

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zemědělská fakulta

Obor: Agroekologie
Katedra: Chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Mobilita a biodostupnost thalia litogenního a antropogenního
původu**

Autor: Zbyněk Miller

Vedoucí práce: RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.

České Budějovice

Březen 2009

Prohlášení:

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě, fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG, provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích, dne 12. dubna 2009

.....

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé práce panu RNDr. Vladislavu Chrastnému Ph.D. za odbornou pomoc a konzultaci při zpracování práce. Dále bych chtěl poděkovat i Ing. Janě Němcové a Ing. Radovanu Mikuláši za odbornou pomoc při laboratorním zpracování vzorků.

ANOTACE

Cílem této studie bylo shrnout informace o chování Tl v půdách, zejména posouzení jeho mobility a biologické dostupnosti. Ve sledované lokalitě byly získány vzorky plodnic hub pro analýzu. Tento výzkum navazuje na předchozí zjištění týkající se geochemické pozice Tl v lokalitě Kluky, kde byly zjištěny abnormality koncentrací Tl v půdě. Ze zjištěných výsledků lze učinit závěr, že je Tl v dané lokalitě nehomogenně rozšířeno. Při analytické metodě (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, ICP-MS) téměř všechny vzorky obsahovaly Tl pod mezí detekce s výjimkou *Macrolepiota procera*, *Russula claroflava* Grove, *Hygrophoropsis aurantiaca*, *Lycoperdon perlatum*. V těchto vzorcích hub byl zjištěn relativně vyšší bio-koncentrační faktor BCF (poměr koncentrace Tl houby a půdy) v porovnání s jinými vzorky rostlin na sledované lokalitě. Z tohoto důvodu nelze doporučit sběr hub ze sledované lokality.

Klíčová slova: thalium, půda, plodnice hub, lokalita Kluky, bio-koncentrační faktor

SUMMARY

The aims of this study were to precisely describe information about Tl behaviour in soils especially mobility and bioavailability and at given locality to provide analyses of fungi samples to prove found information. This research continues in early findings concerning Tl geochemical position at the locality of Kluky, Czech Republic where an anomaly in Tl concentration in soil is. From the results it can be concluded that Tl is at given locality distributed unevenly and the Tl concentration in almost all the fungi samples was below the detection limit of analytical method used (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) with the only exception of *Macrolepiota procera*, *Russula claroflava* Grove, *Hygrophoropsis aurantiaca*, *Lycoperdon perlatum*. In these fungi samples the found bio-concentration factor, BCF (ratio of Tl concentration in fungi and soil) was relatively higher compared to other plant samples at the locality. Therefore the consumption of the fungi from studied locality can not be recommended.

Keywords: thallium, soil, fungi, locality Kluky, bio-concentration factor

OBSAH:

1. ÚVOD.....	3
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED	4
2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti thalia.....	4
2.2. Přírodní výskyt thalia.....	5
2.3. Antropogenní zdroje znečištění	6
2.4. Rozšíření thalia v Evropě	8
2.4.1. Thalium ve svrchních půdách.....	8
2.4.2. Thalium v povrchových vodách	8
2.5. Toxicita thalia	9
2.5.1. Zdravotní příznaky otravy thaliem	10
2.5.2. Terapie	11
2.6. Minerální zvětrávání hornin pomocí organismů	12
2.7. Příjem thalia rostlinou	13
2.8. Příjem thalia plodnicemi hub.....	15
2.8.1. Houby jako bio-indikátory znečištění.....	16
2.8.2. Faktory ovlivňující obsah stopových prvků v plodnicích hub	17
2.8.3. Úprava hub vedoucí ke snížení obsahu kovů	18
2.9. Dekontaminační technologie	18
2.9.1. Chemická metoda	19
2.9.2. Fytoremediace	19
2.9.3. Biochemická metoda	20
2.9.4. Elektrokinetická metoda.....	20
2.9.5. Pyrometalurgická separace	20
3. METODIKA	22
3.1. Popis lokality u obce Kluky.....	22
3.2. Odběr vzorků	22
3.3. Úprava vzorků	23
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	24
4.1. Thalium v sledovaných půdách	24
4.2. Thalium v analyzovaných plodnicích hub.....	25
4.3. Bio-koncentrační faktor určený z plodnic hub	25

5. ZÁVĚR.....	27
6. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY	29
7. SEZNAM ZKRATEK	32
8. PŘÍLOHY	33
8.1. Seznam příloh.....	33

1. ÚVOD

Thalium je považováno za nejvíce toxický prvek a je zařazeno do skupiny těžkých kovů. Thalium (dále jen Tl) je obsaženo v zemské kůře, avšak jeho výskyt v přírodním prostředí se omezuje na poměrně nízké koncentrace. Tento přirozený výskyt se označuje za litogenní a objevuje se v některých horninách, především jako příměs sulfidů mědi, zinku a olova. Může tvořit i některé minerální fáze jílu a žul. Vlivem lidské činnosti se však jeho koncentrace v určitých lokalitách dramaticky zvyšují. Největší podíl na tomto hromadění mají emise a pevné odpady ze spalování uhlí, železné rudy a úpravy cementu. V těchto oblastech vznikají potenciální rizikové lokality, které mohou kontaminovat rostlinné a živočišné druhy.

Důvodem proč se sleduje obsah Tl v půdách, je vyhodnocení potenciálního toxického rizika a doplnění znalostí o geochemii Tl. Tento prvek má tendence se zabudovávat do rostlinných pletiv. Kořenovým systémem se může transportovat z nižších, méně dostupných půdních profilů. Následně se může zapojit do potravního řetězce.

Cílem této bakalářské práce bylo shrnout získané informace z literárních pramenů o vlastnostech Tl a jeho geochemické pozici v půdách. Tato práce navazuje na předchozí výzkum lesních půd a pastvin (Vaněk a kol., 2008). Tato práce je doplněna o experimentální část. Záměrem bylo poukázat na schopnost bio-akumulace tohoto kovu z půdního profilu do plodnic hub. Některé druhy hub mohou sloužit jako potenciální indikátory znečištění půd Tl.

2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti thalia

Thalium je prvkem 13 skupiny periodické soustavy prvků. Protonové číslo Tl je 81, liché protonové číslo je důvodem malého množství stálých izotopů. Thalium má atomovou hmotnost 204,383, teplotu tání 303,5 °C a teplotu varu 1 457 °C. Kvůli jeho hustotě (11.83 g/cm³) je klasifikované jako těžký kov. Jedná se o prudce jedovatý prvek. Bylo zjištěno, že Tl je nejrizikovějším kovem zejména pro savce. Je tedy nebezpečnější než Hg, Cd, Pb, Zn a Cu (Peter a Viraraghavan, 2005). Velmi nebezpečný je tedy styk s pokožkou nebo i vdechnutí.

Tento prvek objevil roku 1861 William Crookes spolu s C.A. Lamym pomocí spektrální analýzy v kalu olovených komor, které se používaly k výrobě kyseliny sírové. Thalium bylo nazváno podle charakteristické světla zelené linie v plamenném spektru. Název pochází z řečtiny thallos – rašící výhonek (Greenwood a kol., 1993).

Thalium se v přírodních sloučeninách vyskytuje pouze ve dvou oxidačních stavech. První stabilnější formou v přírodním prostředí je Tl⁺, druhá forma Tl³⁺ má dosti silné oxidační účinky a má tak sklon k tvorbě komplexů. Jednomocná forma tvoří stálé kyseliny, je stabilní a podobá se draslíku. Trojmocná forma se podobá spíše hliníku a obtížně se převádí na jednomocný stav (Peter a Viraraghavan, 2005). Na existenčním stavu těchto forem mají vliv zejména mateční hornina, půdní typ, množství organické hmoty a pH půdy. Na cyklus Tl v půdním profilu mají vliv i Fe a Mn – oxidy, které ovlivňují jeho pohyblivost.

Thalium se chemickým chováním na jedné straně podobá těžkým kovům (Pb, Au a Ag) a na druhé straně alkalickým kovům (K, Rb, Cs) (Peter a Viraraghavan, 2005). Jde o přírodně vzácný, měkký, lesklý velmi reaktivní kov, jehož užití je značně omezené. Thalium je nízkotající kov s velmi nízkým elektrickým měrným odporem. Má typickou kovovou strukturu, nejčastěji hexagonální nejtěsnější uspořádání. Tento prvek a jeho sloučeniny jsou silně jedovaté. Thalium najdeme mezi dalšími jedovatými kovy - rtuťí a olovem. Svým chováním a vlastnostmi se velmi podobá sousednímu olovu. Je velmi pravděpodobné, že tyto skutečnosti spolu souvisejí s malým počtem elektronů, jež jsou k dispozici pro kovovou vazbu (Greenwood a kol., 1993). Thalium se chová jako středně silná báze. Ve vodném roztoku vystupuje jako Tl⁺. Kovové Tl rychle matovává a reaguje s párou či vlhkým vzduchem za vzniku TlOH, který je velmi dobře rozpustný a je silnou zásadou. Soli Tl⁺ se slabými kyselinami reagují ve vodném roztoku v důsledku hydrolyzy zásaditě. Tl⁺ dává bezbarvé, krystalizující soli s kyslíkatými kyselinami, tvoří tak polysulfidy (např. Tl₂S₅), polyjodidy atd.

2.2. Přírodní výskyt thalia

Thalium je obsaženo v zemské kůře, avšak jeho výskyt v přírodním prostředí se omezuje ve většině případů na poměrně nízké koncentrace. Průměrné obsahy Tl v půdách se pohybují v rozmezí od 0,5 – 2 ppm (Xiao a kol., 2004). Thalium se v minulosti nevěnovala příliš velká pozornost. Tento prvek se nevyskytuje samostatně. Thalium má všeobecně nízkou tendenci tvořit vlastní minerální fáze (Kondela a kol., 1996).

Thalium se nachází v některých sloučeninách jiných prvků a ve vybraných minerálech, které jsou velmi špatně detekovány. To může být důvodem, proč se zkoumá Tl v chemickém složení sulfidů. Obvykle se Tl nalézá jako příměs v sulfidických rudách olova, mědi a zinku. Oblasti s vyšším obsahem těchto rud jsou důvodem jejich těžby. V blízkosti těchto nalezišť pak dochází k antropogennímu znečištění (např. Olkusz – jižní Polsko).

Dalším významným zdrojem Tl mohou být některé draselné živce (žuly), hlinitokřemičitany (ortoklas, slída, muskovit, amfibol) a jílové minerály. Podle Joviće (1999) je ortoklas, muskovit a illit definovaný jako Tl kumulující fáze křemičitanů. Distribuce Tl v zemské kůře ukazuje, že se jeho spojení jeví jako nárůst od hornin ultramafických na felsické (Kabata a Pendias, 2001). Dále autoři poukazují na jeho zvyšující se obsah v jílovitých sedimentárních horninách. Nejméně Tl obsahují vápenité sedimentární horniny. Mafické nerosty jsou silikátové nerosty a magmas skály, které mají relativně vysoké koncentrace těžších elementů, se mohou zdát bohaté na Tl. Kabata a Pendias (2001) však tvrdí, že tyto nerosty ultramafické a mafické, obsahují velmi nízké koncentrace Tl, obvykle v rozmezí 0.07 - 0.30 mg /kg a 0.05 - 0.70 mg/kg.

Ze sulfidových minerálů a rud jsou často ohlášené zvýšené koncentrace Tl, může se sem zařadit např. galenit, pyrit, sfalerit, markazit, arsenopyrit, auripigment, antimon, cinabarit. V těchto minerálech se mohou objevit koncentrace Tl převyšující i 1000 mg/kg. V sulfidech typu sfalerit, pyrit a chalkopyrit byly na Slovensku nalezeny různé obsahy Tl s maximem do 50 mg/kg. Byly zaznamenány i anomálie v markazitu z ložiska Staré Hory s obsahem Tl okolo 540 mg/kg a pyritech dvou lokalit Poníky - Drienok 290 mg/kg (Kondela a kol., 1996). Dále bylo zaznamenáno Tl v křemenných žilách se zlatem. V tabulce č. 1 je uveden přehled minerálů, které obsahují Tl.

Knésl a kol., (1993) uvádějí, že vyšší obsahy Tl v karbonátových horninách v blízkosti neovulkanických komplexů jsou jednou z kritérií pro výskyt zlata. Afinita Tl ke Au je dnes jednoznačně prokázána na celé řadě příkladů ze světových ložisek. U ložisek drahých kovů Au a Ag by se měla věnovat pozornost i Tl, kvůli jeho blízké afinitě k těmto kovům. Kondela a kol., (1996) se také zmiňují, že Tl může tvořit samostatné sulfidy (carlinit Tl_2S), případně

polostabilní sulfoarsenidy. Ty pak můžou společně migrovat při velmi nízkých teplotách 150 – 250°C mezi karbonátickými horninami v souvislosti s vulkanickou činností. Během zvětrávání se Tl může poměrně snadno mobilizovat společně s alkalickými kovy. Nejčastěji je pak nalezené s železem, manganem a v organické hmotě. Jović (1999) uvádí, že jsou průměrné koncentrace Tl v půdě v rozmezí 0,02-2.8 mg/kg.

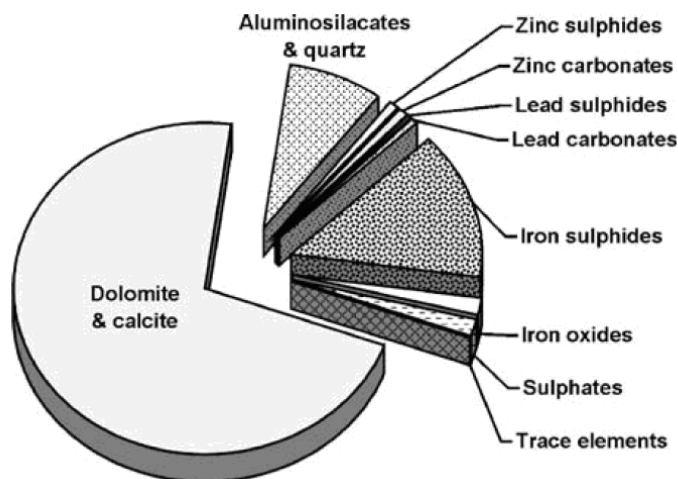
V současné době Tl není příliš využívané. Greenwood a kol. (1993) uvedli, že světová produkce je menší než 5 t za rok. Vzhledem k situaci, že jsou dnes jiné technické možnosti, uvádí někteří autoři jeho vyšší produkci. V současné době je světová produkce Tl odhadována kolem 15 t za rok. Mezi největší světová ložiska Tl patří Alšar (Makedonie) a Karlin (USA). Avšak rudy jsou nyní těžené především v Číně.

2.3. Antropogenní zdroje znečištění

Zdrojem kontaminace životního prostředí Tl je především výroba kovů, kterou často komplikuje skutečnost, že obsah některých kovů v rudách je relativně nízký. Z tohoto důvodu má mimořádný význam otázka komplexního zpracování polymetalických rud. Jejich hlavní součástí jsou obvykle Pb, Zn, případně i Cu, kromě nich obsahují vedle Sb a As i Cd, Tl, Ga, In a Ge, které se koncentrují v meziproduktech a odpadech závodů na zpracování rud. Při zpracování odpadních produktů za účelem získání dalších kovů nemá výsadní postavení pyrometalurgie. Její hygienické riziko spočívá primárně ve znečišťování ovzduší. Často se používá mokrých procesů loužení, hydrometalurgických postupů například při výrobě V. Tyto postupy představují primárně riziko kontaminace odpadních vod jako dalšího transportního média, kterým kovy penetrují do životního prostředí. Haldy vytěžené hlušiny, hutnických odpadů a odkaliště důlních a hutních závodů barevné metalurgie jsou často zdrojem sekundární prašnosti, pokud povrch není důkladně rekultivován či trvale zvlhčován (Bencko a kol., 1995).

Mezi hlavní emisní zdroje znečištění mohou patřit spalovací zdroje (elektrárny, teplárny a malé zdroje – např. domácnosti), technologické zdroje (spojené s výrobou železa a oceli, cementárny a vápenky (Sasmaz a kol., 2007). Například v Německu se v devadesátých letech objevily případy, kdy výroba cementu zapříčinila vysoké koncentrace Tl v okolních půdách, říčních nánosech a zahrádkářských oblastech. To způsobilo zdravotní komplikace místním obyvatelům (Peter a Viraraghavan, 2005). Druhotným zdrojem znečištění může být i nesprávně zvolená zemědělská produkce kumulujících rostlin na znečištěných lokalitách. Jak již bylo zmíněno výše, Tl se dostává do životního prostředí především ze zpracování rud

bohatých na Pb, Zn, Cu, V. Konkrétním příkladem takovéto oblasti je jižní Polsko v okolí obce Olkusz. Tato oblast je známá i svou historickou těžbou. Byly zde zjištěny vysoké koncentrace Tl v místních horninách, které jsou bohaté o zmiňované rudy Zn-Pb. Níže uvedený koláčový graf poukazuje na rudní minerální složení, kdy během procesu flotace byl přidán ferrosilikát, magnetit, aktivátory a pěnidla (Cabala a Teper, 2006). Obsahy Tl v půdách závisí na geologickém složení a na vstupu antropogenních kontaminujících látek.



Obr. č. 1. Průměrné minerální složení z flotační hlušiny Zn-Pb rud v Olkuszi, Polsko.

Za antropogenní zdroj znečištění se už považují koncentrace Tl v půdách převyšující 1 mg/kg oproti původnímu neznečištěnému prostředí. Antropogenní Tl je přítomné především v průmyslových odpadních vodách. V řekách vytékajících z důlních polí bývají vodní koncentrace Tl v rozmezí 1 – 88 ppm (Sasmaz a kol. 2007). Továrny obsahují vysoké množství kovů, které přispívají k významnému znečištění okolních půd, řek a podzemních vod. Například ve Francii v kanále Deule, bývalého taviče Pb-Zn rud, se lokalizovaly znečištěné zóny v říčním sedimentu. V blízkosti bývalé průmyslové zóny se v sedimentech našlo maximální množství Tl 227 mg/kg. Průměrné koncentrace Tl představovaly téměř osminásobné množství oproti přírodnímu pozadí (Boughriet a kol., 2007).

Dalším důležitým zdrojem kontaminace životního prostředí těžkými kovy je spalování fosilních paliv, především uhlí. Některé druhy uhlí obsahují mimořádně velké množství některých prvků. Popílek unikající z elektráren kontaminuje ovzduší a následně i půdu, kde se zvyšují koncentrace těchto kovů. Sloučeniny Tl jsou nestálé ve vysokých teplotách a nejsou tak efektivně udrženy elektrostatickými odlučovači (Peter a Viraraghavan, 2005). Obdobným

problémem jsou úložiště popílků, které jsou často rozprašovány do okolního prostředí. Tímto pak dochází k sekundární kontaminaci. Sem patří i domácí spalování uhlí a jiných produktů, které bývá opomíjeno. Během dlouhodobého spalování uhlí domácnostmi a ukládáním popílků v blízkém okolí, může vzniknout druhotná kontaminace prostředí v relativně čistých oblastí. O podobných praktikách vesničany v jihozápadní Číně se zmiňují Xiao a kol. (2004).

2.4. Rozšíření thalia v Evropě

2.4.1. Thalium ve svrchních půdách

Průměrné obsahy Tl v podloží jsou cca 0,67 mg/kg a ve svrchní vrstvě cca 0,66 mg/kg. Korelace mezi ornici a podložím je 0,982. Pro lepší představu o rozšíření Tl ve svrchních vrstvách Evropy je k dispozici mapa č. 1.

Jović (1999) poukazuje na vysoké hodnoty Tl v Evropě (s hodnotami nad 0,97 mg/kg). Jedná se o oblasti severního Portugalska, západního a severního Španělska. Vysoké hodnoty jsou v Pyrenejích způsobeny černými břidlicemi patřícími do období siluru.

Obdobné anomálie Pb-Zn hornin byly zjištěny i ve střením Švédsku okolí Skellefte a jižním Norsku. Tyto oblasti jsou obohacené o felsické krystalické horniny. Dalšími oblastmi s vysokými hodnotami Tl je italská Kalábrie, některá místa Řecka (Kefallinie, Epir), střední Makedonie, krasové části Chorvatska a Slovinska. V jihovýchodním Finsku za místní obohacení Tl je zodpovědné podloží červené žuly – rapakivi. Nejvyšší hodnoty Tl (21,3 mg/kg) byly zjištěny v podzemí v blízkosti Alès v jižní Francii, kde je kontaminace způsobena důsledkem těžby. Nejvyšší hodnoty Tl (24 mg/kg) byly ve svrchní vrstvě v regionu Dauphine (západní Alpy Francie). Do oblastí s nižšími hodnotami podloží (pod 0,44 mg/kg) jsou zařazeny oblasti Irska, středního a severního Finska a Norska, středního Maďarska, Kréty, jižního a východního Španělska.

2.4.2. Thalium v povrchových vodách

Hodnoty Tl v povrchových vodách jsou rozděleny na dva řády, vody do 0,002 µg/l a nad 0,02 µg/l. průměrné hodnoty se pohybují 0,005 µg/l. Níže uvedená mapa č. 2 vystihuje obsahy Tl ve vodách Evropy.

Do oblastí s nejnižšími hodnotami Tl v povrchových vodách (do 0,002 µg/l) jsou zařazeny oblasti jižního a severního Španělska, jihozápadní a jihovýchodní část Francie, západního Švýcarska, severozápadní a severovýchodní Itálie, jižní Anglie, jihozápadního a

severního Norsko, na hranicích mezi Litvou a Lotyšskem, severovýchodní část Německa, západu České republiky, na hranicích jižního Maďarska a východu Chorvatska, severu Albánie a centrální části Řecka.

Do oblastí s nejvyššími hodnotami Tl v povrchových vodách (nad 0,02 $\mu\text{g/l}$) jsou oblasti v jižním Švédsku a Dánsku, ve střední a jižní Itálii (včetně Sicílie a Sardinie). Zjistili se anomálie izolovaného Tl v severozápadním a jihovýchodním Německu, které je způsobeno antropogenním znečištěním (Jović, 1999). V jihozápadním Německu byly potvrzeny nejvyšší koncentrace Tl na Dunaji, kde byly odebrány geologické referenční vzorky sedimentu (16 ng Tl.kg⁻¹). Nižší hodnota byla pak zjištěna na řece Nahe (7 ng Tl.kg⁻¹) poblíž města Bad Kreuznach (Nielsen a kol., 2005). Vysoké hodnoty Tl v řekách se vyskytují v Itálii (táhnoucí se od severu k jihu) jsou ovlivněny historickou vulkanickou a hydrotermální činností. Vysoké hodnoty na Sardinii s největší pravděpodobností souvisí buď s přítomností kovů Pb a Zn nebo s terciární vulkanickou činností, která se vyskytuje v severní části ostrova. Obdobná situace je na Sicílii v souvislosti se sopečným spadem. V jižním Španělsku se objevuje úzká souvislost s rozdělením prvků typických pro felsické a alkalické horniny (Jović, 1999). Distribuce Tl v řekách severní a západní Evropy (včetně Dánska a severního Německa) může odrážet změny zdrojového složení, vlivem zvětrávání či efektu antropogenního znečištění. Výsledky ukázaly, že znečištění není velké a že je velmi podobné přírodní pozadí (Nielsen a kol., 2005).

2.5. Toxicita thalia

Bylo zjištěno, že Tl je nejrizikovějším kovem zejména pro savce. Je tedy nebezpečnější než Hg, Cd, Pb, Zn a Cu (Peter a Viraraghavan, 2005). Prudce jedovaté jsou rozpustné sloučeniny Tl. Otrava organismu může nastat po přijetí dávky vyšší než 5 mg/kg (Zhou a kol., 2008). Smrtelná dávka sloučenin Tl je pak 10 mg/kg. Environmentálně bezpečné limity pro Tl jsou uvedené v tabulce č. 3. Příjem Tl nezávisí jen na množství přijatého kovu organismem z dané lokality za určitý čas. Jedním z vlivů, které mohou mít vliv na vstřebávání Tl, jsou fyzikálně-chemické vlastnosti kovu a především jeho sloučenin. Dalším z faktorů je i fyziologický stav vystavovaného organismu, věk a fyzická zátěž.

Thalium se dostává do těla přes kůži a sliznici (Peter a Viraraghavan, 2004). Snadno se přenáší do dalších orgánů, hromadí se v kostech, ledvinách a nakonec v centrální nervové soustavě. Mechanismus toxicity Tl je stále nejasný, jako u dalších kovů. Thalium se v organismu chová obdobně jako K. Avšak Tl brání řadě enzymatickým reakcím, inhibuje buněčné dýchání. Existuje velmi úzký vztah mezi iontovými poloměry Tl⁺ a K⁺. Thalium

ovlivňuje produkci enzymů a syntézu amino-kyselin. Má také vliv na transport a zmenšování buněk.

Zpočátku bylo Tl široce používáno jako rodenticid na hubení hlodavců. To ovšem vedlo i k otravě větších zvířat, která měla zmiňované hlodavce ve své potravní nabídce. Rozpuštěné sloučeniny Tl pak byly přítomny i v některých rostlinách. To pak vedlo k úhynu některých hospodářských zvířat. Právě kvůli vysoké toxicitě Tl bylo používání rodenticidu v mnoha zemích již zakázáno. Jeho použití však stále přetrvává v některých rozvojových zemích (Kazantzis, 2000). Dříve než se prokázala vysoká toxicita Tl, bylo velmi rozšířeno v lékařství. Koncem 19. století byly používány soli Tl k léčení tuberkulózy a malárie (Delvalls a kol., 1999). Thalium tak mělo u pacientů snižovat noční pocení. Dále se používalo jako depilátor, způsobovalo dočasnou vlasovou ztrátu, čehož se využívalo pro léčbu plísňových onemocnění a pohlavních chorob.

2.5.1. Zdravotní příznaky otravy thaliem

Peter a Viraraghavan (2005) popisují akutní toxicitu u lidí. V první intervalech akutní toxicity při velkém množství přijatého Tl se u člověka projevují žaludeční a střevní příznaky doprovázené bolestmi, zvracením a průjmem. Dostavuje se i zvýšený krevní tlak, porucha rovnováhy („opilst“), halucinace, v poslední fázi i smrt. V průběhu několika dní nastává dočasné vypadávání vlasů a ochlupení těla. Projevily se i účinky na nervový systém, plíce, srdce, játra a ledviny. K hlavním rysům akutní otravy patří náhlé snížení tlaku, po kterém následuje zvýšení tlaku a zvýšená srdeční činnost. Je postižen centrální nervový systém, nastává malátnost. Dále se projevuje gastroenteritida (akutní zánět žaludku a střev - „střevní chřipka“), holohlavost, akné či anhidróza (suchá šupinatá kůže způsobená defektem mazových žláz).

Chronická toxicita vzniká při dlouhodobém působení cizorodé látky při nízkých koncentracích. Chronickou otravou mohli být postiženi např. horníci. Ze světa jsou známé případy, kdy jsou obyvatelé vystaveni vysokým koncentracím Tl. Xiao a kol. (2004) popisují ohrožení zdraví obyvatel Lanmuchang v Číně, kde jsou vysoké hodnoty litogenního Tl. Chronická otrava se projevuje bolestí hlavy, břicha, končetin, celého těla a celkovou pohybovou ochablostí. Dostavuje se zácpa, dýchací potíže, únava, nespavost. Může dojít i ke změně chování, vzniku demence a anorexie. Jak se Tl usazuje v kostech a tkáních, vzniká pigmentace dásní a objevují se bílé čárky na nehtech. U lidí nebyly zjištěny mutagenní účinky, ale u ptáků byla zjištěna achondroplazie (způsobující nožní zakřivení). Vlivem vysoké

toxicity ovlivňuje menstruační cyklus i libido. Thalium může vést k slepotě, mikrocefalii (způsobující předčasné zakrnění mozku), v konečné fázi nastává smrt (Peter a Viraraghavan, 2005).

2.5.2. Terapie

Do 60. let byla terapie na léčení otravy Tl neúspěšná. Dnes se Tl vylučuje přes ledviny při podání močopudného léku nebo je možnost použít i dávkovaný chlorid draselný. Po bezprostředním požití je nutno vyvolat zvracení (Anonymous, 2005). Nejdůležitější je včasná eliminace Tl, dříve než se uloží v tkáních.

Při akutní otravě Tl jsou doporučeny protijedy: cistin, ditizon, histamin, theofylin, H_2S , projímadla, výplachy žaludků, vysoké dávky vitamínu B1, analgetika a sedativa. Může se opatrně podávat i KCl. Během léčení se aplikuje:

- forzírovaná osmotická diuréza, kterou je možné provádět pouze u pacientů s neporušenou funkcí ledvin. Principem je zvýšené vylučování moči. Ztráty tekutin moči je nutno kompenzovat infuzí fyziologického roztoku s přídavkem draslíku (Patočka, nedatováno).
- hemoperfúze přes aktivní uhlí, kterou je nutno zahájit do 48 hodin po požití. Jedná se o přístrojovou mimotělní metodu očišťování krve. Krev tu protéká přes hemoperfúzní patronu, která je nejčastěji plněna částicemi aktivního uhlí. Z krevního oběhu jsou tak adsorbovány cizorodé látky.
- hemodialýza je očišťování krve v systému trubiček, ty jsou zevně omývány proudícím dialyzačním roztokem, do něhož přes stěnu trubiček procházejí odstraňované škodlivé látky, nadbytek minerálů i vody, které nemohou kvůli onemocnění ledvin být vyloučeny močí.

Velmi úspěšné léčení zaznamenala pruská modř (hexakynoželeznan železitý = $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$). Požívá se perorálně v dávce 1 g 3x denně spolu s projímadly (Anonymous, 2005). Mezi další používané látky patří jodid sodný (NaI). Mezi nevhodně používaná antidota patří podávání draslíku. Při podání draslíku sice dojde k vytěsnění Tl z tkání, ale v důsledku zvýšené hladiny Tl v krvi se zvýší hladina Tl v mozku. Zvyšuje se tak riziko nefrotoxicity.

Biologický poločas vyloučení Tl je 3-5 dní (Peter a Viraraghavan, 2005), tyto časové intervaly se mohou lišit. Biologický poločas vyloučení bez léčení trvá 9 až 15 dní. Vylučování je velmi pomalé, poměr mezi vylučováním močí a stolicí je 1:2. Přičemž ukazatelem expozice je normální hodnota v moči 0-10 $\mu g/l$ nebo 1 $\mu g/l$ kreatininu. Pro kontrolu se používají i hodnoty z vlasů, normální hodnoty jsou 5-10 ng/g (Anonymous, 2005).

2.6. Minerální zvětrávání hornin pomocí organismů

Horniny na zemském povrchu obvykle vznikají při vysoké teplotě a tlaku. Expozice minerálů na vzduchu vede k chemickým a fyzikálním reakcím, což má za následek rozpuštění minerálů a vznik nových fází, jako je například jílu. Zvětrávání hornin postupně ovlivňuje složení podzemních i povrchových vod. Skalní povrchy jsou v počátcích vystaveny anorganickému zvětrávání (vzduchu a vodě). Později jsou tyto povrchy kolonizované vrstvou mikroorganismů, kde mají velmi omezený prostor. Kovy sulfidů jsou součástí hornin (např. granity, čediče, metamorfní horniny). Mohou být prvními z minerálů, na které může působit chemické zvětrávání, což vede ke vzniku kyselých reakcí (Banfield a kol., 1999).



Množství kyseliny v přírodním prostředí do značné míry určuje aktivitu mikroorganismů. Tahle vlastnost se využívá při kovovém loužení. Kyselina sírová vygenerovaná ze sulfidu urychluje rozpouštění okolních křemičitanů a zvyšuje se tak možnost pro mikrobiální kolonizaci. Minerální povrchy jsou kolonizovány mikroby, složitými směsí polymerů o vysoké molekulové hmotnosti, jíly a oxyhydroxidy. Buňky jsou vázány k povrchu minerálů a dochází k rekrystalizaci.

Mikroorganismy přispívají k rozpouštění nerozpustných fosfátů uvolňováním organických kyselin. Tyto reakce mají významný vliv na půdní úrodnost. Znalost elementárního složení minerálních fází je rozhodující pro porozumění prvku v přijímání mikroorganismy, houbami a rostlinami (Cabala a Teper, 2006). Mikroorganismy mohou urychlit rozpad minerálů. Široká škála mikroorganismů kolonizuje minerální povrchy. Nejvíce známé jsou lišejníky. Banfield a kol. (1999) se zmiňují, jak plísňe *hyphae* přispívají k fyzikálnímu zvětrávání živce a upravují vnitřní prostor pro kolonizaci mikroorganismů. Fotosyntetické mikroorganismy leží těsně pod navětralým povrchem horniny. Většinou se jedná o zelené řasy, sinice a jiné fotosyntetické mikroby.

Svrchní kolonizované patro je důležitým zdrojem cukrů, organických kyselin a aminokyselin. Tyto ekologické produkty (včetně uhlíků a polymerů) převádí z fotosyntetického společenství do houbového a mikrobiálního. Pod povrchem horniny (minerálních fází) se mohou tvořit zvýšené hladiny kyseliny uhličité z plísňového a bakteriálního rozkladu organické hmoty.

Studie minerálního rozpouštění s kulturami bakterií a hub vykazují dramatický rozpad minerálů, jako je živce, biotit, křemen, apatit a další minerály. V pokusech s bakteriemi, slidy a živce, existuje přímá souvislost mezi tvorbou mikrobiálního organického ligandu a

zvýšenému uvolňování Si, Al a Fe. Banfield a kol. (1999) uvádějí, že mikroby mohou produkovat nízké hodnoty pH na povrchu minerálů. Například hodnoty pH 3-4 byly nalezeny v blízkosti bakteriálních buněk, kdy převážná část hodnoty roztoku pH byla 7. Zpravidla platí, že prvky, jako Fe a Al jsou relativně nerozpustné v neutrálním pH prostředí.

Jak se zvyšuje kyselost, tak železo a hliník zvyšují svojí mobilitu. To pravděpodobně vede ke vzniku různých sekundárních minerálů.

2.7. Příjem thalia rostlinou

Rostliny přijímají Tl nejčastěji přes svůj kořenový systém. Absorpce Tl rostlinou může být způsobena v důsledku vztahu mezi thaliem a draslíkem, kvůli jejich velmi podobným iontovým poloměrům (Madejón a kol., 2007).

Hladiny kovů jsou v rostlinách ovlivněny řadou faktorů. Patří mezi ně forma kovu, pufruční schopnost půdy, kationtová výměnná kapacita (CEC), pH v rhizosféře, množství organické hmoty v půdním profilu (TOC), přítomnost mikroorganismů a hub, ale i genotyp rostliny. Významnou roli může hrát čeleď rostliny i jejich rozsáhlý jemný kořenový systém (Kurz a kol., 2002). Jinými autory je uváděna korelace mezi vychytáváním Tl a sirtým metabolismem. Thalium není důležitým prvkem pro výživu rostlin, zřejmě nehraje podstatnou roli v metabolismu rostlin. Mnoha autory bývá popisováno, kdy v půdách chudých na K^+ je přijímáno Tl^+ . Mohou tak být zaměněny ionty K^+ za ionty Tl^+ . Není však vyloučena redukce fotosyntézy z důvodu nižšího obsahu K v pletivech rostliny. Ionty Tl tak mohou inhibovat některé biochemické pochody.

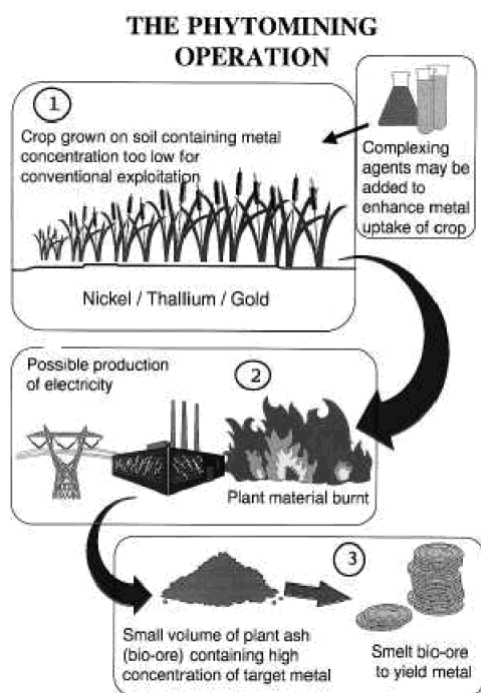
Koncentrace K v rostlinách se pohybuje mezi 2-6 %. Nejvyšších hodnot dosahuje ve fázi kvetení. Na draslík mají největší nárok okopaniny, jeteloviny, luskoviny, olejniny, přadné rostliny a relativně nejmenší obiloviny. Vyšší příjem Tl v jetelovinách (konkrétně *Trifolium pretense* L. 0,02 mg/kg) prokázali Vaněk a kol. (2008). Naopak že obilniny mají nižší tendence kumulovat Tl, potvrzují například i Zhou a kol., (2008). Průměrné obsahy Tl v obilovinách byly 0,014 mg/kg. Nejvyšší koncentrace Tl byly v rostlinách *Hirschfeldia incana* a *Diploaxis catholica*, čeledi *brassicaceae*. V květech se našly nejvyšší koncentrace až 5 mg/kg, snížené obsahy pak v plodech 3,77 mg/kg (Madejón a kol., 2007).

Je prokázáno, že zelenina je schopná koncentrovat ve svých pletivech větší množství Tl než některé obiloviny. Některé druhy kořenové zeleniny (např. celer a mrkev) nezaznamenávají významnou akumulaci Tl. Zejména někteří zástupci z čeledi *brassicaceae* prokazují vysokou akumulaci Tl ve svých pletivech při relativně nízkých hodnotách

postižených půd. Mezi hyperakumulátory Tl jsou považovány rostliny z čeledi *brassicaceae* (následující BCF jsou získané z jedlých částí rostlin pomocí extrakčního činidla NH_4NO_3) např. krmná kapusta *Brassica oleraceae* L. (BCF = 9,7), bílé hlávkové zelí *Brassica oleracea* convar. *capitata* var. *alba* (BCF = 3,1), kedlubna *Brassica oleraceae* convar. *Gongylodes* (BCF = 1,3) (Kurz a kol., 2002). Extrémně vysoké koncentrace Tl byly objeveny v krmné kapustě v Číně až 495 mg/kg (Xiao a kol., 2004). V Německu se uskutečnil pokus v zemědělské oblasti Leimen s pěstováním kapusty po dobu 40- 50 dní. Zjistilo se, že již po třech týdnech se kumulace Tl v pletivech rostlin začala snižovat (Kurz a kol., 2002). Opět se potvrzuje podobnost Tl a K, kdy se množství K začíná v rostlině snižovat v období dozrání v důsledku vylučování do živného prostředí. Tomuto tvrzení však odporuje výzkum v Číně, kdy kumulace Tl v zelí byla až desetinásobná ve vzrostlých částech oproti mladším jedinců zelí (Xiao a kol., 2004).

Největší koncentrace Tl bývají v listech a květech (Zhou a kol., 2008; Scheckel a kol., 2007). Pavlíčková a kol. (2006) potvrdili, že nejvyšší koncentrace Tl se objevily v zelených částech rostliny, konkrétně v listech krmné kapusty s maximálními hodnotami až 200 mg/kg. Pro určení bio-koncentrace Tl v rostlinách použili k umělé kontaminaci půd síran thalný. Ve výzkumu sledovali i koncentrace Tl v řepce olejné. Zjistili, že řepka je schopná pojmout až poloviční množství Tl z celkového obsahu nekontaminované zeminy. Ale v mnoha případech může koncentrace v rostlinách výrazně překročit koncentraci v půdě. Dále uvádějí, že více Tl je k dispozici rostlinám, které rostou v kyselých půdách s nízkým obsahem organické hmoty než v neutrálních půdách s vyšším obsahem organické hmoty.

Jak již bylo zmíněno, Tl je extrémně toxický kov, kvůli jeho podobnosti s K, je v kontaminovaných půdách snadno přijímán rostlinami. Hyperakumulace kovů v pletivech rostlin může poskytovat environmentální a ekonomické výhody, pokud jsou vhodně využity. Tuto možnost situace vystihuje níže uvedený obrázek (The phytomining operation).



Obr. č. 2 Odstraňování těžkých kovů metodou fytořemediace

Dekontaminace půd by mohla hrát i určitý hospodářský přínos. Při odstraňování Tl z postižených oblastí, může být výhodou i jeho vysoká tržní hodnota. Thallium je ekonomicky cenný kov jako zlato. (Scheckel a kol., 2007). Hyperakumulační rostliny mohou být průmyslově využívány pro dekontaminaci půd. Prokazatelně vysoká Tl adsorpce rostlinou byla zjištěna u *Iberis intermedia*, která v kombinaci s rozsáhlou biomasou, může být navržena jako sanační rostlina do kontaminovaných půd. Při laboratorních pokusech byl substrát laboratorně kontaminován TlCl. BCF_{total} vykazoval hodnoty až 0,75 (Scheckel a kol., 2007). Obsahy Tl se v jednotlivých částech rostlin mohou výrazně lišit, to může snižovat hodnotu BCF v rámci hodnocení celé rostliny.

Podle mého názoru je obtížné srovnávat koncentrace Tl v rostlinách, které jsou pěstovány v oblastech nekontaminovaného (litogenního) Tl, které může být pevně vázáno v půdě, a laboratorně kontaminovaných půd. Laboratorně kontaminované půdy obsahují zpravidla více mobilního Tl. Druhy rostlin s vysokou akumulací Tl na postižených místech by pak měly být vyloučeny z výživy lidí a zvířat.

2.8. Příjem thalia plodnicemi hub

Houby tvoří rozmanitou skupinu organismů a mikroorganismů, která je hodnocena jako samostatná říše, protože nepatří mezi rostliny ani mezi živočichy. Na rozdíl od rostlin,

kteří mají schopnost fotosyntézy, houby získávají svoji výživu z rozkládající se organické hmoty nebo z živých rostlin a živočichů. Mnohé z nich hrají klíčovou úlohu v koloběhu látek a energie v přírodě, jako dekompozitoři vracejí živiny do půdy. Houby nemohou získávat energii fotosyntézou, proto musejí využívat jiný organismus jako hostitele či rozkládat mrtvou organickou hmotu. Někdy mohou být hostitelské vztahy vzájemně prospěšné, jako například u tzv. mykorrhizních hub, které proniknutím do kořenů živých stromů a získávají přístup k uhlohydrátům. Tyto houby naopak opatřují pro dřeviny minerální látky. V půdě, ve dřevě nebo v jiném organickém substrátu se nachází vlastní tělo houby, skládající se z vláken zvaných hyfy, které tvoří rozvětvenou pavučinu souborně zvanou podhoubí (mycelium). Podhoubí roste v substrátu a vstřebává živiny (Laessøe a Conte, 1996).

Role houbového symbionta je významná především při příjmu minerálních živin s nízkou mobilitou v půdním prostředí. Jejich příjem kořeny je limitován pomalou difúzí iontů půdou, hyfy hub však tuto limitaci překonávají, protože rostou rychleji, vniknou do menších pórů v půdě a náklady na jejich tvorbu jsou nižší než náklady na tvorbu kořenů. Proto jsou efektivnějšími orgány příjmu živin (Janoušková, 2003).

2.8.1. Houby jako bio-indikátory znečištění

Bioindikátory v původním smyslu slova zahrnují specifické organismy detekující znečištění a zátěž prostředí (Vačkář, 2005). V mém případě lze vnímat plodnice hub jako informační nástroje shrnující informace o geochemickém cyklu Tl v přírodě. Zároveň mohou vypovídat o zdravotním riziku v potenciálně nebezpečných lokalitách.

Pro země s tradičně vysokou spotřebou volně rostoucích hub představuje určité zdravotní riziko v příjmu kovů a metaloidů (Svoboda a Chrástný, 2008). V zemích, kde se volně rostoucí houby konzumují jen málo, byl výzkum stopových prvků v houbách motivován jen omezeně výživovými a zdravotními hledisky, převládal přírodovědný přístup. Vysoký obsah řady kovů vybízel k ověření, zda nemohou plodnice sloužit jako bioindikátory míry znečištění prostředí.

Plodnice některých druhů volně rostoucích hub obsahují vysoká množství zdravotně rizikových kovů (Cd, Hg a Pb). Vysoké obsahy kovů jsou zjišťovány v plodnicích ze silně znečištěných lokalit. Velmi nepříznivá je situace v okolí hutí barevných kovů ale také uvnitř velkých měst a v dalších územích se silným spadem kontaminovaného prachu, či v místech, kde byly aplikovány kaly z čistíren odpadních vod (Kalač, 2008). Tyto znečištěné lokality mohou být předmětem zájmu nejrůznějších výzkumných pracovišť.

Současná česká legislativa od vstupu ČR do EU v roce 2004 nejvyšší přípustné obsahy kovů a metaloidů v jedlých houbách neuvádí (vyhláška Ministerstva zdravotnictví č.305/2004 Sb.) Předchozí vyhláška Ministerstva zdravotnictví č.53/2002 Sb.však byla pravděpodobně jedinou na světě, která stanovila limity těžkých kovů odděleně pro volně rostoucí a pěstované huby (Kalač, 2008). U volně rostoucích hub mohly být koncentrace kovů ve vyšších úrovních. Naopak pro pěstované houby byly tvrdší hygienické normy. Obsahy Tl však předchozí vyhláška neobsahovala.

V současné době jsou známy některé druhy hub s vyššími koncentraci „rizikových kovů“ (např. Cd, Hg, Pb, Tl). Ke druhům hub s vyšším obsahem uvedených kovů patří zejména pýchavky, bedly, pečárky, čirůvky a holubinky. S největší pravděpodobností jde o druhovou vlastnost. Avšak tyto druhy hub se nezačaly využívat pro sledování stavu znečištění. Objevují se nejednotné názory, které zpochybňují vysoké akumulární schopnosti těchto vyšších hub. Důvodem mohou být méně objasněné fyziologické pochody vyšších hub. Z tohoto důvodu se spíše používají rostlinné druhy. Kalač (2008) se dokonce zmiňuje o využití některých druhů mechů, které se zdají být výhodnější.

2.8.2. Faktory ovlivňující obsah stopových prvků v plodnicích hub

Obsah řady kovů v plodnicích je prvé řadě záležitostí druhu a do jisté míry i rodu. Dalším významným faktorem je složení substrátu, z něhož houby získávají živiny. Mycelium většiny hub je rozšířeno ve svrchní organické vrstvě rozkládajícího se opadu jehličí a listů, do vlastní minerální půdy proniká jen omezeně (Kalač, 2008). Stáří nebo velikost plodnic se považuje za méně významné. Některé výsledky výzkumných pracovišť uvádějí vyšší obsahy kovů v mladých plodnicích. To je vysvětlené dopravou kovu z mycelia na počátku tvorby plodnic, během následujícího nárůstu hmoty plodnice kovové koncentrace postupně klesají (Svoboda a Chrastný, 2007). Tato teorie se shoduje s nálezem plodnice lištičky pomerančové (níže uvedená tabulka č. 5), u které se objevily nejvyšší koncentrace Tl při celkové hmotnosti plodnice 360 g DW.

Rozhodující podíl kovů přijímá plodnice myceliem. Podíl pocházející ze spadu z ovzduší je pokládán za málo významný, což je dáno především krátkou životností plodnice, obvykle 10-14 dnů. Obsah kovů v plodnicích volně rostoucích hub je významně ovlivněn stářím mycelia a délkou prodlevy mezi fruktifikacemi. Pokud houby delší dobu nerostou, je třeba očekávat vysoké obsahy kovů v prvé vlně výskytu plodnic. Většina stopových prvků není v plodnicích rozložena rovnoměrně. Nejvyšší jsou obsahy ve výtrusorodé vrstvě, méně

ve zbytku klobouku a nejméně v třeni (Kalač, 2008). Toto tvrzení se nemusí týkat méně pohyblivých kovů (například Pb a Tl), výsledky (níže uvedená tabulka č. 4) ukázaly i vyšší obsahy těchto kovů v třeni.

2.8.3. Úprava hub vedoucí ke snížení obsahu kovů

Poznatků o vlivu různých způsobů konzervace a kuchyňských úprav hub na úbytku kovů, především zdravotně rizikových, je překvapivě málo. Například omytím a oloupáním klobouku pěstované pečárky dvouvýtrusné se snížil obsah Cd, Pb, Cu a Zn o 30-40 % (Kalač, 2008). Další z úprav hub je konzervace v oleji či ve slané vodě. V současnosti však není tak častá. Některé druhy hub vyžadují před konzervací blanžírování, což je krátkodobé povaření hub ve slané vodě alespoň 1 minutu. Tím se odstraní případné toxické látky obsažené v syrových plodnicích. Blanžírování před konzervací vyžaduje zejména bedla vysoká, hnojník obecný a ryzec pravý (Laessøe a Conte, 1996). Tuto metodu doporučuje i Kalač (2008). Touto úpravou se potlačí i aktivitu enzymů. Dále Kalač (2008) uvedl, že krátkodobé vaření snížilo obsah kovů ve větší míře než namáčení. Nejvíce kovů se vyluhovalo z konzervací nejvíce narušených pletiv – z hub zmrazených a voně sušených. Nejlépe se uvolňovalo Cd, jehož obsah poklesl při vaření čerstvého suchohříbu asi o 40 %, ale ze zmrazených plátků až o 60 %. Úbytky Pb byly nižší a Hg ještě nižší. To zřejmě souvisí s chemickými formacemi, v jakých jsou jednotlivé kovy v suchohříbu hnědém vázány. Z hlediska obsahu kovů bychom se měli vyvarovat konzumací výluhů a vývarů při zpracování hub.

2.9. Dekontaminační technologie

Kovy včetně Tl mohou způsobit značné škody na životním prostředí a lidském zdraví v důsledku jejich mobility a rozpustnosti. O výběru nejvhodnějších půd a sedimentů pro následující sanační metody rozhodují vlastnosti stanoviště, koncentrace kovu, typ látky, která má být odstraněna, a na konec způsob použití kontaminované zeminy (Mulligan a kol., 2001). Účinnost odstranění kovů závisí především na vlastnostech půdy a kovu. Intenzivní průmyslová činnost má za následek hromadění těžkých kovů a toxických prvků v půdním prostředí způsobující vážné sociálně-ekonomické problémy. Látky přítomné v půdě, které nejsou biologicky rozložitelné, tak zůstávají v ekosystému (Moutsatsou a kol., 2006).

2.9.1. Chemická metoda

Americká agentura pro ochranu životního prostředí definovala odpadní vody, které obsahují méně než 1 % rozptýlené částice Tl a méně než 1 % celkového organického uhlíku. Thalium může být účinně odstraněno z odpadních vod do množství 2 ppb síranu Tl (Peter a Viraraghavan, 2005). Síran Tl vyžaduje řízené řešení s kombinací pH. Kikuchi a kol. (1990) předvedli, že Tl může být účinně odstraněno z odpadních vod pomocí „železné práškové metody“, která využívá železný kovový prach a peroxid vodíku v rozmezí pH 3-4.

Odpadní vody obsahující soli Tl^{3+} se nejprve smíchají s vápencem nebo hydroxidem sodným, dokud se pH nedostane k hodnotě 8-10. V těchto hodnotách se sráží hydroxid thalický. Lepšími adsorbéry těžkého kovu než oxidy železa jsou oxidy manganu.

V případě adsorpce Tl^+ se používá elektrolytický oxid manganičitý, aby se hodnota pH pohybovala v rozmezí 2-5. Tato metoda se ukázala být velmi úspěšná v případě odstranění iontů Tl ze sedimentů Zn odpadních vod. Pro dokonalejší odstranění se v další fázi přidává pevný chlorid sodný. Ten může snížit obsah kovu v odpadních vodách k 2 ppb Tl (Peter a Viraraghavan, 2005). Alternativou pro odstranění Tl se může použít berlínská modř, adsorpce na aktivní uhlí nebo užití zeolitu (prvohorní kámen s adsorpčními účinky).

2.9.2. Fytoremediace

Je specifickým bioremediačním postupem, kdy se využívají rostliny pro odstranění polutantů. Bioremediace je v porovnání s jinými remediačními technologiemi často levnější a méně riskantní s ohledem na znečištění jiných složek prostředí, neboť se jedná o víceméně přirozené procesy (Šimek, 2004). Znečištěné rostliny musí být upraveny vhodným způsobem. Mezi zpracování těchto rostlin se zahrnuje sušení, pálení, zplyňování, pyrolýza, kyselá extrakce. Pracovat s rostlinami je lehčí než složitě čistit půdu (Mulligan a kol., 2001). Nevýhodou této metody je dlouhý časový rozestup (desítky až stovky let) ve srovnání s jinými metodami. Ze znečištěných půd lze odstranit pouze antropogenní Tl, neboť litogenní odstranit nelze. Přesto se zdá být tato metoda jako nejčastěji používaná v krajině s vyššími obsahy Tl. Tato metoda je však omezená do určité hloubky znečištění, tzn. do hloubky kořenů fytoremediačních rostlin.

2.9.3. Biochemická metoda

Tato metoda je založená na biologickém vylučování a oxidačně-redukčních reakcích. Při odstraňování Tl z vodných roztoků bývá používána např. biomasa plísně *Aspergillus niger*. Představuje průmyslový odpad z výroby kyseliny citrónové klasickým fermentačním způsobem (Švecová a Andrlé, nedatováno). Možnosti využití této plísně byly posuzovány v zemědělství a v potravinářském průmyslu. Našlo se uplatnění i v oblasti environmentální chemie pro zachycení některých kovů. U plísně *Aspergillus niger* byly zkoumány účinky pH a času na adsorpční proces. Bylo zjištěno, že optimální pH hodnoty se pohybují v mezi 4-5. Rovnovážný čas pro adsorpci Tl je 6 hodin (Peter a Viraraghavan, 2005).

2.9.4. Elektrokinetická metoda

Tento způsob dekontaminace půd zamořených toxickými kovy či metaloidy se uskutečňuje pomocí účinků stejnosměrného proudu, který se zavádí přímo do kontaminované půdy. V ošetřovaném území se umístí soubory elektrod přímo do půdy. Průchodem stejnosměrného elektrického proudu dochází v půdě k několika elektrofyzikálním jevům. Jde zejména o elektroforesu (pohyb nabitých částic), elektroosmosu (pohyb tekutiny), elektrolýzu a difusi (Jizba, 1995). Základem těchto pochodů je pohyblivost iontů. Ionty a malé nabitě částičky, kromě vody, jsou transportované mezi elektrodami. Aniony se pohybují ke kladné elektrodě a kationy k záporné (Mulligan a kol., 2001). První řešení představuje zabudování katod do sanovaného pozemku (o rozměrech 100-500 m²). Katody se zakopou do země horizontálně a kolmo mezi ně se zabudují anody. Proces probíhá 8-30 týdnů v závislosti na úrovni kontaminace. Zóna kolem elektrod se analyzuje na koncentraci kationtů kovů, které migrovaly z celého pozemku ke katodě. Tento prostor se následně odtěží. Při dalším postupu jsou elektrody umístěny v keramických trubkách, kde koluje speciální roztok. Tvoří se pak sraženina hydroxidů těžkých toxických kovů. Metoda je technologicky náročná, ale její náklady jsou nižší než vytěžení a promývání. Účinnost těchto elektrokinetických dekontaminačních metod se pohybuje u různých kationtů kovů od 65% do 99% (Jizba, 1995).

2.9.5. Pyrometalurgická separace

Pyrometalurgické procesy využívají vysoké teploty pece a těkavosti kovů v kontaminované půdě. Teploty v rozmezí 200-700°C jsou užívány k odpaření kontaminantů. Po vyprchání jsou kovy regenerovány či imobilizovány. Tento typ čištění se obvykle provádí

mimo místa kontaminace pro nedostatek mobilních jednotek. Tato separace je použitelná pro většinu vysoce kontaminovaných zemin (5-20%), kde je očekáván zisk z vygenerovaného kovu (Mulligan a kol., 2001). Tato metoda se používá především pro separaci Hg, pro Tl je méně častá kvůli nízkým koncentracím tohoto kovu v půdách.

3. METODIKA

3.1. Popis lokality u obce Kluky

Sledovaná oblast, kde byly odebrány vzorky divoce rostoucích druhů hub, se nachází poblíž malé obce Kluky, přibližně 15 km od města Písek v jihočeském kraji. Nadmořská výška dané lokality v místě odběru vzorků je cca 500 m.n.m. Geologickým podkladem jsou prvohorní žuly, které mohou mít vliv na výskyt zvýšeného množství Tl v půdách. Jedná se o oblast bez antropogenní kontaminace.

Místní lokalita patří k přírodnímu parku Písecké hory. Zeměpisně patří do Středočeské pahorkatiny. Z mineralogického hlediska jsou Písecké hory unikátní. V roce 1923 zde byl popsán dosud neznámý radioaktivní nerost, nazvaný podle naleziště Písekit. Zatím je to jediné naleziště na světě.

Pahorkatina vznikla koncem starších prvohor. Nejstarší geologický podklad Píseckých hor jsou žulorudy. Na jejich styku s tmavými syenity vznikly čočky krystalického vápence a vločky hrubozrnných žul s výskytem zlatonosných křemenných žil a živců. Zde byl základ pro vznik těžby, ale i rýžování zlata. Ložiska zlata byla vyčerpána v 15. století. Zatopené lomy se staly proslulými nalezišti křišťálu, záhnědy, monazitu, bertranditu, akvamarinu. V lesích se najde i růženín a turmalín (Kopřiva, 2000).

3.2. Odběr vzorků

Samotný odběr vzorků proběhl v říjnu roku 2008 v lese ve dvou lokalitách, které jsou od sebe vzdálené přibližně 1,5 km. Houby byly sebrány v přirozeném smíšeném lese kyselých bučin s převahou smrku ztepilého (*Picea abies*), buku lesního (*Fagus sylvatica*), místy se objevuje i dub letní (*Quercus robur*). Podrostem byly kapradiny a keře. Na zemi byla lesní opadanka.

Odběr vzorků byl původně zaměřen na sběr jedlých hub. Místní situace však neumožnila sběr klasických zástupců hub, z důvodu nepříznivých meteorologických podmínek v předchozím období. Výzkum byl tedy rozšířen i o méně známé druhy hub, z nichž jsou některé i nejedlé.

Z první sledované lokality Klucké Mlaky (vyznačené na mapě č. 3) byly první vzorky hub odebrány již na rozhraní lesa a louky. Nadále se pokračovalo do hlubší části lesa. Druhá

sledovaná oblast se nachází U Hromové jedle (vyznačená na mapě č. 3). První vzorky byly nasbírány podél okraje lesa. Zbylé tři vzorky byly odebrány v okolí vrcholku Žejdlíček.

3.3. Úprava vzorků

Jednotlivé nalezené houby byly očištěny nožem z nerezavé oceli, zbaveny lesního substrátu a poté vloženy do papírového sáčku. Samotná plodnice byla rozdělena na klobouk a třeň. Jednotlivé části byly rozkrájeny na plátky a usušeny v elektrické peci na 50°C. Jednalo se zcela o běžný postup při sušení hub.

Všechny vzorky nasbíraných hub byly roztrženy na třeň a klobouk. Následně byly rozemlety pomocí standardního elektrického mlýnu po dobu 30 sekund. Získaná rozemletá hmota byla dočasně uskladněna v plastových prachovnicích. Připravené vzorky hub byly naváženy na analytických vahách na hodnotu odpovídající 0,5 g. U některých vzorků hub byly hodnoty nižší kvůli nedostatku vzorkovacího materiálu.

V teflonových nádobkách byly smíchány navážené vzorky s koncentrovanou kyselinou dusičnou (HNO_3) 65 % (SUPRAPURE Merck, Darmstadt, Německo). Následně byly vzorky podrobeny mikrovlnnému rozkladu za zvýšené teploty a tlaku (Mars 5, CEM, USA). Rozklad byl proveden pomocí metody Plant – OMNI / XP 1500. V první fázi probíhal mikrovlnný rozklad po dobu rozkladu 10 minut, za teploty 200°C a tlaku 350 PSI. Druhá fáze byla zaměřená na ochlazování mineralizátu. Vyjmuté vzorky se nadále nechaly odstát při pokojové teplotě do druhého dne. Následující den byly jednotlivé vzorky přefiltrovány do 50 ml baněk, které byly doplněny demineralizovanou vodou. Obsah z těchto baněk byl převeden do předem popsaných kelímků.

Pro stanovení celkové koncentrace jednotlivých kovů byly vzorky analyzovány pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Thalium v sledovaných půdách

Předchozí studie (Vaněk a kol., 2008) zkoumala chemickou analýzu Tl ve dvou různých typech půdních profilů (lesní a zemědělská půda). Cílem studie bylo objasnit chování litogenního Tl v půdách mezi lesní půdou a pastvinou. Na obou těchto stanovištích se zjišťovaly frakcionační formy Tl (výměnná; redukovatelná; oxidovatelná a residuální). Tyto jednotlivé podíly vystihuje graf č. 1. Jak z grafu vyplývá, Tl je vázané především v residuální frakci (až do 95 % obsahu Tl). Z takto vysoké hodnoty je zřejmé, že se jedná o nízkou pohyblivost tohoto prvku. Vysoká část residuálního podílu Tl signalizuje litogenní původ. Byla zjištěna i zlomková část mobilizovatelného Tl v organických horizontech O a H lesní půdy (cca 5%). Tuto skutečnost mohou ovlivňovat interakce mezi horninou a organickými substancemi v lesním substrátu (fulvokyseliny a huminových kyselin). Při studiu Mn a Fe oxidů byly zjištěny výsledky pomocí voltametrie mikročástic (VMP). Při této metodě se zjistilo, že Fe(III) oxidy (pyrrosiderit a ferrihydrit) mají nízkou efektivitu srážení. Naproti tomu amorfní oxidy Mn (III, IV) byly považovány za hlavní adsorbent Tl.

Zvětrávající proces běžných křemičitanů mohou ovlivňovat i druhotné kyselé složky (např. imise kyselých dešťů, fulvokyseliny, kyseliny uhličitě) kvůli klesající hodnotě pH. Při zvětrávajících procesech křemičitanů jsou mobilní formy Tl vázány na půdní organickou hmotu (SOM). Schopnost půdní organické hmoty tvořit s Tl stabilní komplexy je však v těchto půdách nízká.

Zajímavostí byl vyšší podíl Tl v nadložním organickém horizontu F a H lesní půdy (Tab. č. 6). Pravděpodobně hlavním zdrojem znečištění ve svrchní organické hmotě je částečně rozložený a čerstvý lesní opad jehličí smrku ztepilého obsahující $0,12 \text{ mg Tl kg}^{-1}$. To znamená, že smrk ztepilý může do jisté míry v průběhu let měnit geochemický cyklus Tl ve smyslu toku z nižších vrstev do svrchního horizontu. Ve srovnání s lokalitou přilehlé pastviny byly koncentrace v biomase (traviny) mnohem nižší. Naměřené hodnoty Tl byly následující: jetel luční (*Trifolium pretense*) $0,02 \text{ mg/kg}$, bojínka luční (*Pleum pretense*) $0,01 \text{ mg/kg}$.

Výsledky půdní mineralogie z rentgenové difrakční analýzy (XRD) ukázaly, že sledovaná lokalita je ovlivněná živci (ortoklas), křemeny s menším množstvím amfibolu, muskovit a illit. Jović (1999) tvrdí, že ortoklas, muskovit a illit je definovaný jako Tl-kumulující fáze křemičitanu. Tyto minerály byly nalezeny i v organických horizontech lesní

půdy. Tento nále z společně s chemickou frakcionací může být považován za důkaz o vysokém vstupu litogenního Tl z půdní podlahy do lesa (Vaněk a kol., 2008).

4.2. Thalium v analyzovaných plodnicích hub

V zájmové lokalitě bylo nasbíráno 11 druhů hub, které byly analyzované v 25. vzorcích. Jednotlivé koncentrace Tl a dalších stopových prvků jsou uvedeny v tabulce č. 4., kde jsou uvedené hodnoty v jednotkách mg/kg.

Téměř všechny vzorky obsahovaly Tl pod mezí detekce, u zbylých sedmi vzorků bylo Tl stanoveno. Jednalo se o bedlu vysokou *Macrolepiota procera*, holubinku chromovou *Russula claroflava* Grove, lištičku pomerančovou *Hygrophoropsis aurantiaca* a pýchavku obecnou *Lycoperdon perlatum*.

Objevily se i vysoké abnormality Tl zejména v obsahu lištičky pomerančové. Rozdíl tohoto prvku v třeni lištičky pomerančové je v porovnání s druhým nejvyšším obsahem bedly vysoké až dvanáctinásobný (Tab. č. 5: Obsah Tl v plodnicích hub). Lištička pomerančová, získaná z druhé lokality U Hromové jedle, byla nalezená na vrcholku Žejdlíček. Mohu se domnívat, že vysoké koncentrace jsou způsobeny mělkou mocností substrátu k žulovému horninovému podkladu. Podle odborné literatury (Laessøe a Conte, 1996) může být důvodem vysoké koncentrace fakt, že tento druh nevytváří mykorhizu. Jeho stanovištním podkladem jsou piliny a opad z jehličí, které může obohacovat ve svrchní organické hmotě zmiňované Tl.

Na svažitém terénu vrcholku Žejdlíček byla nalezena i pýchavka obecná^a (Tab. č. 5), u které byla prokázána přítomnost Tl. Ve vzdálenějších úsecích od tohoto vrcholku byla zjištěna přítomnost kovu ve vzorku holubinky chromové už jen v nižší koncentraci (Tab. č. 5). Při tomto zjištění se lze domnívat, že Tl v zájmové lokalitě není homogenně distribuováno v půdním horizontu. Vysoké odchylky ve vzorcích s největší pravděpodobností poukazují na žilní horninový výstup.

4.3. Bio-koncentrační faktor určený z plodnic hub

Pro zjištění míry potenciální kumulace stopových prvků v plodnicích hub byl použitý výpočet bio-koncentračního faktoru (BCF), což je poměr obsahu stopového prvku v sušině plodnice houby k obsahu v sušině substrátu (Kalač 2008). Dostupnost prvku pro houby závisí na řadě faktorů. Neváže se jen na celkové koncentrace prvku v půdě, závisí zde i na poměru mezi celkovou a extrahovatelnou (EDTA) částí (Komárek a kol., 2007). Při vyhodnocení bio-koncentračního faktoru byly použity hodnoty EDTA i celkové koncentrace Tl z půd.

Z tabulky č. 2 vyplývá, že vyšší hodnoty Tl v třeních hub jsou v porovnání s hodnotami v klobouku mnohem vyšší. Z této situace je zřejmé, že Tl je poměrně málo pohyblivé.

Sledované mycelium nedokáže plně využít celkové koncentrace Tl, naopak extrahovatelná část je velmi snadno přijímaná podhoubím. O fyziologických procesech hub nejsou zjištěny podrobné informace. Na rozdíl od rostlin, které mají schopnost fotosyntézy, houby získávají svoji výživu především z rozkládající se organické hmoty (Laessøe a Conte, 1996).

Některé houby mohou snáze přijímat některé stopové prvky než rostliny. Během růstu hub dochází vlivem chemismu podhoubí k produkci organických látek, které se mohou významně podílet na zvýšení mobility stopových prvků v půdě.

Jedním z mnoha problémů u zkoumaných experimentů spočívá v případě výpočtu BCF. Někteří výzkumníci používají k vyjádření BCF buď celkově zjištěný obsah kovu Tl (BCF_{total}), anebo jeho extrahovatelnou část (např. BCF_{EDTA}). Mohou však vznikat i další nejasnosti ve výzkumu v případě užití extrakčních činidel. Nejpoužívanějším extrakčním činidlem je EDTA (ethylen-di-ammin-tetra-octová kyselina). Dalším používaným extrakčním činidlem výměnné frakce je NH_4NO_3 (dusičnan amonný). Ten je však méně účinný, v našem případě vyextrahuje nižší podíl Tl než EDTA. V rámci objasnění bio-koncentračních pochodů u zkoumaných plodnic hub nebo i rostlin, by bylo vhodné standardizovat tyto zmíněné metody, aby se zamezilo případným nejasnostem mezi prováděnými experimenty.

5. ZÁVĚR

Cílem práce bylo sestavit literární přehled na téma mobilita a biodostupnost thalia litogenního a antropogenního původu. Práce byla doplněna o experimentální část spočívající v stanovení množství Tl v plodnicích hub. Tato práce navazuje a rozšiřuje předchozí studii (Vaněk a kol., 2008). Předchozí výzkum byl zaměřen na geochemické pozice Tl ve dvou různých půdních profilech (lesní a zemědělská půda). Zjistilo se, že přítomné Tl je až z 95 % vázané ve zbytkové frakci, tzn. málo pohyblivé. Rostoucí koncentrace Tl v půdním profilu dokazuje jeho litogenní původ. Zbylá část mobilizovatelného Tl cca 5 % připadá na svrchní část lesní půdy, kde je Tl vázáno do ostatních frakcionačních forem (výměnná, redukovatelná, oxidovatelná).

Nehomogenně rozdělené koncentrace Tl zjištěné ve vzorcích hub mohou vést k dvěma resp. třem možným závěrům. Bio-dostupnost Tl pro houby je nízká (i) nebo je samotný obsah Tl na zkoumané lokalitě nehomogenní (žilní výstupy) (ii) eventuálně jde o kombinaci obojího (iii). Skokový nárůst bio-koncentračního faktoru v některých vzorcích hub potvrzuje výše uvedenou hypotézu.

V České republice je hojně rozšířeno sbírání hub. Vzhledem k situaci, kdy nejsou určeny konkrétní hygienické limity Tl pro volně rostoucí jedlé houby, je obtížné formulovat toxikologická rizika. Předchozí vyhláška Ministerstva zdravotnictví č.53/2002 Sb. pozbyla platnost vstupem České republiky do EU. Byla zřejmě jedinou vyhláškou na světě, která upravovala množství kovů a metaloidů v pěstovaných a volně rostoucích houbách (Kalač 2008). Existují však některé mezinárodní ekologicky bezpečné limity pro Tl (Tab. č. 3). Bezpečné hodnoty Tl v zemědělských půdách se pohybují do 1 mg/kg a v rostlinných zemědělských plodinách se pohybují v rozmezí 0,03 – 0,3 mg/kg. Je možné tedy předpokládat, že doporučený limit platí i pro houby. Vzhledem k situaci, kdy některé druhy hub překročily hranici pro bezpečnou konzumaci zemědělských plodin, není vhodné doporučit sběr hub v této zkoumané oblasti.

Vyšší houby nejsou prokazatelně nejlepšími bio-indikátory míry znečištění prostředí. V současné době se považují za hyperakumulátory Tl rostliny čeledi *brassicaceae*, zejména *Iberis intermedia*. V případě pýchavky obecné^a byl zjištěn biokoncentrační faktor (BCF_{total} spočtený z celkové koncentrace Tl v horizontech F, H, A) o jeden řád nižší v porovnání s údaji z literatury (Scheckel a kol., 2007) pro *I. intermedia*, ovšem lištička pomerančová vykazovala už jen o polovinu nižší BCF_{total} než *I. intermedia*.

Ačkoli nebyl sesbírán dostatečně reprezentativní počet zástupců jedlých hub pro detailnější zprávu o obsahu Tl v jejich plodnicích, přesto nelze doporučit jejich konzumaci v uvedených lokalitách, protože nelze vyloučit potenciálně možné zdravotní následky. Vzhledem k dosud malé znalosti výskytu Tl v jedlých houbách, bylo by žádoucí provést v lokalitách u obce Kluky v tomto směru širší a detailnější výzkum.

6. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

- Anonymous, 2005. Nemoc z thalia nebo jeho sloučenin [online]. Publikováno 11.8.2005.
Dostupné z: https://www.zdravcentra.cz/cps/rde/xchg/zc/xsl/3141_3273.html
- Banfield, J.,F., Barker, W.,W., Welch, S.,A., Taunton A., 1999. Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, 96, 3404–3411
- Bencko, V., Cirkrt, M., Lener, J., 1995. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí. Praha: Grada Publishing s.r.o., s. 13-15.
- Boughriet A, Proix N, Billon G, Recourt P, Ouddane B, 2007. Environmental Impacts of Heavy Metal Discharges from a Smelter in Deûle-canal Sediments (Northern France): Concentration Levels and Chemical Fractionation. WATER AIR AND SOIL POLLUTION, 180, 83-95
- Cabala, J., Teper, L., 2006. Metalliferous Constituents of Rhizosphere Soils Contaminated by Zn–Pb Mining in Southern Poland. WATER AIR AND SOIL POLLUTION, 178, 351-362.
- Delvals, T.,A., Saenz, V., Arias, A.,M., Blasco, J., 1999. Thallium in the marine environment: first ecotoxicological assessments in the Guadalquivir estuary and its potential adverse effect on the Don~ana European natural reserve after the Aznalcollar mining spill. CIENC MAR, 25,161–75.
- Greenwood, N., N., Earnshaw, A., 1993. Chemie prvků 1. díl. 1. vydání. Praha: Informatorium, 793 s. ISBN 80-85427-38-9. s. 268-275
- Janoušková, M., 2003. Vliv arbuskulární mykorrhizy na příjem těžkých kovů. Vědecký výbor fyto-sanitární a životního prostředí, Botanický ústav AV ČR, Praha. s 1-11.
- Jizba, J., 1995. Metoda odstraňování těžkých kovů z půdy [online]. Výzkumný ústav rostlinné výroby Praha - Ruzyně. Vystaveno 18. 10. 1995. Dostupné: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb95vana/jizba.html>
- Jović, V., 1999. Thallium. In: Marshall, C.P., Fairbridge, R.W. (Eds.), ENCYCLOPEDIA OF GEOCHEMISTRY. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, pp. 622-623.
- Kabata, A., Pendias, H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC PRESS, Florida.
- Kalač, P., 2008. Houby: víme, co jíme? České Budějovice : Dona, 114 s. ISBN 978-80-7322-112-6. s 74-85.

- Kazantzis, G., 2000. Thallium in the environment and health effects. ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH, 22, 275– 80.
- Kikuchi, E., Itoh, K., Fujishima, A., Yonezawa, T., Kimura, T., 1990. Removal of thallium from waste water by using the iron metal and hydrogen peroxide. CHEMISTRY LETTERS, 2, 253– 254.
- Knésl, J., Knésllová, A., 1993. Možnosti výskytu impregnačných ložísk na Slovensku. MINERALIA SLOVACA 25, 6, s. 451 - 460.
- Komárek, M., Chrástný, V., Štíhová, J., 2007. Metal/metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area. ENVIRONMENT INTERNATIONAL, 33, 677-684.
- Kondela, J., Košuth, M., Kondelová, M., 1996. Tálíum a jeho obsah v karbonatických horninách na lokalite Remata. ACTA MONTANISTICA SLOVACA, 3, 220-230.
- Kopřiva, V., 2000. Písecké hory [online]. Dostupné z: <http://www.icpisek.cz/docs/cz/P4.xml>
- Kurz, H., Schulz, R., Römheld, V., 2002. Anbauempfehlungen für mit Thallium belastete Böden: Einfluss von Pflanzenart und Sorte auf die Thalliumaufnahme, str.: 1-29
- Laessøe, T, a Conte, A, D., 1996. Houby. 2. vydání. Praha: Fortuna Print, 256 s. ISBN 80-7321-114-9. s. 6-7, 47, 232-235.
- Madejon, P., Murillo, J., M., Maranon, T., Lepp, N., W., 2007. Factors affecting accumulation of thallium and other trace elements in two wild Brassicaceae spontaneously growing on soils contaminated by tailings dam waste. CHEMOSPHERE, 67, 20-28.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V., 2006. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities. CHEMOSPHERE, 63, 1632-1640.
- Mulligan, C.,N., Yong, R.,N., Gibbs, B.,F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. ENGINEERING GEOLOGY, 60, 193-207.
- Nielsen, S., G., Rehkämper, M., Porcelli, D., Andersson, P., Halliday, A.,N., Swarzenski, P.,W., Latkoczy, C., Gunther, D., 2005. Thallium isotope composition of the upper continental crust and rivers - An investigation of the continental sources of dissolved marine thalium. GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, 69, 2007-2019.
- Patočka, J. Metody eliminace xenobiotik z organismu [online]. Dostupné z: http://www.zsf.jcu.cz/struktura/katedry/radio/informace-pro-studenty/ucebni_texty/obec_toxi/obecna_toxikologie_vi.htm/

- Pavličková, J., Zbíral, J., Smetanová, M., Habarta, P., Houserová, P., Kubáň, V., 2006. Uptake of thallium from artificially contaminated soils by kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*). *PLANT SOIL ENVIRONMENT*, 52, 544–549
- Peter, A., L., J., Viraraghavan, T., 2005. Thallium: a review of public health and environmental concerns. *ENVIRONMENT INTERNATIONAL*, 31, 493-501.
- Salminen, R., 2005. Geochemical Atlas of Europe [online]. Dostupné z: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>.
- Sasmaz, A., Sen, O., Kaya, G., Yaman, M., Sagioglu, A., 2007. Distribution of thallium in soil and plants growing in the keban mining district of Turkey and determined by ICP-MS. *ATOMIC SPECTROSCOPY*, 28, 157-163.
- Scheckel, K., G., Hamon, R., Jassogne, L., Rivers, M., Lombi, E., 2007. Synchrotron X-ray absorption-edge computed microtomography imaging of thallium compartmentalization in *Iberis intermedia*. *PLANT AND SOIL*, 290, 51-60.
- Svoboda, L., Chrastný, V., 2008. Levels of eight trace elements in edible mushrooms from a rural area. *FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS*, 25, 51-58
- Šimek, M., 2004. Degradace půdy. JCU biologická fakulta. s 223.
- Švecová, L., Andrlé, J., Využití odpadní biomasy hub k odstranění chromu z kontaminované vody [online]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/l5r/biomasa.htm>
- Vačkář, D., 2005. Ukazatele změn biodiverzity. 1. vydání. Praha: Academia, 300 s. ISBN 80-200-1386-5. Indikátory biologické rozmanitosti, s. 43-46.
- Vaněk, A., Chrastný, V., Mihaljevič, M., Drahot, P., Grygar, T., Komárek, M., 2008. Lithogenic thallium behavior in soils with different land use [online]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VCP-4TWJT6T-2&_user=3508089&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000060758&_version=1&_urlVersion=0&_userid=3508089&md5=4d725caa22d666bddc1aea11f63cc27f
- Xiao T., Guha J., Boyle D., Liu C.Q., Zheng B., Wilson G.C., Rouleau A., Chen J., 2004. Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard? *ENVIRONMENT INTERNATIONAL*, 30, 501– 507
- Zhou, T., Fan, Y., Yuan, F., Cooke, D., Zhang, X., Li, L., J., 2008. A preliminary investigation and evaluation of the thallium environmental impacts of the unmined Xiangquan thallium-only deposit in Hexian, China. *ENVIRONMENTAL GEOLOGY*, 54, 131-145.

7. SEZNAM ZKRATEK

BCF	bio-koncentrační faktor
BCF _{EDTA}	bio-koncentrační faktor extrahovatelné části Tl
BCF _{total}	bio-koncentrační faktor celkové koncentrace Tl
CEC	kationtová výměnná kapacita
DW	hmotnost sušiny
EDTA	ethylen-di-ammin-tetra-octová kyselina
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
NH ₄ NO ₃	dusičnan amonný
SOM	půdní organická hmota
Tl	thalium
TOC	celkový obsah uhlíku
VMP	voltametrie mikročástic
XRD	rentgenová difrakční analýza

8. PŘÍLOHY

8.1. Seznam příloh

Mapa č. 1: Míra rozšíření thalia v Evropě ve svrchních vrstvách půdy.

Mapa č. 2: Míra rozšíření thalia v Evropě v povrchových vodách.

Mapa č. 3: Sledovaná lokalita Kluky u Písku.

Tab. č. 1: Přehled minerálů s obsahem Tl.

Tab. č. 2: Bio-koncentrační faktor (BCF) spočtený na základě celkového a EDTA-extrahovatelného podílu Tl v půdách.

Tab. č. 3: Environmentálně bezpečné limity pro thalium

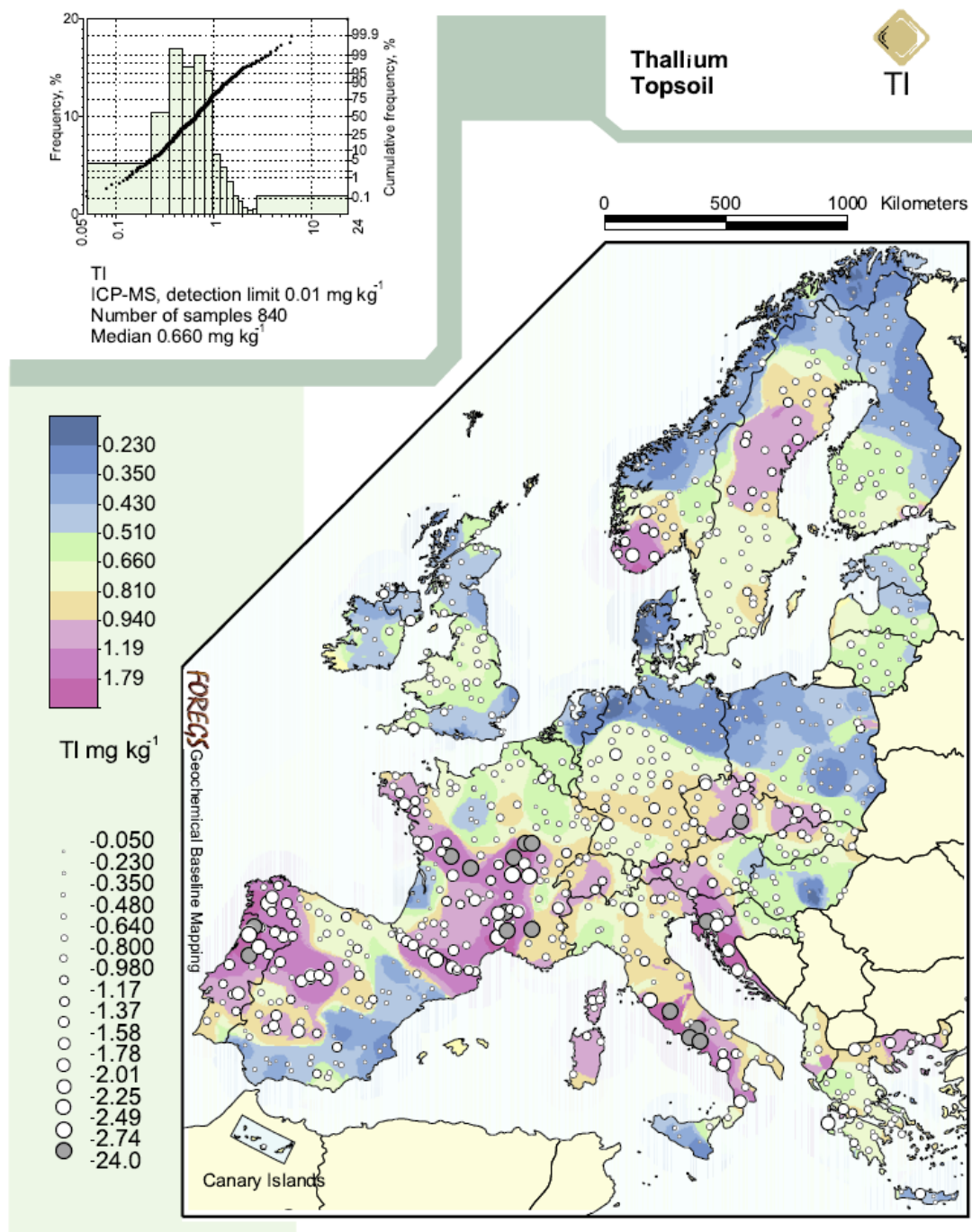
Tab. č. 4: Obsah vybraných prvků a Tl v plodnicích hub (mg/kg).

Tab. č. 5: Obsah Tl v plodnicích hub (mg/kg).

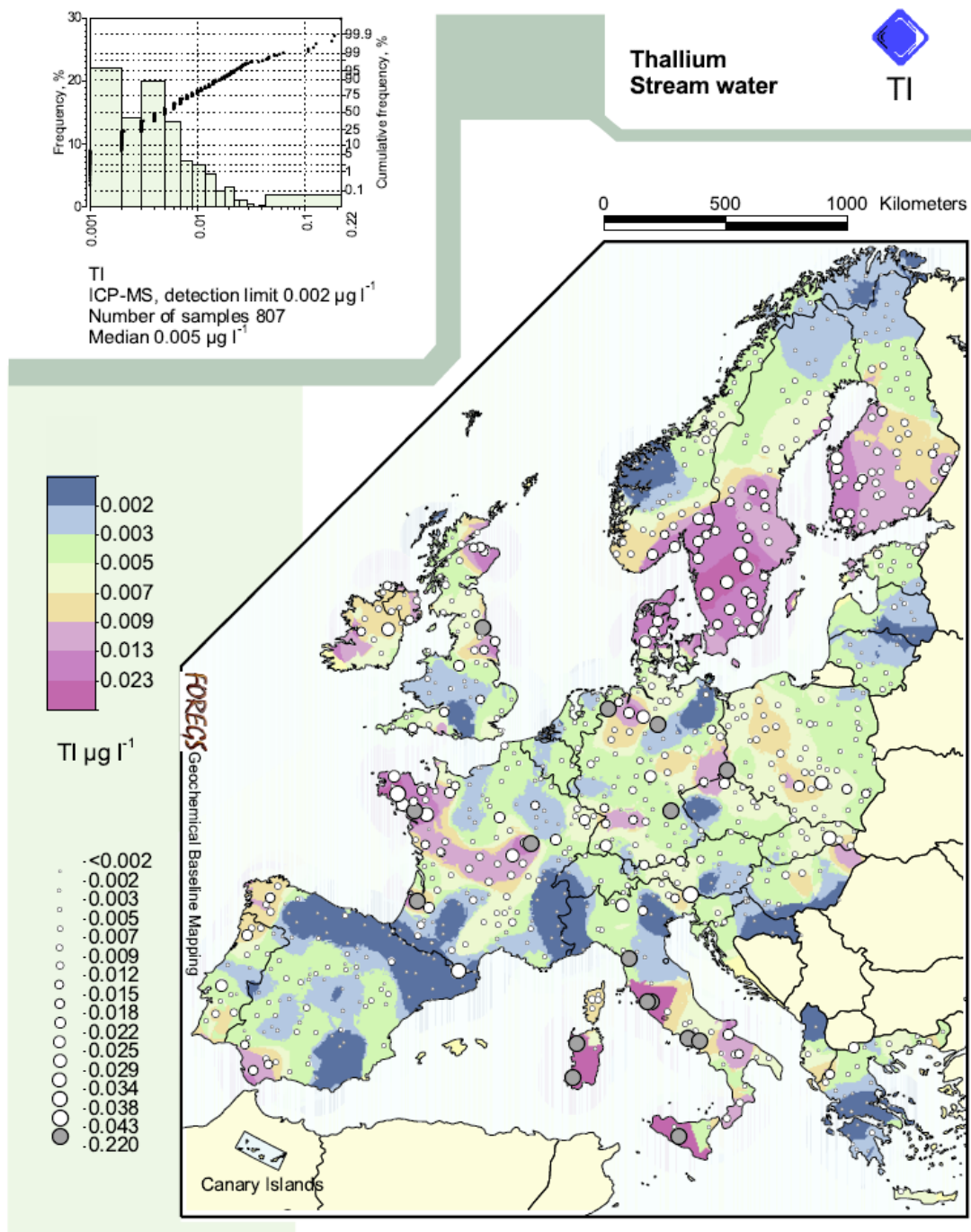
Tab. č. 6: Koncentrace celkového a EDTA - extrahovatelného Tl a základní chemicko-fyzikální charakteristiky sledovaných půd.

Graf č. 1: Koncentrace thalia ve dvou půdních profilech: lesní (forest soil) a zemědělská půda (tilled soil)

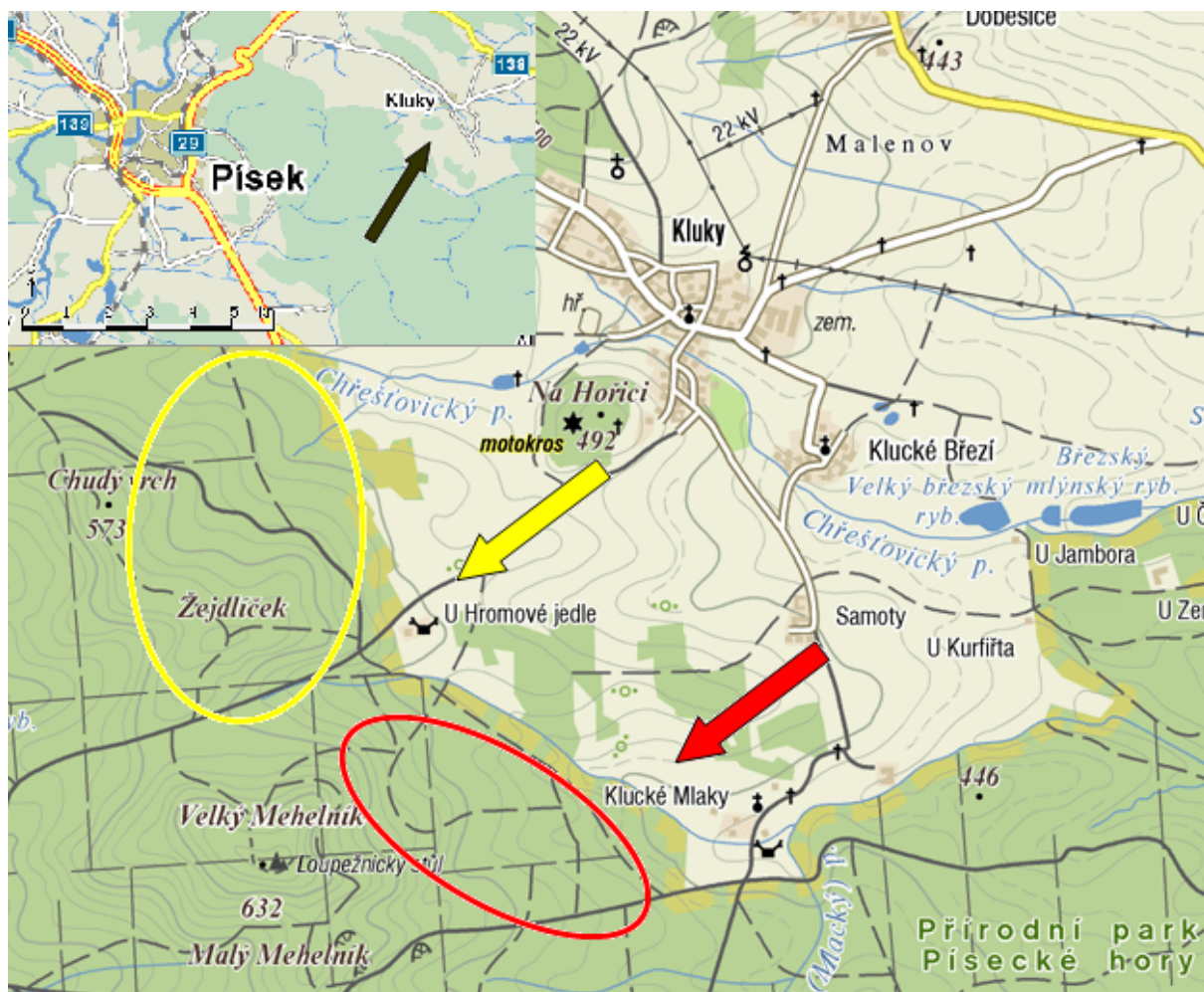
Mapa č. 1: Míra rozšíření thalia v Evropě ve svrchních vrstvách půdy [Salminen, 2005].



Mapa č. 2: Míra rozšíření thalia v Evropě v povrchových vodách [Salminen, 2005].



Mapa č. 3: Sledovaná lokalita Kluky u Písku.



Tab. č. 1: Přehled minerálů s obsahem Tl [Kondela a kol., 1996].

Název minerálu	Vzorec	Soustava
Avicennit	Tl ₂ O ₃	kubická
Bernardit	Tl As ₅ S ₈	monoklinická
Bukovit	Cu _{3+x} Tl ₂ Fe Se _{4-x}	tetragonální
Carlinit	Tl ₂ S	trigonální
Crookesit	(Cu Tl) ₂ Se	tetragonální
Edenharterit	TlPbAs ₃ S ₆	rombická
Ernigglit	Tl ₂ SnAs ₂ S ₆	trigonální
Gillulyit	Tl ₂ (As Sb) ₈ S ₁₃	monoklinická
Hutchinsonit	(Pb Tl) ₂ As ₂ S ₉	rombická
Hatchit	Pb Tl Ag As ₂ S ₅	triklinická
Chabournéit	(Tl Pb) ₅ (Sb As) ₂₁ S ₃₄	triklinická
Christit	TlHgAs ₃ S ₃	monoklinická
Chalkothalit	Tl ₂ Cu _{6,3} SbS ₄	tetragonální
Imhofit	Tl ₆ CuAs ₁₆ S ₄₀	monoklinická
Lorandit	Tl As S ₂	monoklinická
Parapierrotit	Tl Sb ₅ S ₈	monoklinická
Picotpaulit	(Tl Pb) Fe ₂ S ₃	rombická
Raguinit	Tl Fe S ₂	rombická
Rebulit	Tl ₅ Sb ₅ As ₈ S ₂₂	monoklinická
Rohait	(Tl Pb K) ₂ Cu _{8,7} Sb ₂ S ₄	tetragonální
Routhierit	TlHgAs ₃ S ₃	tetragonální
Sabatierit	Cu ₆ Tl Se ₄	rombická
Simonit	Tl Hg As ₃ S ₆	monoklinická
Thalcusit	Tl ₂ Cu ₃ FeS ₄	tetragonální
Vrbait	Tl ₄ Hg ₃ Sb ₂ As ₈ S ₂₀	rombická
Wallisit	Pb Tl Ag As ₂ S ₅	triklinická
Weissbergit	Tl Sb S ₂	triklinická

Tab. č. 2: Bio-koncentrační faktor (BCF) spočtený na základě celkového a EDTA-extrahovatelného podílu Tl v půdách.

druh	BCF total		BCF EDTA	
	třeň	klobouk	třeň	klobouk
bedla vysoká	0,032	0,002	1,173	0,071
holubinka chromová	0,002		0,061	
lištička pomerančová	0,393	0,166	14,198	6,012
pýchavka obecná ^a	0,076		2,731	
pýchavka obecná ^b	0,006		0,214	

Vysvětlivky:

Pýchavka obecná ^a lokalita U Hromové jedle (vrchol Žejdlíček)

Pýchavka obecná ^b lokalita Klucké Mlaky

Tab. č. 3: Environmentálně bezpečné limity pro thalium

	TI	zdroje
Pitná voda	2 µg /l	USEPA (2003)
Orná půda	1 mg/kg	CCME (2003)
Jedlé rostliny	0,03 - 0,3 mg/kg (DW)	Kabata a Pendias (1992)
Světový průměrný denní příjem	2 µg/den	Sabbioni a kol. (1984)
Preorální referenční dávka	0,056 mg/den	RAIS (2003)
Pracovní prostředí (vzduch)	1 mg/m ³	MWTP (1999)
Otrava organismu	> 5 mg/kg	Zhou a kol. (2008)

Tab. č. 4: Obsah vybraných prvků a Tl v plodnicích hub (mg/kg).

český název	vzorek	obsah jednotlivých kovů									
		Cr	Co	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Pb	Tl
bedla vysoká	K1/T	N/D	0,157	65,960	30,550	0,588	1,391	1,094	0,668	3,738	0,082
	K1/K	0,130	0,085	57,540	51,880	0,397	1,411	0,343	0,237	0,728	0,005
čirůvka bílá	K2/T	N/D	0,004	7,473	11,190	0,118	0,226	0,045	1,032	N/D	N/D
	K2/K	N/D	0,000	3,507	26,320	0,172	0,295	0,073	2,000	N/D	N/D
	K3/T	0,028	0,253	6,934	12,880	0,494	0,453	0,073	0,305	N/D	N/D
čirůvka zelánka	K3/K	0,394	0,331	17,910	36,630	2,438	1,120	0,400	1,230	N/D	N/D
	K4/T	N/D	0,080	17,201	330,424	0,232	0,478	0,092	0,202	N/D	0,004
holubinka chromová	K4/K	0,355	0,089	25,380	533,500	0,264	0,437	0,104	0,340	N/D	N/D
	K5/T	0,028	0,050	23,220	207,200	0,248	0,261	0,069	0,057	N/D	N/D
holubinka skvrnitá	K5/K	N/D	0,062	31,050	323,400	0,228	0,452	0,026	0,109	N/D	N/D
	K6/T	N/D	0,247	4,970	18,047	0,707	0,963	0,777	0,430	0,723	N/D
klouzek silčný	K6/K	0,070	0,182	11,370	56,300	1,145	0,703	1,110	1,294	N/D	N/D
	K7/T	N/D	0,247	23,794	32,102	0,527	0,836	0,671	1,148	N/D	N/D
křehutka Candolleova	K7/K	0,058	0,239	22,995	52,191	0,640	0,670	0,227	1,401	N/D	N/D
	K8/T	N/D	0,031	N/D	0,358	0,938	1,809	0,852	0,241	N/D	0,994
lištička pomerančová	K8/K	N/D	0,070	5,777	87,608	0,986	0,737	0,455	0,610	N/D	0,421
	K9/T	N/D	0,037	88,361	108,559	2,056	2,249	0,678	0,094	N/D	N/D
	K9/K	0,435	0,077	91,040	233,400	3,529	1,066	1,082	0,313	0,353	N/D
penízovka kořenující	K10/T	0,298	1,774	1,805	35,190	0,507	0,282	0,077	0,079	N/D	N/D
	K10/K	0,380	0,600	5,503	58,130	0,412	0,448	N/D	0,155	N/D	N/D
pýchavka obecná	K11	0,014	0,241	92,880	250,800	1,524	3,147	1,112	0,643	4,871	0,191
	K12	0,137	0,457	165,300	286,400	5,891	4,630	7,751	0,654	8,919	0,015
	K13	0,105	0,093	111,700	143,900	1,130	1,823	1,756	1,039	0,423	N/D
suchohřib žlutomasý	K14	0,105	0,095	17,930	110,500	1,534	0,462	0,376	0,277	N/D	N/D

/T: třeň

/K: kloubouk

Tab. č. 5: Obsah TI v plodnicích hub (mg/kg).

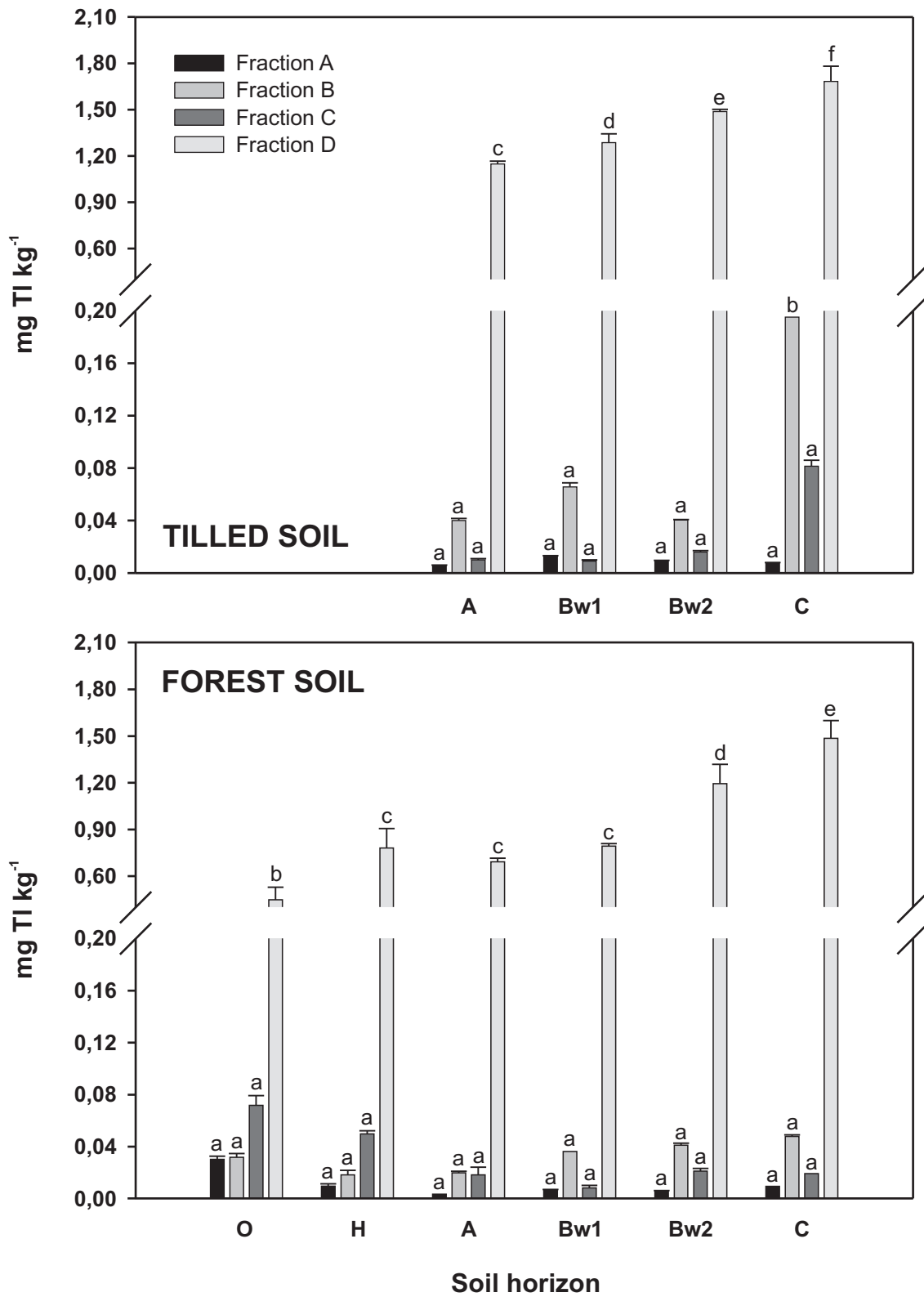
český název	latinský název	jedlá/nejedlá	lokality	Obsah TI (mg/kg)	
				třeň	klobouk
bedla vysoká	<i>Macrolepiota procera</i>	j	Klucké Mlaky	0,005	0,082
čirůvka bílá	<i>Tricholoma album</i>	n	U Hromové jedle	N/D	N/D
čirůvka zelánka	<i>Tricholoma auratum</i>	j	Klucké Mlaky	N/D	N/D
holubinka chromová	<i>Russula claroflava, Grove</i>	j	U Hromové jedle	N/D	0,004
holubinka skvrnitá	<i>Russula maculata</i>	n	Klucké Mlaky	N/D	N/D
klouzek sličný	<i>Suillus grevillei</i>	j	Klucké Mlaky	N/D	N/D
křehutka Candolleova	<i>Psathyrella candolleana</i>	j	U Hromové jedle	N/D	N/D
lištička pomerančová	<i>Hygrophoropsis aurantiaca</i>	n	U Hromové jedle	0,421	0,994
penízovka kořenující	<i>Xerula radicata</i>	j	Klucké Mlaky	N/D	N/D
penízovka kořenující	<i>Xerula radicata</i>	j	Klucké Mlaky	N/D	N/D
pýchavka obecná	<i>Lycoperdon perlatum</i>	j	U Hromové jedle	0,191	
pýchavka obecná	<i>Lycoperdon perlatum</i>	j	Klucké Mlaky	0,015	
pýchavka obecná	<i>Lycoperdon perlatum</i>	j	Klucké Mlaky	N/D	
suchohřib žlutomasý	<i>Xerocomus chrysenteron</i>	j	U Hromové jedle	N/D	

Tab. č. 6: Koncentrace celkového a EDTA-extrahovatelného Tl a základní fyzikálně-chemická charakteristika sledovaných půd.

Profil (police GPS)	Horizont (hloubka, cm)	Tl toatal (mg/kg)	Tl EDTA (mg/kg)	Obsah jílu %	pH (H ₂ O/KCl)	CEC (cmol/kg)	TOC (%)	S _{total} (%)	Oxalate-extractable (g/kg)	
									Fe	Mn
Les (Forest) / F N 49° 18.297' E 14° 13.837'										
	F (1-3)	0.56 ± 0.09	0.03	N/D	4.5/3.8	68.5	22.7	0.22	3.15	0.69
	H (3-7)	0.91 ± 0.03	0.03	N/D	3.7/3.1	40.0	20.5	0.12	3.85	0.12
	A (7-16)	1.06 ± 0.1	0.01	6.7	3.5/2.9	23.0	4.2	0.04	5.25	0.16
	B1 (16-52)	1.11 ± 0.11	0.02	8.4	4.0/3.0	11.5	0.5	0.01	2.88	0.13
	B2 (52-103)	1.57 ± 0.08	0.02	16.2	4.4/3.1	15.5	0.3	0.02	3.88	0.19
C (103+)	1.65 ± 0.15	0.03	12.7	4.6/3.3	17.0	0.5	0.02	6.09	0.24	
Pastvina (Grassland) / G N 49° 18.323' E 14° 13.967'										
	A (1-5)	1.11 ± 0.04	0.01	4.1	5.5/4.5	21.5	3.1	0.05	4.53	0.38
	B1 (5-20)	1.40 ± 0.08	0.01	4.3	5.1/4.2	18.5	2.1	0.04	4.07	0.26
	B2 (20-64)	1.79 ± 0.07	0.02	5.6	5.1/3.8	15.5	0.6	0.02	4.44	0.41
	C (64+)	2.06 ± 0.19	0.05	10.8	5.7/4.0	23.5	0.1	0.01	4.14	2.90

Zdroj dat: [Vaněk a kol., 2008].

Graf č. 1: Koncentrace thalia ve dvou půdních profilech: lesní (forest soil) a zemědělská půda (tilled soil) [Vaněk a kol., 2008].



Legenda ke grafu č. 1:

Frakce A	výměnná
Frakce B	redukovatelná
Frakce C	oxidovatelná
Frakce D	residuální podíl

A	pravý humusový horizont
Bw	iluviální horizont s přesnějším určením
C	půdotvorný substrát
H	humifikační horizont
O	organický horizont nadložního humusu lesní půdy