

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

STABILIZACE KOVŮ A POLOKOVŮ
V KONTAMINOVANÝCH PŮDÁCH POMOCÍ
ELEMENTÁRNÍHO NANOŽELEZA
DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.

Diplomant: Bc. Pavel Moskaljuk

2022

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Pavel Moskaljuk

Regionální environmentální správa

Název práce

Stabilizace kovů a polokovů v kontaminovaných půdách pomocí elementárního nanoželeza

Název anglicky

Stabilization of metals and metalloids in contaminated soils using nano zerovalent iron

Cíle práce

Cílem diplomové práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se využití částic elementárního nanoželeza (nZVI) pro stabilizaci kovů a polokovů v kontaminovaných půdách. V práci budou shrnuty základní vlastnosti nejobvyklejších kovových kontaminantů, spolu s informacemi o nZVI, jeho výrobě, využití, a přímých aplikacích pro imobilizaci kovů a polokovů v půdním prostředí.

V experimentální části práce bude nZVI a sulfidické nZVI (S-nZVI) vmícháno do kontaminované půdy a inkubováno v polních podmínkách po dobu 1 den až 5 měsíců. Na základě extrakčních testů bude posouzen vliv aplikace stabilizačních činidel na vyluhovatelnost kontaminantů a další půdní vlastnosti.

Metodika

1. Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
2. Kontaminovaná půda obohacená o nZVI/S-nZVI je inkubována v polních podmínkách a změny v mobilitě kovových kontaminantů jsou zhodnoceny na základě provedených extrakčních testů.
3. Výsledná data jsou zpracována a vyhodnocena. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

Doporučený rozsah práce

cca 50 stran dle potřeby

Klíčová slova

imobilizace, kadmium, olovo, zinek, arsen

Doporučené zdroje informací

- Chen Y., Liang W., Li Y., Wu Y., Chen Y., Xiao W., Zhao W., Zhang J., Li H., 2019. Modification, application and reaction mechanisms of nano-sized iron sulfide particles for pollutant removal from soil and water: A review. *Chemical Engineering Journal* 362, 144-159.
- Mitzia A., Vítková M., Komárek M., 2020. Assessment of biochar and/or nano zero-valent iron for the stabilisation of Zn, Pb and Cd: A temporal study of solid phase geochemistry under changing soil conditions. *Chemosphere Volume* 242, 1-11.
- Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y. S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal Volume* 287, 618–632.
- Xue W., Huang D., Zeng G., Wan J., Cheng M., Zhang Ch., Hu Ch., Li J., 2018. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review. *Chemosphere Volume* 210, 1145-1156.
-

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FZP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 22. 3. 2022

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 22. 3. 2022

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 28. 03. 2022

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou/závěrečnou práci na téma: Stabilizace kovů a polokovů v kontaminovaných půdách pomocí elementárního nanoželeza vypracoval samostatně a citoval jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použil a které jsem rovněž uvedl na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědom, že na moji diplomovou/závěrečnou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědom/a, že odevzdáním diplomové/závěrečné práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne, 30. 3. 2022

.....

Poděkování

Prvně bych rád poděkoval vedoucí práce Ing. Zuzaně Vaňkové Ph.D., za její osobní čas a odbornou pomoc, kterou mé práci v průběhu zpracování poskytla. Dále děkuji své rodině, která mi také mnohokrát pomohla a často mě podporovala.

Abstrakt

Znečištění půdy rizikovými kovy se dnes řadí mezi jedny z nezávažnějších environmentálních problémů. Z tohoto důvodu je potřeba studovat nové moderní remediační postupy, které by mohly tento celosvětově rozšířený problém vyřešit. V této práci byla využita moderní nanoremediační technika, při které se aplikují nanomateriály do vysoce kontaminovaných půd.

Pro experiment bylo vybráno povrchově neupravené elementární nanoželezo (nZVI) a sulfidicky modifikované nanoželezo (S-nZVI). Kontaminovaná půda využitá v experimentu byla odebrána v aluviu řeky Litavky, které se vyznačuje nadlimitním znečištěním Zn, Cd, As a Pb. Studie byla primárně zaměřena na vyhodnocení stabilizačních účinků obou nanomateriálů na dostupnost vybraných rizikových (polo)kovů v půdě. To bylo provedeno pomocí extrakce deionizovanou vodou pro vzorky inkubované v polních podmínkách po dobu od 1 dne až do 5 měsíců. Pro stanovení půdních vlastností byly pro stejné vzorky stanoveny hodnoty aktivního a výměnného pH. Alterace nanomateriálů samotných v půdním prostředí byly kvantifikovány pomocí standardních extrakcí zaměřených na kvantifikaci množství amorfních a krystalických (hydr)oxidů Fe. Z výsledků zaměřených na vyluhovatelnost kovů se nZVI i S-nZVI prokázaly jako velmi účinná stabilizační činidla, která v dávce 2,5 % dokázala v krátkodobém i dlouhodobém horizontu snížit vyluhovatelnost Zn a Cd. V případě Pb se jako účinnější jeví S-nZVI, které oproti nZVI dokázalo udržovat koncentrace vyluhovaného Pb pod mezí kontroly. Vzhledem k velkému rozptylu výsledků nebylo možné jednoznačně posoudit vyluhovatelnost As. Z dalších výsledků vyplývá, že přítomnost nanomateriálů v půdních vzorcích zvyšuje přirozené pH půdy. Změny pH mají značný vliv na stabilizaci rizikových kovů, což se prokázalo u nZVI i S-nZVI. Také se ukázalo, že v průběhu stárnutí nanomateriálů dochází ke sníženému uvolňování Fe. To však neplatí v případě S, kdy s přibývajícím časem především S-nZVI uvolňuje zvýšené koncentrace S. Co se týče alterací aplikovaných materiálů samotných, u neupraveného nZVI dochází s přibývajícím časem k rychlejší transformaci na krystaličtější formy Fe, indikující zrychlené stárnutí materiálu. Tato práce naznačuje, že použití nZVI a S-nZVI by mohlo být vhodnou remediační technologií vedoucí ke snížení negativních dopadů rizikových kovů v půdách.

Klíčová slova: imobilizace, kadmium, olovo, zinek, arsen

Abstract

Soil pollution by hazardous metals is one of the most serious environmental problems today. For this reason, it is necessary to study new modern remediation procedures that could solve this widespread problem worldwide. In this work, a modern nanoremediation technique was used, in which nanomaterials are applied to highly contaminated soils.

Bare nano zerovalent iron (nZVI) and sulfidated nZVI (S-nZVI) were selected for the experiment. The contaminated soil used in the experiment was collected in the alluvium of the Litavka river, which is characterized by above-limit concentrations of Zn, Cd, As, Pb. The study was primarily focused on evaluating the stabilizing effects of both nanomaterials on the availability of selected hazardous metal(loid)s in the soil. This was done by deionized water extraction for samples incubated under field conditions for 1 day to 5 months. Active and exchangeable pH values were determined for the same samples to determine soil properties. Alterations of nanomaterials themselves in the soil environment were quantified using standard extractions aimed at quantifying the amount of amorphous and crystalline Fe (hydro)oxides. From the results focused on the leachability of metals, nZVI and S-nZVI proved to be very effective stabilizing agents, being able in a dose of 2,5 % to reduce the leachability of Zn and Cd in the short and long term. In the case of Pb, S-nZVI appears to be more effective, as it was able to keep the concentrations of leached Pb below the control limit compared to nZVI. Due to the large variance of the results, it was not possible to unambiguously assess the leachability of As. Other results show that the presence of nanomaterials in soil samples increases the natural pH of the soil. The pH changes have a significant effect on the stabilization of hazardous metals, which has been demonstrated for both nZVI and S-nZVI. It has also been shown that reduced release of Fe occurs during the aging of nanomaterials. However, this is not the case for S, where over time, S-nZVI releases increased concentrations of S. Furthermore, it should be noted that untreated nZVI transforms more rapidly to more crystalline forms of Fe over time, indicating accelerated aging of the materials. These results suggest that the use of nZVI and S-nZVI could be a suitable remediation technology leading to the reduction of negative impacts of hazardous metals in soils.

Keywords: immobilization, cadmium, lead, zinc, arsenic

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Cíl práce.....	11
3	Literární rešerše	12
3.1	Kontaminace půdy	12
3.2	Rizikové kovy v životním prostředí	12
3.3	Environmentální dostupnost rizikových prvků v půdách	13
3.3.1	Arsen v půdách.....	14
3.3.2	Olovo v půdách.....	15
3.3.3	Zinek v půdách	16
3.3.4	Kadmium v půdách.....	17
3.4	Nanočástice v remediačních technologiích.....	18
3.5	Elementární nanoželezo	18
3.6	Nanoremediace	18
3.7	Syntéza elementárního nanoželeza.....	19
3.8	Mechanismus odstraňování polutantů	21
3.9	Potenciální environmentální rizika nZVI.....	22
3.10	Imobilizace kovů v kontaminovaných půdách pomocí nZVI.....	23
3.10.1	Imobilizace Pb pomocí nZVI ve třech odlišných půdách	25
3.10.2	Imobilizace As a Hg v brownfield půdách při použití tří komerčních typů nZVI.....	27
3.10.3	Porovnání účinnosti imobilizace mikro a nano ZVI pro odlišné typy kovů v kontaminovaných půdách	30
3.10.4	Využití biocharu a nZVI pro stabilizaci rizikových kovů.....	31
3.10.5	Aplikace sulfidického nZVI.....	32
3.10.6	Imobilizace rizikových kovů v půdách určených pro pěstování zeleniny.....	34

3.10.7	Vliv stárnutí nZVI na stabilitu rizikových kovů	36
3.10.8	Vliv pH a času na retenci kovů při přímé interakci s nZVI	37
4	Metodika	39
4.1	Materiály a metody	39
4.1.1	Odběr vzorků půdy	39
4.1.2	Základní půdní charakteristika	39
4.1.3	Polní inkubační experiment	40
4.2	Výsledky	41
4.2.1	Vlastnosti půdy a frakcionace kovů	41
4.2.2	Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na pH půdy	43
4.2.3	Vliv nZVI a S-nZVI na dostupnost vybraných rizikových kovů	45
4.2.4	Standardizované extrakce pro stanovení amorfních a krystalických forem železa	50
4.3	Diskuse	52
5	Závěr	55
6	Přehled literatury a použitých zdrojů	56

1 Úvod

Během několika posledních desetiletí došlo v důsledku rychlé industrializace a přelidnění k masivnímu nárůstu xenobiotických složek v životním prostředí, včetně mnoha rizikových kovů. Nadměrný vstup těchto látek negativně narušuje jak životní prostředí, tak i zdravotní stav člověka (Rajendar a kol. 2022). Zvláštní pozornost je dnes věnována rizikovým kovům v souvislosti s kontaminací půdy. Rizikové kovy v půdě zejména v těžebních oblastech představují hrozbu nejen pro potravní řetězce, ale i pro lidské zdraví. Důvodem je jejich kumulativní účinek na člověka, ale také jejich přetrvávající toxicita (Zeng a kol. 2021). Pro sanaci těchto kontaminovaných lokalit byla již studována a aplikována řada technologií, jako je například imobilizace a stabilizace. Jednou z moderních environmentálních aplikací vedoucí ke snížení rizik rizikových kovů v životním prostředí jsou nanotechnologie. Výhoda a užitečnost nanomateriálů spočívá v jejich schopnosti kombinovat chemickou transformaci s procesy adsorpce a koprecipitace. Za nejefektivnější nanomateriály pro imobilizaci rizikových kovů v půdě jsou považovány nanočástice železa, které jsou oproti ostatním kovovým nanomateriálům ekonomičtější a méně toxické pro půdní organismy. Experimentálně již bylo prokázáno, že nanočástice železa prostřednictvím in-situ imobilizace účinně snižují potenciální vyluhovatelnost rizikových kovů a zabraňují transportu rizikových kovů do hlubších vrstev půdy, podzemních a povrchových vod. Díky komplexitě půdního prostředí však stále existují určité mezery ve znalostech mechanismů uplatňujících se při imobilizaci těchto rizikových kovů v půdě. Z tohoto důvodu je třeba nadále ve výzkumech a experimentech pokračovat (Xu a kol. 2022).

2 Cíl práce

Cílem diplomové práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se využití částic elementárního nanoželeza (nZVI) pro stabilizaci kovů a polokovů v kontaminovaných půdách. V práci budou shrnuty základní vlastnosti nejobvyklejších kovových kontaminantů, spolu s informacemi o nZVI, jeho výrobě, využití, a přímých aplikacích pro imobilizaci kovů a polokovů v půdním prostředí.

V experimentální části práce bude nZVI a sulfidické nZVI (S-nZVI) vmícháno do kontaminované půdy a inkubováno v polních podmínkách po dobu 1 den až 5 měsíců. Na základě extrakčních testů bude posouzen vliv aplikace stabilizačních činidel na vyluhovatelnost kontaminantů a další půdní vlastnosti.

3 Literární rešerše

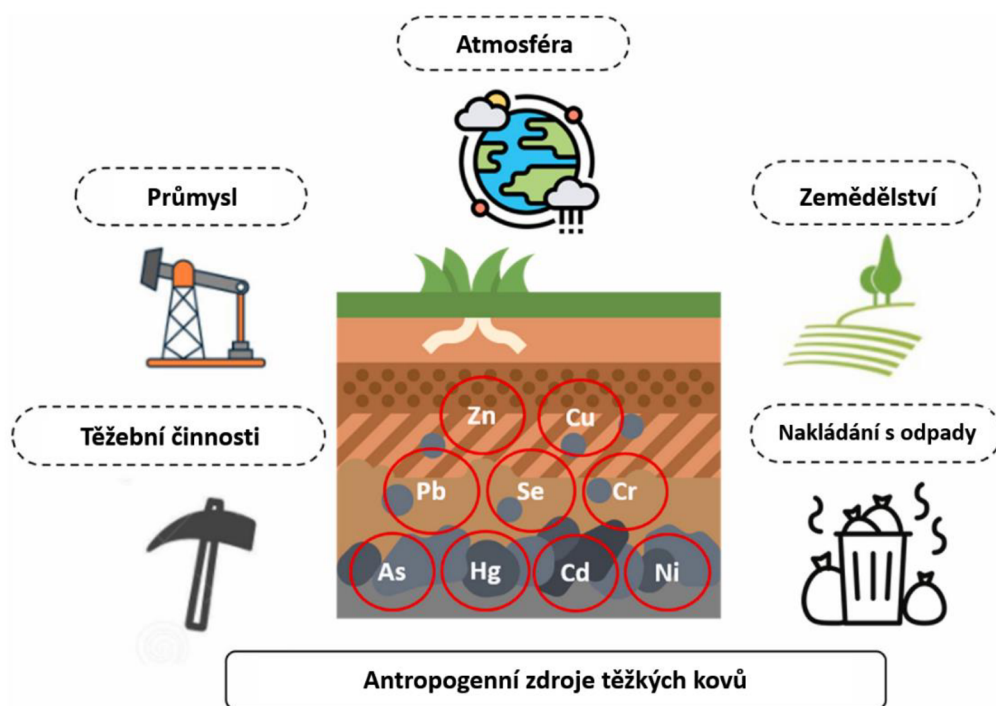
3.1 Kontaminace půdy

Půdní kontaminaci lze definovat jako přítomnost kontaminantů, nebezpečných látek a perzistentních toxických sloučenin v půdě. Aby bylo možné tyto látky označit za kontaminanty, musí být přítomny v půdě v takové koncentraci, která překračuje prahovou mez. Pokud dané koncentrace znečišťujících látek překročí prahovou mez, mohou být škodlivé jak pro lidské zdraví, růst rostlin, tak i pro zvířata. Kontaminace často vzniká v důsledku průmyslové činnosti a nadměrného používání hnojiv a pesticidů v zemědělství, či při nesprávném nakládání s městským a průmyslovým odpadem. Kvůli lhostejnému přístupu minulých dob k životnímu prostředí, který byl spojený s nekontrolovatelným únikem znečišťujících látek, bylo v posledních desetiletích znečištění půdy vyhodnoceno jako vážný celosvětový problém (Galdames a kol. 2020). S kontaminací půdy silně souvisí také stav ovzduší, jehož znečištění významně ovlivňuje kvalitu půdy. Kontaminací srážek a jejich následným spadem nejsou znečištěny pouze půdní biotopy, ale také vodní prostředí. V následném koloběhu se škodlivé látky z vod mohou dostat do půdy. Znečištění vody tedy může přispívat ke znečištění půdy a naopak (Rajendran a kol. 2022). Pro zachování kvality půdy se dnes nejčastěji používají sanační postupy obvykle založené na dvou hlavních metodách: sanace in-situ nebo ex-situ (Galdames a kol. 2020).

3.2 Rizikové kovy v životním prostředí

Rizikové kovy můžeme obecně označit jako kovy s hustotou větší než 5g/cm^3 . Mezi tyto kovy patří: kadmium (Cd), chrom (Cr), nikl (Ni), měď (Cu), olovo (Pb), zinek (Zn) a rtuť (Hg) a metaloidy jako je arsen (As), a to především kvůli jejich podobnostem v chemických vlastnostech a chování k životnímu prostředí (Zeng a kol. 2021). Většina rizikových kovů je pro přírodu nebezpečných, protože se mohou snadno akumulovat v různých složkách životního prostředí (půda, prach a voda), což má na životní prostředí vážný dopad. Vhodným příkladem může být znečištěná zemědělská půda vystavená kovovým kontaminantům. Následnými procesy se tyto kontaminanty dokážou rychle přenést do okolního vodního prostředí. Výsledkem kontaminace kovy a polokovy je mnoho dopadů na zemědělské produkty, kdy se kovy hromadí uvnitř potravinového řetězce a posléze ohrožují i lidské zdraví. Celková akumulace kovů v prostředí a jejich dostupnost pro živé organismy je ovlivněna

především antropogenními činnostmi, které silně ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti půd (obrázek 1). Pro různé oblasti a státy existuje vysoká rozmanitost ve fixaci kovových kontaminantů v půdě (Rajendran a kol. 2022).



Obrázek 1 Kontaminace půd v důsledku antropogenních činností upraveno dle Rajendran a kol. (2022).

3.3 Environmentální dostupnost rizikových prvků v půdách

Různé rizikové prvky mají v půdách velmi odlišné chování. K jejich porozumění je třeba určit adsorpční a desorpční mechanismy, které vyplývají z afinit daných kovů vedoucích k tvorbě komplexů. Mechanismy související s adsorpcí a desorpcí kovů je možné rozdělit pomocí specifické a nespecifické adsorpce. Kovy, které se nacházejí ve středně kyselé půdě až v půdě s mírně alkalickým pH jsou spíše specificky adsorbované, kdy se pojí na hydroxylové povrchy oxidů a jílové minerály. Specifická adsorpce je spjata především s tvorbou komplexů vnitřní sféry s hydroxidy kovů prostřednictvím kovalentní vazby. Pokud je u rizikových prvků dosažena vysoká úroveň specifické adsorpce, lze je zařadit mezi špatně environmentálně dostupné. Na druhou stranu nespecificky adsorbované rizikové kovy jsou takové, které jsou při nízkém pH adsorbovány na vazebných místech kationtové výměny jílových minerálů a oxidů prostřednictvím elektrostatických vazeb. Tyto vazby souvisí s vyměnitelnou

frakcí kovů a díky tomu jsou environmentálně snadno dostupné. Z těchto důvodů lze konstatovat, že mobilita a dostupnost kovových kontaminantů obecně stoupá při klesajícím pH. Dalším faktorem silně ovlivňujícím mobilitu a dostupnost rizikových prvků v půdě je organická hmota, která modifikuje v závislosti na svém typu a na pH půdy adsorpci a rozpustnost kovových ionů. Stabilitu organických komplexů s kovy lze při typickém rozsahu pH shrnout následovně: Pb, Cu a Cr mají vysokou stabilitu a Cd, Zn, Ni mají nízkou stabilitu. V průběhu rozpouštění těchto komplexů se při odlišných hodnotách pH mění mobilita kovových iontů. Při mírně kyselém až alkalickém pH je mobilita zvýšena, naopak při kyselém pH snížena, k čemuž dochází v důsledku dominantního záporného náboje většiny komplexů organických látek s kovy. Rozpuštěná organická hmota tedy dokáže výrazně zvýšit rozpustnost některých rizikových prvků, a tím i jejich dostupnost v životním prostředí (Kim a kol. 2015). Důležitou roli při zadržování kovových kontaminantů hraje také typ půdy. Specifická adsorpce je také řízena obsahem kyslíkatých sloučenin a jílu, kdy vyšší obsah těchto látek v půdě zvyšuje samotnou specifickou adsorpci. Při přímém porovnání typů půd vykazují jemnozrnné větší adsorpční kapacitu pro rizikové prvky než hrubozrnné. Jemnozrnné půdy nabízejí větší povrchovou plochu a půdní částice s velkou povrchovou reaktivitou, jsou to především jílové minerály, oxyhydroxidy železa a další (Jing a kol. 2018).

3.3.1 Arsen v půdách

Arsen (As), jakožto vysoce toxický prvek a kontaminant, je přítomný v půdách po celém světě. Arsen se řadí mezi polokovy a díky své karcinogenitě a toxicitě vzbuzuje ze všech rizikových prvků největší obavy. Arsen je spojen s mnoha environmentálními problémy, které jsou způsobeny především kvůli jeho mobilitě v přírodních podmínkách. Navíc řada antropogenních zdrojů, jako například těžební činnost, napomáhá k jeho zvýšené akumulaci v půdách. V přírodních nekontaminovaných půdách se koncentrace As pohybuje od 5,0 mg/kg do 7,5 mg/kg, naopak pro znečištěné půdy platí 42 mg/kg až 4530 mg/kg. V přírodě se As nachází ve čtyřech oxidačních stavech: -3, 0, +3, +5, a to jak v organické, tak i v anorganické podobě. Z těchto oxidačních stavů dominují pětimocný arzeničnan (As(V)) a trojmocný arzenitan (As(III)), především v systému sediment-voda. Ze všech možných forem je nejtěkavější a nejtoxičtější anorganický As(III), který je 60-100x toxičtější než As(V). Pro pochopení transportních procesů As v půdě je třeba správného popisu adsorpčního

mechanismu. Zde se nabízí možnost použití různých izotermických modelů, ale je třeba vždy brát v potaz faktory ovlivňující adsorpci, jako jsou půdní vlastnosti, pH a koncentrace As. Podstata pH, jakožto faktoru ovlivňujícího As v půdách, souvisí s jeho schopností snižovat a zvyšovat adsorpci As. Například adsorpce As(V) a As(III) je extrémně závislá na hodnotách pH. Zvýšením pH adsorpce As(V) významně klesá, oproti tomu adsorpce As(III) se zvyšuje (Nguyen a kol. 2021). Goldberg a kol. (2005) ve své práci popisují, že maximální adsorpce As(V) je dosažena kolem pH 6-7 a s následným zvýšením pH se adsorpce snižuje (Goldberg a kol. 2005). Ostatní faktory, mezi které se dále řadí iontová síla, speciace As, přítomnost vyměnitelných kationtů a další, také mohou ovlivňovat adsorpci As (Nguyen a kol. 2021). Arsen se snadno dostává do potravinového řetězce, buď prostřednictvím vody, nebo potravin (rostliny). Obecně se As akumuluje v požitelných částech rostlin, zejména v zelenině. Vstupem do potravinových řetězců As představuje globální hrozbu pro živé organismy (Khan a kol. 2021).

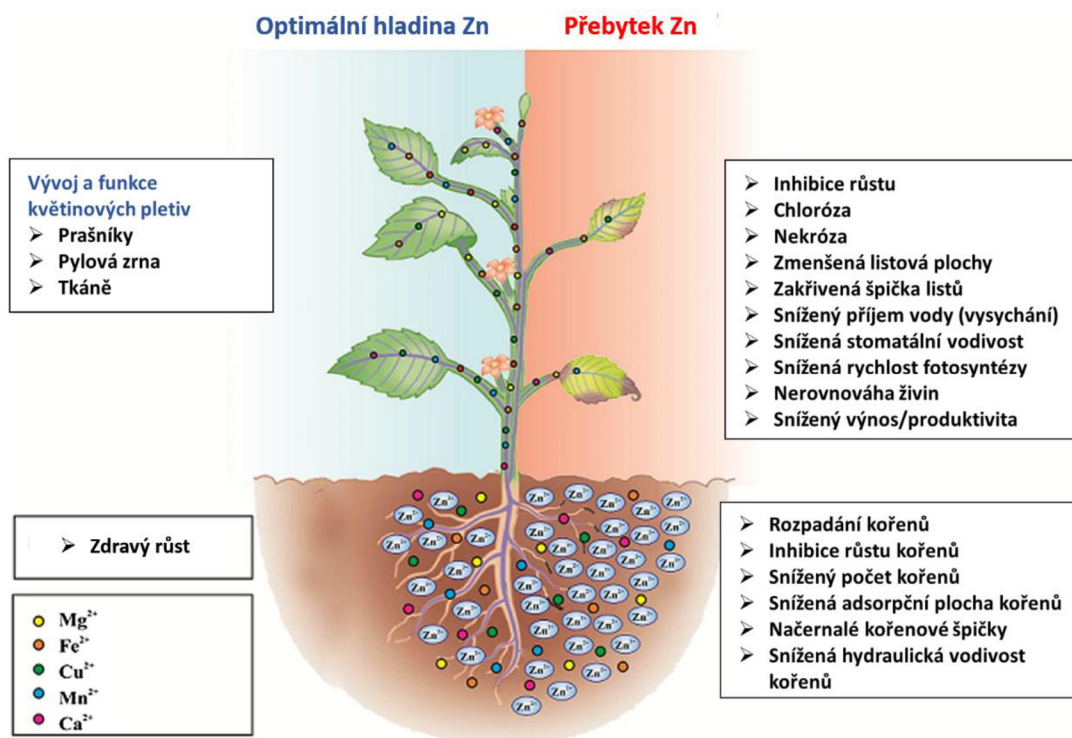
3.3.2 Olovo v půdách

Olovo (Pb), které se řadí mezi kovy, je pro životní prostředí velmi nebezpečná látka, především kvůli jeho vysoké toxicitě, perzistenci a bioakumulaci. Mezi nejrizikovější zdroje Pb stále patří benzín, v případě, kdy se Pb využije jako jeho přísada. Olovnatý benzín byl sice na konci 70. let 20. století zakázán, avšak některé specie Pb vykazují v půdách relativní stabilitu a dlouhou dobu zdržení. Vstup Pb do ekosystému má značný dopad na systém půda-rostlina (Li a kol. 2020). Dobrescu a kol. (2022) dodávají, že expozice Pb pochází z mnoha dalších zdrojů, jako například rafinérie, recyklační a výrobní závody, letecké palivo, olovené doly a další. Pro přesný popis chování Pb v půdách a jeho následné expozice pro organismy je třeba znát mobilitu a transformaci Pb. Pro anorganické látky je Pb přítomné v oxidačním stavu 4+ a 2+. Tyto různé specie Pb se liší v řadě reakcí (iontová výměna, adsorpce a precipitace), což vede k jejich rozdílné rozpustnosti a biologické dostupnosti. Může též docházet ke vzájemné konverzi mezi různými Pb specii, např. prostřednictvím oxidace/redukce, dealkylace/alkylace, ale také prostřednictvím činnosti mikroorganismů, rostlin a živočichů. Příkladem může být Pb^{4+} , které díky své nestabilitě v redukčním prostředí snadno redukuje na Pb^{2+} (Li a kol. 2020). Distribuce Pb může být řízena řadou minerálních fází, kdy je Pb sorbované půdními minerály, jílem a organickou hmotou. Tyto fáze následně řídí rozpustnost Pb a tudíž také ovlivňují celkovou biologickou

dostupnost Pb. Korelaci lze nalézt také mezi půdními vlastnostmi (obsah jílu, pH, organická hmota a kationtová výměnná kapacita) a biologickou dostupností Pb. Pro měření biologické dostupnosti Pb bylo již provedeno mnoho výzkumných pokusů, stále je však k dispozici pouze omezené množství informací a údajů (Yan a kol. 2017).

3.3.3 Zinek v půdách

Pro půdní prostředí je zinek (Zn), jakožto přirozená součást půdy, životně důležitým prvkem pro rostliny. Zinek je nepostradatelná mikroživina, jak pro strukturální, tak i pro katalytické funkce, mezi které patří buněčné dělení, buněčná expanze a syntéza proteinů. Zvýšené hladiny Zn v půdách mohou vést k různým změnám v rostlinách, jako je například snížený růst, nevyvážená minerální výživa, či snížení fotosyntézy a respirace (*obrázek 2*). Zdroje, které přispívají k narůstající akumulaci Zn v půdách, jsou především antropogenní činnosti, ale také zvětrávání hornin, lesní požáry a sopečné procesy. Přirozená hladina Zn v půdách potřebná pro zdravý růst rostlin a životní podmínky se pohybuje mezi 30 až 200 $\mu\text{g Zn g}^{-1}$. Kvůli vysoké mobilitě Zn vzniká v rostlinách přebytek, kdy akumulace Zn v rostlinách dosahuje více jak 400 $\mu\text{g Zn g}^{-1}$ (Kaur a Garg 2021). Natasha a kol. (2022) dodávají, že v důsledku nadbytečných hladin Zn v některých jedlých rostlinných tkáních může být příjem těchto potravin pro člověka škodlivý. Konzumace těchto plodin obohacených Zn může vyvolat některé škodlivé účinky, jako například zvracení a bolesti hlavy. Monitorování stavu Zn v půdách je často zaměřené na nedostatek Zn, ale je třeba také monitorovat možnou toxicitu pro člověka (Natasha a kol. 2022). V přírodě můžeme Zn nalézt v pěti stabilních izotopových formách ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{68}Zn , ^{67}Zn a ^{70}Zn (Kaur a Garg 2021). Tyto formy Zn zahrnují adsorbovaný Zn, vyměnitelný, rozpustný a další. Tyto různé frakce Zn často také vykazují odlišné vlastnosti, jako je fytodostupnost, vyluhovatelnost a extraktabilita. Následné relativní rozdělení přítomného Zn mezi tyto frakce závisí na půdních vlastnostech, jako je půdní struktura, pH, koncentrace Zn, či množství kompetujících kationtů, jako např. Mg nebo Fe. Potenciální vyluhovatelnost a dostupnost pro rostliny se liší dle typu půdy, především dle přítomnosti jílu a organické hmoty. Obecně platí, že zvýšená adsorpce Zn vzniká v důsledku zvýšeného obsahu organické hmoty a jílu, čímž se následně snižuje celková dostupnost Zn v půdách (Natasha a kol. 2022).



Obrázek 2 Optimální a nadbytečné účinky hladiny zinku v rostlinách upraveno dle Kaur a Garg (2021).

3.3.4 Kadmium v půdách

Lidský karcinogen skupiny 1 kadmium (Cd), je rizikový prvek silně narušující různé trofické úrovně potravního řetězce. Kvůli přítomnosti kadmia v půdě je životní prostředí a lidské zdraví vystaveno závažným rizikům. Díky nízké biologické odbouratelnosti má Cd schopnost přetrvávat v životním prostředí po dlouhou dobu. V zemské kůře se Cd pojí s rudami Zn, jako je sfalerit, greenockit a další. V přirozeně nenarušeném ekosystému se průměrná koncentrace Cd pohybuje v rozmezí 0,07-1,1 mg/kg. Mezi přírodní zdroje Cd řadíme především mořské fosfáty (15 mg/kg), vulkanickou činnost a zvětrávání včetně eroze. Naopak mezi hlavní antropogenní zdroje patří spalování paliv, elektrodový materiál v nikl-kadmiových bateriích, hornictví a mnoho dalších. Jak již bylo zmíněno výše, Cd je lidský karcinogen, který může způsobit například vážné poškození kostí a jater. Zdravotní riziko Cd závisí na vstupu do lidského organismu (inhalace a požití) a na oxidační formě Cd. Pro rostliny je Cd toxické a neesenciální, některé zemědělské rostliny mají schopnost ho absorbovat a akumulovat v konzumních částech. Pro akumulaci Cd v rostlinách jsou zásadní fyzikálně-chemické vlastnosti půdy (Kumar a kol. 2021). Biologická

dostupnost Cd je podobně jako u dalších rizikových prvků řízena sorpční/desorpční dynamikou, kterou ovlivňuje pH, Eh a obsah půdních minerálů. Vhodným příkladem mohou být půdy rýžových polí, kdy biologická dostupnost a mobilita Cd významně ovlivňuje příjem a akumulaci Cd v kořenech, výhoncích a zrnech rýže (Li a kol 2021).

3.4 Nanočástice v remediačních technologiích

Nanočástice jsou často definované jako částice, které jsou v průměru menší než 100 nm. V přírodě se v široké míře vyskytují jako rostlinné produkty, také mohou vznikat při fotochemických dějích a v důsledku sopečné činnosti. Průmyslově vyráběné nanočástice jsou dnes aplikovány v široké škále výrobních odvětví. Jednou z potenciálních vlastností nanočástic je schopnost reagovat s kontaminanty nacházejícími se v životním prostředí a transformovat je na méně škodlivé (The Royal Society ©2004). Díky velkému poměru povrchu k objemu a zvýšení podílu povrchových a blízkých povrchových atomů vykazují upravené nanočástice jedinečné mechanické, optické, elektronické a magnetické vlastnosti se slibnými přínosy pro širokou škálu aplikací v oblasti životního prostředí. Tyto částice mají rychlou chemickou reaktivitu se značně dlouhou reaktivní životností a pohyblivostí v porézních médiích (Yirsaw a kol. 2016).

3.5 Elementární nanoželezo

Od počátku 90. let 20. století bylo nulamocné železo ZVI, nebo také elementární železo (Fe^0), vyvíjeno jako nákladově efektivní technologie pro sanaci environmentálních kontaminantů (Yirsaw a kol. 2016). V současnosti se pro remediaci kontaminovaných míst vyrábějí různé typy nanočástic. Za nejpoužívanější redukční činidlo se považuje elementární nanoželezo (nZVI). Napomáhá tomu především malá velikost částic nZVI podporující efektivní disperzi, v kombinaci s velkým povrchem zvyšujícím reaktivitu, pro rychlejší transformaci kontaminantů (Li a kol. 2006). Strukturální vlastnosti nZVI, jako je velikost a povrchová plocha, se mohou lišit v závislosti na podmínkách syntézy. Povrchově neupravené formy částic nZVI mají rozměry menší než 100 nm, typicky v rozmezí 10 až 100 nm (Yirsaw a kol. 2016).

3.6 Nanoremediace

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, nZVI vykazuje vysokou reaktivitu vůči různým skupinám kontaminantů. Reaktivita nZVI je založena na jeho schopnosti

oxidovat na dvoumocné nebo trojmocné železo, které produkuje elektrony dostupné pro následnou redukci dalších sloučenin. Díky tomu je možné řešit dekontaminaci ve většině heterogenně kontaminovaných míst. Nanometrická velikost zlepšuje pohyblivost skrz porézní médium a do jisté míry nízká toxicita nZVI zachovávající vlastnosti půdy v podobě před sanací, podporuje následné aplikace dalších procesů jako je bioremediace. Nanoremediace zahrnuje řadu kroků založených na transportu nZVI do oblastí a reakci s cílovými kontaminanty, za vzniku méně toxických, nebo méně mobilních produktů. V dnešní době již mnoho studií potvrdilo účinnost nZVI při sanaci kontaminovaných podzemních vod nebo půd. Výsledky z těchto studií, které jsou v následujících kapitolách podrobně popsány, naznačují, že sanace znečištěných míst pomocí nZVI, je vhodnou volbou pro in-situ sanace. Samotná nanoremediační sanace běžně začíná aplikací vysoce koncentrovaných suspenzí nZVI do kontaminovaných míst, popřípadě do jejich blízkosti. nZVI by mělo být aplikováno na půdu v kontaminované zóně a reagovat s cílovými kontaminanty. V důsledku několika omezení, jako je například aglomerace nZVI tvořící mikroagregáty snižující mobilitu a celkový výsledek sanace, byly vyvinuty nové typy nZVI. V současné době lze klasifikovat nZVI používané pro sanace půd a podzemních vod ve třech hlavních skupinách: bimetalické nanočástice na bázi železa, emulgované nanočástice železa, nZVI a potažené polymery, kdy polymer zvyšuje stabilitu suspenze a pohyblivost nZVI (Galdames a kol. 2020).

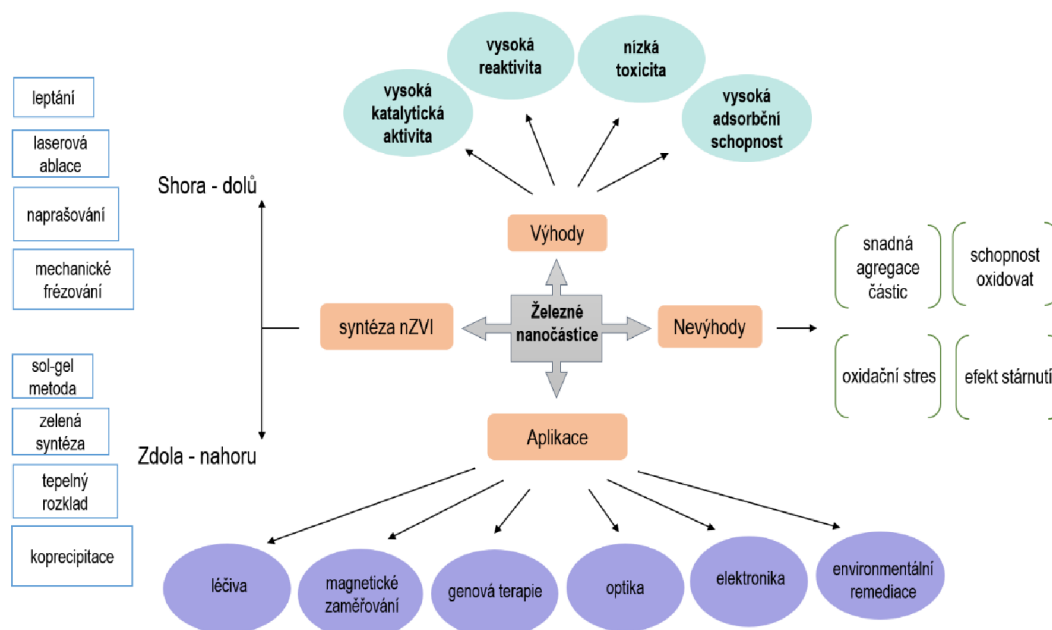
3.7 Syntéza elementárního nanoželeza

Úspěšná syntéza nZVI zahrnuje řadu metod jak fyzikálních, tak i chemických. Pro nZVI platí dvě hlavní syntetická schémata, mezi které patří přístupy shora dolů a zdola nahoru (*obrázek 3*). Fyzikální metody obsažené v přístupu shora dolů vedou ke snížení velikosti částic. nZVI, syntetizované těmito metodami, může obsahovat defekty v povrchové struktuře, což následně ovlivňuje sanační účinnost nZVI. Syntéza zdola nahoru zahrnuje chemické a biologické výrobní metody. V těchto metodách jsou pro výrobu nZVI využívány kovové ionty, což poskytuje částice stabilního tvaru a velikosti. Nanočástice syntetizované konvenčními fyzikálními a chemickými metodami jsou pro živé organismy často toxické, navíc tyto nanočástice mají tendenci agregovat a snižují tím reaktivitu nZVI. Pro snížení těchto nechtěných efektů se

začínají využívat v kombinaci s nZVI ekonomicky výhodné a účinné materiály (např. biochar) (Xu a kol. 2022).

Fyzikální metody syntézy jsou založené na fragmentaci železných materiálů, kdy za pomoci mechanických prostředků vznikají fragmenty o nano velikosti (Yan a kol. 2013). Fyzikální syntéza může zahrnovat různé formy evaporace, nebo se využijí pro výrobu plazmy, po které následuje rychlá kondenzace v příslušném médiu. Tímto postupem lze připravit vysoce čisté nanočástice, je však potřeba drahé technické vybavení. Z tohoto důvodu se stalo nejběžněji používanou metodou kulové mletí, a to především díky nízkým nákladům a vysoké účinnosti. I přes to mechanické procesy poskytují vysoce deformovatelné produkty s nepravidelným tvarem a velkým množstvím defektů. Oproti fyzikální syntéze chemická syntéza využívá chemická činidla. Mezi ně se řadí např. borohydrid sodný, který za inertních podmínek redukuje železnaté nebo železité ionty. Částice nZVI připravené pomocí borohydridu sodného mají obecně kulovitý tvar. Syntéza chemickými metodami vede ke snadné agregaci částic do řetězových struktur, což snižuje poměr plochy povrchu k objemu. Z tohoto důvodu se pro lepší disperzi částic v procesu chemické syntézy začalo více využívat podpůrných materiálů (biochar, jíl, bentonit a další) k modifikaci nZVI (Xu a kol. 2022).

Další možností syntézy nZVI je tzv. biologická metoda. Celý proces spočívá v zelené produkci nZVI za pomoci rostlinných extraktů, mikroorganismů a enzymů (Devatha a kol. 2016). Prvně jmenované rostlinné extrakty obsahují různé kombinace a koncentrace redukčních a stabilizačních složek, které se podílejí na syntéze komplexů nZVI s různým obsahem železa. Složení rostlinných extraktů tak určuje následné vlastnosti syntetizovaného nZVI. Biosyntéza má za cíl především omezení chemických činidel. Tyto zelené nanočástice lze syntetizovat bez chemických činidel během několika minut. I když má biosyntetické nZVI některé nevýhody (heterogenní velikost a tvar částic), vykazuje vysoké reakční rychlosti, biokompatibilitu a hydrofilitu, takže mají pro sanaci životní prostředí velký význam (Xu a kol. 2022).



Obrázek 3 Metody syntézy, výhody, nevýhody a aplikace nZVI upraveno dle Xu a kol. 2022.

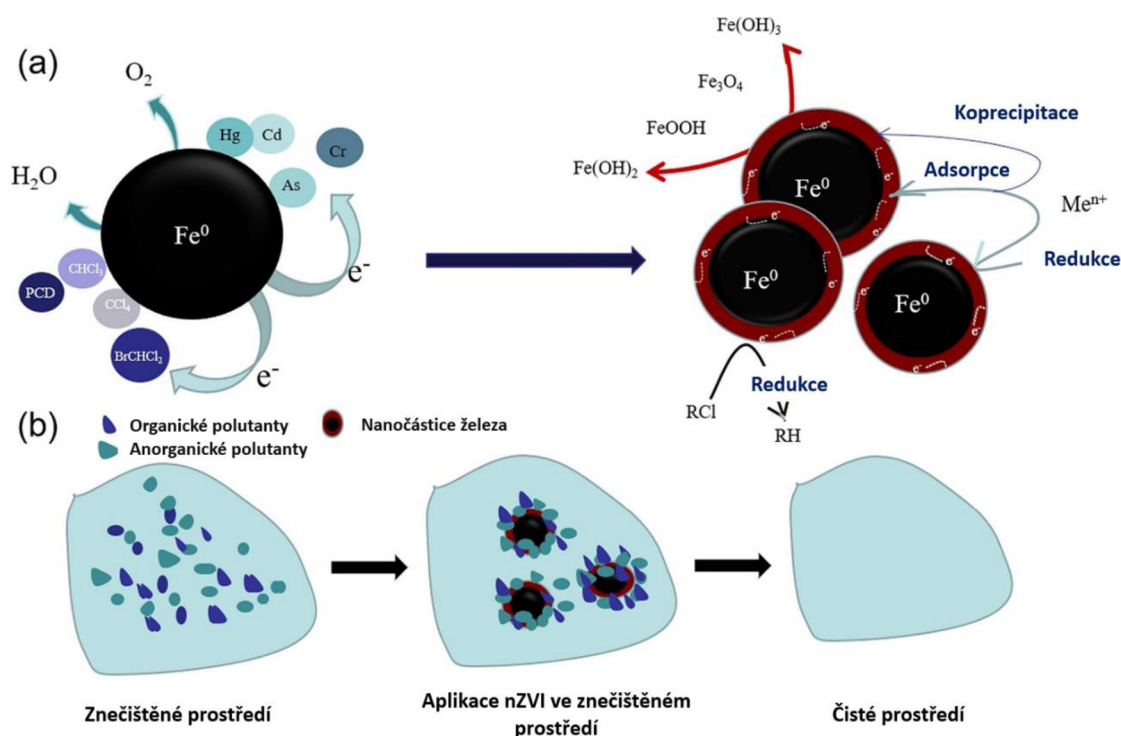
3.8 Mechanismus odstraňování polutantů

Jednou z cest k odstranění znečišťujících látek pomocí nZVI je adsorpce (obrázek 4). Tato metoda spočívá v akumulaci plynů nebo kapalných látek na pevném povrchu. Účinná adsorpce je závislá na povlaku nZVI obsahujícího oxidy a hydroxidy železa, které pomocí elektrostatických sil a povrchové komplexaci adsorbují anorganické a organické znečišťující látky. V tomto případě pro rizikové prvky platí, že jsou adsorbovány, pokud je jejich standardní potenciál E^0 nižší, nebo mírně vyšší než standardní potenciál nZVI. Pokud je standardní potenciál výrazně vyšší než u nZVI, lze některé rizikové prvky odstranit pomocí koprecipitace. Díky redoxním vlastnostem nZVI dochází při koprecipitaci na povrchu nZVI k přeměně znečišťujících látek na nerozpustné látky. Další cestou vedoucí k odstranění znečišťujících látek je redoxní reakce (Xu a kol. 2022).

Částice nZVI jsou pro redukci kontaminantů, jako je například As a Cr velmi účinné, protože může být zdrojem redukčních činidel Fe^{2+} , z nichž obě mají schopnost darovat elektrony kontaminantům a následně je redukovat. Obecně řečeno, nZVI se dokáže částečně rozpustit za vzniku Fe^{2+} , a následně redukovat kontaminanty citlivé na redoxní reakce. Poté, co tyto redox-citlivé kontaminanty získají elektrony, jsou redukovány na chemikálie s nízkou rozpustností a toxicitou (Chen a kol. 2019). To ale

neplatí vždy, kdy např. Zhou a kol. (2017) pozorovali redukci As(V) na toxičtější As(III), čili redoxní reakce může působit v některých případech i negativně.

Částice nZVI jsou neustále vystaveny okolnímu prostředí, což vede ke vzniku meziproduktů s redoxními vlastnostmi, které se podílejí na odstraňování znečišťujících látek. V důsledku pokročilých oxidačních procesů vznikají volné radikály (meziprodukty), které mohou chemicky degradovat obtížně oxidovatelné znečišťující látky. Čili nZVI je možné také použít jako katalyzátor pro zlepšení aktivity reakčních systémů (Xu a kol. 2022).



Obrázek 4 (a) mechanismus odstraňování znečišťujících látek pomocí nZVI, (b) Schématický diagram odstraňování kontaminantů ze znečištěného prostředí pomocí nZVI upraveno dle Xu a kol. (2022).

3.9 Potenciální environmentální rizika nZVI

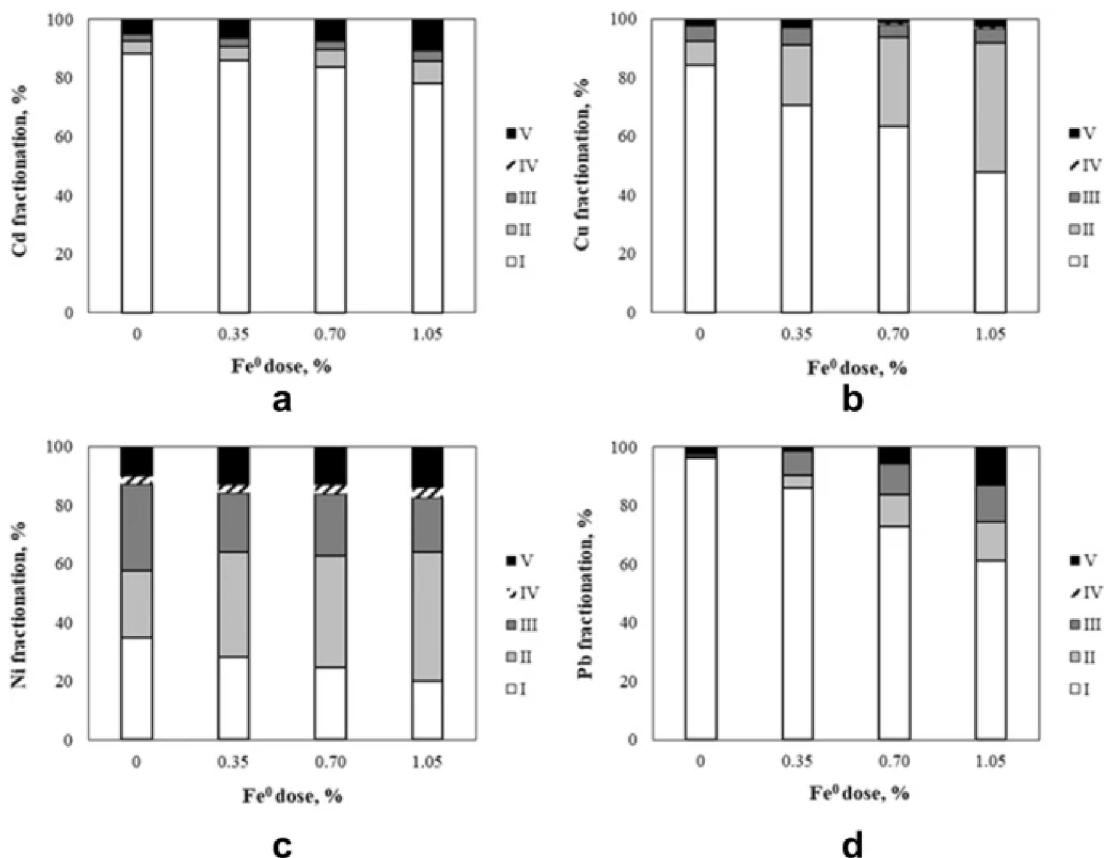
Nanočástice se dostávají do životního prostředí prostřednictvím vody, půdy a vzduchu během různých lidských činností. Aplikace nanočástic určených pro čištění životního prostředí však záměrně vstříkuje, nebo ukládá umělé nanočástice do půdy nebo vodních systémů. To ve výsledku vyvolává rostoucí obavy. Mnoho studií potvrdilo, že nanočástice mají schopnost vstupovat do lidského organismu během požití či inhalaci (Xue a kol. 2018). Jeden z možných negativních vlivů nZVI je spojen s mikroorganismy. NZVI se dokáže adsorbovat na buněčné membrány bakterií, nebo přes ně pronikat, což často vede k poruchám buňky. Nanočástice adsorbované na

buněčných membránách mohou blokovat buněčné kanálky, a tím způsobit strukturální změny na membránách, nebo inhibovat mobilitu a příjem živin. Z hlediska rostlin toxicita nZVI silně závisí na rostlinném druhu, koncentraci nZVI a vlastnostech nZVI. Negativní vliv nZVI na rostliny je připisován blokování příjmu vody a živin určených pro kořeny rostlin, v důsledku přímého ukládání a akumulace částic nZVI na povrchu kořenů. Přítomnost nZVI v půdách může také vést k inhibici růstu mladých listů a k rozpadu starších. I přes tyto negativní vlivy má nZVI v jisté míře i pozitivní dopad na rostliny a bakterie. I při nízkých koncentracích nZVI dochází ke stimulaci růstu různých druhů rostlin, což naznačuje, že vhodně zvolené koncentrace nZVI lze použít k sanaci prostředí bez škodlivých účinků na okolí. Z tohoto důvodu by měl být proces sanace prováděn za kontrolovaných podmínek, přičemž by měla být přijata všechna možná opatření, aby se snížila možnost migrace nZVI mimo sanační oblast (Stefaniuk a kol. 2016).

3.10 Imobilizace kovů v kontaminovaných půdách pomocí nZVI

Jednou z technik pro remediaci půdy, která vede ke snížení mobility prvků v půdě, je tzv. imobilizace. Možným činidlem používaným pro snížení pohyblivosti kovů je elementární železo (ZVI). Aby se dosáhlo zvýšení účinnosti pro reakci s kontaminanty, byla provedena úprava ZVI na nano ZVI (nZVI). V půdách nZVI rychle oxiduje na reaktivní amorfní oxidy Fe, jako je například ferrihydrit, který nabízí vysokou sorpční kapacitu a velký specifický povrch. Dlouhodobá stabilita imobilizovaných kovů na oxyhydroxidech Fe je závislá na pH a redoxním potenciálu (Eh) (Danila a kol. 2020). Hlavním cílem remediačních strategií *in-situ* je snížit mobilní frakci kontaminujících kovů v půdě, která by se mohla dostat do podzemních vod nebo být přijata půdními organismy a rostlinami (Emadi a kol. 2019). Vasarevičius a kol. (2019) pozorovali účinnost imobilizace Cd, Cu, Pb a Ni pomocí nZVI v uměle kontaminované půdě v krátkodobém a dlouhodobém horizontu. Pro sledování změn frakcionace rizikových prvků před a po experimentu byl použit postup sekvenční extrakce, která mj. hodnotí vazbu kovů na slabě krystalické a krystalické oxidy Fe. Distribuce rizikových prvků byla stanovena v pěti půdních frakcích následovně: I. frakce výměnná, II. vázaná na slabě krystalické oxidy Fe, III. vázaná na krystalické oxidy Fe-Mn, IV. oxidovatelná, V. zbytková.

Stanovení účinnosti imobilizace bylo provedeno inkubací vzorků půdy s 2 %, 4 % a 6% nZVI (což je ekvivalent 0,35 %, 0,70 %, 1,05 % Fe⁰) po dobu 4 týdnů ve vlhkých podmínkách. Aplikace nZVI významně změnila frakcionaci všech studovaných rizikových kovů ve všech studovaných frakcích kromě oxidovatelné, která obsahovala pouze zanedbatelné množství rizikových kovů. Dle *obrázku 5*, lze pozorovat snížení množství Cd ve výměnné frakci z 88 % na 78 % a zvýšení ve zbytkové frakci z 5,1 % na 11 %. Dále bylo sledováno mírné zvýšení množství Cd spojeného se slabě krystalickými oxidy Fe(III) ze 4,1 % na 7,5 % a s oxidy Fe-Mn z 2,4 na 3,6 %. Tento výsledek je ovlivněn standartním redoxním potenciálem kovů, kdy potenciál Cd je zápornější než Fe, proto imobilizace Cd pomocí nZVI zahrnuje pouze sorpci. Ve vyměnitelné frakci platilo pro Cu snížení z 84 % na 48 % a zvýšení obsahu tohoto kovu vázaného na slabě krystalické oxidy Fe(III) z 8,4 % na 48 %. Aplikace 0,35-1,05 % Fe⁰ v půdách snížila obsah Ni ve výměnné frakci z 35 % na 20 %. Kromě toho bylo zaznamenané zvýšení množství Ni vázaného na slabě krystalické oxidy Fe(III) z 23 % na 44 %, zatímco vázaného na Fe-Mn kleslo z 30 % na 18 %. Tento pokles lze přičíst přeměně krystalických oxidů Fe na slabě krystalické formy. Obsah Pb ve výměnné frakci kontrolní půdy (96 %) byl ve srovnání s množstvím ostatních rizikových kovů nejvyšší. Aplikací nZVI bylo ve výměnné frakci dosaženo snížení z 96 % na 61 %. Na rozdíl od ostatních rizikových kovů se obsah Pb významně zvýšil jak ve slabě krystalickém Fe, tak ve frakcích krystalického Fe-Mn, tj. z 0,29 % na 13 % a 1,2 % na 13 %. Nejvyšší imobilizační účinnost ze studovaných rizikových kovů byla dosažena u Cu. Sorpční vazba na slabě krystalické oxidy Fe probíhala v následujícím pořadí: Cu²⁺ > Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺. To by mohlo být způsobeno rozdíly v elektrodoovém potenciálu (E⁰) mezi Fe (-0,44 V) a rizikovými kovy E⁰ (Vasarevičius a kol. 2019).



Obrázek 5 Distribuce Cd (a), Cu (b), Ni (c), Pb (d) v kontrolních vzorcích a vzorcích ošetřených nZVI v krátkodobém horizontu: I. výměnný, II. vázaný na slabě krystalické Fe(III), III. vázaný na krystalické oxidy Fe-Mn, IV. oxidovatelný, V. zbytkový (Vasarevičius a kol. 2019).

3.10.1 Imobilizace Pb pomocí nZVI ve třech odlišných půdách

Čerstvé částice nZVI obsahují vysoký podíl Fe⁰ s redukčním potenciálem, které však za normálních podmínek podléhá oxidaci vzduchem. Produkty oxidace částečně nebo úplně ztrácejí svou původní reaktivitu, což může mít za následek snížení dekontaminačních schopností těchto částic. Z tohoto důvodu Emadi a kol. (2019) připravili nZVI stabilizované kyselinou askorbovou, které bude stabilní i na vzduchu. Tato úprava přispívá k dlouhodobé reaktivitě a trvanlivosti nZVI v půdním prostředí. Pro zjištění účinnosti takto upraveného nZVI byly použity tři vzorky půd z povrchového horizontu s odlišnými vlastnostmi (písečná, kyselá, a vápenatá) uměle kontaminované Pb. Celkové hladiny Pb ve třech obohacených vzorcích s úrovní kontaminace 50 mg.kg⁻¹ pro půdy písečné, kyselá a vápenatá byly stanoveny na 71,5, 83,5 a 102,6 mg.kg⁻¹. U vzorků s úrovní 150 mg.kg⁻¹ byly celkové obsahy Pb stanoveny na 170,5, 181,6 a 202,6 mg.kg⁻¹.

Pro otestování imobilizačních schopností nZVI byl materiál aplikován ve čtyřech různých dávkách (0, 0,5, 1 a 2 %). Procentuální snížení Pb vyluhovatelného pomocí

DTPA (kyselina diethylentriaminpentaocetová) pro jednotlivé půdy je vyobrazeno v *tabulce 1*. Aplikace vyšších dávek nZVI ve všech půdách s nižší počáteční koncentrací Pb vedla ke zdatelně vyššímu snížení vyluhovatelného Pb. To je dáno tím, že s rostoucími dávkami se současně zvyšuje specifický povrch nZVI a roste dostupnost reaktivních míst. V kyselých půdách bylo dosaženo vyššího snížení vyluhovatelnosti Pb, než u písčítých a vápenatých půd, a to díky alkalickému nZVI, které výrazně zvyšuje pH. Při vysoké úrovni kontaminace Pb je pozorována významně menší míra adsorpce, pravděpodobně způsobená nasycením povrchově aktivních míst molekulami adsorbátu. Při vyšších koncentracích Pb(II) se množství dostupných adsorpčních míst postupně snižovalo a tím i celková sorpce Pb(II).

Tabulka 1 Pokles vyluhovatelného Pb pomocí DTPA z tří typů půd při použití odlišných aplikačních dávek nZVI upraveno dle Emadi a kol. (2019).

Typ půdy	Obsah Pb mg.kg-1	Procentuální snížení vyluhovatelného Pb		
		nZVI 0,5 %	nZVI 1 %	nZVI 2 %
písčítá půda	50	85,2 %	86,8 %	89,5 %
	150	89,5 %	74,3 %	59,6 %
kyselá půda	50	78,3 %	92,1 %	95,4 %
	150	18,4 %	86,8 %	86,9 %
vápenatá půda	50	53,2 %	59,4 %	59,4 %
	150	18 %	29,6 %	33,6 %

Pro identifikování imobilizačních účinků nZVI byla stanovena frakcionace Pb v půdní pevné fázi. Jak ukazuje *tabulka 2*, výměnná frakce (EX) a frakce vázané na uhličitany (CB) v písčítých půdách se výrazně snížily o 60 %, zatímco frakce vázané na oxidy Fe-Mn (OX) a organickou hmotu (OM) se zvýšily o 10 a 40 %. Podobný trend byl pozorován také u kyselých půd. Frakce OX a zbytková (RS) se však zvýšily asi 2,5krát a 1,5krát. Ve vápenatých půdách se frakce EX a CB snížily přibližně o 40 a 60 % a frakce OX, OM a RS se zvýšily 1,2x, 1,2x a 4,5x. Imobilizace Pb po aplikaci nZVI byla stabilní minimálně jeden měsíc. V tomto případě hrála největší roli adsorpce na nZVI a redukce Pb, a to především díky mírně pozitivnějšímu redoxnímu potenciálu Pb ve srovnání s nZVI. Nanočástice železa stabilizované kyselinou askorbovou zlepšily koloidní stabilitu a difúzi suspenze nanočástic a následně zvýšily rychlost adsorpce Pb z kontaminovaných půd. Díky tomu, že nZVI zůstává suspendované ve svém koloidním roztoku, může být injektováno přímo do kontaminovaných půd a sedimentů (Emadi a kol. 2019).

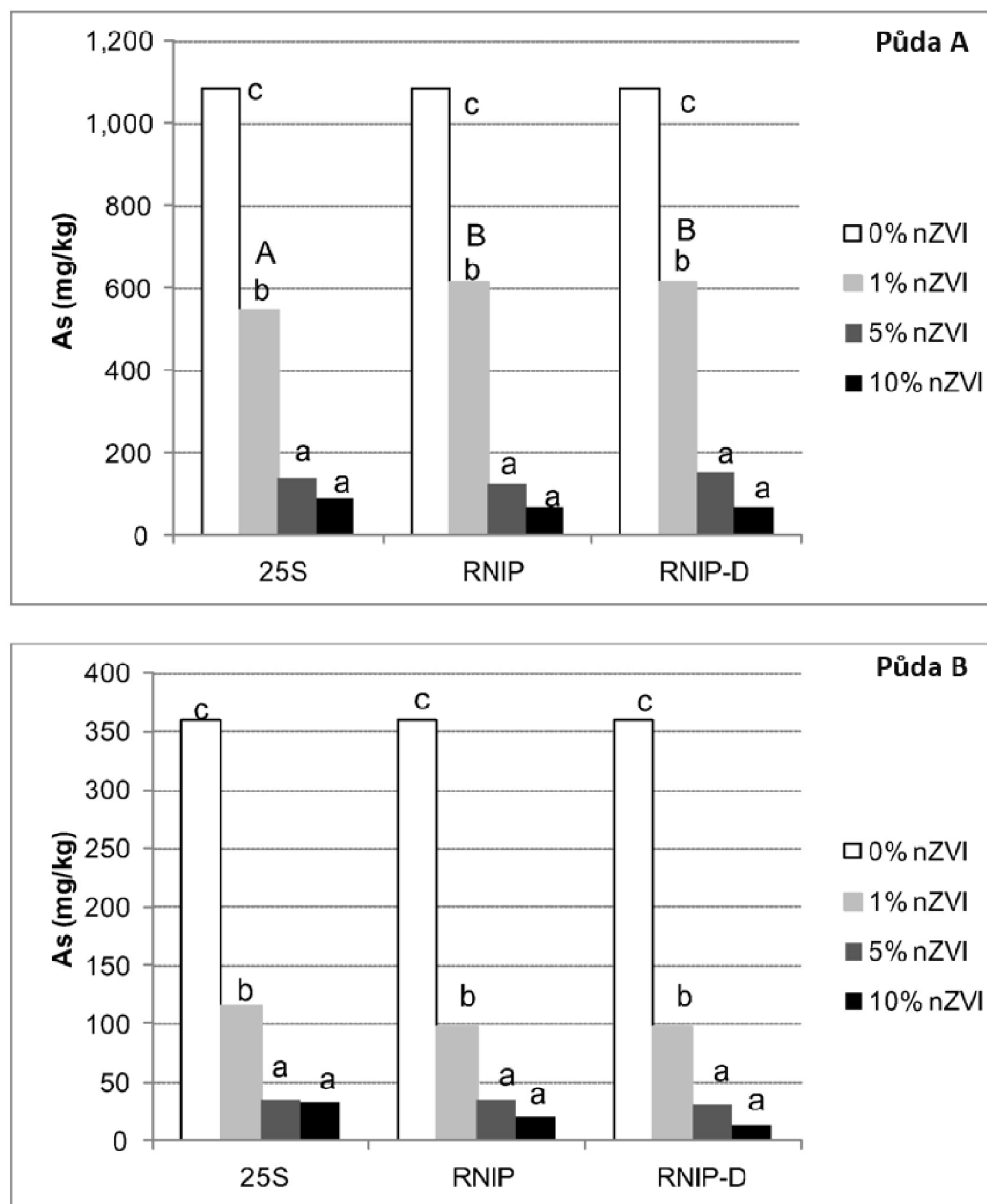
Tabulka 2 Vliv 2% aplikační dávky nZVI na různé frakce Pb (mg.kg-1) ve třech různých půdách kontaminovaných 50mg.kg-1 upraveno dle Emadi a kol. (2019).

Typ půdy	Stárnutí	EX-Pb	CB-Pb	OX-Pb	OM-Pb	RS-Pb
Neošetřená písčitá půda	1 den	12,1	17,54	11,21	5,42	4,42
	1 týden	12,9	17,8	11,41	5,49	4,32
	4 týdny	11,32	16,59	11,52	4,13	6,15
Ošetřená písčitá půda	1 den	3,82	6,45	12,33	7,66	19,27
	1 týden	3,84	6,52	12,42	7,76	19,47
	4 týdny	2,98	5,14	14,38	4,15	23,66
Neošetřená kyselá půda	1 den	20,24	5,72	11,8	4,23	8,61
	1 týden	20,29	5,78	11,83	4,33	8,81
	4 týdny	19,29	4,82	11,45	5,47	8,76
Ošetřená kyselá půda	1 den	12,2	5,19	13,44	9,32	11,14
	1 týden	12	5,09	13,44	9,62	11,24
	4 týdny	11,35	3,86	12,17	7,4	15,72
Neošetřená vápenatá půda	1 den	4,22	22,68	11,74	8,52	3,2
	1 týden	4,12	22,58	11,74	8,52	3,4
	4 týdny	3,73	21,13	13,2	7,61	4,45
Ošetřená vápenatá půda	1 den	2,65	7,12	15,1	10,32	15,01
	1 týden	2,45	7,59	15,2	10,35	15,18
	4 týdny	2,59	6,22	15,84	8,66	17,62

3.10.2 Imobilizace As a Hg v brownfield půdách při použití tří komerčních typů nZVI

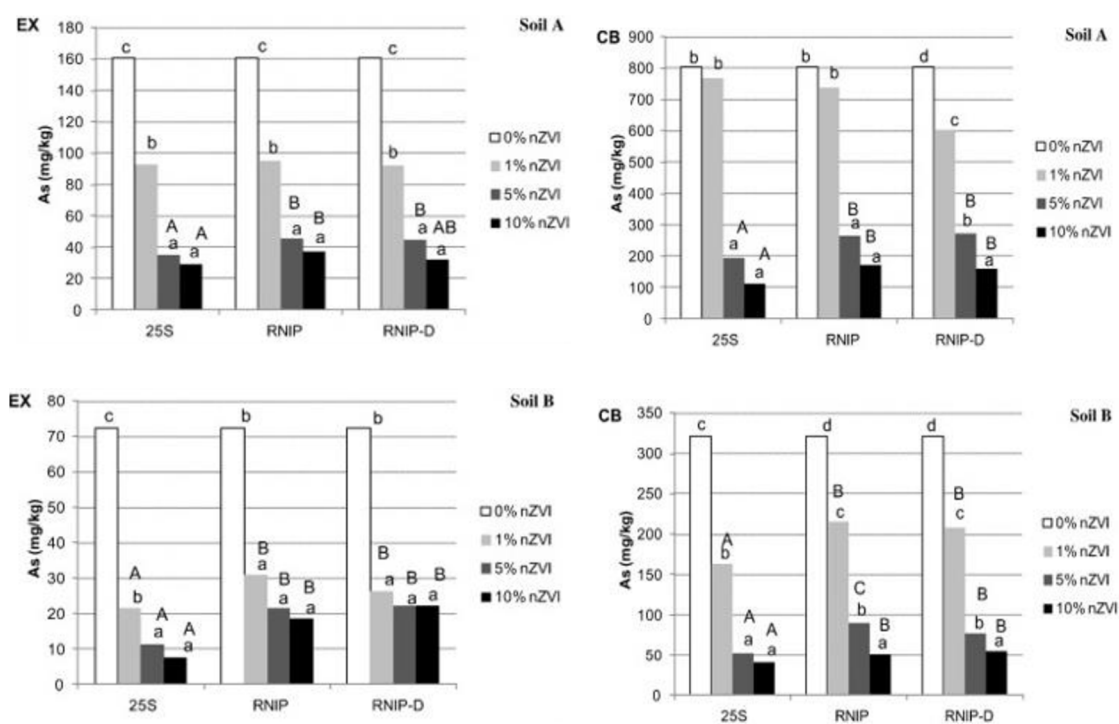
Pro imobilizaci kovů je možné využívat různé typy nZVI získané odlišnými metodami. Částice nZVI se liší svojí strukturou, což vede k rozdílným reaktivitám, a tedy i k pravděpodobnému rozdílu v účinnosti sanace. Studie Gil-Díaz a kol. (2017) porovnává účinnost tří komerčních typů nZVI pro imobilizaci As a Hg. Z brownfield půd, vysoce kontaminovaných těžbou a hutnictvím, byly odebrány vzorky A a B s rozdílnými vlastnostmi a složením. Dostupné komerční suspenze nZVI zahrnovaly: NANO FER 25S (dále jako 25S), od společnosti Toda Kogyo Corp (Japonsko) neupravené suspenze nZVI a suspenze nZVI stabilizované organickým disperzním činidlem (dále jako RNIP a RNIP-D). Vzorky z oblastí A, B byly ošetřeny třemi typy nanočástic v dávkách 0 %, 1 %, 5 % a 10 %. Aplikace nZVI, RNIP a RNIP-D za experimentálních podmínek neovlivnila pH půd, kdy A = 6,6 a B = 6,5. Dle výsledků

TCLP testu z *obrázku 6* vyplývá, že aplikace nZVI významně snížila vyluhovatelnost As. V půdě A bylo po přidání nZVI v dávkách 1 %, 5 % a 10 % pozorováno snížení vyluhovatelnosti As o 29-50 %, 82-87 % a 92 %. V půdě B se vyluhovatelnost As snížila o 66-68 %, 88-91 % a 91-95 %. V půdě A vykazoval typ 25S v dávce 1 % vyšší snížení vyluhovatelnosti As než RNIP a RNIP-D.



Obrázek 6 Výsledky TCLP testu pro půdy ošetřené různými komerčními nZVI v odlišných koncentracích určených pro snížení vyluhovatelnosti As upraveno dle Gil-Díaz a kol. (2017).

Distribuci As ve frakcích EX (výměnný) a CB (vázané na uhličitany) dle Tessierova extrakčního postupu popisuje *obrázek 7*. Přidáním všech tří nZVI se významně snížila koncentrace As ve více dostupných frakcích EX a CB. Navíc se dosáhlo zvýšení množství As v RS frakci (zbytkový). V půdě A po přidání 1 %, 5 % a 10 % nZVI v EX frakci bylo pozorováno snížení o 41-43 %, 72-78 % a 77-82 %. V půdě B se As po přidání nZVI snížil o 57-70 %, 70-84 % a 69-85 %. Při srovnání komerčních typů nanočástic byl v půdě A 25S významně účinnější než RNIP a RNIP-D. V případě CB frakce bylo podobně jako u EX frakce dosaženo nejvyššího procentuálního snížení za použití nanočástic 25S. Celkově získané výsledky ukazují, že aplikace nZVI významně snížila dostupnost As v půdě, přičemž nejlepší výsledky imobilizace byly získány při použití nanočástic 25S, a to i při nejnižší dávce 1 %.



Obrázek 7 Střední koncentrace arsenu v půdních frakcích EX a CB. Malá písmena porovnávají dávky stejného nZVI. Velká písmena porovnávají typy nZVI (Gil-Díaz a kol. 2017).

V půdě B byly ve frakcích EX a CB nanočástice RNIP a RNIP-D pro imobilizaci Hg účinnější než nanočástice 25S. Oba typy nanočástic vykazovaly podobnou efektivitu imobilizace Hg, i když v některých případech byl RNIP-D o něco účinnější. Z výsledků lze konstatovat, že remediaci půdy vždy závisí na vlastnostech nanočástic, jako je například jejich velikost, povlak, složení a povrchový náboj. Před provedením terénního ošetření je tedy nezbytné experimentálně určit účinnost daného nZVI (Gil-Díaz a kol. 2017).

3.10.3 Porovnání účinnosti imobilizace mikro a nano ZVI pro odlišné typy kovů v kontaminovaných půdách

Cílem studie Danila a kol. (2020) bylo porovnání ZVI a nZVI určených pro imobilizaci kovů ve dvou různě kontaminovaných půdách (půda zasažená těžební činností a půda s rezidui po impregnaci dřeva (značená dále jako arseničnan měďnatý CCA)). Koncentrace kontaminantů se lišily dle typu půdy. Půda CCA obsahovala vysoké koncentrace Cr, Cu, Zn, a především vysokou koncentraci As. Půda po těžbě byla podstatně méně kontaminovaná As, ale měla vysokou koncentraci Cu a Pb. Drcené ZVI použité pro imobilizaci prvků obsahovalo 97% Fe⁰. Suspenze nZVI obsahovala 17% Fe⁰, 3% magnetitu a 77% vody. Částice nZVI byly potaženy kyselinou polyakrylovou (3%), s průměrnou velikostí 50 nm a povrchem od 20 do 25 m²/g. Každá kontaminovaná půda byla upravena smícháním 200 g půdy s 2% ZVI a nZVI. Pro zjištění účinnosti byla imobilizace testována provedením vyluhovacích testů (extrakce 0,01 M CaCl₂).

Obě kontaminované půdy, zejména ta kontaminovaná těžbou, byly kyselé a aplikace ZVI a nZVI zvýšila pH obou vzorků. V půdách ošetřených nZVI bylo sledováno výraznější zvýšení pH, což se přisuzuje jeho rychlejší oxidaci, u které dochází ke zvýšení obsahu OH⁻. Navíc vyšší reaktivita nZVI způsobila zvýšení redukčních podmínek v půdách více než ZVI: u ZVI platilo snížení Eh u CCA z 184 mV na 164 a u těžební půdy z 221 mV na 116, zatímco u nZVI platilo snížení Eh půd z 184 mV na 126 a z 221 mV na 110.

U půdy CCA ošetřené ZVI a nZVI se As vázal hlavně na oxyhydroxidy Fe(III). ZVI a nZVI zvýšilo podíl As vázaného na oxyhydroxidy Fe(III) z 65,4% na 70,6 % a 70,5%. U vyměnitelné frakce snížila aplikace ZVI a nZVI obsah As z 9,7% na 8,0% a 2,9%. Frakcionace Cr se úpravami půdy podstatně nezměnila. Největší změna byla pozorována u frakce Cr vázaného na oxyhydroxidy Fe(III), která se mírně zvýšila z 29,7% na 32,5% a 33,3% ve vzorcích ošetřených ZVI a nZVI. V případě kontaminace CCA je Cr obvykle přeměněn půdní organickou hmotou na méně mobilní trojmocnou formu. Přítomnost stabilních sloučenin Cr v půdě mohla být důvodem, proč aplikace ZVI a nZVI výrazně nezměnila frakcionaci tohoto prvku. Celkové ošetření ZVI a nZVI nemělo výrazný dopad na frakcionaci Cu v půdě. U Zn, který má zápornější elektroodový potenciál než Fe, byla celková imobilizace oproti ostatním kovům mnohem nižší, protože jeho imobilizační mechanismus zahrnuje pouze sorpci.

U půdy kontaminované těžbou aplikace obou materiálů snížila výměnné frakce všech studovaných kovů 2-3krát. Redistribuce kovů mezi slabě krystalické a krystalické oxidy Fe byla pro všechny kovy stejně významná. Nejvyšší imobilizační účinnost ze všech kovů byla dosažena u As, což bylo způsobeno především vazbou na oxyhydroxidy Fe(III) (Danila a kol. 2020).

3.10.4 Využití biocharu a nZVI pro stabilizaci rizikových kovů

Pro remediaci životního prostředí se stále více využívá biochar (BC) a nZVI. Především BC jakožto pevný materiál vznikající pyrolýzou organické hmoty, je v poslední době velmi populární k remediaci půdy kontaminované anorganickými kontaminanty. Mezi hlavní mechanismy těchto sorbentů k dekontaminaci půdy patří povrchová sorpce, iontová výměna, precipitace a redoxní reakce, kdy nZVI slouží jako donor elektronů. Aplikace nZVI a BC neslouží pouze k remediaci kontaminovaných půd, ale také má zásadní vliv na funkčnost půdy (podpora úrodnosti). BC je netoxický, levný a snadno se syntetizuje, ale především má schopnost učinit nZVI stabilnější a méně mobilnější v půdách (Mitzia a kol. 2020).

Jedno z možných využití materiálů BC, nZVI a kompozitu biocharu s nZVI (BCnZVI) je pro imobilizaci Cr(VI) v půdě, což porovnává studie Zhang a kol. (2017). Velký vliv na celkové výsledky mělo pH, které zásadně ovlivňuje redukci a oxidaci Cr v půdě. Pro Cr obecně platí, že vysoké pH spíše přispívá k oxidační reakci Cr, zatímco nízké pH spíše podporuje redukci Cr. Půda s přidaným Cr(VI) vykazovala kyselé pH 4,9. Po 15 dnech všechny použité remediační materiály významně zvýšily pH půdy. Největší vliv na pH měl kompozit BCnZVI, kdy pH zvýšil o 3,3. Celková imobilizace Cr byla účinnější u nZVI než u kompozitu BCnZVI. nZVI s velkým specifickým povrchem funguje mnohem efektivněji při snižování vyluhovatelnosti a biologické dostupnosti Cr(VI) v půdě. Kromě toho nZVI významněji zvýšilo stabilitu Cr přeměnou z dostupnějších frakcí na méně dostupné. Jak již bylo zmíněno výše, aplikace těchto materiálů podporuje také úrodnost zemědělských plodin. Z tohoto důvodu byla studie zaměřena také na vliv testovaných materiálů na růst a vývoj brukve sítinovitě. Kvůli vysoké koncentraci Cr(VI) v kořenech rostlin docházelo k nekróze listů, což má za následek potlačování fotosyntézy semenáčků, ale také vede k omezení absorpce vlhkosti a minerálních živin. Ošetření těchto kontaminovaných půd pomocí nZVI a BCnZVI vedlo ke snížení množství fytotoxických látek v relativně krátkém čase a umožnilo zdravý růst rostlin. Navíc BCnZVI v porovnání s nZVI dokázal lépe

eliminovat nepříznivé efekty remediačního procesu, což se projevilo vyšší klíčivostí semen a rostlinnou biomasou (Zhang a kol. 2017).

Kompozit BCnZVI se dále jeví jako slibný a ekologicky šetrný materiál pro remediaci půd kontaminovaných Pb, a to především v oblastech kyselých dešťů. V oblastech kyselých dešťů se zásadně mění vlastnosti půd, což vede k nadměrnému uvolňování Pb. Li a kol. (2020) odebraly vzorky půd z okolí továrny na baterie ve městě Chongzhou v Číně. Ze všech aplikačních dávek (0, 2, 4, 8 a 16 g kg⁻¹ BCnZVI) dosáhla dávka 16 g kg⁻¹ nejlepšího imobilizačního účinku, kdy BC snížil mobilitu Pb v půdě o 19 % a kompozit BCnZVI o 42 %. Kromě toho aplikace kompozitu BCnZVI snížila množství výměnného Pb, vyluhovaného Pb, obsah kyselého extrahovatelného Pb a zvýšila obsah zbytkového Pb. Díky schopnosti účinně kontrolovat vyluhování Pb z půd je kompozit na bázi nZVI a BC slibným remediačním materiálem pro půdy kontaminované Pb (Li a kol. 2020).

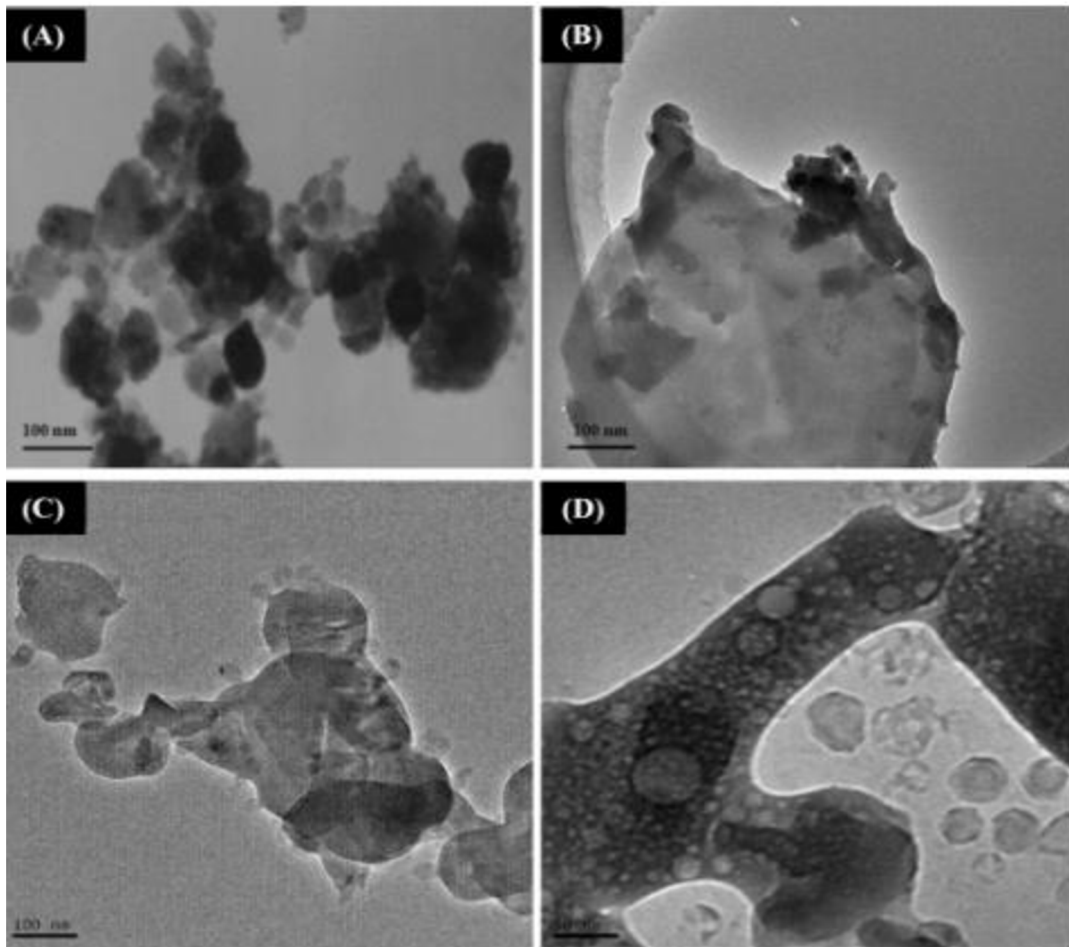
3.10.5 Aplikace sulfidického nZVI

Využití nZVI se jeví jako vhodná možnost pro řešení problémů s kontaminanty v životním prostředí. Aplikaci nZVI však brzdí určitá omezení, jako je například tendence agregovat. V souladu s tím bylo navrženo několik metod pro zlepšení nebo řešení problému uvedeného výše. Metoda, která získala velkou pozornost díky svým výhodám, je sulfidická modifikace nZVI (S-nZVI). Nejenže je tato modifikace snadno proveditelná, ale také nabízí významné zdokonalení směrem k odstraňování kontaminantů. S-nZVI zlepšuje hydrofobicitu, navíc snižuje magnetismus, což vede k nižší rychlosti agregace ve srovnání s nZVI. Dále pak S-nZVI má tendenci oproti nZVI posilovat elektronovou selektivitu, což bylo potvrzeno například vůči Cr(VI) (Zhou a kol. 2020).

Lyu a kol. (2018) zmiňují možnost využití kompozitu pro S-nZVI tvořeného biocharu a karboxymethylcelulózou (CMC), kdy biochar slouží jako podpůrný materiál a zabraňuje agregaci částic a CMC jako účinný stabilizátor. Tento kompozit, zobrazen na *obrázku 8* (dále jako CMC-S-nZVI@biochar), nabízí vyšší kapacitu pro odstraňování a afinitu k Cr(VI). Hlavním cílem studie bylo zjistit imobilizační schopnosti nano kompozitu CMC-S-nZVI@biochar. Byly zkoumány účinky CMC-S-nZVI@biocharu na příjem Cr(VI) žížalami a také na klíčení a růst semen pšenice. Test TCLP, určený pro hodnocení imobilizace, byl prováděn v předem stanovených

intervalech (3, 7, 14, 30, 60, 90 a 180 dní). Po 180 dnech CMC-S-nZVI@biochar v koncentraci $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ snížil vyluhovatelnost Cr(VI) o 94,7 % (z 11,9 na $0,63 \text{ mg L}^{-1}$). Zvýšením dávek CMC-S-nZVI@biocharu z $2,5$ na $5,0$ a na 10 mg g^{-1} se snížila koncentrace vyluhovatelného Cr(VI) v půdě o 94,7 %, 96,5 % a 96,6 %. CMC-S-nZVI@biochar byl účinnější v imobilizaci Cr(VI) než nepotažené S-nZVI, což souvisí s jeho větším specifickým povrchem a tím i větším počtem sorpčních míst ($51,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ CMC-S-nZVI@biocharu oproti $6,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ S-nZVI).

Při testu se žížalami nebyla v kontrolní půdě nalezena žádná živá, a to z důvodu vysoké koncentrace Cr(VI). Přidáním $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ CMC-FeS@biocharu se výrazně zvýšila šance na jejich přežití. Celková koncentrace Cr nahromaděná v těle žížal byla při použití CMC-FeS@biocharu $0,05 \text{ mg g}^{-1}$. V kontrolní půdě se smrtelná dávka Cr(VI) v těle žížal pohybovala okolo $0,23 \text{ mg g}^{-1}$. Podobný trend ve snižování biologické dostupnosti Cr(VI) byl sledován i u testu se sazenicemi pšenice. V přítomnosti Cr(VI), který má významné inhibiční účinky na růst semenáčků pšenice, dosahovala klíčivost po 2 dnech pouze 70 %. Oproti tomu při použití CMC-FeS@biocharu v kombinaci s Cr(VI) bylo dosaženo 87,5 % klíčivosti. Po 12 dnech testu byly zaznamenány následující délky klíčků: Cr(VI) = 8,0 cm, CMC-FeS@biochar + Cr(VI) = 15,4 cm. Obecně Cr(VI) výrazně inhiboval rychlost a délku klíčení. Přidáním CMC-FeS@biocharu Cr(VI) redukoval na Cr(III), čímž se snížila biologická toxicita Cr(VI) (Lyu a kol. 2018)

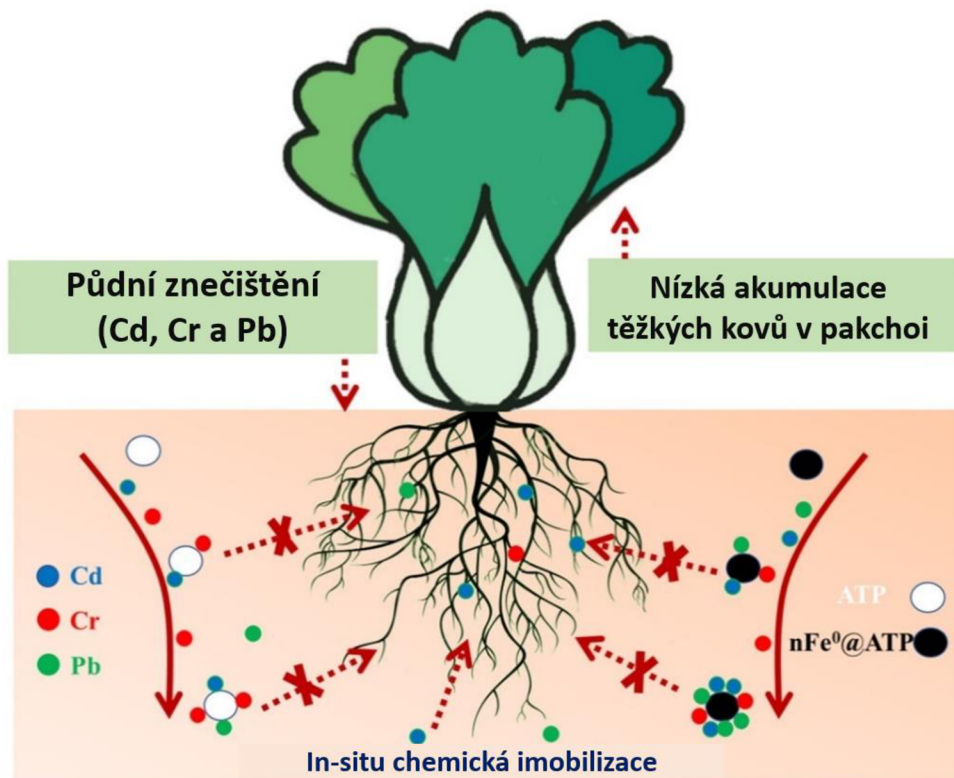


Obrázek 8 Snímky zobrazující materiály určené pro imobilizaci Cr(VI): (A) S-nZVI, (B) biochar, (C) CMC-S-nZVI@biochar a (D) CMC-S-nZVI@biochar s větším rozlišením (Lyu a kol. 2018).

3.10.6 Imobilizace rizikových kovů v půdách určených pro pěstování zeleniny

Zelenina bohatá na vitamíny, minerální prvky, vlákninu a další živiny je nepostradatelnou potravinou pro obyvatele na venkově i ve městech. Kvalita zeleniny je však ohrožována znečištěním plynoucím z rychlého rozvoje moderního průmyslu a rozsáhlým používáním pesticidů a chemických hnojiv. Ze všech problémů je stále vážnější kontaminace rizikovými prvky, jejichž obsah v zelenině se může potravním řetězcem dostávat do lidského těla, a tím ohrožovat lidské zdraví. Při in-situ imobilizaci se běžně používají pro úpravy půdy jílové materiály. Jedním z nich je attapulgitový jíl (ATTP), který je levný a snadno dostupný anorganický minerální materiál s velkým specifickým povrchem a vysokou tepelnou stabilitou. ATTP v kombinaci s nZVI přispívá ke zlepšení disperze železných částic, a tím celkově napomáhá k efektivnějšímu využití nZVI. Navíc samotný ATTP může také adsorbovat kovové kontaminanty kationtovou výměnnou, nebo elektrostatickou interakcí. Většina

relevantních studií zaměřujících se na využití nZVI modifikovaného ATTP se prozatím soustředila na čištění odpadních vod. Z tohoto důvodu se ve snaze přiblížit se skutečným podmínkám produkce zeleniny Xu a kol. (2019) vybrali půdu kontaminovanou rizikovými prvky z oblasti s vysokou produkcí zeleniny. Ze zemědělských produktů byl vybrán pakchoi, zástupce oblíbené čínské zeleniny. Kombinací dávkových experimentů, toxikologických a fyziologických testů, byl komparativně vyhodnocen imobilizační výkon nZVI, ATTP a nZVI modifikovaného ATTP (ATTP@nZVI) vůči Cd, Cr a Pb (obrázek 9). Pro odhad extrahovatelných koncentrací Cd, Cr a Pb byl proveden vyluhovací test. Ve srovnání s nZVI a ATTP si ATTP@nZVI vždy udržovalo konkurenční výhodu, což platilo jak pro Cd, Cr, tak i pro Pb. Tato výhoda může být způsobena imobilizační schopností nZVI na povrchu ATTP. Ve všech třech případech bylo dosaženo snížení obsahu Cd, Cr, Pb ve výhoncích pakchoi s měnícím se dávkováním imobilizačních materiálů. Dalším indikátorem je kořen pakchoi, který má přímý vliv na absorpci rizikových prvků. Ty mají zřejmý inhibiční účinek na růst kořene, což dobře odráží toxický vliv kovových kontaminantů na tuto rostlinu. Po přidání ATTP@nZVI byla délka kořene a rychlost klíčení semen pakchoi významně vyšší. K čemuž došlo následkem přeměny Cd, Cr a Pb do méně biologicky dostupného stavu v půdě, čímž se blokuje příjem kovů rostlinami. Se zvyšováním dávky ATTP@nZVI se však délka kořene a rychlost klíčení snižovala. To může být způsobeno skutečností, že nadměrné množství ATTP vede ke zhutnění půdy a inhibuje klíčení semen a růst kořenů. Obecně chemická imobilizace in-situ pomocí ATTP@nZVI je schopna výrazně snížit extrahovatelný obsah Cd, Cr a Pb v půdě, a tím blokovat příjem kontaminujících kovů zeleninou pakchoi (Xu a kol. 2019).



Obrázek 9 Schéma in-situ imobilizace Cd, Cr a Pb pomocí ATP a ATP@nZVI a jejich vlivu na akumulaci kovových kontaminantů zeleninou pakchoi upraveno dle Xu a kol. (2019).

3.10.7 Vliv stárnutí nZVI na stabilitu rizikových kovů

Stárnutí nZVI je důležitý přirozený proces odehrávající se v půdách, který podstatně ovlivňuje frakcionaci rizikových kovů. Stárnutí je závislé na podmínkách prostředí, jako je pH půdy, teplota, vlhkost, povaha a koncentrace kovů. Jednou z možností, jak simulovat stárnutí nZVI, je pomocí neustálého udržování vlhkosti v ošetřených vzorcích. Tato simulace půdních podmínek se podstatně blíží vlhkému a mírnému podnebí. Vlhké prostředí zvyšuje oxidaci nZVI výrazně více než aridní klimatické podmínky. Za těchto podmínek proces stárnutí zásadně ovlivňuje distribuci kovů jako jsou například Cu, Cd, Ni a Pb. V průběhu stárnutí se ve vyměnitelné frakci množství těchto kovů snižuje, zatímco ve zbytkové frakci množství kovů významně narůstá. Jakmile vysoce rozpustné kovy vstoupí do půdy, postupně reagují s různými půdními složkami, jako jsou např. oxidy Fe. Z tohoto důvodu má mobilita a dostupnost rizikových kovů tendenci klesat s rostoucí dobou zadržení. Navíc retence rizikových kovů v půdách na oxidech Fe silně závisí na iontovém poloměru rizikových kovů, kdy při zvyšujícím se iontovém poloměru dochází ke snížené vazbě na oxidy Fe (Vasarevičius a kol. 2020).

Další možností pro určení dlouhodobé stability imobilizovaných rizikových kovů je tzv. tepelné stárnutí. Tento experimentální nástroj urychluje transformace ferrihydritu, který jakožto metastabilní a slabě krystalický oxyhydroxid vzniká při korozi Fe. Oxyhydroxidy Fe se v půdě mohou pomalu s časem přeměňovat na krystalické oxidy Fe (např. hematit), které mají menší specifický povrch, což může vést k vyššímu vyluhování dříve sorbovaných kovů. Ve výzkumu Danila a kol. (2020) se díky teplenému zahřívání vzorky půdy zbarvily na červenou barvu, která indikuje oxidaci Fe na hematit. Tento oxid Fe(III) se silným pigmentem dodává půdě červenou barvu. Díky transformaci ze slabě krystalických oxidů Fe na krystalické oxidy Fe (hematit), došlo ke zvýšení vyluhování sorbovaných kovů. Tyto transformace však mohou být výraznější za suchých klimatických podmínek. Při porovnání suchého podnebí s vlhkým a mírným podnebím dochází spíše k tvorbě goethitu, který má větší specifický povrch a dokáže udržet vyšší koncentrace sorbovaných kovů než hematit. Při srovnání nZVI a ZVI se v průběhu tepelného stárnutí v půdách ošetřených ZVI udržuje větší množství slabě krystalických oxidů Fe. Zahřívání ZVI snížilo množství slabě krystalických oxidů Fe 2x, oproti tomu zahřívání nZVI snížilo množství slabě krystalických oxidů Fe 50x. Navzdory tomu, že reakční mechanismus nZVI s kontaminanty je podobný jak u ZVI, koroze nZVI, byla v této studii výraznější. To naznačuje, že mikročástice Fe jsou při tepelném stárnutí vhodnější volbou pro imobilizaci kovů ve srovnání s nanočásticemi Fe (Danila a kol. 2020).

3.10.8 Vliv pH a času na retenci kovů při přímé interakci s nZVI

V půdním roztoku pH přímo i nepřímo ovlivňuje všechny chemické procesy a tím i chování stopových prvků v půdě. Obecně platí, že sorpce kovových kontaminantů je (až na některé výjimky) přímo úměrná pH půdy. Se zvyšujícím se pH půdy se prostřednictvím sorpce retence stopových prvků na povrchích půdních částic zvyšuje. Pro každý typ stopového prvku existuje ideální rozmezí pH, ve kterém bude dosaženo maximální sorpce. Tyto příznivé podmínky se však mohou pro různé půdy lišit (Shaheen a kol. 2013).

Interakci nZVI s kontaminovanými půdami při různých hodnotách pH ve své studii podrobně popisuje Vítková a kol. (2017). Pro experiment byly vybrány dvě kontaminované půdy s odlišnými vlastnostmi: aluviální z povodí řeky Litavky (kontaminace Zn, Pb, Cd a As) a zemědělská (Mokrosko) kontaminovaná As. Vyluhování kovů závislé na pH bylo sledováno v intervalech 48 a 192 hodin. Pro Zn

a Cd platil podobný trend, kdy se obsah vyluhovaných kovů při pH 4 výrazně snížil směrem k pH 7. Vyluhování Pb po 192 oproti 48 hodinám dosáhlo tvaru U, čili byla sledována zvýšená vyluhovatelnost při pH 4, 7 a 8. Navíc oproti Zn a Cd nebyl u Pb zaznamenán žádný imobilizační účinek nZVI. Při pH 8 bylo u zemědělské půdy dosaženo nejvyššího procentuálního vyluhování As. Vyšší koncentrace As byly více vyluhovány po 192 hodinách. Celkově byl prokázán nejvyšší imobilizační účinek nZVI u As. Naproti tomu u druhého experimentu, který využíval přímé interakce nZVI s půdními výluhy bylo dosaženo mnohem podstatnější imobilizace všech kovů. Celkové vyluhování Cd, Zn a Pb se obecně zvyšovalo s klesajícím pH a přibývajícím časem, na rozdíl od As, kdy docházelo k maximální vyluhovatelnosti za alkalických podmínek (Vítková a kol. 2017).

4 Metodika

4.1 Materiály a metody

4.1.1 Odběr vzorků půdy

Půda (fluvizem) použitá v experimentu byla odebrána na Příbramsku v aluviu řeky Litavky severně od obce Trhové Dušníky. V 70. až 80. letech 18. století byla řeka Litavka silně kontaminována těžbou a tavením polymetalických rud (Ettler a kol. 2006). V té době byly půdy v okolí města Příbrami a řeky Litavky silně znečištěny Ag, Pb a Zn. Dnes především koncentrace Cd, Pb a Zn v nivě Litavky výrazně překračují legislativní limity, což znehodnocuje nivní pozemky. Říční systém se nyní řadí mezi největší sekundární zdroje znečištění v ČR (Nováková a kol. 2015). V následující *tabulce č. 3* jsou popsány celkové a limitní koncentrace vybraných kovů v odebrané půdě.

4.1.2 Základní půdní charakteristika

Půda byla odebrána z orniční vrstvy (0-25 cm) a přemístěna na experimentální pole České zemědělské univerzity v Praze v Suchdole.

Část půdy byla před následným stanovením základních fyzikálně-chemických charakteristik zhomogenizována, usušena na vzduchu a proseta přes 2 mm nerezové síto. Aktivní a výměnné pH bylo stanoveno v suspenzi s vodou nebo 1 M KCL (ISO 10390:2005). Obsah celkového organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Zrnitostní složení půdy bylo stanoveno pomocí hydrometrické metody (Gee a Or, 2002). Celkový obsah prvků byl stanoven po digesci 9 ml HNO₃ + 3 ml HCL + 1 ml HF s mikrovlnným rozkladem (Multiware PRO, Anton Paar, Rakousko) (USEPA 3052). Elementární obsahy v digestátu byly stanoveny pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

Frakcionace kovů v půdě byla stanovena pomocí modifikované BCR sekvenční extrakce (Rauret a kol., 2000) a frakcionace As metodou sekvenční extrakce podle Wenzel a kol. (2001). Koncentrace extrahovaných kovů byly stanoveny pomocí ICP-OES. Pro kontrolu kvality měření byly použity standartní referenční materiály 2710a Montana Soil I (NIST, USA) a CRM 483 (Institute for Reference Materials and Measurement, EU). Všechny použité chemikálie byly v analytické čistotě.

4.1.3 Polní inkubační experiment

Inkubační polní experiment byl proveden za účelem studia vlivu dvou materiálů na bázi nZVI na vyluhovatelnost kontaminujících kovů (polokovů) ze studované půdy, přičemž byly studovány i transformace obou nanomateriálů samotných. Fluvizem z aluvia určená pro polní inkubační pokus byla nejprve převezena na univerzitní pokusné pole v pražském Suchdole. Zde byla půda smíchána se suspenzemi povrchově neupraveného nZVI (Nanofer 25, NANOIRON, ČR), nebo sulfidovaného nZVI (S-nZVI, Nanofer 25S, NANOIRON, ČR) v poměru 2,5% (hmotnost nZVI/ množství suché půdy). Připravena byla také kontrolní varianta bez přídavku nZVI. Všechny testované vzorky byly inkubovány v polních podmínkách po dobu od 1 dne do 5 měsíců. Pro každý časový interval bylo do plastové trubky o výšce 25 cm umístěno asi 2,5 kg čerstvě připravené půdní směsi. Trubky byly ve svislé poloze naplněny půdou a dno trubek bylo pokryto připevněným kusem geotextilie. Pro každý časový inkubační interval byla naplněna samostatná zkumavka, celkem 30 zkumavek pro 3 různá ošetření (kontrola, nZVI a S-nZVI) a 10 inkubačních časů (1 den, 3 dny, 5 dnů, 1 týden, 2 týdny, 1 měsíc, 2 měsíce, 3 měsíce, 4 měsíce, 5 měsíců). Naplněné trubky byly zakopány do země na experimentálním poli, přičemž povrch půdy uvnitř trubky byl ve stejné úrovni jako okolní půda. Po každém časovém intervalu byly vykopány odpovídajících zkumavky, půda byla zhomogenizována a dílčí vzorky půdy byly vysušeny na vzduchu a uloženy pro pozdější analýzu.

Pro stanovení změn pH v pozměněných a neupravených variantách pro různé inkubační doby bylo stanoveno aktivní (měřeno v suspenzi s deionizovanou vodou) a výměnné (měřeno v suspenzi 1 M KCL) pH (ISO 10390:2005) pro všechny inkubační doby.

Pro stanovení nejlabilnější frakce kovů/polokovů v upravených půdách byly vysušené vzorky extrahovány deionizovanou vodou (odpor > 18.2 MΩ cm) po dobu 3 hodin (200 ot./min), v poměru 1:10 (w/v). Po extrakci byly vzorky odstředěny (5000 ot./min.) a přefiltrovány přes 0,22 μm injekční filtr. Obsahy prvků v extraktech byly stanoveny pomocí ICP-OES. Extrakce pro každou variantu byly provedeny dvojmo. Z technických důvodů bohužel nebylo provedeno stanovení rozpuštěného organického uhlíku v extraktech, což by dále pomohlo osvětlit probíhající děje.

Pro kvantifikaci změn množství amorfních Fe (hydr)oxidů a krystalických Fe hydroxidů v čase byly provedeny dvě standardizované extrakční analýzy. Nejprve byly extrahovány amorfni Fe pomocí kyseliny askorbové (ISO 12782-1:2012) a krystalické Fe (hydr)oxydy byly extrahovány pomocí dithioničitanu sodného (ISO 12782-2:2012). Analýza byla provedena v duplikátech pro zvolené inkubační doby 1 den, 1 týden, 1 měsíc, 3 měsíce a 5 měsíců.

4.2 Výsledky

4.2.1 Vlastnosti půdy a frakcionace kovů

V *tabulce 3* jsou shrnuty základní fyzikální a chemické vlastnosti testované půdy. Píščito-hlinitá půda se vyznačovala slabě kyselým přirozeným pH s poměrně vysokým podílem písku 62 % a prachu 31 %. Pokud porovnáme obsahy kovů, které jsou vyobrazeny v *tabulce 4* s limitními koncentracemi pro zemědělské půdy stanovenými Ministerstvem životního prostředí ČR (vyhláška č. 437/2016 Sb.), dojdeme k závěru, že Zn, Pb, Cd a As svými koncentracemi výrazně překročily limitní koncentrace.

Tabulka 3 Základní fyzikálně-chemické charakteristiky zkoumané kontaminované půdy.

Vybrané parametry	Studovaná půda
pH _{H2O}	5,95
pH _{KCL}	5,14
Kationtová výměnná kapacita	9,08 ± 0,52 cmol kg ⁻¹
Celkový obsah organického uhlíku	2,15 %
Zrnitostní složení (%)	
Jíl (%)	7
Prach (%)	31
Písek (%)	62
Textura	Píščito-hlinitá

Tabulka 4 Celkové a limitní koncentrace kovů v zemědělských půdách dle MŽP ČR (vyhláška č. 437/2016 Sb.).

Typ kovu	Celkové koncentrace kovů (mg/kg)	Limitní koncentrace (mg/kg)
<i>Al</i>	22476,93 ± 66,75	Bez limitu
<i>As</i>	164,14 ± 62,22	20
<i>Ba</i>	405,23 ± 65,3	Bez limitu
<i>Be</i>	0 ± 0	2
<i>Ca</i>	1101,66 ± 280,71	Bez limitu
<i>Cd</i>	47,35 ± 1,71	0,5
<i>Co</i>	18,52 ± 0,42	30
<i>Cr</i>	68,87 ± 2,9	90
<i>Cu</i>	71,55 ± 1,77	60
<i>Fe</i>	30276,93 ± 2342,36	Bez limitu
<i>K</i>	8882,94 ± 384,79	Bez limitu
<i>Li</i>	13,31 ± 1,82	Bez limitu
<i>Mg</i>	1463,44 ± 1165,16	Bez limitu
<i>Mn</i>	2711,15 ± 64,7	Bez limitu
<i>Na</i>	5227,96 ± 994,41	Bez limitu
<i>Ni</i>	19,98 ± 0,66	50
<i>Pb</i>	4620,85 ± 148,17	60
<i>S</i>	348 ± 9,26	Bez limitu
<i>Ti</i>	1703,15 ± 125,51	Bez limitu
<i>V</i>	73,43 ± 0,24	130
<i>Zn</i>	4587,79 ± 109,2	120

Dalším sledovaným parametrem byla frakcionace kontaminujících kovů. Arsen se převážně vázal na amorfni a slabě krystalické (hydr)oxidy Fe, Al a Mn (viz tabulka 5) a vykazoval poměrně nízkou mobilitu. Oproti tomu z ostatních kovů vyobrazených v tabulce 6 je nejmobilnější Zn s koncentrací přesahující 1800 mg/kg ve výměnné frakci. Dalo by se předpokládat, že tomu tak bude i v případě Pb, které mělo velmi vysokou celkovou koncentraci kolem 4,5 g/kg, podobně jako Zn. Ve výsledku však Pb vykazovalo mnohem menší dostupnost a bylo nalezeno především v redukovatelné frakci. Ze všech kovů v půdě dosáhlo nejvyšší relativní mobility Cd, kdy bylo naměřeno ve výměnné frakci 24 mg/kg Cd z celkových 39,3 mg/kg.

Tabulka 5 Frakcionace As v testované půdě, kdy FA = nespecificky sorbovaný As, FB = specificky sorbovaný As, FC = As vázaný na amorfni a slabě krystalické (hydr)oxidy Fe, Al a Mn, FD = As vázaný na krystalické (hydr)oxidy Fe, Al a Mn, FE = zbytková fáze.

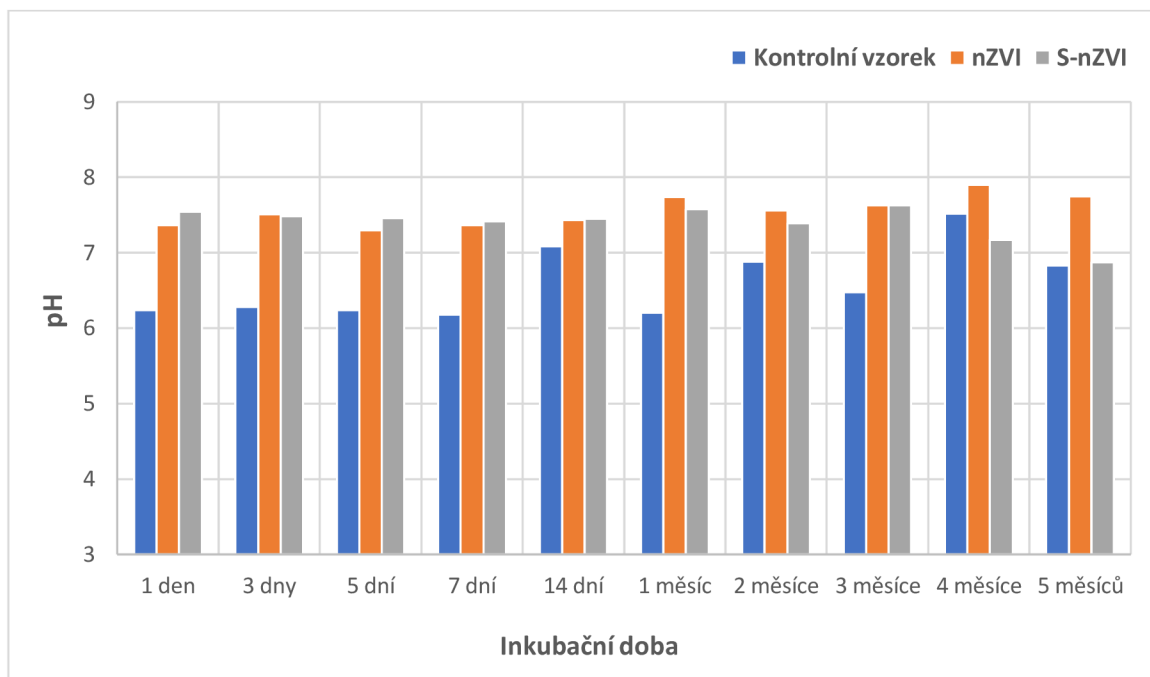
Typ kovu	FA (mg/kg)	FB (mg/kg)	FC (mg/kg)	FD (mg/kg)	FE (mg/kg)
As	0,16 ± 0,02	20,2 ± 0,1	214 ± 4	45,9 ± 8,4	16

Tabulka 6 Frakcionace vybraných kationtových kovů, kdy FA = frakce výměnná, FB = frakce redukovatelná, FC = frakce oxidovatelná, FD = zbytková frakce.

Typ kovu	FA (mg/kg)	FB (mg/kg)	FC (mg/kg)	FD (mg/kg)
Cd	24 ± 0,3	8 ± 1,1	1,3 ± 0,2	6
Pb	281 ± 11	2165 ± 176	705 ± 93	388
Zn	1822 ± 50	816 ± 45	298 ± 32	1066
Fe	14,8 ± 1,4	4243 ± 76	3418 ± 373	29669
Mn	189 ± 5	2214 ± 240	760 ± 83	1113

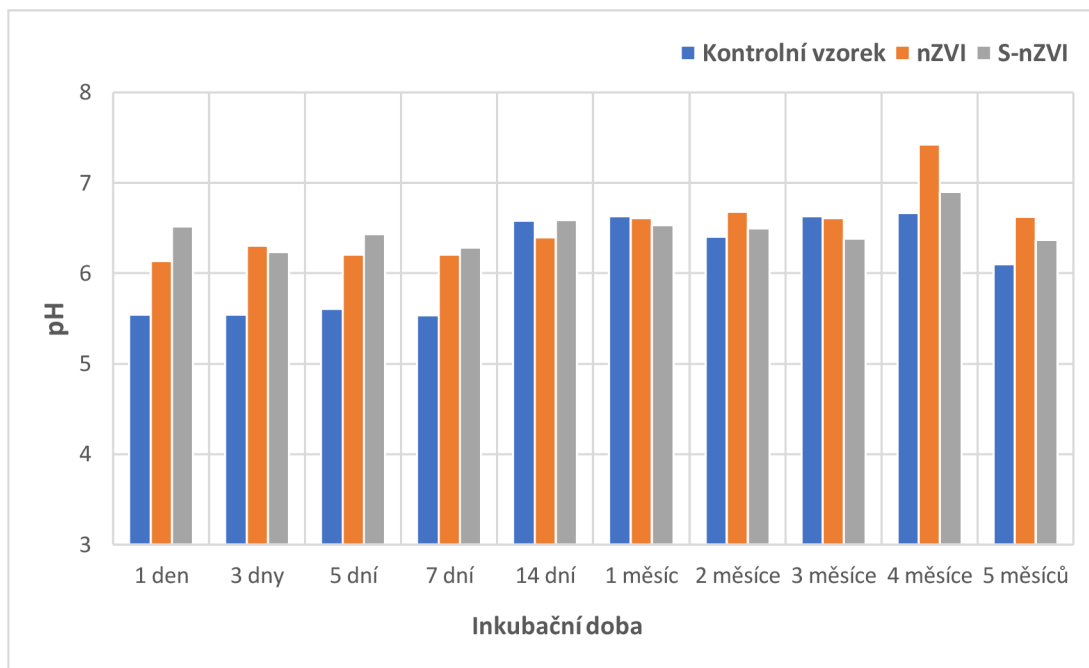
4.2.2 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na pH půdy

Vzhledem k tomu, že pH je jedním z hlavních faktorů řídících chování rizikových prvků v půdním prostředí, byl nejprve zhodnocen vliv aplikace nZVI a S-nZVI na aktivní pH půdy (viz obrázek 10) v časových intervalech od 1 dne do 5 měsíců po aplikaci. Aplikace nZVI v porovnání s kontrolním vzorkem zvýšila pH v každém z intervalů s největším rozdílem v 1. měsíci, kdy vzorek s nZVI dosáhl pH 7,74 na rozdíl od pH 6,2 kontrolního vzorku. Nejvyšší hodnota pH 7,9 vzorku s nZVI byla naměřena ve 4. měsíci, nejnižší pH 7,3 v 5. dni. Podobný trend byl sledován i v případě vzorku s S-nZVI, kdy byl v 1. měsíci sledován největší rozdíl mezi kontrolním vzorkem a S-nZVI. Vzorek s S-nZVI dosáhl nejvyššího pH 7,63 ve 3. měsíci, oproti nejnižší pH 6,87 v posledním sledovaném 5. měsíci. Vyšší aktivní pH kontrolního vzorku bylo naměřeno pouze ve 4. měsíci, kdy mírně převyšovalo pH vzorku s S-nZVI. Obecně mělo nZVI tendenci držet vyšší hodnotu pH až do konce experimentu, zatímco pH u variant s S-nZVI se s delším inkubačním časem (4 a 5 měsíců) spíše blížilo pH kontroly.



Obrázek 10 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na aktivní pH půdy

Podobným způsobem byl dále vyhodnocen vliv aplikace nZVI a S-nZVI na hodnotu výměnného pH půdy (viz *obrázek 11*), jehož hodnoty byly obecně nižší než v případě aktivního pH. Aplikace nZVI po celou dobu měření postupně mírně zvyšovala pH až do 4. měsíce. Největší rozdíl mezi kontrolním vzorkem a nZVI byl sledován 3. den, kdy nZVI dosáhlo pH 6,3 a kontrolní vzorek pouze 5,54. Pro nZVI dále platilo nejvyšší naměřené pH 7,43 ve 4. měsíci a nejnižší pH 6,14 již první den měření. Pro vzorky s S-nZVI bylo také oproti kontrolnímu vzorku sledováno zvýšené pH. Nejvyšší rozdíl s kontrolním vzorkem byl naměřen 1. den, kdy platilo: pH S-nZVI = 6,52 a pH kontrolního vzorku = 5,54. Přičemž S-nZVI dosáhlo nejvyššího pH 6,9 ve 4. měsíci a nejnižšího pH 6,23 ve 2. dni.



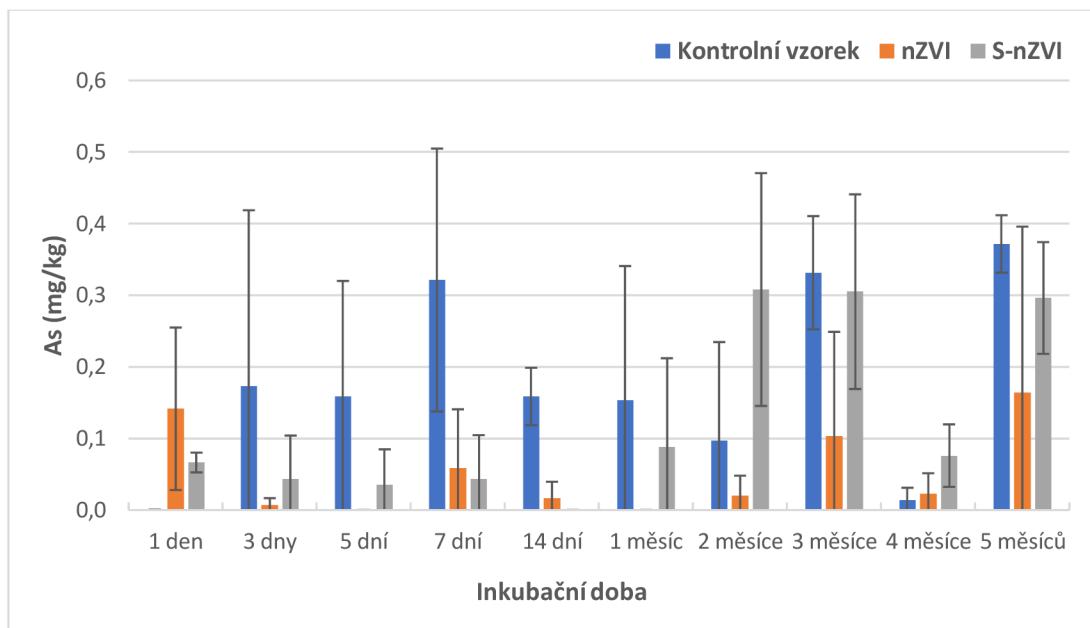
Obrázek 11 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na výměnné pH půdy v předem stanovených časových intervalech

4.2.3 Vliv nZVI a S-nZVI na dostupnost vybraných rizikových kovů

Na následujících *obrázcích 12–15* jsou vyobrazeny výsledky z extrakce deionizovanou vodou, stanovující vyluhovatelnost vybraných rizikových (polo)kovů As, Cd, Zn, Pb v půdě ošetřené pomocí nZVI a S-nZVI. Pro sledování účinnosti nanoremediačních materiálů byl do testu zahrnut také neupravený kontrolní vzorek.

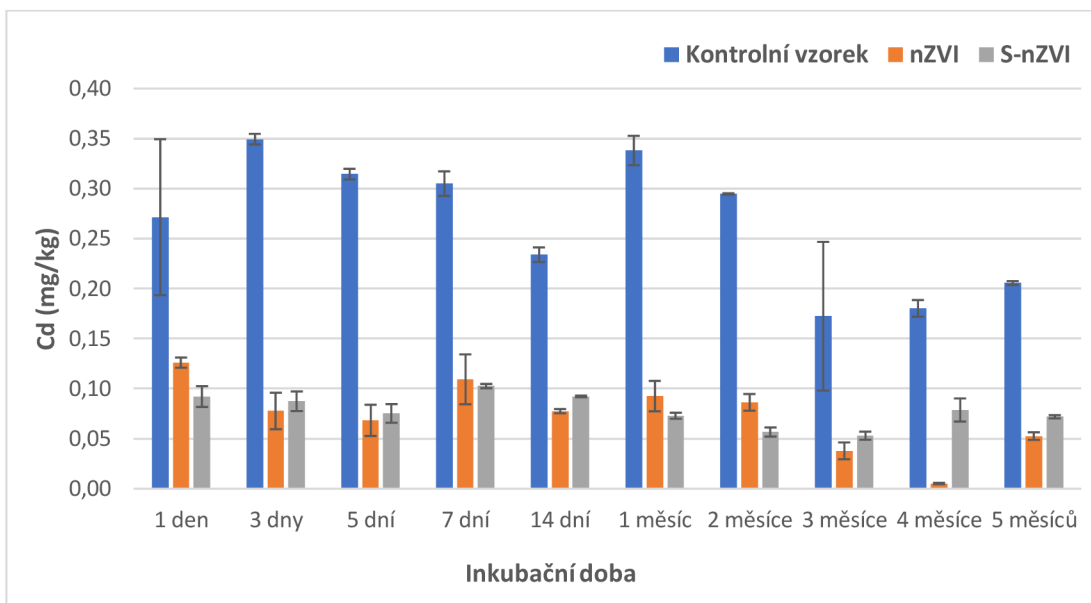
Jak je patrné z *obrázku 12*, aplikační dávka nZVI i S-nZVI při porovnání s kontrolním vzorkem v daných časových intervalech významně snížila koncentraci vyluhovaného As. Na druhou stranu jsou v případě As evidentní nekonzistentní výsledky, kdy velké hodnoty směrodatné odchylky byly způsobeny značně rozdílnými dílčími hodnotami testovaných duplikátů. I přes to, že S-nZVI dokázalo na určitý čas snížit koncentraci As pod mez detekce, udržovalo nZVI po třech dnech vzhledem ke kontrolnímu vzorku dlouhodobější nižší koncentrace As v půdě. Po celou dobu testu se koncentrace vyluhovaného As v půdě ošetřené pomocí nZVI pohybovaly od 0 až do 0,16 mg/kg As. Nejnižší naměřená koncentrace As (data pod limitem detekce) pro nZVI byla naměřena již 5. den a v 1. měsíci, naopak nejvyšší koncentrace $0,16 \pm 0,23$ mg/kg As v 5. měsíci. Jak již bylo zmíněno, pro S-nZVI platil po dobu testu vyšší rozptyl koncentrací As od nejnižší (data pod limitem detekce) po nejvyšší $0,31 \pm 0,16$ mg/kg. Vzhledem k času byla nejnižší koncentrace As dosažena 14. den a nejvyšší 2. měsíc. Je třeba také zmínit, že 2. měsíc byla naměřena výrazně vyšší koncentrace As ve

vzorku s S-nZVI oproti kontrolnímu vzorku, kdy platilo: S-nZVI = $0,31 \pm 0,16$ mg/kg a kontrolní vzorek = $0,10 \pm 0,14$ mg/kg.



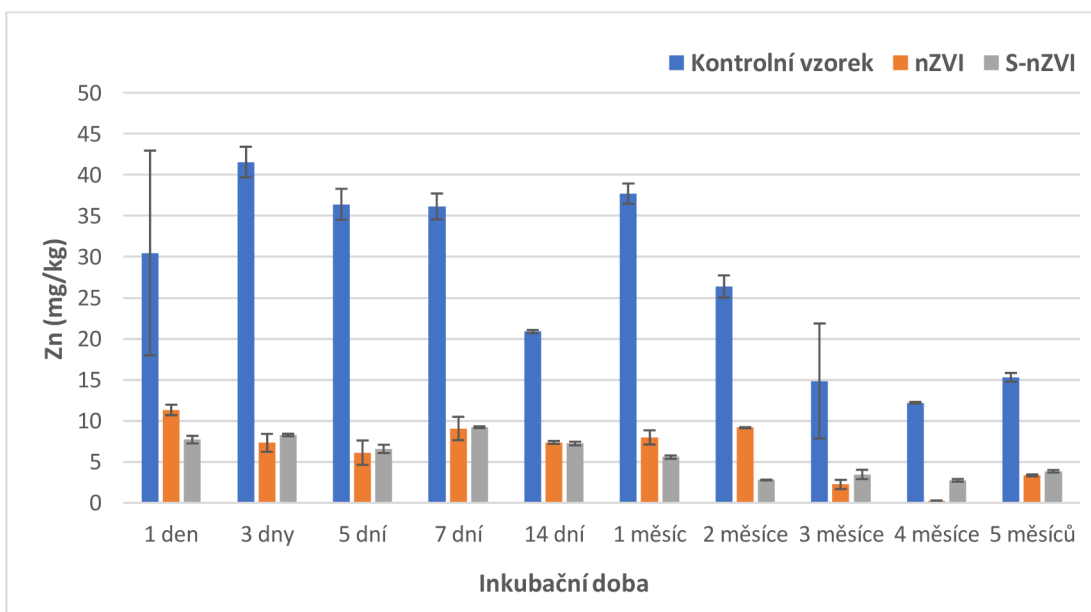
Obrázek 12 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na dostupnost As v půdě – množství As v extraktu deionizovanou vodou. Test byl proveden v předem stanovených časových intervalech a doplněn o kontrolní vzorky.

Na rozdíl od As byl relativní rozptyl hodnot duplikátů (a tím i relativní směrodatné odchylky) u dalších sledovaných prvků mnohem menší, což umožňuje mnohem jednoznačnější interpretaci získaných dat. V případě Cd oba nanomateriály udržovaly vůči kontrolnímu vzorku ve všech intervalech výrazně nižší koncentrace vyluhovaného Cd (viz obrázek 13). I přes to nZVI v porovnání s S-nZVI dokázal nejvíce snížit vyluhovatelnost Cd, z dlouhodobého hlediska však nedošlo ke stabilnímu udržení nízkých koncentrací Cd. Po celou dobu testu nebyla ani u jednoho materiálu zaznamenána koncentrace Cd přesahující $0,14$ mg/kg. Rozdíly v účinnosti nZVI a S-nZVI se do 3. měsíce významně nelišily (± 4 mg/kg Cd). K nejvyššímu snížení koncentrace Cd na $0,01 \pm 0$ mg/kg bylo u nZVI dosaženo ve 4. měsíci. Celkově se koncentrace Cd u vzorku s nZVI pohybovaly od $0,01 \pm 0$ do až do $0,13 \pm 0,01$ mg/kg. Na rozdíl od toho S-nZVI po dobu testu udržovalo koncentrace Cd v rozmezí od $0,05 \pm 0$ až po $0,1 \pm 0$ mg/kg, kdy nejnižší koncentrace Cd byla zaznamenána ve 3. měsíci a nejvyšší v 7. dni.



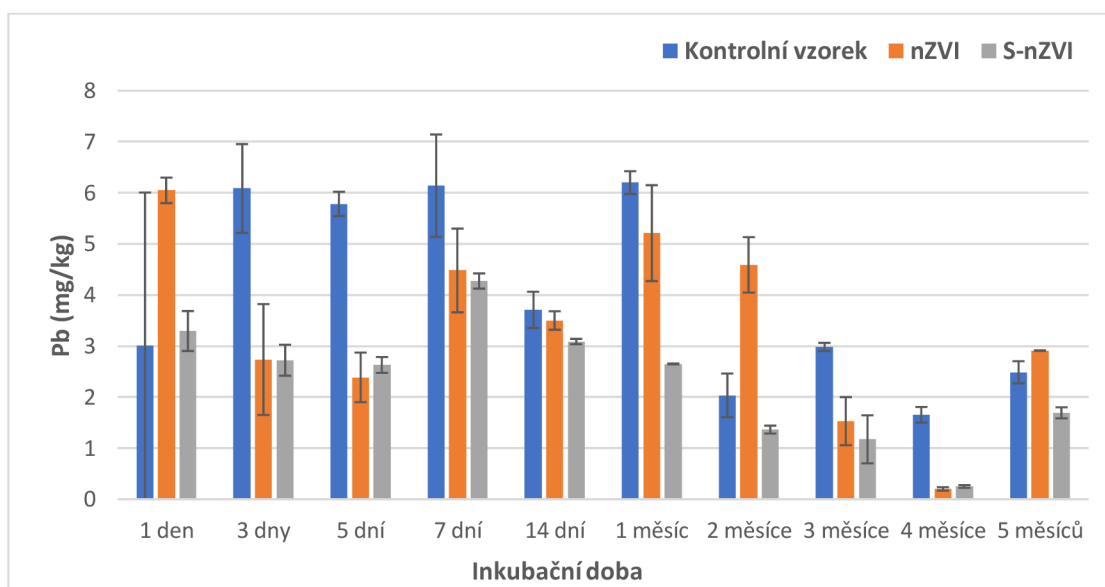
Obrázek 13 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na dostupnost Cd v půdě – množství Cd v extraktu deionizovanou vodou. Test byl proveden v předem stanovených časových intervalech a doplněn o kontrolní vzorky.

Snižování vyluhovatelnosti Zn po aplikaci nZVI a S-nZVI se neslo v podobném trendu jako v případě Cd. Po celou dobu testu nebyla zaznamenána jediná koncentrace Zn ve vzorcích s nanomateriály, která by převyšovala kontrolní vzorek, což je patrné na obrázku 14. Pro vzorky s nZVI podobně jako u Cd ve 4. měsíci a 1. dni platilo: nejnižší koncentrace Zn = $0,21 \pm 0,08$ mg/kg, nejvyšší koncentrace Zn = $11,32 \pm 0,64$ mg/kg. I S-nZVI dosáhlo nejnižší koncentrace $2,74 \pm 0,16$ mg/kg Zn ve 4. měsíci, oproti tomu nejvyšší koncentrace $9,21 \pm 0,10$ mg/kg Zn byla neměřena 7. den.



Obrázek 14 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na dostupnost Zn v půdě. Test byl proveden v předem stanovených časových intervalech a doplněn o kontrolní vzorky.

Účinnost aplikovaných nanomateriálů pro snižování vyluhovatelnosti Pb nebyla již tak výrazná jako v případě Cd nebo Zn (viz *obrázek 15*). To platí především pro nZVI, které v určitých intervalech, například mezi 3. – 5. dnem, dokázalo poměrně zásadně snížit koncentraci Pb, následně však koncentrace Pb opět narůstaly. U S-nZVI, na rozdíl od nZVI, byly zaznamenané výkyvy výrazně menší. K nejvyššímu snížení koncentrace vyluhovaného Pb došlo ve 4. měsíci, kdy oba nanomateriály snížili koncentraci Pb pod 1 mg/kg. Celkově se koncentrace Pb ve vzorcích s nZVI pohybovaly od $0,20 \pm 0,03$ až do $6,05 \pm 0,25$ mg/kg, s nejnižší hodnotou naměřenou v již zmiňovaném 4. měsíci a nejvyšší hodnotou v 1. dni. Pro S-nZVI byla naměřena nejvyšší koncentrace $4,27 \pm 0,15$ mg/kg Pb v 7. dni a nejnižší koncentrace $0,25 \pm 0,03$ mg/kg Pb ve 4. měsíci.



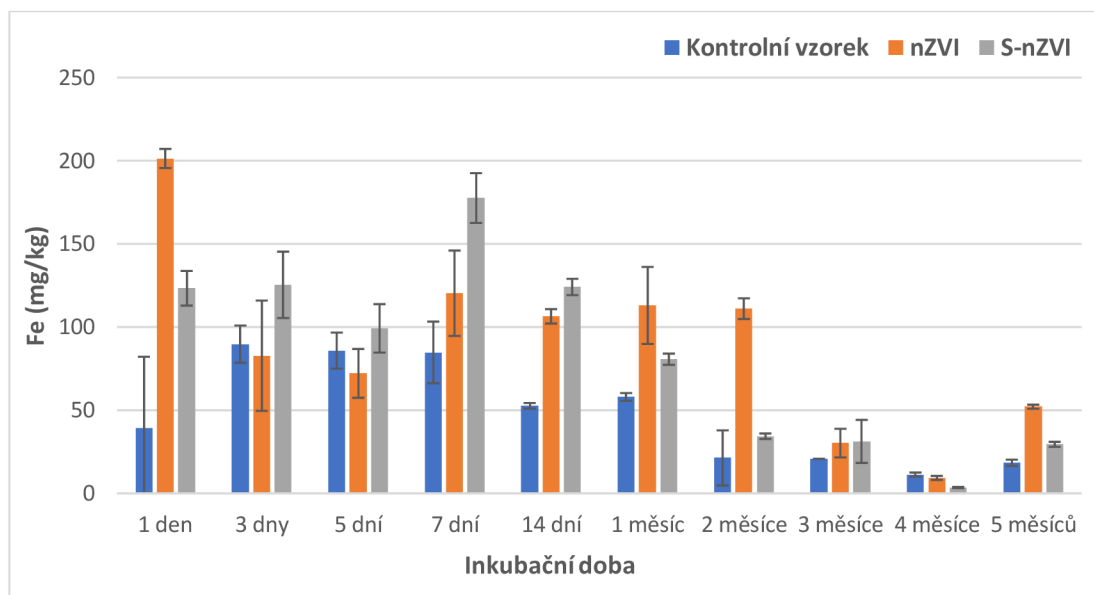
Obrázek 15 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na dostupnost Pb v půdě. Test byl proveden v předem stanovených časových intervalech a doplněn o kontrolní vzorky.

Vzhledem k aplikaci nanomateriálů na bázi nanoželeza, případně sulfidicky upraveného, byla v průběhu testu také sledována koncentrace Fe a S, což je zobrazeno v následujících *obrázcích 16, 17*.

Již první den koncentrace vyluhovaného Fe ve vzorcích s S-nZVI a především s nZVI výrazně převyšovala kontrolní vzorek. V následujících časových intervalech byly také ve vzorcích s nanomateriály vůči kontrolnímu vzorku patrné zvýšené koncentrace Fe. Pro nZVI platilo výrazné snížení koncentrace Fe až ve 3. – 4. měsíci a pro S-nZVI ve 2. – 4. měsíci, což ostatně bylo v korelaci s kontrolním vzorkem.

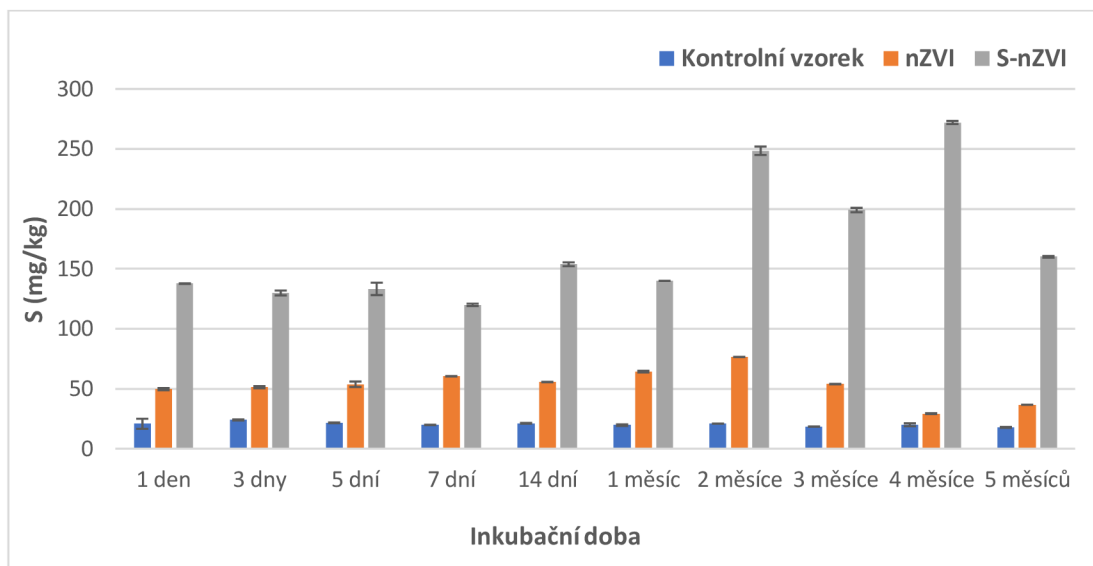
Přesněji pro nZVI byla naměřena ve 4. měsíci nejnížší koncentrace $9,30 \pm 1,21$ mg/kg Fe a první den nejvyšší koncentrace $201,38 \pm 5,76$ mg/kg Fe.

Ve vzorcích s S-nZVI byla stejně jako u nZVI ve 4. měsíci naměřena nejnížší koncentrace $3,55 \pm 0,36$ mg/kg Fe, naopak nejvyšší $177,57 \pm 14,96$ mg/kg Fe 7. den.



Obrázek 16 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na dostupnost Fe v půdě. Test byl proveden v předem stanovených časových intervalech a doplněn o kontrolní vzorky.

V případě S byla sledována zvýšená koncentrace vyluhované S ve vzorcích s S-nZVI. Po celou dobu testu byla ve vzorcích s S-nZVI naměřena minimálně 2x větší koncentrace S (s výjimkou 7. dne) v porovnání se vzorky s nZVI a kontrolními vzorky. Koncentrace S ve vzorcích s S-nZVI se s přibývajícím časem, přesněji od 2. měsíce, ještě více navýšila. V porovnání nejvyšších koncentrací S ve vzorcích s nZVI a S-nZVI platilo: nZVI = $76,48$ mg/kg S (2. měsíc), S-nZVI = $272,06 \pm 1,27$ mg/kg S (4. měsíc). Dále pak platila pro vzorky s nZVI ve 4. měsíci nejnížší naměřená koncentrace $29,20 \pm 0,40$ mg/kg S a 7. den nejnížší koncentrace $119,92 \pm 1,01$ mg/kg S pro S-nZVI.

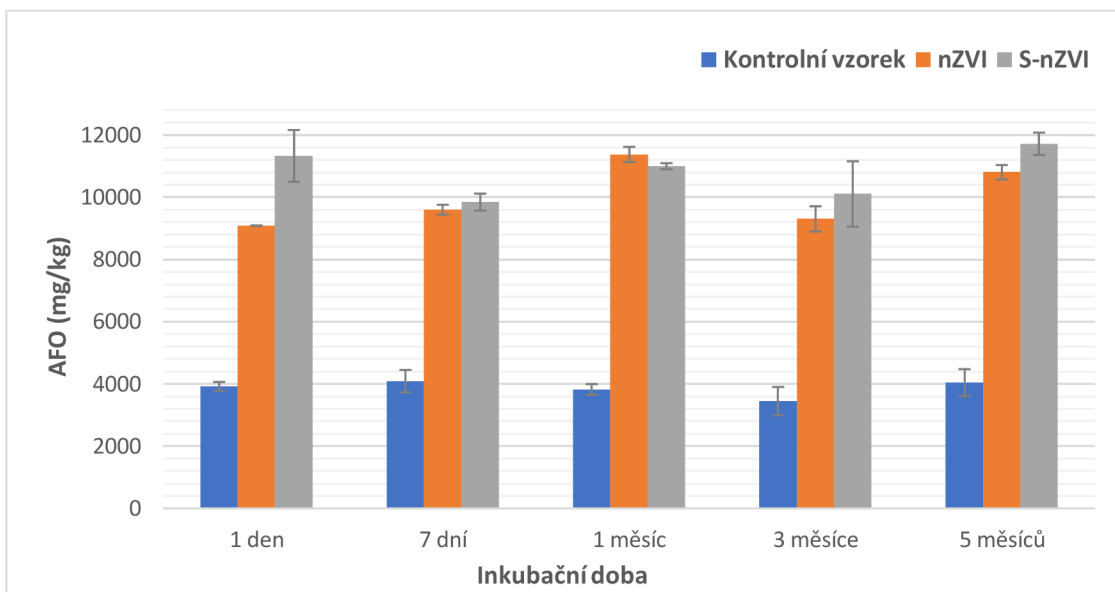


Obrázek 17 Vliv aplikace nZVI a S-nZVI na dostupnost S v půdě. Test byl proveden v předem stanovených časových intervalech a doplněn o kontrolní vzorky.

4.2.4 Standardizované extrakce pro stanovení amorfních a krystalických forem železa

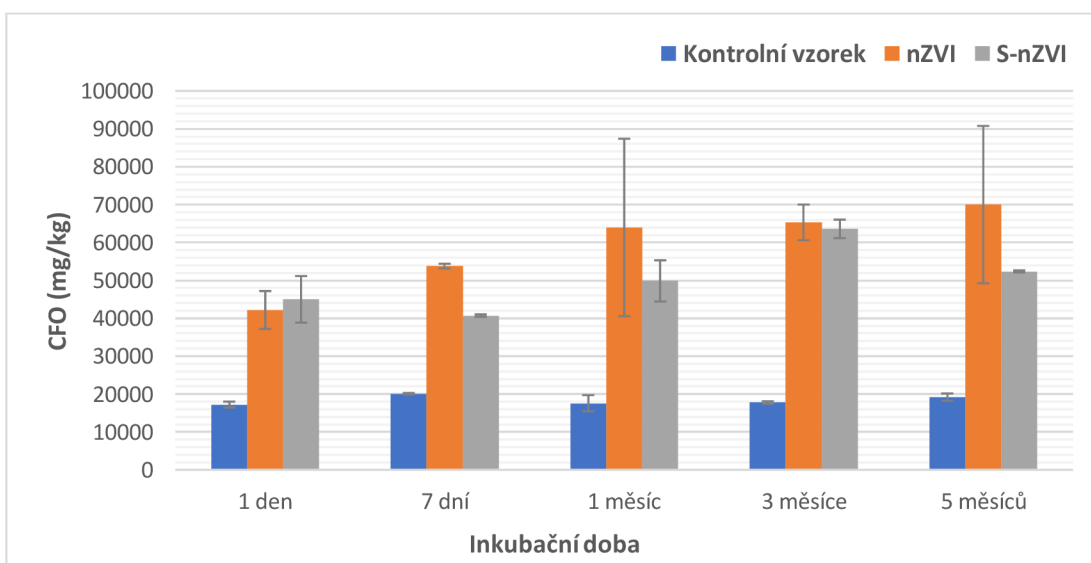
Pomocí standardizovaných extrakcí byly v půdních vzorcích studovány změny množství amorfních forem železa (AFO) a krystalických forem železa (CFO) v pěti časových intervalech od 1. dne do 5 měsíců. Koncentrace AFO a CFO byly stanoveny ve vzorcích s vybranými nanomateriály nZVI a S-nZVI a stejně jako u extrakce deionizovanou vodou byl test doplněn o kontrolní neupravený vzorek.

Na *obrázku 18* jsou zobrazeny změny koncentrací AFO, které již od 1. dne ve vzorcích s nanomateriály výrazně převyšovaly koncentraci AFO v kontrolním vzorku. Vyšší koncentrace AFO v nZVI a S-nZVI vzorcích byla následně naměřena v každém z dalších časových intervalů. Při porovnání obou nanomateriálů dosahoval S-nZVI kromě 1. měsíce vyšších koncentrací AFO, s největším rozdílem v 1. dni testu. Celkově pro S-nZVI platilo: nejvyšší koncentrace 11719 ± 358 mg/kg AFO v 5. měsíci, nejnižší koncentrace 9842 ± 273 mg/kg AFO v 7. dni. Dále pak pro nZVI platilo: nejvyšší koncentrace 11374 ± 245 mg/kg AFO v 1. měsíci, nejnižší koncentrace 9306 ± 403 mg/kg AFO ve 3. měsíci.



Obrázek 18 Výsledek ISO extrakce pro stanovení amorfních forem železa ve vzorcích s nZVI a S-nZVI. Vzorky byly odebírány v pěti časových intervalech a doplněny o kontrolní vzorek.

U CFO bylo podobně jako u AFO sledováno ve vzorcích s nanomateriály výrazné zvýšení koncentrace CFO v porovnání s kontrolním vzorkem (viz obrázek 19). V tomto případě, však pro oba nanomateriály kromě 1. dne platila vyšší koncentrace CFO ve vzorcích s nZVI. Navíc je u tohoto materiálu evidentní trend v postupném nárůstu koncentrace po celou dobu testu od 42189 ± 5007 mg/kg CFO až po 70017 ± 20758 mg/kg CFO, což se u S-nZVI ani u kontrolního vzorku neprojevovalo. U S-nZVI bylo dosaženo nejvyšší koncentrace 63602 ± 2434 mg/kg CFO ve 3. měsíci na rozdíl od 7. dne, kdy byla naměřena nejnižší koncentrace 40716 ± 320 mg/kg CFO.



Obrázek 19 Výsledek ISO extrakce pro stanovení krystalických forem železa ve vzorcích s nZVI a S-nZVI. Vzorky byly odebírány v pěti časových intervalech a doplněny o kontrolní vzorek.

4.3 Diskuse

Na začátku experimentu bylo porovnáváno aktivní pH a výměnné pH, jejichž změny jsou jedny z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících mobilitu kovů a metaloidů v půdě. To potvrzuje i Vítková a kol. (2017), která zmiňuje, že zvyšující se a snižující se pH silně ovlivňuje vyluhovatelnost rizikových kovů v půdách ošetřených pomocí nZVI (Vítková a kol. 2017). Použité nanomateriály v případě obou materiálů a ve většině časových intervalů zvýšily pH půdy. Mírně vyšší hodnoty byly naměřeny v případě nZVI. Vzhledem k těmto skutečnostem můžeme předpokládat, že zvýšené pH by mohlo vést k poklesu vyluhovatelnosti některých kovů. Wiel a Brady (2017) dále popisují, že podstata aktivního pH, kterou definuje aktivita H^+ iontů je extrémně důležitá, protože určuje rozpustnost velké většiny látek. Oproti tomu vyměnitelné pH se primárně pojí na výměnné ionty hliníku a vodíku. V porovnání s aktivním pH jsou tyto ionty přítomny v mnohem větším množství. Výměna kationtů s nepufrovanou solí, jako byl v našem případě KCl, dokáže tyto ionty uvolnit do půdy. Jakmile se hliník uvolní v půdním roztoku, dochází k jeho hydrolyze, což vedlo k dalšímu uvolnění H^+ (Wiel a Brady 2017).

Oba nanomateriály se prokázaly jako velmi účinná stabilizační činidla pro Zn a Cd. Výsledky ukazují, že v případě těchto dvou kovů byl pokles vyluhovatelnosti v půdách ošetřených nZVI/S-nZVI v podstatě stabilní napříč celým sledovaným obdobím. Vyluhovatelnost Zn a Cd byla efektivně snížena již první den a na podobné úrovni se udržela až do konce testu. Při porovnání kontrolního vzorku s nZVI a S-nZVI poklesla v prvním dni vyluhovatelnost Zn o 62,8 % a 74,7 % v případě Cd platil pokles o 59,9 % a 66,7 %. Silný vliv na snížení koncentrací Zn a Cd mělo především pH. To lze dobře pozorovat ve 4. měsíci experimentu, kdy se hodnota pH ze všech sledovaných dnů nejvíce zvýšila a přiblížila neutrálnímu pH, což zapříčinilo v půdě ošetřené nZVI výrazné snížení množství uvolněného Zn a Cd. To je v souladu i se studií Vítkové a kol. (2017), která potvrzuje, že při použití nZVI pro stabilizaci Zn a Cd obecně dochází s klesajícím pH k vyššímu uvolňování kovů – se stoupajícím pH naopak uvolňování kovů klesá. To stejné platí i pro S-nZVI, kdy Chen a kol. (2019) zdůrazňují, že adsorpční kapacita S-nZVI výrazně klesá v silně alkalickém, nebo silně kyselém prostředí, které narušuje povrchově aktivní místa a stabilitu modifikovaných nanočástic. Pro posouzení závislosti obou nanomateriálů na pH je vhodné porovnat korelační koeficienty. Středně silná až silná negativní korelace mezi pH

a nanomateriály se projevila především u nZVI, a to jak u Zn, tak i u Cd, kdy korelační koeficient pH-Zn(nZVI) byl -0,74 a u pH-Cd(nZVI) -0,80. Oproti tomu u S-nZVI byla středně silná negativní korelace -0,5 zaznamenána u pH-Zn(S-nZVI). Pouze v případě Cd a S-nZVI nebyla zaznamenána příliš velká závislost na pH, kdy platilo: pH-Cd(S-nZVI) = -0,08. Z výsledků vyplývá, že imobilizační účinnost nZVI byla celkově více závislá na hodnotě pH, což se nejvíce projevilo v případě Cd.

Vhledem k tomu, že v u As byly naměřené příliš velké směrodatné odchylky, nelze data jednoznačně interpretovat. I přes to je ale možné diskutovat různé faktory hrající roli ve stabilizaci As. Zvýšené koncentrace uvolněného As v půdách s S-nZVI mohou být zapříčiněné nárůstem krystalických forem Fe, což také odpovídá výsledkům studie Wang a kol. (2021). S prodlužující se dobou (stárnutím) se oxyhydroxidy železa mohou v půdě pomalu přeměňovat z amorfních na krystalické oxidy Fe, které mají nižší specifický povrch, což vede ke snížení adsorpčních schopností nanomateriálů (Wang a kol. 2021). Dále s přibývajícím časem lze v důsledku stárnutí předpokládat, že by se koncentrace vyluhovaného As v ošetřených půdách mohly ještě více zvyšovat. V případě dlouhodobějšího hlediska jsou dle Danila a kol. (2020) pro snížení vyluhovatelnosti As vhodnější stabilizační činidla o makro velikosti, u kterých dochází k pomalejší povrchové oxidaci Fe.

Z výsledků vyplývá, že na snížení vyluhovatelnosti Pb má výraznější vliv aplikace S-nZVI, které dokázalo snížit množství vyluhovaného Pb ve všech případech oproti kontrole. Celkově je však aplikace nZVI i S-nZVI pro snížení vyluhovatelnosti Pb v porovnání s ostatními sledovanými kontaminanty nejméně účinná. Nižší účinnost nanomateriálů, především nZVI, může být zapříčiněna typem půdy a jeho pH. Emadi a kol. (2019) totiž poukazují na to, že pro maximální snížení vyluhovatelnosti Pb pomocí nZVI je ideální kyselá půda s pH okolo 4,5. V našem případě se však jednalo o písčito-hlinitou půdu, která sice na počátku vykazovala kyselé pH, ale aplikace nZVI i S-nZVI poměrně výrazně zvýšila pH až k neutrálním hodnotám. Možností, jak dosáhnout vyšší účinnosti S-nZVI, které se jeví jako přijatelnější volba pro stabilizaci Pb, by mohl být kompozit tvořený S-nZVI potaženým karboxymethylcelulózou a biocharem, což již bylo potvrzeno ve studii Lyu a kol. (2018) při stabilizaci Cr(VI). Zavedením karboxymethylcelulózy jako stabilizátoru a biocharu jako podpůrného materiálu by mohla být dosažena vyšší stabilita a nižší agregace částic S-nZVI vedoucí k efektivnější stabilizaci Pb.

Aplikace nZVI i S-nZVI ve sledovaných půdách krátkodobě zvýšila přirozené koncentrace Fe. První den nZVI zvýšilo koncentraci Fe oproti kontrolnímu vzorku o 80,6 % a S-nZVI o 68,3 %. To může značit jistou nestabilitu nZVI a S-nZVI v krátkodobém horizontu. V následujících časových intervalech množství uvolněného Fe klesalo a ve 4. měsíci byly v jejich vzorcích naměřené nižší koncentrace Fe než v kontrolním vzorku. Naopak u nZVI a S-nZVI v porovnání s kontrolním vzorkem byly po celou dobu testu zjištěny vyšší koncentrace uvolněného S. V případě S-nZVI byl sledován opačný trend než u Fe, kdy s přibývajícím časem bylo uvolňováno vyšší množství S. Například ve 4. měsíci bylo naměřeno ve vzorku s S-nZVI o 92,7 % více S než u kontrolního vzorku. Celkově můžeme dojít k závěru, že oba nanomateriály v průběhu stárnutí uvolňují nižší množství Fe, z tohoto hlediska tedy nepředstavují nebezpečí pro půdní ekosystémy. To však neplatí pro S, kdy S-nZVI v průběhu stárnutí dokáže uvolňovat vysoké množství S.

Přidání stabilizačních doplňků do kontaminovaných půd způsobil významný nárůst AFO. Koncentrace AFO s časem neklesaly a dle výsledků Zn a Cd lze konstatovat, že jejich přítomnost udržovala vysoké adsorpční schopnosti obou nanomateriálů. U nZVI byl zaznamenán zvyšující se trend koncentrace CFO v čase, což může naznačovat rychlejší transformaci povrchově neupraveného nZVI do krystalitějších forem. Podle Bae a kol. (2018) můžeme předpokládat, že se na počátku transformace nZVI tvořil ferrihydrit s krátkou životností, který se postupně přeměňoval na krystalitější formy. V důsledku následné koroze nZVI mohlo docházet ke vzniku hlavních produktů jako je maghemit, magnetit a lepidokrokit. Výsledkem těchto rychlých oxidačních přeměn může být snížená reaktivita nZVI. Nelze však říct, že by se to v daných časových intervalech nějakým zásadním způsobem projevilo na vyluhovatelnosti kovů a metaloidů, na které byla tato studie zaměřena. Celková transformace mohla být do jisté míry dále závislá na půdní vlhkosti, typu půdy, vlastnostech nZVI a S-nZVI a na čase.

5 Závěr

Prezentované výsledky ukazují, že aplikace nZVI a S-nZVI v dávce 2,5 % vede v aluviální půdě silně kontaminované rizikovými kovy k efektivnímu snížení vyluhovatelnosti Zn a Cd. I přes to, že nZVI se v dlouhodobém horizontu projevilo jako mírně účinnější stabilizační činidlo, můžeme říct, že celková míra stabilizace nebyla příliš ovlivněna použitým typem nanočástic a oba materiály dosáhly srovnatelných výsledků. To však neplatilo při stabilizaci Pb. V tomto případě bylo dosaženo nejlepších výsledků při použití S-nZVI, které po většinu času udržovalo koncentrace Pb pod úroveň kontrolního vzorku. Při stabilizaci kovů a metaloidů celková účinnost nZVI a S-nZVI silně závisela na vlastnostech půdy. Nejdůležitější roli hrálo pH, jehož výši oba nanomateriály v průběhu testu ovlivňovaly. Silný vliv mohly mít i změny koncentrací amorfních a krystalických (hydr)oxidů Fe, které indikovaly aktuální adsorpční kapacity obou porovnávaných nanomateriálů. V neposlední řadě je třeba zmínit, že aplikace nanomateriálů z počátku výrazně zvýšila koncentrace uvolněného Fe. Ty však s postupem času klesaly, což indikovalo určitou postupnou stabilizaci nZVI a S-nZVI v dané půdě. Naopak aplikace S-nZVI s přibývajícím časem zvyšovala vyluhovatelnost S. Z tohoto důvodu je tedy třeba dalších výzkumů stanovujících možný dopad S-nZVI a uvolněné S na živou složku půdního systému.

Tato studie potvrzuje, že nZVI a S-nZVI se jeví jako slibné remediační materiály se schopností účinně minimalizovat potenciální ekologické a environmentální dopady rizikových kovů a metaloidů v kontaminovaných půdách. Je však třeba dále podrobnějších experimentů zkoumajících jak dlouhodobou účinnost a dopady aplikovaných činidel, tak jejich vliv na živé složky půdního systému a organickou hmotu.

6 Přehled literatury a použitých zdrojů

Články v odborném periodiku:

Bae S., Collins N. R., Waite D. T., Hanna K., 2018: Advances in Surface Passivation of Nanoscale Zerovalent Iron: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* Volume 52. P. 12010-12025.

Danila V., Kumpiene J., Kasiuliene A., Vasarevičius S., 2020: Immobilisation of metal(loid)s in two contaminated soils using micro and nano zerovalent iron particles: Evaluating the long-term stability. *Chemosphere* Volume 248. P. 1-8.

Devatha C. P., Thalla A. K., Katte S. Y., 2016: Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of Cleaner Production* Volume 139. P. 1425-1435.

Dobrescu A., Ebenberger A., Harlfinger J., Griebler U., Klerings I., Nußbaumer-Streit B., Chapman A., Affengruber L., Gartlehner G., 2022: Effectiveness of interventions for the remediation of lead-contaminated soil to prevent or reduce lead exposure - A systematic review. *Science of The Total Environment* Volume 806. P. 1-9.

Emadi M., Savasari M., Bahamanyar M. A., Biparva P., 2019: Application of stabilized zero valent iron nanoparticles for immobilization of lead in three contrasting spiked soils. *Research on Chemical Intermediates* Volume 45. P. 4261–4274.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J., 2006: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution* Volume 142. P. 409-417.

Galdames A., Ruiz-Rubio L., Oureta M., Sánchez-Arzalluz M., Vilas-Viela J. L., 2020: Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation. *Environmental Research and Public Health* Volume 17. P. 1-22.

- Gil-Díaz M., Alonso J., Rodríguez-Vasldés E., Gallego J. R., Lobo M. C., 2017: Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil. *Science of The Total Environment* Volumes 584-585. P. 1324-1332.
- Goldberg S., Lesch S. M., Suarez D. L., Basta N. T., 2005: Predicting Arsenate Adsorption by Soils using Soil Chemical Parameters in the Constant Capacitance Model. *soil chemistry* Volume 69. P. 1389-1398.
- Chen Y., Liang W., Li Y., Wu Y., Chen Y., Xiao W., Zhao W., Zhang J., Li H., 2019: Modification, application and reaction mechanisms of nano-sized iron sulfide particles for pollutant removal from soil and water: A review. *Chemical Engineering Journal* Volume 362. P. 144-159.
- Jing F., Chen X., Yang Z., Guo B., 2018: Heavy metals status, transport mechanisms, sources, and factors affecting their mobility in Chinese agricultural soils. *Environmental Earth Sciences* Volume 77. P. 1-9.
- Kaur H., Garg N., 2021: Zinc toxicity in plants: a review. *Springer Nature* Volume 253. P. 1-28.
- Khan I., Awan S., A., Rizwan M., Ali S., Zhang Y., Huang L., 2021: Arsenic behavior in soil-plant system and its detoxification mechanisms in plants: A review. *Environmental Pollution* Volume 286. P. 1-11.
- Kim R., Yoon J., Kim T., Yang J. E., Owens G., Kim K., 2015: Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environmental Geochemistry and Health* Volume 37. P. 1041–1061.
- Kumar A., Subrahmanyam G., Mondal R., Cabral-Pinto M. M. S., Shanbam A. A., Jigyasu D. K., Malyan S. K., Fagodiya R. K., Khan S. A., Yu Z., 2021: Bio-remediation approaches for alleviation of cadmium contamination in natural resources. *Chemosphere* Volume 268. P. 1-22.
- Li P., Yu J., Huangfu Z., Chang J., Zhong CH., Ding P., 2020: Applying modified biochar with nZVI/nFe₃O₄ to immobilize Pb in contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* Volume 27. P. 24495–24506.

- Li X., Elliot D. W., Zhang W., 2006: Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Solid State and Materials Sciences* Volume 31. P. 111-122.
- Li X., Lan W., Liu W., Cui X., Cui Z., 2020: Toxicity, migration and transformation characteristics of lead in soil-plant system: Effect of lead species. *Journal of Hazardous Materials* Volume 395. P. 1-10.
- Li Z., Liang Yi., Hu H., Shaheen S. M., Zhong H., Tack F. M. G., Wu M., Li Y., Gao Y., Rinklebe J., Zhao J., 2021: Speciation, transportation, and pathways of cadmium in soil-rice systems: A review on the environmental implications and remediation approaches for food safety. *Environment International* Volume 156. P. 1-13.
- Lyu H., Zhao H., Tang J., Gong Y., Huang Y., Wu Q., Gao B., 2018: Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chemosphere* Volume 194. P. 360-369.
- Mítzia A., Vítková M., Komárek M., 2020: Assessment of biochar and/or nano zero-valent iron for the stabilization of Zn, Pb and Cd: A temporal study of solid phase geochemistry under changing soil conditions. *Chemosphere* Volume 242. P. 1-11.
- Natasha N., Shaid M., Bibi I., Iqbal J., Khalid S., Murtaza B., Bakhat H. F., Farooq A. B. U, Amjad M., Hammad H. M., Niazi N. U., Arshad M., 2022: Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review. *Science of the Total Environment* Volume 808. P. 1-13.
- Nguyen K. T., Ahmed M. B., Mojiri A., Huang Y., Zhou J. L., Li D., 2021: Advances in As contamination and adsorption in soil for effective management. *Journal of Environmental Management* Volume 296. P. 1-12.
- Nováková T., Kotková K., Elznicová J., Strnad L., Engel Z., Grygar M., T., 2015: Pollutant dispersal and stability in a severely polluted floodplain: A case study in the Litavka River, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration* Volume 156. P. 131 – 144.
- Rajendran S., Priya T. A. K., Khoo K. S., Hoang T. K. A., Ng H., Munawaroh H. S. H., Karaman C., Orooji Y., Show P. L., 2022: A critical review on various

remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. *Chemosphere* Volume 287. P. 1-14.

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. *J. Environ. Monit* Volume 2. P. 228–233.

Shaheen S. M., Tsadilas Ch. D., Rinklebe J., 2013: A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science* Volume 201-202. P. 43-56.

Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y. S., 2016: Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* Volume 287. P. 618–632.

Vasarevičius S., Danila V., Januševičius T., 2020: Immobilisation of Cadmium, Copper, Lead, and Nickel in Soil Using Nano Zerovalent Iron Particles: Ageing Effect on Heavy Metal Retention. *Water, Air, & Soil Pollution* Volume 231. P. 1-12.

Vasarevičius S. Danila V., Paliulis D., 2019: Application of Stabilized Nano Zero Valent Iron Particles for Immobilization of Available Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ Ions in Soil. *International Journal of Environmental Research* Volume 13. P. 465-474.

Vítková M., Rákosová S., Michálková Z., Komárek M., 2017: Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *Journal of Environmental Management* Volume 186. P. 268-276.

Wang Y., Liu Y., Su G., Yang K., Lin D., 2021: Transformation and implication of nanoparticulate zero valent iron in soils. *Journal of Hazardous Materials* 421. P. 1-11

- 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. *Anal. Chim. Acta* Volume 436. P. 309–323.
- Xu C., Qi J., Yang W., Chen Y., Yang Ch., He Y., Wang J., Lin A., 2019: Immobilization of heavy metals in vegetable-growing soils using nano zero-valent iron modified attapulgite clay. *Science of The Total Environment* Volume 686: P. 476-483.
- Xu W., Yang T., Liu S., Du L., Chen Q., Li X., Dong J., Zhang Z., Lu S., Gong Y., Zhou L., Liu Y., Tan X., 2022: Insights into the Synthesis, types and application of iron Nanoparticles: The overlooked significance of environmental effects. *Environment International* Volume 158. P. 1-24.
- Xue W., Huang D., Zeng G., Wan J., Cheng M., Zhang Ch., Hu Ch., Li J., 2018: Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review. *Chemosphere* Volume 210. P. 1145-1156.
- Yan K., Dong Z., Wijayawardena M. A. A., Liu Y., Naidu R., 2017: Measurement of soil lead bioavailability and influence of soil types and properties: A review. *Chemosphere* Volume 184. P. 27-42.
- Yan W., Lien H., Koel B. E., Zhang W., 2013: Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science Processes & Impacts* Volume 15. P. 63-77.
- Yirsaw B. D., Megharaj M., Chen Z., Naidu R., 2016: Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron. *Journal of Environmental Sciences* Volume 44. P. 88-98.
- Zeng L., Wang Y., Jing L., Cheng Q., 2021: Quantitative determination of auxiliary information for mapping soil heavy metals and soil contamination risk assessment. *Applied Geochemistry* Volume 130. P. 1-7.
- Zhang N., Fang Z., Zhang R., 2017: Comparison of Several Amendments for In-Site Remediating Chromium-Contaminated Farmland Soil. *Water, Air, & Soil Pollution* Volume 228. P. 3-10.

Zhou G., Li W., He Ch., Liu Ch., Ding R., Wnag Yi., Mu Y., 2020: Enhanced hydrodeiodination of iodinated contrast medium by sulfide-modified nano-sized zero-valent iron: Kinetics, mechanisms and application prospects. *Chemical Engineering Journal* Volume 401. P. 1-9.

Zhou L., Dong F., Liu J., Hudson-Edwards K. A., 2017: Coupling effect of $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ and biological, nano-sized FeS-coated limestone on the removal of redox-sensitive contaminants (As, Sb and Cr): Implications for in situ passive treatment of acid mine drainage. *Applied Geochemistry* Volume 80. P. 102-111.

Odborné knihy:

Society T. R., 2004: *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, London. 111 p.

Wiel R. R., Brady N. C., 2017: *The Nature and Properties of Soils*. Pearson Education, Columbus. 1071 p.

Kapitoly v knize:

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

Legislativní materiály:

Vyhláška č. 437/2016 Sb., Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.

Technické normy:

BS EN ISO 12782-1:2012: *Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials*. The British Standards Institution, London, 2012. P. 22.

BS EN ISO 12782-2:2012: Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials. The British Standards Institution, London, 2012. P. 22.

BS ISO 10390:2005: Soil quality – Determination of pH. The British Standards Institution, London, 2005. P. 14.