

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Kontaminace viničných půd mědí

Bakalářská práce

Lucie Kovářová



Vedoucí bakalářské práce: Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha 2011

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli, Prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, Csc., za jeho pomoc s výběrem tématu bakalářské práce a za cenné rady, které mi během jejího zpracování poskytl.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala sama za použití uvedené literatury.

V Pardubicích dne 31.8. 2011

Lucie Kovářová

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je shrnout dosavadní poznatky o kontaminaci viničních půd mědi, která je způsobena převážně dlouhodobou aplikací fungicidů na bázi mědi, užívaných jako obrana proti onemocnění vinné révy (*Vitis vinifera*) způsobené plísní révovou (*Plasmopara viticola*). Zmíněny jsou také přirozené obsahy mědi v půdách a v zemské kůře a role mědi jako stopového prvku v životním prostředí.

Práce má kompilační charakter a čerpá převážně ze světových vědeckých článků zabývajících se touto problematikou. Snaží se komplexně nahlédnout na otázku kontaminace viničních půd mědi (dále Cu), počínaje jejím antropogenním vstupem do půdy, její interakcí s půdními komponenty a s tím spojenou tvorbou mobilních či imobilních forem, následným chováním těchto forem a faktory, které je ovlivňují, až po možné environmentální dopady z toho vyplývající, např. fytotoxicita, kontaminace podzemních vod nebo kontaminace říčních sedimentů. Porovnávány byly také průměrné obsahy Cu v půdách hlavních evropských a světových vinařských oblastí se zákonem stanovenými evropskými a světovými limity pro obsahy Cu v zemědělských půdách. Koncentrace Cu ve vinařských regionech v mnohých případech převyšují legislativní směrnice a při dalším využití takto kontaminovaných půd by byla nutná další analýza.

Klíčová slova: kontaminace, měď, viniční půdy, těžké kovy

Abstract

The aim of this bachelor thesis is to resume existing knowledge regarding the contamination of vineyard soils with copper, which is mainly caused by a long-term application of Cu-based fungicides used to control wine downy mildew (*Plasmopara viticola*). The role of Cu as a trace element in the natural environment is discussed, as well as natural Cu contents in soils and in the Earth's crust.

This manuscript is based on international scientific articles focusing on the above mentioned subject. The thesis discusses the problems of contamination of vineyard soils by Cu, deposition of Cu compounds into the soils, interaction of Cu with soil components and possible formation of mobile or immobile Cu soil forms, their behavior and factors influencing this behavior and possible environmental risks e.g. phytotoxicity, contamination of water bodies or contamination of fluvial sediments. Additionally, average Cu contents in agricultural soils in Europe and worldwide were compared with European and international guidelines and limits. Total Cu contents in some of the vineyards soils exceed legislative regulations and in case of further utilization of such soils, an additional analysis would be necessary.

Key words: contamination, copper, vineyard soils, heavy metals

OSNOVA

ÚVOD	5
1. TĚŽKÉ KOVY	6
1.1 Měď	7
2. MĚĎ V ZEMSKÉ KŮŘE	8
3. MĚĎ V PŮDÁCH	9
3.1 Viniční půdy	9
3.1.1 Fungicidy	10
3.1.2 Chování Cu v půdách	12
3.1.2.1 Adsorpce Cu na půdní komponenty	12
3.1.2.2 Frakcionace Cu	13
3.1.2.3 Mobilita Cu	15
3.1.4 Biodostupnost/toxicita Cu	16
3.1.5 Koncentrace Cu a legislativní limity	18
ZÁVĚR	20
POUŽITÁ LITERATURA	21

ÚVOD

Uvolňování přírodních či syntetických látek do životního prostředí představuje jeden z nejzávažnějších faktorů degradace biosféry. Těžké kovy patří k takovýmto polutantům, jsou snadno transportovatelné a akumulují se v půdním i vodním prostředí (Megateli et al., 2009), kde interagují s biotickou i abiotickou složkou. Měď patří do kategorie těžkých kovů, i když ve stopovém množství je esenciálním prvkem, neboť v biologických systémech funguje jako součást mnoha metabolických procesů.

Díky svým chemickým vlastnostem měď snadno reaguje s ostatními složkami půd a má tendenci se akumulovat ve svrchních horizontech. Toto platí i pro viniční půdy, kde jsou její zvýšené obsahy způsobeny zejména dlouholetým užíváním měďnatých fungicidů. Nadměrné koncentrace mědi negativně ovlivňují růst a vývoj některých rostlin a půdních organismů; za příznivých podmínek může kontaminace pronikat i do dalších složek životního prostředí (vodní systémy, sedimenty) a způsobovat tak environmentální riziko. Prostřednictvím bioakumulace může měď vstoupit i do potravního řetězce, a proto je důležité její koncentrace nejen v půdách sledovat.

Předurčení pohybu těžkých kovů v půdách a sedimentech je řízeno z velké části kompetujícími adsorpčními a desorpčními reakcemi mezi minerály a organickou hmotou a vodnými roztoky v půdě (Kretzschmar and Voegelin, 2001). Pohyb Cu a její potenciální toxicita tudíž závisí na její distribuci mezi jednotlivými půdními komponentami. Toto rozdělení se nazývá frakcionace mědi a jednotlivé frakce, včetně těch potenciálně aktivních, jsou chemicky stanovitelné.

Cílem této práce je zhodnotit pomocí dosud publikované literatury fenomén kontaminace viničních půd mědí včetně chemických procesů, které se odehrávají po aplikaci mědi do půd a také chováním nově vzniklých forem včetně těch (bio)dostupných.

1. TĚŽKÉ KOVY

Definice těžkých kovů není zcela jednoznačná a u mnohých autorů se její výklad liší. Její význam je popisován z více hledisek zahrnujících měrnou hustotu, atomovou hmotnost, atomové číslo nebo jiné chemické vlastnosti. Žádná z těchto definic však jednoznačně neurčuje závislost mezi uvedenými fyzikálně chemickými vlastnostmi a samotnou toxicitou kovu (Duffus, 2001). Potenciální toxicita je přitom jedním z nejdůležitějších faktorů interakce těžkých kovů s litosférou. Je známo, že potenciální toxicita a mobilita kovů závisí nejvíce na konkrétní chemické formě kovu a na matici, na kterou je navázán, přičemž nejdůležitější jsou formy, které mohou být absorbovány (biodostupné) biologickými systémy (Gleyzes et al., 2002; Appenroth, 2010).

Shrnující definici podávají například Adriano et.al., (2005), kteří hovoří o těžkých kovech jako o prvcích, jejichž hustota je větší než 5 g/cm^3 , a dále tak souhrnně označují kovy a metaloidy, které jsou spojovány se znečištěním životního prostředí a toxicitou, ale zároveň i prvky, které jsou v malých dávkách esenciální pro většinu organismů. I tato definice je však zavádějící, protože ne všechny těžké kovy patří do kategorie biologicky esenciálních prvků tzv. mikronutrientů, nezbytných k funkci rostlinných a živočišných buněk. K těmto se řadí kobalt (Co), měď (Cu), železo (Fe), mangan (Mn), molybden (Mo), nikl (Ni) a zinek (Zn) a toxicita se u nich začne projevovat až při překročení určité limitní koncentrace (Appenroth, 2010).

Spolu s těmito kovy mající funkci mikronutrientů existují i další těžké kovy, které jsou úzce spojovány s kontaminací terestrických a vodních ekosystémů. Patří k nim zejména olovo (Pb), kadmium (Cd), rtuť (Hg), arsen (As), chrom (Cr), selen (Se) a antimon (Sb). Zdroje těchto prvků mohou mít přírodní i antropogenní charakter. Za přírodní zdroje se považují matečné horniny a metalické minerály nebo rudy. Mezi antropogenními zdroji dominují zejména metalurgický průmysl (těžba a zpracování kovů, hutnictví apod.), výroba energie (spalování tuhých paliv, olovnatý benzín, výroba baterií apod.), nakládání s průmyslovými a komunálními odpady a také způsoby hospodaření v zemědělství (používání organických a anorganických hnojiv, agrochemikálií a materiálů zlepšujících půdu). Například Cd společně s Cr a Ni se do půd dostávají s užíváním hnojiv a vápněním. Měď a Zn do půd pronikají při aplikaci kompostů či dobytčí mrvy (Adriano, 2005).

Velkou roli při kontaminaci půd těžkými kovy hraje také atmosférická depozice, při níž dochází k rozptylu polutantů na velké vzdálenosti. Některé metaloidy (Se, As a Sb) a kovy (Hg) jsou těkavé a mohou tak být plošně transportovány v plynných formách, naproti tomu například Pb, Cu, Zn a Ni jsou přenášeny v podobě pevných částic.

1.1 Měď

Měď je jeden z nejstarších kovů, který byl kdy využíván a stal se důležitým materiálem při vývoji civilizace. Díky jeho dobrým fyzikálním vlastnostem má v dnešní době mnoho uplatnění. Tvoří součásti mnoha slitin, hojně se používá v průmyslových odvětvích, při výrobě elektrických zařízení, instalačních vedení, potrubí, nádob a také ve stavebnictví. Dále jsou její sloučeniny značně využívány v zemědělství jako součást hnojiv a pesticidů (Tiller and Merry, 1981).

Měď je stopový prvek, jenž je pro rostliny a živočichy v optimálních koncentracích esenciální. V lidském a zvířecím těle ji lze nalézt převážně v krevním oběhu, kde se jako součást nejrůznějších enzymů podílí na redoxně-katalytických reakcích, např. na přenosu kyslíku (hemocyanin). Naopak zvýšené koncentrace Cu mohou být pro organismy toxické až fatální (Hough, 2010). Tohoto atributu se využívá při aplikacích fungicidů nebo antivegetativních nátěrů (Woolhouse and Walker, 1981).

Z chemického hlediska je Cu tranzitivní kov a tvoří dva oxidační stavy: dvojmocný Cu(II) a jednomocný Cu(I) kationt. V přírodě se nejběžněji vyskytuje Cu(II), ale může se vyskytovat i v monovalentní formě či v komplexním aniontu. Měď je součástí sulfidických minerálů, které jsou snadno rozpustné zvětrávacími procesy, kdy se uvolňují Cu ionty (zejména v kyselých prostředích). V hypergenních podmínkách je tedy Cu považována za více mobilní prvek. Měďnatý kationt je ale velmi všestranný a v půdách má velkou schopnost chemické vazby na minerální a organické komponenty, kde se stává spíše imobilním a jeho distribuce v půdním profilu představuje jen malou variaci (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Kontaminace Cu může přesto ovlivnit povrchové i podzemní toky, kam se může dostat za určitých podmínek díky odtoku nebo drenáži z půd nebo přímo z emisního zdroje. Ohroženy jsou i sedimenty nacházející se v blízkosti zdrojů kontaminace, které jsou také dobrým rezervoárem Cu (Adriano, 2005).

2. MĚĎ V ZEMSKÉ KŮŘE

Měď je v zemské kůře rozprostřena heterogenně s převažujícím výskytem v primárních a sekundárních sulfidických minerálech. Nejčastějšími minerály jsou sulfidy, neboť Cu jeví výraznou afinitu k síře (Petránek, 1993). Vyskytuje se i v elementární formě, v oxidech, karbonátech a méně významných minerálech (Chesworth, 2008). Nejběžnějším primárním sulfidickým minerálem je bornit (CuFeS_4) a chalkopyrit (CuFeS_2), kde je přítomna silná kovalentní vazba mezi redukovanou mědí (Cu^+) a sulfidovým aniontem (S^{2-}) (McBride, 1981). Mezi sekundární sulfidy, jež vznikají vyluhováním a srážením v redukčním prostředí, patří chalkozín (Cu_2S) a covellin (CuS). Další minerály vznikají zvětrávacími procesy ze sulfidů; z karbonátů jsou to malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) a méně častý azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), z oxidů pak tenorit (CuO) a kuprit (Cu_2O) (Parker, 1981).

Baker, (1995) uvádí, že průměrné koncentrace Cu v zemské kůře se pohybují v rozmezí od 22 do 55 mg/kg. Jiní autoři uvádějí jiné průměrné hodnoty, např. 100 mg/kg (Aubert and Pinta, 1977), 70 mg/kg (Hodgson, 1963). Nejvyšší obsahy v horninovém prostředí jsou vázány na ultrabazické, bazické a intermediální felzické vyvřeliny (např. Aubert and Pinta, 1977; Baker, 1995; Hough, 2010).

Měď tvoří ložiska nejrůznější geneze. K nejvýznamnějším patří hydrotermální ložiska porfyrových měďnatých rud, která jsou vázána na středně kyselé felzické vyvřeliny. Hlavním minerálem je zde chalkopyrit, který s sebou nese Cu-Pb-Zn-Ag a Cu-Zn-As nahromadění. Ložiska tohoto typu se nacházejí hlavně v USA a Jižní Americe. Žilná ložiska vyskytující se v mafických a ultramafických vyvřelinách jsou většinou spojena s ložisky niklu případně skupinou platinových kovů (PGE). Příkladem takových Ni-sulfidových ložisek je Sudbury v Kanadě nebo Norilsk v Rusku (Hough, 2010). Významná jsou i ložiska sedimentární, například měďnaté břidlice s obsahy sulfidů. Hydroxykarbonáty a elementární měď jsou nejčastějšími komponentami v sedimentárních tělesech, jako jsou pestré vrstvy. Hlavní sedimentární ložiska Cu se nalézají v africké Zambii a v Kongu (Chesworth, 2008).

Produkce Cu v USA byla nejvyšší v roce 1975 a to $12,6 \times 10^6$ Mg (USGS, 2009). V posledních letech se její produkce ustálila na $1,31 \times 10^6$ Mg. USGS, (2009) dále odhaduje, že ve světě ročně vstoupí do půd $1,80 \times 10^6$ Mg antropogenní Cu, což představuje značné riziko kontaminace životního prostředí.

3. MĚĎ V PŮDÁCH

Měď může existovat v půdách v mnoha různých formách, jako jsou primární a sekundární minerály, adsorbovaná na povrchy minerálů a/nebo organické hmoty, v iontově vyměnitelných pozicích na jílových minerálech, Mn- a Fe- hydroxidech (Baker, 1995) nebo v půdním roztoku jako převážně hydroxy nebo karbonátové komplexy (McBride, 1981).

Koncentrace Cu v půdách závisí na typu geologického podloží, tedy matečných horninách, ze kterých se půda utvářela, a zároveň také na dopadu antropogenní činnosti. K největším zdrojům kontaminace půd Cu patří užívání měďnatých přípravků, jako jsou hnojiva, fungicidní a herbicidní postřiky, dále nakládání se zemědělskými a komunálními odpady, včetně čistírenských kalů, a také průmyslové emise (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Tiller and Merry, 1981). Průměrné obsahy Cu naměřeny v povrchových vrstvách nekontaminovaných půd se pohybují v rozmezí od 8 do 35 mg/kg, kdy nejvyšší bývají ve stepních půdách typu kaštanozemí a černozemí, a to díky jejich vysokému podílu organické hmoty, která je významným recipientem Cu. Vyšší obsahy byly zaznamenány i ve ferrasolech, fluvisolech a kambisolech (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Hough, 2010). Naopak v kontaminovaných půdách, například viničních, mohou koncentrace Cu dosahovat až 1500 mg/kg (Besnard et al., 2001), některé extrémy z brazilských vinic hovoří o koncentracích přesahujících až 3000 mg/kg (Mirlean et al., 2007). Vůbec nejvyšší obsahy Cu v půdách jsou zaznamenány v okolí průmyslových výroben, důlních děl a hutí, kde se jejich koncentrační hodnoty pohybují v řádech tisíců mg/kg (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Takovéto koncentrace představují již vysoký toxický potenciál a mohou mít negativní vliv na rostliny či půdní organismy nebo mohou vést ke kontaminaci povrchových a podzemních vod.

3.1 Viniční půdy

Kvalita viničních půd je ovlivněna zejména kontaminací těžkými kovy, organickými polutanty a zároveň její zvýšenou erozí. Pokud jde o biogeochemické vlastnosti, bývají viniční půdy vysoce degradovány v porovnání s půdami ve stádiu klimaxu (Miguéns et al., 2007).

Majoritní podíl na zvýšených obsazích Cu ve viničních půdách mají měďnaté fungicidy, které se používají k hubení plísní vinné révy (*Vitis vinifera*) (např. Komárek et al., 2010). Ramos, (2006) uvedl, že zvýšené koncentrace Cu a dalších kovů (zejména Zn) se mohou objevovat také z důvodu hnojení viničních půd kravskou mrvou. Minoritním zdrojem Cu v půdách může být i nátěr obsahující sloučeniny Cu, Cr a As na viničních sloupcích, který způsobuje lokální akumulace těchto těžkých kovů (Robinson et al., 2006). Výše koncentrace Cu závisí kromě

jiného i na frekvenci aplikace fungicidů a na místních klimatických podmínkách (Mirlean et al., 2007). Je známo, že viniční půdy v regionech s humidním klimatem, např. Brazílie (Mirlean et al., 2007), nebo severní Francie (Brun et al., 1998) obsahují více Cu než regiony v suchých oblastech (např. ve Středomoří), protože potřebují častější a větší dávky fungicidů (Fernández-Calviño et al., 2008b).

Do půd se Cu dostává buď přímo ze zdroje, nebo nepřímo z opadaných listů (Tiller and Merry, 1981), a díky její relativně nízké mobilitě se koncentruje spíše v povrchových vrstvách půd a blíže k impregnovaným rostlinám nežli mezi řádky, jak uvádějí např. Komárek et al., (2008) a Pietrzak and McPhail, (2004). Pietrzak and McPhail, (2004) také zjistili, že koncentrace Cu v půdním profilu klesá s rostoucí hloubkou, u mladších vinic rychleji a strměji než u starších vinic. Pozvolný pokles v koncentracích u starších vinic svědčí o pomalém transportu Cu napříč půdním horizontem.

Ve viničních půdách byla zaznamenána přítomnost i dalších rizikových kovů. Zvýšené obsahy Zn jsou způsobeny aplikací zemědělských hnojiv, jako je kompost a mrva, nebo stejně jako v případě Cu používáním fungicidů (Ramos, 2006). Arsen se do viničních půd může dostat s herbicidy nebo insekticidy, vyloužením z geologického podloží nebo z nátěrů viničních sloupků (Nóvoa-Muñoz et al., 2007). Kadmium zase tvoří příměs fosfátových hnojiv (Komárek et al., 2008) a Pb do půd proniká prostřednictvím atmosférické depozice (Angelova et al., 1999; Mihaljevič et al., 2006).

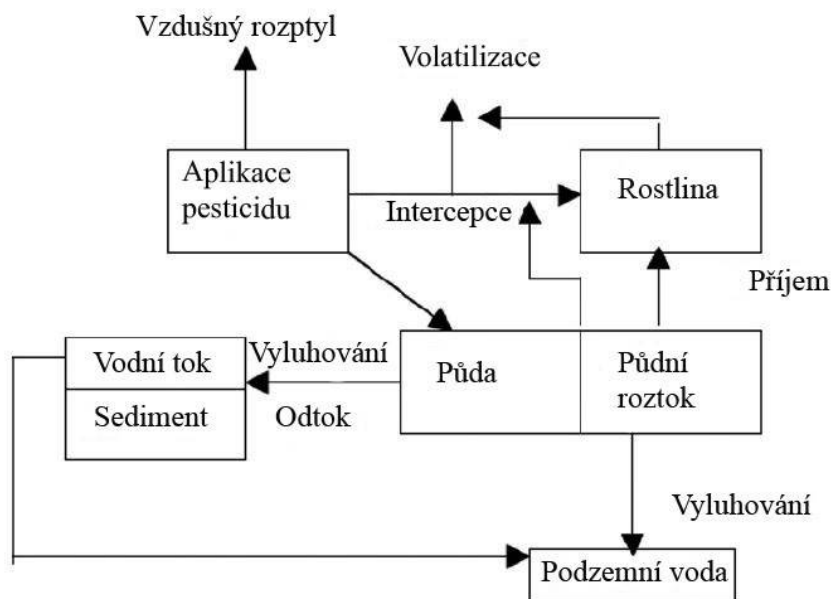
3.1.1 Fungicidy

Dlouhodobá aplikace fungicidních přípravků na bázi Cu je hlavní příčinou zvýšené koncentrace Cu ve viničních půdách. Obecně platí, že měďnaté fungicidy mají kontaktní účinek, což znamená, že po aplikaci přilnou na povrch listů, kde působí preventivně před vypuknutím onemocnění. Jejich akumulace v půdách je tak způsobena smyvem z rostliny nebo opadem listů a jejím následným rozložením (Tiller and Merry, 1981).

Používání Cu fungicidů se rozvíjí již od konce 19. století, kdy se v oblasti vinohradnictví rozšířilo používání tzv. Bordeauxské jíchy (angl. Bordeaux mixture). Tato chemická sloučenina, pocházející z Francie, složená ze síranu měďnatého (CuSO_4) a vápna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se aplikuje ve formě postřiků na vinnou révu ve snaze zabránit jejímu napadení plísňovými chorobami, zejména plísní révovou (*Plasmopara viticola*) (Brun et al., 2001). Kromě Bordeauxské jíchy se k hubení škůdců používají i jiné měďnaté sloučeniny, např. oxychlorid mědi ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$), síran měďnatý (CuSO_4), oxid měďný (Cu_2O), hydroxid měďnatý ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) aj. Syntetické organické fungicidy představují další účinný prostředek proti

škůdcům. Na rozdíl od Cu fungicidů působí tyto systémově (pronikají do rostlinných pletiv) a mají specifický účinek proti konkrétním skupinám hub. Jejich nadměrné užívání může mít, jako u ostatních fungicidů, negativní vliv na životní prostředí, včetně zdraví člověka; jejich aplikace byla dokonce v organickém vinařství zakázána (Komárek et al., 2009).

Používání fungicidů na bázi Cu je známo i z dalších zemědělských odvětví, například z ovocných sadů (např. Frank et al., 1976), chmelnic (Schramel et al., 2000), kávových plantáží (Loland and Singh, 2004) nebo při pěstování některých druhů zeleniny. Délka setrvání fungicidů v půdě závisí hlavně na tom, jak pevně jsou vázány na půdní komponenty a jak snadno podléhají degradaci. Hlavními procesy, které ovlivňují chování a mobilitu pesticidů, jsou sorpce a desorpce, volatilizace, chemická a biologická degradace, příjem rostlinami a vyluhování (Obr.1). Tyto fyzikálně chemické a biologické procesy řídí pohyb pesticidů v půdě včetně jejich transportu do půdního roztoku, vzduchu či potravního řetězce (Arias-Estévez et al., 2008).



Obr.1: Způsoby šíření pesticidu aplikovaného na rostlinu; schéma převzato z Arias-Estévez et al., (2008)

3.1.2 Chování Cu v půdách

3.1.2.1 Adsorpce Cu na půdní komponenty

Měď v půdách reaguje jak s anorganickými, tak i organickými komponentami, které se odlišují svými schopnostmi ji zadržovat nebo uvolňovat do okolí (Chaignon, et al., 2003). Nejběžnější půdní komplexy a sloučeniny vytváří s Cu organický materiál, Fe-, Mn-(hydr)oxidy a jílové minerály prostřednictvím specifických a nespecifických adsorpcí (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Komárek et al., 2010). Při nespecifické adsorpci se uplatňuje iontová vazba, která je snadno kationtově výměnná; patří mezi ně např. okluze, srážení nebo substituce. Při retenci Cu v půdě hrají důležitější roli tzv. specifické adsorpce (Bradl, 2004), při nichž dochází k tvorbě pevnějších kovalentních vazeb prostřednictvím volných elektronových párů, například sorpce Cu na pevné fáze minerálů (Fe-, Mn-, Al-(hydr)oxidy, jílové minerály) nebo komplexace s organickou hmotou (zejména huminové a fulvinové kyseliny) (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Díky těmto sorpčním a komplexotvorným vlastnostem je Cu v půdě jedním z nejméně mobilních kovů (Komárek et al., 2010).

Afinita Cu k samostatným půdním frakcím, jak uvádí Bradl, (2004), klesá v tomto pořadí: Mn-(hydr)oxidy > organický materiál > Fe-(hydr)oxidy > jílové minerály. V případě půd s výraznou převahou Fe-(hydr)oxidů zejména ferihydritu mohou být tyto komponenty hlavním prostředkem retence Cu.

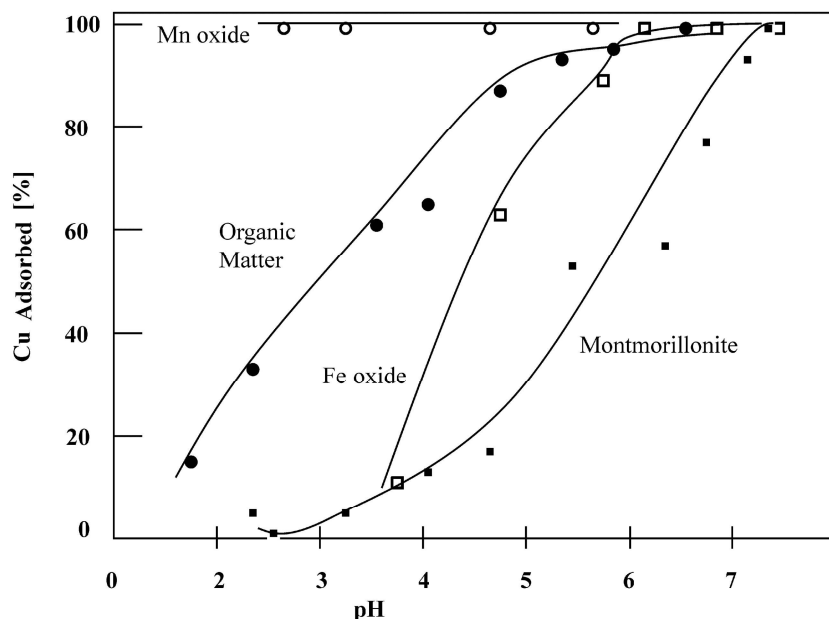
Velmi významným sorbentem Cu v půdách je organická hmota, především huminové a fulvinové kyseliny, na jejichž funkční skupiny se Cu váže prostřednictvím pevných organokomplexů. Jejich přítomnost v půdách je důležitá hlavně kvůli jejich schopnosti snižovat toxicitu Cu(II) (Karlsson et al., 2006) a také jsou tyto komplexy méně náchylné k biodegradaci (Parat et al., 2002). Na druhou stranu má Cu tendenci se komplexovat i na rozpustnou složku organické hmoty, a tím může při zásaditém pH (> 7,5) docházet k jejímu uvolňování (Arias et al., 2006). Navzdory tomu patří organická hmota k jednomu z nejdůležitějších retenčních materiálů Cu v půdě.

Besnard et al., (2001) také uvedli, že Cu byla nejvíce asociována s jemnozrnnou frakcí (< 2mm) jílových minerálů a organo-jílové složky a také s většími úlomky organické hmoty. Měď je tudíž mezi půdními částicemi rozložena heterogenně a její distribuci v půdě lze stanovit i pomocí zrnitostních frakcí. Obecně platí, že jemnější frakce a organické a anorganické koloidy hrají důležitou roli při akumulaci a mobilizaci těžkých kovů v půdě a ve vodě.

Nejtypičtějšími formami Cu v půdním roztoku jsou mimo volného Cu (II) také karbonátové a hydroxy komplexy. Měďnatý kationt a jeho produkty hydrolyzy (CuOH^+ a $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$) jsou převažující formy v roztoku při $\text{pH} < 8$ (McBride, 1981) a za těchto podmínek jsou tyto formy také nejvíce kompetitivní při adsorpcích na povrchy pevných fází (Komárek et al., 2009). V alkalickém prostředí ($\text{pH} > 8$) budou převažovat karbonátové a aniontové hydroxy komplexy (McBride, 1981). Komárek et al., (2009) zjistili, že ve vápnatých viničních půdách (s vysokým obsahem kalcitu (CaCO_3)) je aktivita Cu řízena převážně povrchovým srážením CuCO_3 a $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Obsah karbonátů tak ovlivňuje mobilitu Cu v půdách. (Ponizovsky et al., 2007).

Adsorpce iontů těžkých kovů na půdy a půdní komponenty jsou ovlivněny mnoha faktory zahrnující jak fyzikální a chemické vlastnosti půd (s dominantním vlivem pH (Obr.2); zrnitostní složení, obsah a kvalitu organické hmoty, jílovou složku), tak i charakteristikami adsorbovaného iontu (koncentrace, typ a speciace) (Gevao et al., 2000; Komárek et al., 2010).

Obr. 2. Specifické adsorpce Cu (II) na půdní komponenty jako funkce pH; převzato z Bradl, (2004)



Obecně platí, že adsorpce těžkých kovů je malá při nízkém pH (Bradl, 2004) a se zvyšujícími se hodnotami narůstá (James and Barrow, 1981). Měď se na rozdíl od jiných těžkých kovů, např. Cd, adsorbuje již při nízkém pH.

Průběh adsorpce a znázornění distribuce kovu mezi pevnou a kapalnou fází půdního prostředí za konstantních teplot lze popsat pomocí Langmuirových nebo Freundlichových izoterm.

Sorpční izotermy popisují množství adsorbovaného materiálu (adsorbát) na adsorbent jako funkce jeho koncentrace v roztoku.

3.1.2.2 Frakcionace Cu

Distribuce Cu mezi různými půdními frakcemi lze definovat jako frakcionace Cu v půdě. Metody používané k určení vyloužitelnosti kovů z těchto frakcí v konkrétních chemických podmínkách se nazývají jednorázové a/nebo sekvenční (postupné) extrakce. Tyto extrakce rozdělují kovy do samostatných metodicky definovaných frakcí, neposkytují však jasný důkaz o konkrétní formě vazby, slouží spíše ke srovnání výsledků mezi více studiemi. Metodika postupů při zjišťování těchto výsledků by však měla být zachována (Komárek et al., 2008). Celkové koncentrace Cu ve vyluzích se stanovují pomocí instrumentálních analytických metod (např. atomová absorpční spektrometrie (AAS) nebo emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)).

Různí autoři rozlišují ve vlničních půdách různé chemické frakce. Například Komárek et al., (2008) rozdělili jednotlivé frakce na čtyři: výměnnou/vyluhovatelnou slabou kyselinou, oxidovatelnou, redukovatelnou a reziduální, přičemž největší zastoupení měla Cu v redukovatelné a oxidovatelné frakci, což bylo způsobeno přítomností vyššího obsahu amorfních Fe- a Al- (hydr)oxidů, respektive vysokým obsahem organické hmoty. Pietrzak and McPhail, (2004) použili následující rozdělení do osmi frakcí: vodou rozpustná, výměnná, sorbovaná, snadno redukovatelná (oxidy Mn), vázaná na karbonáty, vázaná na organickou hmotu, vázaná na Fe- a Al- oxidy a reziduální, kde součet prvních třech frakcí byl považován jako potenciálně aktivní Cu a ve většině povrchových vrstev vlničních půd jí bylo naměřeno více než 50 % z celkového obsahu Cu. Fernández-Calviño et al. (2009) zjistili, že polovina z celkového obsahu Cu ve vlničních půdách byla přítomna ve frakci vázané na organickou hmotu a asi třetina ve frakci reziduální, čili v méně mobilních frakcích. Měď ve vyměnitelných frakcích tvořila jen asi 3 % z celkové koncentrace Cu.

K uvolnění Cu z kontaminovaných půd se používají různá chemická vyluhovací (extrakční) činidla jako jsou například roztoky solí (chloridu vápenatého (CaCl_2), octanu amonného ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), dusičnanu vápenatého ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), dusičnanu sodného (NaNO_3) aj.); roztoky chelatačních (komplexotvorných) činidel (např. EDTA – kys. ethylendiamintetraoctová, DTPA – kys. diethylentriaminpentaoctová, EDDS – kys. diamindijantarová); zředěné kyseliny (HNO_3 , HCl , HF aj.), případně kombinace těchto činidel (Gupta and Aten, 1993; Brun et al., 1998, Komárek et al., 2010). Volba extrakční metody a vyluhovacího činidla závisí

zejména na charakteru matrice, na kterou je kov navázán a zároveň také na účelu zjištění dané frakce (např. celkový obsah Cu, potenciálně aktivní nebo biodostupná Cu).

Brun et al., (1998) ve své studii navrhli jako vhodnou extrakční metodu pro předpovězení (bio)dostupnosti Cu v neutrálních až kyselých půdách jednorázovou extrakci 0,01 M CaCl₂, protože Cu stanovená v tomto výluhu dobře korelovala s obsahem Cu v planě rostoucích rostlinách. Naopak tato metoda není vhodná pro alkalické půdy, pro které je účelnější extrakce pomocí chelátu 0,05 M EDTA, případně jeho alternace 0,05 M EDDS, kterou navrhli Komárek et al., (2008). Gupta and Aten, (1993) se domnívají, že cheláty a jiné silné kyseliny jsou natolik silná extrakční činidla, že nejsou vhodná k určování fyto toxických ani zotoxických koncentrací kovů, neboť z půd vyluhují více kovu než roztoky solí, a mohou tak přeceňovat biodostupné koncentrace. Z jejich práce vyplývá, že jako nejvhodnější činidlo pro stanovení rizikových koncentrací kovů v půdách, včetně jeho relevantní dostupnosti biotě, se jeví roztok NaNO₃.

3.1.2.3 Mobilita Cu

Pohyblivost Cu v půdách je relativně nízká, protože Cu je z velké části imobilizovaná ve svrchních horizontech sorpčními a komplexotvornými mechanismy s organickou hmotou a Fe- a Mn-(hydr)oxidy (Brun et al., 1998; Pietrak and McPhail, 2004). Navzdory tomuto bylo zjištěno (Fernández-Calviño et al., 2009), že množství Cu z fungicidu (3-5 kg/ha) aplikovaného 3-6krát do roka na viniční půdy by mělo být za dobu padesáti let třikrát vyšší, než množství Cu pozorované v těchto půdách. Svědčí to o znatelné ztrátě přidané Cu, a to buď prostřednictvím eroze, odtoků nebo průsaků. K podobným závěrům došli i Besnard et al., (2001). Fernández-Calviño et al., (2008b) také podpořili tuto hypotézu, když zkoumali z viničních půd erozí nabohacené sedimenty, a ty měly v porovnání s půdami vyšší obsahy Cu. Mirlean et al., (2009) zkoumali průsaky Cu pocházející z fungicidů do nižších půdních vrstev v acidických písčítých půdách. Zjistili, že kyselost písčítých půd společně s vysokým srážkovým úhrnem přispívá k infiltraci Cu do mělkých zvodní a ke kontaminaci podzemních vod. Mobilizaci Cu půdním profilem popsali v kyselých půdách (na granitech) i Nóvoa-Muñoz et al., (2007). Je zřejmé, že velkou roli při mobilitě Cu půdním profilem hrají fyzikálně chemické vlastnosti půd, zejména pH, dále také CEC, a obsah jílové a organické složky.

Mobilita, erozní činnost a způsob hospodaření na vinicích (včetně charakteru orby) jsou důležitými faktory při potenciální kontaminaci akvatických systémů (Besnard et al., 2001). Vinice situované na strmých svazích (Brun et al., 1998; Besnard et al., 2001) jsou náchylnější

k erozi, při které může odtokem nebo odnosem docházet ke zdatelným ztrátám Cu, a tím pádem i ke kontaminaci povrchových a podzemních vod včetně říčních sedimentů (Fernández-Calviño et al., 2008a,b).

K zabránění eroze a zvýšení úrodnosti půd se užívají různé organické meliorační prostředky jako např. stromová kůra, vinné prýty nebo kompost. Tyto organické materiály mají acidobazické a komplexotvorné vlastnosti, jsou schopny pufovat či sorbovat Cu a tím tak ovlivňují její retenci v půdě. Nutno dodat, že Cu komplexovaná na výše uvedené materiály představuje větší riziko uvolnění při dekompozici než Cu adsorbovaná, která je relativně imobilní (Besnard, et al., 2001).

Při mobilitě Cu půdním profilem je také důležitá délka interakce kovu s půdním prostředím, tzv. „aging“ efekt (Ma et al., 2006). Pojmem „aging“ se rozumějí procesy, při kterých mobilita a biodostupnost/toxicita kovů přidaných do půd klesá s časem. Přesné procesy zodpovědné za tento fenomén nejsou doposud zcela objasněné, bylo však zjištěno, že při nich dochází k modifikaci obsahů Cu mezi jednotlivými půdními frakcemi (Sayen et al., 2009). Tito autoři také uvedli, že snížená mobilita Cu s přibývajícím časem indikuje její pomalou redistribuci z kationtově výměnných pozic do pevněji vázaných komplexů.

3.1.3 Biodostupnost/toxicita mědi

Zvýšené obsahy Cu negativně ovlivňují stabilitu agroekosystémů, protože nepříznivě působí na rostlinnou a půdní biotu. Ke zhodnocení toxikologických rizik, které může Cu v půdách způsobovat, je důležité předem určit její biodostupnost pro rostliny, protože samotné celkové obsahy Cu v půdách o její toxicitě nevypovídají (Fernández-Calviño et al., 2009). Brun et al., (2001) definovali biodostupnost jako množství Cu v půdě, které může být absorbováno kořenovým systémem rostliny určitého druhu. Toto množství, včetně dalších potenciálně se vyskytujících frakcí, se stanovuje pomocí chemických extrakčních metod.

Dumestre et al., (1999) stanovili, že zvýšené koncentrace Cu (zejména Cu(II)) mají nepříznivý vliv na vývoj půdních mikroorganismů, a to z hlediska aktivity, počtu i diverzity. Snížení populací půdních organismů může mít za následek i snížení procesu mineralizace organických xenobiotik, které odbourávají právě tyto organismy (Jacobson et al., 2007). Brun et al., (2003) uvedli, že zvýšené koncentrace Cu také negativně ovlivňují fenologii, růst a reprodukci některých rumištních druhů rostlin.

U rostlin jsou lepšími indikátory biodostupnosti Cu kořeny než nadzemní části (Brun et al., 2001). Tito autoři ve své studii zkoumali obsahy Cu v kořenových systémech kukuřice rostoucí na viničních půdách (obsah Cu 38-251 mg/kg) a zjistili, že koncentrace Cu

v kořenech byly přímo úměrné celkovému množství Cu v půdě a nepřímo úměrné výměnné kapacitě kationtů (CEC) půdy. Obsahy Cu v kořenech (90 až 600 mg/kg) byly poměrně vysoké, překvapivě srovnatelné v kyselých i v alkalických půdách, což naznačovalo, že pH půdy nevysvětlovalo výši koncentrace Cu v kořenech kukuřice. Naopak bylo pozorováno, že koncentrace Cu v nadzemních částech kukuřice s klesajícím pH stoupá. Tento fakt podpořil všeobecně uznávanou hypotézu, že hodnota pH ovlivňuje koncentrace Cu v nadzemních částech rostlin. Celkové obsahy Cu v nadzemních částech kukuřice (18 mg/kg) však poukazovaly na to, že akumulace Cu v nadzemních částech rostlin nejsou dobrým indikátorem biodostupnosti Cu. Chaignon et al., (2003) se ve své práci snažili zjistit, který z půdních parametrů má největší vliv na biodostupnost/fytotoxicitu Cu stanovenou měřením koncentrace Cu v prýtech a kořenech rajčat kultivovaných na viničních půdách (v laboratorních podmínkách). Koncentrace Cu byly naměřeny jako v předchozím případě vyšší v kořenech než v nadzemních částech rostlin. Dále byly zjištěny pozitivní korelace mezi obsahy Cu v kořenech a celkovými obsahy Cu v půdách a také obsahy půdního organického uhlíku naznačující významnou roli organické hmoty na retenci a biodostupnosti Cu. V případě kultivace rajčat na acidických půdách byly v jejich kořenech zaznamenány značně vysoké obsahy Cu, což znamená, že účinek pH na příjem Cu nebyl v tomto případě zanedbatelný a poukazoval také na zvyšující se biodostupnost Cu s klesající hodnotou pH půdy. Z toho plyne, že k toxicitě nejvíce náchylné půdy jsou ty kyselé s nízkou výměnnou kapacitou kationtů. Je důležité zdůraznit, že schopnost rostliny přijímat Cu svými kořeny je odvislá také od biologických faktorů rostliny, na jejím druhu a typu a velikosti kořenového systému (Brun et al., 1998). Ačkoli každá rostlina je jinak náchylná k příjmu Cu, obecně uznávaný fytotoxický limit je 100 mg/kg (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Přítomnost Cu nad tento limit představuje vážné ohrožení kvality těchto půd (Fernández-Calviño et al., (2009).

Přímá toxicita vinné révy v půdách je nepravděpodobná, a to díky skutečnosti, že víno má hluboké kořeny a vysoké koncentrace Cu se nacházejí převážně v povrchových vrstvách půd. Ohrožené jsou tedy hlavně rostliny s mělkými kořeny a mladá vinná réva. Z tohoto důvodu by pěstování takto náchylných plodin na půdách se zvýšeným obsahem Cu mohlo vést k fytotoxicitě (Komárek et al., 2010). Zvýšený potenciál (fyto)toxicity může nastat i ve viničních půdách kontaminovaných Cu, které byly opuštěny nebo jinak změnilo svoji funkčnost, a kde by nové využití těchto půd mohlo způsobit remobilizaci Cu (Fernández-Calviño et al., 2008c).

3.1.5 Koncentrace Cu a legislativní limity

Limitní hodnoty koncentrací Cu v evropských i v ostatních viničních půdách světa jsou v mnohých případech překračovány (Tab.1). Většina právních norem evropských i neevropských zemí považuje za relevantní dostupnost kovů v půdě jejich celkové obsahy, extrahované obvykle silným činidlem (např. lučavkou královskou), které však v sobě zahrnují většinu (bio)dostupných i nedostupných frakcí. Některé státy ve svých legislativách zohledňují i některé půdní vlastnosti (např. obsah jílu nebo organické hmoty), které zlepšují saturační kapacitu půd, a tak přispívají k regulaci mobility případně biodostupnosti kovů a k celkově dobré kvalitě půd (Lorenzoni et al., 2007). Například české regulativy (Vyhláška MZP, 13/1994 Sb.) nastavují limitní hodnoty koncentrace Cu pro hrubozrnnou půdu (obsah jílové složky je menší než 20 %) na 60 mg/kg a pro půdy s vyšším obsahem jílu pak na 100 mg/kg (Komárek et al., 2008). Podle legislativy Evropské unie (směrnice Rady 86/278/EHS) jsou mezním limitem koncentrace Cu v kyselých půdách (pH 6-7) hodnoty 50 - 140 mg/kg, respektive nad tuto hranici je zakázána aplikace čistírenských kalů. Dále by celkový roční přísun Cu do půd neměl převyšovat množství 12 kg/ha. Přísné limity mají například v Nizozemí nebo v Německu, kde jsou nejvyšší povolené hodnoty koncentrací Cu v rámci zachování dobré kvality zemědělských půd, 36, respektive 50 mg/kg.

Viniční půdy s koncentracemi Cu převyšujícími hodnoty 60 mg/kg podle některých autorit (Schramel et al., 2000; Rusjan et al., 2007) potřebují vypracovat posudek možných environmentálních rizik. Kabata-Pendias and Pendias, (2001) považují půdy s koncentracemi Cu převyšující 100 mg/kg za degradované a mělo by se usilovat o jejich remediaci. Při jejich dalším využívání by se měl také prověřit jejich toxický potenciál.

Tab.1: Koncentrace Cu ve viničných půdách s legislativními limity pro jednotlivé země

Stát	Koncentrace Cu (mg kg⁻¹)	Legislativní limity pro konc. Cu (mg kg⁻¹)	Zdroj
Austrálie	9-249	60 ^a	Pietrzak and McPhail (2004)
Austrálie	24-159	60 ^a	Wightwick et al. (2008)
Brazílie	196-2497	nezjištěno	Mirlean et al. (2005)
Brazílie	37-3216	nezjištěno	Mirlean et al. (2007)
Česká republika	20-156	60-100, ES	Komárek et al. (2008)
Francie	22-398	50-140 (ES)	Chaignon et al. (2003)
Francie	38-251	50-140 (ES)	Brun et al. (2001)
Francie	31-250	50-140 (ES)	Brun et al. (1998)
Francie	248-378	50-140 (ES)	Besnard et al. (2001)
Chorvatsko	30-700	60-100	Romić et al. (2004)
Chorvatsko	70-302	60-100	Vitanović et al. (2008)
Itálie	37-64	120, 50-140 (ES)	Lorenzoni et al. (2007)
Slovinsko	71-160	5 kg/ha/rok	Rusjan et al. (2007)
Španělsko	157-434	50-140 (ES)	Fernández-Claviño et al. (2008a)
Španělsko	42-538	50-140 (ES)	Fernández-Claviño et al. (2008b)
Španělsko	25-272	50-140 (ES)	Fernández-Claviño et al. (2008c)
Španělsko	104-632	50-140 (ES)	Nóvoa-Muñoz et al. (2007)
Srbsko	25-433	100	Ristić et al. (2007)
Nový Zéland	4-259	30-100, 60 ^a	Morgan and Talyor (2004)
Řecko	<202	50-140 (ES)	Vavoulidou et al. (2005)
Taiwan	9-100	200	Lai et al. (2010)

^a Australské a novozélandské směrnice (Australian and New Zealand guidelines for assessment and management of contaminated soils, 1992)
ES, Evropská směrnice (směrnice Rady 86/278/EHS)

4. ZÁVĚR

Stále se zvyšující poptávka po nerostných surovinách a vyspělá světová industrializace přispívá k uvolňování těžkých kovů do životního prostředí. Hlavními zdroji kontaminace půd Cu jsou průmyslové procesy včetně spalování uhlí, průmyslových a komunálních odpadů, důlní těžba, hutnictví, zpracování kovů, nakládání s čistírenskými kaly a další zemědělské aktivity.

Koncentrace Cu ve viničních půdách napříč kontinenty jsou odlišné a to díky mnoha různým faktorům. Ať už jde o důvody týkající se přírodního charakteru jako je geografická poloha, topografické a pedologické podmínky, srážkové úhrny, erozní činnost nebo důvody lokálního měřítka jako je způsob obhospodařování vinic, druh a koncentrace používaných fungicidů nebo frekvence jejich aplikace, z dosud publikované literatury lze usoudit, že nejvýraznějším faktorem ovlivňujícím výši koncentrace Cu ve viničních půdách je samotná délka tradice vinařství a s ní spojená dlouhodobá aplikace agrochemikálií. Dalším velmi významným faktorem je charakter podnebí, který také ovlivňuje výši koncentrace Cu do značné míry, protože vlhké a teplé klima příznivě působí na zmnožení škůdců, a tím dochází k zintenzivnění opatření proti nim. Přímá souvislost mezi akumulací Cu v půdě a půdními vlastnostmi nebyla dosud prokázána či důkladně popsána.

Měď může být spojována s mnoha různými půdními komponentami lišícími se svými schopnostmi ji zadržovat nebo uvolňovat. Mobilita, případně biodostupnost Cu, je tedy odvislá od její distribuce mezi půdními frakcemi. Stanovení frakcionace Cu se provádí chemickými extrakčními postupy, které navzdory analytickým limitacím a kritice, jsou stále používány. Analýzy kontaminace viničních půd Cu na základě celkových koncentrací Cu jsou pro zhodnocení souhrnných rizik z ní vyplývajících nedostačující. Důležité je tedy odhalit mobilní případně biodostupné frakce, které mohou putovat půdním profilem a jsou tak potenciálně nebezpečné pro další složky prostředí. Dalšímu nakládání s viničními půdami kontaminovanými Cu by mělo předcházet posouzení vlivů na životní prostředí.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- Adriano, C.D., Bolan, S.N., Vangronsveld, J., Wenzel, W.W., 2004. Heavy metals. In: Hillel, D. (ed. in chief), Hatfield, J.L., Pwllson, S.D., Rosenzweig, C., Scow, M.K., Singer, J.M., Sparks, L.D. (eds.) *Encyclopedia of Soils in the Environment*. 1st ed., Volume 2. Academic Press, Elsevier, str. 175-181
- Angelova, V.R., Ivanov, V.S., Braikov, D.M., 1999. *Heavy metals (Pb, Cu, Zn and Cd) in the system soil-grapevine-grape*. J. Sci. Food Agric., 79: 713-21
- Appenroth, K.-J., 2010. Definition of „heavy metals“ and their role in biological systems. In: Sherameti, I., Varma, A. (eds.) *Soil Heavy Metals*., 1st ed., Volume 19. – Soil Biology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, str. 19-29
- Arias, M., Paradelo, M., López, E., Simal-Gándara, J., 2006. *Influence of pH and soil copper on adsorption of metalaxyl and penconazole by the surface layer of vineyard soils*. J. Agric. Food Chem., 54: 8155-62
- Arias-Estévez, M., López-Perigo, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C., García-Río, L., 2008. *The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources*. Agric. Ecosyst. Environ., 123: 247-60
- Aubert, H., Pinta, M., 1977. *Trace Elements in Soils*. Elsevier, Amsterdam, 383 str.
- Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, National Health and Medical Research Council, 1992. *Australian and New Zealand Guidelines for the Assessment and Management of Contaminated Soils*
- Baker, D.E., 1995. Copper. In: Alloway, B.J. (ed.) *Heavy Metals in Soils*., 2nd ed., Blackie Academic & Professional, London, str. 152-178
- Besnard, E., Chenu, C., Robert, M., 2001. *Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils*. Environ. Pollut., 112: 329-337
- Bradl, H.B., 2004. *Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents*. J. Colloid. Interf. Sci. 277: 1-18
- Brun, L.A., Maillet, J., Herrmann, P., Rémy, J.C., 1998. *Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils*. Environ. Pollut., 102: 151-161
- Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., Pépin, M., 2001. *Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils*. Environ. Pollut., 111: 293-302
- Brun, L.A., Le Corff, L., Maillet, J., 2003. *Effects of elevated soil copper on phenology, growth and reproduction of five ruderal plant species*. Environ. Pollut., 122: 361-8
- Duffus, H.J., 2002. „Heavy metals“ – a meaningless term?. Pure App. Chem., 74: 793-807

- Dumestre, A., Sauvé, S., McBride, M., Baveye, P., Berthelin, J., 1999. *Copper speciation and microbial activity in long-term contaminated soils*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 36: 124-31
- Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., Díaz-Raviño, M., Arias-Estévez, M., 2009. *Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW Iberian Peninsula)*. Geoderma, 153: 119-29
- Fernández-Calviño, D., Pateiro-Moure, M., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., 2008b. *Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain)*. Eur. J. Soil Sci., 59: 315-26
- Fernández-Calviño, D., Rodríguez-Suárez, J.A., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., Simal-Gándara, J., 2008a. *Copper content of soils and river sediments in winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components*. Geoderma., 145: 91-7
- Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., 2008c. *Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes*. Land Degrad. Develop., 19: 165-77
- Frank, R., Braun, H.E., Ishida, K., Suda, P., 1976. *Persistent organic and inorganic pesticide residues in orchard soils and vineyards of Southern Ontario*. J. Soil. Sci., 56: 463-84
- Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. *Bound pesticide residues in soils: a review*. Environ. Pollut., 108: 3-14
- Gupta, S.K., Aten, C., 1993. *Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentration in contaminated soils*. Int. J. Environ. Anal. Chem., 51: 25-46
- Hough, R.L., 2010. Copper and Lead. In: Hooda, P.S. (ed.) *Trace Elements in Soils*, Section 4 – Characteristics and Behaviour of Individual Elements., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, str. 441-460
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P., 2003. *Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a wine-growing area*. Environ. Pollut., 123: 229-38
- Chesworth, W., 2008. Micronutrients. In: Chesworth, W. (ed.) *Encyclopedia of Soil Science*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, str. 466-473
- Jacobson, A.R., Dousset, S., Andreux, F., Baveye, P.C., 2007. *Electron microprobe and synchrotron X-ray fluorescence mapping of the heterogenous distribution of copper in high-copper vineyard soils*. Environ. Sci. Technol., 41: 6343-9
- James, R.O., Barrow, N.J., 1981. Copper Reactions with Inorganic Components of Soils including Uptake by Oxide and Silicate Minerals. In: Loneragan, J.F., Robson, A.D., Graham, R.D. (eds.) *Copper in Soils and Plants*, Copper in Soils. Academic Press, Sydney, str. 46-68

- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants.*, 3rd ed. CRC Press LLC, United States of America, 413.str
- Karlsson, T., Perrson, P., Skyllberg, U., 2006. *Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter – EXAFS evidence for chelate ring structures.* Environ. Sci. Technol., 40: 2623-8
- Komárek, M., Száková, J., Rohošková M., Javorská H., Chrastný, V., Balík, J., 2008. *Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the Czech Republic.* Geoderma, 147: 16-22
- Komárek, M., Vaněk, A., Chrastný, V., Czáková, J., Kubová, K., Drahot, P., 2009. *Retention of copper originating in different fungicides in contrasting soil types.* J. Hazard. Mater., 166: 1395-1402
- Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J-C., 2010. *Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects.* Environ. Int., 36: 138-151
- Kretzmer, A., Voegelin, A., 2001. Modeling competitive sorption and release of heavy metals in soils. In: Selim, H.M., Sparks, D.L. (eds.) *Heavy metals release in soils*, Chapter 3. CRC Press LLC, United States of America, str. 55-88
- Lai, H-Y., Juang, K-W., Chen, B-Ch., 2010. *Copper concentration in grapevines and vineyard soils in central Taiwan.* Soil Sci. Plant Nutr., 56: 601-6
- Loland, J.Ø., Singh, B.R., 2004. Copper contamination of soil and vegetation in coffee orchards after long-term use of Cu fungicides. Nutr. Cycl. Agroecosys., 69: 203-11
- Lorenzoni, P., Valboa, G., Papini, R., Paone, R., Aramini, G., Colloca, C., Corea, A.M., 2007. *Soil copper and zinc accumulation and bioavailability under a long-term vineyard cultivation in south Italy.* Ital. J. Agron./ Riv. Agron., 1: 31-39
- Ma, Y., Lombi, E., Oliver, I.V., Nolan, A.L., McLaughlin, M.J., 2006. *Long-term aging of copper added to soils.* Environ. Sci. Technol., 40: 6310-7
- McBride, M.B., 1981. Forms and Distribution of Copper in Solid and Solution Phases of Soil. In: Loneragan, J.F., Robson, A.D., Graham, R.D. (eds.) *Copper in Soils and Plants.*, Copper in Soils. Academic Press, Sydney, str.25-45
- Megateli, S., Semsari, S., Couderchet, M., 2009. *Toxicity and removal of heavy metals (cadmium, copper and zinc) by Lemna gibba.* Ecotox. and Environ. Safety, 72: 1774-1780
- Miguéns, T., Leirós, C., Gil-Sotres, F., Trasar-Cepeda C., 2007. *Biochemical properties of vineyard soils in Galicia, Spain.* Sci. Total. Environ., 378: 218-222
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Chrastný, V., 2006. *Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils-tracers of lead origin.* J. Geochem. Explor., 88: 130-33

- Mirlean, N., Roisenberg, A., Chies J.O., 2007. *Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil)*. Environ. Pollut., 149: 10-17
- Mirlean, N., Baisch, P., Medeanic, S., 2009. *Copper bioavailability and fractionation in copper-contaminated sandy soils in the wet subtropics (Southern Brazil)*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 82: 373-77
- Morgan, R.K., Taylor, E., 2004. *Copper accumulation in vineyard soils in New Zealand*. Environ. Sci. 1: 139-67
- Nóvoa-Muñoz, J.C, Queijeiro, J.M.G, Blanco-Ward, D., Álvarez-Olleros, C., Martínez-Cortizas, A., García-Rodeja E., 2007. *Total copper content and its distribution in acid vineyard soils developed from granitic rocks*. Sci. Total. Environ., 378: 23-27
- Parat, C., Chaussod, R., Lévêque, J., Dousset, S., Andreux, F., 2002. *The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron*. Eur. J. Soil Sci., 53: 663-9
- Parker, A.J., 1981. Introduction: The Chemistry of Copper. In: Loneragan, J.F., Robson, A.D., Graham, R.D. (eds.) *Copper in Soils and Plants*., Acknowledgments. Academic Press, Sydney, str.1-18
- Petránek, J., 1993. *Malá encyklopedie geologie*. Nakladatelství JIH, České Budějovice, 246 str.
- Pietrzak, U., McPhail, D.C., 2004. *Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia*. Geoderma, 122: 151-166
- Ponizovsky, A.A., Allen, H.E., Ackerman, A.J., 2007. *Copper activity in soil solutions of calcareous soils*. Environ. Pollut. 145: 1-6
- Ramos, M.C., 2006. *Metals in vineyard soils of the Penedès area (NE Spain) after compost application*. J. Environ. Manag., 78: 209-215
- Ristić, M., Bokić, T., Zežević, T., 2006. *Copper accumulation and availability in vineyard soils of Serbia*. In: Facta universitatis - series: Working and Living Environmental Protection, Iss.1., Volume 3, str. 35-42
- Robinson, B., Greven, M., Green, S., Sivakumaran, S., Davidson, P., Clothier, B., 2006. *Leaching of copper, chromium and arsenic from treated vineyard pots in Marlborough, New Zealand*. Sci. Total. Environ., 364: 113-23
- Romić, M., Romić, D., Dolanjski, D., Stričević, I., 2004. *Heavy metal accumulation in topsoils from the wine-growing regions*. Part I. Factors which control retention. Agric. Consec. Sci., 69: 1-10
- Rusjan, D., Strlič, M., Pucko, D., Korošec-Koroza, Z., 2007. *Copper accumulation regarding the soil characteristics in sub-Mediterranean vineyards in Slovenia*. Geoderma., 141: 111-8

Sayen, S., Mallet, J., Guillon, E., 2009. *Agging effect on the copper sorption on a vineyard soil: column studies and SEM-EDS analysis*. J. Colloid. Interf. Sci., 331: 47-54

Schramel, O., Michalke, B., Kettrup, A., 2000. *Study of copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures*. Sci. Total. Environ., 263: 11-22

Směrnice Rady Evropských společenství 86/278/EHS, ze dne 12.června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství

Tiller, K.G., Merry, R.H., 1981. Copper pollution of agricultural soils. In: Loneragan, J.F., Robson, A.D., Graham, R.D. (eds.) *Copper in Soils and Plants.*, Copper in Soils. Academic Press, Sydney, str.119-137

U.S.Geological Survey, 2009. *Mineral Commodity Summaries 2009*, United States Government Printing Office, Washington, 194 str.

Vavoulidou, E., Avramides, E.J., Papadopoulos, P., Dimirkou, A., Charoulis, A., Konstantinidou-Doltsinis, S., 2005. *Copper content in agricultural soils related to cropping systems in different regions of Greece*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 36: 759-73

Vitanović, E., Vidaček, Ž., Kačić, S., Katalinić, M., 2008. *Contamination of Kastela Bay vineyard soils with heavy metals*. Agronomski Glasnik, 3: 237-46

Vyhláška Ministerstva životního prostředí České republiky, 13/1994 Sb. ze dne 29. prosince 1994, kterou je se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu

Wightwick, A., Mollah, M.R., Partington, D.L., Allinson, G., 2008. *Copper fungicides residues in Australian vineyard soils*. J. Agric. Food Chem., 56: 2457-64

Woolhouse, H.W., Walker, S., 1981. The Physiological Basis of Copper Toxicity and Copper Tolerance in Higher Plants. In: Loneragan, J.F., Robson, A.D., Graham, R.D. (eds.) *Copper in Soils and Plants.*, Copper in Plants. Academic Press, Sydney, str. 258-80