

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



Využití inovativních sorbentů při imobilizaci Zn v půdě

Diplomová práce

Autor: Bc. Magdalena Řečínská

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Konzultant: Ing. Zuzana Michálková

©2016 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Magdalena Řečínská

Regionální environmentální správa

Název práce

Využití inovativních sorbentů při imobilizaci Zn v půdě

Název anglicky

The use of inovative sorbents for immobilization of Zn in soil

Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce je pomocí laboratorních experimentů zjistit účinnost chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí vybraných inovativních syntetických sorbentů a posoudit imobilizaci zinku v půdě.

Metodika

1. Na základě doporučené a další vyhledané literatury bude vypracována rešerše zahrnující popis potenciálních sorbentů a jejich význam při stabilizaci kontaminantů, možné výhody a nevýhody, možnosti testování jejich účinnosti při remediaci půd, vliv podmínek prostředí na vyluhovatelnost rizikových prvků apod.
2. V metodické části diplomantka popíše studované inovativní sorbenty, testované vzorky půd, experimentální uspořádání a také metody zpracování a analýzy vzorků.
3. Praktická část bude zahrnovat (i) syntézu sorbentu, (ii) inkubaci sorbentu v půdě a (iii) sorpční a loužicí experimenty zaměřené na studium mobility zinku. Laboratorní experimenty, přípravu vzorků a zpracování analytických dat bude studentka provádět samostatně pod dohledem vedoucí DP a konzultantky DP. Výsledky budou prezentovány v písemné a grafické podobě.

Doporučený rozsah práce

50 stran (jinak dle potřeby)

Klíčová slova

remediační technologie, stabilizace, amorfni oxid manganu (AMO), povrchová modifikace, zinek, kontaminace půd

Doporučené zdroje informací

- Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M.B., Scheckel K., 2014: Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266: 141-166.
- Boruvka L., Vacha R., 2006: Litavka river alluvium as a model area heavily polluted with potentially risk elements. In: Morel J.-L., Echevarria G., Goncharova N. (eds.): *Phytoremediation of metal-contaminated soils NATO Science Series: IV: Vol. 68*, Springer Netherlands, 346 s.
- Černík M. et al., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie. VŠCHT, Praha, 348 s.
- Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J.C., Joussein E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399: 99-106.
- Chiang Y. W., Santos R. M., Ghyselbrecht K., Cappuyns V., Martens J. A., Swennen R., Van Gerven T., Meesschaert B., 2012: Strategic selection of an optimal sorbent mixture for in-situ remediation of heavy metal contaminated sediments: Framework and case study. *Journal of Environmental Management* 105: 1-11.
- Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172: 9-22.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28: 215-225.
- Roney N., Smith C. V., Williams M., Osier M., Paikoff S. J., 2005. Toxicological profile for zinc. U. S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 352 s.
- Vaněk A., Borůvka L., Drábek O., Mihaljevič M., Komárek M., 2005: Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant, Soil and Environment* 51/7: 316-321.
- Waychunas G. A., Kim Ch. S., Banfield J. F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409-433.

Předběžný termín obhajoby

2015/16 LS – FŽP

Vedoucí práce

Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Ing. Zuzana Michálková

Elektronicky schváleno dne 17. 2. 2015

doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 5. 3. 2015

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 15. 04. 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Využití inovativních sorbentů při immobilizaci Zn v půdě“ jsem vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Marty Vítkové, Ph.D. a Ing. Zuzany Michákové, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů. Všechny literární prameny a publikace, které jsou v mé práci citovány, jsou uvedeny v seznamu literatury na konci této práce.

V Kladně 17. 4. 2016

Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala paní Mgr. Martině Vítkové, Ph.D. za odborné vedení práce a Ing. Zuzaně Michálkové za cenné rady a vstřícnost při konzultacích. Mé velké díky také patří Ing. Marii Králové, Mgr. Sylvě Číhalové a dalším laboratorním technikům za analytickou činnost za účelem zpracování vzorků, použitých pro tuto práci. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přáteli za podporu, kterou mi po celou dobu mého studia poskytovali.

Využití inovativních sorbentů při imobilizaci Zn v půdě

The use of inovative sorbents for immobilization of Zn in soils

Abstrakt

Amorfní oxid manganu (AMO) byl již dříve úspěšně testován jako efektivní činidlo pro snížení mobilní frakce rizikových prvků v půdě. Nežádoucím jevem provázejícím jeho aplikaci je zvýšené rozpouštění tohoto činidla a s tím související oxidace půdní organické hmoty. Z toho důvodu byla navržena povrchová úprava studovaného oxidu Mn vrstvou MnCO_3 (Sm-AMO). Předmětem této diplomové práce je posouzení efektivity chemické stabilizace dvou kontaminovaných půd prostřednictvím Sm-AMO se zaměřením na Zn a ověření stability Sm-AMO na základě laboratorních experimentů. Předběžné testy stability obou materiálů v deionizované vodě potvrdily nižší rozpustnost Sm-AMO oproti původnímu materiálu. Tato skutečnost však již nebyla potvrzena výsledky testování AMO a Sm-AMO z pH statických loužících experimentů, kdy na základě statistické analýzy nebyl zaznamenán rozdíl mezi stabilitou AMO a Sm-AMO, vyjma přirozeného pH (6,03) v půdách řeky Litavky (půdy L). U obou sorbentů byla pozorována nižší rozpustnost se zvyšujícím se pH. Za účelem srovnání adsorpčních vlastností AMO a Sm-AMO byla studována kinetika sorpce Pb, Zn, Cd a As nacházejících se v testovaných půdách. Afinita těchto kovů byla obecně vyšší vůči AMO, ale čas pro dosažení adsorpční rovnováhy byl u obou sorbentů srovnatelný. Výsledky adsorpční kinetiky pro oba testované materiály ukázaly nejvyšší rychlost sorpce i nejvyšší adsorbované množství pro Pb a nejnižší pro Zn. Podobné výsledky byly zaznamenány také při pH-statických loužících experimentech. Stabilizační účinnost Sm-AMO se oproti AMO nejvíce projevila pro Pb a As v přirozených podmínkách pH (6,03 a 6,43) půd Litavky a Smolotel. Při stabilizaci Zn byl pozorován statisticky rozdílný stabilizační účinek AMO/Sm-AMO pouze při pH 8, kdy se AMO projevil jako účinnější. Účinnost Sm-AMO na imobilizaci Zn nebyla tak velká, jak bylo očekáváno, ale ve srovnání s jinými imobilizačními činidly představuje Sm-AMO efektivní sorbent pro imobilizaci Zn.

Klíčová slova: remediační technologie, stabilizace, amorfní oxid manganu (AMO), povrchová modifikace, zinek, kontaminace půd

Abstract

Amorphous manganese oxide has been already successfully tested as an efficient amendment for limiting the mobile fraction of risk elements in soil. However, its application is accompanied with an unsolicited phenomenon of increased dissolution of this agent related to oxidation of soil organic matter. For that reason, surface modification of the studied Mn oxide with the layer of MnCO_3 has been proposed (Sm-AMO). The subject of this thesis is to assess the effectiveness of chemical stabilization of two contaminated soils using Sm-AMO with a focus on Zn and to verify the stability Sm-AMO based on laboratory experiments. The results of preliminary stability testing of both materials in demineralized water confirmed that Sm-AMO is less soluble than the original AMO. However, this fact was not confirmed by the results of testing of AMO and Sm-AMO performed using pH-static leaching experiments, when no differences were observed between AMO and Sm-AMO stability based statistical analysis, except for the natural pH (6.03) in the Litavka soil (soil L). Both sorbents yielded greater stability with increasing pH. Adsorption kinetics of Pb, Zn, Cd and As, which are present in the tested soils, onto AMO and Sm-AMO was studied to compare the adsorption properties of both materials. Affinity of these metals was generally higher towards AMO, but the recorded equilibrium time was similar for both sorbents. The results of adsorption kinetics for both materials tested showed the highest sorption rate and the highest adsorbed amount for Pb and the lowest for Zn. Similar results were also observed at pH-static leaching experiment. Stabilization effectiveness of Sm-AMO compared to AMO was mainly demonstrated for Pb and As under natural pH conditions (pH 6,03 and 6,43) of Litavka and Smolotely soils. Considering the stabilization of Zn statistically significant stabilizing effect of AMO/Sm-AMO was observed only at pH 8, when the AMO showed to be more effective. The effectiveness of Sm-AMO for the immobilization of Zn was not as significant as expected, but compared with other immobilization amendments Sm-AMO is an effective sorbent for Zn stabilization.

Key words: remediation technology, stabilization, amorphous manganese oxide (AMO), surface modification, zinc, soil contamination

Obsah

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Úvod..... | 14 |
| 2 | Cíle práce | 15 |
| 3 | Rizikové prvky v půdě | 16 |
| 3.1 | Zinek..... | 16 |
| 3.2 | Toxicita zinku..... | 17 |
| 4 | Remediační technologie půd kontaminovaných kovy a metaloidy..... | 19 |
| 4.1 | Izolace | 20 |
| 4.2 | Imobilizace | 21 |
| 4.2.1 | Solidifikace/stabilizace | 21 |
| 4.2.2 | Vitrifikace | 22 |
| 4.2.3 | Půdní činidla pro imobilizaci rizikových prvků..... | 23 |
| 4.3 | Redukce toxicity a mobility | 25 |
| 4.3.1 | Chemická úprava..... | 25 |
| 4.3.2 | Propustné aktivní stěny | 25 |
| 4.3.3 | Biologické úpravy | 25 |
| 4.3.4 | Fytoremediace | 26 |
| 4.4 | Extrakce..... | 27 |
| 4.4.1 | Vymývání půdy..... | 27 |
| 4.4.2 | Elektrokinetická úprava | 28 |
| 5 | Oxidy a hydroxidy používané ke stabilizaci rizikových prvků..... | 29 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.1 | Oxidy železa | 30 |
| 5.2 | Oxidy hliníku..... | 30 |
| 5.3 | Oxidy manganu | 31 |
| 5.3.1 | Oxidy manganu s tunelovou strukturou uspořádání..... | 32 |
| 5.3.2 | Oxidy manganu s vrstevnatou strukturou uspořádání..... | 34 |
| 5.4 | Amorfní oxid manganu | 35 |
| 6 | Materiál a metodika..... | 36 |
| 6.1 | Příprava sorbentů a jejich charakterizace | 36 |
| 6.2 | Testované půdy..... | 37 |
| 6.3 | Sekvenční extrakční analýza testovaných půd | 38 |
| 6.4 | Testy stability AMO a Sm-AMO v deionizované vodě..... | 39 |
| 6.5 | Kinetika sorpce kovů na AMO a Sm-AMO | 39 |
| 6.6 | pH-statické loužící experimenty..... | 40 |
| 6.7 | Analýzy roztoků | 41 |
| 6.8 | Statistické vyhodnocení..... | 41 |
| 7 | Výsledky | 42 |
| 7.1 | Analýza pevné fáze..... | 42 |
| 7.2 | Fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných půd | 43 |
| 7.3 | Frakcionace kontaminujících kovů a polokovů v testovaných půdách..... | 44 |
| 7.4 | Stabilita AMO a Sm-AMO v závislosti na čase..... | 45 |
| 7.5 | Testy kinetiky sorpce..... | 46 |
| 7.6 | Výsledky pH-statických loužících experimentů..... | 48 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 7.6.1 | Loužení sledovaných kontaminantů z půdy Litavky | 48 |
| 7.6.2 | Loužení kontaminantů z půdy Smolotely | 50 |
| 7.6.3 | Stabilita AMO/Sm-AMO a rozpuštěný organický uhlík (DOC) v půdách L a S v závislosti na pH..... | 51 |
| 8 | Diskuze | 53 |
| 9 | Závěr..... | 57 |
| 10 | Literatura..... | 58 |

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| Obr. 1: Schéma vitrifikace | 22 |
| Obr. 2: In situ elektrokinetický separační systém | 28 |
| Obr. 3: Oxidy manganu s tunelovou strukturou, A) pyroluzit, B) hollandit, C) todorokit | 33 |
| Obr. 4: Fáze birnessitu bohatá na Na kationty ukazující neuspořádané molekuly H ₂ O/Na vložené mezi oktaedrické vrstvy | 34 |
| Obr. 5: Výroba CO ₂ a jeho přivádění do suspenze s AMO | 37 |
| Obr. 6: a) Loužení testovaných půd po dobu 48 hodin, b) centrifugace vzorků, c) filtrace přes stříkačkové filtry do 20 ml zkumavek..... | 41 |
| Obr. 7: a) Částice AMO (SEM snímek), b) částice Sm-AMO pokryté vrstvou MnCO ₃ (SEM snímek) | 42 |
| Obr. 8: Porovnání výsledků rentgenové difrakční analýzy původního amorfního Mn-oxidu a jeho upravených fází | 43 |
| Obr. 9: Množství rozpuštěného Mn za jednotku času v suspenzi s deionizovanou vodou a AMO/Sm-AMO v poměrech 1/50 a 1/500..... | 46 |
| Obr. 10: Kinetika sorpce na AMO/Sm-AMO pro a) Pb, Zn, Cd při pH 5,5 a b) As při pH 7..... | 47 |
| Obr. 11: Výsledky statistické analýzy v půdě z Litavky a) koncentrace Zn, b) koncentrace Cd..... | 49 |
| Obr. 12: Výsledky statistické analýzy v půdě z Litavky a) koncentrace Pb, b) koncentrace As | 50 |
| Obr. 13: Výsledky statistické analýzy v půdě Smolotely kontaminované As | 50 |
| Obr. 14: Výsledky statistické analýzy v půdách Mn a) koncentrace Mn v půdách z Litavy b) koncentrace Mn v půdách ze Smolotel..... | 51 |
| Obr. 15: Výsledky statistické analýzy DOC a) DOC pro Litavku, b) DOC pro Smolotely | 52 |

Seznam tabulek

| | |
|---|----|
| Tab. 1: Tabulka šesti stupňů kontaminace rizikovými prvky, určená na základě prahových hodnot kontaminantů v půdním horizontu 0–20 cm | 16 |
| Tab. 2: Remediační technologie půd kontaminovaných kovy a metaloidy | 20 |
| Tab. 3: Organická a anorganická činidla sloužící k imobilizaci rizikových prvků, zejména Zn | 24 |
| Tab. 4: Schéma sekvenční extrakce zaměřené na Pb, Zn a Cd dle Rauret et al. (2000) pro 1 g kontaminované půdy | 38 |
| Tab. 5: Schéma sekvenční extrakce zaměřené na As dle Wenzel et al. (2001) pro 1 g kontaminované půdy | 39 |
| Tab. 6: Vlastnosti testovaných sorbentů AMO a Sm-AMO | 43 |
| Tab. 7: Základní fyzikálně chemické vlastnosti studovaných půd | 44 |
| Tab. 8: Pseudo celkové koncentrace prvků ve studovaných půdách při rozkladu s <i>aqua regia</i> | 44 |
| Tab. 9: Frakcionace Cd, Pb, Zn v půdách Litavky (mg kg^{-1}) | 45 |
| Tab. 10: Frakcionace As v půdách Litavky a Smolotel (mg kg^{-1}) | 45 |
| Tab. 11: : Kinetické parametry získané z rovnice pseudo-druhého řádu pro adsorpci Zn, Pb, Cd a As na AMO a Sm-AMO, při pH 5,5 pro Zn, Pb, Cd a pH 7 pro As..... | 47 |
| Tab. 12: Hodnoty pH pro kontrolní a upravené půdy | 48 |

1 Úvod

Půda je klíčovou součástí suchozemských ekosystémů a důležitou zásobárnou chemických prvků. V několika posledních desetiletích se setkáváme s problémy spojenými se znečištěním půd, způsobeným lidskou činností. Do biosféry se tak začaly dostávat prvky, jež se v životním prostředí nacházely v zanedbatelných koncentracích (Trebichavský et al., 1997; Gil-Díaz et al., 2014). Mezi nejčastější rizikové prvky patří olovo (Pb), chrom (Cr), arsen (As), zinek (Zn), kadmium (Cd), měď (Cu), rtuť (Hg) a nikl (Ni) (Wuana et Okieimen, 2011), z nichž některé formy se řadí mezi nejtoxičtější anorganické polutanty. Následkem vysoké koncentrace a zvýšené mobility mohou tyto kovy a metaloidy vstupovat do všech sfér životního prostředí a ovlivňovat růst rostlin a zdraví zvířat a člověka (Bradl, 2004; Fonseca et al., 2011). Zároveň je zde riziko jejich bioakumulace, tj. hromadění v potravinovém řetězci (Wuana et Okieimen, 2011; Wyszowska et al., 2013).

Hlavním cílem některých *in situ* sanačních technologií je snížit dostupnost kovu v půdě, čili stabilizovat ho na místě. Stabilizace rizikového prvku představuje remediační technologii používanou ke snížení mobility cílových prvků v půdách přidáním imobilizačních činidel. Tím dochází k tomu, že kontaminující prvky přecházejí do nerozpustné fáze, čímž se sníží jejich vyluhovatelnost a tím je omezeno jejich další šíření (Kumpiene et al., 2008). Chování a mobilita kovů v půdě jsou významně ovlivněny jejich sorpcí na půdní organickou hmotu, jílové minerály a sekundární oxidy zejména Fe, Al a Mn (Komárek et al., 2013; Bolan et al., 2014).

Předkládaná diplomová práce se zabývá imobilizací Zn prostřednictvím povrchově modifikovaného oxidu manganu (dále Sm-AMO), jehož amorfní forma je intenzivně zkoumána na katedře geoenvironmentálních věd a byla již dříve použita jako efektivní činidlo pro snížení mobilní frakce rizikových prvků v půdě.

2 Cíle práce

Hlavními cíli této diplomové práce bylo pomocí laboratorních experimentů, jako jsou testy stability v deionizované vodě, testy kinetiky sorpce a pH-statické loužící experimenty, zjistit stabilitu sorbentů na bázi Mn-oxidů v podobě amorfního oxidu manganu (AMO) a povrchově upraveného amorfního oxidu manganu (Sm-AMO) a poté prozkoumat jejich účinnost na chemickou stabilizaci zejména Zn, ale i dalších rizikových prvků nacházejících se v testovaných půdách z nivy řeky Litavky a obce Smolotely.

3 Rizikové prvky v půdě

Rizikové prvky jsou často obsaženy v odpadech z různých průmyslových činností, např. výroby automobilů či hutnictví. Některé kovy, jako je Cd, Zn a Cu lze nalézt v hnojivech používaných pro zemědělské účely. Kromě toho jsou vysoké koncentrace Zn a Cu spolu s Pb přítomny v půdách na okraji silnic a v městských odpadech či čistírenských kalech (Rieuwerts et Farago, 1996; Covelo et al., 2008; Fonseca et al., 2011; Wuana et Okieimen, 2011). Nejen antropogenní, ale i přírodní faktory mají vliv na obsah rizikových prvků v půdách. Jedná se o faktory, jako jsou: složení mateřské horniny, velikost zrn dané půdy, obsah humusu, potenciální oxidace/redukce půdní organické hmoty, pokrytí půdy rostlinami a sorpční kapacita půdy (Kabata-Pendias, 2004; Wyszowska et al., 2013).

Wyszowska et al. (2013) uvádějí tabulku (Tab. 1) navrženou IUNG institutem (Institut pedologie a pěstování rostlin) se sídlem v polském městě Pulawy, jenž znázorňuje rozdělení kontaminace rizikovými prvky do šesti stupňů, určenými na základě jejich prahových hodnot v půdním horizontu 0–20 cm.

Tab. 1: Tabulka šesti stupňů kontaminace rizikovými prvky, určená na základě prahových hodnot kontaminantů v půdním horizontu 0–20 cm (Převzato z: Wyszowska et al., 2013)

| Stupeň kontaminace | Míra znečištění |
|--------------------|------------------------|
| 0 | Přírodní obsah |
| 1 | Zvýšený obsah |
| 2 | Slabé znečištění |
| 3 | Mírné znečištění |
| 4 | Silné znečištění |
| 5 | Velmi silné znečištění |

3.1 Zinek

Zinek je všudypřítomný esenciální stopový prvek, jenž je nezbytný pro biologické systémy (Maderova et Paton, 2013). Ve své čisté elementární formě představuje šedobílý lesklý kov, jehož lesk na vlhkém vzduchu pozvolna mizí vlivem povrchové oxidace. Patří do skupiny 2B periodického systému (Bencko et al., 1995; Trebichavský et al., 1997). Vyskytuje se ve 3 oxidačních stavech: Zn^0 , Zn^+ , Zn^{2+} a tvoří jednoduché i komplexní sloučeniny (Wyszowska et al., 2013). Hlavním

přirozeným zdrojem Zn je minerál sfalerit (ZnS), ale také smithsonit ($ZnCO_3$) či zinkit (ZnO). Ložiska těchto minerálů se nejvíce nacházejí na území USA a bývalého SSSR, ale sfalerit lze najít i v České republice, např. na Příbramsku (Bencko et al., 1995). Zinek a jeho sloučeniny mají mnoho využití v průmyslu. Sloučeniny Zn jsou použity např. při výrobě bílé barvy, keramiky či kaučuku, ale také jsou přidávány do některých kosmetických výrobků či vitamínových přípravků (Bencko et al., 1995; Trebichavský et al., 1997; Roney et kol., 2005).

3.2 Toxicita zinku

Zinek se v nadměrném množství stává toxickým pro člověka, zvířata, rostliny a mikroorganismy a má i inhibiční účinek na půdní enzymy (Zaborowska et al., 2006). Průměrný obsah Zn v zemské kůře je asi 70 mg kg^{-1} , ale jeho koncentrace roste nepřirozeně v důsledku antropogenních činností, jako jsou hutnictví, průmysl a také zemědělství (Wuana et Okieimen, 2011). Největší množství Zn se dostává do ovzduší v podobě prachových částic, jež se pak usazují v půdách (Roney et al., 2005; Wuana et Okieimen, 2011). Dle tabulky 1 v závislosti na velikosti půdních zrn, pH a obsahu půdní organické hmoty, byly hladiny kontaminace půdy zinkem stanoveny následovně: 0 stupňů zahrnuje půdy s 50 až $100 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, 1. stupeň od 100 do $300 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, 2. stupeň od 300 do $1000 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, 3. stupeň od 700 do $3000 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, 4. stupeň od 3000 do $8000 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, 5. stupeň více než $8000 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ (Wyszkowska et al., 2013).

Zvýšená koncentrace Zn, ale i jiných esenciálních rizikových prvků v půdním prostředí se nejvíce projevuje na rostlinách, zejména v jejich počátečním vývoji (Tran et Popova, 2013). Nejcitlivější rostliny z hlediska fytotoxicity kovů jsou chmel, vinná réva, citrusové stromy, obilniny a špenát. Fytotoxicita některých kovů a metaloidů je způsobena narušením fyziologických procesů rostlin. Tato porucha představuje výsledek změny transportu mikro a makro elementů v rostlině, které jsou nezbytné pro její řádné fungování. Plodiny pěstované v půdách s vysokým obsahem rizikových prvků jsou charakteristické omezeným růstem, sníženou transpirací, chlorózou listů, omezenou klíčivostí semen a deformací kořenového systému (Tran et Popova, 2013).

Toxický účinek Zn na mikroorganismy uvádí studie od Moffetta a kol. (2003), která prokázala o 25% nižší biodiverzitu taxonomických skupin mikroorganismů v půdě kontaminované 400 mg kg⁻¹ Zn ve srovnání s půdou s přírodním obsahem Zn (cca 57 mg kg⁻¹ půdy).

Kontaminace půd kovy a metaloidy mění nejen počty a rozmanitost mikroorganismů, ale také enzymatickou aktivitu půdy (Wyszkowska et al., 2013). Vliv na půdní enzymy může být přímý či nepřímý. Přímé vlivy mají dopad na aktivitu volných extracelulárních enzymů, nepřímo je ovlivňována samotná biosyntéza enzymů (Hinojosa et al., 2008). Zinek tedy může stabilizovat proteinovou strukturu enzymů nebo působí jako jejich aktivátor či inhibitor (Cordova et Alvarez-Mon, 1995). Kunito et al. (2001) upozornili na to, že různé kovy inhibují enzymatickou aktivitu různými způsoby, např. aktivita dehydrogenázy, ureázy a beta-glukosidázy je silněji inhibována frakcemi Zn než Cu.

4 Remediační technologie půd kontaminovaných kovy a metaloidy

Cílem remediačních technologií aplikovaných na kontaminované půdy je přijmout taková opatření, která minimalizují environmentální a zdravotní rizika spojená s toxickými kovy a metaloidy. Ovšem odstranění kovů ze životního prostředí není jednoduché. Na rozdíl od organických látek, které lze oxidovat a odstranit pomocí mikrobiálního působení, kovy neprocházejí mikrobiální degradací a jejich celková koncentrace přetrvává v půdách po dlouhou dobu (Bradl, 2004). Mobilita a biologická dostupnost kovů záleží na několika faktorech: pH půdy, oxidačně-redukční potenciál, obsah půdní organické hmoty, typ půdy, speciace kovů, koncentrace kovů a doba kontaktu půdy s kontaminantem (Bradl, 2004; Akkajit et Tongcumpou, 2010; Bolan et al., 2014 a reference zde uvedené). Remediaci půd dále komplikuje fakt, že většina kontaminovaných lokalit má zvýšené koncentrace více než jednoho prvku. Taková situace vyžaduje efektivní řešení pro všechny rizikové prvky. Přítomnost jedné kontaminující látky může snížit účinnost remediace hlavního polutantu, např. přítomnost Cu či Pb může snížit efektivitu stabilizačního činidla určeného pro odstranění Zn (Kumpiene et al., 2008).

Hlavní rozdělení remediačních technologií je podle místa, kde je daná technologie realizována, a to buď *in situ*, či *ex situ*. Další dělení je podle principu metod, jimiž jsou sanace prováděny, na: biologické, chemické a fyzikální metody, nanotechnologie a integrované technologie.

Označení *in situ* znamená, že remediace jsou prováděny přímo v místě kontaminace, např. fytoremediace (Wuana et Okieimen, 2011). Ovšem za tradiční sanační technologie jsou považovány metody *ex situ*, jenž spočívají v odtěžení kontaminované zeminy a transportu mimo místo kontaminace, kde je poté sanována, např. chemickým čištěním. Technologie *ex situ* jsou ale velmi nákladné na jejich provádění a způsobují větší škody v životním prostředí (Kumpiene et al., 2008). Z těchto důvodů se začaly více používat metody *in situ*. V současnosti se hojně používají chemicky podporované *in situ* sanační technologie, jako např. *in situ* redukce za pomoci nanočástic na bázi elementárního železa nebo mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace a další metody uvedené v publikaci Černík et al. (2010). Rozdělení remediačních technologií pro rizikové prvky (Tab. 2.) uvádí Evanko et Dzombak (1997) a Wuana et Okieimen (2011).

Tab. 2: Remediační technologie půd kontaminovaných kovy a metaloidy (Wuana et Okieimen, 2011)

| Kategorie | Remediační technologie |
|--------------------------------|--|
| Izolace | Pokryvné bariéry (překrytí) Podpovrchové bariéry |
| Imobilizace | Solidifikace/stabilizace Vitrifikace Chemická úprava |
| Redukce toxicity nebo mobility | Chemická úprava Propustné aktivní stěny Biologická úprava – bioakumulace, fytoremediace, bioloužení, biochemické procesy |
| Fyzická separace | |
| Extrakce | Vymývání půdy in situ a ex situ Pyrometalurgická extrakce Elektrokinetická úprava |

V praxi je vhodné použít metody dvou či více přístupů jmenovaných v tabulce 2. Klíčovými faktory, které mohou ovlivnit použitelnost některé z uvedených sanačních technologií, jsou: finanční náklady, doba účinnosti, komerční dostupnost, přijetí veřejností, použitelnost na vysoké koncentrace kovů, použitelnost na smíšené polutanty (kovy a organické látky), snížení toxicity, snížení mobility a snížení objemu kontaminantu (Wuana et Okieimen, 2011).

4.1 Izolace

Jedná se o technologii, která má zabránit transportu znečišťujících látek hlouběji do půdy a následně do podzemních vod. Tuto technologii reprezentují zejména fyzické bariéry zhotovené z oceli, cementu, bentonitu či malty, jež mohou být použity k uzavření či vertikálnímu a horizontálnímu omezení šíření kontaminace. Svislé překážky čili tzv. podpovrchové bariéry jsou určeny ke snížení pohybu kontaminované podzemní vody z místa kontaminace nebo k omezení průtoku neznečištěných podzemních vod přes kontaminované lokality. Horizontální překážky neboli pokryvné bariéry fungují jako neprodyšné bariéry zabraňující pronikání povrchové vody do kontaminované půdy pro prevenci dalšího uvolňování

znečišťujících látek do okolního prostředí (Evanko et Dzombak, 1997; Mulligan et al., 2001). Studii zabývající se izolací Zn zejména v ústí řek uvádí Simpson et al., (2002). V této studii je izolace Zn prováděna prostřednictvím pokryvných bariér vytvořených ze směsi zeolitu a písku.

4.2 Imobilizace

Imobilizace, čili tzv. zabránění pohybu je technologie určená ke snížení mobility kontaminantů prostřednictvím změn fyzikálních a chemických charakteristik kontaminované matrice. Primární úlohou imobilizačních technologií je tedy změnit původní formu půdních kontaminantů na geochemicky stabilnější fáze prostřednictvím sorpčních, srážecích a komplexačních procesů. Pro imobilizaci se často využívají organická a anorganická činidla k urychlení atenuace mobility kovu a jeho toxicity v půdě. Nejčastější principy imobilizace jsou solidifikace/stabilizace a vitrifikace (Evanko et Dzombak, 1997; Wuana et Okieimen, 2011).

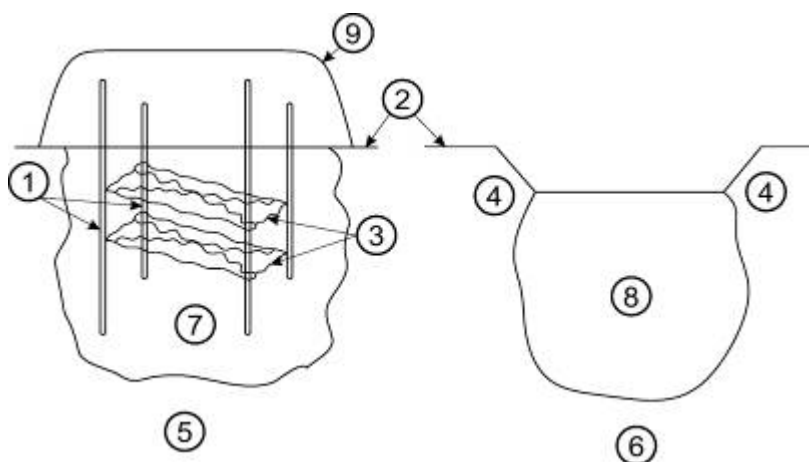
4.2.1 Solidifikace/stabilizace

Solidifikace a stabilizace (S/S) zahrnují celou řadu technologií a procesů, kdy se využívají aditiva a pojiva pro sanaci kontaminovaných míst (Frankovská et al., 2010). Solidifikace zahrnuje přeměnu sypkého či kapalného odpadu na pevný materiál, přičemž se vytvářejí fyzikální bariéry zpomalující přenos toxických látek do prostředí. Stabilizace, označována také jako fixace, obvykle využívá chemické reakce pro převod odpadu na více chemicky stabilní složky (Evanko et Dzombak, 1997; Frankovská et al., 2010; Wuana et Okieimen, 2011).

Postup S/S spočívá v promíchávání sanovaného materiálu s pojivem, případně s podpurnými chemickými činidly. V praxi se nejčastěji používají hydraulická pojiva jako cement, popílek či struska (Frankovská et al., 2010). Použití S/S pro imobilizaci Zn uvádí Vyas (2011). Ve své studii použil jako pojivo cementový beton, kde písek byl nahrazen minerálem jarositem, a to v následujících podílech: 20 %, 40 %, 60 %, 80 % a 100 %. Testy loužení ukázaly, že S/S prostřednictvím činidla s jarositem byla účinná, pokud jde o snížení mobility iontů Zn až do výše 93 %.

4.2.2 Vitřifikace

Vitřifikace představuje vysokoteplotní ošetřeni kontaminovaného materiálu, kdy zvýšená teplota jednak odstraní těkavé složky (některé kovy, metaloidy a organické polutanty) a zpevní matici přeměnou ve sklo. Podstatou vitřifikace je elektrické odporové tavení kontaminovaných zemin při teplotě 1 600 – 2 000 ° C. Tavení probíhá mezi čtyřmi grafitovými elektrodami zaraženými do země. Vzniká sklovitá tavenina, která v sobě uzavírá zejména netěkavé komponenty (Obr. 1) (Frankovská et al., 2010).



Obr. 1: Schéma vitřifikace (Převzato z: Frankovská et al., 2010)

Legenda: 1 – elektrody, 2 – povrch terénu, 3 – elektrický proud, 4 – zemina, 5 – půdní prostředí během vitřifikace, 6 – půdní prostředí po vitřifikaci, 7 – roztavená zemina, 8 – blok sklovitého vitřifikovaného materiálu.

V posledních letech je více využívána vitřifikace *in situ*, která zahrnuje vytvoření přívodu elektrického proudu prostřednictvím elektrod vsunutých vertikálně do kontaminovaného prostředí. Podmínkou účinnosti aplikace této metody je zvýšená vlhkost půdy. Jakmile je půda velmi suchá, je potřeba zvýšit její vodivost např. přidáním vloček grafitu (Evanko et Dzombak 1997). Hlavním požadavkem pro *in situ* vitřifikaci je schopnost půdy tavit se a vitřifikovat při chladnutí. V případě, že obsah alkálií (jako Na₂O a K₂O) půdy je příliš vysoký (1,4 hm. %), nemusí půda poskytovat dostatečnou vodivost (Wuana et Okieimen, 2011).

4.2.3 Půdní činidla pro imobilizaci rizikových prvků

Imobilizace, čili tzv. chemická stabilizace, nejčastěji probíhá přidáním přírodních a/nebo syntetických přísad, jako jsou: organická hmota, anorganické materiály na bázi vápence, fosfátové materiály, jílové minerály a také oxidy a hydroxidy kovů.

- Organická hmota

Do této skupiny patří hnůj, dřevěné piliny a komposty z různých materiálů, kaly a třísky (Gul et al., 2015). Organická hmota je schopna zvýšit adsorpci rizikových prvků a snížit biologickou dostupnost znečišťujících látek tím, že mění jejich biologicky dostupné formy do frakcí spojených s organickými látkami, oxidy kovů či uhličitany. Tím dochází zároveň ke snížení transportu rizikových prvků do rostliny a tedy k obnovení rostlinného pokryvu (Castaldi et al., 2005; Chen et al., 2015). Organické materiály sloužící zejména k imobilizaci Zn jsou uvedeny v tabulce 3. Soarez et al. (2015) uvádí studii, kdy pro imobilizaci Zn bylo použito kompostování. Hlavní složku kompostu tvořily vaječné skořápky, které měly zásadní roli při imobilizaci Zn.

- Anorganické materiály na bázi vápence

Vápnění zlepšuje sorpci rizikových kovů tím, že snižuje koncentraci H^+ a zvyšuje množství záporně nabitých míst (Bolan et al., 2014). Gray et al. (2006) ve své studii dokázali, že vápno zvyšuje pH kontaminované půdy, což vede k vysrážení kovů a snížení jejich biologické dostupnosti. Další anorganická činidla sloužící k imobilizaci Zn (a dalších kovů) jsou uvedena v tabulce 3.

- Fosfátové materiály

Nejčastěji používané fosfátové sloučeniny jsou ve formě fosfátových hornin a solí, kyseliny fosforečné a apatitu (Kumpiene et al., 2008). Tyto sloučeniny zvyšují fixaci kovů v půdách prostřednictvím řady procesů jako adsorpce (či substituce kovu) na fosfátové sloučeniny, adsorpce indukovaná fosfátovým aniontem, adsorpce a srážení kovů v roztoku fosfátu. Na základě těchto procesů se snižuje biologická dostupnost a mobilita kovů či metaloidů (Bolan et al., 2014). Srážení fosfátových sloučenin s kovy se ukázalo jako jeden

z hlavních mechanismů pro imobilizaci Pb a Zn v kontaminovaných půdách, jelikož vznikají poměrně stabilní kovovo-fosfátové sloučeniny, které mají velmi nízkou rozpustnost v širokém rozsahu pH (Chrysochoou et al., 2007). Studii zabývající se imobilizací Zn pomocí fosfátových materiálů uvádí Cao et al. (2009). Fosfor sice významně snížil rozpustnost Zn ve vodě o 40–69 %, ovšem bylo zjištěno, že při použití činidla v podobě H_3PO_4 se zvyšuje biodostupnost Zn pro rostliny a to zejména pokud je v půdě obsažen společně s Cu (Cao et al., 2009).

- Jílové minerály

Jílové minerály patří mezi materiály, které působí téměř na všechny typy půdních kontaminantů (Usman et al., 2006). Modifikované jílové minerály mohou vázat kovy a snížit jejich toxicitu pro mikroorganismy a rostliny (Biswas et al., 2015). Ovšem sorpce kovu je závislá na typu jílového minerálu. Typické materiály s vysokým obsahem jílových minerálů jsou např. Ca a Na-bentonity. Tyto materiály jsou považovány za nejslibnější imobilizační činidla, zejména z důvodu jejich velkého specifického povrchu (Usman et al., 2006).

- Oxidy a hydroxidy kovů

Mezi nejznámější půdní oxidy a hydroxidy sloužící k imobilizaci kovů a metaloidů patří Fe, Mn a Al oxidy, a to zejména díky jejich sorpčním vlastnostem (více v kapitole 5.) (Komárek et al., 2013).

Tab. 3: Organická a anorganická činidla sloužící k imobilizaci rizikových prvků, zejména Zn (Guo et al., 2006)

| Organické | Zdroj | Imobilizované kovy |
|--------------------|------------------------|---------------------------|
| Xylogen | Odpadní vody z papíren | Zn, Pb, Hg |
| Drůbežářenský hnůj | Drůbežárny | Zn, Cu, Pb, Cd |
| Anorganické | Zdroj | Imobilizované kovy |
| Vápno | Továrny na vápno | Zn, Pb, Cd, Ni, |
| Hydroxyapatit | Fosforit | Zn, Pb, Cu, Cd |
| Popílek | Tepelné elektrárny | Zn, Cd, Pb, Cu, Cr |
| Strusky | Tepelné elektrárny | Zn, Cd, Pb, Cr |
| Portlandský cement | Cementárny | Zn, Cu, Pb |
| Štěrkové kaly | Rozdrcené kameny | Zn, Cu, Cd |

4.3 Redukce toxicity a mobility

Snížení toxicity a mobility kovů je cílem většiny remediačních technologií používaných pro remediaci půd znečištěných kovy a metaloidy.

4.3.1 Chemická úprava

Chemická úprava je často používána jako předčišťovací stupeň pro S/S. Jejím hlavním cílem je snížit biologickou dostupnost a mobilitu kovu v kontaminovaných půdách. Reakce, které mohou být použity pro chemické úpravy, jsou oxidace, redukce a neutralizace. Základem procesu chemické oxidace je vytvoření dostatečně silného oxidačního prostředí, ve kterém se změní oxidační stav a forma kontaminující látky na méně mobilní a toxickou. Proces oxidace je úzce spojený s procesem redukce (Evanko et Dzombak, 1997; Frankovská et al., 2010). Redukční reakce jsou vyvolány přidáním alkalických kovů (Na, K), oxidu siřičitého a síranu železnatého. Chemická neutralizace se používá za účelem úpravy pH v kyselých či bazických půdách (Mulligan et al., 2001).

4.3.2 Propustné aktivní stěny

Propustné aktivní stěny představují tzv. propustné bariéry obsahující fyzikální, chemické či biologické reaktivní látky. Nejčastěji se používají na lokalitách kontaminovaných podzemních vod. Tyto stěny odstraňují kontaminanty iontovou výměnou, srážením či sorpcí. Princip spočívá v tom, že voda teče přes propustné příkopy, které obsahují reaktivní materiály ve formě např. zeolitu, elementárního železa či vápence (Mulligan et al., 2001). Příklad, kdy byly použity propustné reaktivní stěny k vysrážení Zn a dalších kovů z kontaminovaných podzemních vod, uvádějí ve své studii Ludwig et al. (2002).

4.3.3 Biologické úpravy

Tyto technologie využívají přirozených biologických procesů, které umožňují remediaci rizikových prvků za pomoci vybraných rostlin a organismů, jež jsou schopny využívat některé kontaminanty jako zdroj energie. Tyto procesy probíhají prostřednictvím různých mechanismů včetně adsorpce a oxidačně-redukčních reakcí (Evanko et Dzombak, 1997). Mulligan et al. (2001) uvádí, že rostliny rodu *Thlaspi*

(penízek), *Urtica* (kopřiva), *Chenopodium* (merlík) a *Polygonum* (rdesno) mají schopnost akumulovat kovy, jako jsou Cd, Cu, Pb, Ni a Zn, a proto mohou být používány k remediaci půd kontaminovaných těmito rizikovými prvky. Také mikroorganismy jsou známé svými účinky na kovy a metaloidy, a to zejména z důvodu oxidace a redukce kovových polutantů. Například prostřednictvím bakterií *Bacillus subtilis* lze oxidovat kovy, jako jsou Hg, Cd a Cr. Šestimocný chrom (Cr (VI)) je možno redukovat na Cr (III), který je méně mobilní a méně toxický. Arsen a železo mohou být prostřednictvím organismů redukovány, ovšem v případě As (V) se redukcí na As (III) jeho toxicita zvyšuje (Mulligan et al., 2001).

4.3.4 Fytoremediace

Fytoremediací se rozumí *in situ* sanační strategie, která používá nejrůznějších rostlinných druhů a s nimi asociovaných mikroorganismů a agronomických technik k odstranění či zmírnění kontaminace v životním prostředí (Wuana et Okieimen, 2011).

Dle Garbisu et Alkorta (2001) jsou za potenciálně užitečné fytoremediační technologie pro odstranění rizikových prvků z kontaminovaných půd považovány: fytoextrakce, fytostabilizace a rhizofiltrace.

- Fytoextrakce

Proces odstraňování kovů pomocí akumulace kontaminantu v nadzemních částech rostliny, kam je kontaminace přepravována z kořenů. Následně jsou části rostlin s nahromaděnými polutanty sklizeny, a poté je objem znečištěného materiálu snížen např. kompostováním či zpopelněním. Lasat (2000) a Marques et al. (2009) označují za nejúčinnější rostliny pro fytoextrakci Zn např. *Thlaspi caerulescens* (penízek modravý), *Brassica juncea* (brkev stínovitá), *Cardaminopsis halleri* (řeřišničník Hallerův) a *Viola calaminaria* (violka žlutá).

- Fytostabilizace

Fytostabilizace se užívá ke konečné úpravě ploch, na kterých byly použity jiné sanační technologie za účelem odstranění znečištění (Soudek et al., 2008). Kontaminanty jsou absorbovány a akumulovány v kořenech rostlin, tím se sníží jejich mobilita a také se sníží biologická dostupnost

kontaminantu, čímž se zabrání šíření kontaminace prostřednictvím potravního řetězce (Garbisu et Alkorta 2001; Marques et al., 2009). Rostliny používané k fytostabilizaci také svým růstem zabraňují větrné a vodní erozi, čímž omezují rozptyl kontaminace na povrchu půdy (Soudek et al., 2008).

- Rhizofiltrace

Kořeny rostlin či sazenic absorbují či adsorbují kontaminanty (zejména kovy) z půd, ale spíše se tato metoda používá pro sanaci kontaminovaných podzemních a povrchových vod.

Další metody fytořemediace jsou fytovolatilizace a fytodegradace (Garbisu et Alkorta 2001).

4.4 Extrakce

Extrakce představuje proces, kdy buď pomocí roztoku, který obsahuje extrakční činidlo, či elektrokinetickými procesy lze oddělit kontaminované frakce od zbytku kontaminované lokality. Tato technologie může probíhat *in situ* i *ex situ* (Evanko et Dzombak, 1997).

4.4.1 Vymývání půdy

Praní půdy představuje technologii aplikovatelnou *in situ* i *ex situ*, která se používá pro odstranění kontaminace kovy prostřednictvím chemických nebo fyzikálních metod. Oba tyto procesy spočívají v zapravení chelatačních činidel (kyseliny, alkoholu, zásady) do vytěžené (*ex situ*) či nevytěžené (*in situ*) půdy. Chelatační činidla mění povrchové vlastnosti kovů v horninovém prostředí a převádějí je nejčastěji do roztoku či narušují sorpční vazby s pevnými částicemi půdy. Vymývací roztok je poté jímán a recyklován. Při metodě *ex situ* jsou oddělené kontaminanty skladovány na skládkách nebezpečných odpadů či dále zpracovány chemickými, tepelnými nebo biologickými procesy (Evanko et Dzombak 1997; Wuana et Okieimen, 2011).

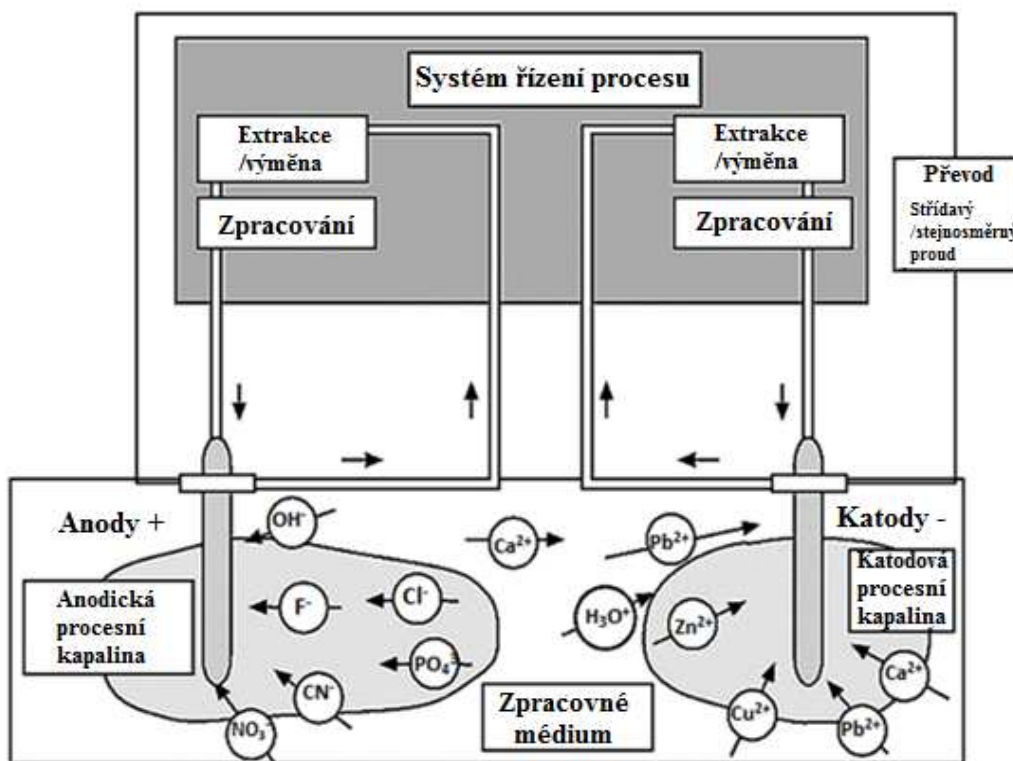
Wuana et al. (2010) prováděli testy účinnosti chelatačních činidel jako jsou kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA), kyselina citronová a kyselina vinná na extrakci Ni, Cu, Zn, Cd a Pb v hlinitopísčitéch půdách. Studie prokázala, že EDTA a

kyselina citronová mají větší potenciál jako chelatační činidla než kyselina vinná. Účinnost extrakce výše jmenovaných kovů byla v pořadí $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$.

4.4.2 Elektrokinetická úprava

Při této technologii je zaváděn do kontaminované půdy stejnosměrný proud za účelem uvolnění kontaminantů ve formě nabitých částic. Proud je do půdy dodáván prostřednictvím keramických elektrod, které jsou rozděleny do katodového a anodového pole. Nejčastěji se spoléhá na přirozenou vodivost půdy, která může být případně zvyšována přidáním chemických roztoků a vody. Kovové ionty a pozitivně nabitě organické sloučeniny se pohybují směrem ke katodě. Anionty jako chlorid, kyanid, fluoridy a negativně nabitě organické látky se pohybují směrem k anodě. Proud vytváří kyselé prostředí u anody a zásadité u katody (Obr. 2) (EPA, 1995; Evanko et Dzombak 1997; Mulligan et al., 2001).

Rajić et al. (2013) použili elektrokinetickou úpravu za účelem odstranění Cr, Cu a Zn z kontaminovaných půd. Na základě výsledků byla elektrokinetická úprava nejúčinnější pro sanaci Cr díky jeho vyšší iontové mobilitě. Nejmenší účinnost měla tato technologie na Cu.



Obr. 2: In situ elektrokinetický separační systém (Převzato z: EPA, 1995)

5 Oxidy a hydroxidy používané ke stabilizaci rizikových prvků

Půdní oxidy jsou všudypřítomné přirozené půdní komponenty, vyskytující se ve všech typech půd, kde jsou nejčastěji ve formě krystalické a tvoří povlaky jiných půdních částic (Komárek et al., 2013). Nejznámější půdní oxidy a hydroxidy používané k imobilizaci kovů/metaloidů v kontaminovaných půdách jsou oxidy Fe, Al a Mn. Tyto oxidy mohou silně ovlivnit množství, respektive mobilitu rizikových prvků, zejména Pb, Cu, Zn, Ni a As v kontaminovaných půdách, a to díky jejich specifickému povrchu, schopnostem srážení a adsorpčním vlastnostem. Specifický povrch udává rozsah plochy sorbentu, na který jsou vázány půdní kontaminanty a zároveň ovlivňuje i kationtovou výměnu a adsorpční kapacitu oxidů. Sorpce kationtů kovů na povrchu oxidů stoupá s rostoucím pH (Bradl, 2004).

Adsorpční mechanismy jsou buď specifické (chemické) či nespecifické (fyzikální). Specifická adsorpce je selektivnější a méně vratná reakce. Nespecifická adsorpce vytváří slabší vazby ve formě komplexů vnější sféry a je méně selektivní. Ionty tvořící komplexy vnější sféry udržují svou hydratační sféru kompletní, zatímco ionty ve vnitřní sféře ztrácí část, případně celou svou hydratační sféru (Koretsky, 2000; Bradl, 2004). Je pravidlem, že komplexy vnitřní sféry jsou z důvodu jejich koordinované kovalentní vazby stabilnější než komplexy vnější sféry s převládajícími elektrostatickými vazbami. Mechanismy specifické adsorpce zahrnují povrchové komplexační procesy a reakce mezi kovovými ionty v roztocích a povrchových funkčních skupinách. Tyto reakce probíhají na OH-skupinách na minerálních podkladech, které jsou obvykle negativně nabitě, a to zejména při vysokých hodnotách pH, a kladně nabitě při nízkých hodnotách pH (McBride et Martínez, 2000). Povrchový náboj oxidu kovu (X) je tedy součtem kladně a záporně nabitých míst vyplývajících z jeho amfoterního charakteru (rovnice (1), (2) (Komárek et al., 2013).



Při hodnocení účinnosti imobilizace rizikových prvků pomocí oxidů a hydroxidů je potřeba brát v úvahu, že tyto prvky jsou obvykle vázány v komplexech s ligandy, jako jsou např. huminové kyseliny či antropogenní komplexotvorné látky jako EDTA. Tyto komplexace mění reaktivitu kovů, která ovlivňuje vlastnosti jako je katalytická aktivita, toxicita a mobilita kovů (Bradl, 2004).

5.1 Oxidy železa

Jak ukazují současné studie, půdní přídatky bohaté na oxidy železa (dále Fe-oxidy) byly úspěšně použity pro snížení mobility kovů v kontaminovaných půdách. Mezi Fe-oxidy či oxyhydroxidy jako imobilizační činidla patří syntetický akaganeit (β -FeO(OH)) a ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), přírodní a syntetický goethit (α - $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) a hematit (α - Fe_2O_3) a také lepidokrokit (γ - $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) (O'Reilly a Hochella, 2003; Komárek et al., 2013). Tyto minerály mají vysokou sorpční kapacitu pro anorganické kontaminanty, jako jsou např. As, Pb, Zn, Cr (Waychunas et al., 2005).

Goethit je nejčastější stabilní Fe-oxid v půdě, existuje téměř ve všech typech půd nacházejících se v chladném a vlhkém prostředí. Lepidokrokit se obvykle nachází ve spojení s goethitem. Hematit lze najít převážně v teplých klimatických oblastech. Ovšem nejdůležitější z těchto Fe-oxidů, respektive oxyhydroxidů je ferrihydrit vzhledem k jeho velkému specifickému povrchu (Komárek et al., 2013).

Za účelem chemické stabilizace kovových kontaminantů se do půd přidávají buď přímo Fe-oxidy nebo jejich prekurzory, tedy látky, ze kterých Fe oxidy sekundárně vznikají. Mezi prekurzory Fe-oxidů patří sulfidy Fe, elementární Fe(0) a směsi jako železný šrot obsahující především Fe(0) (Warren et al., 2003).

5.2 Oxidy hliníku

Syntetické oxidy hliníku (dále Al-oxidy) mohou být vysoce efektivní pro stabilizaci rizikových prvků v kontaminovaných půdách, stejně jako syntetické Fe-oxidy, a mohou dokonce poskytovat i lepší výsledky než přírodní Fe-oxidy (Kumpiene a kol., 2008). Nejdůležitější Al-oxid vyskytující se v půdě a potenciálně

použitelný pro remediaci je gibbsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), který je považován za nejčastější Al-oxid zejména ve vysoce zvětralých a kyselých půdách (Komárek et al., 2013).

5.3 Oxidy manganu

Mangan v blízkosti zemského povrchu snadno oxiduje, což vede ke vzniku více než 30 známých oxidů či oxyhydroxidů manganu (dále Mn-oxidů). Oxidy Mn jsou významnou skupinou sekundárních minerálních látek běžně se nacházejících v půdách a sedimentech, kde se účastní mnoha chemických reakcí, které mají vliv na složení půdy. Vyskytují se jako jemnozrnné agregáty, žilky, krusty či dendrity atd. (Post, 1999). Jejich remediační schopnosti jsou významné zejména díky jejich velkému specifickému povrchu, který je chemicky aktivní a v přírodních biochemických procesech se účastní oxidačně-redukčních a výměnných reakcí (Škapin et al., 2015). Ovšem proto, aby mohly být Mn-oxidy použity jako imobilizační činidla, je důležitá také jejich reaktivita a stabilita v různých podmínkách pH (Ettler et al. 2014). Aplikace Mn-oxidů do půdy může zvýšit její pH, což podporuje sorpci kovových kationtů, ale také může vést k rozpouštění půdní organické hmoty (Komárek et al., 2013).

O'Reilly et Hochella (2003) uvádějí, že syntetické Mn-oxidy mají vyšší sorpční účinky než přírodní Mn-oxidy, které mají zase vyšší sorpční vlastnosti než syntetické a přírodní Fe-oxidy. To potvrzují i další studie, které konstatují, že Mn-oxidy jsou účinnější pro adsorbování např. Pb a Cd v porovnání s Fe-oxidy (Wang et al., 2012; Komárek et al., 2013, Ettler et al., 2014; Michálková et al., 2014). Významnější sorpční účinky Mn-oxidů jsou výsledkem zejména jejich velkého specifického povrchu a nízké hodnoty pH_{zpc} (1,8–4,5), tj. pH v bodě nulového náboje, představující hodnotu pH při níž se počet záporných a kladných nábojů na povrchu koloidu vyrovná (Dong et al., 2000). Vzhledem k těmto nízkým hodnotám nesou Mn-oxidy záporný náboj v půdním prostředí a nejsou tedy obvykle dobrou volbou pro stabilizaci prvků, vyskytujících se ve formě aniontů, např. As (Moore et al., 2000).

Základním stavebním kamenem pro většinu atomových struktur Mn-oxidů je oktaedr MnO_6 , představující pravidelný osmistěn. Tyto oktaedry mohou být sestaveny tak, že spolu sdílejí hrany či rohy a tím vytvářejí různá konstrukční

uspořádání. Většina konstrukčních uspořádání spadá do jedné ze dvou hlavních skupin, a to buď do tunelové, nebo vrstevnaté struktury (Post, 1999).

5.3.1 Oxidy manganu s tunelovou strukturou uspořádání

Tyto Mn-oxidy se skládají z oktaedrů MnO_6 tvořících jednoduché, dvojité či trojitě řetězce, které sdílením rohů či hran tvoří čtvercové nebo obdélníkové tunely (Obr. 4.). Větší tunely jsou částečně naplněny molekulami H_2O nebo různými kationty (Post, 1999; O'Reilly et Hochella, 2003). Komárek et al. (2013) a O'Reilly et Hochella (2003) uvádějí jako jedny z nejdůležitějších tunelových Mn-oxidů pyroluzit, hollandit a todorokit. Jako další lze jmenovat ramsdellit, nsutit a romanechit (Post, 1999):

- Pyroluzit (MnO_2)

Tento Mn-oxid představuje nejvíce stabilní formu MnO_2 , ale v půdách se vyskytuje jen vzácně, jelikož i malé množství cizích iontů zabrání jeho tvorbě. Pyroluzit se obvykle vyskytuje v nízkoteplotních hydrotermálních ložiscích a také jako součást některých rud manganu (O'Reilly et Hochella, 2003). Jeho struktura je tvořena jednoduchými řetězci oktaedrů MnO_6 , které sdílí rohy se sousedními řetězci oktaedrů MnO_6 tak, že vzniká konstrukce se čtvercovými tunely, kdy délka strany čtvercového tunelu odpovídá délce hrany oktaedru (Obr. 3A). Dle struktury řetězce tedy morfologie pyroluzitu odpovídá jehlicovitým útvarům. Tunely pyroluzitu jsou ovšem příliš malé na to, aby pojmuly jiné chemické látky, což je dokázáno i chemickou analýzou (Post, 1999).

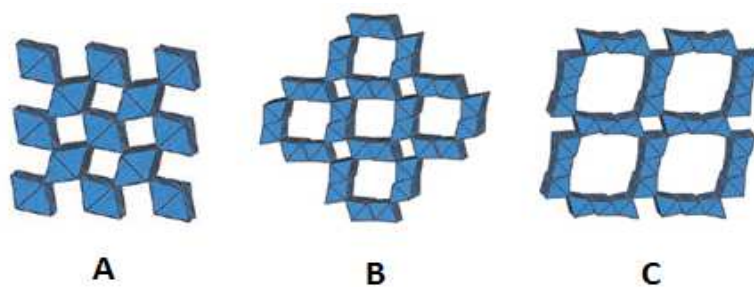
- Hollandit ($R_{0,8-1,5}[Mn(IV), Mn(III)]Mn_8O_{16}$), kdy R = Ba, Pb, K nebo Na, dle převládajících kationtů v tunelech

Struktura hollanditu je tvořena z dvojitých řetězců oktaedrů MnO_6 , které sdílí hrany se sousedními řetězci oktaedrů MnO_6 tak, že opět vznikají čtvercové tunely, ale délka strany čtverce odpovídá délce 2 hran oktaedrů (obr. 3B.). Tunely jsou částečně naplněny jedno či dvojmocnými kationty a v některých případech i molekulami H_2O . Náboje na vázaných kationtech jsou vyvažovány substitucí kationtů s nižšími valenčními stavy, jako např. Mn

(III) za některé Mn (IV) (Post, 1999). Na základě kationtů, které převládají v jednotlivých tunelech, rozlišujeme minerály hollanditu na hollandit (převládá Ba), kryptomelan (převládá K), koronadit (převládá Pb) a manjiroit (převládá Na) (O'Reilly et Hochella, 2003). Dle struktury jejich řetězce se tyto minerály obvykle vyskytují v podobě vláknitých krystalů. V posledních letech došlo ke značnému zvýšení zájmu o tyto minerály, a to na základě zjištění, že díky jejich struktuře jsou použitelné jako pevné iontové vodiče a také užitečné pro imobilizaci některých radioaktivních kationtů (Post, 1999).

- Todorokit (Ca, Na, K – dle převládajících kationtů v tunelech)_{0,3-0,5} [Mn (IV), Mn (III),Mg]₆O₁₂·3-4.5 H₂O

Tento Mn-oxid nazýván také jako 10 Å manganit, je přírodní hydratovaný oxid manganu, vyskytující se ve velkém množství, spolu s dalšími souvisejícími minerály (např. pyroluzitem) v mnoha oblastech světa. Představuje hlavní součást tzv. manganových nodulí hojně se vyskytujících na dně oceánů a základní minerál v oxidovaných zónách mnoha suchozemských ložisek manganu (Katranaš et al., 2004). Jeho struktura se skládá z trojitých řetězců oktaedrů MnO₆, které sdílí rohy se sousedními řetězci oktaedrů MnO₆ a vytvářejí velké čtvercové tunely, kdy jedna strana tunelu odpovídá třem hranám oktaedrů (Obr. 3C.). Chemické analýzy todorokitu ukazují značné variace složení tunelových kationtů. Kationty s nižší valencí, jako např. Mn (III) či Mg (II) nahrazující Mn (IV) za účelem vyrovnání náboje kationtů v tunelu, jsou soustředěny do okrajových míst trojitých řetězců. Vzhledem k jeho velké podobnosti tunelům zeolitu byl v posledních letech značný zájem o výrobu syntetických obdob todorokitu pro jejich případné použití jako katalyzátorů či molekulových sít (Post, 1999; Katranaš et al., 2004).

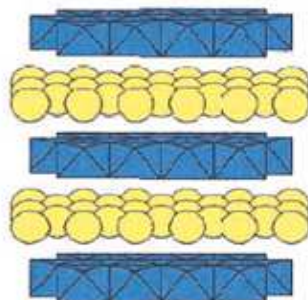


Obr. 3: Oxidy manganu s tunelovou strukturou, A) pyroluzit, B) hollandit, C) todorokit (Převzato z: Post, 1999)

5.3.2 Oxidy manganu s vrstevnatou strukturou uspořádání

U Mn-oxidů s vrstevnatou strukturou jsou oktaedry MnO_6 uspořádány do vrstev vyplněných mezivrstvami. V mezivrstvách mohou být molekuly H_2O a široká škála kationtů, které obsazují různé pozice v závislosti na konkrétní fázi reprezentujících mnohostěňů (Obr. 4). Za nejdůležitější a nejúčinnější imobilizační Mn-oxid s vrstevnatou strukturou je označován birnessit (Obr. 4), dále lze jmenovat chalkofanit, lithioforit, buserit, ranciéit a vernadit (Post, 1999):

- Birnessit (Na, Ca – dle převládajících kationtů ve vrstvách) $\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$
Minerály birnessitu jsou nejběžnější Mn-oxidy nacházející se v geologickém prostředí. Birnessit vzniká nejčastěji v důsledku oxidace Mn^{2+} podporované bakteriemi a houbami (Post, 1999; Komárek a kol., 2013). Pohotově se účastní oxidačně-redukčních a výměnných reakcí, a proto hraje významnou roli v chemii půd a podzemních vod. Základní stavební jednotkou je vrstva oktaedrů MnO_6 . Většina přírodních birnessitů má hexagonální vrstevnatou strukturu a v rámci svých vrstev mohou mít různý počet oktaedrických kationtových vakancí. Tato volná místa se považují za silná sorpční místa pro rizikové kovy (Post, 1999, Wang et al., 2012). Sorpce rizikových prvků pomocí birnessitu závisí na řadě charakteristik, nejdůležitější je počet a distribuce vakantních míst v oktaedrických vrstvách, průměrný oxidační stav Mn a distribuce kationtů do vrstev a mezivrstev (Wang et al., 2012).



Obr. 4: Fáze birnessitu bohatá na Na kationty ukazující neuspořádané molekuly $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}$ (žlutě) vložené mezi oktaedrické vrstvy (Převzato z: Post, 1999)

Modifikací syntézy birnessitu byl dle postupu Della Puppa et al. (2013) vytvořen tzv. amorfni oxid manganu, který se prokázal jako účinné imobilizační činidlo rizikových prvků.

5.4 Amorfnní oxid manganu

Amorfnní oxid manganu (dále AMO) byl v posledních letech úspěšně testován jako účinné imobilizační činidlo pro půdy kontaminované kovy a metaloidy. Jeho účinnost byla potvrzena v několika studiích (Della Puppa et al., 2013; Ettler et al., 2014; Michálková et al., 2014; Ettler et al., 2015). Ovšem z výsledků testů stability AMO v deionizované vodě prováděné Ettlerem et al. (2014, 2015) bylo patrné, že stabilita AMO je závislá na hodnotě pH. K největšímu rozpouštění AMO docházelo při pH 3 (47 % rozpuštěného Mn) a nejnižšímu při pH 8 (0,14 % rozpuštěného Mn). Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že zejména v kyselých půdách dochází k rozpouštění AMO, což může být také příčinou nežádoucí oxidace půdní organické hmoty (Ettler et al., 2014, 2015).

K největší ztrátě Mn došlo během prvních 15 dnů inkubace AMO, po delší době (45–60 dnů) začalo docházet k jeho stabilizaci a uvolněno bylo podstatně méně Mn. Tento jev je přisuzován nově vytvořeným fázím na povrchu AMO v podobě minerálu rodochrozitu (MnCO_3), jehož přítomnost byla prokázána rentgenovou difrakční analýzou (XRD) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Vrstva rodochrozitu byla vytvořena na povrchu AMO při $\text{pH} > 5$ (Ettler et al., 2015).

Cílem mé práce je tedy vytvořit povrchově modifikovaný amorfnní oxid manganu (dále Sm-AMO) vrstvou MnCO_3 ještě před jeho aplikací do půdy a otestovat jeho stabilitu a sorpční vlastnosti zejména pro Zn.

6 Materiál a metodika

6.1 Příprava sorbentů a jejich charakterizace

Amorfní oxid manganu byl připraven dle Della Puppa et al. (2013) za použití modifikované metody pro přípravu birnessitu (Ching et al., 1997). Pro vytvoření AMO se 0,5 litru 1,4 M roztoku glukózy přidalo do 0,5 litru 0,4 M roztoku KMnO_4 . Po vytvoření gelu byl roztok zfiltrován a gel byl třikrát promyt 2 litry deionizované vody. Gel byl následně vysušen při pokojové teplotě (18–24° C), namlet a ještě jednou promyt 2 litry deionizované vody za účelem odstranění přebytku reakčních reziduí na povrchu AMO.

Povrchově modifikovaný amorfní oxid manganu byl připraven inkubací částic AMO ve vodě nasycené CO_2 za účelem vytvoření vrstvy MnCO_3 na povrchu částic. Vždy dávka AMO o hmotnosti 3 g byla smíchána s 30 ml deionizované vody (poměr 10/1 voda/sorbent) a umístěna do 50 ml kyvety. Za účelem produkce CO_2 byla kapána zředěná HCl na NaHCO_3 (30 g NaHCO_3 na každou dávku). Vytvořený CO_2 byl jímán a veden do suspenze s AMO (Obr. 5). Po ukončení reakce byly kyvety těsně uzavřeny. Tento postup byl opakován další 3 dny a 5. den byly modifikované částice AMO zfiltrovány a usušeny na vzduchu při pokojové teplotě (18–24° C). Pro porovnání s transformacemi způsobenými působením pouze atmosférického CO_2 byla druhá sada vzorků AMO inkubována v deionizované vodě v otevřeném systému za přístupu vzduchu (suspenze 3 g AMO + 30 ml deionizované vody) po stejnou dobu jako předchozí vzorky bez aktivního přísunu CO_2 .

Vzorky připravených materiálů byly poté analyzovány prostřednictvím rentgenové difrakční analýzy (XRD; PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator, Nizozemsko; operátor: doc. Petr Drahoš, Ph.D., Přírodovědecká fakulta UK) a následně vyhodnoceny. Identifikace pevných fází byly provedeny pomocí skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním spektrometrem (SEM/EDS; TESCAN s. r. o., Česká republika; operátor: RNDr. Radek Fajgar, CSc., Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.).



Obr. 5: Výroba CO₂ a jeho přivádění do suspenze s AMO

Hodnota pH studovaných materiálů byla měřena v suspenzi s deionizovanou vodou (1:10, w/v), pH_{zpc} (pH nulového náboje) bylo stanoveno pomocí imerzní techniky (Fiol and Villaescusa, 2009). Specifický povrch byl stanoven s využitím BET (Brunauer-Emmett-Teller) metody a přístroje ASAP 2050 (Micrometrics Instrument Corporation, USA; operátorka: Ing. Hana Šnajdaufová, Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.).

6.2 Testované půdy

Pro účely této diplomové práce byly použity dvě modelové půdy kontaminované kovy a As. První půda byla odebrána v nivě řeky Litavky (dále jen půda L) silně znečištěné As, Cd, Pb a Zn v důsledku historického činnosti nedaleké hutí na zpracování Pb v Příbrami. Vzorky druhé modelové půdy byly odebrány v okolí obce Smolotely (dále jen půda S), kde se v extrémně vysokých koncentracích přirozeně vyskytuje As v důsledku přítomnosti minerálů bohatých na As, převážně arsenopyritů.

Vzorky půdy byly odebrány z povrchové vrstvy půdy (0–20 cm), na vzduchu usušeny, zhomogenizovány a prosety přes nerezové síto s otvory o velikosti 2 mm. Zrnitostní složení půdy bylo stanoveno pomocí hydrometrické metody (Gee et Or, 2002; stanovila: Mgr. Zuzana Grösslová). Hodnoty pH půd byly měřeny v suspenzi o poměru 1:2,5 (w/v) půdy a deionizované vody či 1 M KCl (ISO 10390:1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko; operátorka: Ing. Marie Králová). Kationtová

výměnná kapacita (CEC) byla stanovena extrakcí 0,1 M BaCl₂ (Carter et Gregorich, 2008). Pseudo celkové koncentrace prvků nacházejících se ve studovaných půdách byly stanoveny rozkladem v lučavce královské (US EPA metoda 3051A) za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA). Obsah prvků v digestátu byl stanoven pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) (Agilent 730, Agilent Technologies, USA; operátorka: Mgr. Sylva Číhalová).

6.3 Sekvenční extrakční analýza testovaných půd

Toxicita kovů a polokovů nezávisí pouze na jejich celkové koncentraci, ale také na formě, v jaké jsou vázány v horninovém prostředí. Proto byla provedena tzv. sekvenční extrakční analýza, kdy jsou ionty kovů obsažené v půdě rozděleny pomocí několika extrakčních činidel do specifických frakcí (Palková et al., 2013).

Frakcionace kovů v půdě L (Cd, Pb, Zn), byla stanovena za použití BCR sekvenční extrakce dle Rauret et al. (2000), umožňující kvantitativní stanovení množství kovů ve 4 frakcích (Tab. 4). Frakcionace As v půdách L a S byla stanovena dle Wenzela et al. (2001) (Tab. 5). Roztoky z každé části extrakce byly zfiltrány přes stříkačkový filtr 0,45 µm a připraveny na analýzu.

Tab. 4: Schéma sekvenční extrakce zaměřené na Pb, Zn a Cd dle Rauret et al. (2000) pro 1 g kontaminované půdy

| Frakce | Činidlo | Objem (ml) | Podmínky extrakce |
|-------------------|--|------------|---|
| F1: Výměnná | 0, 11 M CH ₃ COOH | 40 | Třepání 16 h při 22 ± 5 °C |
| F2: Redukovatelná | 0,5 M roztok NH ₂ OH.HCl | 40 | Třepání 16 h při 22 ± 5 °C |
| F3: Oxidovatelná | 8,8 M roztok H ₂ O ₂ | 2x10 | Rozklad 1 h při 22 ± 5 °C |
| | 1 M CH ₃ COONH ₄ | 50 | Rozklad 1 h při 85 ± 2 °C Třepání 16 h při 22 ± 5 °C |
| F4: Reziduální | (celkové množství Zn, Pb a Cd v půdě) – (součet hodnot koncentrací Zn, Pb a Cd z frakcí F1, F2 a F3) | | |

Tab. 5: Schéma sekvenční extrakce zaměřené na As dle Wenzel et al. (2001) pro 1 g kontaminované půdy

| Frakce | Činidlo | Objem (ml) | Podmínky extrakce |
|--|--|------------|--|
| FA: Nespecifická adsorpce | 0,05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ | 25 | Třepání 4 h při 20 °C |
| FB: Specifická adsorpce | 0,05 M NH ₄ H ₂ PO | 25 | Třepání 16 h při 20 °C |
| FC: Vázání na amorfní a špatně krystalické oxidy Fe, Al a Mn | 0,2 M NH ₄ -oxalát (pH 3,25) | 25 | Třepání ve tmě 4 h při 20 °C |
| | 0,2 M NH ₄ -oxalát (pH 3,25) | 12,5 | Třepání ve tmě 10 min při 20 °C |
| FD: Vázání na dobře krystalické oxidy Fe, Al a Mn | 0,2 M NH ₄ -oxalát (pH 3,25) + 0,1 M kys. askorbová | 25 | Ponechání e vodní lázni 30 min při 96 ± 3 °C |
| | 0,2 M NH ₄ oxalát (pH 3,25) | 12,5 | Třepání ve tmě 10 min při 20 °C |
| FE: Reziduální | (celkové množství As v půdě) – (součet hodnot koncentrací As z frakcí FA, FB, FC a FD) | | |

6.4 Testy stability AMO a Sm-AMO v deionizované vodě

Předběžné posouzení stability částic AMO/Sm-AMO bylo provedeno třepáním materiálů v suspenzi s deionizovanou vodou při poměrech 1/50 a 1/500 (w/v) po dobu 4 týdnů, přičemž byly v pravidelných časových intervalech odebírány vzorky roztoku, u nichž bylo sledováno chemické složení, pH a Eh roztoku. Experiment byl prováděn v duplikátu.

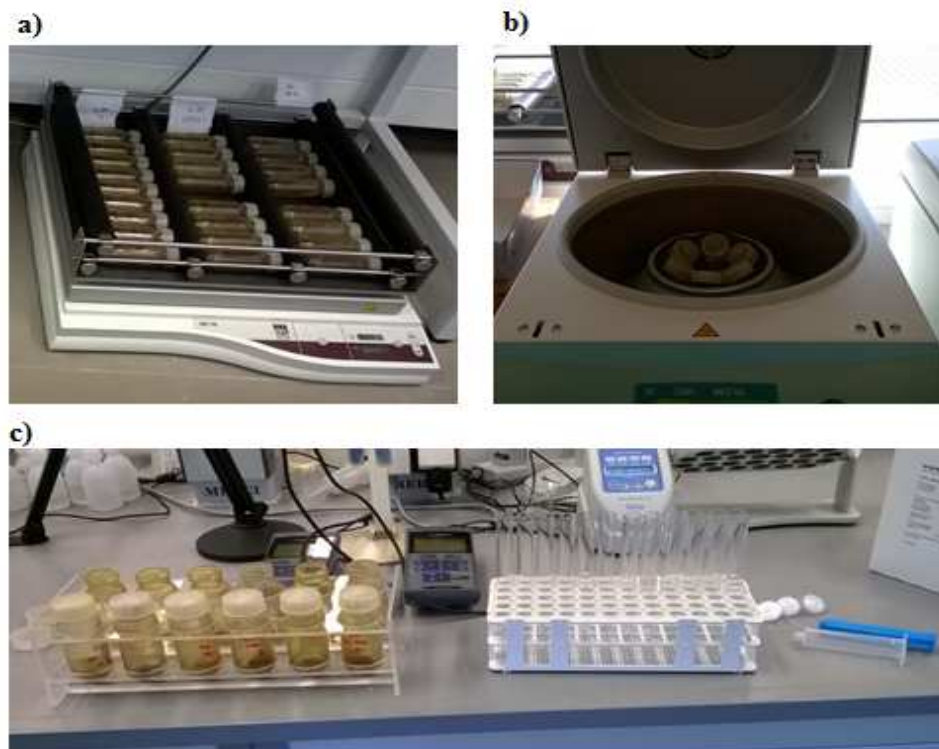
6.5 Kinetika sorpce kovů na AMO a Sm-AMO

Adsorpční testy byly využity pro posouzení kinetiky adsorpce As, Cd, Pb a Zn na testované materiály. Všechny adsorpční experimenty byly prováděny s použitím pozadového elektrolytu 0,01 M NaNO₃. Experimenty byly prováděny v suspenzi obsahující 1 g L⁻¹ AMO/Sm-AMO a roztok As, Cd, Pb či Zn o koncentraci 0,1 mM L⁻¹. Rizikové prvky byly do roztoku přidány ve formě Na₂HAsO₄•7H₂O,

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sorpce byla studována jednotlivě pro každý kov a materiál. Získaná suspenze byla následně míchána po dobu 3 hodin v případě Cd, Pb a Zn a 24 hodin v případě As. Hodnota pH byla udržována pomocí NaOH/HNO_3 a automatického titračního zařízení (TitroLine alpha plus, SI Analytics, Německo) na hodnotě 5,5 pro Zn, Pb a Cd a hodnotě 7 pro As. V daných časových intervalech v rámci minut (1, 3, 5, 10... minut) bylo odebráno 5 ml suspenze a ihned zfiltrováno do zkumavky přes 0,45 μm stříkačkové filtry a připraveno na analýzu kovů. Získaná kinetická data byla dále modelována za použití rovnice pseudo-druhého řádu, která je běžným modelem používaným pro podobné adsorpční studie (Karami, 2013; Markovski et al., 2014; Wang et al., 2015).

6.6 pH-statické loužící experimenty

Pro určení vlivu hodnoty pH na stabilitu kovů/metaloidů v testovaných půdách byly provedeny pH-statické loužící experimenty (CEN/TS 14997, 2006; Van Herreweghe et al., 2002). Pro účely těchto experimentů byly obě testované půdy smíchány s AMO/Sm-AMO v koncentraci 1% (w/w) a udržovány při ~ 60 až 70% vlhkosti po dobu 4 týdnů. Do experimentu byly také zařazeny kontrolní varianty bez přísad AMO/Sm-AMO. Poté bylo odváženo vždy 1,5 g suché půdy, které byla smíchána s 15 ml deionizované vody a třepána po dobu 48 hodin (Obr. 6a). Hodnoty pH byly průběžně kontrolovány a upravovány pomocí NaOH/HNO_3 na hodnoty 4, 5, 6, 7 a 8, zahrnuta byla také varianta s přirozeným (tj. neupravovaným) pH. Všechny experimenty byly prováděny ve trojím opakování. Po ukončení experimentu bylo u vzorků stanoveno pH. Vzorky byly poté zcentrifugovány (10 minut, 5000 rpm) (Obr. 6b) a přefiltrovány se přes 0,45 μm stříkačkový filtr (Obr. 6c). Ve zfiltrovaných vzorcích byly následně změřeny hodnoty redoxního potenciálu (Eh) a výluhy byly připraveny na analýzu kovů/metaloidů a rozpuštěného organického uhlíku (DOC).



Obr. 6: a) Loužení testovaných půd po dobu 48 hodin, b) centrifugace vzorků, c) filtrace přes stříkačkové filtry do 20 ml zkumavek

6.7 Analýzy roztoků

Koncentrace sledovaných kovů, As a dalších prvků v roztocích byly stanoveny za použití ICP-OES (Agilent 730, Agilent Technologies, USA; operátorka: Mgr. Sylva Číhalová). Pro kontrolu přesnosti analýz byly použity standardní referenční materiály SRM 2710a Montana Soil I (NIST, USA) a certifikovaný referenční materiál CRM 483 (Institut pro referenční materiály a měření, EU). Rozpuštěný organický uhlík byl stanoven pomocí TOC analyzátoru (TOC-L CPH, Shimadzu, Japonsko; operátorka: Ing. Marie Králová). Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě.

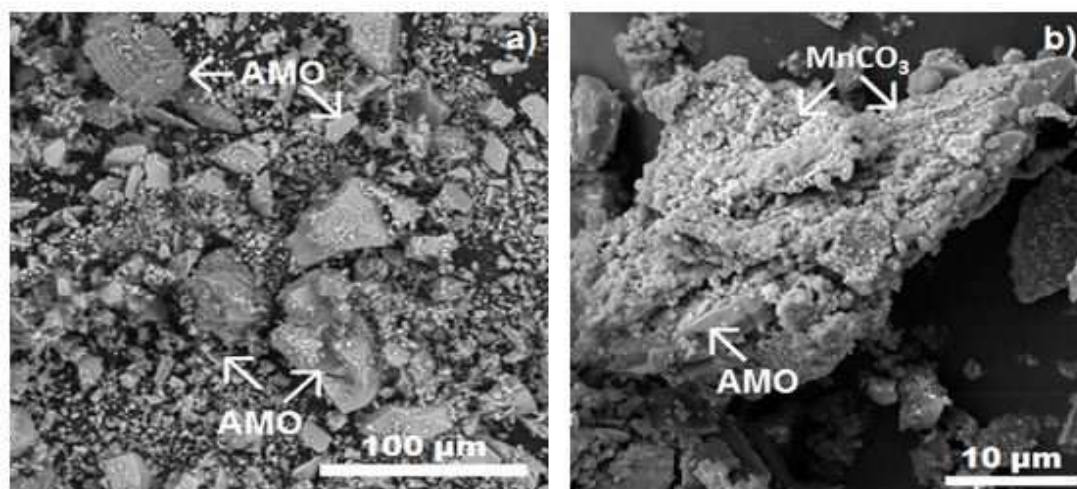
6.8 Statistické vyhodnocení

Všechny statistické analýzy byly provedeny pomocí programu SigmaPlot 12,5 (StatSoft Inc., USA). Experimentální data byla vyhodnocena pomocí analýzy rozptylu (ANOVA) při $p < 0,05$ za použití Tukeyho testu.

7 Výsledky

7.1 Analýza pevné fáze

Amorfní oxid manganu (AMO) před povrchovou úpravou je zobrazen na snímku ze SEM (Obr. 7a), který ukazuje, že částice AMO představují aglomeráty o velikosti několika jednotek až desítek mikrometrů s typickým lasturnatým lomem (Della Puppa et al., 2013). Přítomnost novotvořené karbonátové fáze na povrchu Sm-AMO (Obr. 7b) byla potvrzena na základě spekter získaných pomocí EDS analýzy.

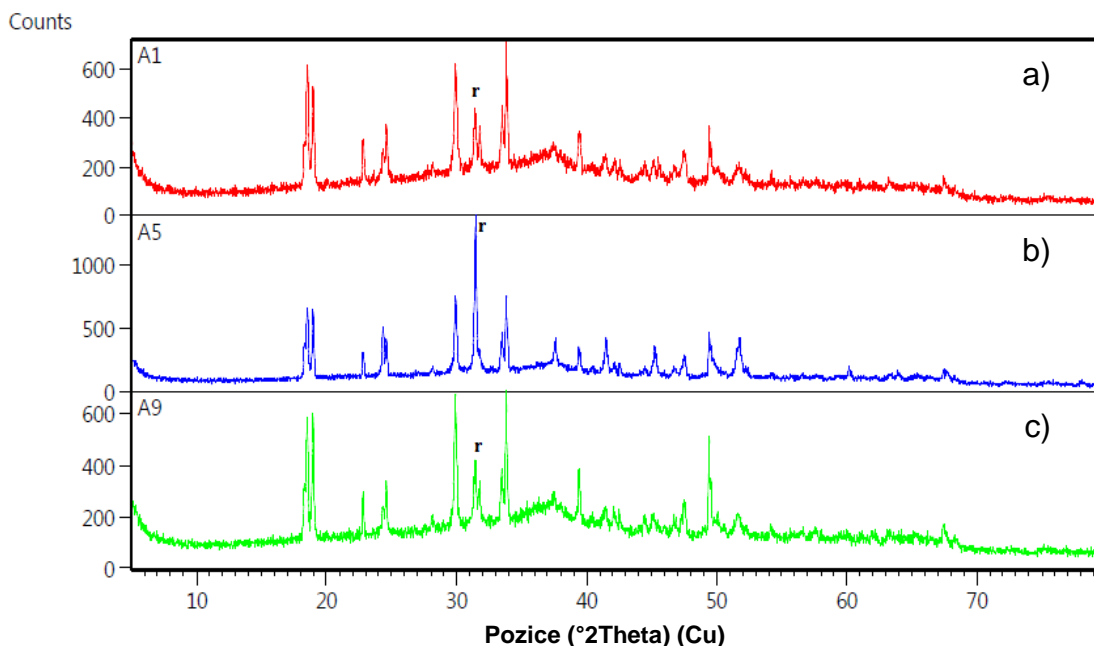


Obr. 7: a) Částice AMO (SEM snímek), b) částice Sm-AMO pokryté vrstvou MnCO_3 (SEM snímek)

Spektra získaná z XRD analýzy znázorňují změny AMO při inkubaci v roztoku probublávaném CO_2 a v roztoku bez probublávání CO_2 (Obr. 8). Výsledky ukazují, že inkubace AMO v roztoku probublávaném CO_2 zapříčinila vznik nově vytvořených karbonátů ve formě rodochrozitu. Oproti tomu u vzorku AMO inkubovaného v roztoku bez probublávání CO_2 nedošlo k výraznějšímu formování nových fází (Obr. 8c), a proto se s tímto vzorkem už dále npracovalo. Další složkou studovaných materiálů byl podle výsledků XRD Mn-oxalát, identifikovaný ve všech vzorcích. Vlastnosti původního AMO a Sm-AMO (probublávaného v CO_2), jsou uvedeny v tabulce 6

Tab. 6: Vlastnosti testovaných sorbentů AMO a Sm-AMO

| | pH | pH _{zpc} | BET (m ² g ⁻¹) |
|--------|------|-------------------|---------------------------------------|
| AMO | 6,03 | 6,97 | 135 |
| Sm-AMO | 6,43 | 6,29 | 189 |

**Obr. 8: Porovnání výsledků rentgenové difrakční analýzy původního amorfního Mn-oxidu a jeho upravených fází. a) A1 – původní AMO, b) A5 – AMO + CO₂ po inkubaci 4 dny, c) A9 – AMO bez CO₂ po inkubaci 4 dny, r – rodochrozit**

7.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných půd

Fyzikálně-chemické vlastnosti testovaných půd jsou uvedeny v tabulkách 7 a 8. Hodnota pH obou půdních vzorků odpovídá mírně kyselým půdám. Obě půdy mají poměrně hrubou strukturu, a proto jsou označovány jako hlinito-písčité, půda L díky většímu množství prachu jako písčito-hlinitá (Tab. 7). Výsledky pseudo celkových koncentrací kontaminantů v testovaných půdách ukazují, že v půdě L dle vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb. převyšují povolenou koncentraci prvky As, Zn, Pb a Cd a v půdě S pouze As. V testované půdě L byla limitní koncentrace Zn převýšena dokonce 20x. Olovo se v půdách běžně vyskytuje v rozmezí 10–20 mg kg⁻¹, ale v půdě L je jeho limitní koncentrace převýšena až 30x. Arsen, který je považován za

škodlivý již při nízkých koncentracích, je hlavním kontaminantem půdy S a jeho limitní koncentrace je v této půdě převyšena až 585x (Tab. 8).

Tab. 7: Základní fyzikálně chemické vlastnosti studovaných půd

| | Půda L | Půda S |
|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| pH _{H2O} | 5,95 | 6,09 |
| pH _{KCl} | 4,97 | 4,87 |
| CEC (cmol kg ⁻¹) | 9,10 ± 0,49 | |
| TOC (%) | 2,35 | 1,16 |
| Distribuce velikosti částí (%) | | |
| Jíl (%) | 5 | 6 |
| Prach (%) | 20 | 7 |
| Písek (%) | 75 | 87 |
| Struktura | hlinito-písčítá/písčito-hlinité | hlinito-písčítá |

Tab. 8: Pseudo celkové koncentrace prvků ve studovaných půdách při rozkladu s *aqua regia* (<DL: pod detekčním limitem, ± směrodatná odchylka)

| | Celková koncentrace kovů/metaloidů (mg kg⁻¹) (n = 3) | | *Limitní koncentrace (mg kg⁻¹) |
|-----------|--|----------------------|--|
| | Litavka | Smolotely | |
| As | 332 ± 20 | 17 563 ± 2798 | 30 |
| Pb | 4234 ± 429 | 73 ± 12 | 140 |
| Cd | 42 ± 2 | <DL | 1 |
| Zn | 4107 ± 179 | 193 ± 12 | 200 |
| Cu | 72 ± 3 | 51 ± 5 | 100 |
| Fe | 36 563 ± 1120 | 68 910 ± 4274 | bez omezení |
| Mn | 4785 ± 581 | 1096 ± 124 | bez omezení |

*Limitní koncentrace kovů/metaloidů v testovaných půdách jsou nastaveny dle vyhlášky MŽP ČR číslo 13/1994 Sb

7.3 Frakcionace kontaminujících kovů a polokovů v testovaných půdách

Největší podíl Zn (44 %) a Cd (57 %) extrahovaných z půdy L byl přítomen ve výměnné frakci (F1). Největší část Pb (51 %) byla nalezena ve frakci redukovatelné (F2), při níž jsou extrahovány kovy vázané na oxidy Fe, Al a Mn. Podíl Zn v redukovatelné frakci byl 20 %. Z výsledků je patrné, že v půdě L je nejvýrazněji mobilní Zn (Tab. 9).

Tab. 9: Frakcionace Cd, Pb, Zn v půdách Litavky (mg kg⁻¹)

| | F1: výměnná | F2: redukovatelná | F3: oxidovatelná | F4: reziduální |
|----|--------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Cd | 24 ± 0,3 | 8 ± 1,1 | 1,3 ± 0,2 | 9 |
| Pb | 281 ± 11 | 2165 ± 176 | 705 ± 93 | 1083 |
| Zn | 1822 ± 50 | 816 ± 45 | 298 ± 32 | 1171 |

Arsen vyskytující se v půdách L i S byl v obou případech nejvíce přítomen ve frakci C (65 % a 67 % v uvedeném pořadí), která je označována jako vázaná na amorfní a slabě krystalické oxidy Fe, Al a Mn (Tab. 10).

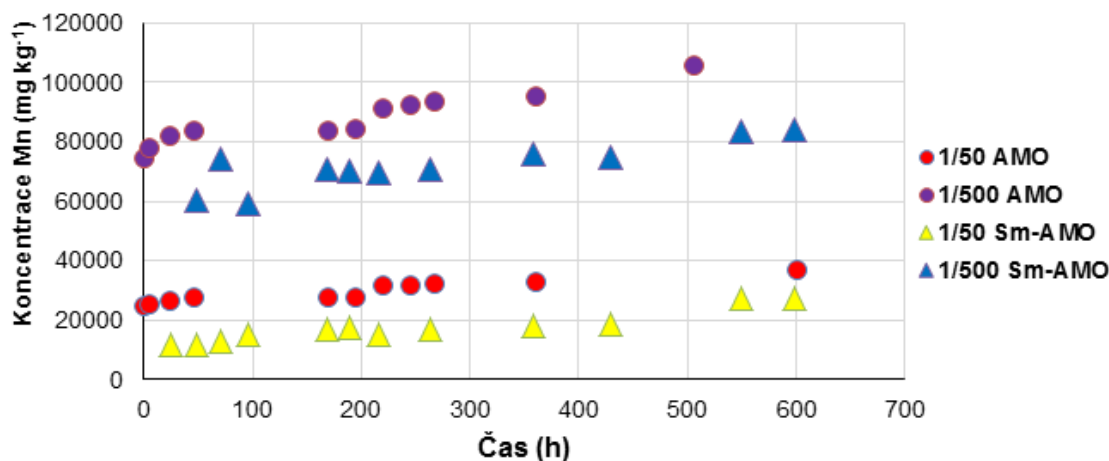
Tab. 10: Frakcionace As v půdách Litavky a Smolotel (mg kg⁻¹)

| | FA: nespecifická adsorpce | FB: specifická adsorpce | FC: vázáni na amorfní a slabě krystalické oxidy Fe, Al a Mn | FD: vázáni na dobře krystalizované oxidy Fe, Al a Mn | FE: reziduál- ní fáze |
|--------|--|--|--|---|--------------------------------------|
| Půda L | 0,16 ± 0,02 | 20 ± 0,1 | 214 ± 4 | 46 ± 8,4 | 51 |
| Půda S | 64 ± 3 | 1471 ± 96 | 11777 ± 1969 | 5753 ± 537 | 0 |

7.4 Stabilita AMO a Sm-AMO v závislosti na čase

Stabilita AMO a Sm-AMO byla předběžně posouzena na základě koncentrací Mn naměřených ve vyluzích z AMO/Sm-AMO třepaného v deionizované vodě. Za účelem zjištění podmínek pro uvolňování Mn ze sorbentů byly sledovány hodnoty pH a Eh. Pro oba sorbenty se pH pohybovalo v rozmezí 6,6–7 (příloha I) a Eh mezi 242–366 mV (příloha II).

Jako stabilnější se při těchto testech projevilo Sm-AMO, v jehož vyluzích byla ve všech časových intervalech naměřena nižší koncentrace Mn než u AMO (Obr. 9). Tento výsledek dokazuje, že Sm-AMO je ve výše uvedených podmínkách pH a Eh stabilnější než AMO. V suspenzi s AMO i Sm-AMO byla zaznamenána i větší koncentrace K, představující pozůstatek z KMnO₄ používaného při výrobě AMO.

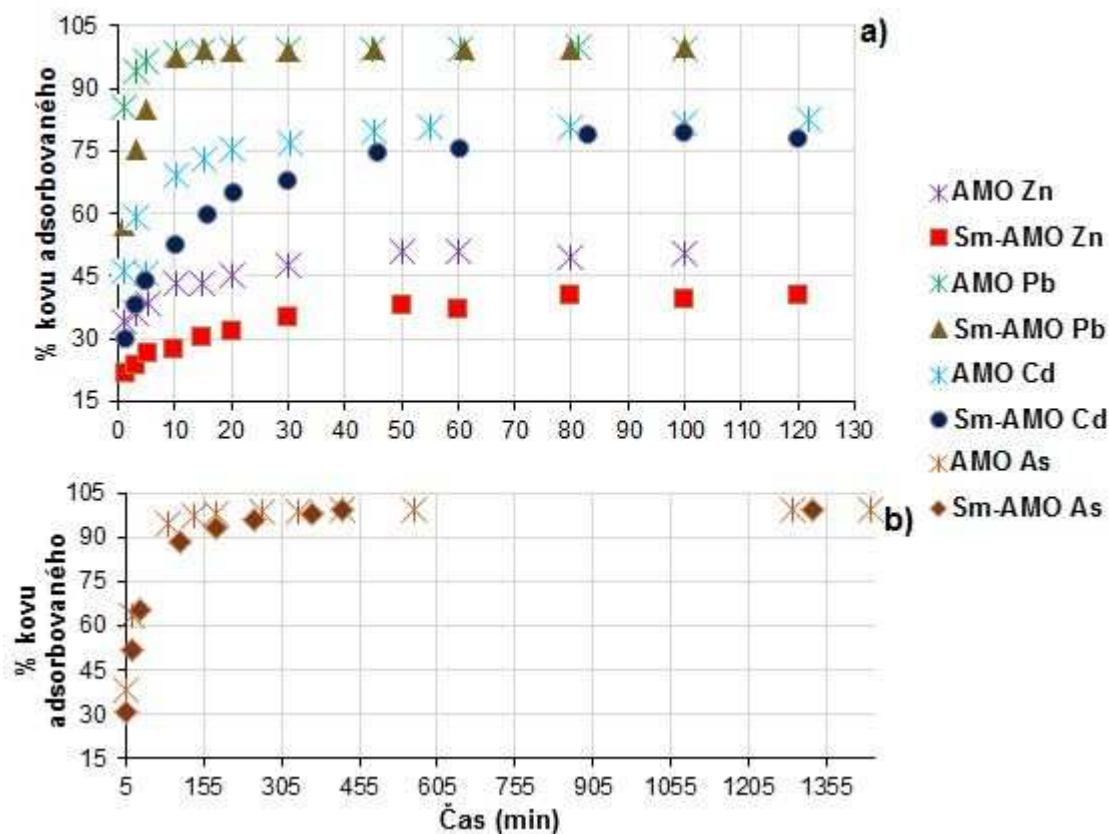


Obr. 9: Množství rozpuštěného Mn za jednotku času v suspenzi s deionizovanou vodou a AMO/Sm-AMO v poměrech 1/50 a 1/500

7.5 Testy kinetiky sorpce

Kinetika sorpce kontaminantů nacházejících se v modelových půdách (tj. As, Cd, Pb a Zn) byla nejprve studována v jednoduchém systému sorbentu a kontaminujícího prvku. Sorpční schopnosti AMO a Sm-AMO při pH 5,5 se nejvíce projevíly v případě Pb, kdy byly tyto materiály schopny adsorbovat až 99,68 % a 99,61 % kovu v roztoku. Nejnižší adsorbované hodnoty na AMO i Sm-AMO byly naměřeny pro Zn (34 % a 22 %) (Obr. 10a). Sorpční schopnosti obou sorbentů vůči As byly testovány při pH 7 a v delším časovém intervalu. Výsledky ukázaly, že i zde podobně jako u Pb dosáhla sorpce téměř 100 % (Obr. 10b).

Rovnice pseudo-druhého řádu potvrzuje lepší účinnost AMO na sledované kontaminanty a na základě parametru k_2 ukazuje obecně vyšší afinitu zejména Pb a Zn vůči AMO (Tab. 11). Čas potřebný pro dosažení adsorpční rovnováhy byl u obou sorbentů srovnatelný (Obr. 10).



Obr. 10: Kinetika sorpce na AMO/Sm-AMO pro a) Pb, Zn, Cd při pH 5,5 a b) As při pH 7

Tab. 11: Kinetické parametry získané z rovnice pseudo-druhého řádu pro adsorpci Zn, Pb, Cd a As na AMO a Sm-AMO, při pH 5,5 pro Zn, Pb, Cd a pH 7 pro As

| | | k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | R^2 |
|----|--------|---|-----------------------------|-------|
| Zn | AMO | 0,1350 | 4,34 | 1,00 |
| | Sm-AMO | 0,0721 | 3,48 | 1,00 |
| Pb | AMO | 0,3036 | 20,29 | 1,00 |
| | Sm-AMO | 0,0872 | 20,40 | 1,00 |
| Cd | AMO | 0,0507 | 8,97 | 1,00 |
| | Sm-AMO | 0,0250 | 8,75 | 1,00 |
| As | AMO | 0,0279 | 7,14 | 1,00 |
| | Sm-AMO | 0,0109 | 7,14 | 1,00 |

* k_2 – rychlostní konstanta

* q_e – rovnovážné adsorbované množství kontaminantu

* R^2 – koeficient determinace

7.6 Výsledky pH-statických loužících experimentů

Při pH-statických loužících experimentech bylo sledováno přirozené pH u kontrolních i upravených půd. V případě půdy L prokázaly AMO i Sm-AMO vliv na růst pH. U půdy S se pH zvýšilo pouze při použití Sm-AMO (Tab. 12).

Tab. 12: Hodnoty pH pro kontrolní a upravené půdy

| | kontrolní půda | půda s AMO | půda s Sm-AMO |
|--------|----------------|-------------|---------------|
| Půda L | 6,03 ± 0,01 | 6,58 ± 0,03 | 6,40 ± 0,05 |
| Půda S | 6,43 ± 0,06 | 6,39 ± 0,04 | 6,65 ± 0,09 |

Hodnoty Eh a konduktivity výluhů jsou uvedeny v přílohách III a IV. Redoxní potenciál výluhů půdy L se pohyboval mezi 415–638 mV a půdy S v rozmezí 426–617 mV. Největší Eh byl naměřen při pH 4 bez rozdílů, zda se jedná o výluhy z půd upravených či neupravených AMO/Sm-AMO, a se zvyšujícím se pH klesal. Rozdíly mezi hodnotami Eh výluhů půd neupravených a upravených AMO/Sm-AMO byly zanedbatelné.

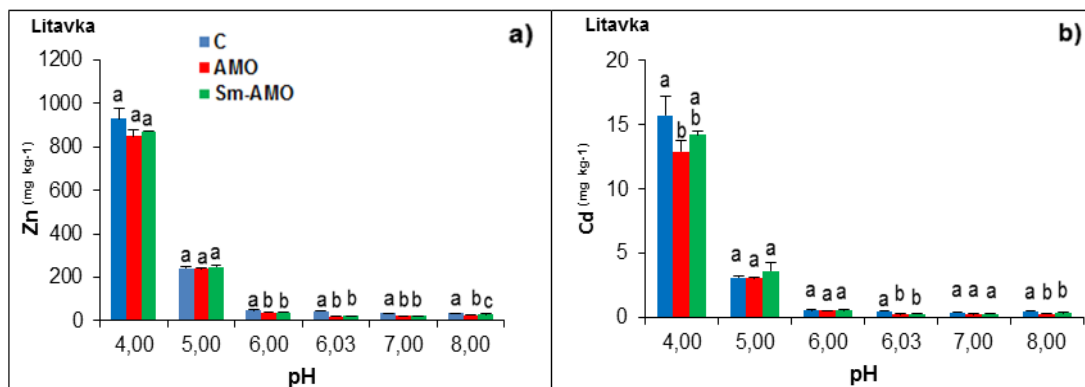
Konduktivita výluhů půd L a S se pohybovala v rozmezí 46–789 $\mu\text{S m}^{-1}$ a 44–965 $\mu\text{S m}^{-1}$ (v uvedeném pořadí). U obou testovaných půd vzrostla konduktivita po úpravě AMO/Sm-AMO, výjimkou jsou výluhy půdy S, kde byl při přirozeném pH a pH 8 zaznamenán pokles vodivosti u upravených půd.

7.6.1 Loužení sledovaných kontaminantů z půdy Litavky

Na základě výsledků koncentrací a frakcionace prvků v odebrané půdě byl jako hlavní kontaminant označen Zn. Nejvíce Zn se uvolnilo z kontrolní varianty při pH 4 (930 mg kg^{-1}), s rostoucím pH však koncentrace Zn klesala. Statistická analýza ukázala rozdíl mezi kontrolními (C) a upravenými půdami od pH 6. Statisticky významný rozdíl mezi AMO a Sm-AMO byl zaznamenán pro pH 8, kde se jako účinnější pro imobilizaci Zn projevil AMO, který snížil původní koncentraci Zn o 27 %, zatímco Sm-AMO pouze o 14 % (Obr. 11a).

Chování Cd je velmi podobné Zn. Největší koncentrace Cd u kontrolních půd byla naměřena opět při pH 4 (15,8 mg kg^{-1}) a se vzrůstajícím pH klesala. Účinnost AMO a Sm-AMO se nejvíce projevila v kyselých podmínkách (pH 4), kdy původní

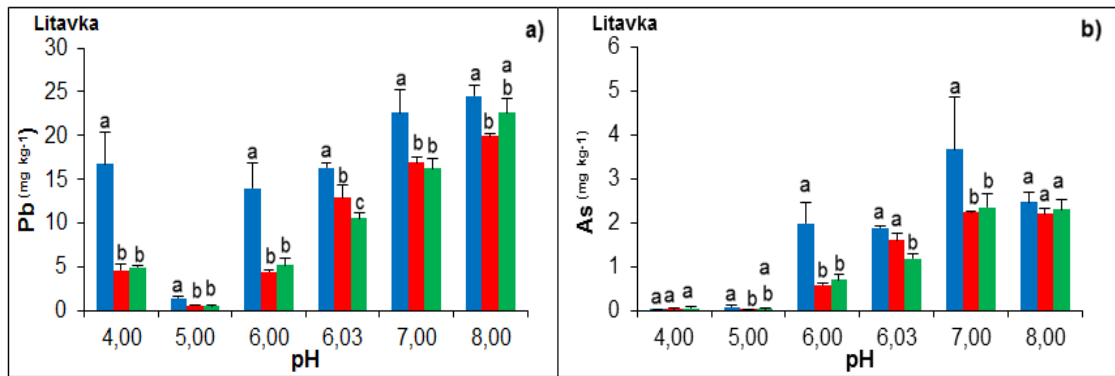
koncentraci $15,8 \text{ mg kg}^{-1}$ Cd snížil přídavek AMO o 18 % a přídavek Sm-AMO o 11 %. Tento výsledek je v souladu s výsledky statistické analýzy, která sice neukázala statisticky významný rozdíl mezi půdami s AMO a Sm-AMO, ale při pH 4 se od kontrolních půd (C) statisticky lišily jen půdy s AMO. Účinnost AMO a Sm-AMO byla zaznamenána také pro přirozené pH (6,03) a pH 8 (Obr. 11b).



Obr. 11: Výsledky statistické analýzy v půdě z Litavky a) koncentrace Zn, b) koncentrace Cd. Statistické zhodnocení bylo provedeno vždy pro jednu hodnotu pH. Sloupce popsané stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty ($p < 0,05$) ($n = 3$), (C – kontrolní varianta)

U Pb a As bylo pozorováno opačné chování než u Zn a Cd. Nejvyšší koncentrace vyloučeného Pb byla zaznamenána při pH 8 ($24,5 \text{ mg kg}^{-1}$) a se snižujícím se pH klesala až do pH 4, kdy byl opět pozorován nárůst. Účinnost AMO a Sm-AMO pro imobilizaci Pb se nejvíce projevila v kyselých podmínkách při pH 4, kdy byla snížena původní koncentrace $16,7 \text{ mg kg}^{-1}$ o 71 % pro variantu ošetřenou AMO i Sm-AMO. Statistická analýza ukázala významné rozdíly v koncentraci Pb mezi kontrolní půdou (C) a půdami upravenými AMO/Sm-AMO ve všech hodnotách pH. Při přirozeném pH prokázalo Sm-AMO větší účinnost na imobilizaci Pb než AMO, kdy snížilo původní koncentraci $16,3 \text{ mg kg}^{-1}$ o 35 % a AMO pouze o 21 % (Obr. 12a).

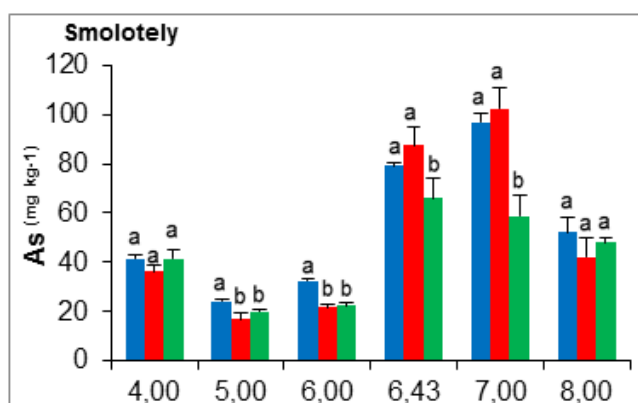
Nejvyšší koncentrace As i účinnost AMO a Sm-AMO na jeho imobilizaci, byla sledována při pH 7. Původní množství Zn ($3,67 \text{ mg kg}^{-1}$) bylo sníženo o 70 % v půdách s AMO i Sm-AMO, stejné účinky obou sorbentů byly pozorovány i u pH 6. Koncentrace As stejně jako Pb klesala se snižujícím se pH. Statistická analýza ukázala vyšší účinnost Sm-AMO oproti AMO v přirozených podmínkách pH (6,03), který snížil koncentraci z původního $1,87 \text{ mg kg}^{-1}$ o 37 %, zatímco AMO jen o 16 % (Obr. 12b).



Obr. 12: Výsledky statistické analýzy v půdě z Litavky a) koncentrace Pb, b) koncentrace As. Statistické zhodnocení bylo provedeno vždy pro jednu hodnotu pH. Sloupce popsané stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty ($p < 0,05$) ($n = 3$), (C = kontrolní varianta)

7.6.2 Loužení kontaminantů z půdy Smolotely

Hlavní kontaminant v půdě S je As, jehož chování je podobné jako v půdě L. Nejvyšší koncentrace vylouženého As byla zaznamenána pro kontrolní půdu při pH 7 (97,1 mg kg⁻¹) a klesala se snižujícím se pH až do pH 5. Statisticky významné rozdíly mezi kontrolní půdou a půdami upravenými AMO a Sm-AMO byly zaznamenány od pH 5 do pH 7. Při přirozeném pH (6,43) a pH 7 se pro imobilizaci As v těchto půdách jako účinnější ukázal Sm-AMO, který původní koncentrace 79,2 mg kg⁻¹ a 97,1 mg kg⁻¹ snížil o 17 % a 39 % v uvedeném pořadí (Obr. 13).

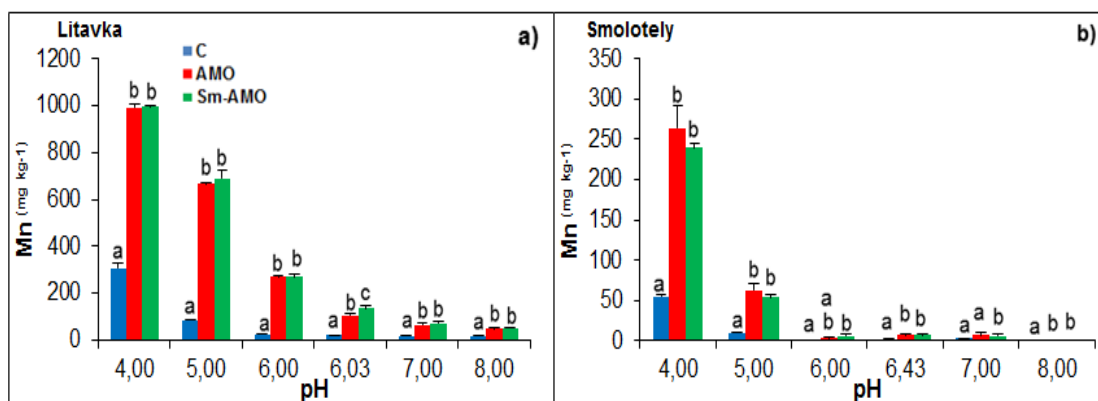


Obr. 13: Výsledky statistické analýzy v půdě Smolotely kontaminované As. Statistické zhodnocení bylo provedeno vždy pro jednu hodnotu pH. Sloupce popsané stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty ($p < 0,05$) ($n = 3$), (C = kontrolní varianta)

7.6.3 Stabilita AMO/Sm-AMO a rozpuštěný organický uhlík (DOC) v půdách L a S v závislosti na pH

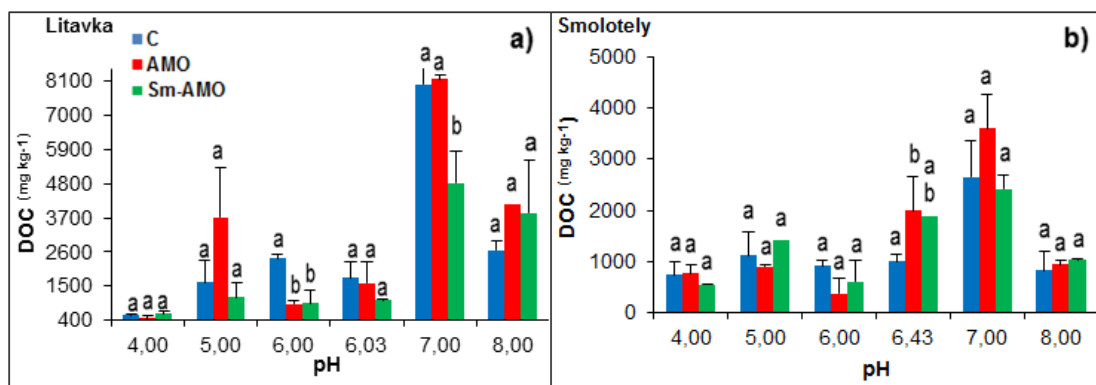
Za účelem zjištění stability AMO a Sm-AMO v půdních podmínkách při rozdílných hodnotách pH bylo zhodnoceno též množství vylouženého Mn. Vysoké koncentrace Mn ve výluhu z obou testovaných půd byly zaznamenány při pH 4, ale se zvyšujícím se pH klesaly (Obr. 19). U půdy L byl rozdíl mezi stabilitou AMO a Sm-AMO zaznamenán a statisticky potvrzen při přirozeném pH (6,03), kdy množství vylouženého Mn z Sm-AMO činilo 136 mg kg⁻¹ a z AMO 105 mg kg⁻¹. V podmínkách ostatních hodnot pH nebyl prokázán statisticky významný rozdíl mezi stabilitou AMO a Sm-AMO (Obr. 14a)

Na základě výsledků z půdy S byl při nižších hodnotách pH pozorován jako stabilnější Sm-AMO. Ovšem statistická analýza ukázala nižší rozpustnost Sm-AMO zejména při pH 7, kdy byl zaznamenán nárůst Mn o 44 % a v půdách s Sm-AMO o 54 % v půdách s AMO (Obr. 14b).



Obr. 14: Výsledky statistické analýzy v půdách Mn a) koncentrace Mn v půdách z Litavy b) koncentrace Mn v půdách ze Smolotel. Statistické zhodnocení bylo provedeno vždy pro jednu hodnotu pH. Sloupce popsané stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty ($p < 0,05$) ($n = 3$), (C = kontrolní varianta)

Vliv AMO a Sm-AMO na rozpouštění půdní organické hmoty byl sledován na základě hodnot DOC. Největší množství DOC a zároveň i statisticky významné rozdíly mezi upravenými a neupravenými půdami byly pozorovány při pH 7. Ovšem rozdíly mezi kontrolní půdou a půdami s AMO/Sm-AMO byly zaznamenány pouze u půdy L, kde bylo naměřeno o 59 % menší množství DOC než u půd s AMO (Obr. 15).



Obr. 15: Výsledky statistické analýzy DOC a) DOC pro Litavku, b) DOC pro Smolotely. Statistické zhodnocení bylo provedeno vždy pro jednu hodnotu pH. Sloupce popsané stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty ($p < 0,05$) ($n = 3$), (C = kontrolní varianta)

Další prvky nacházející se ve vyluzích z půd S a L jsou: K, Mg, Ca, Na a Al a Fe. Draslík představuje zejména pozůstatek z výroby sorbentů. Ostatní prvky se v půdách nacházejí přirozeně.

8 Diskuze

Pozitivní účinky oxidů Mn na imobilizaci rizikových prvků v půdách byly potvrzeny v několika studiích (O'Reilly et Hochella, 2003; Wang et al., 2012; Della Puppa et al., 2013; Komárek et al., 2013; Ettler et al., 2014; Michálková et al., 2014; Ettler et al., 2015; Michálková et al., 2016a). Aplikace Mn-oxidů do půdy může zvýšit její pH, což podporuje zejména sorpci kovových kationtů (Komárek et al., 2013). Jedním ze sorbentů na bázi oxidu Mn je tzv. amorfnní oxid manganu (AMO), který prokázal vysokou stabilizační účinnost pro řadu kontaminantů. Komárek et al., (2013), Ettler et al. (2014), Michálková et al. (2014) ovšem uvádějí, že negativním jevem provázejícím aplikaci AMO je jeho zvýšená rozpustnost, a to zejména při nízkém pH, což může být v půdních podmínkách doprovázeno zvýšeným rozpouštěním půdní organické hmoty. Na základě experimentů prováděných zejména Ettlerem et al. (2014, 2015) bylo zjištěno, že po delší době inkubace docházelo ke stabilizaci AMO, a to zejména díky nově vytvořeným fázím minerálu rodochroxitu (MnCO_3) na povrchu AMO. Z toho důvodu byla provedena povrchová úprava AMO vrstvou MnCO_3 , čímž vznikl povrchově upravený amorfnní oxid manganu (Sm-AMO), jehož stabilita a imobilizační schopnosti zejména pro Zn jsou předmětem této diplomové práce. Účinnost AMO a Sm-AMO na imobilizaci rizikových prvků byla sledována ve dvou testovaných půdách z aluvia řeky Litavky (půda L) a okolí obce Smolotely (půda S).

Oxidy manganu jsou účinnější při adsorbování některých kovů ve srovnání s oxidy Fe, a to zejména vzhledem k jejich velkému specifickému povrchu (BET) a nízké hodnotě pH_{zpc} (Dong et al., 2000). Hodnoty BET pro AMO a Sm-AMO jsou 135 a 189 mg kg^{-1} a pH_{zpc} 6,97 a 6,29 (v uvedeném pořadí). Michálková et al. (2014) zabývající se ve své studii oxidy Fe a Mn také uvádí, že na rozdíl od oxidů Fe byl při použití AMO zaznamenán vliv na půdní pH. Při aplikaci AMO/Sm-AMO do půdy L (1%, w/w) byl pozorován nárůst pH půd z původní hodnoty 6,03 na 6,58 pro AMO a na 6,4 pro Sm-AMO. U půdy S byl zaznamenán nárůst pH pouze při aplikaci Sm-AMO (Tab. 12). Podobné výsledky byly pozorovány také ve studii Ettlera et al. (2014), kdy při inkubaci AMO v kyselé půdě došlo ke zvýšení pH z hodnoty 4,2 na 4,7 což je přisuzováno spotřebě kladně nabitých iontů vodíku při rozpouštění AMO. Při aplikaci oxidů Mn do půdy je také nutno posoudit vliv koncentrace Mn^{2+} na

rostliny. Millaleo et al. (2010) uvádí, že Mn je sice nezbytným prvkem pro rostliny, ale stejně jako v případě Zn, jeho přebytek je pro ně toxický a může způsobit až oxidační stres. Co se týče vlivu na půdní organismy, v případě aplikace AMO nebyly zaznamenány žádné negativní účinky (Michálková et al., 2014).

Dle naší hypotézy by se Sm-AMO měl projevit jako stabilnější než AMO. Stabilita Sm-AMO v porovnání s AMO byla nejprve testována v suspenzi s deionizovanou vodou v podmínkách pH 6,6–7. Výsledky experimentu byly v souladu se studií Della Puppa et al. (2013). Stejně jako v jejich testech stability AMO byly oba sorbenty studované v této práci nejvíce stabilní v prvních hodinách experimentu a s rostoucí dobou inkubace stoupalo i množství uvolněného Mn. Výsledky ukazují, že koncentrace rozpuštěného Mn ve vzorcích ze suspenze s Sm-AMO byla v průměru o 10 g kg^{-1} menší než ze suspenze s AMO (Obr. 9). Nejvyšší hodnoty rozpuštěného Mn při testování stability AMO a Sm-AMO v půdě byly pozorovány zejména v kyselých podmínkách, což je v souladu s tvrzeními ve výše uvedených publikacích. Rozdíl v koncentraci Mn ve vyluzích z upravených půd je mezi oběma sorbenty minimální, ale statistická analýza ukázala významný rozdíl mezi stabilitou AMO a Sm-AMO u půd L, kdy se při přirozeném pH (6,03) projevil AMO jako stabilnější (Obr. 14a). Stabilita Sm-AMO nebyla sice v průběhu těchto loužících testů lepší než AMO, ale ve studii Michálkové et al., (2016b), bylo zjištěno, že hmotnostní ztráta Sm-AMO inkubovaného v půdách L a S po dobu 10 týdnů byla výrazně nižší než u AMO. Hodnocení stability obou fází pouze na základě množství uvolněného Mn se tak jeví jako nedostatečné.

Rozpuštění půdní organické hmoty společně s uvolňováním glukózy či oxalátových zbytků z povrchu AMO pocházejících z jeho syntézy má za následek i větší koncentraci DOC v roztocích vyluhovaných z půd (Michálková et al., 2014). Nejvyšší množství DOC bylo naměřeno při pH 7, jelikož rozpustnost organické hmoty v půdě obecně stoupá s rostoucím pH. Statisticky významné rozdíly mezi množstvím uvolněného DOC z půd s přídatkem AMO a Sm-AMO byly zaznamenány pouze u půdy L při pH 7, kdy bylo pro půdu s Sm-AMO naměřeno o 59 % menší množství DOC než u půdy s AMO (Obr. 15).

Sorpční schopnosti AMO a Sm-AMO v jednoduchém systému s roztokem kovu i v půdách se ze sledovaných kontaminantů nejméně projeví pro Zn, který

představuje hlavní kontaminant půdy L. Výsledky kinetiky sorpce ukázaly pouze 34 % a 22 % adsorbovaného Zn na AMO a Sm-AMO (v uvedeném pořadí). Podobné chování jako Zn v půdě L bylo sledováno také u Cd. U obou těchto rizikových prvků byl pozorován pokles jejich koncentrace se zvyšujícím se pH. Rozdíl mezi koncentracemi kontaminantů v půdách upravených či neupravených AMO/Sm-AMO byl zanedbatelný. Statistická analýza však ukázala rozdíly v koncentraci Zn mezi upravenými a neupravenými půdami od pH 6 do 8 (Obr. 11a), v případě Cd pouze při přirozeném pH a pH 8. Statisticky významné rozdíly mezi AMO a Sm-AMO při imobilizaci Zn byly zaznamenány pro pH 8, kde se jako účinnější projevil AMO.

Největší účinnost AMO a Sm-AMO byla zaznamenána pro Pb. Tento výsledek je v souladu s dřívějšími studii zaměřenými na adsorpční vlastnosti původního AMO (Della Puppa et al., 2013; Komárek et al., 2013; Michálková et al., 2014). Zároveň byl u Pb pozorován nový trend v růstu jeho koncentrace ve výluhu, která začala stoupat od hodnoty pH 5. Ve většině případů Pb ukazuje v půdě spíše opačný trend, kdy se snižuje jeho vyluhovatelnost s rostoucím pH (Cerqueira et al., 2011; Della Puppa et al., 2013). Na základě výsledků statistické analýzy byl Sm-AMO vyhodnocen jako účinnější než AMO v přirozeném pH (Obr. 12a). Vyšší adsorpce Pb a zároveň zanedbatelný vliv na vyluhovatelnost Cd a Zn může být vysvětlen větší afinitou Pb ke studovanému materiálu, což odpovídá naší studii (Tab. 11) (Michálková et al., 2014; Ettler et al., 2015).

Moore et al., (2000) uvádějí, že díky nízkým hodnotám pH_{zpc} nesou oxidy Mn záporný náboj v půdním prostředí a nejsou tedy obvykle dobrou volbou pro stabilizaci prvků vyskytujících se ve formě aniontů, jako je např. As. Imobilizace As pomocí AMO a Sm-AMO se však v této práci ukázala jako velmi efektivní. V testech kinetiky sorpce bylo adsorbováno prostřednictvím obou sorbentů téměř 100 % As (Obr. 10b). V upravených půdách L a S s AMO/Sm-AMO byl trend vyluhovatelnosti As velmi podobný jako v případě Pb. Byl zde pozorován i stejný trend zvyšování koncentrací As se zvyšujícím se pH, ale oproti Pb je toto chování u As obvyklé (Beesley et al., 2011). Stejně jako u Pb se největší účinnost Sm-AMO projevila v obou kontaminovaných půdách při přirozeném pH (Obr. 12b, 13). Michálková et al., 2016a zkoumali imobilizaci As prostřednictvím AMO a oxidů Fe, kdy se AMO projevilo jako efektivnější pro stabilizaci As než materiály na bázi Fe.

Nejen u AMO a Sm-AMO, ale také u dalších oxidů Mn, jako např. birnessitu a todorokitu, byla zaznamenána vyšší schopnost poutat Pb než Zn (Feng a et al., 2007; Della Puppa et al., 2013). I přes nižší adsorbované koncentrace je však na základě srovnání s Fe-oxidy AMO a Sm-AMO účinnější pro imobilizaci Zn.

9 Závěr

Efektivita nového povrchově upraveného amorfního oxidu manganu (Sm-AMO) pro imobilizaci kovů a polokovů v kontaminovaných půdách a jeho srovnání s původním amorfním oxidem manganu (AMO) byly testovány prostřednictvím laboratorních experimentů, jako jsou: testy stability v deionizované vodě, testy kinetiky sorpce a pH-statické loužící experimenty.

Na základě výsledků z testů stability v deionizované vodě se povrchová úprava AMO jevila jako funkční řešení pro zlepšení stabilizačních vlastností AMO. Výsledky stability AMO a Sm-AMO z pH-statických loužících experimentů však nepotvrdily větší stabilitu Sm-AMO v kontaminovaných půdách. Bylo však zaznamenáno, že Sm-AMO je stejně jako AMO stabilnější v podmínkách vyššího pH. Výsledky adsorpční kinetiky ukázaly pro oba testované materiály nejvyšší rychlost sorpce i nejvyšší adsorbované množství kovu v případě Pb a nejnižší pro Zn. Afinita sledovaných kovů byla obecně vyšší vůči AMO než Sm-AMO, čas potřebný pro dosažení adsorpční rovnováhy byl však u obou materiálů srovnatelný. Při pH-statických loužících experimentech prováděných v rozmezí pH 4–8 a neupraveném pH se Sm-AMO projevilo jako účinnější pro stabilizaci Pb a As, zejména v podmínkách přirozeného pH testovaných půd L a S. Při stabilizaci Zn a Cd byl pozorován pozitivní účinek AMO/Sm-AMO od pH 6 a také v podmínkách přirozeného pH. Pro Zn a Cd nebyly zaznamenány lepší stabilizační účinky Sm-AMO než AMO, naopak při imobilizaci Zn v podmínkách pH 8 se na základě výsledků statistické analýzy projevilo účinněji AMO než Sm-AMO.

Povrchově upravený amorfní oxid manganu (Sm-AMO) představuje účinný sorbent vhodný pro in situ chemickou stabilizaci testovaných půd L a S, a to zejména za podmínek přirozeného a alkalického pH.

Výsledky této práce byly autorkou prezentovány na konferenci Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VIII, 14 – 15. 10. 2015, Hustopeče u Brna (Přílohy V, VI).

10 Literatura

Akkajit P., Tongcumpou C. 2010. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma* 156, pp. 126 – 132.

Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gomez-Eyles J., Harris E., Robinson B., Sizmur T. 2011. A review of biochars potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159, pp. 3269 – 3282.

Bencko V., Cikrt M., Lener J. 1995. Toxické kovy v životní a pracovním prostředí člověka. Grada Publishing, spol. s. r. o, Praha, pp. 288.

Biswas B., Sarkar B., Mandal A., Naidu R. 2015. Heavy metal-immobilizing organoclay facilitates polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in mixed-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 298, pp. 129 – 137.

Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M. B., Scheckel K. 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266, pp. 141 – 166.

Bradl H. B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, pp. 1 – 18.

Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., Yang, Y. 2009. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials* 164/2, pp. 555 – 564.

Carter M. R., Gregorich E. G. 2008. Soil sampling and methods of analysis. 2nd edition. Canadian Society of Soil Science, CRC Press, Boca Raton.

Castaldi P., Santona L., Melis P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60, pp. 365 – 371.

CEN/TS 14997, 2006. Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels.

Cerqueira B., Covelo E. F., Andrade M. L., Vega F. A. 2011. Retention and mobility of copper and lead in soils as influenced by soil horizon properties. *Pedosphere* 21/5, pp. 603–14.

Ching, S., Petrovay, D. J., Jorgensen, M. L., Suib, S. L. 1997. Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. *Inorganic Chemistry* 36, pp. 883 – 890.

Cordova, A., Alvarez-Mon, M. 1995. Behaviour of zinc in physical exercise: a special reference to immunity and fatigue. *Neuroscience & Biobehavioral Reviews* 19/3, pp. 439 – 445.

Covelo E. F., Vega F. A., Andreda M. L. 2008. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *Journal of Hazardous Materials* 159, pp. 342 – 347.

Černík M. et al. 2010. Chemicky podporované in situ sanační technologie. VŠCHT, Praha, pp. 348.

ČSN ISO 10390. Kvalita půdy – Stanovení pH. Český normalizační institut, Praha, 2005.

Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J-C., Joussein E. 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399, pp. 99 – 106.

Dong, D. M., Nelson, Y. M., Lion, L. W., Shuler, M. L., Ghiorse, W. C. 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research* 34, pp. 427 – 436.

EPA 1995. Emerging Technology Bulletin: Electrokinetic Soil Processing. U. S. Environmental Protection Agency, EPA/540/F-95/504. Online: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/10001UV4.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1995+Thru+1999&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A\zyfiles\Index%20Data\95thru99\Txt\00000000\10001UV4.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h|&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=p|f&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>

EPA 2007. Method 3051A – microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Online: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051A.pdf>

Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Mihaljevič M., Šebek O. 2014. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214, pp. 2 – 9.

Ettler V., Tomášová Z., Komárek M., Mihaljevič M., Šebek O., Michálková Z. 2015. The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286, pp. 386 – 394.

Evanko C. R., Dzombak D. 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Technology Evaluation Report, TE- 97– 01. Department of and Civil Environmental Engineering, Pittsburgh, PA, pp. 61.

Feng X. H., Zhai L. M., Tan W. F., Liu F., He J. Z., 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* 14/2, pp. 366 – 373.

Fio N., Villaescusa I. 2009. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* 7/1, pp. 79 – 84.

Fonseca B., Figueiredo H., Rodrigues J., Queiroz A., Tavares T. 2011. Mobility of Cr, Pb, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study. *Geoderma* 164, pp. 232 – 237.

Frankovská J., Kordík J., Slaninka L., Jurkovič L., Greif V., Šottík P., Dananaj I., Mikita S., Dercová K. A. Jánová V., 2010. Atlas sanačných metod environmentálních zářaží. Státný geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, pp. 362.

Garbisu C., Alkorta I. 2001. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology* 77, pp. 229 – 236.

Gee G. W., Or D. 2002. Particle size analysis. In: Dane JH, Topp GG (eds) *Methods of soil analysis, Part 4, physical methods*, Madison, WI. Soil Science Society of America.

Gil-Díaz M. M., Pérez-Sanz A., Vicente M. Á., Lobo M. C. 2014. Immobilisation of Pb and Zn in soils using stabilised zero-valent iron nanoparticles: effects on soil properties. *Clean – Soil, Air, Water* 42 (12), pp. 1776 – 1784.

Gray C. W., Dunham S. J., Dennis P. G., Zhao F. J., McGrath S. P. 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution* 142, pp. 530 – 539.

Gul S., Naz A., Fareed I., Irshad M. 2015. Reducing heavy metals extraction from contaminated soils using organic and inorganic amendments – a review. *Polish Journal of Environmental Studies* 24/3, pp. 1423 – 1426.

Guo G., Zhou Q., Ma L. Q. 2006. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* 116, pp. 513 – 528.

Hinojosa, M. B., Carreira, J. A., Rodríguez-Maroto, J. M., García-Ruíz, R. 2008. Effects of pyrite sludge pollution on soil enzyme activities: ecological dose – response model. *Science of the total environment* 396/2, pp. 89–99.

Chen M., Xu P., Zeng G., Yang Ch., Huang D., Zhang J. 2015. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances* 33, pp. 745 – 755.

Chrysochoou M., Dermatas D., Grubb D. G. 2007. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate. *Journal of Hazardous Materials* 144, pp. 1 – 14.

Kabata-Pendias A. 2004. Soil - plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma* 122, pp. 143 – 149.

Karami H. 2013. Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. *Chemical Engineering Journal* 219, pp. 209 – 2016.

Katranas, T. K., Godelitsas, A. C., Vlessidis, A. G., Evmiridis, N. P. 2004. Propane reactions over natural Todorokite. *Microporous and mesoporous materials* 69/3, pp. 165 – 172.

Komárek M., Vaněk A., Ettler V. 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172, pp. 9 – 22.

Koretsky C. 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology* 230, pp. 127 – 171.

Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, pp. 215 – 225.

Kunito T., Saeki K., Goto S., Hayashi H., Oyaizu H., Matsumoto S. 2001. Copper and zinc fraction affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils. *Bioresource Technology* 79, pp. 135 – 146.

Lasat M. M. 2000. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research* 2/5, pp. 1 – 25.

Ludwig, R. D., McGregor, R. G., Blowes, D. W., Benner, S. G., Mountjoy, K. 2002. A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals. *Groundwater* 40/1, pp. 59 – 66.

Madero L., Paton G. I. 2013. Deployment of microbial sensors to assess zinc bioavailability and toxicity in soils. *Soil Biology & Biochemistry* 66, pp. 222 – 228.

Markovski J. S., Marković D. D., Đokić V. R., Mitrić M., Ristić M. Đ., Onjia A. E., Marinković A. D. 2014. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chemical Engineering Journal* 237, pp. 430 – 442.

Marques, A. P., Rangel, A. O., Castro, P. M. 2009. Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39/8, 622–654.

McBride M. B., Martínez C. E. 2000. Cooper Phytotoxicity in a Contaminated Soil: Remediation Tests with Adsorptive Materials. *Environmental Science & Technology* 34, pp. 4386 – 4391.

Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Ettler, V. 2014. Evaluating the potential of three Fe-and Mn-(nano) oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146, pp. 226 – 234.

Michálková Z., Komárek M., Veselská V., Číhalová S. 2016a. Selected Fe and Mn (nano)oxides as perspective amendments for the stabilization of As in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1 – 14.

Michálková Z., Komárek M., Vítková M., Řečínská M., Ettler V., 2016b. Stability and transformations of amorphous manganese oxide and its surface-modified form in contaminated soils. Implications for soil remediation. Manuscript under preparation.

Millaleo R., Reyes-Diaz M., Ivanov A. G., Mora M. L., Alberdi M. 2010. Manganese As Essential And Toxic Element For Plants: Transport, Accumulation And Resistance Mechanisms. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 10, pp. 470 – 481.

Moffett B. F., Nicholson F. A., Uwakwe N. C., Chambers B. J., Harris J. A., Hill T. C. J. 2003. Zinc contamination decreases the bacterial diversity of agricultural soil. *FEMS Microbiology Ecology* 43, pp. 13 – 19.

Moore T. J., Rightmire C. M., Vempati R. K., 2000. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil and Sediment Contamination* 9, pp. 375 – 405.

Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60, pp. 193 – 207.

O'Reilly, S. E., Hochella, M. F. 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67/23, pp. 4471 – 4487.

Palková H., Sovová T., Koníčková I., Kočí V., Bartůněk V., Sofer Z. 2013. Aplikace niklu a nanoniklu do terestrického prostředí. *Chemické listy* 107, pp. 885 – 891.

Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, pp. 3447 – 3454.

Rajkumar M., Freitas H. 2008. Influence of metal resistant-plant growth-promoting bacteria on the growth of *Ricinus communis* in soil contaminated with heavy metals. *Chemosphere* 71, pp. 834 – 842.

Rajić, L., Dalmacija, B., Perović, S. U., Krčmar, D., Rončević, S., Tomašević, D. 2013. Electrokinetic treatment of Cr-, Cu-, and Zn-contaminated sediment: Cathode modification. *Environmental Engineering Science*, 30/12, pp. 719 – 724.

Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A. M., Davidson C. M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P. 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* 2, pp. 228 – 233.

Rieuwerts J., Farago M. 1996. Heavy metal pollution in the vicinity of secondary lead smelter in the Czech Republic. *Applied Geochemistry* 11/1 – 2, pp. 17 – 23.

Roney N., Smith C. V., Williams M., Osier M., Paikoff S. J. 2005. Toxicological profile for Zinc. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, pp. 352.

Simpson, S. L., Pryor, I. D., Mewburn, B. R., Batley, G. E., Jolley, D. 2002. Considerations for capping metal-contaminated sediments in dynamic estuarine environments. *Environmental science & technology* 36/17, pp. 3772 – 3778.

Soares, M. A., Quina, M. J., Quinta-Ferreira, R. M. 2015. Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell. *Journal of environmental management* 164, pp. 137–145.

Soudek P., Petrová Š., Benešová D., Kotyza J., Vaněk T. 2008. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy* 102, pp. 346 – 352.

Škapin, S. D., Čadež, V., Suvorov, D., Sondi, I. 2015. Formation and properties of nanostructured colloidal manganese oxide particles obtained through the thermally controlled transformation of manganese carbonate precursor phase. *Journal of Colloid and Interface Science* 457, pp. 35 – 42.

Tran T. A., Popova L. P. 2013. Functions and toxicity of cadmium in plants: recent advances and future prospect. *Turkish Journal of Botany* 37, pp. 1 – 13.

Trebichavský J., Havrdová D., Blohberger M. 1997. *Toxické kovy*. NSO – Ing. František Nekvasil, Kutná Hora, pp. 509.

Usman A., Lorenz K., Kuzyakov Y., Stahr K. 2006. Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds. *Journal of Plant Nutrition and Soils Science*. 169/2, pp. 205 – 212.

Van Herreweghe S., Swenne R., Cappuyns V., Vandecasteele C. 2002. Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pHstat-leaching. *Journal of Geochemical Exploration* 76, pp. 113 – 138.

Vyas A. K. 2011. Solidification – stabilization techniques for metal bearing solid waste from zinc industry – a case study. In: International Conference on Environmental and Computer Science, IPCBEE vol. 19, IACSIT Press, Singapore, pp. 5.

Vyhláška ministerstva životního prostředí České republiky č. 13/1994 Sb. ze dne 29. prosince 1993, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Aktuální znění.

Wang P., Du M., Zhu H., Bao S., Yang T., Zou M. 2015. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. *Journal of Hazardous Material* 286, pp. 533 – 544.

Wang, Y., Feng, X., Villalobos, M., Tan, W., Liu, F. 2012. Sorption behavior of heavy metals on birnessite: relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology* 292, pp. 25 – 34.

Warren G. P., Alloway B. J., Lepp N. W., Singh B., Bocheau F. J. M., Penny C. 2003. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *The Science of the Total Environment* 311, pp. 19 – 33.

Waychunas, G. A., Kim, C. S., Banfield, J. F. 2005. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7/4–5, pp. 409 – 433.

Wenzel W. W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E., Adriano D. C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436, pp. 309 – 323.

Wuana R. A., Okieimen F. E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Network (ISRN) Ecology*. Article ID 402647, pp. 20.

Wuana, R. A., Okieimen, F. E., & Imborvungu, J. A. 2010. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science & Technology* 7/3, pp. 485–496.

Wyszkowska J., Borowik A., Kucharski M., Kucharski J. 2013. Effect of cadmium, copper and zinc on plants, soil microorganisms and soil enzymes. *Journal of Elementology* 18, pp. 769 – 796.

Zaborowska M., Wyszkowska J., Kachursky J. 2006. Microbiological activity of Zinc – contaminated soils. *Journal of Elementology* 11/4, pp. 543 – 557.