. Úvod
2. Zdroje kontaminantov v pôde
3. Chemické a toxikologické vlastnosti kontaminantov
4. Anorganické kontaminanty v pôde
   4.1. Vplyv pH na mobilitu kontaminantov
   4.2. Vplyv pôdnej organickej hmoty na mobilitu kontaminantov
   4.3. Interakcia kontaminantov s minerálnou fázou pôd
   4.4. Mikrobiálna sorpcia a akumulácia kovov
5. Potenciály a bariéry kontaminácie vôd a rastlinnej produkcie
6. Záver

1. Úvod

Jeden z najvýznamnejších environmentálnych problémov súčasnosti, ktorý zasahuje všetky zložky životného prostredia, predstavuje globálna kontaminácia životného prostredia. Pôdny systém je veľmi špecifická zložka a do istej miery môže účinne detoxikovať rôzne cudzorodé látky. Medzi najzávažnejšie cudzorodé látky v pôde patria aj ťažké kovy.

Viaceré kovy a metaloidy pôsobia v ekosystéme toxicky, a to už aj pri nízkych koncentráciách (mg kg^{-1} pôdy). Toxicita ťažkých kovov je rôzna, klesá v rade: Hg > Cd > Ni > Pb > Cr. Ich toxicita spočíva v substitúcii esenciálnych kovov v enzýmoch a iných životne dôležitých biomolekulách, čím dochádza k inhibícii ich funkcií. Vplyv ťažkých kovov na životné prostredie je zvýraznený ich nedegradovateľnosťou. Ťažké kovy prebiehajú globálnym ekologickým cyklom, v ktorom hlavnú úlohu má pôda a voda. Pôda však nevystupuje ako pasívny akceptor ťažkých kovov, znečistená pôda sa stáva zdrojom znečistenia ostatných zložiek životného prostredia a potravinového reťazca. Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme je preto nevyhnutné posudzovať vo vzájomnej súvislosti s ich obsahom a pohybom vo všetkých sférach životného prostredia.

Cieľom nášho príspevku je podať prehľad o distribúcii anorganických kontaminantov v pôde, interakciách kontaminantov s pôdnymi zložkami ako aj o vplyve pôdnej reakcie, organickej hmoty v pôde a mikrobiálnej sorpcie na rozpustnosť a prístupnosť jednotlivých kontaminantov.

2. Zdroje kontaminantov 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[1]. Pôdy majú zároveň prirodzený obsah ťažkých kovov uvoľňovaný z materskej horniny v procese pedogenézy[2]. V uvedenom prehľade sa zameriame hlavne na kadmium, olovo, meď a zinok, ktorým je v poslednom období venovaná v odbornej literatúre značná pozornosť.

Prirodzené obsahy kadmia v pôde sa spravidla málo odlišujú od obsahov kadmia v materských horninách, v ktorých sa obsah kadmia pohybuje od 0,2–0,4 % až po 5 % (cit.[3]). K antropogénnym zdrojom kadmia patria spaľovanie a tavenie 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 na pôdu ako aj aplikácia kalov z čistiarní odpadových vôd. 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[3,4].

Prirodzené obsahy olova v pôde sú závislé od obsahu olova v materských horninách, ktorého hlavná časť je v živcoch a v tmavých horninotvorných mineráloch. Iónový polomer 0,0128 nm umožňuje olovu vstupovať do štruktúrnych mriežok horninotvorných minerálov v podo-

be endokryptnej prímesi a nahrádzať K, Ba, Sr aj Ca (cit.[5]). K hlavným zdrojom kontaminácie pôd olovom patria emisie z hutníckeho priemyslu, emisie z dopravy, emisie z energetického priemyslu, agrochemikálie aplikované na pôdu ako aj aplikácie kalov z čistiarní odpadových vôd. Vstupy olova do pôdy z antropogénnych zdrojov sú najvyššie s atmosferickou depozíciou a predstavujú 80 –90 % všetkých vstupov[3,4]. Kontaminácia pôd olovom je ireverzibilným 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.

Prirodzený obsah medi v pôde determinuje jej obsah v materských horninách a pôdotvorné procesy, kedy dochádza k prerozdeleniu medi vo vnútri pôdneho profilu[5], ako aj výrazná akumulácia medi v povrchovom horizonte pôd vzhľadom na afinitu medi k organickej hmote. Zdrojom kontaminácie pôdy meďou môžu byť agrochemikálie obsahujúce meď ako aj emisie z priemyslu. Vstupy medi do pôdy z antropogénnych zdrojov v jednotlivých krajinách sa pohybujú v rozmedzí: atmosférickou depozíciou 19 %, aplikáciou hnojív a agrochemikálií na pôdu 35 až 45 % všetkých vstupov[3,4,6].

Zinok patrí medzi sulfofilné prvky a vyskytuje sa hlavne vo forme sfaleritu (ZnS) spolu s galenitom (PbZnS), zriedkavo vo forme zinkitu (ZnO) alebo smithonitu ($ZnCO_3$) a v silikátoch môže substituovať železo a horčík. K antropogénnym zdrojom zinku, kontaminujúcim pôdu, patria predovšetkým emisie z priemyslu a aplikácie kalov a agrochemikálií na pôdu. 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 v jednotlivých krajinách sa pohybujú v rozmedzí: atmosférickou depozíciou 44 %, aplikáciou hnojív a agrochemikálií na pôdu 15–45 % všetkých vstupov[3,4,6].

3. Chemické a toxikologické vlastnosti kontaminantov

Ťažké kovy sú podľa obvyklej definície kovy, ktoré vykazujú v čistom stave hustotu vyššiu ako 5 g cm^{-3}.

Kadmium (Cd) je prvkom skupiny IIB periodickej sústavy, iónový polomer kadmia je 0,097 nm a hustota 8,65 g cm^{-3}. Kadmium zaraďujeme medzi sulfofilné prvky s vysokou afinitou k síre. Cd nepatrí k esenciálnym prvkom a pri prekročení koncentrácie špecifickej pre kov a organizmus pôsobí toxicky. Hlavným zdrojom kadmia pre človeka je potrava, depozícia z okolitého prostredia a fajčenie. Cd vyvoláva najzávažnejšie riziká v organizmoch, nakoľko patrí medzi tzv. kumulatívne kovy. 25 % z celkového obsahu prijatého kadmia sa kumuluje v organizme a to hlavne v obličkách a pečeni, pričom detský organizmus resorbuje viac kadmia ako dospelý[1]. Kadmium vykazuje štatisticky preukaznú priamu toxicitu pre ľudský organizmus, má karcinogénny, mutagénny a teratogénny účinok. Negatívny dopad vysokej koncentrácie Cd na rastliny sa prejavuje zníženou fotosyntetickou aktivitou pri zvýšení respiračných procesov, poškodením membránových systémov, chlorózou a nekrózou listov a celkovým poklesom biomasy s potenciálnym znížením výnosov o 5 až 22 %.

Olovo je prvok skupiny IVB periodickej sústavy. Vo valenčnej vrstve má 4 elektróny, pričom prevažne dva z nich sa zúčastňujú na tvorbe väzieb, kým druhá dvojica tvorí inertný pár a zúčastňuje sa na väzbe oveľa zriedkavejšie (napr. pri tvorbe organických zlúčenín (ligandov) – tetrametylolovo). Olovo má vysokú afinitu ku tvorbe komplexných zlúčenín, kde môže vystupovať s oxidačným číslom dva aj štyri. Iónový polomer olova je 0,128 nm a merná hmotnosť 11,35 g cm^{-3}. Pb je najrozšírenejším ťažkým kovom a jeho príjem z potravín vzhľadom k toxicite zlúčenín olova patrí k najrizikovejším[1]. Olovo nepatrí k esenciálnym prvkom a je vysoko toxické pre živočíšny aj rastlinný organizmus. Do organizmu vniká hlavne dýchacími cestami, menej kontaminovanou potravou a nepatrne sa môže vstrebávať pokožkou. Časť olova sa z organizmu vylučuje, časť sa ukladá v kostiach a vysoko toxické tetrametylolovo ničí centrálnu nervovú sústavu. Olovo má inhibičný účinok na množstvo životne dôležitých enzýmov v organizme, čo spôsobuje ochorenia s ťažkou identifikáciou príčin[4]. Rastlinami je olovo prijímané len vo veľmi malých množstvách, ukladá sa hlavne v koreňoch, pričom až 80 % Pb akumulovaného v rastlinách môže pochádzať z atmosféry[7]. Fytotoxicky pôsobí olovo až pri extrémne vysokých koncentráciách, niektorí autori udávajú hodnoty od 100 do 500 ppm, preto môžu úspešne prežiť aj rastliny, v ktorých je obsah olova z hygienického hľadiska pre živočíšny organizmus už neprípustný[4].

Meď (Cu) patrí do skupiny I. B periodickej sústavy prvkov. Patrí k prechodným prvkom, ktoré pri tvorbe väzieb využívajú aj elektróny z orbitálov predvalenčnej vrstvy. Iónový polomer medi je 0,072 nm (Cu^{2+}), hustota 8,96 g cm^{-3}. Meď má vysokú afinitu ku tvorbe komplexných zlúčenín. V optimálnom koncentračnom rozsahu patrí medzi esenciálne prvky pre rastliny aj živočíchov. Nadmerný príjem medi má negatívny účinok na gastroenterologický i respiračný systém a štatisticky preukazný karcinogénny účinok[8].

Zinok (Zn) je prvkom skupiny IIB periodickej sústavy prvkov. Na väzbu využíva dva elektróny z valenčnej vrstvy, iónový polomer zinku (Zn^{2+}) je 0,074 nm, hustota 7,13 g cm^{-3}. V optimálnom koncentračnom intervale patrí zinok k esenciálnym prvkom pre rastlinný aj živočíšny organizmus. Vysoké koncentrácie zinku majú negatívny účinok na gastroenterologický a respiračný systém človeka[8].

4. Kontaminanty v pôde

Tok, kontrolujúci distribúciu ťažkých kovov v ekosystéme, zahrňuje viaceré základné fyzikálne, chemické

Tabuľka I
Celkové obsahy Cd, Pb, Cu a Zn v povrchovom horizonte pôd v mg kg^{-1} (cit.[3,5,9])

Krajina	Prvok			
	Cd	Pb	Cu	Zn
USA	0,005–2,400	10,0–70,0	3–3000	13–300
Veľká Británia	0,270–4,000	15,5–41,0	11–323	20–284
Nemecko	0,300–1,800	15,0–68,0	1–250	16–101
Poľsko	0,100–0,600	5,0–286,0	1–31	3–762
Slovensko	0,002–1,450	9,5–1050,0	1–189	11–1070

a biologické procesy. K najdôležitejším patria adsorpcia a výmenné reakcie, komplexácia, precipitácia/rozpúšťanie a oxidačno-redukčné procesy. Ióny ťažkých kovov môžu byť viazané na povrchy minerálov alebo organickej hmoty pri výmenných reakciách alebo komplexáciách. Pri adsorpcii a katiónovej výmene konkurujú ťažkým kovom alkalické kovy a kovy alkalických zemín ako aj ich iónové formy (Na, Ca, Mg, Fe(II) a Mn(II) spolu s amoniakom), ktoré sa hlavne pri redukčných podmienkach nachádzajú v pôde v pomerne vysokých koncentráciách. Tento proces sa popisuje ako katiónová inhibícia, t.j. katiónová výmenná reakcia medzi ťažkými kovmi a konkurenčnými iónmi. Katiónová inhibícia je veľmi dôležitá, pretože ťažké kovy nie sú v pôde samotné a nachádzajú sa vždy v kombinácii s ostatnými prvkami.

Celkový obsah kovov v pôde zahrňuje všetky formy, v ktorých sa tento prvok v pôde vyskytuje. Rozptyl celkových obsahov kovov v povrchovom horizonte niektorých krajín uvádza tabuľka I.

Pri predikcii bioprístupnosti ťažkých kovov, ich pohybu v pôdnom profile, ako aj vzájomnej transformácii medzi jednotlivými formami ťažkých kovov v pôde sú nevyhnutné informácie o jednotlivých frakciách, v ktorých sa kovy v pôde vyskytujú. Rôzne frakcie ťažkých kovov v pôde môžu byť stanovené metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie použitím vhodných extrakčných činidiel[8,10,11].

Rozpätie percentuálneho zastúpenia jednotlivých frakcií kadmia na jeho celkovom obsahu môže byť nasledovné: ľahko prístupná frakcia 9–66 % z celkového obsahu, výmenná frakcia 7–67 %, frakcia viazaná oxidmi mangánu 5–43 % frakcia viazaná seskvioxidmi 5–25 %, frakcia viazaná organickými látkami 1–43 % a reziduálna frakcia 3,9–40 % z celkového obsahu[8,10–12]. Sorpcia kadmia je predovšetkým funkciou afinity kadmia ako aj jeho fyzikálno-chemických vlastností, selektivity sorbentu a hodnoty pôdnej reakcie[8].

Olovo patrí k relatívne málo mobilným ťažkým kovom, čo súvisí s nízkou prirodzenou koncentráciou olova v pôdnom roztoku. Frakcie olova viazané na jednotlivé pôdne komponenty sú v rámci rôznych pôdnych typov variabilné, prevažne je olovo viazané s ílovými minerálmi, oxidmi Fe, Mn a Al a s organickou hmotou (ľahko prístupná frakcia 0,32–23,6 % z celkového obsahu, výmenná frakcia 0,11–13,4 %, frakcia viazaná seskvioxidmi 2 až 47 % , frakcia viazaná organickými látkami 10 až 40,25 % a reziduálna frakcia 7,9–14,43 % z celkového obsahu)[8,10,12,13].

Pri profilovej diferenciácii sa meď výraznejšie akumuluje v povrchovom horizonte pôd v dôsledku jej vysokej afinity k organickej hmote a bioakumulácii ako aj antropogénnej depozície medi. Stabilita organických komplexov medi stúpa so stúpajúcou hodnotou pH, čo je spojené s konformačnými zmenami v molekule humínových kyselín. Fixácia medi na jednotlivé pôdne komponenty je závislá od adsorpcie, koprecipitácie, organickej chelatizácie, komplexácie a mikrobiálnej fixácie a od hodnoty pôdnej reakcie, pričom chelatizácia a komplexácia patria ku kľúčovým reakciám, ktoré ovplyvňujú distribúciu medi v pôde. Na základe selektívnej sekvenčnej extrakcie môžeme stanoviť rozpätie percentuálneho zastúpenia jednotlivých frakcií medi na celkovom obsahu medi nasledovne: ľahko prístupná frakcia 1–5,3 % z celkového obsahu, výmenná frakcia 1–4,8 % , frakcia viazaná seskvioxidmi 10–25 %, frakcia viazaná organickými látkami 8–48 % a reziduálna frakcia 12–28 % z celkového obsahu[6,8,10,12].

Zinok je prevažne viazaný v silikátoch v reziduálnej frakcii s podstatným zastúpením vo frakcii viazanej dobre kryštalizovanými oxidmi Fe a organickou hmotou (ľahko prístupná frakcia 3–21 % z celkového obsahu, výmenná frakcia 4–34 % , frakcia viazaná seskvioxidmi 14–38 %, frakcia viazaná organickými látkami 3,5–34 % a reziduálna frakcia 5–29 % z celkového obsahu[5,8,12]. Pri sorpcii zinku s oxidmi Fe uvádza Schuman[14] dve aktívne centrá s rôznou afinitou voči zinku. Najpravdepodobnejšou pevnou fázou zinku je vznik zlúčeniny $ZnFe_2O_4$ (cit.[15]). Sorpcia zinku na oxidy Fe je prvou a najrýchlejšou reakciou a po nej nasleduje pomalá difúzia iónov zinku do hydratovanej vrstvy Fe oxidov a vznik zlúčenín typu feritov.

Mobilita, resp. imobilizácia kovov v pôde úzko súvisí s rozsahom hodnôt takých pôdnych parametrov ako sú pôdna reakcia, obsah a kvalita organickej hmoty, minerálne zloženie pôdy ako aj činnosť pôdnych mikroorganizmov. Vplyv pôdnych faktorov na mobilitu ťažkých kovov a na ich transfer do rastlín vyhodnocovali mnohí autori[2,8,10,12,16,17]. V prípade prvkov s vysokou mobilitou (Mn, Cd, Co, Zn, Ni) boli pri faktorovej analýze v prvom faktore združené hodnoty efektívnej mobility

a nepriamo pH. Významne sa uplatňoval často aj na úrovni prvého faktoru obsah ílu, negatívne korelujúci s mobilitou, menej potom humus. V prípade prvkov s nízkou mobilitou (Pb, As, Cu) sa spojovali mobilné špécie aj zásoby prvku a humus, bez vzťahu k pH. Mobilita jednotlivých prvkov je závislá aj od typu kontaminácie, geogénnej alebo antropogénnej[18] .

4.1. Vplyv pH na mobilitu kontaminantov

V literatúre viacerí autori[3,6,10–13,17,19] uvádzajú hodnotu výmennej pôdnej reakcie (pH v KCl alebo pH v $CaCl_2$) ako jeden z najdôležitejších pôdnych parametrov ovplyvňujúci predovšetkým obsah kovov v bioprístupnej forme ako aj sorpčné parametre sorbentov, ktorých selektivita voči sorpcii kovu je v rôznych oblastiach pH rôzna. Vysvetlenie tohto javu spočíva v závislosti nábojov pôdnych sorbentov od hodnoty pôdnej reakcie. Pri nízkych hodnotách pH je aj sorpcia ťažkých kovov relatívne nízka vzhľadom na kompetíciu sorpčných miest protónom (H^+). Mechanizmus ovplyvňovania sorpcie ťažkých kovov hodnotami pH je v rôznych oblastiach pH rôzny, napr. v kyslej oblasti pH je najdôležitejším procesom protónová kompetícia, v oblasti slabo kyslej až neutrálnej sú to zmeny náboja oxidov železa alebo mangánu.

Pohyblivosť kadmia a tým aj jeho bioprístupnosť 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 alkalickej oblasti má kadmium tendenciu precipitovať na povrchu ílových minerálov [8]. 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. Yong popisuje v kyslých pôdach vysokú afinitu olova k ílovým minerálom typu illitu a smektitu[8] a ku sorpcii na seskvioxidy, v karbonátovej oblasti stúpa jeho afinita ku tvorbe organických komplexov, pričom povrchovo sorbované množstvo olova 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 $Cu_2(OH)_2^{2+}$, pri hodnote pH vyššej ako 8 sú to ióny $CuB(OH)_4^+$ a organické komplexy medi.

Faktory riadiace mobilitu zinku v pôdach sú podobné ako v prípade kadmia a medi. Adsorpciu zinku ovplyvňujú dva mechanizmy, v kyslom prostredí je to katiónová výmenná kapacita a v alkalickom prostredí je to chemisorpcia závislá na prítomnosti organických ligandov[5]. V neutrálnych vápenatých pôdach sú hlavnými zlúčeninami zinku v pôdnom roztoku Zn^{2+}, $ZnCl^+$, $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$ a $ZnSO_4$ (cit.[15]). V kyslých pôdach dominujú ión Zn^{2+} a zlúčenina $ZnSO_4$, v alkalických podmienkach zlúčeniny a ióny $ZnHCO_3 > Zn^{2+} > ZnSO_4 > ZnCO_3$.

V pôdach intoxikovaných ťažkými kovmi je možné vápnením znížiť ich mobilitu a transfer z pôdy do rastlín. Jednoznačne bola preukázaná korelácia medzi vápnením kyslých pôd a znížením k obsahu Cd, Zn a Ni v rastlinách s preukaznosťou Zn > Cd > Ni (cit.[20]).

4.2. Vplyv množstva a kvality pôdnej organickej hmoty

Humifikovaná pôdna organická hmota (POH) predstavuje jeden z hlavných faktorov riadiacich 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 polutantov). Efektívnosť aplikácie rôznych organických látok na imobilizáciu Cd, Pb a Zn a na ich transfer do rastlín, závisí predovšetkým na kvalite organickej hmoty. Z rôznych organických látok (maštaľný hnoj, kompost, slatinná rašelina a kyslá rašelina) sa ako najúčinnejšia ukázala aplikácia slatinnej rašeliny, ktorá neutralizuje kyslé pôdy a súčasne pôsobí ako vhodný sorbent[21]. Humínové kyseliny (HK) reprezentujú spolu s fulvovými kyselinami (FK) a humínom tri základné frakcie humusu. Je dobre známe, že humínové kyseliny sú mimoriadne aktívne pri interakciách rôznych organických a anorganických kontaminantov, ovplyvňujúc ich mobilitu, bioprístupnosť, degradáciu a fytotoxicitu[22]. Excelentné sorpčné vlastnosti HK, ktoré závisia na ich chemickej štruktúre, uvádzajú mnohí autori[23–26]. Donisa[27] však zistila vyššie percento väzby prvkov a stopových prvkov na FK, než na HK, ktoré sa však značne líšilo v závislosti od pôdneho typu.

Kovy majú tendenciu vytvárať rozdielne komplexy s organickou hmotou (humínovými a fulvovými kyselinami) v pôdach v závislosti od charakteru kovu[28]. Napr. meď je viazaná neprístupne, hlavne v dôsledku tvorby komplexov, zatiaľ čo kadmium je vo vymeniteľnej forme a je ľahko prístupné[29]. Zhang[24] zistil signifikantné lineárne korelácie medzi organickou hmotou a všetkými formami Cu a Zn, na základe čoho usudzuje, že tieto kovy majú silnú afinitu k POH. Osterberg[30] uvádza, že HK komplexy s Cu sú charakterizované veľmi pomalou rýchlosťou rozpustnosti, predovšetkým preto, že ióny Cu difundujú do častíc HK a sú viazané na miesta, odkiaľ sa veľmi ťažko uvoľňujú.

Nielen množstvo, ale aj kvalita organickej hmoty (chemická štruktúra) zohráva významnú úlohu pri jej interakciách s kovmi. Významné Spearmanove korelácie medzi mobilnými a potenciálne mobilnými frakciami kovov a optickým kvocientom, ktorý odráža štruktúru HK zistila Makovníková[31]. Preston[32] zasa uvádza, že pík medzi 51 a 54 ppm z ^{13}C NMR spektier, ktorý patrí alifatickým CH uhlíkom, bol kladne korelovaný s podmienečnou konštantou stability pre kadmium. Kladné signifikantné korelácie medzi mobilnou frakciou Cd a alifatickou časťou HK a zároveň záporné korelácie medzi mobilnou frakciou Cd a aromatickou časťou HK, resp. stupňom aromaticity stanovenými z ^{13}C NMR spektier uvádzajú aj Barančíková

a Makovníková[33] . Na základe týchto zistení sa dá predpokladať, že kadmium je prednostne viazaný na alifatické štruktúry, ktoré prevládajú vo vode rozpustných humínových látkach.

Viacero literárnych zdrojov[24,26,34,35] uvádza, že meď je predovšetkým viazaná na organickú hmotu. Naviac, naše predchádzajúce práce[12,33] potvrdzujú dôležitosť chemického zloženia POH, nakoľko bolo zistené, že štvrtá frakcia medi (meď viazaná na POH) je prednostne viazaná na organickú hmotu s vysokým stupňom humifikácie. Táto skutočnosť bola potvrdená signifikantnými negatívnymi Spearmanovými koreláciami medzi frakciou medi viazenou na organickú hmotu a pomerom H/C, resp. alifatickým uhlíkom a pozitívnymi koreláciami s obsahom uhlíka a stupňom aromaticity HK. Preston[32] tiež uvádza, že väzba kovu na POH sa zvyšuje s vyšším zastúpením aromatických uhlíkov v štruktúre POH.

Významným väzobným miestom kovov na POH je množstvo funkčných skupín, z ktorých najvýznamnejšiu úlohu zohrávajú karboxylové skupiny[36]. Túto skutočnosť potvrdzujú aj mnohí ďalší autori[22,23,37] ako aj naše predchádzajúce výsledky[25,33,38].

4.3. Interakcia kontaminantov s minerálnou fázou pôd

Biopríustupnosť rizikových prvkov závisí veľmi výrazne od väzby týchto prvkov na minerálne častice. Napr. olovo je menej rozpustné, menej mobilné a menej biodostupné, pokiaľ je prítomné vo forme kryštalických minerálov (galenit PbS alebo pyromorfit $Pb_5(PO_4)_3(Cl, OH, F)$) ako keď je prítomné sorbované na minerálne povrchy, z ktorých môže byť relatívne ľahko desorbované napr. pri znížení pH pôdneho roztoku. Tieto vplyvy dokumentoval Casteel[39], ktorý nameral < 5 % bioprístupného olova pre pôdy obsahujúce Pb vo forme galenitu a 45 % v pôdach, kde bolo Pb prítomné sorbované na Fe, Mn-oxidy.

Minerálne povrchy v kontaktu s vodnými roztokmi majú bod nulového náboja (pH_{pzc}), ktorý predstavuje hodnotu pH, pri ktorom je povrch elektricky neutrálny. Body nulového náboja povrchov silikátov a oxidov sú v intervale od 2–3 (SiO_2) do približne 12 (MgO). Pri hodnotách pH nižších ako pH_{pzc}, je povrch pozitívne nabitý v dôsledku nadbytku protónov na povrchu. Pri hodnotách vyšších ako pH_{pzc} je na negatívne nabitom povrchu nadbytok OH^- skupín[40]. Závislosť sorpcie prvkov od pH potom závisí od toho, či je prvok prítomný ako kation, alebo anión. Sorpcia katiónov sa bude s narastajúcim pH (so zvyšujúcim sa záporným nábojom na povrchu) zvyšovať. V prípade aniónov bude závislosť opačná.

Veľký vplyv na efektívnosť sorpcie kontaminantov má tiež charakter interakcií s minerálnym povrchom. Ión prvku môže byť relatívne slabo viazaný prostredníctvom elektrostatickej adsorpcie, pričom si zachováva hydratačný obal. V tomto prípade nevznikajú žiadne chemické väzby medzi iónom a minerálnym povrchom a ióny môžu byť relatívne ľahko desorbované. V iných prípadoch dochádza k chemisorpcii prostredníctvom kovalentných väzieb a ióny sú relatívne silno viazané a obtiažne desorbovateľné.

Okrem vyššie uvedených typov sorpčných mechanizmov so zvyšujúcim množstvom sorbovaného iónu môže dochádzať k tvorbe povrchových zrazenín. Pokiaľ zrazenina obsahuje chemické zložky odvodené z roztoku aj z rozpúšťania minerálu, hovoríme o koprecipitácii. Tento typ sorpcie je charakteristický napr. pre nikel a kobalt ako sorbáty a pre oxidy hliníka, kaolinit a pyrofylit ako sorbenty. Sparks a spol.[41] ukázali, že sorpcia Ni, Co a Zn na povrchu ílových minerálov vedie k vytváraniu zrazenín zmiešaných hydroxidov kovov. Podobne môže dochádzať ku koprecipitácii olova s fosforečnanmi, pri ktorej vzniká pyromorfit. Tento proces je možné využiť na imobilizáciu olova v kontaminovaných pôdach.

Mimoriadne významným procesom je adsorpcia na ílové minerály vzhľadom na ich vysokú sorpčnú kapacitu. Povrch ílových minerálov má prevažne permanentný negatívny náboj a menší podiel variabilného náboja na hranách častíc, ktorý závisí od pH. Schopnosť ílových minerálov viazať rizikové prvky prítomné vo forme katiónov koreluje s ich katiónovou výmennou kapacitou. Katiónová výmenná kapacita je pre jednotlivé ílové minerály rôzna a klesá v poradí: montmorillonit = vermikulit > illit = chlorit > kaolinit.

Adsorpcia kontaminantov na ílové minerály môže prebehnúť dvoma mechanizmami ako: elektrostatická adsorpcia prebiehajúca na bazálnych plochách ílových minerálov, alebo chemisorpcia na amfoterných ligandoch na hranách ílových minerálov.

Adsorpciu kadmia na terminálne skupiny na hranách smektitov skúmali Zachara a Smith[42]. Zistili pritom, že zvyšovanie pH a iónovej sily roztoku zvyšuje adsorpciu na Al-OH skupinách, ktoré sú prítomné na hranách smektitov. Výsledky makroskopických a mikroskopických štúdií ukázali, že pri sorpcii Pb na montmorillonit sa uplatňuje elektrostatická adsorpcia aj chemisorpcia[43]. Pri nízkej iónovej sile a nízkom pH prevažovala elektrostatická adsorpcia na bazálnych plochách v medzivrstevných priestoroch montmorillonitu. Pri raste iónovej sily a pH sa zvyšoval podiel sorpcie Pb na hranách montmorilonitu, pri ktorej vznikali polyméry Pb.

Typ interakcie medzi kovom a minerálom tiež ovplyvňuje rýchlosť a reverzibilitu sorpcie. Pri elektrostatickej adsorpcii je sorpcia rýchla a vratná, zatiaľ čo pri chemisorpcii býva sorpcia pomalšia a môže byť ireverzibilná.

Pri sorpcii na povrchu hydratovaných oxidov Fe, Mn, Al a amorfných alumosilikátov vznikajú väzby medzi aniónmi a katiónmi a skupinami OH, ktoré sa nachádzajú na terminálnych častiach štruktúr. Pretože ide o minerály, ktoré majú prevažne variabilný náboj, faktorom riadiacim povahu väzby je pH. Barrow a Welan[44] sledovali vplyv pH na sorpciu ťažkých kovov na goethit. Zisťovali koncentráciu kovových iónov, potrebnú na vyvolanie rovnakej sorpcie. Vzrast pH o jednotku znížil potrebnú koncentráciu kovových iónov približne 10× pre Zn, 7× pre nikel, 6× pre kobalt a 4× pre kadmium. Význam hydratovaných oxidov

ako sorbentu pre Cd, Pb a Cu v pôdach rôznej genézy dokumentovali pomocou sekvenčných extrakcií[45]. Dominantnú úlohu pri sorpcii ťažkých kovov mali najmä oxidy železa v oxidačných horizontoch kontaminovaných glejových pôd.

Sorpcia tiež závisí od reaktivity adsorpčných miest na povrchu minerálov. McBride[46] zistil, že sorpcia prebiehala na miestach s rôznou reaktivitou. V prvom kroku prebehla rýchla sorpcia malého množstva Cu na vysoko reaktívnych miestach. Druhá reakcia prebiehala niekoľko týždňov a výsledkom bola väzba väčšieho podielu Cu. Hayes a Leckie[47] a Grossl a spol.[48] merali sorpciu Pb na oxid hlinitý a Cu na goethit a zistili pritom, že sorpcia bola dvojfázová, pričom pomalšia reakcia prebiehala na miestach s nižšou afinitou.

Súčasné štúdie využívajúce spektroskopické a mikroskopické techniky (napr. XAFS, EPR, XPS, AES, TEM, SEM a SFM) ukázali, že tvorba povrchových zrazenín a polyjadrových povrchových komplexov sú dôležité sorpčné mechanizmy, ktoré sa uplatňujú na povrchu minerálnych častíc. Tieto sorpčné mechanizmy boli pozorované pri Co, Cr(III), Cu, Ni a Pb na povrchu oxidov a alumosilikátov[49]. Povrchové zrazeniny boli pozorované v prípadoch, keď množstvo sorbovaného kovu bolo hlboko pod úrovňou teoretického monovrstevného pokrytia povrchu minerálu a v rozsahu hodnôt pH, pri ktorých nedochádza k prekročeniu termodynamického produktu rozpustnosti hydroxidu daného kovu.

Na význam Al pri imobilizácii ťažkých kovov poukázali Lothenbach a spol.[50]. Uvedený autori študovali kinetiku sorpcie Cd, Cu, Pb, Ni a Zn na montmorillonit, Al-montmorillonit a Al_{13}-montmorillonit. Dodanie Al zvyšovalo sorpciu Ni a Zn (a sorpcia rástla s časom), zatiaľ čo sorpciu Pb a Cd pridanie Al neovplyvnilo. Takýto rozdiel v správaní môže byť spôsobený rozdielom v iónových polomeroch, kedy príliš veľký iónový polomer Pb^{2+} (1,20 pm) a Cd^{2+} (0,97 pm) neumožňuje vstup do povrchových zrazenín obsahujúcich Al^{3+} (50 pm).

Zníženie mobility a biodostupnosti ťažkých kovov možno dosiahnuť aj aplikáciou anorganických asanačných materiálov. Napr. aplikácia bentonitu znížila dostupnosť Cd (cit.[51]). V prípade pôd s prídavkom čistiarenských kalov bol preukázaný výrazne väčší vplyv vápnenia v porovnaní s aplikáciou bentonitu na zníženie obsahu Cd a Zn v biomase ovsa[19,51].

4.4. Mikrobiálna sorpcia a akumulácia kovov

Mikroorganizmy významne ovplyvňujú osud toxických kovov vo vodných i pôdnych ekosystémoch. Podieľajú sa na zmene ich rozpustnosti, biodostupnosti a mobility. Bunky mikroorganizmov dokážu využívať širokú paletu mechanizmov pre sorpciu a akumuláciu kovov. Patrí sem aktívny transport, extracelulárna tvorba komplexov, precipitácia, oxidačno-redukčné reakcie, konverzia zlúčenín na prchavé alebo menej toxické formy ťažkých kovov. Za vhodných podmienok je mobilizácia a imobilizácia kovov uskutočňovaná jedným alebo viacerými z nasledujúcich mechanizmov: *i*) oxidácia – redukcia kovov, ktorá ovplyvňuje ich oxidačné číslo a rozpustnosť; *ii*) zmeny pH, ktoré ovplyvňujú iónový stav kovov a tým ich rozpustnosť; *iii*) rozpúšťanie a extrakcia kovov mikrobiálnymi metabolitmi a rozkladnými produktami; *iv*) volatilizácia alkylačnými reakciami (prevedenie do prchavej formy, napr. biometylácia); *v*) imobilizácia vedúca k tvorbe stabilných minerálov alebo bioakumulácia biomasou a biopolymérmi; *vi*) biotransformácia organokovových komplexov[17,52].

Mikroorganizmy dokážu akumulovať širokú paletu kovov z vonkajšieho prostredia, napr. pre Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu a Ni (cit.[52–54]). Schopnosť prijímať a kumulovať kovy majú živé i mŕtve bunky, produkty metabolizmu buniek, extracelulárne polysacharidy a tiež zložky bunkových stien[55]. Mikrobiálny príjem kovov možno rozdeliť do dvoch hlavných fáz. Prvá fáza, ktorú možno pozorovať najmä u mŕtvych buniek, je na metabolizme nezávislé viazanie alebo adsorpcia na bunkové steny alebo iné vonkajšie povrchy. Obyčajne je to proces veľmi rýchly. Druhá, oveľa pomalšia fáza je na metabolizme závislý transport kovu cez bunkovú membránu. V niektorých prípadoch je intracelulárny príjem kovu výsledkom difúzie spôsobenej zvýšenou permeabilitou membrány. U rastúcich buniek môže byť jedna alebo obe fázy pozitívne alebo negatívne ovplyvnené fyzikálno-chemickými faktormi prostredia (koncentrácia kovu, prítomnosť katiónov a aniónov, pH, teplota, iónová sila, absencia zdroja energie, prítomnosť metabolických inhibítorov, exkrécia látok schopných tvoriť komplexy alebo precipitovať kovy, doba trvania sorpcie), fyziologickým a morfologickým stavom buniek (zloženie bunkových stien, tvorba extracelulárnych polysacharidov). Baktérie sú ohraničené bunkovou stenou a membránou, ktoré obsahujú lipidy, proteíny, peptidoglykany a polysacharidy. Bunkový obal má elektronegatívny náboj, preto silne interaguje s kovovými iónmi vo vonkajšom prostredí. Táto interakcia je v niektorých prípadoch taká silná, že bunková stena baktérií je takmer potiahnutá vrstvou kovu, napr. vo forme fosforečnanových solí vyzrážaných na povrchu bunkovej steny[56]. Vo vode nerozpustné soli kovov, vzniknuté činnosťou mikroorganizmov, sa nemusia vždy vyzrážať iba na povrchu bunkových stien. Sírovodík produkovaný sírnymi baktériami reaguje s kovmi za vzniku vo vode nerozpustných kovových sulfidov. Túto činnosť realizujú baktérie z rodu Desulfovibrio, ktoré majú význam pri precipitácii uránu, technécia, chrómu alebo rádia[57]. Kombinácia biovylúhovania a bioprecipitácie pôd pomocou sírnych baktérií je považovaná za účinnú technológiu pri odstraňovaní kovov z kontaminovaných pôd[52,58,59]. Podrobnejšie o bioremediáciách kovov pojednáva práca Dercovej a spol.[60].

Na metabolizme nezávislá adsorpcia kovových iónov bunkovými stenami je obvykle proces veľmi rýchly a sorbované môžu byť pomerne veľké množstvá kovov. Uplatňujú sa ligandy nachádzajúce sa v bunkových stenách ako karboxylové, fosfátové, hydroxylové, thiolové a aminoskupiny[61]. Mnohé kovy sú pre rast a metabolizmus

buniek esenciálne (Cu, Fe, Zn, Co) a mikroorganizmy vlastnia transportné systémy s rôznym stupňom špecificity pre ich akumuláciu z vonkajšieho prostredia. Neesenciálne kovy môžu vnikať do buniek tými istými transportnými systémami. Množstvo kovu akumulované aktívnym transportom v intracelulárnom priestore bunky môže značne prevyšovať množstvo viazané fyzikálno-chemickými procesmi, i keď existujú výnimky, kde aktívny transport z hľadiska celkovej biosorpcie nehrá významnú úlohu (napr. pri mikroorganizmoch, ktoré produkujú extracelulárne polysacharidy s vysokou biosorpčnou kapacitou). Po prieniku do bunky môžu byť ióny kovov začlenené do vnútrobunkových štruktúr alebo prevedené na menej toxické formy. Najčastejšia odpoveď mikroorganizmu na zvýšenú koncentráciu toxických kovových iónov je produkcia intracelulárnych proteínov schopných viazať kovy, ktoré plnia v podstate detoxifikačnú funkciu. V tejto oblasti sa pozornosť sústreďuje na prípravu geneticky modifikovaných mikroorganizmov, schopných vo zvýšenej miere syntetizovať intracelulárne peptidy viažúce kovy[62].

Mnohé baktérie produkujú veľké množstvo extracelulárnych polymérov, ktoré tvoria kapsuly alebo agregáty okolo buniek. Najčastejšie ide o polysacharidy s voľnými aniónovými skupinami, ktoré sú schopné viazať kovové katióny[61]. Zložky bunkových stien vláknitých húb, ako sú manany, glukany, fosfomanany, chitín, chitosan, alebo melanín sa môžu vo veľkej miere podieľať na sorpcii ťažkých kovov[61,63]. Bakteriálne steny sú pomerne ľahko dostupným prírodným materiálom, ktorý by mohol byť zaujímavý z hľadiska praktického využitia. Detailnejšie sa interakciami mikroorganizmov s ťažkými kovmi vrátane rádionuklidov zaoberá práca[57].

5. Potenciály a bariéry kontaminácie vôd a rastlinnej produkcie

Pohyb a transport ťažkých kovov v pôde je výsledkom súboru procesov medzi kovmi a pôdnymi komponentami, ktoré zahrňujú procesy fyzikálnej, chemickej ako aj biologickej povahy.

Cesty potenciálnej kontaminácie ostatných zložiek životného prostredia môžu byť nasledovné:

- príjem kontaminantov rastlinami, kontaminácia potravového reťazca, toxické účinky kontaminantov na rastliny,
- inhalácia pôdy, inhalácia prachu v domácnostiach hlavne v prípade detí,
- vymývanie kontaminantov a ich transfér do podzemných vôd, erózia pôdy a transfér kontaminantov do povrchových vôd, biomagnifikácia kontaminantov,
- prchavosť kontaminantov a transfér s atmosférickou depozíciou[2].

Toxický efekt ťažkých kovov na pôdny mikrobiálny proces dokumentuje vo svojej práci Giller[64]. Rastliny majú vlastný mechanizmus príjmu a následného transportu polutantov z pôdy do svojich orgánov, ako aj prahovú hodnotu tohto príjmu, špecifickú pre jednotlivé druhy. Pb môže byť z pôdy sorbované koreňmi rastlín, spravidla sa však netranslokuje do nadzemných orgánov. Zn a Cu patria k esenciálnym prvkom pre rastliny aj živočíchy v optimálnom koncentračnom intervale. Pri vysokých koncentráciách v pôde však pôsobia toxicky. Cd je toxický prvok, ktorý sa vyznačuje potenciálne vysokou bioprístupnosťou. Príjem Cd rastlinami sa zvyšuje za prítomnosti Cl v pôde (tvorba ľahko rozpustných chlorokomplexov Cd zvyšuje bioprístupnosť Cd)[2]. Naproti tomu, Zn patrí k známym kompetitívnym inhibítorom príjmu Cd rastlinami.

Množstvo kadmia prijatého rastlinami závisí od väzby kovu na pôdne komponenty, od jeho mobility, ako aj od intenzity a špecifity fyziologických procesov v rastline. K hlavným faktorom, ktoré ovplyvňujú príjem kadmia rastlinou, patria obsah kadmia v pôde, pôdna reakcia, obsah uhličitanov, sorpčná kapacita pôdy ako aj genotyp rastliny a distribúcia kadmia v rastline. Kadmium je translokované do rastliny kontaktnou adsorbčnou výmenou iónov medzi aktívnym povrchom koreňových vlásočníc a pôdnym roztokom. Olovo je rastlinami prijímané len v malých množstvách, obsah olova v pôde dobre koreluje práve s obsahom olova v koreňoch rastlín[5]. K hlavným faktorom, ktoré ovplyvňujú príjem olova koreňmi rastlín a jeho translokáciu v rastline patria nízka hodnota pH pôdy, nízky obsah fosforu v pôde a nízky obsah ligandov. Príjem olova rastlinami je vyšší v pôdach s nízkou hodnotou katiónovej výmennej kapacity.

Zinok je najprístupnejší v kyslých pôdach chudobných na minerály. Rozpustnosť a tým aj prístupnosť zinku negatívne koreluje s obsahom vápnika a fosforečných zlúčenín. Príjem zinku rastlinami sa uskutočňuje vo forme Zn^{2+}. Výraznú inhibíciu príjmu spôsobuje prítomnosť Cu^{2+}, Mg^{2+} niekedy aj fosforu. Toxicita iónov zinku má pravdepodobne príčinu v jeho schopnosti tvoriť cheláty s transportérmi železa. V rastlinách sa akumuluje prevažne v koreňoch.

Transférom pôda-rastlina sa zaoberali aj autori Němeček, Podlešáková a Vácha, ktorí stanovili transférové funkcie pre Cd, Pb, Zn aj Cu (cit.[65,66]).

6. Záver

V dôsledku globálnej kontaminácie životného prostredia vzrastá obsah ťažkých kovov aj v pôdnom ekosystéme. Na rozdiel od prirodzených obsahov ťažkých kovov, ktoré sú za vhodných podmienok pomerne neprístupné, ich antropogénne obsahy sú zväčša v mobilnej forme, čo predstavuje značné riziko pre kontamináciu rastlinnej produkcie, resp. podzemných vôd. Heterogénny pôdny systém môže do určitej miery eliminovať mobilitu ťažkých kovov. Vhodná hodnota pH pôdy, dostatočné množstvo kvalitnej pôdnej organickej hmoty s vysokým stupňom humifikácie, ako aj minerálne sorbenty a pôdne mikroorganizmy sú hlavné faktory podieľajúce sa na efektívnej imobilizácii, resp. detoxifikácii rizikových anorganických kontaminantov.

Autori ďakujú za finančnú podporu z projektu: Štátna úloha výskumu a vývoja 2003 SP 27/028 OD 01/028 OD 01 "Ekologizácia a ekonomická racionalizácia primárnej rastlinnej produkcie, ČU 02: Produkčná a ekonomická výkonnosť systémov rastlinnej produkcie, VE 04: Ekologické a ekonomické aspekty využitia pôd v agrárnych systémoch, SE 02: Degradácia a kultivácia pôd vo vzťahu k primárnej rastlinnej produkcii a projektov VEGA 1/0619/03, 1/2339/05 a 1/2352/05.

Z o z n a m s k r a t i e k

XAFS (X-ray absorption fine structure) – röntgenová absorpčná spektroskopia jemných štruktúr
XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) – röntgenová fotoelektrónová spektroskopia
AES (Auger electron spectroscopy) – Augerova elektrónová spektroskopia
TEM (transmission electron microscopy) – transmisná elektrónová mikroskopia
SEM (scanning electron microscopy) – skanovacia elektrónová mikroskopia
SFM (scanning force microscopy) – skanovacia silová mikroskopia

LITERATÚRA

1. Hronec O., Tóth J., Tomáš J.: *Cudzorodé látky a ich riziká*. Harlequin Quality, Košice 2002.
2. Naidu R.: *Proceedings of the First Australia – Pacific Conference on Contaminants and Soil Environment in the Australia-Pacific Region, held in Adelaide, Australia, 18–23 February (1996)*. Str. 323. Contaminants and Soil Environment in the Australia-Pacific Region (Naidu R., Kookana R. S., Oliver D. P., Rogers S., McLaughlin M. J., ed.). Kluver Academic Publishers, London 1996.
3. Alloway B. J.: *Heavy Metal in Soils*. Halsted Press, Wiley, London 1990.
4. Beneš S.: *Obsahy a bilance prvku ve sférách ŽP. II. časť*. Ministerstvo zemědělství ČR 1994.
5. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Trace Element in Soils and Plants*. CRC Press, London 1992.
6. Wilcke W., Dohler H.: *Schwermetalle in der Landwirtschaft.* Arbeitspapier 217. Darmstadt 1995.
7. Beneš S.: *Obsahy a bilance prvku ve sférách ŽP, I. Časť*. Ministerstvo zemědělství ČR 1993.
8. Yong R. N., Mohamed A. M. O., Warkentin B.: *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier, London 1992.
9. Linkeš V.: *The Results of Partial Monitoring System – Soils as a Part of Environment Monitoring of Slovak Republic*. VÚPÚ, Bratislava 1997.
10. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: Anal. Chem. *59*, 844 (1979).
11. Gupta S. K., Vollmer M. K, Krebs R.: Sci.Total Environ. *178*, 11 (1996).
12. Makovníková J.: *Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín*. VÚPOP, Bratislava 2000.
13. Zeien H., Brummer G. W.: Mitt. Dtsch. Bodenkundlichen Geselschaft *59*, 505 (1989).
14. Shuman L. M.: Soil Sci. *146*, 192 (1988).
15. Sadiga M.: Water, Air, Soil Pollut. Qual. *19*, 366 (1990).
16. Podlešáková E., Němeček J: Rostl. Výr. *47*, 104 (2001).
17. Adriano D. C.: *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer Verlag, New York 2001.
18. Vácha R., Němeček J., Podlešáková E.: Rostl. Výr. *48*, 441 (2002).
19. Balík J., Tlustoš P., Pavlíková D., Száková J., Kaewrahun S., Hanč A.: Rostl. Výr. *46*, 273 (2000).
20. Podlešáková E., Němeček J., Vácha R.:. Rostl. Výr. *49*, 209 (1998).
21. Vácha R., Podlešáková E., Němeček J., Poláček O.: Rostl. Výr. *48*, 335 (2002).
22. Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P. R., Jardine P. M. (ed.): *Humic Substances and Chemical Contaminants*. Soil Science Society of America, Madison 2001.
23. Mestek O.,Volka K.: Chem. Listy *87*, 95 (1993).
24. Zhang M., Alva A. K., Li C., Calvert D. V.: Soil Sci. *162*, 181 (1997).
25. Barančíková G., Brečková V., Dlugoš J.: Rostl. Výr. *43*, 107 (1997).
26. Santos A., Bellin I. C., Corbi P. P., Cuin A., Rosa A. H., de Oliviera Resende M. O., Rocha J. C., Melnikov P.: *Humic Substances: Natures's Most Versatile Materials, Proceedings*, str. 271. Northeastern University Boston 2002.
27. Donisa C., Mocanu R., Steinne E.: Geoderma, *111*, 75 (2003).
28. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, 2. vyd. Wiley, New York 1994.
29. Zalidis G., Barbauiarinis Matsi T.: Commun. Soil Sci. Plant Anal. *30*, 817 (1999).
30. Osterberg R., Wei S., Shirsova L.: Acta Chem. Scand. *53*, 172 (1999).
31. Makovníková J.: Rostl. Výr. *46*, 289 (2000).
32. Preston C. M.: Soil Sci. *161*, 144 (1996).
33. Barančíková G., Makovníková J.: Plant Soil Environ. *49*, 531 (2003).
34. Schalscha E. B., Escudero P., Salgado P., Ahumada I.: Commun. Soil Sci. Plant Anal. *30*, 497 (1999).
35. Pospíšilová L., Laštincová J., Fišera M., Branštetterová E.: Acta Universitatis Agrriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis *69*, 7 (2000).
36. Tan K. H.: *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies.* Marcel Dekker, New York 2003.
37. Cocozza C., Miano T. M.: *Humic Substances: Natures's Most Versatile Materials, Proceedings*, str.

264. Northeastern University Boston 2002.
38. Barančíková G.: Rostl. Výr. *44*, 117 (1998).
39. Casteel S. W., Brown L. D., Dunsmore M. E., Weis C. P., Henningsen G. M., Hoffman E., Brattin W. J., & Hammon T. L.: *Draft Report – Bioavailability of Lead in Soil and Mine Waste from the California Gulch NPL Site*. Leadville 1997.
40. Brown G. E. Jr., Foster A. L., Ostergren J. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. *96*, 3388 (1999).
41. Sparks D. L., Scheidegger A. M., Strawn D. G., Scheckel K. G., v: *Mineral-Water Interfacial Reactions*. (Sparks D. L., Grundl T. J., ed.). ACS Symp. Ser. 715, 108 (1999).
42. Zachara J. M., Smith S. C.: Soil Sci. Soc. Am. J. *58*, 762 (1994).
43. Strawn D. G., Sparks D. L.: J. Colloid Interface Sci. *216*, 257 (1999).
44. Barrow N. J. and Whelan B. R.: Eur. J. Soil Sci. *4*, 683 (1998).
45. Dlapa P., Kubová J., Medveď J., Juráni B., Streško V.: Slovak. Geol. Mag. *6*, 27 (2000).
46. McBride M. B.: Clays Clay Miner. *30*, 21 (1982).
47. Hayes K. F., Leckie J. O., v: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. (Davis J. A., Hayes K. F., ed.). ACS Symp. Ser. 323, 114 (1986).
48. Grossl P. R., Sparks D. L., Ainsworth C. C.: Environ. Sci. Technol. *28*, 1422 (1994).
49. Sparks D. L., v: *Soil Physical Chemistry*, 2. vyd., str. 135–192. (Sparks D. L., ed.). CRC Press, Boca Raton 1999.
50. Lothenbach B., Furrer G., Schulin R.: Environ. Sci. Technol. *31*, 1452 (1997).
51. Tlustoš P., Kaewrahun S., Balík J., Száková J., Hanč A., Pavlíková D.: Rostl. Výr. *47*, 554 (2001).
52. Francis A. J., v knihe: *Bioremediation of Contaminated Soils* (Adriano D. C., Bollag J. M., Frankerberger Jr. W.T., Sims R. C., ed.). str. 239. American Society of Agronomy Inc., Crop Science Society of America Inc., Soil Science Society of America Inc., Madison 1999.
53. Bolton H., Wildung R. E.: *Proceedings of First Hanford Separation Science Workshop, Richland, USA*. Proceedings, str. 135 (1993).
54. Tashirev A. B., Shevel V. N.: Mikrobiol. Z. *60*, 96 (1998).
55. Darnall D. W.: *Proceedings of First Hanford Separation Science Workshop, Richland, USA*. Proceedings, str. 131 (1993).
56. Macaskie L. E., Jeong B. Ch., Tolley M. R.: FEMS Microbiol. Rev. *14*, 351 (1994).
57. Kováčová S., Šturdík E.: Biológia *57*, 651 (2002).
58. Phillips E. J. P., Landa E. R., Lovley D. R.: J. Ind. Microbiol. *14*, 203 (1995).
59. White C. H., Sharman A. K., Gadd M. G.: Nat. Biotechnol. *16*, 572 (1998).
60. Dercová K., Barančíková G., Makovníková J., Žuffa J.: Chem. Listy *99*, 682 (2005).
61. Kratochvil D., Volesky B.: Trends Biotechnol. *7*, 307 (1998).
62. Chen W., Bruhlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: Curr. Opin. Biotechnol. *10*, 137 (1999).
63. Gadd G.M.: Biotechnology *11*, 271 (2000).
64. Giller K. E., Witter R., Mc Grath S. P.: Soil Biol. Biochem. *30*, 1389 (1998).
65. Němeček J., Podlešáková E, Vácha R.: Rostl. Výr. *47*, 425 (2001).
66. Podlešáková E, Němeček J., Vácha R.: Rostl. Výr. *47*, 433 (2001).

J. Makovníková[a], G. Barančíková[b], P. Dlapa[c], and K. Dercová[d] *([a] Soil Science and Conservation Research Institute, Banská Bystrica, [b] Soil Science and Conservation Research Institute, Prešov, [c]Department of Pedology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, [d]Department of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic):* **Inorganic Contaminants in Soil Ecosystems**

Soil pollution is the cause of severe soil degradation in many parts of the world. The major inorganic pollutants are heavy metals. Heavy metal contaminants in soil decrease the soil quality, affect detrimentally the quality of the biomass produced and impair aquatic environment. The soil processes controlling the fate and distribution of heavy metals in the terrestrial environment include several physical, chemical, and biological processes. pH and the organic matter content in soil show a major influence on the solubility and bioavailability of heavy metals. Microorganisms play important roles in the environmental fate of toxic metals in both aquatic and terrestrial ecosystems by affecting changes in their solubility and mobility. Biosorption and bioaccumulation by biomass, and the use of biopolymers are the most promising technologies for removing toxic metals and remediation of contaminated soils.