

Česká zemědělská univerzita v Praze



Fakulta životního prostředí



**Adsorpce Cr(VI) na půdní komponenty -
využití povrchových komplexačních modelů**

Bakalářská práce

vedoucí práce: Mgr. Veronika Veselská, Ph.D.

bakalant: Filip Šmat

Praha 2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Filip Šmat

Krajinářství

Název práce

Adsorpce Cr(VI) na půdní komponenty – využití povrchových komplexačních modelů

Název anglicky

Adsorption of Cr(VI) onto soil components – surface complexa on modeling approach

Cíle práce

Představení problematiky adsorpčních procesů souvisejících s kontaminací Cr v půdách. Popis teoretického přístupu povrchových komplexačních modelů ke studované problematice.

Metodika

Laboratorní adsorpční experimenty na různých typech půdních komponentů.

Doporučený rozsah práce

30

Klíčová slova

chrom, půdní složky, adsorpce, povrchové komplexy

Doporučené zdroje informací

DZOMBAK D. A. et MOREL F. M. M., 1990: Surface complexa on modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons. Canada.

FENDORF S. E., 1995: Surface reactions of chromium in soils and waters.

Geoderma 67: 55-71. KORETSKY C., 2000: The significance of surface complexa on reactions in hydrologic systems:

a geochemist's perspective. J. Hydrol. 230: 127-171.

Veselská, Veronika, et al. "Chromate adsorption on selected soil minerals: Surface complexa on modeling coupled with spectroscopic investigation." Journal of Hazardous Materials 318 (2016): 433-442.

Předběžný termín obhajoby

2016/17 LS – FŽP

Vedoucí práce

Mgr. Veronika Veselská, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 6. 4. 2017

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 7. 4. 2017

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 24. 04. 2017

Prohlášení o autorství

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením Mgr. Veroniky Veselské, Ph.D., a že jsem uvedl veškeré literární zdroje, ze kterých jsem čerpal.

V Praze dne

.....

Filip Šmat

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí mé bakalářské práce Mgr. Veronice Veselské, Ph.D. za to, že mi byla po celou dobu tvorby bakalářské práce nápomocna a za její užitečné rady, které napomohly jejímu vzniku. Dále bych chtěl poděkovat svým nejbližším, jakožto rodině a přátelům, kteří mě po celou dobu bakalářského studia podporovali.

Abstrakt

Chrom (VI) je toxická látka široce zastoupená v materiálech užívaných v industriálních odvětvích lidské činnosti. Nejhorší vliv na životní prostředí, co se využívání Cr(VI) týče, má průmysl, který s Cr (VI) v podobě slitin pracuje a následně se ho zbavuje. Právě odpady a úniky Cr(VI) kontaminují půdy a odtud se následně dostává do podzemních vod. Procesy spojené s pronikáním Cr(VI) do půd a vod a jeho činnosti v půdě, jako jsou adsorpce a desorpce, jsou nezbytné pro pochopení dějů s ním spjatých a jeho následné snazší odstraňování z ekosystémů životního prostředí.

Právě mechanismy adsorpčních procesů Cr(VI) v půdách jsou předmětem zájmu této bakalářské práce. Hlavním cílem bylo zachycení podmínek umožňující vytvoření reprezentativního komplexního modelu pro vyjádření procesů adsorpce Cr(VI) v přirozených heterogenních systémech.

Adsorpce Cr(VI) (za koncentrací 10^{-4} , 10^{-5} a 10^{-6} M Cr(VI)) na syntetické směsi půdních složek byla sledovaná v laboratorních podmínkách pomocí nádobových experimentů v závislosti na pH hodnotách (od 3 do 10) a iontové síle elektrolytu v pozadí (od 0.001 do 0.1 M KNO_3). Směsi půdních složek skládajících se z křemene, živce, illitu, kaolinitu, ferrihydritu a maghemitu byly připravované v poměrech odrážející reálné složení antropozemě lokality Komárov. Získaná data sloužila jako vstupní údaje pro vytvoření povrchových komplexních modelů (DLM), přičemž byl aplikovaný přístup přidávání komponentů (component additivity approach).

Pro účely modelování byly použity programy Protokit, Fiteql a Visual Minteq. Výsledky modelování vzniku jednoduchých Cr(VI) komplexů vnitřní sféry poukazují na primární úlohu Fe oxidů v procesech adsorpce. Nevýhodou DLM je jeho neschopnost zohlednit úlohu jiných procesů, které probíhají současně s adsorpčními, jako například redukce Cr(VI) na Cr(III). Proto je nutné kombinovat teoretické modelování se spektroskopickými metodami, které simulovaný vznik Cr(VI) komplexů a případné formování Cr(III) komplexů potvrdí. Kombinovaný přístup k problematice adsorpce dokáže poskytnout informace, které mohou být důležité pro využití v případných remediačních aktivitách.

Abstract

Chromium (VI) is toxic substance widely used in many industries such as metal plating, leather tanning or textile dyeing. Due to human and industrial activity has Cr(VI) significant influence on environment, causing contamination soils through wastewater. It's very important to understand processes related with Cr(VI) in soils as adsorption and desorption, if we want achieve easier removal Cr(VI) from contaminated environment.

Adsorption mechanisms are subjects of studies in this bachelor work, which presents conditions to create representative complex models for expression of Cr(VI) processes in natural heterogeneous systems.

Adsorption of Cr(VI) (concentration 10^{-4} , 10^{-5} a 10^{-6} M Cr(VI)) was studied on synthetic mixture of soil components by adsorption edge experiments at different solution pH (3-10) and ionic strengths (using 0.001, 0.01, and 0.1 M KNO_3 as the background electrolyte). Mixtures of Quartz, Albite, Illite, Kaolinite, Ferrihydrite and Maghemite reflect natural composition soils of Komárov. Adsorption batch experiments data were used to calibrate DLM (the diffuse-layer model) by using component additivity approach.

Data were used to optimize values of adjustable model parameters using Protonfit, Fiteql and Visual Minteq. Results of modeling Cr(VI) complexes inner-sphere show that Fe oxides have the primary role in adsorption. Results confirmed, that adsorption behaviour of Cr(VI) complexes inner sphere is controlled by presence of Fe oxides. Disadvantage of DLM lies in inability to solve more processes which are in background of adsorption, as reduction of Cr(VI) to Cr(III). Therefore it's important to combine theoretical modeling with spectroscopic methods, which allow and confirm creation Cr(VI) and Cr(III) complexes. This combined procedure will give us information for prediction of processes in future.

Klíčová slova:

Chrom (VI), syntetické směsi půdních komponentů, adsorpce, povrchové komplexační modely

Keywords:

Chromium (VI), synthetic mixtures of soil components, adsorption, surface complexation models

Obsah

Úvod	10
Cíle práce.....	12
1 Geochemické vlastnosti Cr(VI) a Cr(III) a jeho chování v životním prostředí	13
1.1 Chrom v životním prostředí	13
1.1.1 Chrom ve vodním prostředí.....	15
1.1.2 Chrom v atmosféře	18
1.1.3 Chrom v půdách	18
1.2 Účinky Cr(VI) na živé organismy.....	20
1.3 Antropogenní zdroje chromu v životním prostředí	21
2 Metody odstraňování Cr z kontaminovaných složek životního prostředí.....	23
3 Adsorpční procesy	24
3.1 Povrchové komplexační modely- teoretické nástroje modelování adsorpčních procesů	24
3.2 Typy povrchových adsorpčních modelů.....	25
4 Metodika tvorby adsorpčních hran pro opis adsorpce Cr(VI) vybranými půdními komponenty	27
5 Zpracování dat z adsorpčních hran	28
Závěr.....	31
Citovaná literatura	32

Úvod

V současné době se klade stále větší důraz na životní prostředí, které během staletí industriální činnosti utrpělo značných škod. Neustále se navyšující antropogenní vliv přidává do přirozených ekosystémů stále více škodlivých látek a ničí tím nejenom vzhled krajiny, ale i půdy a zdroje podzemních vod. Právě na půdách se nejvíce projevuje vliv rostoucích koncentrací škodlivých látek v důsledku industrialismu. Jednou z takových škodlivých látek je i chrom (Cr), u něž je třeba nejen sledovat koncentrace, ve kterých se vyskytuje, nýbrž i formy, ve kterých je mobilní.

Chrom se v přírodě nejčastěji vyskytuje v minerální formě jako chromit (CrO_4^{2-}). Uvolňuje se při jeho zvětrávání nebo rozpouštění do vod, vodonosných horizontů půd anebo do ovzduší. Chrom se může v přirozeném prostředí nacházet v rozmanitých formách, ze kterých je většina nestabilní a vzácná, proto se nejčastěji vyskytuje jako trivalentní kation Cr(III) a hexavalentní anion Cr(VI).

Právě forma Cr(VI) je více mobilní, dostává se do půd a následně do podzemních vod, odkud se šíří do prostředí ovlivňující živé organismy. Cr(VI) se nejčastěji dostává do životního prostředí skrze odpady z industriální činnosti.

Za účelem odstraňování Cr z životního prostředí byla vyvinuta řada kvantitativních metod, mezi které patří vysrážení, reverzní osmóza nebo adsorpce. Mezi nejvýznamnější adsorbenty Cr patří Fe oxidy a Fe (oxy)hydroxidy. Pro komplexní zhodnocení chování Cr v půdách je však třeba zohlednit i vliv ostatních půdních minerálů a organické hmoty na adsorpci Cr.

K predikci adsorpce Cr na půdní minerály slouží řada adsorpčních modelů, jako například modely pro tvorbu povrchových komplexů (Surface complexation models = SCMs). Mezi ně se řadí DLM (the diffuse-layer model), CCM (the constant capacitance model) a TLM (the triple-layer model). Nejjednodušším typem povrchových komplexačních modelů sloužícím k simulaci adsorpčního chování je DLM, které má ovšem řadu nevýhod. Užití DLM je limitováno použitím pouze za podmínek nízké iontové síly a je schopno simulovat jen vznik komplexů vnitřní sféry. Pro adsorpci Cr(VI) je proto často nedostačující. CCM oproti DLM umožňuje zpracování dat na

koncentrační škále, protože má navíc parametr hodnoty kapacity vnitřní sféry. Jeho nevýhodou je omezení na děje při podmínkách konstantních iontových sil. Nejdokonalejším z modelů SCMs je TLM, který zahrnuje i předpoklad tvorby pevných látek ve formě komplexů vnějších sfér. Ovšem TLM se nejčastěji využívá na popis samostatných povrchových fází, jen málo kdy jsou využívány pro popis směsí půdních složek.

Z důvodů nedokonalostí modelů SCMs je nutné kombinovat teoretické modelování se spektroskopickými metodami za účelem stvrzení vzniku simulovaných komplexů Cr(VI). Kombinovaný přístup pomůže dodat informace k případným remediačním aktivitám.

Cíle práce

Hlavním cílem této práce bylo podat ucelený přehled informací o podmínkách adsorpce Cr(VI) na půdní složky a o teoretickém přístupu k zhodnocení adsorpce v přirozených heterogenních systémech pomocí povrchových komplexačních modelů. Částečným cílem práce bylo sledovat adsorpční chování Cr(VI) za přítomnosti směsí vybraných půdních složek, které bylo realizováno v laboratorních podmínkách metodou tvorby adsorpčních hran.

1 Geochemické vlastnosti Cr(VI) a Cr(III) a jeho chování v životním prostředí

1.1 Chrom v životním prostředí

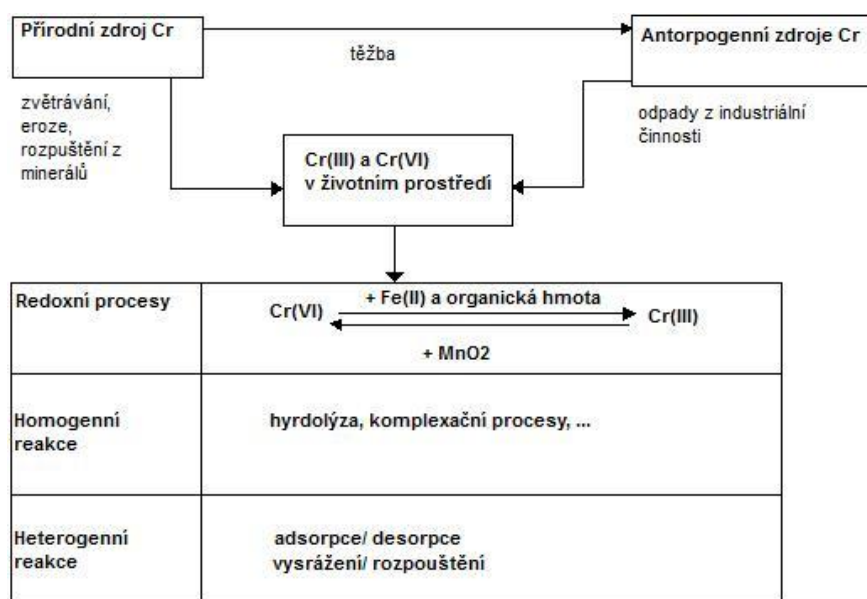
Chrom je chemická látka široce zastoupená v životním prostředí nejen v rámci jeho primárních zdrojů, ale zejména jako důsledek průmyslové činnosti, což může mít za následek mnoho negativních dopadů na jednotlivé sféry životního prostředí. Proto je nezbytné sledovat nejen celkové koncentrace Cr, ale především formy, ve kterých je mobilní.

Primárním zdrojem chromu v životním prostředí je minerál chromit (CrO_4^{2-}). Ten lze nalézt jak v ultrabazických horninách, tak v ophiolitových horninách v podobě serpentinitu. Chromit se vyznačuje nízkou rozpustností za většiny běžných geologických podmínek, jakými jsou například zvětrávání, metamorfové reakce nebo diagenese. To vše jej činí obtížně zpracovatelným při podmínkách průmyslové rafinace (Nriagu, et al., 1988).

Tabulka 1- Zastoupení Cr v konkrétních horninách, sedimentech a půdách ($\mu\text{mol/g}$)
(Richard, et al., 1991)

Koncentrace Cr ($\mu\text{g/mol}$)		
Typ povrchu	Průměrná koncentrace	Rozptyl koncentrace
Litosféra	2,4	1,5-3,8
Žula	0,4	0,02-0,5
Pískovec	0,7	0,2-1,9
Břidlice	1,7	1,7-7,7
Uhličitany	0,2	0,02-0,3
Mořské nerozpustné látky	-	0,01-0,21
Hlubokomořské jíly	1,8	1,1-2,1
Mořské sedimenty	-	0,2-0,7
Říční sedimenty	-	0-2
Říční nerozpustné látky	3,6	-
Písečné sedimenty	0,5	0,3-0,7
Jílové sedimenty	1,2	0,7-1,6
Jíly	2,3	0,6-11,3
Soli	1,9	0,02-58

Příklady zastoupení Cr v litosféře, ve vybraných typech hornin, sedimentů a v půdách jsou uvedené v Tabulce 1. Přirozeně se Cr v životním prostředí vyskytuje v několika formách. Jako elementární Cr až po Cr v oxidačních stavech do VI. Většina z těchto forem je v přírodě nestabilní a vzácná. Stabilně se Cr vyskytuje pouze jako trojmocný a šestimocný. Cr se přirozeně uvolňuje do životního prostředí erozí, zvětráváním nebo rozpouštěním z minerálů (viz obrázek 1).



Obrázek 1 - Zásady chování Cr v životním prostředí vzhledem k jejich uvolňování z přírodních zdrojů či antropogenních zdrojů v důsledku redoxních procesů, homogenních a heterogenních reakcí. (Weckhuysen, et al., 1996)

Trojmocný Cr(III) se vyznačuje větší stabilitou oproti Cr(VI). Vyskytuje se převážně v biologických materiálech jako esenciální látka v tělech savců, kde podporuje účinnost glukózy, lipidů a metabolismu proteinů. Cr(III) nejčastěji tíhne k formě stabilních komplexů s organickými a anorganickými anionty. Tento fakt poukazuje na skutečnost, že pokud jsou přítomny aniontové či částicové roztoky (například kalové či jílové částice), je velice nepravděpodobné jeho nalezení ve vodných roztocích v nekomplexové formě (Kotás, et al., 2000). Cr(III) se nejčastěji vyskytuje rozpuštěný ve vodě za nízkých hodnot pH (Nriagu, et al., 1988). Cr(III) snadno oxiduje při změně redoxních podmínek na Cr(VI), v závislosti na hodnotách pH a aktivitě přítomných ligandů. Mobilními formami Cr(VI) jsou HCrO_4^- a CrO_4^{2-} . Tyto formy

mohou být redukovány organickými reduktanty či Fe(II) nebo S₂. Takový proces se nazývá dechromifikace (Kotás, et al., 2000).

Šestimocný Cr(VI) se vyznačuje vysokým redoxním potenciálem v kyselých sloučeninách, což zapříčiňuje jeho silné oxidační vlastnosti a nestabilitu za přítomnosti elektronových donorů. Je toxický vůči rostlinám, zvířatům a člověku (Vodyanitskij, 2007).

Vystavení lidského organismu Cr(VI) do maximálního množství 0,1 mg/m³ inhalačními cestami za dobu kratší než jeden rok není v rozporu se životem. Způsobilo by to ovšem problémy spojené s poškozením sliznice nosu a dýchacího ústrojí. Pokud by byl lidský organismus vystaven příjmu Cr(VI) v podobě inhalací po dobu delší jak jeden rok, tak už množství 0,1 mg/m³ by mělo za následek karcinogenní onemocnění.

Při vystavení lidského organismu Cr(VI) po dobu kratší 14 dnů orálním příjmem je smrtelné množství již při 5 mg/kg/den (Wilbur, et al., 2012).

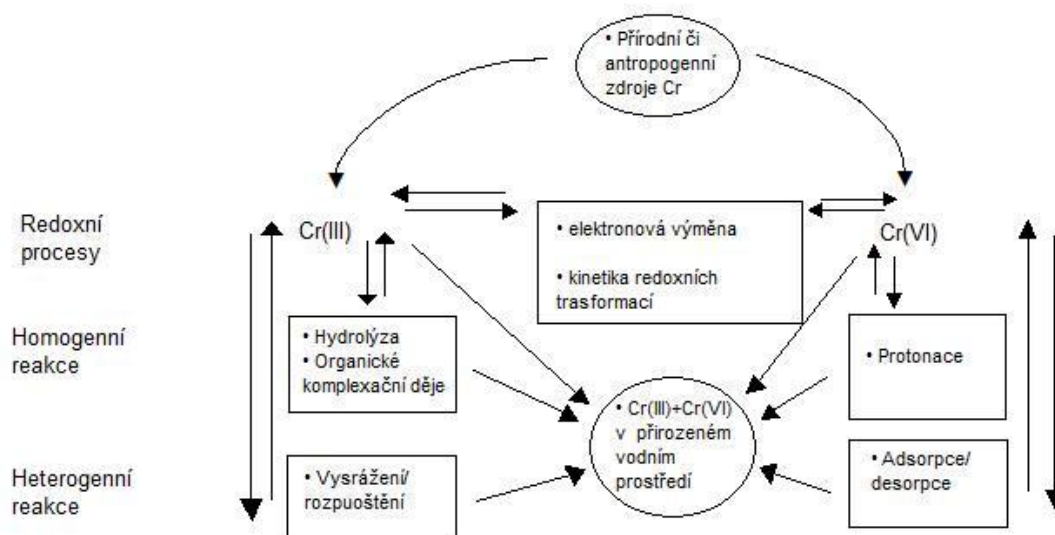
Maximální doporučený příjem Cr(III) pro dospělé lidský organismus se pohybuje v intervale 25-35 µg/den (v závislosti na pohlaví) (Nutrient Reference Values for Australia and New Zealand Including Recommended Dietary Intakes, 2006). Nicméně existují studie, na základě kterých nebyly prokázány žádné nežádoucí účinky Cr(III) na testovaných organismech fyziologie lidského organismu při několika měsíčním příjmu Cr(III) pikolinátu v množství 1 mg/den (Flodin, 1990).

1.1.1 Chrom ve vodním prostředí

Cr se do vodního prostředí dostává přirozenou cestou skrze rozpouštění z hornin. Primárně se Cr(VI) objevuje ve formě chromanu (CrO₄²⁻), dichromanu (Cr₂O₇²⁻), a jako kyselina chromová a její soli (HCrO₄⁻) a (H₂CrO₄). Dále se vyskytuje ve formě (HCr₂O₇²⁻), (Cr₃O₁₀²⁻) a (Cr₄O₁₃²⁻), přičemž tyto tři formy se vyskytují pouze při hodnotách pH nižších 0, tedy v superkyselých roztocích (Weckhuysen, et al., 1996). Cr(III) vyskytuje pouze v rozpuštěné formě, a to za nízkých pH hodnot a často tvoří komplexy s organickými materiály, jako jsou fulvokyseliny, aminy, humidy (SO₄²⁻, NH₄⁺,

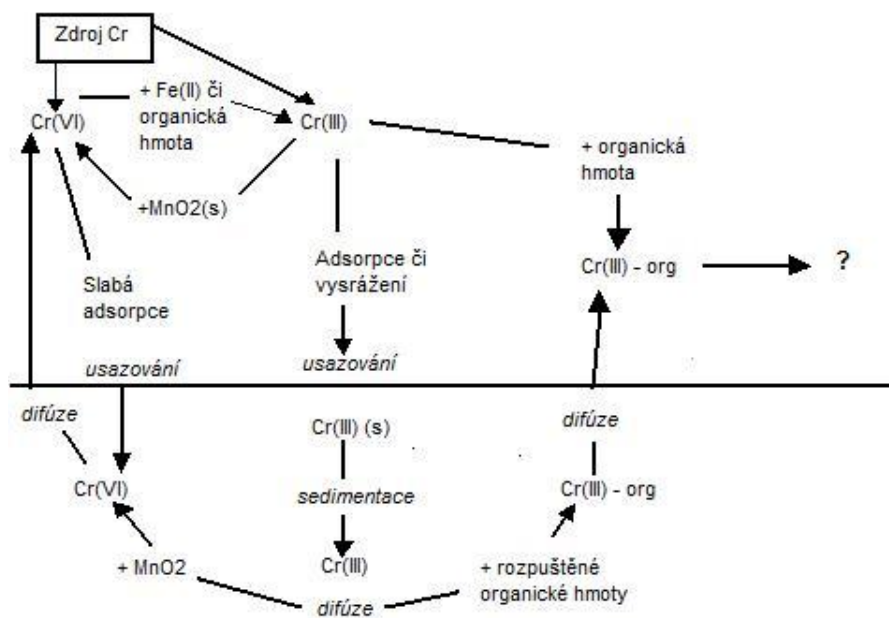
CN⁻) nebo jiné anorganické ligandy (Nriagu, et al., 1988). Za anoxických podmínek se vyskytuje pouze Cr(III), za přítomnosti kyslíku se vyskytují obě formy.

Z povrchových vod se Cr dostává prostřednictvím pramenů, vysrážením či přes atmosférické srážky až do systému užitkových vod. Procesy (homogenní reakce, heterogenní reakce) vedoucí k transportu Cr(III) a Cr(VI) z přírodních a antropogenních zdrojů do přirozeného vodního prostředí jsou prezentovány na obrázku 2. Na obrázku 2 lze vidět, že homogenní a heterogenní reakce se u Cr(III) a Cr(VI) liší. Zatímco Cr(III) se do přirozených vod dostává hydrolýzou, organickými komplexačními ději, vysrážením či rozpouštěním, Cr(VI) se do nich dostává protonací, adsorpcí či desorpcí. Redoxní procesy pouze ovlivňují formu Cr. Do systému užitkových vod se Cr dostává také z průmyslové výroby systémem odpadních vod. Při odstraňování chromu z odpadních vod se využívá souborů procesů, jakými jsou vysrážení nebo adsorpce. Právě adsorpce je efektivní a univerzální metodou, která se za správně kombinace kroků jeví ekonomicky realizovatelnou.



Obrázek 2 - Procesy vedoucí k přetváření Cr z přírodních zdrojů či zdrojů antropogenních na Cr obsažený ve vodním systému (Richard, et al., 1991).

Mobilita Cr ve vodních systémech (řeky, jezera a oceány) je ovlivněna teplotou, hloubkou, stupněm promíchání s okolím, oxidačními podmínkami či zastoupení organické hmoty. Na obrázku 2 lze vidět zákonitosti chování Cr(III) a Cr(VI) ve vodním prostředí. To v jaké formě se vyskytuje Cr, ovlivňují redoxní děje. Zde záleží na chemické látce, která na Cr působí. Oxidy Fe(II) či organické látky redukují Cr(VI) na Cr(III). MnO₂ naopak oxiduje Cr(III) na Cr(VI). Další přeměny Cr z kapalných forem na formy pevných usazenin vysvětluje obrázek 3. Do moří a oceánů se Cr dostává dvěma cestami: řekami a atmosférickým spádem. Běžná koncentrace Cr v řekách a jezerech se pohybuje od 0,5 do 100 nM a v mořích od 0,1 do 16 nM (Kotás, et al., 2000). Nejběžnější zdroje kontaminace, jakými jsou například závody s těžkými kovy, pokovování, barvírny, koželužnictví a další chemické odvětví užívající chrom (Nriagu, et al., 1988). Starší údaje z let 1983 uvádí, že roční celosvětová těžba Cr dosahovala zhruba $11,3 \cdot 10^{11}$ kg/rok. Koncentrace Cr ve vodách celosvětově v závislosti na těžbu a průmysl poté dosahovala až 3 ng/l (Nriagu, et al., 1988).



Obrázek 3- Koloběh Cr ve vodním prostředí a vliv jednotlivých procesů na transformace Cr(III) a Cr(VI) (Richard, et al., 1991).

Běžná koncentrace Cr ve vodách moří se pohybuje mezi 0,04-0,5 µg/l. Tento stav je překročen v Severním moři, kde je koncentrován v množství 0,7 µg/l. Přirozený vodní systém obsahuje od 0,5 do 2 µg/l Cr. Přesto u většiny vodních toků se koncentrace pohybuje v rozmezí 1-10 µg/l. V USA je to potom až 84 µg/l, v Kanadě až 44 µg/l.

Podzemní zdroje vod mívají nízkou koncentraci Cr (<1 µg/l). Přesto byla v Holandsku naměřena průměrná koncentrace 0,7 µg/l. V Indii je více než 50% zdrojů na hodnotě 2 µg/l. V USA dosahuje koncentrace až 50 µg/l.

Přibližně 18% pitných vod v USA dosahuje 60 µg/l a 0,1% až 120 µg/l. V Holandsku se 98% pitných vod blíží 2 µg/l a v Kanadě místy dosahuje hodnot 14 µg/l (WHO, 1996).

1.1.2 Chrom v atmosféře

V atmosférickém prostředí dochází k šíření Cr bez ohledu na jeho oxidační formu. Cr částice jsou prostřednictvím větru přenášeny na dlouhé vzdálenosti, na jejichž konci se Cr dostává do půd nebo vodních systému. To je závislé na srážkách, chemických a fotochemických redoxních přeměnách, rozpustnosti prostředí či adsorpčních a desorpčních reakcích. Rozptyl Cr atmosférickými podmínkami je oproti šíření Cr vodním prostředím více homogenní. To vše v závislosti na počasí, topografii území a druhu a stavu vegetace. Nízká rozpustnost Cr(VI) znemožňuje transportní procesy na větší vzdálenosti (Kotás, et al., 2000).

1.1.3 Chrom v půdách

Cr(VI) se vyskytuje v půdách jako vysoce mobilní aniont, a to v chromové (CrO_4^{2-}) a bichromové (HCrO_4^-) formě, v mělkých kontaminovaných vodonosných horizontech za oxidačních podmínek (MacLeod, 2013).

Při změně podmínek na anoxické se Cr(VI) pomocí redoxních reakcí s organickou hmotou či železo-sulfidovými materiály redukuje na Cr(III).

Mobilita Cr(VI) v půdách může být do velké míry ovlivněna procesy adsorpce z vodných roztoků na půdní komponenty. Adsorpce Cr na půdní komponenty je závislá na hodnotách pH prostředí a koncentraci Cr.

Weckhuysen et al (1996) potvrdili, že křemičitany a oxidy hliníku mají sice nízkou afinitu k oběma formám Cr, nicméně dominující je iontová výměna s Cr(III).

Fe oxidy jsou nejvýznamnějšími sorbenty pro Cr(VI) v přirozených půdách (Rai, et al., 1989). Mohou se vyskytovat jak v hydratované, tak dehydratované formě (FAO JECFA Monographs 1, 2005). Oxidy Fe(II) a minerály obohacené o Fe(II) patří mezi časté reduktanty Cr(VI), obzvláště za pH nižších jako 5,5. To z nich dělá se sulfidy nejvýznamnější reduktanty v anaerobních půdních horizontech. Fe(0) a Fe(II) jsou rovněž často užívány v minerální formě k redukci Cr(VI) na kontaminovaných územích. Rozpustnost Cr hydroxidů je úměrná poměru Cr(III)/Fe(III), kdy stabilita sloučeniny klesá s nárůstem Cr(III), i když Cr(OH)₃ je velice špatně rozpustný (Vodyanitskij, 2007). Cr(III) snadno tvoří sloučeniny s oxidy Fe, jako například Fe(OH)₃. Tento hydroxid se vyznačuje amfoterní rozpustností, může tvořit jak kyselinu, tak zásadu, a s hydroxidy tvoří nejčastější roztok Cr(III) (Rai, et al., 1989).

Ferrihydrit se nejčastěji vyskytuje jako sekundární (oxy)hydroxid vznikající oxidací z Fe²⁺ v podzemních vodách, jezerních sedimentech nebo půdních horizontech (Waychunas, et al., 1992). Zhu et al. (2010) potvrdili, že není ideálním sorbentem pro Cr(III), který byl adsorbován jen z méně než 50% oproti kationtům kovů (např. Pb(II)). Bailey et al. (1992) dokázali, že Cr(VI) v množství 20 mg/L byl adsorbován z více než 99%, ferrihydrit tedy prokázal skvělé adsorpční vlastnosti na Cr(VI).

Mesuere et Fish (1992) potvrdili vysokou afinitu Cr (III) na povrch goethitu. Abdel-Samad and Watson (1997) došli k závěru, že adsorpce Cr(VI) na goethit se zvyšuje se snižující hodnotou pH, kdy maximální adsorpce bylo dosaženo při hodnotě pH 6,5. S využitím metody XPS autoři potvrdili, že většina adsorbovaného Cr představuje Cr(VI), redoxní procesy tedy mají při adsorpci na goethit zanedbatelný vliv. Ajouyed et al. (2009) také prokázali, že adsorpce Cr(VI) je vysoce závislá na pH ale zároveň nezávislá na iontové síle použitého elektrolytu. Cr(VI) dosahuje vysoké afinity k povrchu goethitu v kyselém prostředí, kdy se zvyšujícím se pH afinita klesá (Ajouyed, et al., 2009).

Studie (Chowdhury and Yanful, 2009) směsi maghemitu a magnetitu zaznamenala koncentraci sorbovaného Cr(VI) o hodnotách 2,4 mg/g, při pH 2, kdy se vycházelo z počátečního pH Cr(VI) 1 mg/L (Chowdhury, et al., 2009).

Jílové minerály jsou široce se vyskytující skupinou hlinito-křemičitanů. Krystalická struktura většiny jílových minerálů je tvořena oktaedry a tetraedry, běžně klasifikovanými do dvou skupin hydratovaných fylosilikátů (Fonseca, et al., 2006).

Dle studie (Ajouyed et al, 2011) se ideální pH pro maximální adsorpci Cr(VI) kaolinitem a illitem pohybuje v rozmezí od 2-4 a od 2-2,6. Ukázalo se, že adsorpce byla, stejně jako v případě Fe oxidů, ovlivněna pH, iontovými silami a koncentrací kovu (Ajouyed, et al., 2011).

Griffin et al. (1977) také došli k závěru, že adsorpce Cr(VI) a Cr(III) je vysoce závislá jak na pH, tak na fyzikálně-chemických vlastnostech kaolinitu a montmorilonitu. Zatím co adsorpce Cr(VI) klesá se zvyšujícím se pH, adsorpce Cr(III) se zvyšujícím se pH stoupá. Bylo zjištěno, že Cr(III) je adsorbován zhruba 30 až 300 krát více než Cr(VI) (Griffin, et al., 1977). Souvisí to s tím, že se zvyšující se adsorpcí Cr(III) stoupá pH roztoku, přičemž adsorbované množství Cr(III) souviselo s kationtovou výměnou hydrolizovaného Cr(III).

Adsorpce chromu na organickou hmotu závisí na pórovitosti sorbentu a na chemicko-fyzikálních vlastnostech (molekulární hmotnost, elektronegativita) materiálu. Stejně jako u oxidů a jílových minerálů zde hraje velkou roli závislost na pH (Faur-Brasquet, et al., 2002). Cr(III) tvoří silnou vazbu k nerozpustným organickým komplexům, které jsou málo mobilní a tudíž desorpce Cr(III) z takovýchto komplexů je velmi nízká. Alifatické kyseliny netvoří vazby s Cr(III) (Kyzioł, et al., 2005).

Studie (Li et al, 2008) ukázala, že se zvyšující se počáteční koncentrací Cr(VI) klesá rychlostní konstanta adsorpce na huminové kyseliny a zároveň vzrůstá maximální adsorpční kapacita (Li, et al., 2008).

1.2 Účinky Cr(VI) na živé organismy

Hexavalentní forma chromu je díky vysokému oxidačnímu potenciálu přibližně 10 krát až 100 krát více toxická, než forma trivalentní. V USA se

chrom umístil jako třetí nejhorší látka znečišťující životní prostředí v oblasti nakládání s odpady a na druhém místě mezi anorganickými kontaminanty (Vodyanitskij, 2007).

Chrom (VI) snadno narušuje biologické membrány, což může vést k poškození jater, plicní kongesci (překrvení plic) či k tvorbě vředů na pokožce. Pokud je biologický systém vystaven velké dávce chromu (VI), dochází u něj ke zvýšené aktivitě enzymů. To mění krevní chemii, snižuje odolnost vůči patogenickým organismům, může docházet k poruchám chování, jako například k poruchám příjmu potravy. V neposlední řadě byl chrom (VI) shledán jako karcinogenní látka (dle klasifikace ETA- Environmental Protection Agency) a prvkem ovlivňujícím hormonálně regulační činnost.

Ke kontaminaci těla savce dochází vdechováním dýchacími cestami, orálním příjmem skrze potravu a tekutiny, či kontaktem s pokožkou, kdy Cr proniká stěvem nebo jiným tělním obalem.

Cr(III) je méně škodlivou formou, ve většině případů je esenciální živinou pro savčí organismus. Přesto nesmíme zapomínat, že i u něj může nadměrné množství obsažené v potravě, vdechnutím, nebo kontaktu s pokožkou vést k problémům se zdravím (Salden, 2011).

Nižší škodlivost chromu (III) je způsobena slabší membránovou propustností. Forma Cr (III) není klasifikována jako karcinogenní (Nriagu, et al., 1988).

1.3 Antropogenní zdroje chromu v životním prostředí

Lidská činnost, jakou je industrializace, pokovování, slévárenský průmysl, chemická výroba či výroba spjatá s ochrannými prvky proti korozi, má negativní vliv na životní prostředí. Všechna zmíněná odvětví výroby pracují s látkami obsahujícími Cr. Jeho nevyužitá zbytky se shromažďují jako odpady a zvyšují koncentraci chromu v životním prostředí. Jak je vidět na obrázku 3, odpady z industriální činnosti jsou nejvýznamnějším faktorem uvolňování Cr do životního prostředí v rámci antropogenní činnosti. V zemědělské výrobě je Cr přítomný ve fosfátech, které jsou součástí hnojiv. Některá hnojiva mohou posléze kontaminovat půdy, vodní systémy a tím pádem i potraviny.

V průmyslu se Cr vyskytuje v nátěrových hmotách, v činění kůže, úpravě dřeva, v menším množství také ve vrtných kalech, při úpravě vody, v automobilovém odvětví (katalyzátory), nebo v zápalkách (Salden, 2011).

Antropogenním zdrojem kontaminace vod Cr jsou odpadní vody z průmyslové výroby, kterými jsou zdroje galvanických a povrchových úprav, textilní průmysl, koželužny, železárny, ocelárny a jiné chemické provozovny, které pracují s anorganikou. V neposlední řadě také kanalizační odtoky z městských a příměstských oblastí. Podle zprávy Světové zdravotní organizace (WHO) je například v USA koncentrace Cr(VI) 60 µg/l, čímž je překročen povolený limit 50 µg/l Cr(VI) na litr pitné vody. Dále bylo dle WHO překročena běžná (pro mořskou vodu- 0,04–0,5 µg/l) koncentrace Cr v Severním moři, a to hodnotou 0,7 µg/l. V ČR Vyhláška č.252/2004 Sb. stanovuje, že koncentrace Cr v pitných vodách nesmí překročit 50 µg/l (Zákon č.252/2004 Sb., 22.4.2004).

2 Metody odstraňování Cr z kontaminovaných složek životního prostředí

Problém kontaminace životního prostředí Cr ústí ke vzniku mnoha kvantitativních metod, které mají za úkol jej eliminovat. Z tradičních metod je vysrážení běžně používanou metodou sloužící k odstraňování nechtěných látek z půd, kterými jsou kovy (Cr), tuky, oleje či jiné anorganické i organické materiály. Funguje na principu přidání chemických látek do vodonosných horizontů, jejichž částice posléze vysráží a pomohou přemístit zdroj kontaminace. Chemickými látkami jsou hydroxid sodný, chlorid železitý, síran železnatý a hydrogensířičitan sodný.

Vysrážení Cr(III) se řídí pravidlem, že pokud roste hodnota pH, zvyšuje se i koncentrace OH^- aniontu a celkové množství vysráženého Cr(III) rovněž roste. Celý proces tedy závisí na pH, které nejvíce přispívá k efektivitě vysrážení při hodnotách mezi 8,5 až 9,5. Tomu je v důsledku nízké rozpustnosti $\text{Cr}(\text{OH})_3$, což je také jediná forma, ve které může být Cr(III) odstraněno z půdy jako pevná fáze. Cr(VI) nelze z půdy vysrážet, proto musí být nejprve redukován na formu Cr(III). Vysrážení Cr(VI) probíhá nejlépe za podmínek kyselých pH, proto se za tímto účelem volí nejlépe kyseliny, jako například síran železnatý, meta-hydrogensířičitan sodný nebo oxid siřičitý (Salden, 2011).

Reverzní osmóza je další metodou využívanou především pro odstraňování nežádoucích komponentů z vodního prostředí. Do koncentrovaného roztoku je aplikován hydraulický tlak za účelem překročení osmotického tlaku. Tento vodný roztok je hnán přes polopropustnou membránu, která zabrání průchodu 99% minerálů a 97% organické hmoty.

Tato metoda se nejčastěji v konfrontaci s Cr využívá při industriálním pochromování, kdy se pomocí ní odstraňuje přebytečný Cr. Meze této metody tvoří extrémní pH, kdy už membrána není schopna odolat poškození (Salden, 2011).

3 Adsorpční procesy

Kromě běžně používaných metod na odstraňování Cr z kontaminovaných půd se již řadu desetiletí využívají metody komplexačních modelů za účelem předvídání adsorpce prvků v homogenních vodných roztocích a jejich afinity k minerálním povrchům (Luetzenkirchen, 1999).

Adsorpce je děj, při němž dochází k vázání molekul kapalné či plynné látky, na povrch látky tuhé, přičemž dochází ke zvyšování koncentrace látky se vázající. Ve vodním prostředí k adsorpci dochází, pokud dojde k akumulaci částic z vodního roztoku na rozhraní styku vodní kapaliny s pevným povrchem. Adsorbent je pevná fáze, na které dochází k akumulaci částic z vodního roztoku. Adsorbát jsou částice látky, které jsou procesem adsorpce přemísťovány z vodního roztoku na pevnou fázi. To, že jsou částice z vodního roztoku přemísťovány na povrch pevných látek, závisí na silách, které přesněji popisuje fyzická a chemická adsorpce (Salden, 2011).

Fyzická adsorpce se řídí zákony Van der Waalsových sil, které vznikají na základě vzájemného působení molekulových dipólů, ovšem v tomto případě jsou interakce oboustranné a umožňují desorpci v závislosti na stejné teplotě. Adsorpce neprobíhá na jednom konkrétním místě, nýbrž pokrývá celý povrch adsorbentu. Teplota reakce se pohybuje od 10 do 40 kJmol⁻¹.

Chemická adsorpce popisuje procesy, kdy jsou mezi pevnou fází a adsorbátem vytvářeny silné chemické vazby. Mezi ně patří výměna elektronů mezi molekulami adsorbátu a povrchem pevného povrchu. Tyto vazby jsou nezvratitelné. Teplota reakcí se pohybuje v rozmezí od 40 do 1000 kJmol⁻¹ (Salden, 2011).

3.1 Povrchové komplexační modely- teoretické nástroje modelování adsorpčních procesů

SCMs (Surface complexation models) jsou adsorpční modely založeny na základních předpokladech termodynamiky a jsou analogické speciálním modelům, tzv. "aqueous speciation models". Podstata SCMs

vychází z několika předpokladů. Prvním je předpoklad, že povrchy adsorbentu lze popsat jako rovinou plochu. Druhým předpokladem je, že se veškeré reakce na povrchu minerálních látek řídí zákonem působení hmoty ("law of mass action"), který předpokládá, že jsou všechny reakce ve stavu dynamické rovnováhy. Také předpokládá, že variabilní náboj minerálních povrchů je přímým výsledkem chemických reakcí, které na povrchu probíhají (Koretsky, 2000).

Nejčastěji jsou SCMs využívány k experimentální simulaci chování oxidů kovů při acidobazické titraci (Hayes, et al., 1990). Rovněž jsou schopny simulovat adsorpci prvků z vodných roztoků, jako funkce pH a iontové síly.

U SCM modelů se užívá rovnovážné konstanty K^{int} , díky které jsou tyto modely, na rozdíl od empirických modelů, méně závislé na zkoumaném systému. Hodnota K^{int} je závislá pouze na původu látky a na adsorpční rozpustnosti, tudíž nezáleží na pH či koncentraci. Výhodou rovněž je, že SCM modely vnímají chemické reakce společně se sadou kvazi termodynamických konstant, které jsou nezávislé na změně podmínek roztoku (Koretsky, 2000).

Mezi tři nejpoužívanější modely SCM patří: TLM (the triple-layer model), CCM (the constant capacitance model) a DLM (the diffuse-layer model) (Hayes, et al., 1990).

3.2 Typy povrchových adsorpčních modelů

DLM (the diffuse-layer model) je nejjednodušší typ povrchových komplexačních modelů. Simuluje adsorpční chování pomocí tří parametrů: dvě konstanty povrchové protolýzy, K^+ , K^- a parametr opisující povrchovou hustotu adsorpčních míst N_t . Nevýhodou DLM je nadhodnocování adsorpčního potenciálu při vyšších iontových silách a jeho užití se tudíž limituje na modelování za podmínek nízké iontové síly (Hayes, et al., 1990). Největší nevýhodou DLM je jeho limitující schopnost simulovat jen vznik komplexů vnitřní sféry. Právě v případě Cr(VI) sehrávají komplexy vnější sféry důležitou úlohu, proto je častokrát jeho využití nedostačující (Veselská, et al., 2016), (Komárek, a další, 2015).

Adsorpcce Cr(VI) na ferrihydrit, birnessite a jílové minerály bylo sledováno ve studii Veselská et al. (2016). Pomocí DLM bylo možno

spolehlivě předvídat adsorpci Cr(VI) na ferrihydrit pomocí jednoduchých monodentátních komplexů vnitřní sféry jen při pH hodnotách nižších 7. V případě Mn oxidů byl DLM fit vylepšený kombinací mono a bidentátních komplexů, ale ani to nenapomohlo DLM zachytit příspěvek komplexů vnější sféry k adsorpci za alkalických podmínek.

CCM (the constant capacitance model) je založen na předpokladech, že všechny povrchové komplexy jsou komplexy vnitřní sféry, kde adsorpce aniontů závisí na mechanismech výměny ligandů. Konstantní iontová síla zapříčiňuje, že jsou koeficienty aktivity vodného prostředí v rovnováze a proto nevznikají v elektrolytu v pozadí žádné komplexy s ionty.

Posledním předpokladem je, že mezi povrchovým potenciálem a nábojem existuje lineární vztah (Goldberg, 1992). Na rozdíl od DLM má CCM o jeden parametr více, je jím hodnota kapacity vnitřní vrstvy, C_1 . Toto vše umožňuje zpracování dat na koncentrační škále a rovněž to z něj dělá model striktně dodržující požadované parametry (Luetzenkirchen, 1999). Nevýhodou CCM je jeho omezení na děje při podmínkách konstantní iontových sil (Hayes, et al., 1990).

TLM (the triple-layer model) je založený na předpokladu, že všechny kovy a ligandy se na povrchu pevných látek vytváří ve formě komplexů vnější sféry, vyjímaje protonů a hydroxylových iontů, které se vytvářejí ve vnitřní sféře. Děje se tomu v důsledku toho, že všechny ostatní obsahují minimálně jednu molekulu vody mezi iontem a funkční skupinou. TLM se nejčastěji využívá na popis samostatných povrchových fází, jen málo kdy jsou využívány pro popis směsí půdních složek (Goldberg, 1992). TLM má 7 parametrů. Krom čtyř stejných, jako je tomu u CCM, má navíc druhou hodnotu kapacity vnitřní vrstvy C_2 a dvě konstanty povrchového vázání elektrolytu K_{An} a K_{Cat} (Hayes, et al., 1990).

4 Metodika tvorby adsorpčních hran pro opis adsorpce Cr(VI) vybranými půdními komponenty

Adsorpční hrany pro Cr(VI) byly měřeny na systémech obsahujících půdní složky v různých poměrech (viz tabulka č. 2). U metody adsorpčních hran je sledována závislost nasorbovaného Cr(VI) od pH hodnot a to při různých koncentracích elektrolytu v pozadí 0,1; 0,01; 0,001 M. Koncentrace sorbentů byla zvolena 10^{-4} a 10^{-6} M Cr(VI). Použitým elektrolytem byl KNO_3 .

Pro každou adsorpční hranu byl vytvořen roztok elektrolytu a Cr(VI) o objemu 500 ml. Z roztoku bylo odebráno dvakrát 10 ml kontrolního vzorku pro stanovení iniciativní, tj. počáteční, koncentrace Cr(VI). Následně se do zvýšeného objemu roztoku přidal pevný adsorbent, tj. směs půdních minerálů pevná fáze ku kapalně fázi poměru 1:50. Ve víčkem uzavřených nádobách se směs smíchala na horizontálním třepadle při otáčkách 200 rpm po dobu 24 hodin za teploty 25°C za účelem dosažení rovnováhy.

Po 24 hodinách bylo změřeno pH pomocí laboratorního pH metru značky WTW, a to za účelem zjištění počátečního pH roztoku, které se pro každou směs pohybovalo v jiných hodnotách, nejčastěji však od 5 do 6 pH. 10 ml suspenze s počáteční pH bylo odebráno pomocí pipety do zkumavky a umístěno do multirotátoru (Multi RS 60). Následně bylo pomocí kyseliny HNO_3 o koncentracích 0,1; 0,01 a 0,001 a zásady NaOH o koncentracích 0,1; 0,01 a 0,001, upravováno pH suspenze od hodnoty 3 po 10, vždy v kroku 0,5 pH hodnoty. Po každém kroku úpravy bylo odebráno 10 ml vzorku. Vzorky byly následně promáčkány po dobu dalších 24 hodin.

Dále byla změřena pH hodnota v každém kroku úpravy. Zkumavky byly umístěny do centrifugy (UNIVERSAL 320 centrifuge), kde byly po dobu 10 minut při otáčkách 3000 rpm odstředěny.

Kapalná fáze byla oddělena od tuhého zbytku pomocí filtrace s použitím filtrů o filtrační propustnosti $0,45\ \mu\text{m}$. Následně byly kapalně vzorky uskladněny v chladícím zařízení a celková koncentrace Cr byla stanovena pomocí ICP-OES (Veselská, et al., 2016).

5 Zpracování dat z adsorpčních hran

Data z adsorpčních hran poskytují informace o adsorpčním chování Cr(VI) na směsi půdních složek. Tyto data slouží jako vstupní údaje pro programy FITEQL a Visual MINTEQ, které jsou používány na modelování adsorpcí s využitím SCMs. V tabulce č. 2 jsou uvedeny procentuální zastoupení pevných půdních složek ve směsích, které simulují reálné složení půd.

Tabulka 2- Procentuelní zastoupení jednotlivých složek ve zvolených směsích půd.

půdní komponenty	Minerální fáze (wt%)			
	MIX A	MIX B	MIX C	MIX D
Křemen	88.6	86.4	78.8	76.6
Živec	5.40	5.30	4.80	4.70
Illit	3.00	2.90	2.70	2.60
Maghemit	1.60	1.60	1.40	1.40
Kaolinit	1.40	1.40	1.20	1.20
Organická hmota	-	-	11.1	11.1
Amorfní Fe (oxyhydroxidy)	-	2.40	-	2.40

Pro směs MIX A byly použity pouze základní minerální složky, typické pro většinu půd: křemen, živec, illit, kaolinit a maghemit. Při iniciální koncentraci 10^{-4} M Cr(VI) nebylo množství adsorbovaného Cr(VI) příliš závislé na hodnotách pH (obrázek č. 4). Již při pH 3 bylo sorbováno pouze 20% Cr(VI) a se zvyšujícím se pH sorbované množství nepatrně klesalo. Oproti tomu při nižší iniciální koncentraci 10^{-6} M Cr(VI) bylo hned za počátečního pH 3 sorbováno přes 80% Cr(VI). Při zvyšujícím se pH se procentuelní hodnota adsorbovaného Cr(VI) držela více méně konstantní až do hodnoty pH 6, kdy začala prudce klesat. Pro základní směsi minerálních složek byl tedy prokázán markantní rozdíl pro sorpci Cr(VI) vzhledem k iniciální koncentraci Cr(VI), kdy sorpci výrazně příznivější je koncentrace 10^{-6} M Cr(VI). Tento

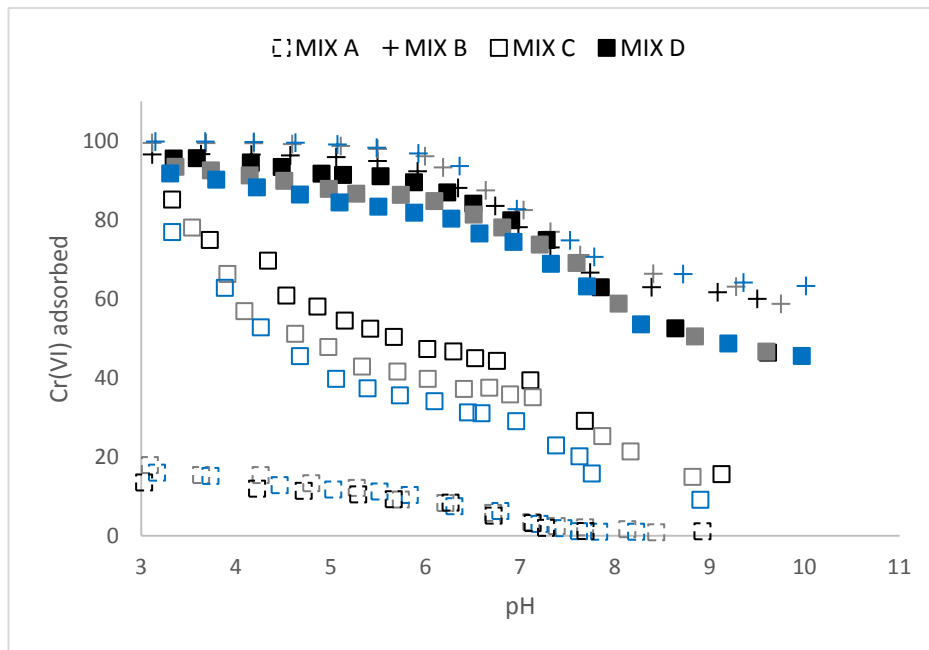
poznatek je v souladu s dalšími studii zabývajícími se adsorpcí Cr(VI) na jílové půdy, u nichž bylo koncentrace Cr 10^{-6} M dosaženo nejlépe při hodnotách pH okolo 2, (Ajouyed, et al., 2011). Griffin et al. (1977) potvrdili, že adsorpce Cr(VI) na jílové minerály klesá se zvyšujícím se pH.

Po přidání amorfního Fe (oxy)hydroxidu v podobě ferrihydritu do základní směsi (MIX B, tabulka č. 2), měla adsorpce pro obě iniciální koncentrace Cr(VI) podobný průběh (obrázek č. 4 a 5). Do pH 6 dosahovala až 100% množství adsorbovaného Cr, což se shoduje s výsledky Bailey et al. (1992), který dokázal, že Cr(VI) v množství 20 mg/L byl adsorbován na ferrihydrit z více než 99%. Ferrihydrit tedy prokazuje skvělé adsorpční vlastnosti na Cr(VI).

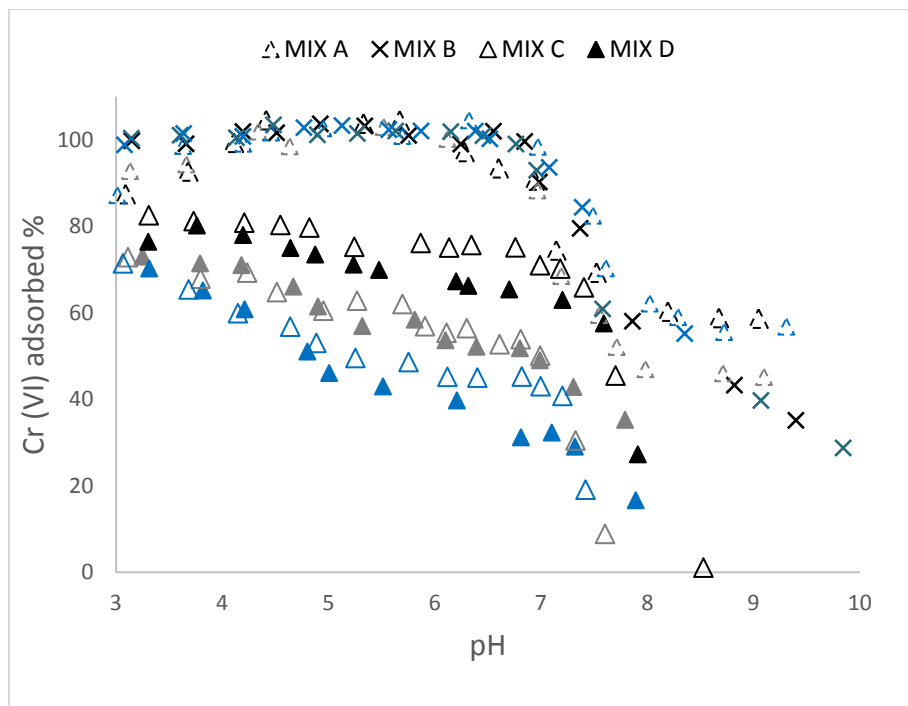
Podobný průběh byl zaznamenán pro adsorpce Cr(VI) pro obě koncentrace Cr(VI) i po přidávání huminových kyselin do základní směsi půdních komponentů (MIX C, tabulka č. 2). Hodnota pH 7 se jeví jako zlomový bod, kdy adsorpce začala výrazně klesat (obrázek č. 4 a 5). Stejně jako u studie Faur-Brasquet et al. (2002), byla závislá sorpce Cr(VI) na pH. Nutno souhlasit i s Li et al. (2008), neboť opravdu se zvyšující se počáteční koncentrací Cr(VI) vzrůstá adsorpční množství.

Pro směs MIX D bylo užito všech látek dle tabulky 2. Výsledky naznačují, že adsorpce probíhala lépe za koncentrace 10^{-4} , přičemž byla stejně jako v ostatních případech závislá na pH.

Při srovnání jednotlivých směsí MIX A-D je patrné, že Fe oxidy hrají velkou roli při adsorbování Cr(VI) do půd. Fe oxidy se ukázaly jako skvělý sorbent za nízkých pH hodnot a i při hodnotách pH vyšších 8 se jako jediný dokázal držet okolo 40% adsorbovaného Cr(VI), a to zejména za vyšších koncentrací (10^{-4} M). Organické látky prokazovaly při hodnotách pH nižších 6 podobně dobré adsorpční vlastnosti, nicméně se zvyšujícími se hodnotami pH jejich adsorpční vlastnosti silně klesaly při obou koncentracích.



Obrázek 4- Poměr adsorbovaného Cr(VI) v závislosti na pH při koncentraci 10^{-4} M Cr(VI) a při síle elektrolytu 0.001 M (modrá barva), 0.01 M (šedivá barva) a 0.1 M (černá barva) KNO_3 .



Obrázek 5- Poměr adsorbovaného Cr(VI) v závislosti na pH při koncentraci 10^{-6} M Cr(VI) a při síle elektrolytu 0.001 M (modrá barva), 0.01 M (šedivá barva) a 0.1 M (černá barva) KNO_3 .

Závěr

Antropogenní aktivity mají výrazný vliv na krajinu a životní prostředí okolo nás. Je proto zcela nezbytné sledovat nejenom původ škodlivin, ale i znát jejich chování a charakteristiky. Chrom se dostává do životního prostředí v toxické hexavalentní formě, která sebou nese řadu zdravotních rizik. Je tudíž důležité pochopit chování a mobilitu této látky, aby mohla být snáze odstraňována v rámci sanací kontaminovaných území.

Za účelem porozumění chování Cr(VI) za přítomnosti různých půdních složek byla vytvořena tato bakalářská práce. Podmínky adsorpce Cr(VI) na synteticky připravených směsích půdních komponentů byly sledovány za účelem vytvoření reprezentativních komplexních modelů, které by byly schopny zachytit závislost adsorpce na pH (3-10) a při různé iontové síle.

Výsledky adsorpčních hran ukazují, že výraznou roli v adsorpčních procesech s Cr(VI) hraje hodnota pH. Obecně platí, že adsorpce je lepší při nižších pH hodnotách a se stoupajícími klesá. Svou roli rovněž hraje iniciální koncentrace Cr(VI). Při porovnání Fe oxyhydroxidů a organických látek se ukázalo, že lepší adsorpční vlastnosti mají Fe oxidy, které adsorbují relativně velké množství Cr(VI) i za vyšších hodnot pH.

Studie adsorpce Cr(VI) má do budoucna význam z hlediska pochopení jeho vlivu a chování v půdách. Půda je pro člověk naprosto nepostradatelná, neboť v širším důsledku je spjata se všemi procesy obživy na naší planetě. Poskytuje potravu člověku, zvířatům, vyživuje rostliny, zkrátka veškerou biomasu. Skrze půdu cirkuluje voda, kde se poté vytvářejí podzemní zdroje vody pitné. Je proto až nutné chápat chování látek, které ji ovlivňují a tudíž ovlivňují i vše ostatní. Zejména pak látek toxických, jako je chrom v hexavalentní formě.

Citovaná literatura

Abdel-Samad, Hesham and Watson, Phillip R. 1997. An XPS study of the adsorption of chromate on goethite (α -FeOOH). 1997.

Ajouyed, O., et al. 2009. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. 2009.

Ajouyed, O., Hurel, Ch. and Marmier, N. 2011. Evaluation of the Adsorption of Hexavalent Chromium on Kaolinite and Illite. 2011.

Bailey, R. P., Bennett, T. and Benjamin, M. M. 1992. Sorption onto and Recovery of Cr(VI) Using Iron-Oxide-Coated Sand. 1992.

Fan, D., a další. 2006. Adsorption Properties of Chromium (VI) by Chitosan Coated Montmorillonite. 2006.

FAO JECFA Monographs 1. FAO. 2005. 2005.

Faur-Brasquet, C., Kadirvelu, K. and Le Cloirec, P. 2002. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. 2002.

Flodin, N. W. 1990. Micronutrient supplements: toxicity and drug interactions. 1990.

Fonseca, Maria G., Oliveira, Michelle M. and Arakaki, Luiza N.H. 2006. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. 2006.

Goldberg, Sabine. 1992. Use of Surface Complexation Models In Soil Chemical Systems. 1992.

Griffin, R. A., Au, Anna K. and Frost, R. R. 1977. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. 1977.

Hayes, Kim F., et al. 1990. Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parametere Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data. 1990.

Health Assessment Document for Chromium. EPA. 1984. 1984.

Chowdhury, S. R. and Yanful, E. K. 2009. Arsenic and chromium removal by mixed magnetiteemaghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. 2009.

Komárek, M., a další. 2015. Competitive Adsorption of Cd (II), Cr (VI), and Pb (II) onto Nanomaghemite: A Spectroscopic and Modeling Approach. Environ. Sci. Technol. 2015.

Koretsky, C. 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. 2000.

Kotás, J. and Stasicka, Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. 2000.

Kyziol, J., Twardowska, I. and Schmitt-Kopplin, Ph. 2005. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). 2005.

Li, Leilei, et al. 2013. Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin–chitosan. 2013.

Li, Ying, et al. 2008. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids. 2008.

Luetzenkirchen, Johannes. 1999. The Constant Capacitance Model and Variable Ionic Strength: An Evaluation of Possible Applications and Applicability. 1999.

MacLeod, Andrew K. 2013. Adsorption of Hexavalent Chromium On Hydrous Manganese Oxide. 2013.

Mesuer, K. and Fish, W. 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. 1992.

Nriagu, Jerome O, Nieboer, Evert and Wiley, John. 1988. *Chromium in the Natural and Human Environments.* 1988.

Nriagu, Jerome O. and Pacyna, Jozef M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. 1988.

Nutrient Reference Values for Australia and New Zealand Including Recommended Dietary Intakes. **Government, of Australia. 2006.** 2006.

Rai, D., Eary, L. E. and Zachara, J. M. 1989. Environmental chemistry of chromium. 1989.

Richard, Françoise C. and Bourg, C. M. 1991. Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review. 1991.

Salden, Margaret P. 2011. *Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies*. s.l. : Nova Science Publishers, 2011. 9781611226560.

Turan, P., Dogan, M. and Alkan, M. 2007. Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite. 2007.

Veselská, Veronika, et al. 2016. Chromate adsorption on selected soil minerals: Surface complexation modeling coupled with spectroscopic investigation. 2016.

Vodyanitskij, Yu.N. 2007. Chromium and Arsenic in Contaminated Soils. 2007.

Vrba, Vladimír and Huleš, Ludvík. 2006. <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-3-humus-a-rostlina-rozpustne-humusove-latky-v-ekosystemu>. *Humus - půda - rostlina (3) Humus a rostlina: Rozpustné humusové látky v ekosystému*. [Online] 2006.

Waychunas, G. A., et al. 1992. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. 1992.

Weckhuysen, Bert M., Wachs, Israel E. and Schoonheydt, Robert A. 1996. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides. 1996.

WHO. 1996. Chromium in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 1996.

Wilbur, S., Abadin, H and Fay, M. 2012. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158851/>. *Toxicological Profile for Chromium*. [Online] 2012.

Zachara, John M., a další. 1987. Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions. 1987.

Zákon č.252/2004 Sb., hygienické požadavky na pitnou vodu. 22.4.2004.
vyhláška č.252/2004 Sb. 22.4.2004.

Zhu, J., et al. 2010. Competitive sorption of copper(II), chromium(III) and lead(II) on ferrihydrite and two organomineral complexes. 2010.