

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA
V PRAZE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2015

Růžičková Kateřina

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE



Česká zemědělská univerzita v Praze

**Fakulta životního
prostředí**

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

Kontaminace půd rizikovými prvky
a metody jejich remediacce

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková

Bakalant: Kateřina Růžičková

2015

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Pastýříková Kateřina

Územní technická a správní služba - kombinované Litvínov

Název práce

Kontaminace půd rizikovými prvky a metody jejich remediac

Anglický název

Soil contamination by risk elements and methods of remediation

Cíle práce

Cílem práce je shrnout formou literární rešerše zdroje, výskyt a chování rizikových prvků v životním prostředí a shrnout základní metody využívané pro remediaci kontaminovaných půd. Cílem experimentální části práce je s využitím kolonových loužících experimentů zhodnotit vliv aplikovaných stabilizačních činidel na mobilitu Cu v kontaminované půdě.

Metodika

Studentka vypracuje literární rešerši shrnující zdroje, výskyt a působení rizikových prvků v životním prostředí. Zabývat se bude též metodami využívanými pro remediaci půd kontaminovaných kovy a polokovy, jako jsou fyto remediac, loužení půd, stabilizace atd.

V experimentální části práce bude pomocí loužících kolonových experimentů posouzen vliv testovaných stabilizačních činidel na mobilitu Cu v kontaminované půdě.

Harmonogram zpracování

IV.-VII. 2013: konzultace, příprava materiálů

VIII.-XII. 2013: studium literatury, vypracování literární rešerše, provedení experimentu

I. 2014: předložení rešerše k opravám, provedení experimentu, konzultace experimentální části

I.-II. 2014 oprava rešerše, vypracování experimentální části, zápočet ZS

III. 2014: předložení BP k opravám

IV. 2014: odevzdání BP, zápočet LS

Rozsah textové části

30-40 str. dle potřeby

Klíčová slova

fytoremediace, loužení půd, stabilizace, kovy, polokovy

Doporučené zdroje informací

Adriano, D.C., 2001. Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo.

Cunningham, S.D., Ow, D.W., 1996. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology* 110, 715-719.

Evangelou, M. W. H., Ebel, M., Schaeffer, M., 2007. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere* 68, 989-1003.

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

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

Leštan, D., Luo, C., Li, X. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution*, 153, 3 - 13.

Liphadzi, M. S., Kirkham, M. B., 2005. Phytoremediation of soil contaminated with heavy metals: a technology for rehabilitation of the environment – A review. *South African Journal of Botany* 71(1), 24-37.

Pulford, I. D., Watson, C., 2003. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review. *Environment International* 29, 529-540.

Vedoucí práce

Michálková Zuzana, Ing.

Elektronicky schváleno dne 28.1.2014

doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 28.1.2014

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan fakulty

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Kontaminace půd rizikovými prvky a metody jejich remediací vypracovala samostatně, pod vedením Ing. Zuzany Michákové, a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne 10. 4. 2015

Podpis autora práce:

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucí práce paní Ing. Zuzaně Michákové, za odborné vedení, trpělivost, ochotu a podporu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala.

V Praze 10.4 2015

ABSTRAKT

Rizikové prvky jsou v roli kontaminantů významnou a dlouhodobou hrozbou pro životní prostředí, zejména pokud je kontaminována půda. Prvky z této skupiny jsou zástupci kovů a metaloidů. Míra rizika ohrožení životního prostředí závisí na jejich specifických vlastnostech, jako je speciace, dynamika oxidačních stavů, mobilita, biodostupnost, nedegradovatelnost a toxicita. Základem remediačních technologií půd kontaminovaných rizikovými prvky je působení na mobilitu těchto prvků.

Bakalářská práce je složena se ze dvou částí, literární rešerše a z experimentu. Literární přehled ve formě rešerše je zaměřen na specifické vlastnosti rizikových prvků, především na mobilitu a možnosti jejího ovlivnění. Procesy ovlivňující mobilitu rizikových prvků jsou výchozí pro postupy remediačních technologií pro půdy kontaminované těmito prvky.

Cílem experimentu bylo vyhodnocení potenciálu tří různých nanooxidů při stabilizaci půdy kontaminované mědí. Půda ošetřená různými nanooxydy byla během kolonovém experimentu promývána syntetickou srážkovou vodou. Těmito dynamickými podmínkami bylo modelováno přirozené venkovní prostředí s deštěm. Z průsakových vod byly průběžně odebírány vzorky. U vzorků byl analyzován obsah mědi, organického uhlíku, půdní reakce a redox potenciál. Výsledky byly graficky zpracovány.

Klíčová slova: fytoremediace, loužení půd, stabilizace, kovy, polokovy

ABSTRACT

Risk elements are in the role of contaminants and significant long-term threat to the environment, especially if the contaminated soil. The elements of this group are represented by metals and metalloids. The rate of environmental hazard depends on their specific properties, such as speciation, dynamics oxidation states, mobility, bioavailability, and toxicity are not degraded. The basis of remediation technologies soils contaminated with hazardous elements is the effect on the mobility of these elements.

Bachelor thesis consists of two parts, a literature review and experiment. A review of literature in the form of research is focused on the specific properties of hazardous elements, especially on mobility and its possible influence. Processes affecting the mobility of hazardous elements are starting to practice remediation technologies for soil contaminated with these elements. The aim of the experiment was to evaluate the potential of three different nanooxidants in stabilizing soil contaminated with copper. The soil was treated with a number nanooxidants during the column experiment washed synthetic rainwater. These dynamic conditions were modeled natural outdoor environment with rain. The leachate was continuously sampled. The samples were analyzed for copper, organic carbon, soil reaction and redox potential. The results are graphically presented.

Keywords: phytoremediation , leaching, soil stabilization , metals, metalloids

OBSAH

Klíčová slova:	4
Keywords:	5
Seznam obrázků	8
Seznam tabulek	8
1. ÚVOD	9
2. CÍLE PRÁCE	9
3. PŮDA A JEJÍ VÝZNAM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	10
3.1. Obsah prvků v půdě.....	10
3.2. Geogenní činnost.....	11
4. KONTAMINACE PŮDY.....	11
4.1. Cesty vstupu a rozsah znečištění	12
4.1.1. Kontaminace geogenního původu	12
4.1.2. Antropogenní činnost.....	13
4.2. Situace v ČR.....	13
4.3. Posouzení stavu půdy	14
5. RIZIKOVÉ PRVKY	14
5.1. Charakteristiky vybraných prvků	15
5.1.1. Kadmium.....	15
5.1.2. Měď.....	15
5.1.3. Olovo	16
5.1.4. Zinek	16
5.2. Mobilita prvků.....	16
5.3. Speciace kovů	17
5.3.1. Metody sekvenční extrakce	17
5.4. Dynamika oxidačních stavů	18
5.4.1. Sorpční procesy.....	18
5.4.2. Srážení/rozpouštění.....	19
5.4.3. Oxidace/redukce.....	19
5.4.4. Metylace/demetylace	20
5.5. Biologická dostupnost.....	21
5.5.1. Indikátory biologické dostupnosti	21

6.	REMEDIAČE KONTAMINOVANÉ PŮDY	22
6.1.	Remediační metody – přehled	22
6.2.	Remediační mechanismy.....	23
6.2.1.	Imobilizace (stabilizace) půdních kontaminantů	24
6.2.2.	Fosfátové sloučeniny	24
6.2.3.	Zásadité materiály.....	24
6.2.4.	Organické komposty	25
6.2.5.	Oxidy kovů	25
7.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
7.1.	Materiál a metody	27
7.1.1.	Charakteristiky modelové půdy.....	27
7.1.2.	Parametry testovaných (nano)oxidů	27
7.2.	Kolonový experiment	29
7.3.	Výsledky	30
7.3.1.	Výsledky půdní analýzy	30
7.3.2.	Výsledky kolonového experimentu	30
7.4.	Diskuze	34
7.5.	Závěr.....	35
8.	ZDROJE INFORMACÍ A LITERATURY.....	35
9.	PŘÍLOHY	44

Seznam obrázků

OBR. 1	KONCENTRACE MĚDI V EULÁTU JEDNOTLIVÝCH VARIANT EXPERIMENTU	31
OBR. 2	KONCENTRACE ORGANICKÉHO UHLÍKU V EULÁTU JEDNOTLIVÝCH VARIANT EXPERIMENTU	31
OBR. 3	ZMĚNY HODNOT PH V EULÁTU JEDNOTLIVÝCH VARIANT EXPERIMENTU	32
OBR. 4	ZMĚNY REDOX POTENCIÁLU V EULÁTU JEDNOTLIVÝCH VARIANT EXPERIMENTU.....	32
OBR. 5	KONCENTRACE MĚDI A ORGANICKÉHO UHLÍKU NAMĚŘENÉ V EULÁTU AMO.....	33
OBR. 6	KONCENTRACE MĚDI A HODNOTY PH NAMĚŘENÉ VE EULÁTU AMO	33
OBR. 7	KONCENTRACE MĚDI A HODNOTY REDOX POTENCIÁLU NAMĚŘENÉ V EULÁTU AMO	34

Seznam tabulek

TAB. 1	POZAŽOVÉ HODNOTY STOPOVÝCH PRVKŮ V PŮDĚ (BERROW A REAVES, 1984)	10
TAB. 2	TESTOVANÝ VZOREK PŮDY - ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY A OBSAH KOVŮ	28
TAB. 3	PARAMETRY TESTOVANÝCH NANOOXIDŮ.	28
TAB. 4	PODÍL JEDNOTLIVÝCH FRAKČÍ KOVŮ NA CELKOVÉM MNOŽSTVÍ	29
TAB. 5	MAXIMÁLNÍ PŘÍPUSTNÉ HODNOTY V 2M HNO ₃ (MG.KG-1)	45
TAB. 6	MAXIMÁLNÍ PŘÍPUSTNÉ HODNOTY V LUČAVCE KRÁLOVSKÉ (MG.KG-1)	45
TAB. 7	UK DEPARTMENT OF THE ENVIRONMENT ICRCCL HRANIČNÍ KONCENTRACE KOVOVÝCH KONTAMINANTŮ PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ (UK DEPARTMENT OF THE ENVIRONMENT, 1986)	46
TAB. 8	HOLANDSKÉ NORMY HODNOCENÍ KONTAMINACE (ALLOWAY A AYRES 1997).....	47
TAB. 9	NEJVYŠŠÍ PŘÍPUSTNÉ KONCENTRACE VYBRANÝCH PRVKŮ V PŮDĚ V NĚKTERÝCH ZEMÍCH.....	48
TAB. 10	NORMY RIZIKOVÝCH PRVKŮ V PŮDÁCH A ZDROJÍCH ŽIVIN(FAO, 1993).....	48

1. ÚVOD

Problematice kontaminací půd se věnuje samostatný vědní obor. Potřeba studia a zájem o poznání v této oblasti vznikl až na základě empirických zkušeností s následky kontaminace. Pro hygienu půd je nezbytná multioborová znalostní základna, která je kombinací znalostí klasické pedologie, chemie, botaniky, ekologie nebo toxikologie. Poznatky a výsledky vědeckých studií z oboru kontaminací půd jsou běžně uplatňovány jako součást legislativních opatření, především v souvislosti s ochranou půdního fondu, kvalitou potravního řetězce nebo preventivní ochranou lidského zdraví, např. v podobě determinantů, hraničních hodnot či kontrolních kritérií (ING. JAROSLAVA SOBOCKÁ, PhD. A KOLEKTIV nedatováno).

Negativní působení rizikových prvků u zemědělských půd souvisí s ohrožením a vstupem do potravního řetězce, lesní půdy jsou ekologicky degradovány, především jejich biologická aktivita. Varováním a důkazem nebezpečí způsobeného znečištěním rizikovými prvky jsou jeho důsledky v podobě několika tragických událostí v minulosti, otravy rybami kontaminovanými rtuť v Japonsku, ohrožení milionů lidí v Asii v důsledku kontaminace podzemní vody nebo celosvětově exportované maso volně se pasoucích zvířat z Austrálie a Nového Zélandu, jehož obsah kadmia byl na úrovni ohrožení lidského zdraví (Bolan et al. 2014).

Aktuálně je pozornost veřejnosti i vědeckých institucí zaměřena především na arsen, kadmium, chrom, měď, rtuť, olovo, selen a zinek. Zájem vědců o studium remediačních technologií takto kontaminovaných lokalit se zvýšil, stejně jako pozornost veřejnosti, ke které se dostává stále více informací a nových poznatků o následcích a rizicích, které takto kontaminovaná půda přináší. Výzkum je zaměřen především na vývoj nových technologií. Největším problémem tradičních metod je jejich značná finanční nákladnost. Vysoké náklady vyplývají z podstaty konvenčních metod, neboť téměř vždy zahrnují odtěžení kontaminované půdy a její výměnu (Mulligan et al. 2001a).

2. CÍLE PRÁCE

Cílem práce je teoretický přehled faktů k problematice půd kontaminovaných rizikovými prvky zaměřený na specifické vlastnosti rizikových prvků, změny jejich mobility a postupy remediačních technologií, pro které jsou procesy ovlivňující mobilitu výchozí. Cílem experimentu bylo prověření potenciálu stabilizačního působení nanooxidů v půdě kontaminované rizikovými prvky za dynamických podmínek, které modelují podmínky přirozeného venkovního prostředí při dešti. Vzorke průsakových vod byly analyzovány (obsah mědi a organického uhlíku, pH a hodnoty redox potenciálu).

3. .PŮDA A JEJÍ VÝZNAM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Od periférie ke středu je planeta Země složena z několika různých geosfér. Geosféry jsou soustředné obaly planety, tvořící fyzikálně-geografický celek. Podstatou rozdělení na jednotlivé vrstvy je diskontinuita daná rozdílným prostředím nebo fyzikálním stavem hmoty. Poněkud odlišnou vrstvou je biosféra, která vymezuje a zahrnuje veškerý existující život na Zemi včetně lidstva. Existence kteréhokoliv druhu je v přímé souvislosti s životním prostředím, což je souhrn činitelů, faktorů a podmínek působících a ovlivňujících vývoj a prosperitu jeho života. Součástí a hlavními složkami našeho životního prostředí jsou litosféra, pedosféra, hydrosféra, biosféra a atmosféra. Pedosféra je označením pro půdní obal Země, respektive půdu (Vácha et al. 2002).

Půda je složitý systém otevřený vůči dalším sférám, na jejichž rozhraní vzniká. Ty se v ní stýkají a prolínají. Zastoupení každé z těchto geosfér v konečném složení půdy patří mezi základní podmínky její obecné definice. Přestože má ze všech geosfér nejmenší mocnost, je tato nejsvrchnější vrstva zemské kůry neobyčejně významná a vysoce důležitá pro rozvoj a stabilitu životního prostředí, zejména proto, že je limitujícím faktorem existence všech suchozemských biocenóz.(ČURLÍK a JURKOVIČ nedatováno)

3.1. Obsah prvků v půdě

Na složení půdy se podílí asi 90 prvků, z toho je 89% stopových. Stopovým je prvek v případě, že jeho koncentrace v půdě je menší než 0,1 %. Přirozené koncentrace rizikových prvků jsou určeny požadovými hodnotami. Průměrné totální obsahy vybraných stopových prvků v půdách světa jsou uvedeny v Tab. 1 (Jelínek a Juláková 2008).

Přirozený obsah prvků v půdě je proměnlivý a koreluje s typem mateřské horniny, procesem zvětrávání a formou transportu (Hartley et al. 2004).

Tab. 1 Požadové hodnoty stopových prvků v půdě (Berrow a Reaves, 1984)

Prvek	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	V	Cd	Hg	Zn
mg.kg ⁻¹	50	8	12	15	450	1,5	25	90	0,4	0,06	40

3.2. Geogenní činnost

Minerální složení půdy odpovídá složení půdotvorného substrátu, ze kterého se vyvinula. Toto složení se shoduje s chemickým charakterem mateční horniny – geologického podloží. Obsahy jednotlivých prvků v konkrétních půdách jsou výsledkem působení mnoha variabilních faktorů, podmínek a jejich neustálých vzájemných interakcí. Určujícím tzv.¹ litogenním faktorem přirozeně zvýšeného pozadí rizikových prvků je půdní substrát. Významným tzv. chalkogenním faktorem je výskyt metalogenních zón, čili přítomnost zrudnění v matečné hornině. Půdy, které se vyvinuly na substrátech s přirozeně zvýšenou koncentrací rizikových prvků, jsou označovány jako geogenně anomální půdy (ČuRlík et al. 2011).

V našich podmínkách byly vymezeny tři hlavní skupiny půd vyvinutých na substrátech se zvýšenými obsahy některých rizikových prvků:

- půdy (především kambizemě) ze svahovin bazických a ultrabazických hornin zvýšený obsah niklu, chromu, kobaltu
- půdy (především kambizemě) ze svahovin kyselých vyvřelých nebo metamorfovaných hornin, ovlivněných existencí metalogenních zón zvýšený obsah arsenu, mědi, zinku, olova
- půdy ze svahovin produktů zvětrávání karbonátových permokarbonských hornin zvýšený obsah kadmia, chromu, niklu (Vácha et al. 2002)

4. KONTAMINACE PŮDY

Pokud jsou překročeny požadové hodnoty, dochází k odchylce od přirozeného prostředí, která je označována jako kontaminace. Půda může být kontaminována přirozeně nebo antropogenní činností.

Nejčastěji rizikové prvky vstupují do životního prostředí v důsledku antropogenních činností (průmysl, zemědělství, doprava). Nezávisle na formě, způsobu nebo druhu vstupu jsou dříve či později přeneseny do půdy. V oblasti zemědělství je velmi problematická aplikace kalů z čistíren odpadních vod do zemědělských půd, jejichž používání je dnes legislativně upraveno a přísně sledováno. Další příčinou kontaminace jsou agrochemikálie, v Africe způsobující kontaminaci mědí a superfosfáty, v minulosti to bylo například používání pesticidů. Poměrně značnou zátěží půdy mohou být i rizikové prvky vstupující z vody říčních toků při jejím opakovaném rozlití v inundačním pásmu (Mulligan et al. 2001a).

¹ takzvaným

4.1. Cesty vstupu a rozsah znečištění

Většina anorganických kontaminantů znečišťujících ovzduší rizikovými prvky následně vstupuje atmosférickou depozicí do půdy. Zvýšenou koncentraci toxických prvků v půdním roztoku, jejich pohyb a destrukci minerální i organické části sorpčního půdního komplexu vyvolávají kyselé deště, které jsou důsledkem imisních spadů. V atmosféře jsou kovy nejčastěji vázány jemně disperzní frakcí atmosférického aerosolu. V této vazbě jsou pak vzdušnými proudy přenášeny na velké vzdálenosti. Důsledkem tohoto globálního znečištění ovzduší je zhoršení fyzikálních, chemických i biologických vlastností půdy. Přestože koncentrace rizikových prvků v těchto půdách nemusí dosahovat limitních hodnot, nemusí na nich vypěstovaná biomasa vždy obsahovat hodnoty podlimitní.

Průmyslová činnost, teplárny, spalovny a doprava zejména v intravilánech jsou hlavními původci imisních spadů, které jsou významným velkoplošným zdrojem kontaminace rizikovými prvky (arsen, kadmium, olovo, zinek).

Maloplošnou, avšak intenzivní kontaminací jsou prašné úlety způsobené procesy chemického průmyslu a zpracováním rud (VOJTÁŠ a MATÚŠKOVÁ nedatováno).

4.1.1. Kontaminace geogenního původu

I přes jednoznačně převažující podíl člověka coby původce znečištění rizikovými prvky nelze podceňovat či opomíjet ani kontaminaci v důsledku geogenních procesů. Varovným příkladem geogenní kontaminace je nedávný případ arsenu v podzemních vodách, ohroženy byly tisíce lidí na území Bangladéše, Indie i Číny. Zdrojem byly sedimentární horniny v Himalájích, ke kterým se po několika desítkách tisíc let pomalu propracovala vodní eroze (Bhattacharya et al. 2012; Mahimairaja et al. 2005a).

Podobným případem byla kontaminace podzemních vod selenem v San Joaquin Valley, Kalifornie - USA nebo v Paňdžábu – Indie. Zdrojem znečištění byly seleno-železité půdy vznikající na základě pedologických procesů probíhajících na horninách bohatých na selen, jako jsou černé břidlice, rohovce, vápence, jílovce a seleno-železité rudy (Dhillon a Dhillon 2003; Frankenberger Jr. a Arshad 2001).

Vulkanická činnost způsobuje znečištění atmosféry emisemi rtuti v rozsahu až 500 Mg²/rok, tato atmosférická depozice zasahuje západní část severní Ameriky, střední Evropu a jih Číny, tedy území podél tektonických zón (Varekamp a Buseck 1986; Ullrich et al. 2001).

² megagram

4.1.2. Antropogenní činnost

Kontaminace jako důsledek antropogenní činnosti má mnoho různých podob a je globálního rozsahu. Kontaminace půdy olovem je důsledek používání olovnatého benzínu v dopravě, především v automobilovém průmyslu. Je rozšířena stejně jako potřeba lidí se dopravovat, tedy po celém světě (Fenger 2009). Průmyslová hnojiva obsahující kadmium jsou původcem znečištění v Austrálii a na Novém Zélandu kaly ČOV^3 kontaminují půdy v Evropě a Severní Americe, dalším zdrojem jsou fosfátové sloučeniny, které rovněž obsahují řadu rizikových prvků. Znepokojivá je kontaminace zemědělských půd, kterými se rizikové prvky dostávají do lidského potravního řetězce. Jde především o akumulaci kadmia, jehož zdroji jsou fosforečná hnojiva vyráběná z fosfátových hornin. V současnosti má již většina zemí stanoveny prahové hodnoty pro rizikové prvky v kalech ČOV. Příčinou znečištění však mohou být i jiná běžně používaná průmyslová i organická hnojiva, pro které většinou žádné limity stanoveny nejsou (Bolan et al. 2003b; Loganathan et al. 2008; Lu et al. 2011).

Působení mědi je hojně využíváno v zemědělství. V rostlinné výrobě je přidávána v různých formách do hnojiv nebo fungicidů, v živočišné výrobě je používána jako růstový stimulátor při chovu prasat či drůbeže. V nadměrném množství je měď toxická pro rostliny i mikroorganismy, proto její hromadění v půdě může vést ke vzniku holých, mikrobiálně „mrtvých“ oblastí v místech, která dříve sloužila jako pole nebo sady (Wightwick et al. 2013; Bolan et al. 2003c).

Chrom je používán ve formě chrom (III) v kožedělném průmyslu, jako chrom (VI) k ošetření dřeva. Na Novém Zélandu je díky těmto odvětvím produkována okolo 9000 t⁴ odpadních vod kontaminovaných chromem ročně. Ty jsou považovány za hlavní zdroj kontaminace vodního i suchozemského prostředí (James et al. 1995). Chromany jsou vysoce toxické a karcinogenní už při velmi nízké koncentraci ve vodě. Dřevařský průmysl používá pro ošetření dřeva přípravky na bázi mědi, chromu, arsenu. Následné používání výrobků z chemicky ošetřeného dřeva v zemědělství opět přináší riziko, neboť zdrojem kontaminace se může stát i obyčejný laťkový plot nebo sloupky podpírající vinnou révu (Dopp et al. 2004).

4.2. Situace v ČR

Na základě nejnovějších poznatků je plošná zátěž našich zemědělských půd rizikovými prvky nízká. Nalezeny byly spíše bodově zvýšené obsahy některých rizikových prvků v zemědělských půdách, a to v bezprostřední blízkosti průmyslových měst v severních Čechách a na severní Moravě a v horských oblastech těchto regionů. Bylo také zjištěno, že především v horských oblastech může docházet ke kombinaci antropogenní zátěže z imisních spadů a zátěže geogenní (Vácha et al. 2002).

³ Čistírna odpadních vod

⁴ tuna

4.3. Posouzení stavu půdy

Pro zodpovědné posouzení znečištění půd je třeba vycházet ze znalostí přirozených obsahů rizikových prvků v půdách.

V různých státech světa jsou uplatňována různá kritéria pro hodnocení obsahu rizikových prvků v půdě. V České republice je platná Vyhláška č.13/1994 Sb.⁵ vydaná Ministerstvem životního prostředí rozdělující půdy na dvě kategorie podle zrnitosti, obsah stopových prvků je určován metodou extrakce výluhem kyseliny dusičné a v lučavce královské, kritéria hodnocení jsou uvedena v příloze(Příloha 1)

Ve Velké Británii je kontaminace hodnocena z hlediska nebezpečí pro zdraví lidí, kritéria jsou uvedena v tabulce v příloze(Příloha 2)

Zcela jiný způsob hodnocení je používán v Holandsku, vychází ze dvou indikačních hodnot, je založený na ekotoxikologických testech, kritéria jsou uvedena v příloze (Příloha 3).

V roce 1986 uveřejnila Evropská komise nejvyšší přípustné koncentrace vybraných rizikových prvků v půdě v některých zemích (Příloha 4)(ING. JAROSLAVA SOBOCKÁ, PhD. A KOLEKTIV nedatováno).

5. RIZIKOVÉ PRVKY

Od 90. let 20. století byl poměrně často pro označení prvků ve spojení s toxicitou a znečištěním životního prostředí používán pojem těžké kovy (Alloway a Ayres 1997).

Skupinu rizikových prvků tvoří prvky mající významné toxikologické vlastnosti. Zároveň u těchto prvků hrozí zvýšený vnos do prostředí v souvislosti s lidskou činností. K rizikovým prvkům řadíme arsen, beryllium, kadmium, kobalt, chrom, měď, rtuť, molybden, nikl, olovo, vanad, zinek (Sáňka a Materna 2004).

Škodlivými prvky v životní prostředí nejsou jen kovy s vyšší specifickou hmotností, proto je v současné době zvláště v environmentálním aspektu používán termín rizikové prvky. Tato specifická skupina anorganických kontaminantů je tvořena zástupci kovů a metaloidů, což je podstatné kvůli specifickým vlastnostem, které jsou určující pro jejich chování a poskytují zásadní informace o možném vlivu na životní prostředí.

Za nejvíce nebezpečné jsou považovány kadmium, olovo, rtuť, chrom a arsen, potenciálně rizikovými jsou nikl, molybden, měď, železo, telur, selen, kobalt a zinek. Některé prvky (měď, železo, mangan, molybden, zinek) jsou pro rostliny v půdě potřebné jako mikroživiny kvůli zdravému růstu (měď, molybden, zinek). Pokud je ale tato optimální koncentrace překročena stávají se pro rostliny rizikovými až toxickými (Adriano et al. 2004).

⁵ Sbírky

Rizikové prvky se vyskytují jako anorganické i organické sloučeniny. Podmínkou jejich pohyblivosti je změna půdní reakce, oxidačně-redukční potenciál a aktivita půdní mikroflóry a mikrofauny.

Za účelem hodnocení nebezpečí kontaminace rozdělili Alloway a Ayres (1997) mikroprvky podle mobilizovatelnosti, přístupnosti a transportovatelnosti na:

- stopové prvky mobilizovatelné v procesu acidifikace, mineralizace organické hmoty nebo vodným vyplavováním
- stopové prvky mobilizovatelné působením lidí nebo zvířat
- prvky přístupné pro rostliny a živočichy ve fyto(zoo)toxickém množství

5.1. Charakteristiky vybraných prvků

5.1.1. Kadmium

Výskyt kadmia v jeho přírodní formě je poměrně vzácný. Koncentruje se v jílovitých a břidlicovitých ložiskách jako *greenockit* nebo *otavit* a obvykle je jeho výskyt spojen se zinkem, olovem a mědí ve formě sulfidů (Cameron 1992). Je to modrobílý měkký kov nebo šedavý prášek. Při nízkém pH, zejména při hodnotách 4,5 až 5,5, je mobilnější než zinek. Při hodnotách pH nad 7,5 už příliš mobilní není. Jeho dvoumocná forma je rozpustná, ale také může tvořit komplexy s organickými sloučeninami a oxidy. Přírodním zdrojem jsou vulkány, které ho mohou rozšířit po velké ploše. Podíl kadmia se za posledních 20 let zvýšil díky používání v průmyslu. Používá se na pokovování ocelí, pigmentové stabilizace a při výrobě nikl-kadmiových baterií (Fassett 1980). Průměrný obsah kadmia v půdě je menší než 1 ppm. V rostlinách je normální rozsah 0,005-0,02 ppm⁶, toxická hladina pak mezi 5 a 30 ppm. Mezi zdroje kadmia patří slitiny, výroba polyvinylchloridu, fungicidy, laky, motorový olej, textilní výroba, galvanické a gumárenské čistírenské kaly a fosfátová hnojiva. Do životního prostředí se dostává při těžbě, rozlitím a únikem na skládkách nebezpečných odpadů, při skládkovém loužení, z odpadních vod a odpadů domácností (Matthews 1984).

5.1.2. Měď

Měď se přirozeně vyskytuje v pískovcích a v minerálech jako *malachit* a *chalkopyrit*. Je to červenohnědý kov, který se silně váže na organickou hmotu a jílovité minerály, čímž se snižuje jeho mobilita. Půdní organická hmota uvolňuje měď v monovalentních nebo dvoumocných stavech. Ty mohou být redukovány působením aerobních i anaerobních bakterií. Průměrný obsah mědi ve venkovských půdách je 2 až 100 ppm. Rostliny mohou akumulovat měď s průměrným obsahem v rozmezí od 5 do 30 ppm, v toxické úrovni 20-100 ppm. Zvýšení hladiny mědi zapříčiňují hlavně hnojiva, stavební materiály, výroba hedvábí, pesticidy, zemědělský a komunální odpad a průmyslové emise (Cameron 1992).

⁶ miliontina

5.1.3. Olovo

Olovo se přirozeně vyskytuje v půdách, nejčastěji ve formě *galenitu* a v menší množství jako *cerusit*, *anglesit* a *krokoit*. Jedná se o modrobílý, stříbřitý nebo šedý kov s vysokou hustotou 11,4 g/cm³. Olovo lze nalézt ve větším množství v povrchových vrstvách půdy a v organické hmotě. Zdroje olova jsou tavírný olova a zinku, střelivo, pájky, sklo, potrubí, insekticidy, barvy a baterie. Dvoumocná forma je nejběžnější a je schopna nahradit vápník, stroncium, baryum a draslík v půdě. Obecně platí, že jeho koncentrace v prostředí nepřekračuje 10 ppm, mobilita olova v půdě je nízká. Organická hmota může adsorbovat značné množství olova. Olovo se uvolňuje do ovzduší ze spalování odpadů a fosilních paliv, odkud se dostává spadem do půdy. Dalšími vstupy jsou též skládky odpadu a použití barev s obsahem olova (Basta et al. 2001).

5.1.4. Zinek

I když není tak toxický jako kadmium, zinek je často spojován s tímto kovem. Zinek je měkký, bílý kov s modravým nádechem. Struktura půdy, pH, povaha matečné horniny a obsah organických látek ovlivňují přirozený obsah zinku v půdě. V kyselém prostředí je zinek obvykle v dvojmocné formě a velmi mobilní. Při vysokém pH je zinek biologicky dostupný vzhledem k rozpustnosti jeho organických a minerálních koloidů. Zinek hydrolyzuje při pH 7,0 až 7,5 a při pH vyšším než 8 tvoří hydroxid zinečnatý. Za anoxických podmínek se může vysrážet na sulfid zinečnatý. Přírodní hladina zinku v půdách je 30-150 ppm. Obsah 10-150 ppm v rostlinných tkáních je považován za normální, hladina 400 ppm je toxická. Zdroje zinku jsou mosazné a bronzové slitiny, pozinkované výrobky, pryže, kopírovací papír, kosmetika, léčiva, baterie, televizory, pneumatiky, povrchové úpravy kovů, sklo, barvy a slitiny na bázi zinku (Cameron 1992). Zinek se může dostat do životního prostředí z odpadních vod elektráren, ze spalování uhlí a odpadů, výluhy z galvanických struktur, z přírodních rud a vypouštěním komunálních odpadních vod. Zinek se běžně vyskytuje v odpadech jako chlorid, síran, oxid nebo sulfid (Mulligan et al. 1999).

5.2. Mobilita prvků

Půdní reakce nám naznačuje vliv prostředí na mobilitu rizikových prvků. Hodnota pH půdy ovlivňuje rozpustnost solí a chování sorpčního komplexu, který je rozhodující pro jejich dostupnost. Obecně vzato jsou téměř všechny kovy dobře rozpustné a biologicky dostupné při nízkém pH, problém toxicity je tak aktuální hlavně v kyselém prostředí. Přítomnost sulfidů tento proces ještě umocňuje vznikem kyseliny sírové a napomáhá acidifikaci půd (Nriagu a Pacyna 1988)

5.3. Speciace kovu

Termín speciace je spojen s distribucí prvků do různých chemických forem. Rizikové prvky se mohou vyskytovat ve vodě a v půdě v různých formách, lišících se svou mobilitou, a tím pádem i potenciálním rizikem. Nejen, že se vyhodnocuje celková koncentrace kovu, ale také se zjistilo, že je nesmírně důležité odlišovat a sledovat chování jednotlivých forem. Na základě informací z kontaminovaných půd tak mohou být stanoveny nejvhodnější způsoby remediace. (Bourg 1995)

5.3.1. Metody sekvenční extrakce

Pro stanovení speciace kovů v půdách jsou používána specifická extrakční činidla. Různá extrakční činidla rozpouštějí různé fáze kovů. Postupnou extrakcí pomocí roztoků o vzrůstající síle můžeme získat přesnější představu o kvantitě jednotlivých frakcí (Tessier et al. 1979). Byly vyvinuty četné metody a činidla a vyzkoušeny na půdách (Shuman 1985b) sedimentech (Lum a Edgar 1983), zeminách ošetřených kaly (Petrozelli et al. 1983) a kalech (Lakanen a Erviö 1971). Tyto metody nejsou standardizovány a výsledky se mohou lišit i se stejnými činidly, pH⁷, teplotou, silou extrakčního činidla a poměrem pevného vzorku k objemu extraktantu. Žádný z extrakčních kroků není zcela specifický, extrakční činidla jsou nicméně vybrána pro minimalizaci rozpouštění dalších frakcí.

Pro extrakci výměnné frakce se obvykle používají octan amonný, chlorid barnatý nebo chlorid hořečnatý při pH 7,0. Ty mají v půdě či sedimentu schopnost vytěsnit ionty vázané působením elektrostatických sil.

Uhličitanové fáze (*kalcit*, *dolomit*), se extrahují při pH 5,0 octanem sodným okyseleným kyselinou octovou. Ten rozpouští uhličitany; organická hmota, oxidy či jílové složky rozpuštěny nejsou. (Lake 1987).

Redukovatelná frakce (kovy vázané na oxidy železa a manganu) se extrahuje pomocí hydroxylamin hydrochloridu s kyselinou octovou při pH 2,0. Hydroxyvápenatý hydrochlorid redukuje oxidy (hydroxidy) železa a manganu do rozpustných forem. Další složky, jako jsou organické látky a jílové komponenty, nejsou ve větším rozsahu rozpouštěny (Tessier et al. 1979).

Horký peroxid vodíku v kyselině dusičné se používá k oxidaci organických látek a rozpouštění sulfidů. Oxidovaná organická hmota poté uvolní kovy, které jsou v komplexech, adsorbované a v chelátech. V posledním kroku jsou křemičitany a další materiály rozpuštěny silnými kyselinami při vysoké teplotě. Tato frakce se obvykle používá pro kompletní hmotnostní bilanci pro kovy. (Mulligan et al. 2001).

⁷ V chemii reakce roztoku kyselá nebo zásaditá

Speciace rizikových prvků v půdě závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech půdy jako jsou pH, redox potenciál, přítomnost živých organismů, uhličitánů, částic jílu a oxidů. Jednoduché a komplexní kationty jsou nejvíce mobilní, vyměnitelné kationty v organických a anorganických komplexech jsou středně mobilní, zatímco chelátové kationty jsou lehce pohyblivé. Vysrážené kovy jsou mobilní v podmínkách vhodných pro rozpouštění (např. změna pH) (Kabata-Pendias 1992). Zinek a kadmium se většinou nachází jako organicky vázané, vyměnitelné a rozpustné ve vodě. Měď je převážně organicky vázaná a vyměnitelná a olovo je lehce pohyblivé a vázané na zbytkové frakce. Speciace kadmia a zinku v půdě výrazně závisí na použití čistírenských kalů. Dále může být ovlivněna použitím hnojiv, znečištěnou vodou i ovzduším (Chlopecka 1992).

5.4. Dynamika oxidačních stavů

Dynamikou oxidačních stavů se vyznačují sorpční procesy, srážení a tvorba komplexů, jsou to mechanismy, kterými jsou rizikové prvky ve formě kovových iontů zadržovány v půdě. Patří sem i procesy, kterými jsou naopak z půdy transportovány, to je fytoremediace, loužení nebo vypařování. Tendencí přecházet do plynné fáze se vyznačuje arsen, rtuť a selen (Mahimairaja et al. 2005b; Miyata et al. 2007).

5.4.1. Sorpční procesy

Pro dynamickou rovnováhu mezi půdním roztokem a pevnou fází je podstatné složení půdy i její vlastnosti. Množství rizikových prvků přítomných v půdním roztoku záleží na půdní sorpční kapacitě, výskytu organických a anorganických iontů, ligandů a hodnotě pH .

Byly zaznamenány dva způsoby působení anorganický aniontů na adsorpci kationtů olova a kadmia (Davenport a Peryea 1991; Miyata et al. 2007). Prvním způsobem je snížení adsorpce v důsledku tvorby komplexu iontových párů (kationtů rizikových prvků a anorganických aniontů), kterou zaznamenal (Hong et al. 2007).

Při hodnotě $\text{pH} > 6$ dochází k poklesu aktivity volných iontů rizikových prvků, což je přičítáno vzrůstu pH a náboje povrchů oxidů železa, manganu a hliníku, formaci chelátů s organickou hmotou či srážení rizikových prvků na hydroxidy (Hong et al. 2007).

Se stoupající hodnotou pH se zvyšuje i kationtová výměnná kapacita, což způsobuje snížení aktivity rizikových prvků v přirozeně kyselých půdách (Naidu et al. 1994a; Baker et al. 2012; McDowell 2012).

K zadržování rizikových prvků koloidními částicemi přispívají komplexotvorné reakce mezi anorganickými a organickými ligandy. Přítomnost ligandů v organické složce půdy je příčinou její vysoké afinity k tvorbě chelátů s kationty rizikových prvků, jako jsou měď, kadmium, olovo.

Stoupající pH způsobuje disociaci karboxylových, fenolických, alkoholových a karbonylových funkčních skupin z organické hmoty, čímž se zvyšuje afinita k tvorbě ligandů s kationty rizikových prvků. Podíl rizikových prvků tvořících organické komplexy záleží na mnoha faktorech, například na teplotě nebo jejich koncentraci. Všechny tyto chemické interakce jsou určovány druhem a formou rizikových prvků, pH půdního roztoku, silou iontových vazeb a přítomností jednotlivých kationtů, anorganických a organických ligandů v půdním roztoku. (Baker et al. 2012).

Anorganické složky jsou v půdě představovány 1) oxidy, uhličitany a sírany, 2) křemičitany, 3) jílovými minerály. Přítomnost oxidů a zejména uhličitánů se projevuje schopností tlumit změny pH při styku půdy s kyselými látkami. Oxidy některých kovů (například železa a manganu) se potom podílejí na sorpci (stabilizaci) kontaminantů. U křemičitánů a jílových minerálů v zeminách je (vedle zásadního vlivu na mechanické vlastnosti) potom v dané souvislosti důležitý jejich podíl na schopnosti zeminy zadržovat kationty (kationtová výměnná kapacita) a poměrně velká povrchová plocha (Bolan et al. 2013).

5.4.2. Srážení/rozpouštění

Srážení je typické v případech vysoké koncentrace rizikových prvků a přítomnosti aniontů síranů, uhličitánů, hydroxidů a fosfátů.

Srážení prostřednictvím fosfátů nebo uhličitánů je jedním z mechanismů imobilizace rizikových prvků, především mědi a olova, i při jejich vysoké koncentraci v půdě. Například, kadmium, olovo a zinek, byly přidáním fosfátových hnojiv vysráženy na fosforečnany a tím bylo sníženo jejich vyplavování (McDowell 2010).

Vápnění je další metodou, kterou lze zvýšit retenci rizikových prvků v půdě (Bolan et al. 2013) popsali zvýšené zadržení chromu (III) v souvislosti se stoupajícím pH vyvolaným vápněním. Byla prokázána interakce koprecipitace a výrazných změn chemických půdních vlastností, například sorpční kapacity, zejména v souvislosti s účastnými oxyhydroxidy železa. (Li et al. 2006) potvrdili, že koprecipitace olova (II) s železitými oxyhydroxidy je při pH 4 efektivnější než jeho odstraňování adsorpcí z vodných roztoků.

5.4.3. Oxidace/redukce

Rizikové prvky jsou nejčastěji vystaveny mikrobiálním redoxním reakcím, kterými je ovlivněna jejich speciace a mobilita.

Kovy (měď, rtuť) jsou obecně méně rozpustné ve vyšším oxidačním stavu, rozpustnost a mobilita metaloidů (arsen) je ovlivněna oxidačním stavem i iontovou formou (Clemente et al. 2006; Wang et al. 2002).

Redoxní reakce jsou rozděleny do dvou kategorií, asimilační a disimilační. V asimilačních reakcích jsou rizikové prvky ve funkci terminálního akceptoru elektronů při metabolickém fungování organismu. U disimilačních není známa funkce v metabolismu mikroorganismů a redox reakce je spíše vedlejším, nepřímo vyvolaným účinkem.

Arsen (III) může být v půdě bakteriemi oxidován na arsen (V) (Feng et al. 2007; Battaglia-Brunet et al. 2002; Bhattacharya et al. 2012).

Vzhledem k tomu, že forma arsenu (V) je silně poutána anorganickými složkami půdy, je mikrobiální oxidace použitelná k jeho imobilizaci v půdě. Oxidace chromu (III) na chrom (VI) může zvýšit jeho mobilitu i biologickou dostupnost. Dochází k ní v abiotických procesech, prostřednictvím oxidačních činidel jako je mangan (IV), a v menší míře železo (III). Redukce chromu (VI) na chrom (III) může být způsobena biotickými i abiotickými procesy (James et al. 1995a; Hsu et al. 2009). Chroman (chrom (VI)) může být převeden na chrom (III) v prostředí, kde má k dispozici donor elektronů, obvykle železa (II) (Hsu et al. 2009)

V případě rtuti je významná mikrobiální aktivita při redukci rtuti (II) na rtuť (0), kterou lze odstranit volatilizací. Rtuť je redukována působením bakterie *Shewanella oneidensis* (Loveley 1995).

5.4.4. Metylace/demetylace

Metylace je biologický mechanismus odstraňování rizikových prvků jejich převedením na metylderiváty, které jsou následně odstraněny odpařováním.

Metylované formy arsenu, rtuti a selenu mohou vznikat důsledkem chemických a biologických mechanismů. Vyznačují se odlišnými vlastnostmi, především rozpustností, mobilitou a toxicitou. Přestože metylace může být důsledkem jak chemických (abiotických), tak biologických procesů, je za dominantní proces v půdě i vodním prostředí považována biometylace. (Basta a McGowen 2004)

Důsledkem biometylace může být detoxikace rizikových prvků, protože metylované deriváty jsou snadněji vylučovány z buněk, jsou často nestabilní a méně toxické, například u biometylace arsenu.

Mikroorganismy v půdě a sedimentech působí jako aktivní původci metylace. Organická hmota v půdě poskytuje zdroje sloučenin vhodných pro metylaci pro biotické i abiotické metylační procesy (Brown 1995).

Metylace rtuti je řízena nízkou molekulovou hmotností frakcí fulvokyselin v půdě. (Gadd 2000; Bolan et al. 2014). Biometylace produkuje těkavé sloučeniny arsenu nebo selenu, které mohou být snadno odpařeny do atmosféry. K metylaci rtuti dochází za aerobních i anaerobních podmínek ((Komárek et al. 2013; Ravichandran 2004). V anaerobních podmínkách mohou být rtuťnaté ionty biometylovány na monomethyl- nebo dimethyl-rtuť, které jsou vysoce toxické a více biologicky aktivní než jiné formy. Hlavním mechanismem metylace rtuti je neenzymatický přenos methylových skupin methylkobalaminu na rtuťnaté ionty (Zimmerman 2010; Abumaizar a Smith 1999).

5.5. Biologická dostupnost

Biologická dostupnost je definována jako

- frakce chemické látky dostupná pro adsorpci živými organismy
- míra, kterou mohou být přítomné kontaminanty absorbovány či metabolizovány organismy, či dostupné k interakci s biologickými systémy
- množství (koncentrace, frakce) chemické látky, které může vejít do interakce s živými organismy, být jimi akumulováno, dosáhnout receptoru uvnitř organismu a být transformováno, degradováno, či způsobit nepříznivé efekty (Zimmerman 2010).

Důležité je si uvědomit, že biologická dostupnost není univerzální všezahrnující pojem, je specifická pro danou situaci, závislá na vlastnostech matrice, látky i organismu. (Bender et al. 1995)

Biodostupnost je podmíněna fyzickou dostupností (kontakt s organismem) a chemickou dostupností (vhodná forma). Biodostupný rizikový prvek může být na základě těchto podmínek charakterizován jako mobilní. Kontaminující rizikové prvky musí být mobilní, ve formě vhodné pro transport a vstup kořenovým systémem nebo buněčnou membránou a schopné konkurovat vstupujícím živinám. (Bolan et al. 2003d)

5.5.1. Indikátory biologické dostupnosti

Biologická dostupnost rizikových prvků může být ověřována chemickou analýzou a biologickými testy, určujícími, jaká část prvku je přístupná.

Chemická analýza zahrnuje odběr vzorků půdy a jejich následnou frakcionaci.

Biologicky testovány jsou rostliny, zvířata a mikroorganismy.

K predikci biologické dostupnosti rizikových prvků obsažených v půdě je používána řada chemických extrakčních činidel, jako jsou minerální kyseliny (např. 1 M HCl), roztoky solí (např. 0,01 M CaCl₂), tlumivé roztoky (např. 1 M NH₄OAc) a chelatační činidla (např. DTPA diethylenetriaminpentaoctová kyselina, EDTA kyselina ethylendiamintetraoctová). (Shuman 1985a)

Chelatační činidla, jako je například 0,05 M EDTA a 0,05 M DTPA, jsou více účinná při odstraňování organických komplexů kovů, proto jsou spolehlivější při určování dostupnosti rostlin k příjmu kovů (Grčman et al. 2003)

Výsledky testů chemické frakcionace korelují se schopností rostlin přijímat rizikové prvky, jsou úspěšně používány ke stanovení biologické dostupnosti rizikových prvků v půdě (Walker et al. 2004) Výsledky chemických extrakčních metod jsou vzhledem k jejich analytické jednoduchosti a rychlosti nejvhodnější při běžné identifikaci forem kontaminantu a jeho biologické dostupnosti v terénních podmínkách. Nicméně stanovení distribuce různých forem prvku tímto způsobem je nutno vždy považovat za odhad v důsledku subjektivity provádění jednotlivých kroků a výchozího hodnocení provádějících pracovníků. (Wu et al. 2004)

Stále větší pozornost se věnuje možnosti ověřování biologické dostupnosti a toxicity rizikových prvků v půdách prostřednictvím půdních mikroorganismů, protože jejich citlivost na působení rizikových prvků je mnohem vyšší než u rostlin nebo mikrofauny půdy (Naidu et al. 1994b) Metody využívající mikrobiologii a prvky mají potenciál poskytnout hodnocení biologické dostupnosti rizikových prvků v krátkodobém horizontu a usnadňují sledování okamžitých změn. Experimenty s mezofaunou a makrofaunou na druhou stranu umožňují sledování kumulativních efektů. Tyto metody jsou však časově náročné a mohou poskytnout pouze celkový účinek dostupných kontaminantů na testovaný druh.

Molekulární techniky byly rychle vyvinuty i aplikovány, jsou však poměrně finančně náročné, a proto je třeba, aby byla jasně prokázána kvalita takto získaných výsledků (Bolan et al. 2014).

6. REMEDIACE KONTAMINOVANÉ PŮDY

Remediační technologie uplatňované u půd kontaminovaných rizikovými prvky jsou podle základní strategie rozděleny do dvou kategorií. První kategorie jsou metody, jejichž principem je odstranění kontaminantů z půdy, ve druhé jsou metody, jejichž cílem je omezení negativního působení znečištění stabilizací kontaminantů.

Snaha o odstranění polutantů je podmíněna obavou ze skutečnosti, že v průběhu let mohou být stabilizované a zadržené rizikové prvky opět uvolněny a distribuovány do rostlin i potravního řetězce (Bolan et al. 2003a).

6.1. Remediační metody – přehled

Technologickými postupy používanými při remediace jsou izolace, imobilizace, snížení toxicity, fyzické oddělení a extrakce.

Rizikové prvky mohou být izolovány a imobilizovány fyzickými překážkami - stěnami vyrobenými z oceli, cementu, bentonitu a malty. Mobilita je snižována a omezována solidifikací/stabilizací. Při solidifikaci je smícháním s příslušnými činidly vyvoláno tuhnutí a polutanty jsou tak zapouzdřeny v pevné matici. U stabilizace je mobilita omezována tvorbou chemických vazeb. Separace kontaminovaných částí se podle velikosti půdních částic provádí buď v cyklonách, v separačním fluidním loži nebo chemicky, flotací.

Při elektrokinetických metodách jsou ionty a malé nabitě částice kromě vody přenášeny elektrickým proudem s nízkou intenzitou mezi elektrodami ukotvenými v půdě. Doba ukotvení elektrod v půdě i jejich rozteč jsou individuální a záleží na konkrétních podmínkách (Mulligan et al. 2001a).

Metody jako je bioloužení nebo fytořemediace používají k remediaci biologické prostředky (Abbott et al. 2002).

Bioloužení zemin využívá biochemických procesů indukovaných mikroorganismy. Jedná se o metodu používanou pro zeminy kontaminované rizikovými prvky. Metoda je stále ve stádiu vývoje. Laboratorní experimenty prokázaly úspěšnou vyluhovatelnost olova, mědi, zinku a arsenu ze zeminy, kde byly silně vázány na matici (Khan et al. 2015).

V pilotním výzkumu mikrobiální procesy vedly k rozpuštění sulfidů kovů, které jsou využívány bakteriemi k tvorbě kyseliny sírové extrahující těžké kovy. Rychlost loužení řídí obsah síry a organického uhlíku. Bakterie *Thiobacillus sulfolobus* mohou redukovat sloučeniny síry za aerobních a kyselých podmínek (pH 4), při teplotě mezi 15 a 55 ° C (Mulligan et al. 2001b).

Fytořemediace využívá schopnosti rostlin rodu *kopřiva (Urtica)*, *penízek (Thlaspi)*, *truskavec (Polygonum)*, *merlík (Chenopodium)* akumulovat některé prvky (kadmium, měď, olovo, nikl, zinek). Metoda je omezena hloubkou kořenového systému rostlin.

Propírání a proplachování půdy spočívá v přidávání vody, která může být čistá, ale častěji jsou do ní přidávána aditiva (organické, anorganické kyseliny, hydroxid sodný), rozpouštědla (methanol, netoxické kationty), komplexotvorná, komplexační nebo oxidačně/redukční činidla (Schnoor 1997).

6.2. Remediační mechanismy

Principem remediačních opatření jsou změny, které ovlivní vlastnosti kontaminantů. Účelem těchto změn je buď mobilizace, nebo imobilizace rizikových prvků v půdách.

V případě zájmu o odstranění se změny obvykle týkají zvýšení mobility rizikových prvků zadržovaných v půdě. Mobilita kontaminantů může být zvýšena prostřednictvím rozpouštění, desorpce, chelatačními a komplexotvornými reakcemi, které transformují rizikové prvky z pevné půdní fáze do půdního roztoku, čímž se zvýší jejich biologická dostupnost (Conner 1990).

Omezení distribuce rizikových prvků obvykle zahrnuje změny podmínek v půdním prostředí, jejichž účelem je snížení biologické dostupnosti kontaminantů. Podmínky půdního prostředí lze upravit přidáním vápna, průmyslových fosfátových hnojiv nebo kvalitního humusu. Další možností je imobilizace prvků provedená chemickým či biologickým způsobem (Park et al. 2011).

6.2.1. Imobilizace (stabilizace) půdních kontaminantů

Imobilizace kontaminantů může být dosaženo pomocí procesů sorpce, srážení a komplexotvornými reakcemi, na základě kterých jsou kontaminanty převedeny z roztoku do pevné fáze, čímž je omezena jejich biologická dostupnost a distribuce do ostatních složek životního prostředí (Clemente et al. 2006).

Imobilizace spočívá ve vyvázání rizikových prvků z půdního roztoku adsorpcí, srážení a komplexotvornými reakcemi. Jejich mobilita je omezena následným zadržením v pevné půdní složce (Ng et al. 2012).

6.2.2. Fosfátové sloučeniny

Výsledky mnoha výzkumných studií jsou přesvědčivým důkazem potenciálu ve vodě rozpustných (fosforečnan amonný) i nerozpustných (*apatit*) fosfátů imobilizovat rizikové prvky v půdě. Tím je omezena jejich biologická dostupnost i transportovatelnost (Bolan et al. 2011).

Fosfáty fixují rizikové prvky v půdě prostřednictvím různých procesů, přímou adsorpcí indukovanou fosfátovými anionty nebo srážení z roztoku. Srážení rizikových prvků fosforem je jedním z hlavních mechanismů pro imobilizaci prvků jako je olovo a zinek v půdě. Tyto poměrně stabilní sloučeniny mají velmi nízkou rozpustnost v širokém rozmezí pH. V běžné zemědělské orné půdě je proces srážení nepravděpodobný, ale již v mírně znečištěných půdách může tento proces hrát významnou roli při omezení mobility (Hafsteinsdóttir et al. 2011).

Schopnost *apatitu* imobilizovat olovo v kontaminovaných půdách vysrážením fosforem byla poměrně široce zdokumentována včetně popisu možných procesů a postupů reakcí Mulliganem s kolektivem (2001b).

Alternativní mechanismus, který se zdá být důležitý v neutrálních půdách, zahrnuje tvorbu komplexů rizikových prvků s ligandy v roztoku a následnou redukci náboje kationtů, který zřejmě snižuje adsorpci (Flis et al. 2011).

6.2.3. Zásadité materiály

Účelem vápnění je zmírnění kyselosti půdy, přesto je stále více vnímáno jako významný nástroj při snižování toxicity rizikových prvků v půdě. K dispozici je celá řada zásaditých materiálů s odlišnou schopností neutralizovat kyselost. Působení vápnění na snížení koncentrace kadmia, olovo a dalších kovů v jedlých částech plodin bylo prokázáno již během používání v běžné zemědělské praxi (Chopin et al. 2008).

Snižování koncentrace kationtů vodíku a zvyšování množství negativně nabitých míst pozitivně působí na sorpční schopnost rizikových prvků. Přidáním alkalických materiálů jako je červený kal nebo vápno se v kontaminované půdě zvýšil obsah reziduální frakce olova a kadmia. Zvýšení pH vyvolané červeným kalem a vápnem způsobilo vysrážení rizikových prvků (Hua et al. 2012).

Při použití vápna na půdách kontaminovaných chromem je nicméně třeba opatrnosti. Zvýšení půdního pH nad neutrální hodnoty může vyvolat oxidaci chromu (III) na mobilnější a toxičtější chrom (VI), což může negativně ovlivnit vegetaci a zdraví ekosystému (James et al. 1995b).

6.2.4. Organické komposty

Hlavními organickými hnojivy jsou kaly ČOV a chlévský hnůj. Již tradičně jsou za jeden z hlavních zdrojů kontaminace půdy rizikovými prvky považovány kaly ČOV. Hydratovaný alumosilikát *zeolit* je vhodný ke stabilizaci kalů ČOV. Přírodní forma převádí vyměnitelné a uhličitanové frakce rizikových prvků (kadmium, měď, chrom, železo, mangan, nikl, olovo a zinek) v kalech ČOV na imobilní reziduální frakce. Při zpracování drůbežního hnoje se síranem hlinitým se snížila koncentrace vodorozpustných forem zinku, mědi a kadmia (Lake 1987b).

Na rozdíl od aplikací kalů ČOV, které jsou omezeny na základě přípustných limitů obsahu rizikových prvků, jsou předpisy vztahující se na hospodářská zvířata a drůbež, zaměřeny pouze celkový obsah dusíku a zatížení fosforem (Baker et al. 1991).

Nedávné výzkumné projekty prokázaly, že alkalicky stabilizované kaly ČOV s nízkým celkovým nebo biologicky dostupným obsahem rizikových prvků je možno použít k účinnému omezení biologické dostupnosti v kontaminovaných půdách a sedimentech. Imobilizace je zajištěna prostřednictvím adsorpce, komplexotvorných a redoxních reakcí. Je doloženo, že zvýšením obsahu organické hmoty se zvyšuje kationtová výměnná kapacita půdy a v souvislosti s ní i adsorpce rizikových prvků (Alter et al. 2003).

6.2.5. Oxidy kovů

Oxidy kovů (železo, hliník, mangan) mají z hlediska rizikových prvků důležitou roli v pedochemii. Velké aktivní povrchové plochy amfoterních oxidů jsou vhodné pro sorpci a imobilizaci široké škály kontaminantů. Půdní oxidy mohou rizikové prvky vázat specifickou sorpcí, koprecipitací a tvorbou komplexů vnitřní sféry (Adriano et al. 2004).

Pro účely remediace byly studovány a testovány přirozeně se vyskytující i syntetizované oxidy i ty, které vznikají jako vedlejší produkty průmyslové výroby. Oxidy železa (*hematit*, *maghemit*, *magnetit*), oxyhydroxidy (*ferrihydrít*, *goethit*, *kageneit*, *lepidokrokít* a *feroxyhit*) a oxidy manganu (*birnessit* a skupiny manganových minerálů) se běžně vyskytují v půdách. Zinek, kadmium a olovo tvoří jednovazné komplexy na plochách *goethitu* a *ferrihydritu*. Arseničnanový anion a olovo (II) tvoří vnitřní plochu komplexů s hydratovaným oxidem železitým. Adsorpce na povrch hydratovaných oxidů železa byla prokázána při poutání aniontů arsenu (Diels et al. 2006).

Vodný roztok oxidů železa byl prokázán jako velmi efektivní pro imobilizaci arsenu a mohl by být vhodným činidlem pro úpravu půdy pro většinou aniontů a kationtů rizikových prvků (Jasperse a Ryan 1992).

Hlavním minerálem manganu je *pyroluzit* (*burel*), další významnější nerosty jsou *hausmannit*, *braunit*, *manganit* a *rhodochrozit*. Méně významné minerály jsou například *wolframit*, *triplit*, *tephroit*, *tantalit* (ANON. Nedatováno).

U *birnessitu* byla zjištěna sorpční kapacita pro olovo, měď, kobalt, kadmium, zinek. Jeho maximální sorpční schopnost lze vyjádřit tímto pořadím:

$Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Cd(II)$.

Je známo, že oxid manganu (IV) je schopen specifické adsorpce olova. Na povrchu minerálů manganu je adsorbován chrom (III), následně je oxidován na chrom (VI), v této formě je většinou z povrchu manganových minerálů uvolněn a vyskytuje se jako hydrogenschromanový aniont (Amstaetter et al. 2010).

Biogenní oxidy manganu mohou rizikové prvky vázat sorpcí i oxidací. Bakterie a houby enzymaticky oxidují mangan (II) a produkují nerozpustné oxidy manganu (III, IV). Oxidy manganu tvoří s oxidy rizikových prvků komplexy nebo jsou vytěsňovány izomorfní substituací (Brallier et al. 1996).

U bakteriemi produkovaného oxidu manganu byla ověřena potenciální oxidace olova, zinku, niklu a arsenu (V), sorpce arsenu (III) a chromu(III) (Feng et al. 2007).

Nanočástice oxidů železa, manganu a hliníku jsou považovány za slibné adsorbenty s potenciálem použití na velkých plochách s vysokými koncentracemi rizikových prvků v půdě (Bolan et al. 1999).

7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentu bylo vyhodnotit potenciál nanočástic oxidů železa (*maghemit* a *magnetit*) a syntetického oxidu manganu (AMO, Della Puppa et al., 2013) k chemické stabilizaci mědi v kontaminované půdě za dynamických podmínek.

7.1. Materiál a metody

K provedení experimentu byla použita kontaminovaná půda a nanooxidy. Pro ověření stabilizace půdy při simulaci přirozeného prostředí s deštěm byl proveden kolonový experiment za dynamických podmínek, stabilizovaná půda byla proplachována syntetickou dešťovou vodou v režimu gravitačního toku.

7.1.1. Charakteristiky modelové půdy

Pro experiment byl vybrán vzorek půdy z okolí hutě vyrábějící měď (Le Palais-sur-Vienne, Francie). Vzorky půdy byly odebrány z povrchové vrstvy (0-20 cm), vysušeny na vzduchu, homogenizovány a prosety přes nerezové síto s rozměrem oka 2mm.

Zrnitostní složení bylo stanoveno pomocí hustoměru (metoda Gee and Bauder, 1986). Zařazení půdy podle zrnitosti bylo provedeno podle klasifikační stupnice zemin podle Nováka, uvedené v Příloze č. 8 k vyhlášce č. 275/1998 Sb. (Ministerstvo zemědělství 1999). Aktivní a výměnné pH půdy bylo stanoveno v suspenzi o poměru 1:2,5 (w/v) půdy a deionizované vody či 1M KCl (ISO 10390:1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC - L CPH (Shimadzu, Japonsko). Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla zjištěna extrakční metodou použitím 0,1M BaCl₂ (ISO 11260: 1994).

Obsah hliníku, kadmia, mědi, železa, manganu, olova a zinku byl stanoven metodou extrakce lučavkou královskou (USEPA metoda 3051a) za působení mikrovlnného záření (SPD, CEM, USA). Obsah prvků byl stanoven s využitím optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Chemická frakcionace kovů v půdě byla stanovena s použitím modifikované BCR sekvenční extrakční analýzy podle Rauret et al. (2000).

Pro kontrolu kvality měření (QA / QC) byl použit standardní referenční materiál 2710a Montana Soil I (NIST, USA). Základní fyzikálně-chemické charakteristiky půdy jsou uvedeny tabulce (Tab. 2)

7.1.2. Parametry testovaných (nano)oxidů

Tři různé oxidy kovů byly testovány s cílem vyhodnotit jejich schopnost stabilizovat měď v kontaminované půdě:

AMO:	amorfní syntetizovaný oxid manganu
Fe III:	oxid železitý - maghemit
Fe II, III:	oxid železnato-železitý – magnetit

Velikost částic byla stanovena pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM, JEOL JEM 1230, USA). Hodnota pH byla měřena v deionizované vodě při poměru 1:10 (w/v), hodnota pH_{zpc} byla stanovena pomocí imerzní techniky (Fiol and Villaescusa, 2009) při poměru 1,25:100 (m/v), specifický povrch byl určen metodou Brunauer-Emmett-Teller (BET) a Nova analyzátoru e-Series (Quantachrome Instruments, USA). Nanoxidy železa byly zakoupeny od firmy Sigma Aldrich (Německo). Nanočástice syntetizovaného amorfního oxidu manganu AMO byly připraveny modifikací postupu pro výrobu syntetického *birnessitu* (Ching et al., 1997) s vynecháním konečného ohřevu na 400°C (Della Puppa et al., 2013). Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě. Parametry použitých nanooxidů jsou uvedeny v tabulce. (Michálková et al. 2014).

Tab. 2 Testovaný vzorek půdy - základní fyzikální a chemické charakteristiky a obsah kovů

Parametr	Hodnota	Jednotka	Hodnocení
pH _{H₂O}	4.25		Extrémně kyselá
pH _{KCl}	3.62		Extrémně kyselá
CEC	14.2	cmol kg ⁻¹	střední
TOC	6.01	mg g ⁻¹	
<i>Zrnitost (podíl jednotlivých frakcí v %)</i>			Lehká, písčitá půda
jíl	7.55	%	
prach	30.18	%	
písek	62.27	%	
druh půdy	písčitá		
zařazení	lehká		
<i>Celková koncentrace vybraných prvků (n = 3)</i>			
Pb	170.0 ± 9.0	mg kg ⁻¹	Překročeno
Cu	396.0 ± 10.0	mg kg ⁻¹	Překročeno
Cd	4.1 ± 1.0	mg kg ⁻¹	Překročeno
Fe	15 501.0 ± 204.0	mg kg ⁻¹	
Mn	293.0 ± 21.0	mg kg ⁻¹	
Zn	86.0 ± 5.7	mg kg ⁻¹	
Al	24 725.0 ± 967.0	mg kg ⁻¹	

Tab. 3 Parametry testovaných nanooxidů.

Označení	Chemický vzorec	Velikost částic (nm)	pH	pH _{zpc}	BET (m ² g ⁻¹)
AMO	MnO _{1.26}	600-1200	8.1	8.3	76.5
Fe III	γ-Fe ₂ O ₃	20-100	3.0	7.4	46.6
Fe II, III	Fe ₃ O ₄	20-100	4.9	6.9	36.6

7.2. Kolonový experiment

Vysušená půda byla ošetřena nanooxidy v těchto variantách:

- 2% AMO⁸ (w/w)
- 2% Fe II⁹ (w/w)
- 2% Fe II, III¹⁰ (w/w)
- C - kontrolní vzorek bez nanooxidů

Test byl proveden v triplikátu pro každou z variant. Po ošetření byla půda po dobu jednoho měsíce udržována v rovnovážném režimu 60-70% vlhkosti. Následně byla vysušena na vzduchu. Syntetická srážková voda o pH 5,0 byla připravena dle Synthetic Precipitation Leaching Procedure (US EPA, Method 1312). Kolona je tvořena skleněným válcem s vnitřním průměrem 2,5 cm a délkou 12,5 cm (Bio-Rad, Kanada).

Množství 40g suché půdy bylo umístěno do válce a promýváno SPLP, pH 5,0 (US EPA Method 1312) v režimu gravitačního toku. Rychlost průtoku byla zvolena tak, aby byl minimalizován možný vliv preferenčního proudění. Použitím peristaltického čerpadla byla udržována rychlost toku na 0,2 ml/min. Automatickým vzorkovacím zařízením FC 204 (Gilson, USA) byly průběžně odebírány vzorky eluátu, které, byly následně analyzovány na obsah kovů a rozpuštěného organického uhlíku (DOC - Dissolved Organic Carbon). Zařízením Multi 3420 (WTW, Německo) byla měřena hodnota pH a redox potenciálu (Eh) ve vzorcích. Koncentrace kovů byly stanoveny pomocí ICP-OES. Pro určení množství rozpuštěného organického uhlíku využit analyzátor uhlíku.

Tab. 4 Podíl jednotlivých frakcí kovů na celkovém množství

	Cu (%)	Cd (%)	Pb (%)
FA (vyměnitelná)	27.2 ± 0.3	64.9 ± 0.9	10.9 ± 0.1
FB (redukovatelná)	45.7 ± 1.4	19.1 ± 1.0	58.5 ± 1.1
FC (oxidovatelná)	20.2 ± 1.2	5.0 ± 0.3	5.1 ± 0.3
FD (reziduální)	7.0	10.9	25.5

⁸ Amorfní syntetizovaný oxid manganu

⁹ Oxid železitý - magnemit

¹⁰ Oxid železnato-železitý – magnetit

7.3. Výsledky

7.3.1. Výsledky půdní analýzy

Základní fyzikálně-chemické vlastnosti a koncentrace kovů v testované půdě jsou shrnuty v tabulce (Tab. 2). Jedná se o písčitou lehkou půdu, byla zařazena podle Novákovy klasifikace půdního druhu (příloha č. 8 k vyhlášce č. 275/1998 Sb. ve znění pozdějších předpisů). U olova, mědi a kadmia byly překročeny mezní hodnoty pro zemědělské půdy, které jsou stanoveny Ministerstvem životního prostředí České republiky (1994). Výsledky sekvenční extrakce, podíl jednotlivých frakcí na celkové koncentraci kovu, jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4.)

7.3.2. Výsledky kolonového experimentu

Výsledky byly zpracovány graficky. Koncentrace mědi ve výluhu půdy všech variant experimentu je na obrázku 1, obsah DOC na obrázku 2, změny hodnot pH jsou znázorněny na obrázku 3 a hodnoty redox potenciálu na obrázku 4.

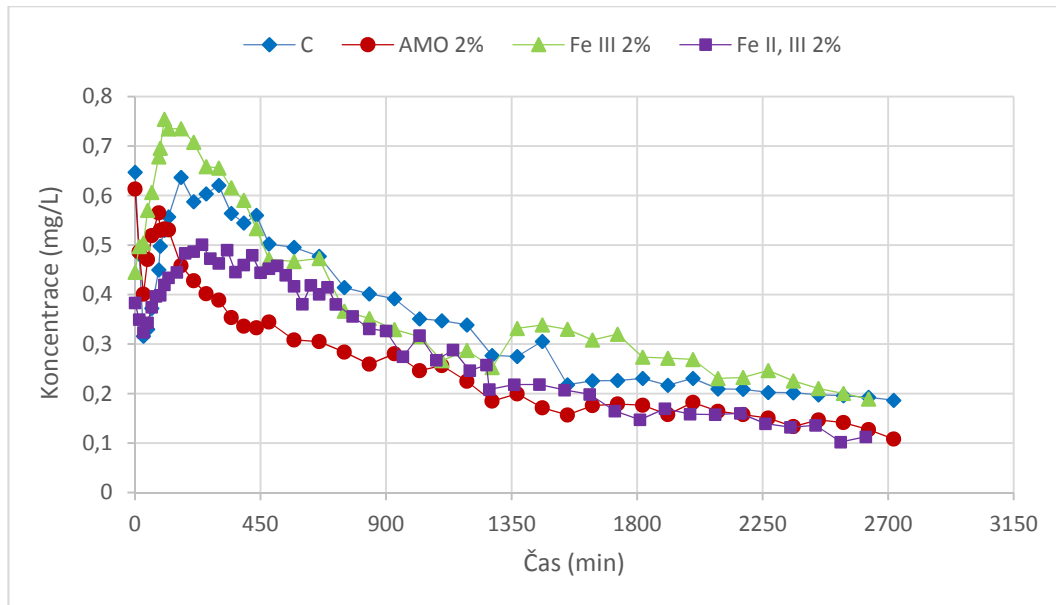
U výluhu půdy ošetřené AMO byla porovnána koncentrace mědi s ostatními zjišťovanými parametry u jednotlivých průběžně odebíraných vzorků. Na obrázku 5 jsou porovnány obsah mědi a organického uhlíku, na obrázku 6 koncentrace mědi a hodnoty pH a na obrázku 7 obsah mědi a změny redox potenciálu.

V porovnání s hodnotami kontrolního vzorku C (neošetřená půda) byly zjištěny nižší koncentrace mědi u vzorku půdy AMO a FII, III. U vzorku FIII hodnoty koncentrace mědi ve výluhu kolísaly. Byly zaznamenány hodnoty vyšší než ty, které obsahoval kontrolní vzorek, avšak mezi 435 a 1280 min pokusu, kdy byl obsah mědi nižší.

Nejvyšší stabilizační účinek AMO naznačují nejnižší zjištěné koncentrace mědi, především vysoké snížení hodnot koncentrace v prvních 1000 min.

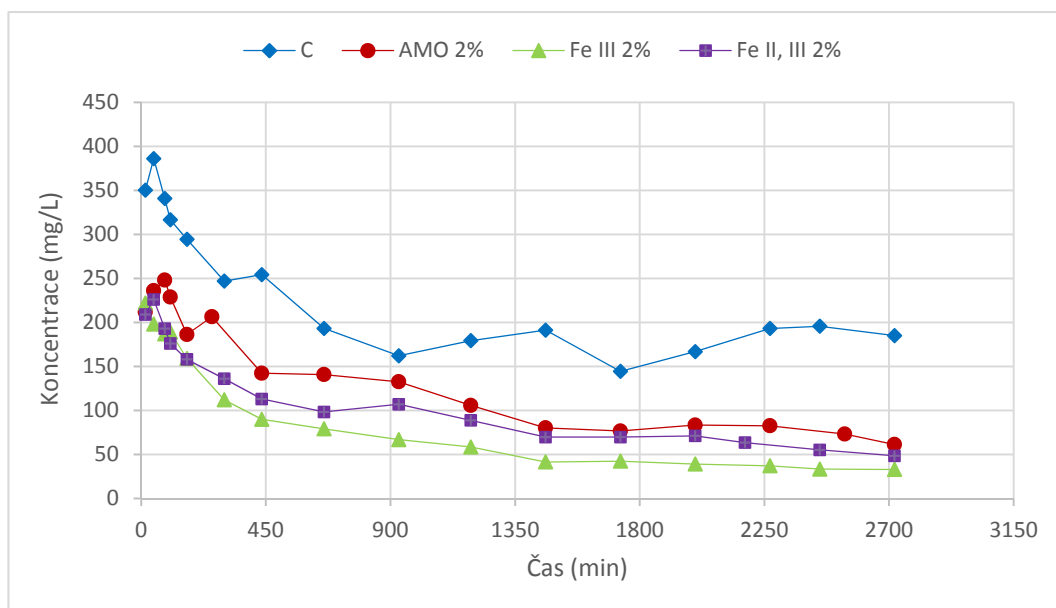
Obr. 1 Koncentrace mědi v eulátu jednotlivých variant experimentu

AMO 2%	výluh vzorku půdy ošetřené syntetizovaným oxidem manganu
Fe III 2%	výluh vzorku ošetřené magnemitem
Fe II, III 2%	výluh vzorku půdy ošetřené magnetitem
C	kontrolní vzorek půdy, půda nebyla nijak ošetřena



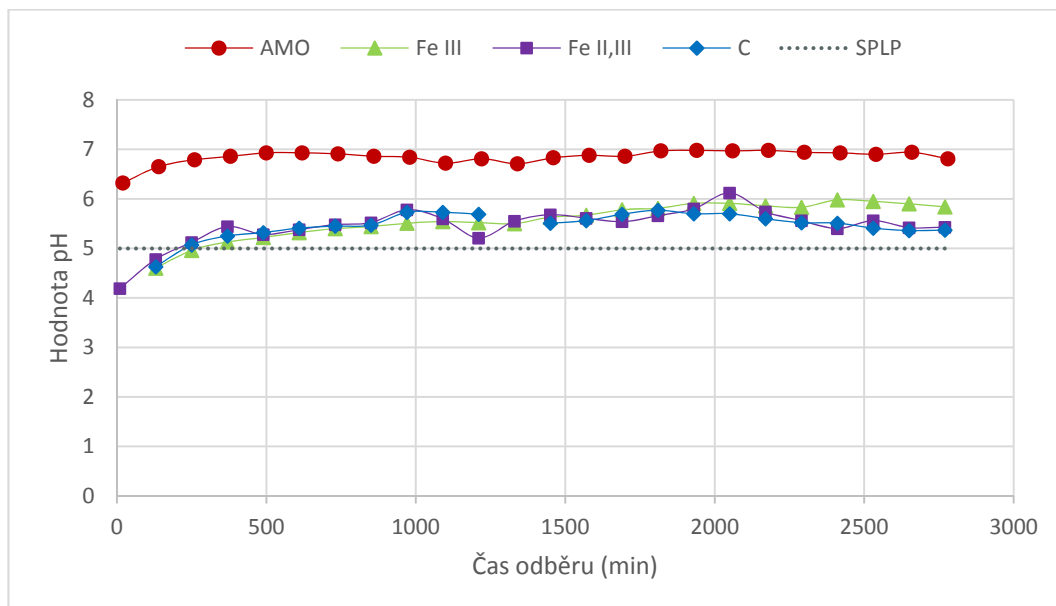
Obr. 2 Koncentrace organického uhlíku v eulátu jednotlivých variant experimentu

AMO 2%	výluh vzorku půdy ošetřené syntetizovaným oxidem manganu
Fe III 2%	výluh vzorku ošetřené magnemitem
Fe II, III 2%	výluh vzorku půdy ošetřené magnetitem
C	kontrolní vzorek půdy, půda nebyla nijak ošetřena



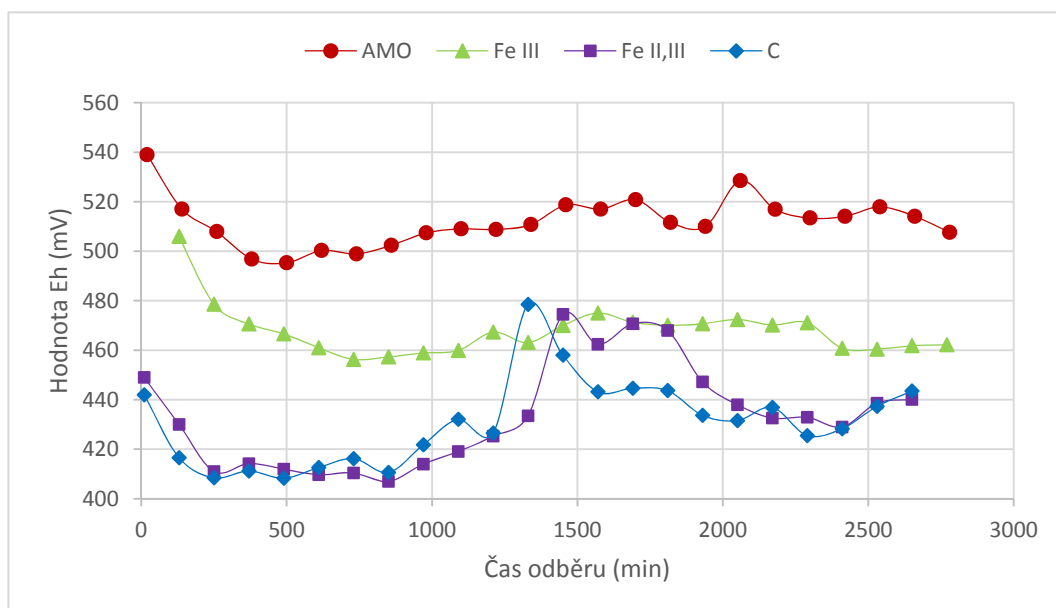
Obr. 3 Změny hodnot pH v eulátu jednotlivých variant experimentu

AMO 2% výluh vzorku půdy ošetřené syntetizovaným oxidem manganu
 Fe III 2% výluh vzorku ošetřené magnetitem
 Fe II, III 2% výluh vzorku půdy ošetřené magnetitem
 C kontrolní vzorek půdy, půda nebyla nijak ošetřena



Obr. 4 Změny redox potenciálu v eulátu jednotlivých variant experimentu

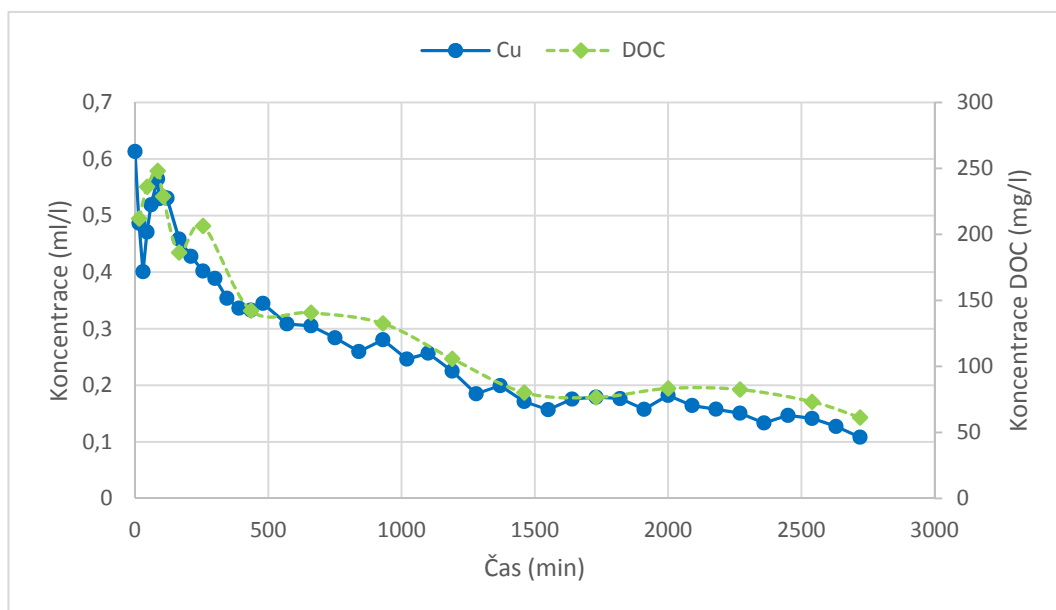
AMO 2% výluh vzorku půdy ošetřené syntetizovaným oxidem manganu
 Fe III 2% výluh vzorku ošetřené magnetitem
 Fe II, III 2% výluh vzorku půdy ošetřené magnetitem
 C kontrolní vzorek půdy, půda nebyla nijak ošetřena



Obr. 5 Koncentrace mědi a organického uhlíku naměřené v eluátu AMO

Cu koncentrace mědi v eluátu

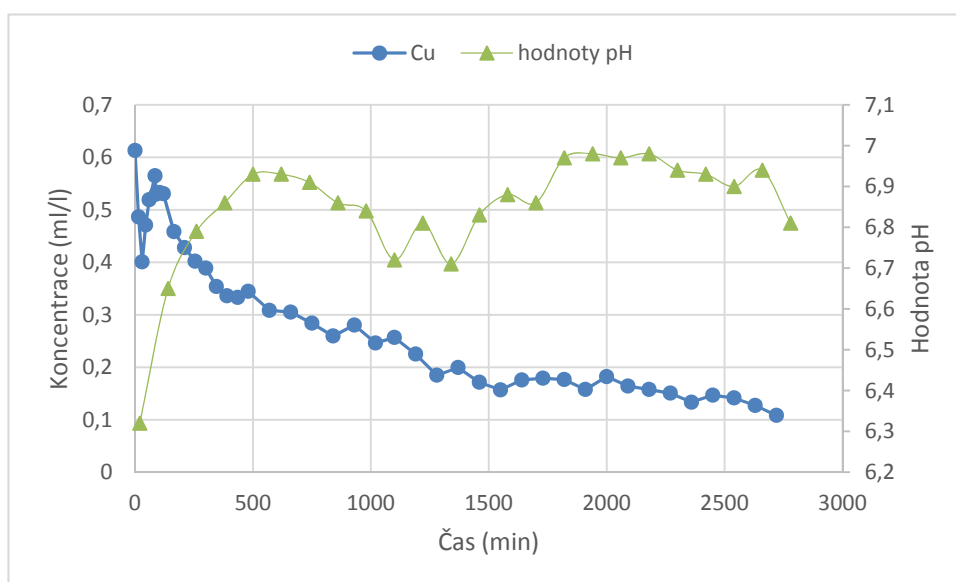
DOC obsah organického uhlíku v eluátu



Obr. 6 Koncentrace mědi a hodnoty pH naměřené ve eluátu AMO

Cu koncentrace mědi v eluátu

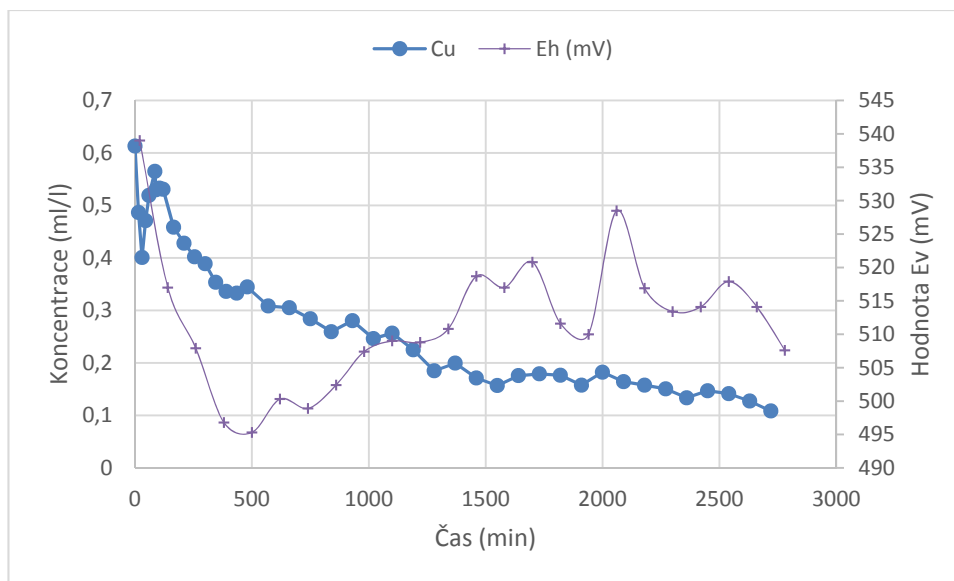
Hodnoty pH změny hodnot půdní reakce v eluátu



Obr. 7 Koncentrace mědi a hodnoty redox potenciálu naměřené v eluátu AMO

Cu koncentrace mědi v eluátu

Eh(mV) změny hodnot redox potenciálu



7.4. Diskuze

Při hodnocení výsledků sekvenční extrakce, bylo zjištěno, že olovo je nejvíce přítomno v reziduální frakci, jejíž podíl je téměř 60%.

U kadmia připadá největší podíl, což je 66%, na vyměnitelnou frakci.

Měď se vyskytuje především v reziduální frakci (47%), která přibližně odpovídá frakci kovů vázané na oxidy. Vyměnitelná frakce mědi tvoří podíl asi 27%, to zřejmě souvisí s nízkou hodnotou pH. Podíl 20% oxidovatelné frakce mědi vázané na půdní organickou hmotu je v souladu s její afinitou pro organickou půdní hmotu, a to i v případech nižších hodnot pH (Della Puppa et al. 2013; Ettler et al. 2014; Michálková et al. 2014).

Na rozdíl od inkubačního experimentu prováděného Michálkovou et al. (2014), a patrně v důsledku předchozí měsíční inkubace půdy s stabilizačními činidly v režimu 60-70% vlhkosti, nebylo ve výluhu půdy ošetřené AMO zaznamenáno žádné intenzivní rozpouštění půdní organické hmoty. Vysoké koncentrace DOC u vzorků varianty AMO svědčí o rozpouštění půdní organické hmoty. Byla zjištěna korelace koncentrací mědi a DOC, která byla rovněž pozorována Spullerem a kol. (2007) a pravděpodobně souvisí s uvolňováním mědi z jejích mobilních komplexů s půdní organickou hmotou.

Podle koncentrací mědi v eluátu bylo nejúčinnější stabilizační působení AMO v prvních 1000 min. Současně však bylo zaznamenáno i významné zvýšení hodnoty pH. Hodnoty pH byly rovněž nejvyšší v eluátu vzorku AMO. Ovšem změny pH byly ovšem podobné i u výluhů ostatních vzorků (Michálková et al. 2014).

7.5. Závěr

Bylo zjištěno, že nanooxidy mají potenciál využití při stabilizaci půdy kontaminované rizikovými prvky. Nejlepší účinnost byla zjištěna u vzorku půdy ošetřené AMO. U výluhu AMO je však vhodné sledovat současně hodnoty DOC, neboť by mohlo dojít k intenzivnímu rozpouštění půdní organické hmoty. Zároveň byla pozorována korelace mezi koncentrací mědi a DOC v odebraném eulátu vzorku AMO. Na základě výsledků lze předpokládat, že stabilizační účinnost nanooxidů, zvláště AMO, může být významně ovlivněna změnou hodnot pH. U redox potenciálu nebyl zaznamenán žádný výrazný vliv na efekt stabilizace.

8. ZDROJE INFORMACÍ A LITERATURY

ABBOTT, E.H., J.T. BELL, R.A. FJELD, J.R. PETERSON, T.M. SIVAVEC a M.R. TRUDELL, 2002. In situ treatment of mercury contaminated soils. *Center for Research and Technology Development, (Publication) CRTD, American Society of Mechanical Engineers*. roč. 64, s. 769–773.

ABUMAIZAR, R.J. a E.H. SMITH, 1999. Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials* [online]. roč. 70, č. 1-2, s. 71–86. ISSN 03043894 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(99)00149-1

ADRIANO, D.C., W.W. WENZEL, J. VANGRONVELD a N.S. BOLAN, 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* [online]. roč. 122, č. 2-4 SPEC. IIS., s. 121–142. ISSN 00167061 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2004.01.003

ALTER, S.R., M.L. BRUSSEAU, J.J. PIATT, A. RAY-MAITRA, J.-M. WANG a R.B. CAIN, 2003. Use of tracer tests to evaluate the impact of enhanced-solubilization flushing on in-situ biodegradation. *Journal of Contaminant Hydrology* [online]. roč. 64, č. 3-4, s. 191–202. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-7722(02)00203-6

AMSTAETTER, K., T. BORCH, P. LARESE-CASANOVA a A. KAPPLER, 2010. Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite (α -FeOOH). *Environmental Science and Technology* [online]. roč. 44, č. 1, s. 102–108. ISSN 0013936X (ISSN). Dostupné z: doi:10.1021/es901274s

ANON., nedatováno. *VÚMOP - Pedologické dny 2011* [online] [vid. 7. duben 2015]. Dostupné z: <http://www.vumop.cz/index.php?p=pedodny&site=default>

BAKER, A.J.M., R.D. REEVES a S.P. MCGRATH, 1991. In situ decontamination of heavy metal polluted soils using crops of metal-accumulating plants - A feasibility study. *In Situ Bioreclamation*. s. 600–605.

BAKER, L.R., G.M. PIERZYNSKI, G.M. HETTIARACHCHI, K.G. SCHECKEL a M. NEWVILLE, 2012. Zinc speciation in proximity to phosphate application points in a lead/zinc smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* [online]. roč. 41, č. 6, s. 1865–1873. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84869400976&partnerID=40&md5=cc57e54f5a4047ddb1c0b14411d825f2>

BASTA, N.T., R. GRADWOHL, K.L. SNETHEN a J.L. SCHRODER, 2001. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality* [online]. roč. 30, č. 4, s. 1222–1230. ISSN 00472425 (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034947188&partnerID=40&md5=d109c7f63eec70306e201bf43689c509>

BASTA, N.T. a S.L. MCGOWEN, 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution* [online]. roč. 127, č. 1, s. 73–82. ISSN 02697491 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/S0269-7491(03)00250-1

BATTAGLIA-BRUNET, F., M.-C. DICTOR, F. GARRIDO, C. CROUZET, D. MORIN, K. DEKEYSER, M. CLARENS a P. BARANGER, 2002. An arsenic(III)-oxidizing bacterial population: Selection, characterization, and performance in reactors. *Journal of Applied Microbiology* [online]. roč. 93, č. 4, s. 656–667. ISSN 13645072 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1046/j.1365-2672.2002.01726.x

BENDER, J., R.F. LEE a P. PHILLIPS, 1995. Uptake and transformation of metals and metalloids by microbial mats and their use in bioremediation. *Journal of Industrial Microbiology* [online]. roč. 14, č. 2, s. 113–118. ISSN 01694146 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1007/BF01569892

BHATTACHARYA, S., K. GUPTA, S. DEBNATH, U.C. GHOSH, D. CHATTOPADHYAY a A. MUKHOPADHYAY, 2012. Arsenic bioaccumulation in rice and edible plants and subsequent transmission through food chain in Bengal basin: A review of the perspectives for environmental health. *Toxicological and Environmental Chemistry* [online]. roč. 94, č. 3, s. 429–441. Dostupné z: doi:10.1080/02772248.2012.657200

BOLAN, Nanthi, Anitha KUNHIKRISHNAN, Ramya THANGARAJAN, Jurate KUMPIENE, Jinhee PARK, Tomoyuki MAKINO, Mary Beth KIRKHAM a Kirk SCHECKEL, 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* [online]. roč. 266, č. 0, s. 141–166. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.018

BOLAN, N.S., D.C. ADRIANO, A. KUNHIKRISHNAN, T. JAMES, R. MCDOWELL a N. SENESI, 2011. *Dissolved Organic Matter. Biogeochemistry, Dynamics, and Environmental Significance in Soils*. Advances in Agronomy.

BOLAN, N.S., D.C. ADRIANO, P.A. MANI a A. DURAISAMY, 2003a. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil* [online]. roč. 251, č. 2, s. 187–198. ISSN 0032079X (ISSN). Dostupné z: doi:10.1023/A:1023037706905

BOLAN, N.S., D.C. ADRIANO a R. NAIDU, 2003b. Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. roč. 177, s. 1–44.

BOLAN, N.S., G. CHOPPALA, A. KUNHIKRISHNAN, J. PARK a R. NAIDU, 2013. *Microbial transformation of trace elements in soils in relation to bioavailability and remediation*. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*.

BOLAN, N.S., M.A. KHAN, J. DONALDSON, D.C. ADRIANO a C. MATTHEW, 2003c. Distribution and bioavailability of copper in farm effluent. *Science of the Total Environment* [online]. roč. 309, č. 1-3, s. 225–236. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(03)00052-4

BOLAN, N.S., M.A. KHAN, J. DONALDSON, D.C. ADRIANO a C. MATTHEW, 2003d. Distribution and bioavailability of copper in farm effluent. *Science of the Total Environment* [online]. roč. 309, č. 1-3, s. 225–236. ISSN 00489697 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(03)00052-4

BOLAN, N.S., R. NAIDU, J.K. SYERS a R.W. TILLMAN, 1999. *Surface Charge and Solute Interactions in Soils* [online]. *Advances in Agronomy*. ISBN 00652113 (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0012514772&partnerID=40&md5=6dee442c5cd0b61e01558249799e7dde>

BOURG, A.C.M., 1995. *Speciation of Heavy Metals and Implications for Their Mobility, Heavy Metals*. s. 19–32.

BRALLIER, S., R.B. HARRISON, C.L. HENRY a X. DONGSEN, 1996. Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water, Air, and Soil Pollution* [online]. roč. 86, č. 1-4, s. 195–206. ISSN 00496979 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1007/BF00279156

BROWN, K.S., 1995. The green clean. The emerging field of phytoremediation takes root. *BioScience*. roč. 45, č. 9, s. 579–582.

CAMERON, R.E., 1992. Guide to site and soil description of hazardous waste site characterization. *Guide to Site and Soil Description for Hazardous Waste Site Characterization*.

CLEMENTE, R., A. ESCOLAR a M.P. BERNAL, 2006. Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresource Technology* [online]. roč. 97, č. 15, s. 1894–1901. ISSN 09608524 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2005.08.018

CONNER, J.R., 1990. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*.

ČURLÍK, JÁN, OndReJ ĎURŽA, ĽuBOMÍR JURKOVIČ, ReNATA HODOSSYOVÁ a MaRTiN KOLESÁR, 2011. Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska. *Mineralia Slovaca*. roč. 43, s. 365–376.

ČURLÍK, JÁN a ĽUBOMÍR JURKOVIČ, nedatováno. PEDOGEOCHÉMIA.

DAVENPORT, J.R. a F.J. PEREYEA, 1991. Phosphate fertilizers influence leaching of lead and arsenic in a soil contaminated with lead arsenate. *Water, Air, and Soil Pollution* [online]. roč. 57-58, č. 1, s. 101–110. ISSN 00496979 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1007/BF00282873

DHILLON, K.S. a S.K. DHILLON, 2003. Quality of underground water and its contribution towards selenium enrichment of the soil-plant system for a seleniferous region of northwest India. *Journal of Hydrology* [online]. roč. 272, č. 1-4, s. 120–130. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-1694(02)00259-7

DIELS, L., J. GEETS, W. DEJONGHE, S. VAN ROY, K. VANBROEKHOVEN, A. SZEWCZYK a G. MALINA, 2006. Heavy metal immobilization in groundwater by in situ bioprecipitation: Comments and questions about efficiency and sustain ability of the process. In: [online]. s. 93–106. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-58349106642&partnerID=40&md5=0351740af8bcdf383697984f233b9e7d>

DOPP, E., L.M. HARTMANN, A.-M. FLOREA, A.W. RETTENMEIER a A.V. HIRNER, 2004. Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal(lloid) compounds. *Critical Reviews in Toxicology* [online]. roč. 34, č. 3, s. 301–333. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2442711262&partnerID=40&md5=e74c06b4698e4181480e35b91059d721>

ETTLER, Vojtěch, Vladislav KNYTL, Michael KOMÁREK, Loïc Della PUPPA, François BORDAS, Martin MIHALJEVIČ, Mariana KLEMENTOVÁ a Ondřej ŠEBEK, 2014. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* [online]. roč. 214–215, č. 0, s. 2–9. ISSN 0016-7061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2013.10.011

FASSETT, D.W., 1980. Cadmium. *Metals in the Environment*. s. 61–110.

FENGER, J., 2009. Air pollution in the last 50 years - From local to global. *Atmospheric Environment* [online]. roč. 43, č. 1, s. 13–22. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.061

FENG, X.H., L.M. ZHAI, W.F. TAN, F. LIU a J.Z. HE, 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* [online]. roč. 147, č. 2, s. 366–373. ISSN 02697491 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2006.05.028

FERGUSON, J.F. a J. GAVIS, 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research* [online]. roč. 6, č. 11, s. 1259–1274. ISSN 00431354 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/0043-1354(72)90052-8

FLIS, J., M. MANECKI a T. BAJDA, 2011. Solubility of pyromorphite Pb₅(PO₄)₃Cl-mimetite Pb₅(AsO₄)₃Cl solid solution series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. roč. 75, č. 7, s. 1858–1868. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79952450535&partnerID=40&md5=ef49188d52b1328ad9ed12df93778d3d>

FRANKENBERGER JR., W.T. a M. ARSHAD, 2001. Bioremediation of selenium-contaminated sediments and water. *BioFactors*. roč. 14, č. 1-4, s. 241–254.

GADD, G.M., 2000. Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. roč. 11, č. 3, s. 271–279. ISSN 09581669 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/S0958-1669(00)00095-1

GRČMAN, H., D. VODNIK, Š. VELIKONJA-BOLTA a D. LEŠTAN, 2003. Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. *Journal of Environmental Quality* [online]. roč. 32, č. 2, s. 500–506. ISSN 00472425 (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037345867&partnerID=40&md5=e977cf82108c733b0325d3c25c905d3c>

HAFSTEINSDÓTTIR, E.G., D.A. WHITE, D.B. GORE a S.C. STARK, 2011. Products and stability of phosphate reactions with lead under freeze-thaw cycling in simple systems. *Environmental Pollution* [online]. roč. 159, č. 12, s. 3496–3503. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80053644379&partnerID=40&md5=73877cead8ffc06eb33af2526f214680>

HARTLEY, W., R. EDWARDS a N.W. LEPP, 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* [online]. roč. 131, č. 3, s. 495–504. ISSN 02697491 (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1016/j.envpol.2004.02.017](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.02.017)

HONG, C.O., D.K. LEE, D.Y. CHUNG a P.J. KIM, 2007. Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. roč. 52, č. 4, s. 496–502. Dostupné z: [doi:10.1007/s00244-006-0097-0](https://doi.org/10.1007/s00244-006-0097-0)

HSU, N.-H., S.-L. WANG, Y.-C. LIN, G.D. SHENG a J.-F. LEE, 2009. Reduction of Cr(VI) by crop-residue-derived black carbon. *Environmental Science and Technology* [online]. roč. 43, č. 23, s. 8801–8806. ISSN 0013936X (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1021/es901872x](https://doi.org/10.1021/es901872x)

HUA, M., S. ZHANG, B. PAN, W. ZHANG, L. LV a Q. ZHANG, 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. roč. 211-212, s. 317–331. ISSN 03043894 (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.016](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016)

CHLOPECKA, A., 1992. Forms of trace metals from inorganic sources in soils and amounts found in spring barley. *Water Air Soil Pollut.* roč. 66.

CHOPIN, E.I.B., B. MARIN, R. MKOUNGAFOKO, A. RIGAUX, M.J. HOPGOOD, E. DELANNOY, B. CANCEŠ a M. LAURAIN, 2008. Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environmental Pollution* [online]. roč. 156, č. 3, s. 1092–1098. Dostupné z: [doi:10.1016/j.envpol.2008.04.015](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.015)

ING. JAROSLAVA SOBOCKÁ, PHD. A KOLEKTIV, nedatováno. *HYGIENA PŮDY*. B.m.: VÝKUMNÝ ÚSTAV PŮDOZNALECTVA A OCHRANY PŮDY BRATISLAVA.

ING. JAROSLAVA SOBOCKÁ, PHD. A KOLEKTIV, nedatováno. *HYGIENA PŮDY*. B.m.: VÝKUMNÝ ÚSTAV PŮDOZNALECTVA OCHRANY A PŮDY BRATISLAVA.

JAMES, B.R., J.C. PETURA, R.J. VITALE a G.R. MUSSOLINE, 1995a. Hexavalent chromium extraction from soils: A comparison of five methods. *Environmental Science & Technology* [online]. s. 2377–2381. ISSN 0013936X (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028991577&partnerID=40&md5=5e95d21b6e892179425c7e30a22f77ed>

JAMES, B.R., J.C. PETURA, R.J. VITALE a G.R. MUSSOLINE, 1995b. Hexavalent chromium extraction from soils: A comparison of five methods. *Environmental Science & Technology* [online]. s. 2377–2381. ISSN 0013936X (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028991577&partnerID=40&md5=5e95d21b6e892179425c7e30a22f77ed>

JASPERSE, B.H. a C.R. RYAN, 1992. Stabilization and fixation using soil mixing. *Proceedings of the ASCE Specialty Conference on Grouting, Soil Improvement and Geosynthetics*.

JELÍNEK, E. a E. JULÁKOVÁ, 2008. *skripta Moderní analytické metody v geologii*. B.m.: VŠCHT Praha.

KABATA-PENDIAS, A., 1992. Trace metals in soils in Poland - Occurrence and behaviour. *Trace Substances in Environmental Health*. roč. 25, s. 53–70.

KHAN, J.A., N.S. SHAH, S. NAWAZ, M. ISMAIL, F. REHMAN a H.M. KHAN, 2015. Role of eaq^- , $\bullet OH$ and $H\bullet$ in radiolytic degradation of atrazine: A kinetic and mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials* [online]. roč. 288, s. 147–157. ISSN 03043894 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2014.11.026

KOMÁREK, M., A. VANĚK a V. ETTLER, 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environmental Pollution* [online]. roč. 172, s. 9–22. ISSN 02697491 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2012.07.045

LAKANEN, E. a R. ERVIÖ, 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agric. Fenn.* roč. 123, s. 223–232.

LAKE, D.L., 1987a. Chemical speciation of heavy metals in sewage sludge and related matrices. *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Volume I: Sources, Analysis and Legislation*. roč. 1, s. 125–153.

LAKE, D.L., 1987b. Chemical speciation of heavy metals in sewage sludge and related matrices. *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Volume I: Sources, Analysis and Legislation*. roč. 1, s. 125–153.

LI, H., J. WANG, Y. TENG a Z. WANG, 2006. Study on the mechanism of transport of heavy metals in soil in western suburb of Beijing. *Chinese Journal of Geochemistry* [online]. roč. 25, č. 2, s. 173–177. Dostupné z: doi:10.1007/BF02872178

LOGANATHAN, P., M.J. HEDLEY a N.D. GRACE, 2008. *Pasture soils contaminated with fertilizer-derived cadmium and fluorine: Livestock effects*. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*.

LOVELEY, D.R., 1995. Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction. *Journal of Industrial Microbiology* [online]. roč. 14, č. 2, s. 85–93. ISSN 01694146 (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028999699&partnerID=40&md5=1570b2a548eec089c1e2d291109017f7>

LUM, K.R. a D.G. EDGAR, 1983. Determination of the chemical forms of cadmium and silver in sediments by Zeeman effect flame atomic-absorption spectrometry. *Analyst*. roč. 108, č. 1289, s. 918–924.

LU, P., N.T. NUHFER, S. KELLY, Q. LI, H. KONISHI, E. ELSWICK a C. ZHU, 2011. Lead coprecipitation with iron oxyhydroxide nano-particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. roč. 75, č. 16, s. 4547–4561. Dostupné z: doi:10.1016/j.gca.2011.05.035

MAHIMAIRAJA, S., N.S. BOLAN, D.C. ADRIANO a B. ROBINSON, 2005a. *Arsenic Contamination and its Risk Management in Complex Environmental Settings*. *Advances in Agronomy*.

MAHIMAIRAJA, S., N.S. BOLAN, D.C. ADRIANO a B. ROBINSON, 2005b. *Arsenic Contamination and its Risk Management in Complex Environmental Settings* [online]. Advances in Agronomy. ISBN 00652113 (ISSN); 0120007843 (ISBN); 9780120007844 (ISBN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-31844435282&partnerID=40&md5=5cb2473c1280e476e141bcd0af979e42>

MATTHEWS, P.J., 1984. Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture. *Critical Reviews in Environmental Control*. roč. 14, č. 3, s. 199–250.

MCDOWELL, R.W., 2010. Is cadmium loss in surface runoff significant for soil and surface water quality: A study of flood-irrigated pastures? *Water, Air, and Soil Pollution* [online]. roč. 209, č. 1-4, s. 133–142. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77952240529&partnerID=40&md5=f11a2ab2b8e05d6c19b8be8aff34be94>

MCDOWELL, R.W., 2012. The rate of accumulation of cadmium and uranium in a long-term grazed pasture: Implications for soil quality. *New Zealand Journal of Agricultural Research* [online]. roč. 55, č. 2, s. 133–146. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84862854112&partnerID=40&md5=196f8dc81cd8502755ed1e50f0dd9926>

MICHÁLKOVÁ, Zuzana, Michael KOMÁREK, Hana ŠILLEROVÁ, Loïc DELLA PUPPA, Emmanuel JOUSSEIN, François BORDAS, Aleš VANĚK, Ondřej VANĚK a Vojtěch ETTLER, 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* [online]. 12., roč. 146, s. 226–234 [vid. 11. duben 2015]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2014.08.004

MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ, 1999. Vyhláška o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků - č. 275/1998 Sb. - Aktuální znění. Příloha č. 8 k vyhlášce č. 275/1998 Sb [online] [vid. 11. duben 2015]. Dostupné z: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/1998-275#prilohy>

MIYATA, N., Y. TANI, M. SAKATA a K. IWAHORI, 2007. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. roč. 104, č. 1, s. 1–8. ISSN 13891723 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1263/jbb.104.1

MULLIGAN, C.N., R.N. YONG a B.F. GIBBS, 1999. Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *Soil and Sediment Contamination*. roč. 8, č. 2, s. 231–254.

MULLIGAN, C. N., R. N. YONG a B. F. GIBBS, 2001a. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering geology* [online]. roč. 60, č. 1, s. 193–207 [vid. 8. duben 2014]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013795200001010>

MULLIGAN, C.N., R.N. YONG a B.F. GIBBS, 2001b. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Geoenvironmental Engineering* [online]. roč. 60, č. 1–4, s. 193–207. ISSN 0013-7952. Dostupné z: doi:10.1016/S0013-7952(00)00101-0

NAIDU, R., N.S. BOLAN, R.S. KOOKANA a K.G. TILLER, 1994a. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*. roč. 45, č. 4, s. 419–429.

NAIDU, R., N.S. BOLAN, R.S. KOOKANA a K.G. TILLER, 1994b. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science* [online]. roč. 45, č. 4, s. 419–429. ISSN 13510754 (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028166164&partnerID=40&md5=11a332073c01490ffe1ca2612e46e1d0>

NG, D.-Q., T.J. STRATHMANN a Y.-P. LIN, 2012. Role of orthophosphate as a corrosion inhibitor in chloraminated solutions containing tetravalent lead corrosion product PbO₂. *Environmental Science and Technology* [online]. roč. 46, č. 20, s. 11062–11069. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-8486992749&partnerID=40&md5=27f465be4f0866c49de2c5c67bb3fe11>

NRIAGU, J.O. a J.M. PACYNA, 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. roč. 333, č. 6169, s. 134–139.

PARK, J.H., G.K. CHOPPALA, N.S. BOLAN, J.W. CHUNG a T. CHUASAVATHI, 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil* [online]. roč. 348, č. 1-2, s. 439–451. ISSN 0032079X (ISSN). Dostupné z: doi:10.1007/s11104-011-0948-y

PETROZELLI, G., G. GIUDI a L. LUBRANO, 1983. *Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment*. roč. 475.

RAVICHANDRAN, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter - A review. *Chemosphere* [online]. roč. 55, č. 3, s. 319–331. ISSN 00456535 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2003.11.011

SÁŇKA, Milan a Jan MATERNA, 2004. *Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR*. B.m.: Ministerstvo životního prostředí.

SHUMAN, L.M., 1985a. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*. roč. 140, č. 1, s. 11–22.

SHUMAN, L.M., 1985b. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science* [online]. roč. 140, č. 1, s. 11–22. ISSN 0038075X (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0022230922&partnerID=40&md5=f749d4eb79a654395fae71202dae5a3b>

SCHNOOR, J.L., 1997. Phytoremediation. *Phytoremediation*.

SPULLER, Cornelia, Harald WEIGAND a Clemens MARB, 2007. Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land [online]. 15.3., roč. 141, č. 2, s. 378–387. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.082

TESSIER, A., P.G.C. CAMPBELL a M. BLSSON, 1979a. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. roč. 51, č. 7, s. 844–851.

TESSIER, A., P.G.C. CAMPBELL a M. BLSSON, 1979b. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. roč. 51, č. 7, s. 844–851.

TESSIER, A., P.G.C. CAMPBELL a M. BLSSON, 1979c. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* [online]. roč. 51, č. 7, s. 844–851. ISSN 00032700 (ISSN). Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0018479594&partnerID=40&md5=4588af23f37a23ed494846e06146acb1>

ULLRICH, Susanne M., Trevor W. TANTON a Svetlana A. ABDRAŠITOVA, 2001. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. roč. 31, č. 3, s. 241–293 [vid. 16. duben 2014]. ISSN 1064-3389. Dostupné z: [doi:10.1080/20016491089226](https://doi.org/10.1080/20016491089226)

VÁCHA, R., J. NEMECEK a E. PODLESAKOVA, 2002. Geochemical and anthropogenic soil loads by potentially risky elements. *ROSTLINNA VYROBA* [online]. roč. 48, č. 10, s. 441–447 [vid. 6. duben 2015]. Dostupné z: http://www.cazv.cz/2003/2002/rv10_02/vacha.pdf?gathStatIcon=true

VAREKAMP, J.C. a P.R. BUSECK, 1986. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Applied Geochemistry* [online]. roč. 1, č. 1, s. 65–73. Dostupné z: [doi:10.1016/0883-2927\(86\)90038-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(86)90038-7)

VOJTÁŠ, J. a L. MATÚŠKOVÁ, nedatováno. Contaminated areas identification for selected risk elements. *Vedecké práce*. s. 185.

WALKER, D.J., R. CLEMENTE a M.P. BERNAL, 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere* [online]. roč. 57, č. 3, s. 215–224. ISSN 00456535 (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1016/j.chemosphere.2004.05.020](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.020)

WANG, J., F.-J. ZHAO, A.A. MEHARG, A. RAAB, J. FELDMANN a S.P. MCGRATH, 2002. Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation. *Plant Physiology* [online]. roč. 130, č. 3, s. 1552–1561. ISSN 00320889 (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1104/pp.008185](https://doi.org/10.1104/pp.008185)

WIGHTWICK, A.M., S.A. SALZMAN, S.M. REICHMAN, G. ALLINSON a N.W. MENZIES, 2013. Effects of copper fungicide residues on the microbial function of vineyard soils. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. roč. 20, č. 3, s. 1574–1585. Dostupné z: [doi:10.1007/s11356-012-1114-7](https://doi.org/10.1007/s11356-012-1114-7)

WU, L.H., Y.M. LUO, X.R. XING a P. CHRISTIE, 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment* [online]. roč. 102, č. 3, s. 307–318. ISSN 01678809 (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1016/j.agee.2003.09.002](https://doi.org/10.1016/j.agee.2003.09.002)

ZIMMERMAN, A.R., 2010. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology* [online]. roč. 44, č. 4, s. 1295–1301. ISSN 0013936X (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1021/es903140c](https://doi.org/10.1021/es903140c)

9. PŘÍLOHY

- PŘÍLOHA 1 KITÉRIA HODNOCENÍ RIZIKOVÝCH PRVKŮ ČESKÁ REPUBLIKA
- PŘÍLOHA 2 KITÉRIA HODNOCENÍ RIZIKOVÝCH PRVKŮ VELKÁ BRITÁNIE
- PŘÍLOHA 3 KITÉRIA HODNOCENÍ RIZIKOVÝCH PRVKŮ HOLANDSKO
- PŘÍLOHA 4 HODNOTY NĚKTERÝCH RIZIKOVÝCH CEC A FAO

Příloha 1 Kritéria hodnocení rizikových prvků Česká republika

Vyhláška Českého MŽP č.13 /1994

Tab. 5 Maximální přípustné hodnoty v 2M HNO₃ (mg.kg⁻¹)

Prvky	lehké půdy	ostatní půdy
As	4,5	4,5
Be	2	2
Cd	0,4	1
Co	10	25
Cr	40	40
Cu	30	50
Hg	-	-
Mo	5	5
Ni	15	25
Pb	50	70
V	20	50
Zn	50	100

Tab. 6 Maximální přípustné hodnoty v lučavce královské (mg.kg⁻¹)

Prvky	lehké půdy	ostatní půdy
As	30	30
Be	7	7
Cd	0,4	1
Co	10	25
Cr	100	200
Cu	60	100
Hg	0,6	0,8
Mo	5	5
Ni	60	80
Pb	100	140
V	150	220
Zn	130	200

Příloha 2 Kritéria hodnocení rizikových prvků Velká Británie

Tab. 7UK Department of the Environment ICRL hraniční koncentrace kovových kontaminantů pro životní prostředí (UK Department of the Environment, 1986)

- (t) totální
 (extr) extrahovatelný
 * totální obsahy pro dané prostředí
 ** Cr6+ extrahovány v 0,1M HCl při 37,5 °C
 *** extrahovány v 0,05M EDTA

Polutant	Výskyt	Prahová hraniční hodnota* (mg.g ⁻¹)
Polutanty, které můžou představovat nebezpečí pro lidské zdraví		
As	Zahrady, zahrádky	10
As	Parky, hřiště, otevřený prostor	40
Cd	Zahrady, zahrádky	3
Cd	Parky, hřiště, otevřený prostor	15
Cr (6+)**	Zahrady, zahrádky	25
Cr (6+)**	Parky, hřiště, otevřený prostor	-
Cr (t)	Zahrady, zahrádky	600
Cr (t)	Parky, hřiště, otevřený prostor	1000
Pb	Zahrady, zahrádky	500
Pb	Parky, hřiště, otevřený prostor	2000
Hg	Zahrady, zahrádky	1
Hg	Parky, hřiště, otevřený prostor	20
Se	Zahrady, zahrádky	3
Se	Parky, hřiště, otevřený prostor	6
Fytotoxické polutanty, které obvykle nepředstavují nebezpečí pro lidské zdraví		
B	Všude, kde rostou rostliny	3
Cu (t)	Všude, kde rostou rostliny	130
Cu (extr)***	Všude, kde rostou rostliny	50
Ni (t)	Všude, kde rostou rostliny	70
Ni (extr)	Všude, kde rostou rostliny	20
Zn (t)	Všude, kde rostou rostliny	300
Zn (extr)	Všude, kde rostou rostliny	130

Příloha 3 Kritéria hodnocení rizikových prvků Holandsko

Tab. 8 Holandské normy hodnocení kontaminace (Alloway a Ayres 1997)

- A normální porovnávací hodnota (reference value)
- B testovací hodnota, která vyvolává nutnost dalšího průzkumu (test requirements)
- C intervenční hodnota, překročení které vyvolává nutnost sanace (intervention value)
- STV* optimální, cílová hodnota (target value) pro „standardní půdu“, která má 10 % humusu a 25 % jílu pro jiný poměr humusu a jílu jsou použité přepočtové vzorce

Standardní půda - obsah prvků (mg.kg-1)				
Prvek	A	B	C	STV*
As	20	30	50	29
Ba	200	400	2000	200
Cd	1	5	20	0,8
Co	20	50	300	10
Cr	100	250	800	100
Cu	50	100	500	36
Hg	0,5	2	10	0,3
Mo	10	40	200	10
Ni	50	100	500	35
Pb	50	150	600	85
Sn	20	50	300	20
Zn	200	500	3000	140

Příloha 4 Hodnoty některých rizikových CEC a FAO

Tab. 9 Nejvyšší přípustné koncentrace vybraných prvků v půdě v některých zemích.

Nejvyšší přípustné koncentrace v půdě (mg.kg-1)							
Prvek	Německo	Velká Británie	Francie	Holandsko	Kanada	Maďarsko	CEC
Cd	3	3	5,4	2	4	1	1 - 3
Hg	2	1	2,7	2	1	1	-
Pb	100	250	210	100	100	100	50 - 140
As	-	10	-	2	15	7	-
Cr	100	600	360	100	-	-	50 - 300
Ni	50	75	60	20	36	50	30 - 75
Zn	300	300	750	400	370	-	150 - 300

Tab. 10 Normy rizikových prvků v půdách a zdrojích živin (FAO, 1993)

* Hodnotící kritéria

VN velmi nízká

N nízká

S střední

V vysoká

VV velmi vysoká

Nd nadměrná

** Stanovovací metody koncentrace

AAAC octan amonní a kyselina octová

EDTA kyselina etyléndiamínotetraoctová

DTPA kyselina dietyléntriáminopentaoctová

Prvek	Hodnotící kritéria koncentrace v půdě (mg.kg ⁻¹)*						Metoda**
	VN	N	S	V	VV	Nd	
Cu	< 0,7	0,7 - 2	2 - 6	6 - 18	> 18	> 17 - 25	AAAC EDTA
Fe	< 30	30 - 75	75 - 200	200 - 500	> 500	----	AAAC EDTA
Mn	< 4	4 - 14	14 - 50	50 - 170	> 170	> 170 - 240	DTPA
Mo	< 0,003	0,003-0,014	0,014-0,065	0,065-0,3	> 0,3	> 0,3 - 1	AAAC EDTA
Zn	< 0,2	0,2 - 0,7	0,7 - 2,4	2,4 - 8	> 8	> 10 - 20	DTPA