ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Redukční procesy v průběhu adsorpce Cr(VI) na jednotlivé půdní komponenty

Reduction processes during adsorption of Cr(VI) on particular soil components

Bakalářská práce

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

Bakalant: Lucie Matysová

Praha 2018

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Lucie Matysová

Územní technická a správní služba

Název práce

Redukční procesy v průběhu adsorpce Cr(VI) na jednotlivé půdní komponenty

Název anglicky

Reduction processes during adsorption of Cr(VI) on particular soil components

---

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je představení problematiky redukčních procesů, které doprovázejí adsorpční procesy Cr(VI) v půdách. Využití redukčních procesů při odstraňování Cr(VI) z kontaminovaných složek životního prostředí.

Metodika

Tvorba kritického přehledu současných znalostí využití redukčních procesů při odstraňování Cr(VI) ze znečištěných půd.

Doporučený rozsah práce

40 str.

Klíčová slova

chrom, adsorpce, redukce, půdní komponenty

Doporučené zdroje informací

B. Dhal, H.N. Thatoi, N.N. Das, B.D. Pandey, 2013: Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste. Journal of Hazardous Materials 250: 272 – 291

J. Kotaś, Z. Stasicka, 2000: Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental Pollution 107: 263 – 283

J.W. Kitchen, T.M. Johnson, T.D. Bullen, J. Zhu, A. Raddatz, 2012: Chromium isotope fractionation factors for reduction of Cr(VI) by aqueous Fe(II) and organic molecules. Geochimica et Cosmochimica Acta 89: 190 – 201

L. N. Døssing, K. Dideriksen, S.L.S. Stipp, R. Frei, 2011: Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. Chemical Geology 285: 157 – 166

Y. Li, Q. Yue, B. Gao, 2010: Effect of humic acid on the Cr(VI) adsorption onto Kaolin. Applied Clay Science 48: 481 – 484

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Mgr. Veronika Veselská, PhD.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2018

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 09. 04. 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Redukční procesy v průběhu adsorpce Cr(IV) na jednotlivé půdní komponenty“ vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Veroniky Veselské, Ph.D. a použila jen literaturu, kterou cituji a uvádím v přiložené bibliografii.

V Praze dne ……... ……..

Lucie Matysová

Poděkování

Tímto chci poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Mgr. Veronice Veselské, Ph.D. za odbornou pomoc a její cenné rady. Dále bych ráda poděkovala mé rodině za podporu při mém studiu a tvorbě na této bakalářské práci.

Abstrakt

Chrom je potenciálně toxický prvek a jeho toxicita závisí na jeho oxidačního stavu, ve kterém se v přírodě vyskytuje. Zatímco trojmocný chrom Cr(III) je netoxický a pro lidský organismus esenciální prvek, šestimocný chrom Cr(VI) je vysoce toxický a způsobuje vážné zdravotní problémy. Zdrojem Cr(VI) v životním prostředí je především nedostatečně upravená odpadní voda vznikající při průmyslové činnosti, jako je výroba oceli, pokovování a moření kůže. Nejvíce ohroženou složkou životního prostředí jsou povrchové recipienty, podzemní vody a půdy. V půdě je za vhodných podmínek Cr(VI) mobilní a půdní vodou je transportován do rostlin, čímž je ohrožena produkce potravin. První část bakalářské práce se zaobírá všeobecnou charakteristikou chromu a jeho chováním v jednotlivých složkách životního prostředí za působení různých faktorů.

Půda je jako heterogenní systém složená z několik základních složek, které jsou schopné transformovat toxický Cr(VI) na jeho nižší trojmocnou formu. Půdní komponenty, jako jsou jílové minerály, mikroorganismy, huminové látky, sulfidy, silikáty a Fe (II), působí jako adsorbenty pro Cr(VI), a jsou následně schopné redukce Cr(VI) na Cr(III).

Druhá část práce je zaměřena na představení problematiky redukce Cr(VI) během simultánních adsorpčních procesů a jsou představené i konkrétní metody používané pro odstraňování Cr(VI) při remediaci půd. V současnosti se pozornost upírá zejména na použití nanomateriálu, které jsou vysoce efektivní při adsorpci a následném redukování Cr(VI).

Redukční procesy v průběhu adsorpce jsou v současnosti využívanou metodou odstraňování Cr(VI) při remediaci kontaminovaných půd, a proto cílem bakalářské práce bylo ucelení informací o účinnosti půdních komponentů na redukci Cr(VI) v půdách.

Klíčová slova: Cr(VI), adsorpce, redukce, půdní komponenty

Abstract

Chrome is potentional toxic element and its toxicity is coming from its oxidation state which occurs in the nature. While trivalent chromium Cr(III) is not toxic and essential element for human organism, hexavalent chrome Cr(VI) is highly toxic and causes serious health issues. Main source of Cr(VI) in the environment comes from insufficiently treated wastewater originating in industrial activities like steel production, surface metal plating and leather tanning. Most endangered section of the environment are surface recipients, groundwater sources and soils. Under suitable conditions, Cr(VI) is mobile and is transported by soil water into plants thus endangering further food production. First part of the thesis focuses on general charasteristics of chromium and its behavior in individual sections of environment under the influence of various factors.

Soil is heterogenous system composed of several basic components which are therefore able to transform toxic Cr(VI) to its lower trivalent form. Soil components like clay minerals, microorganisms, humic substances, sulfids, sillicates and Fe(II) act as adsorbents for Cr(VI) and are then able to reduce Cr(VI) to Cr(III).

Second part of the thesis focuses on introduction of problematics of Cr(VI) reduction during simultaneous adsorption processes. Concrete methods used for removal of Cr(VI) for soil remediation are also introduced. In the present, attention is particularly drawn to the usage of nanoparticles, which proved their highly effectivity of adsorption and following reduction of Cr(VI).

Reduction processes during adsorption are currently being used in the Cr(VI) removal methods for contaminated soil remediations, and therefore the goal of this thesis was the learning of informations about the efficiency of soil components on reduction of Cr(VI) in soils.

Keywords: Cr(VI), adsorption, reduction, soil components

Obsah

1 Úvod ..... - 9 -
2 Cíle práce ..... - 11 -
3 Literární rešerše ..... - 12 -
3.1 Charakteristika Cr, jeho zdroje a výskyt v jednotlivých složkách životního prostředí ..... - 12 -
3.1.1 Chrom v ovzduší ..... - 14 -
3.1.2 Chrom ve vodním prostředí ..... - 14 -
3.1.3 Chrom v půdě ..... - 15 -
4 Šestimocný chrom Cr(VI) ..... - 16 -
4.1 Mobilita a toxicita Cr(VI) ..... - 16 -
5 Adsorpční procesy ..... - 18 -
6 Oxidačně redukční procesy Cr(VI) ..... - 20 -
7 Redukční procesy používané při odstraňování Cr(VI) z půd ..... - 21 -
7.1 Vliv jílových minerálů na redukci Cr(VI) ..... - 21 -
7.2 Vliv sulfidů na redukci Cr(VI) ..... - 23 -
7.3 Vliv mikroorganismů na redukci Cr(VI) ..... - 25 -
7.4 Vliv huminových látek na redukci Cr(VI) ..... - 28 -
7.5 Vliv silikátů na redukci Cr(VI) ..... - 29 -
7.6 Vliv Fe oxidů a nanočástic na redukci Cr(VI) ..... - 30 -
8 Diskuse a závěr ..... - 33 -
9 Přehled literatury a použitých zdrojů ..... - 35 -
10 Internetové zdroje ..... - 45 -

1 Úvod

Chrom je jedním z nejvíce používaných kovů v různých odvětvích průmyslu. Rozsáhlé využití má v metalurgii (při výrobě oceli, železných i neželezných slitin), v chemickém průmyslu (při výrobě pigmentů, galvanizace, zpracování kůže) a při výrobě žáruvzdorných materiálů (Kotás et Stasicka, 2000). Odpadní voda odváděná z těchto odvětví obsahuje šestimocný chrom Cr(VI) a kvůli nedostatečné úpravě kontaminuje životní prostředí. Vzhledem k tomu, že Cr(VI) je vysoce mobilní forma chromu, velmi dobře se transportuje a dostává se tak do povrchových vod, půd a skrze půdu do podzemních vod, které zastávají funkci podzemní zásobárny vody. V důsledku transportu Cr(VI) je ohrožen edafon, vodní organismy, a především lidská populace, protože Cr(VI) je vysoce toxický a má karcinogenní účinky. Nicméně v současné době se využívá mnoho efektivních metod pro odstraňování chromu z jednotlivých složek životního prostředí.

Pro efektivní odstranění Cr(VI) z půd se využívají redukční procesy, které doprovázejí adsorpce Cr(VI) na jednotlivé složky půdy. Redukční proces v půdách probíhá především za přítomnosti dvojmocného železa Fe(II), sulfidu a organických látek. Účinnost redukčního procesu závisí na pH půdy, koncentraci znečišťující látky, koncentraci půdních složek a teplotě.

K remediaci půdy jsou běžně využívány jílové minerály, na jejichž povrch se dobře zachytávají oxidy železa. Jejich redukční schopnost je vysoká, ať už se používají v přírodní nebo modifikované formě (Kwak et al, 2018). Mikroorganismy, jako například bakterie, řasy a houby, vykazují také velmi dobré redukční schopnosti při odstraňování Cr(VI) z půd. Výhodou je, že jsou efektivními a levnými materiály, lze je použít živé i neživé a jsou recyklovatelné (Vendruscolo et al, 2017). Z huminových látek mají vliv na redukci Cr(VI) především fulvové a huminové kyseliny. Co se týče silikátů, jsou to půdní komponenty, které se samostatně nevyužívají jako adsorbenty, nedisponují totiž dostatečnou schopností redukovat Cr(VI) (Oh et al., 2007). Nicméně silikáty se využívají jako stabilizační činidlo jiného adsorbentu a upraví jeho povrch tak, aby zvýšil jeho adsorpční schopnost. Tento způsob se využívá například u nanočástic železa a stříbra, které jsou samostatně v půdě nestabilní a díky stabilizaci a

upravenému povrchu silikáty tvoří adsorbent s vysokou redukční schopností redukovat Cr(VI) na Cr(III) (Petala et al, 2013).

Využívání nanočástic železa a stříbra je progresivním přístupem při odstraňování Cr(VI) z půd (Das et al., 2017, Kazemi et al., 2018, Madhavi et al., 2013, Valle et al., 2017, Padmavathy et al, 2016,). Nanočástice se vyznačují rozměrnou povrchovou plochou, silnou redukční schopností a jsou neškodné pro životní prostředí (Jin et al., 2018).

Bakalářska práce je proto zaměřena na účinnost redukčních procesů v průběhu adsorpce Cr(VI) na přirozeně se vyskytující složky půdy a na využívání nových materiálů podporujících redukční schopnost půd. Souhrnem informací o redukčních procesech v průběhu adsorpce Cr(VI) na jednotlivé půdní komponenty vznikla tato rozsáhlá rešerše, která je cílem bakalářské práce.

2 Cíle práce

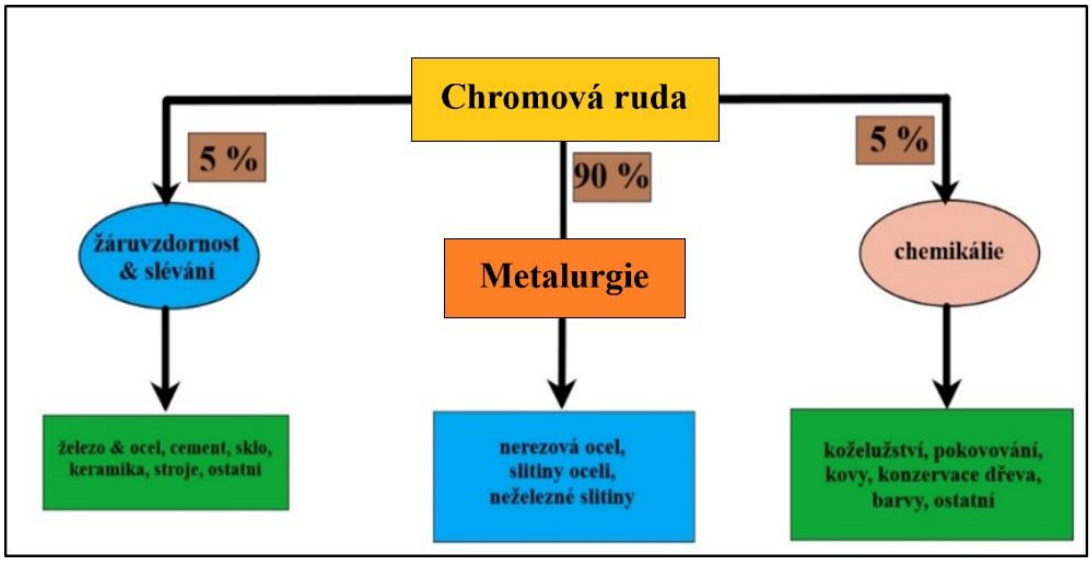
Cílem bakalářské práce je představení redukce Cr(VI) v průběhu adsorpce Cr(VI) na jednotlivé složky půdy, zhodnocení její efektivnosti a využití při odstraňování Cr(VI) z kontaminovaných půd.

Vlastním přínosem práce je sumarizace informací v rámci problematiky redukce Cr(VI) půdními komponenty, používaných metod a trendů vývoje nových metod.

3 Literární rešerše

3.1 Charakteristika Cr, jeho zdroje a výskyt v jednotlivých složkách životního prostředí

Chrom (Cr) je ocelově šedý, lesklý, tvrdý a křehký kov, který se v přírodě vyskytuje ve vázané formě. Je jedním z nejvíce používaných kovů v metalurgii, v průmyslu zpracovávajícím kůži, galvanizaci atp. (Obr. 1.) a do životního prostředí se dostává prostřednictvím odpadních vod z těchto odvětví průmyslu (Duffy et al., 2018).



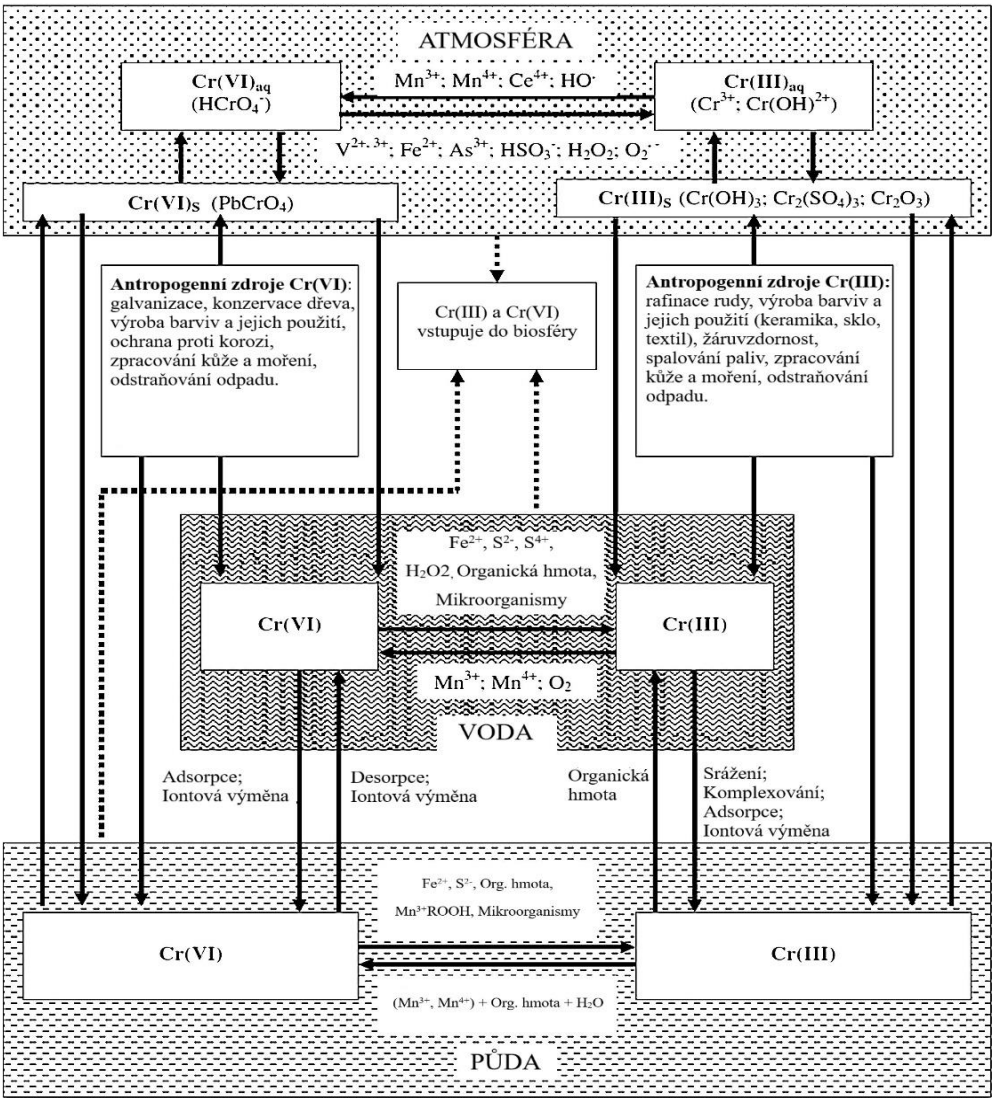
Obr. 1: Percentuální využití chromu v různých průmyslových odvětvích (Dhal et al., 2013).

Přírodně se vyskytující formou chromu je chromit. Chrom může přetrvávat v podobě původního minerálu, společně se slučuje s manganem, hliníkem, anebo oxidy a hydroxidy železa, které jsou společně adsorbovány na půdních částicích společně s půdními organickými sloučeninami. Vzhledem k tomu, že chrom je potenciálně toxickým prvkem pro rostliny a půdní mikroorganismy (Dhal et al, 2013), vyžaduje důkladný monitoring v životním prostředí (Shadid et al., 2017).

V životním prostředí se chrom vyskytuje v několika oxidačních stavech v rozmezích Cr(-II) až Cr(VI), nicméně v půdě se nejvíce vyskytuje ve stavu trojmocném (Cr(III)) a šestimocném (Cr(VI)), přičemž Cr(III) a Cr(VI) projevují zcela

odlišné chemické vlastnosti a rozdílně ovlivňují organismy (Dhal et al. 2013). Trojmocný a šestimocný chrom se výrazně liší zejména nábojem, fyziochemickými vlastnostmi chemickou a biochemickou reaktivitou (Kotás et Stasicka, 2000).

Na Obr. 2 je znázorněn podrobný popis biogeochemického cyklu chromu v jednotlivých složkách životního prostředí. Cr(VI) v půdách z antropogenních zdrojů znečištění se adsorbuje na půdní složky, kde se buď redukuje na Cr(III), nebo se dále transportuje do povrchových či podzemních vod. Zda se Cr(VI) v půdách redukuje či transportuje do ostatních složek životního prostředí záleží na obsahu půdních složek a jejich redukční schopnosti a na pH půdy, kdy se při nižším pH zvyšuje mobilita Cr(VI). Cr(VI) obsažený v atmosféře se pak do půd a vod dostává prostřednictvím srážek.



Obr.2: Biogeochemický cyklus Cr(III) a Cr(VI) v jednotlivých složkách životního prostředí (Pradhan et al., 2017).

3.1.1 Chrom v ovzduší

Chrom přítomný v atmosféře pochází z antropogenních zdrojů, které tvoří 60-70 %, stejně jako z přírodních zdrojů, které představují zbývajících 30-40 %. Mezi hlavní přírodní zdroje patří vulkanické erupce a eroze půd a hornin (Kotás et Stasicka, 2000).

V současné době nejsou koncentrace Cr(VI) zohledněné v zákoně o ochraně ovzduší v Evropě. Emise chromu ve všech formách jsou tak omezeny jen směrnicí o průmyslových emisích v Evropské unii na 0,5 mg/m^3 chromu a jeho sloučenin (směrnice 2010/75/ES). Přesto jsou toxické účinky některých sloučenin chromu ve vzduchu dlouhodobě uznávány, od roku 1970 jsou prováděny odhady celkových emisí a od roku 1980 se provádí měření koncentrací chromu v prostředí (Brown et al., 2014).

3.1.2 Chrom ve vodním prostředí

V přírodních vodách se chrom vyskytuje ve dvou oxidačních stavech, a to v Cr(III) a Cr(VI), které jsou charakterizovány výrazně odlišným chemickým chováním, biologickou dostupností a toxicitou (Pettine et al., 1998). Přítomnost a poměr mezi těmito dvěma stavy závisí na procesech, které zahrnují chemickou a fotochemickou redoxní transformaci, srážení/rozpouštění a adsorpční/desorpční reakce. Za podmínek převládajících v přírodních vodách je Cr(III) snadno oxidován na Cr(VI) za přítomnosti oxidů manganu (Kotás et Stasicka, 2000).

Průmyslové odpady obsahující Cr(VI) se často uvolňují do přírodních vodních zdrojů bez řádné úpravy, což vede k antropogenní kontaminaci (Vendruscolo et al., 2017). K odstranění Cr(VI) z odpadních vod se používají především metody chemického srážení, iontová výměna, membránová separace, flotace a adsorpce, nicméně všechny tyto technologie mají různá omezení, včetně neúplného odstranění kovu, vysokou spotřebou činidla a vynaloženou energií, nízkou selektivitou a tvorbou sekundárních odpadů, kterých se lze těžko zbavit (Kan et al., 2017)

3.1.3 Chrom v půdě

Přirozeně se chrom vyskytuje v minerálech jako chromit ($FeCr_2O_4$), vauquelinit ($CuPb_2CrO_4PO_4OH$), tarapacait (K_2CrO_4), bentonit ($Ca_6(CrAl)_2(SO_4)_3$) a krokoit ($PbCrO_4$). Chrom může přetrvávat v původních minerálech společně s vysráženými oxidy a hydroxidy manganu, hliníku a železa, které jsou adsorbovány v půdě převážně na oxidy železa, jílové minerály a organické látky (Shadid et al., 2017).

Hlavním zdrojem chromu v přírodních půdách je zvětrávání jejich mateřských materiálů. Průměrné množství tohoto prvku v různých druzích půd se pohybuje od 0,02 do 58 μmol/g (Kotás et Stasicka, 2000), v evropských půdách se koncentrace chromu pohybuje mezi 5-68 $mg.kg^{-1}$(Hamilton et al., 2018) a v zemské kůře se pohybuje v rozmezí 0,1 – 0,3 mg kg^{-1} (Shadid et al., 2017). Zvýšení lokální koncentrace chromu v půdách pochází z rozpadu a vymývání částic obsahujících atmosférický chrom, jakož i z kalu nesoucího chrom a odpad z průmyslové činnosti (Kotás et Stasicka, 2000).

Koloběh chromu v půdě záleží na okolních podmínkách a od toho se odvíjí jeho mobilita i toxicita. Chrom se zdržuje déle v půdě než v ovzduší, kde jsou jeho koncentrace obecně nízké (Dhal et al., 2013).

4 Šestimocný chrom Cr(VI)

Šestimocný chrom je 100x toxičtější než jeho trojmocná forma (Vendruscolo et al., 2017), která je naopak základní mikroživinou nezbytnou pro lidský organismus (Rajapaksha et al., 2018). Organismus vystavený Cr(VI) vykazuje známky přecitlivělosti, způsobuje poškození jater a ledvin a široké spektrum vážných zdravotních potíží, jako je vnitřní krvácení, rakovina plic a žaludku. (Vendruscolo et al., 2017).

Cr(VI) vzniká oxidací Cr(III) za přítomnosti molekulárního kyslíku O_2 (Reijonen et Hartikainen, 2016). Pro životní prostředí tak představuje oxidace Cr(III) na Cr(VI) významné riziko proto, že se poměrně neškodný druh přemění na druh toxický.

Oxidy manganu jsou jediným přirozeně se vyskytujícím oxidantem Cr(III) (Bartlett and James, 1978, Fendorf, 1995;).

4.1 Mobilita a toxicita Cr(VI)

Cr(VI) je oproti Cr(III) vysoce mobilní forma chromu jak v půdě, tak i vodě a dokáže se transportovat na velké vzdálenosti (Shadid et al., 2017). Mobilita chromu závisí na pH, při zvyšujícím se pH se zvyšuje i mobilita Cr(VI), při klesajícím pH se mobilita Cr(VI) snižuje (Mitchel et al., 2018).

Nejen mobilita, ale také toxicita a biologická dostupnost chromu závisí na jeho chemické formě. Sloučeniny Cr(VI) jsou obvykle vysoce rozpustné, mobilní a biologicky dostupné ve srovnání s těžce rozpustnými trivalentními formami chromu. Podrobná znalost každé formy, spíše než celkové obsahy Cr, je potřebná k řádnému vyhodnocení fyziologie a toxikologických účinků Cr, jeho chemických změn ve vodě, půdě a atmosféře, stejně jako jeho distribuce a transport v životním prostředí (Kotás et Stasicka, 2000).

Toxicita trojmocného a šestimocného chromu je diametrálně odlišná. Z toxikologického pohledu bylo nejvíce pozornosti věnováno právě sloučeninám šestimocného chromu. Vyznačuje se silným oxidačním účinkem, uvádějí se účinky

neurotoxické, hepatotoxické, často i karcinogenní. Nicméně vysoké hladiny chromu jsou vždy toxické, přestože úroveň toxicity je spojena s oxidačním stavem chromu. Šestimocný chrom je nejen vysoce toxický ve všech formách žijících organismů, ale je rovněž přítomný při tvorbě vrozených vad a snižuje tak zdravotní stav při reprodukci (Dhal et al., 2013).

Toxicita chromu souvisí s procesem redukce Cr(VI) na nižší oxidační stavy, ne nezbytně k Cr (III), ve kterém jsou generovány volné radikály (Kadiiska et al., 1994). Redukce Cr(VI) na Cr(III) byla zaznamenána v mnoha biologických systémech; přechodná tvorba Cr(V) je nejpravděpodobnější mechanismus podílející se na toxicitě chromu (Kawanishi et al., 1986).

Toxicita šestimocného chromu relativně snadno proniká napříč buněčnou membránou v prokaryotických a eukaryotických organismech a následná redukce Cr(VI) v buňkách, která uvolňuje volné radikály, které mohou okamžitě přivodit změnu v DNA stejně tak jako toxické efekty (Dhal et al. 2013).

5 Adsorpční procesy

Adsorpce je děj, při kterém jsou molekuly plynu nebo kapaliny vázány k povrchu pevné látky fyzikálními van der Walsovými silami.

Adsorpce má dvě mezní varianty: fyzikální adsorpci a chemisorpci (Tab. 1). Během fyzikální sorpce adsorbované molekuly na povrchu drží mezimolekulové (Van der Waalsovy) síly, v případě chemisorpce jde o chemické vazby.

Adsorpce	Fyzikální	Chemická
specifická	ne	ano
adsorpční entalpie	~ 20 KJ mol^{-1}	~ 200 KJ mol^{-1}
molekuly ztrácí identitu	ne	ano
desorpce je	proveditelná	obtížná / neproveditelná
desorpce nastává	i do více vrstev	do jediné vrstvy

Tab.1: Rozdíly mezi fyzikální a chemickou adsorpcí (Kubáček, 2018).

U adsorpce na povrchu pevné fáze se sleduje závislost adsorbovaného množství na koncentraci (tlaku při adsorpci z plynné fáze) více nebo méně empirickou rovnicí (Kubáček, 2018).

$$A(g) + M(povrch) \rightleftarrows AM$$

Při studiu adsorpčního procesu se sledují parametry jako pH, teplota, doba kontaktu, dávka adsorbentu a koncentrace adsorbátu. Adsorpce je často používaným procesem při odstraňování kovových iontů z odpadních vod, jako adsorbent se nejčastěji používá aktivní uhlí, nicméně tato metoda je i poměrně nákladná a regenerace uhlíku není vždy možná (Lalvani et al., 1998).

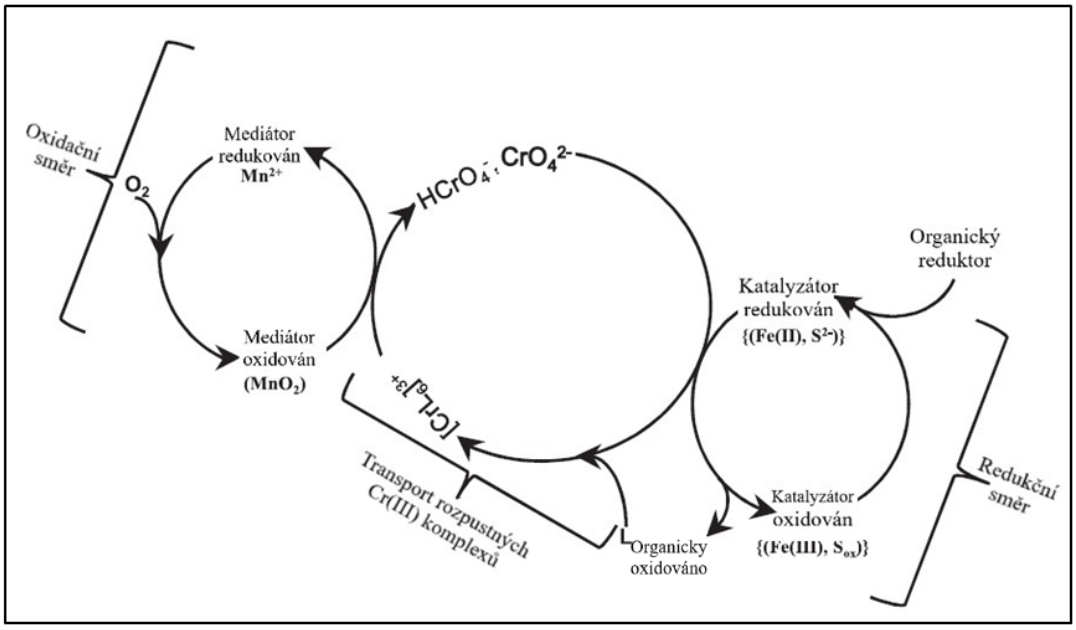
Adsorpční procesy závisí především na sorpčních schopnostech půd, tedy schopnostech půd zadržet živiny v důsledku chemických reakcí, při nichž vznikají ze

sloučenin rozpustných ve vodě sloučeniny ve vodě málo rozpustné, tj. sraženiny (Richter, 2018), a obsahu organického uhlíku. Dalšími parametry ovlivňující adsorpci v půdě jsou specifický povrch, kationtová výměnná kapacita a obsah anorganických minerálních látek, nicméně největší podíl zde má právě obsah organické hmoty v půdě (Pu et Cutright, 2006).

6 Oxidačně redukční procesy Cr(VI)

Oxidačně redukční procesy závisí na hodnotách pH, koncentraci kyslíku, přítomnosti vhodných reduktorů a mediátorů působících jako ligandy nebo katalyzátory (Obr. 3).

Redukce Cr(VI) na Cr(III) se více projevuje při nižších hodnotách pH. V aerobních půdách redukce Cr(VI) na Cr(III) probíhá i při mírně alkalickém pH, ovšem za předpokladu, že půda obsahuje dostatečné množství organické hmoty k provedení redoxní reakce. V hlubší vrstvě půdy je obsah organické hmoty mnohem nižší než vrchní vrstvě a je tedy méně pravděpodobné, že by tak omezovala mobilitu chromu. Vzhledem k tomu, že hodnota pH je klíčovým faktorem, který ovlivňuje rychlost a rozsah redukce Cr(VI) v podloží, může být Cr(VI) účinně redukován v kyselé hlubší vrstvě půdy právě proto, že kyselé podmínky zvyšují rychlost uvolňování Fe(II) z půdních minerálů za účelem reakce Cr(VI) obsaženého ve vodním prostředí a také zvýšit rychlost redukce Cr(VI) díky organické hmotě. (Dhal et al, 2013).



Obr. 3: Oxidačně – redukční cyklus chromu v půdě (Dhal et al., 2013).

7 Redukční procesy používané při odstraňování Cr(VI) z půd

Chemická redukce je jedním z procesů využívaných při sanaci půd kontaminovaných potenciálně toxickými prvky (Li et al., 2017). Redukční procesy se dějí v přítomnosti půdních složek, jako jsou oxidy železa, huminové látky, mikroorganismy, jílové minerály, sulfidy a silikáty, které fungují jako adsorbenty Cr(VI). Pro zvýšení efektivnosti adsorpce půdních komponentů se používají pomocné adsorbenty, jako například silikáty, které se používají pro úpravu povrchů nanočástic železa. Nanočástice železa jsou jinak velmi účinným adsorbentem, nicméně bez této úpravy jsou nanočástice v půdě nestabilní, ale spojením těchto dvou látek tvoří velmi účinný adsorbent (Petala et al., 2013).

Účinnost redukce půdními komponenty v přírodních půdách závisí na množství obsažených půdních složek, na množství Fe(II) obsaženého na povrchu půdních složek a na faktorech v půdě jako je pH, teplota a množství kontaminované látky (Panda et al, 2017).

7.1 Vliv jílových minerálů na redukci Cr(VI)

Jíly a jejich minerály se po desetiletí používají jako adsorbent pro odstraňování Cr(VI) a účinně redukují Cr(VI) jak v přírodní, tak v modifikované formě. Povrch jílových minerálů může stimulovat jejich redukční reakci (Kwak et al., 2018 ex Buerge et Hug, 1998).

Rathnayake et al. (2017) zkoumali využití anorganicko-organického jílu (IOC), tj. nově modifikovaný typ montmorillonitu syntetizovaný organickými a anorganickými modifikátory, pro remediaci půd kontaminovaných Cr(VI). Jílový minerál montmorilonit je představitel jílu s vysokým obsahem Fe(II) a díky tomu je schopný redukovat Cr(VI) v krátkém časovém intervalu. Rathnayake et al. (2017) uvedli, že adsorpční mechanismus Cr(VI) na IOC fungoval na základě mechanismu

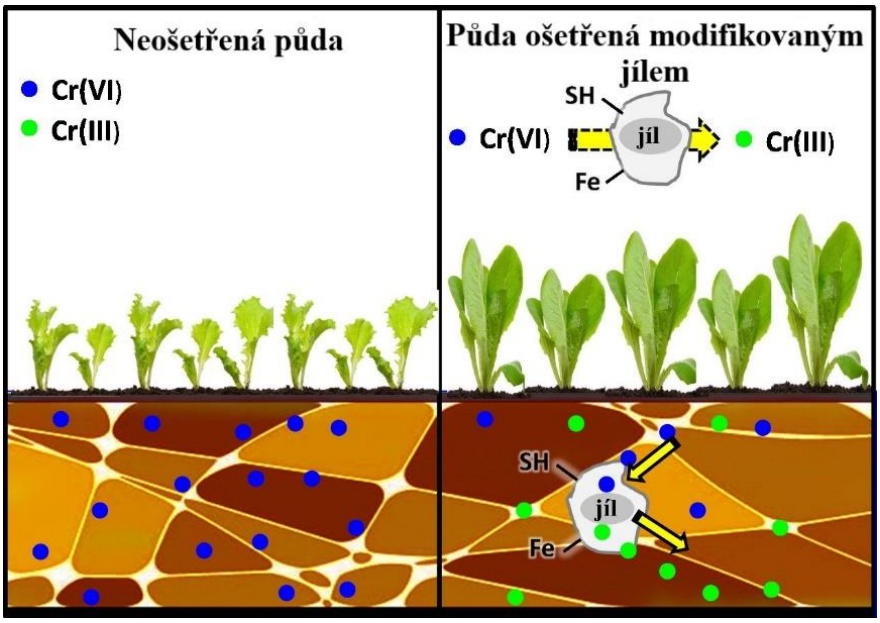
výměny iontů a redukční schopnost IOC byla prokázána při použití již malého množství IOC.

Redukční schopnost montmorilonitu potvrdili i Wang et al. (2016), kteří použili nanokompozitní adsorbenty montmorillonitu kvůli dobré porézní struktuře zvyšují účinek adsorpce. Redukční schopnost nanokompozitu redukovat Cr(VI) se zvyšovala společně se zvyšující se dávkou adsorbentu a se snižujícím se pH. Naopak zvýšením koncentrace Cr(VI) se redukční schopnost nanokompozitu snižovala. Adsorpce zde byla velmi závislá na pH a maximální redukce zde bylo dosaženo při pH 2 po 2 hodinách, kdy došlo k adsorpční rovnováze a celkovému zredukování Cr(VI). Tuto metodu odstranění Cr(VI) lze využít při remediaci kontaminovaných půd bohatých na jílové minerály, přičemž aplikace potřebných materiálů pro vytvoření nanokompozitů montmorillonitu zajistí zvýšenou schopnost adsorpce a následné redukce Cr(VI) na Cr(III).

Kwak et al. (2018) zkoumali redukční procesy při adsorpci Cr(VI) na Fe(II), získaného z povrchů montmorilonitu, kaolinitu, vermikulitu a ilitu. Pomocí HCl byl z povrchů jílových minerálů Fe (II) extrahován a použit ve vodném roztoku, přičemž množství uvolněného Fe(II) bylo vyhodnoceno v kontrolním experimentu. Montmorilonit a vermikulit obsahoval relativně velké množství adsorbovaného Fe(II), až 1700 mg/kg, což se projevilo na jejich redukční schopnosti. Nejen že byla potvrzena redukční schopnost jílových minerálů redukovat Cr(VI), ale také bylo zjištěno, že redukční proces Cr(VI) probíhal mnohem rychleji při adsorpci Cr(VI) na extrahovaný Fe(II), než při adsorpci na Fe(II) obsaženého na povrchu jílových minerálů.

Adsorpční a redukční potenciál pro Cr(VI) v půdě může být také stimulovaný kombinováním různých typů komponentů. Fei et al. (2017) použili kombinaci modifikovaného jílu (Na-bentonit) se sulfhydrylem a Fe(II) při rekultivaci půd kontaminovaných Cr(VI), na kterých se pěstovala hořčice. Modifikace jílového minerálu thilovými a železnými funkčními skupinami zvyšuje jeho adsorpční a redukční schopnost a stává se efektivnějším při redukci Cr(VI) než samotný jílový minerál. Proces odstranění Cr(VI) z půd proběhl ve dvou fázích: první fází byla redukce Cr(VI) na Cr(III) pomocí adsorpce na modifikovaný jílový minerál a druhou stabilizace Cr(III) v půdě (obr. 4). Bylo zjištěno, že v okamžiku prvotního kontaktu modifikovaného jílového minerálu a Cr(VI) dokáže modifikovaný jíl stabilizovat Cr(VI), tedy zabrání akumulaci Cr(VI) v rostlinách a dalšímu transportu v půdách,

poté se projeví adsorpční schopnost modifikovaného jílu a Cr(VI) je následně zcela zredukován na Cr(III). Výsledky tohoto výzkumu mají velký význam na bezpečnou zemědělskou produkci. Tato metoda odstraňování Cr(VI) z půd je vhodná pro remediaci půd kontaminovaných oxidujícími polutanty, jako je právě chrom.



Obr. 4: Proces aplikace modifikovaného jílu v půdě před a po aplikaci (Fei et al., 2017).

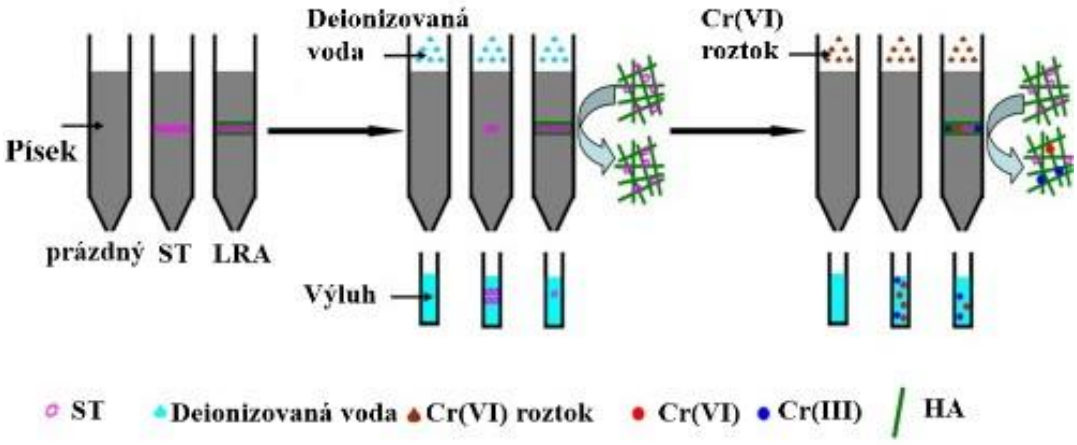
7.2 Vliv sulfidů na redukci Cr(VI)

Redukce Cr(VI) na Cr(III) adsorpcí na sulfidy probíhá v půdě společně za přítomnosti půdních organických látek a Fe(II). Kvůli dosažení adsorpční a redukční schopnosti se sulfidy modifikují například s vápníkem, přičemž vznikne polysulfid vápenatý (CPS) a tím vzniká i účinný adsorbent schopný redukovat Cr(VI) v půdách (Chrysochoou et Ting, 2011). Doposud není publikováno mnoho prací, které by se zaměřily na detailnější popis redukční schopnosti CPS, jaký vliv na redukci má O_2, pH půdy apod.

Vliv pH a kyslíku na reakční kinetiku adsorpce a redukce Cr(VI) polysulfidem vápenatým v půdě sledovali Chrysochoou et Ting (2011). Kinetickou reakci pozorovali v rozmezí pH 5,5-8,5 při aerobních a anaerobních podmínkách pro Cr(VI) ve vodném roztoku a Cr(VI) adsorbovaným na povrchu goethitu. V přítomnosti

kyslíku probíhá adsorpční a redukční proces nejrychleji, a to při neutrálním pH. Účinnost polysulfidu vápenatého potvrzuje i Wazne et al. (2007), který použil polysulfid pro sanaci Cr(VI) z procesních reziduí chromitové rudy.

He et al. (2015) zkoumali účinnost thiosulfátu na redukci Cr(VI) podpořeného attapulgitovou sítí (ATP), která snižuje rozpustnost, jinak v půdě rychle rozpustného, thiosulfátu. Sítě ATP účinně omezují vyluhování Cr(VI) v půdě a mohou řídit vyplavování thiosulfátu, prodloužit tak dobu trvání jeho působení a zvýšit účinnosti redukce Cr(VI). Ozařování paprskem účinně vázalo Cr(VI) na thiosulfát v sítích prostřednictvím H-vazeb, což vedlo k prodloužení trvání thiosulfátu a tím ke snížení kontaminované plochy (Obr. 5).



Obr. 5: Proces aplikace thiosulfátu pro odstranění Cr(VI) (He et al., 2015).

Shi et al. (2016) využili elementární síru S^0 jako redukční činidlo pro přeměnu Cr(VI) na Cr(III), čím se snížila biologická dostupnost a toxicita Cr(VI) v půdách. V zemědělských půdách se síra vyskytuje běžně, používá se pro stimulaci růstu rostlin. Vzorky půdy byly odebrané z oblasti silně zasažené průmyslovou činností a zemědělstvím. Celkové obsahy chromu z této oblasti dosahovaly 30-40x vyšší hodnoty, než jsou limitní hodnoty pro zemědělské půdy. Hodnoty pH půdy byly mírně alkalické, tedy 7,7. Elementární síra byla aplikována do půdy kontaminované Cr(VI), přičemž adsorpce Cr(VI) na S^0 způsobila přenos elektronů ze S^0 na Cr(VI) a tím se Cr(VI) redukoval na Cr(III). Redukční schopnost elementární síry se v tomto případě potvrdila, nicméně tento experiment je prvním, kdy byla použita elementární síra pro

adsorpci a následnou redukci Cr(VI) z půd, a tak tato metoda vyžaduje další zkoumání v důsledku získání bližších informací o tomto procesu redukce Cr(VI).

K odstranění Cr(VI) z půd se používají i nanočástice sulfidů, např. sulfidu železnatého (FeS) (Wu et al, 2017). Sulfid byl před použitím stabilizovaný pomocí alginátu sodného, který zabraňuje shlukování FeS. Stabilizované nanočástice FeS vykazovaly vysokou účinnost při odstraňování Cr(VI) především pomocí adsorpce Cr(VI) na nanočástice stabilizovaného FeS. Při použití pouze FeS byla účinnost adsorpce a následné redukce 65 %, po stabilizaci FeS alginátem sodným dosáhla redukce Cr(VI) 100 %. FeS se v půdě běžně vyskytují a v důsledku toho se uplatňují při úpravě kontaminovaných půd a podzemních vod.

7.3 Vliv mikroorganismů na redukci Cr(VI)

Mikroorganismy, jako jsou bakterie, houby, řasy a kvasinky, plní důležitou funkci při bioremediaci kontaminovaných půd. Zmíněné mikroorganismy jsou levnými biotechnickými nástroji pro ošetření velkého množství ploch obsahující Cr(VI). Biosorpce Cr(VI) mikroorganismy je dobrou alternativou pro odstranění znečišťujících látek. Mechanismy, které jsou základem procesu biosorpce, závisí na faktorech, které jsou vnitřní a vnější vůči biosorbentům. Vlastnost mikrobiální biomasy je jedním z nejdůležitějších faktorů při výběru biosorbentu s ohledem na potenciálně toxické prvky, nicméně i teplota, pH, rozpuštěný kyslík, jsou důležitými faktory při výběru biosorbentu.

Tab. 2 podáva přehled jednotlivých biosorbentů využívaných pro redukci Cr(VI) z půd, jaké faktory u nich byly studovány, v jakých dávkách a studie, ve kterých byly tyto biosorbenty předmětem zkoumání. Všechny tyto studie uvádí schopnost odstranit Cr(VI) při biosorpčních procesech, které mohou být prováděny jednorázově nebo kontinuálně.

Biosorbent	Studované faktory	q(max)	Systém	Reference
Řasy				
Chlorella miniata	Koncentrace kovu, pH a dávka biomasy	33,0 mg g- 1	Dávka	Han et al. (2007)
Chlorella vulgaris	Doba expozice, koncentrace kovu, dávkování pH a biomasy		Dávka	Deng et al. (2006)
Nostoc linckia	Teplota, pH, koncentrace kovu a dávka biomasy	42,6 mg g- 1	Dávka	Mona et al. (2011)
Spirulina platensis	Doba expozice, pH, dávka biomasy, míchání a koncentrace kovu	100,0 mg g- 1	Dávka	Magro et al. (2013)
Spirulina sp.	Doba expozice, koncentrace kovu, teplota, pH a dávka biomasy	90,91 mg g- 1	Dávka	Rezaei (2013)
Houby a kvasnice				
Candida sp.	Koncentrace kovu a pH	44,38 mg g- 1	Dávka	Guillén-Jiménez et al. (2009)
Candida utilis	Imobilizováno v PVA alginátových kuličkách a průtokovou rychlostí 0,95 ml h- 1		Bioreaktor s kontinuálním průtokem	Pattanapipitpaisal et al. (2001)
Paecilomyces lilacinus	Koncentrace kovu	189,13 mg g- 1	Dávka	Sharma et Adholeya (2011)
Penicillium griseofulvum		75,1 mg g- 1		Abigail et al. (2015)
Bakterie				
Arthrobacter viscosus	Koncentrace kovu, pH a dávka biomasy	13,0 mg g- 1	Dávka	Silva et al. (2012a, b)
Bacillus circulans	Koncentrace kovu		Dávka	Khanafari et al. (2008)
Bacillus coagulans		39,9 mg g- 1	Dávka	Srinath et al. (2002)
Bacillus megaterium		30,7 mg g- 1	Dávka	Srinath et al. (2002)
Zoogloea ramigera	Koncentrace kovu		Dávka	Nourbaksh et al. (1994)

Tab. 2: Souhrn biosorbentů použitých pro mikrobiální odstranění Cr(VI) z půd (Vendruscolo et al., 2017).

Druhy řas *Chlorella, Scenedesmus, Synechocystis* a *Spirulina* mohou být použity pro biosorpci Cr(VI) jak živé, tak odumřelé. Mohou být použity buď samostatně nebo společně s jinými biosorbenty i přesto, že by vykazovaly odlišné růstové vlastnosti, protože ve srovnání s jinými mikroorganismy mohou být zbytky biomasy použity opět jako biosorbenty.

Mikroorganismy využívají při redukčních procesech v půdách schopnost fotoprodukce redukčních materiálů, které vyvolávají fotodegradaci organických polutantů. Schopnost řas fotochemicky redukovat Cr(VI) byla sledovaná na zástupci *Chlorella vulgaris.* (Deng et al., 2006). Rychlost fotochemické redukce Cr(VI) stoupala se zvyšující se koncentrací řas, zvyšující dobou expozice a poklesem pH. Fotochemická redukce byla zpomalená při hodnotách pH 6. Vyšší koncentrace řas vedla k rychlejší fotoprodukci volných elektronů a rozpuštěných organických látek, sloužících jako fotosensibilizátory a urychlující proces fotoredukci Cr(VI).

Redukční schopnost řas, potvrdili i Han et al. (2007), kteří použili obdobný druh řasy *Chlorella miniatak.* Při počátečním pH 2 byla schopna *Chlorella miniatak* redukovat 65 % Cr(VI) během 2 hodin, zatímco kompletní odstranění Cr(VI) bylo dosaženo za 150 hodin.

Houby hrají v biosféře důležitou roli z důvodu recyklace organických sloučenin, které jsou pak schopné opětovného využití v přírodě. Jsou to univerzální mikroorganismy schopné se přizpůsobit nepříznivým podmínkám a jako biosorbent mají tu vlastnost, že dokáží tolerovat koncentraci Cr(VI) nad 10 000 mg l^{-1} (Vendruscolo et al., 2017). Houby rodu *Aspergillus, Penicillium, Trichoderma* a *Mucor* byly popsány jako mikroorganismy schopné redukovat Cr(VI) na Cr(III) (Coreño-Alonso et al., 2014 ex Acevedo-Aguilar et al., 2006, Coreño-Alonso et al., 2014 ex Liu et al., 2007, Fukuda et al., 2008, Morales-Barera et Cristiani-Urbina, 2006,). Coreño-Alonso et al., (2014) zkoumali schopnost houby *Apergillus niger* účinně redukovat Cr (VI). V rozmezí 24–36 hodin byla pozorována úplná redukce 95–100 %, což potvrzuje maximální účinnost redukce Cr(VI) houbovou biomasou. Naopak Fukuda et al. (2008), který také použil pro redukci Cr(VI) *Apergillus*, dosáhl redukce maximálně ze 75 %.

Kvasinky jsou všestranné mikroorganismy, protože se vyvíjejí jak v aerobním, tak v anaerobním prostředí. Kromě jejich univerzálnosti mají tu výhodu, že mají nízké nároky na výživu, lze je získat z nápojového průmyslu a aplikovat je v biosorpčních procesech.

Redukční schopnost kvasinek *Candida sp.* obhájili Juvera-Espinosa et al. (2006), kdy kvasinky vystavené Cr(VI) dokázaly redukovat 100 % celkového Cr(VI). Byl studován i vliv Cr(VI) na rychlost růstu *Candida sp.* a spotřebu glukózy. Cr(VI) sice inhibuje rychlost růstu a výtěžek biomasy tohoto kvasinkového kmene, nicméně

navzdory inhibičním účinkům Cr(VI) to redukční kapacitu nijak neovlivňuje, a i přesto dokáže redukovat 100 % celkového Cr(VI).

Mezi bakteriemi dominuje schopnost redukovat Cr(VI) na Cr(III) produkce enzymů *Bacillus*, což je Gram-pozitivní bakterie. Vendruscolo et al. (2017) ex Conceição et al. (2007) sledovali 20 mikroorganismů z půdy kontaminované Cr(VI). Bakterie rodu *Bacillus* byla jednou z bakterií, které dokázali adsorbovat více než 100 mg l^{-1} Cr(VI) během 24 hodin.

Silva et al., (2012) prokázali účinnost biosorpce Cr(VI) bakterií *Arthrobacter viscosus* společně se zeolitem. Bakterie tohoto rodu produkují vysoký obsah exopolysacharidů, které díky adsorpci dokáží zachytit kovové ionty na svém povrchu. Cr(VI) byl zcela redukován při pH 1 během 52 hodin. Redukční proces probíhal při maximálních hodnotách pH 4. Aby bylo dosaženo 100% účinnosti redukce Cr(VI), bylo nutno prodloužit dobu kontaktu látek celkově na 73 dní.

Důležitou skupinou mikroorganismů v půdách jsou aktinobakterie, kde disponují vysokou metabolickou univerzálností a potenciálem bioremediace. Polti et al. (2009) využil aktinobakterie právě k remediaci půdy kontaminované Cr(VI). Půdní vzorky obohatili kmeny aktinobakterií, které po dobu 7 dnů nechali v inkubaci růst. Následně do vzorků obohacených aktinobakteriemi přidali roztok Cr(VI) a dalších 14 dní byly vzorky ponechány v inkubaci, aby zde probíhal redukční proces. Po 14 dnech analýza potvrdila u 4 z 5 vzorků kmenů aktinobakterií 100% účinnost redukce adsorpcí na jejich povrchu.

Největším omezením při aplikaci mikroorganismů v biosorpčních procesech Cr(VI) jsou procesy související s metabolickými parametry a reakcemi, které mohou být ovlivněny Cr(VI) a použitými provozními podmínkami. Mohou se zde objevit změny morfologie, specifické rychlosti růstu, životaschopnosti buněk, syntézy enzymů a samotné přirozené mutace (Vendruscolo et al., 2017).

7.4 Vliv huminových látek na redukci Cr(VI)

Huminové látky tvoří 85-90 % celkového obsahu půdní organické hmoty (Hori et al., 2015) a významně ovlivňuje migraci Cr(VI) v půdě (Zhang et al., 2017a). Hori et al. (2015) se zaměřili na vyhodnocení redukčního procesu Cr(VI) pouze Fe(II) a huminovou kyselinou (HA) bez dalších redukčních činidel. Kombinace Fe(II) a HA se

ukázala jako nejvíce efektivní, adsorpcí Cr(VI) na kombinaci Fe(II) a HA bylo zredukováno během 138 minut 97,2 % Cr(VI).

Adsorpční schopnost HA a následnou redukci Cr(VI) potvrdili Zhang et al. (2017b). Nepřímý redukční mechanismus, kdy se Cr(VI) adsorbuje na kladně nabitý povrch sorbentu, po kterém následuje redukce Cr(VI) na Cr(III) a poté buď redukovaný Cr(III) zůstane na povrchu sorbentu nebo se uvolní, byl dominantní při pH nižším než 3. Zhang et al. (2017b) také potvrdili zjištění Leita et al. (2009), že karboxylové a fenolové skupiny způsobují retenci Cr(VI) v půdě a následnou komplexaci a redukci, což je považováno za prospěšný mechanismus.

Janoš et al. (2009) ke snížení a odstranění Cr(VI) použil sorbenty obsahující huminové kyseliny jako aktivní složky, jmenovitě oxihumolit a humát železnatý. Mechanismus odstranění zde zahrnoval redukci Cr(VI) huminovou látkou nebo ionty Fe(II) a následnou vazbou Cr(III) na matici huminové kyseliny. Oxihumolit byl schopen odstranit Cr(VI) ze silně kyselých roztoků s pH pod 2, naopak humát železnatý vykazoval maximální sorpční schopnost při mírně acidním pH nad 3. Avšak ve výsledku bylo zjištěno, že humát železnatý dokáže zcela zredukovat Cr(VI) na Cr(III) v celém rozmezí pH 1-5. Stejného výsledku dosáhli i Huang et al. (2012), jen s tím rozdílem, že Huang et al. (2012) použili huminovou kyselinu původem z rašeliniště.

Pro redukci Cr(VI) vyžili Scaglia et al. (2013) huminovou kyselinu extrahovanou z organického komunálního odpadu. Její účinnost byla porovnána s huminovou kyselinou získanou z uhlí. Huminová kyselina získaná z organického odpadu byla při redukci Cr(VI) účinnější než huminová kyselina z uhlí a také ještě účinnější než huminová kyselina obsažená v půdě a rašelinách. Účinnost huminových kyselin byla testována při pH 2,5, 4 a 6, přičemž nejefektivnější byl proces při pH 2,5.

Z výsledků vyplývá, že schopnost huminové kyseliny závisí spíše na typu funkční skupiny, tj. thiolů i fenolů než na volných radikálech, a i v tomto případě byla účinnější huminová kyselina z organického odpadu, protože zde převažovaly reaktivní fenoly.

7.5 Vliv silikátů na redukci Cr(VI)

Silikáty se běžně nepoužívají jako samostatný adsorbent, ale používá se pro podporu adsorpce jiného adsorbentu, především nanočástic železa, aby upravili jejich

povrch a adsorbent tak získal lepší adsorpční schopnost. Silikáty se v tomto případě používají i z důvodu nestability samotných nanočástic, aby je stabilizovaly.

Li et al. (2012) použili pro redukci Cr(VI) nanokompozity železa s vylepšenou povrchovou strukturou syntetizovaným SiO_2 ($FeSiO_2$), který působil jako stabilizační činidlo, aby nedošlo k agregaci nanokompozitů. Testy prokázaly účinnost adsorpce na $FeSiO_2$ až o 83,64 % vyšší než při použití samotných nanokompozitů. SiO_2 při tomto experimentu vykazovalo vysokou reaktivitu v širokém rozmezí pH 4-10, přičemž při nejnižším pH je redukční rychlost nejvyšší. Nicméně se zvyšujícím se pH klesala reakční účinnost železa, je tedy lepší zachovat nižší pH aby redukční schopnost byla co nejvyšší. Vyšší účinnost povrchové úpravy adsorbentů pomocí silikátů potvrzuje Oh et al. (2007), který použil oxid křemičitý a křemíkový písek pro redukci Cr(VI) pro povrchovou úpravu nanočástic železa. Jak oxid křemičitý, tak křemíkový písek prokázal redukční schopnost, nicméně oxid křemičitý vykazoval vyšší redukční rychlost z důvodu větší povrchové plochy, vyšší afinitě k reakčním produktům a účinku kolísavého pH. Povrchová plocha oxidu křemičitého je zhruba 3x větší než plocha křemíkového písku a bylo prokázáno, že povrch křemíku na sebe silně váže Fe(III) a Cr(III), což poskytuje dostatek místa pro Fe(III) a Cr(III) po redukci Cr(VI) a nehrozí jejich uvolnění.

7.6 Vliv Fe oxidů a nanočástic na redukci Cr(VI)

Oxidy železa se v půdě vyskytují v přítomnosti jílových minerálů, organických látek, huminových látek, mikroorganismů, sulfidů a silikátů a díky oxidům železa mají tyto půdní komponenty adsorpční a redukční schopnost redukovat Cr(VI). V anaerobních půdách je hojně zastoupen Fe(II) a přispívá k mikrobiální redukci Fe(III), která probíhá při anoxických podmínkách. Dojde-li v půdě k adsorpci Cr(VI) na Fe(II), iontovou výměnou okamžitě nastává redukční proces, při kterém se Cr(VI) redukuje na Cr(III) (Whittleston et al., 2011).

Chen et al. (2015) provedli za účelem zkoumání vlivu pH na redukci Cr(VI) pokus se sloučeninami Fe(II) a sulfidu v rozmezí pH 3-12. V rozmezí pH 3-9 byl Fe(II) schopen redukovat 100 % Cr(VI), zatímco s postupným okysličováním se účinnost Fe(II) snižovala na 60 % při pH 12. Redukční schopnost H_2S byla do značné míry závislá na pH a účinnost odstranění Cr(VI) byla oproti Fe(II) pouze 80 % při pH 7.

Gao et al. (2018) zkoumali povrchový katalytický účinek hematitu (Fe_2O_3) při redukci Cr(VI) kyselinou citronovou. V tomto případě se podařilo během 1 týdne zredukovat Cr(VI) na Cr(III) v přítomnosti kyseliny citronové a 1 % hmotnosti hematitu, redukční proces probíhal v rozmezí pH 2-6,3. Železité ionty hematitu sice stimulovaly redukci Cr(VI), nicméně povrch hematitu zde hrál důležitější roli.

V současné době jsou velmi atraktivními materiály, používanými pro redukci Cr(VI), nanočástice železa díky vysoce účinné adsorpční schopnosti. Nicméně nevyužívají se samostatně, ale využívají se jako jádro adsorbentu. Povrch adsorbentu pak tvoří doplňující adsorbent, například silikáty (Petala et al., 2013). Nanočástice železa se používají nejen pro odstraňování Cr(VI) z půd, ale i z vod.

Nově využívané nanočástice železa představují Cao et Zhang (2006), kteří uvádí, že Cr(VI) byl primárně redukován na Cr(III) stabilizovanými nanočásticemi železa a pak vysrážen jako hydroxid na povrchu půdy, ačkoliv neměli dostatek důkazů pro tento předpoklad. Chrysochoou et al. (2012) uvedli, že sorpce a společné vysychání mohou být mechanismy pro odstranění Cr(VI) pomocí stabilizovaných nanočástic. Vzhledem k těmto protichůdným tvrzením je nezbytné vyjasnit mechanismus odstraňování z půdních systémů, které jsou kontaminované Cr(VI) ještě předtím, než budou tyto metody široce používány.

Xu et Zhao (2007) prověřili stabilizaci nanočástic železa pomocí karboxylmethylcelulózy (CMC) a následně jejich efektivnost při redukci Cr(VI) z písčité půdy. Nanočástice železa byly vytvořeny redukcí Fe(II) za použití BH_4^- v přítomnosti CMC jako stabilizátoru. Ve výsledku byla potvrzena účinnost stabilizovaných nanočástic, které byly podle testů mnohem účinnější při redukci Cr(VI) na Cr(III), než nestabilizované částice železa. Dále bylo potvrzeno, že při aplikaci malého množství stabilizovaných nanočástic dokáže snížit vyluhovatelnost Cr(VI) v půdě o 50 % a již vyluhovaný Cr(VI) tak zredukovat na Cr(III). Redukční schopnost stabilizovaných částic byla trvale pozorována v rozmezí pH 5-9. Totožný experiment provedli Wang et al. (2014) jen s rozdílnou lokalitou, odkud odebrali vzorky půdy. Použili taktéž nanočástice železa s CMC a jako alternativní způsob získání stabilizovaných nanočástic kvůli nákladným chemickým činidlům zvolili ocelovou nátěrovou hmotu produkovanou v ocelářském průmyslu. Redukční schopnost stabilizovaných nanočástic se v tomto případě potvrdila při pH v kyselých a neutrálních podmínkách, při pH vyšším jak 8,5 se účinnost výrazně snížila.

Schopnost redukovat Cr(VI) nanočásticemi železa potvrdili i Du et al. (2012), kteří použili syntetizované nanočástice při sanaci residuí z těžby chromité rudy. Cílem zde bylo dosáhnout redukce Cr(VI) a následné imobilizace a zjistit množství dávky syntetizovaných nanočástic potřebných k celkové redukci Cr(VI). Do vzorků půdy se aplikovali nanočástice železa ve formě vodného roztoku. Redukční reakce zde záležela na množství aplikované vody, která usnadňuje přenos elektronů. Bylo zjištěno, že pokud vzorek půdy obsahující Cr(VI), obsahuje vodný roztok s nanočásticemi železa, přičemž obsah vody v půdním vzorku je vyšší jak 27 %, celkový obsah Cr(VI) je zcela redukován na Cr(III) a následně imobilizován.

8 Diskuse a závěr

Redukční procesy v průběhu adsorpce Cr (VI) na půdní složky jsou významných procesem v půdě, který transformuje toxické nestabilní formy chromu na méně toxickou a stabilní formu Cr(III). Pokud je množství Cr(VI) v půdě nad míru, které už sama půda nedokáže zredukovat, je vhodné aplikovat do půdy potřebné množství redukčních činidel schopných adsorbovat na sebe toxický prvek a zredukovat ho na nižší oxidační stupeň.

Na funkci redukčních procesů má vliv pH půdy, koncentrace toxické látky přítomné v půdě, koncentraci půdních složek, redukční potenciál jednotlivých komponentů a teplota. Cr(VI) se velmi dobře transportuje při kyselém až neutrálním pH. Tytéž podmínky jsou vhodným prostředím i pro redukci Cr(VI), za přítomnosti půdních složek (Mitchel et al., 2018). Půdy, ve kterých dominuje obsah jílových minerálů, jsou půdy s vysokým redukčním potenciálem kvůli povrchu jílových minerálů uzpůsobenému zachytit vysoké množství Fe(II) z půd. Díky tomu jsou jílové minerály již několik desítek let využívány pro adsorpci a následnou redukci Cr(VI) z půd i vod (Wang et al., 2016). Naopak půdy, které obsahují převážně silikáty, nejsou schopny redukovat Cr(VI) z důvodu velmi nízkého redukčního potenciálu a používají se tak jako pomocný adsorbent upravující povrch nanočástic (Oh et al., 2007). Samotné nanočástice železa a stříbra za účelem redukovat Cr(VI) není tak účinné kvůli jejich nestabilitě v půdě a použití pouze silikátů nezpůsobuje redukční reakci při odstraňování Cr(VI). Nicméně syntéza těchto dvou materiálů tvoří velmi dobrý a efektivní adsorbent, přičemž silikáty upraví povrch nanočástic a zároveň je stabilizuje (Li et al., 2008).

Při všech výše uvedených laboratorních adsorpčních experimentech se prokázalo, že největší vliv na adsorpci Cr(VI) mělo pH prostředí a že adsorpce a následná redukce probíhala nejrychleji v prvních minutách prováděného experimentu. Z výše uvedených případů redukce Cr(VI) je patrná účinnost každého adsorbentu, který se v půdách přirozeně vyskytuje. Vzhledem k tomu, že redukční schopnost byla prokázána u každého adsorbentu, s výjimkou silikátů, jsou laboratorní výzkumy dobrým předpokladem pro převedení těchto výsledků i do oblastí kontaminovaných půd.

Přínosem bakalářské práce je celkový přehled o účinnosti jednotlivých půdních komponentů používané jako adsorbenty Cr(VI) k docílení jeho redukce. Redukční proces Cr(VI) na Cr(III) probíhá adsorpcí na oxidy železa, které jsou na povrchu půdních složek. Jako nejvíce efektivní při adsorpci a následné redukci Cr(VI) se jeví jílové minerály, konkrétně montmorillonit díky vysokému množství Fe(II), běžně používaného jako redukční činidlo. Redukční schopnost se potvrdila u jílových minerálů, huminových látek, mikroorganismů, sulfidů a nanočástic železa.

Z hlediska ochrany životního prostředí a lidské populace je důležité dbát na co nejlepší kvalitu prostředí pro nás i pro budoucí generace. Proto by veřejnost měla klást důraz na to, aby především půda, která je pro nás důležitým a nenahraditelných zdrojem potravin, byla co nejméně znečišťována průmyslovými odpady. Nicméně pokud již ke kontaminaci půd dojde, existují efektivní způsoby, jak půdu remediovat, i když v některých případech jsou náklady na sanaci a remediaci vysoké.

9 Přehled literatury a použitých zdrojů

ABIGAIL, E.A.M., SAMUEL, M.S., CHIDAMBARAM, R., 2015: *Hexavalent chromium biosorption studies using Penicillium griseofulvum MSR1 a novel isolate from tannery effluent site: Box–Behnken optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies.* Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers 49: 156-164.

BARTLETT, R., JAMES, B., 1978: *Behavior of chromium in soils: III. Oxidation.* Journal of Environmental Quality 8: 31-35.

BROWN, R.J.C., ASWEGEN, S.V., WEBB, W.R., GODDARD, S.L., 2014: *UK concentrations of chromium and chromium (VI), measured as water soluble chromium, in PM_{10}.* Atmospheric Environment 99: 385-391.

CAO, J., ZHANG, W., 2006: *Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles.* Journal of Hazardous Materials 201: 33-42.

COREÑO-ALONSO, A., SOLÉ, A., DIESTRA, E., ESTEVE, I., GUTIÉRREZ-CORONA, J.F., REYNA LÓPEZ, G.E., FERNÁNDEZ, F.J., TOMASINI, A., 2014: *Mechanisms of Interaction of chromium with Aspergillus niger var tubingensis strain Ed8.* Bioresource Technology: 158: 188-192.

CONCEIÇÃO, D., JACQUES, R., BENTO, F., SIMONETTI, A., SELBACH, P.E., CAMARGO, F., 2007: *Redução de crômio hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com crômio*. Ciência Rural 36: 1661-1667.

DENG, L., WANG, H., DENG, N., 2006: *Photoreduction of chromium(VI)in the presence of algae, Chlorella vulgaris.* Journal of Hazardous Materials 138: 288-292.

DHAL, B., THATOI, H. N., DAS, N. N., PANDEY, B. D., 2013: *Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste.* Journal of Hazardous Materials 250: 272-251.

DU, J., LU, J., WU, Q., JING, CH., 2012: *Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron.* Journal of Hazardous Materials 215-216: 152-158.

DUFFY, G., MAGUIRE, I., HEERY, B., GERS, P., DUCRÉE, J., REGAN, F., 2018: *ChromiSense: A colourmetric lab-on-a-disc sensor for chromium speciation in water.* Talanta 178: 392-399.

FEI, Y., LIU, CH., LI, F., CHEN, M., TONG, H., LIU, CH., LIAO, CH., 2017: *Combined modification of clay with sulfhydryl and iron: Toxicity alleviazion in Cr-contaminated soils for mustard (Brassica juncea) growth.* Journal of Geochemical Exploration: 176: 2-8.

FENDORF, S. E., 1995: *Surface reaction of chromium in soils and waters.* Geoderma 67: 55-71.

FUKUDA, T., ISHINO, Y., OGAWA, A., TSUTSUMI, K., MORITA, H., 2008: *Cr(VI) reduction from contaminated soils by Aspergillus sp. N2 and Penicillium sp. N3 isolated from chromium deposits.* Journal of The General and Applied Microbiology 54: 295-303.

GRAHAM, M.C., FARMER, J.G., ANDERSON, P., PATERSON, E., HILLIER, S., LUMSDON, D.G., BEWLEY, R.J.F., 2006: *Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue.* Science of The Total Environment 364: 34-44.

GAO, W., YAN, J., QIAN, L., CHEN, M., 2018: *Surface catalyzing action of hematite (α-Fe_2O_3) on reduction of Cr(VI) to Cr(III) by citrate.* Environmental Technology & Inovation 9: 82-90.

GUILÉN-JIMÉNEZ, F., NETZAHUATL-MUNOZ, A.R., MORALES-BARRERA, L., CRISTIANI-URBINA, E., 2009: *Hexavalent chromium removal by Candida sp. in a concentric draft-tube airlift bioreactor.* Water Air Pollution 204: 43-51.

HAN, X., WONG, Y.S., WONG, M.H., TAM, N.F.Y., 2007: *Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, Chlorella miniata.* Journal of Hazardous Materials 146: 65-72.

HAMILTON, E.M., YOUNG, S.D., BAILEY, E.H., WATTS, M.J., 2018: *Chromium speciation in foodstuffs: A review.* Food Chemistry 250: 105-112.

HE, L., WANG, M., ZHANG, G., QUI, G., CAI, D., WU, Z., ZHANG, X., 2015: *Remediation of Cr(VI) contaminated soil using long-duration sodium thiosulfate supported by micro-nano networks.* Journal of Hazardous Materials 296: 64-69.

HORI, M., SHOZUGAWA, K., MATSUO, M., 2015: *Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis.* Journal of Hazardous Materials 285: 140-147.

HUANG, S.W., CHIANG, P.N., LIU, J.C., HUNG, J.T., KUAN, W.H., TZOU, Y.M., WANG, S.L., HUANG, J.H., CHEN, C.C., WANG, M.K., LOEPPERT, R.H., 2012: *Chromate reduction on humic acid derived from a peat soil – Exploration of the activated sites on Has for chromate removal.* Chemosphere 87: 587-594.

CHEN, J., CHEN, R., HONG, M., 2015: *Influence of pH on hexavalent chromium reduction by Fe(II) and sulfide compounds.* Water Science & Technology 72: 22-28.

CHRYSOCHOOU, M., JOHNSTON, C.P., DAHAL, G., 2012: *A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron.* Journal of Hazardous Materials 201: 33-42.

CHRYSOCHOOU, M., TING, A., 2011: *A kinetic study of Cr(VI) reduction by calcium polysulfide.* Science of The Total Environment 409: 4072-4077.

JACOBS, J.A., 2001: *In situ delivery methods for remediation of hexavalent chromium in soil and groundwater.* Abstracts of the National Meeting of the National Association of Engineering Geologists and American Institute of Professional Geologists, St. Louis, MO.

JANOŠ, P., HŮLA, V., BRADNOVÁ, P., PILAŘOVÁ, V., ŠEDLBAUER, J., 2009: *Reduction and immobilization of hexavalent chromium with coal – and humate-based sorbents.* Chemosphere 75: 732-738.

JUVERA-ESPINOSA, J., MORALES-BARRERA, L., CRISTIANI-URBINA, E., 2006: *Isolation and characterization of a yeast strain capable of removing Cr(VI).* Enzyme and Microbial Technology 40: 114-121.

KADIISKA, M.B., XIANG, Q.H., MASON, R.P., 1994: *In vivo free radical generation by chromium(VI): an electron spin resonance spin-trapping investigation.* Chemical Research in Toxikology 7, 800-805.

KAN, CH., ALDWIN, H. I., RIVERA, K. K. P., ARAZO, R. O., DE LUNA, M. D. G., 2017: *Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals.* Sustainable Environment Research: 1–9.

KAWANISHI, S., INOUE, S., SANO, S., 1986: *Mechanism of DNA cleavage induced by sodium chromate(VI) in the presence of hydrogen peroxide.* The Journal of biological chemistry 261: 5952-5958.

KAZEMI, M., JAHANSHAHI, M., PEYRAVI, M., 2018: *Hexavalent chromium removal by multilayer membrane assisted by photocatalyc couple nanoparticles from both permeate and retentate.* Journal of Hazardous Materials 344: 12-22.

KHANAFARI, A., ESHGHDOOST, S., MASHINCHIAN, A., 2008: *Removal of lead and chromium from aqueous solution by Bacillus circulans biofilm.* Iran Journal of Environmental Health Science and Engineering 5: 195-200.

KOTÁŚ, J., STASICKA, Z., 2000: *Chromium occurence in the environment and methods of its speciation.* Environmental Pollution 107: 263–283.

KWAK, S., YOO, J., MOON, D.H., BAEK, K., 2018: *Role of clay minerals on reduction of Cr(VI).* Geoderma 312: 1-5.

LALVANI, S.B., WILTOWSKI, T., HÜBNER, A., WESTON, A., MANDICH, N., 1998: *Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent.* Carbon 36: 1219-1226.

LEITA, L., MARGON, A., PASTRELLO, A., ARČON, I., CONTIN, M., MOSETTI, D., 2009: *Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil.* Environmental Pollution 157: 1862-1866.

LI, Y., JIN, Z., LI, T., 2012: *A novel and simple method to synthesize SiO_2-coated Fe nanocomposites with enhanced Cr(VI) removal under various experimental conditions.* Desalination 288: 118-125.

LI, Y., WANG, W., ZHOU, ZHOU, L., LIU, Y., MIRZA, Z.A., LIN, X., 2017: *Remediation of hexavalent chromium spiked soil by using synthesized iron sulfide particles.* Chemosphere 169: 131-138.

MADHAVI, V., PRASAD, T.N.V.K.V., REDDY, A.V.B., REDDY, B.R., MADHAVI, G., 2013: *Application of phytogenic zero-valent iron nanoparticles in the adsorption of hexavalent chromium.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 116: 17-25.

MAGRO, C.D., DEON, M.C., THOMÉ, A., PICCIN, J.S., COLLA, L.M., 2013: *Biossorção passiva de crômio (VI) através da microalga Spirulina platensis.* Revista Virtual de Química 36: 1104-1110.

MESSER, A., STORCH, P., PALMER, D., 2004: *In situ remediation of chromium-contaminated site using calcium polysulfide.* Internal report, URS Corporation.

MITCHEL, K., TRAKAL, L., SILLEROVA, H., AVELAR-GONZÁLEZ, F.J., GUERRERO-BARRERA, A.L., HOUGH, R., BEESLEY, L., 2018: *Mobility of As, Cr and Cu in a contaminated grassland soil in response to diverse organic amendments; a sequential column leaching experiment.* Applied Geochemistry 88: 95-102.

MONA, S., KAUSHIK, A., KAUSHIK, C.P., 2011: *Biosorption of chromium (VI) by spent cyanobacterial biomass from a hydrogen fermentor using Box-Behnken model.* International Biodeterioration & Biodegradation 65: 656-663.

MORALES-BARERA, L., CRISTIANI-URBINA, E., 2006: *Removal of hexavalent chromium by Trichoderma viride in an airlift bioreactor.* Enzyme and Microbial Technology 40: 107-113.

NOURKBAKSH, M., SAG, Y., OZER, Z., AKSU, Z., KUSTAL, T., CAGLAR, A., 1994: *A comparatice study of various biosorbent for removal of chromium (VI) ions from industrial waste waters.* Process Biochemistry 29: 15.

OH, Y.J., SONG, H., SHIN, W.S., CHOI, S.J., KIM, Y., 2007: *Effect of amorphous silica anf silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron.* Chemosphere 66: 858-865.

PADMAVATHY, K.S., MADHU, G., HASEENA, P.V., 2016: *A study od effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentrations and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles.* Procedia Technology 24: 585-594.

PANDA, H, TIADI, N., MOHANTY, M., MOHANTY, C.R., 2017: *Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution.* South African Journal of Chemical Engineering 23: 132-138.

PATTANAPIPITPAISAL, P., BROWN, N.L., MACASKIE, L.E., 2001: *Chromate reduction by Microbacterium liquefaciens in polyvinyl alcohol.* Biotechnology Letters 23: 41-43

PETALA, E., DIMOS, K., DOUVALIS, A., BAKAS, T., TUCEK, J., ZBOŘIL, R., KARAKASSIDES, M.A., 2013: *Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution.* Journal of Hazardous Materials 261: 295-305.

PETTINE, M., D´OTTONE, L., CAMPANELLA, L., MILLERO, F.J., PASSINO, R., 1998: *The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solution.* Geochimica et Cosmochimica Acta 69: 1509-1519.

POLTI, M.A., APARICIO, J.D., BENIMELL, C.S., AMOROSO, M.J., 2009: *Simultaneous bioremediation of Cr(VI) and lindane in soil by actinobacteria.* International Biodeterioration & Biodegradation 88: 48-55.

PU, X., CUTRIGHT, T.J., 2006: *Sorption-desorption behavior of PCP on soil organic matter and clay minerals.* Chemosphere 64: 972-983.

RAJAPAKSHA, A. U., ALAM, M.S., CHEN, N., ALESSI, D.S., IGALAFITHANA, A.D., TSANG, D.C., OK, Y.S., 2018: *Removal of hexavalent chromium in aqueous solution using biochar: Chemical and spectroscopic investigation.* Science of The Total Environment 625: 1567-1573.

RATHNAYAKE, S.I., MARTENS, W.N., XI, Y., FROST, R.L., AYOKO, G.A., 2017: *Remediation of Cr(VI) by inorganic-organic clay*. Journal of Colloid and Interface Science 490: 163-173.

REZAEI, H., 2013: *Biosorption of chromium by using Spirulina sp.* Arabian Journal of Chemistry 9: 846-853.

REIJONEN, I., HARTIKAINEN, H., 2016: *Oxidation mechanisms and chemical bioavailability of chromium in agricultural soil e pH as the master variable*. Applied Geochemistry 74: 84-93.

SCAGLIA, B., TAMBONE, F., ADANI, F., 2013: *Cr(VI) reduction capability of humic acid extracted from the organic component of municipal solid waste.* Journal of Environmental Sciences 25: 487-494.

SHADID, M., SHAMSHAD, S., RAFIQ, M., KHALID, S., BIBI, I., NIAZI, N. K., DUMAT, C., RASHID, M. I., 2017: *Chromium speciation, bioavailibility, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant systém.* Chemosphere 178: 513–533.

SHARMA, S., ADHOLEYA, A., 2011: *Detoxification and accumulation of chromium from tannery effluent and spent chrome effluent by Paecilomyces lilacinus fungi.* International Biodeterioration & Biodegradation 65: 309-317.

SHI, J., CHEN, H., AROCENA, J.M., WHITCOMBE, T., THRING, R.W., MEMIAGHE, J.N., 2016: *Elementar sulfur amendment decreases bio-available Cr-VI in soils impacted by leather tanneries.* Environmental Pollution 212: 57-64.

SILVA, B., FIGUEIREDO, H., QUINTELAS, C., NEVES, I.C., TAVARES, T., 2012: *Improved Biosorption for Cr(VI) reduction and removal by Arthrobacter ciscosus using zeolite.* International Biodeterioration & Biodegradation 74: 116-123.

SRINATH, T., VERMA, T., RAMTEKA, P.W., GARG, S.K., 2002: *Chromium /VI) Biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria.* Chemosphere 48: 427-435.

VALLE, J.P., GONZALES, B., SCHULZ, J., SALINAS, D., ROMERO, U., GONZALEZ, D.F., VALDES, C., CANTU, J.M., EUBANKS, T.M., PARSONS, J.G., 2017: *Sorption of Cr(III) and Cr(VI) to $K_2Mn_4O_9$ nanomaterials a study of the effect of pH, time, temperature and interferences.* Microchemical Journal 133: 614-621.

VENDRUSCOLO, F., FERREIRA, G.L.R., FILHO, N.R.A., 2017: *Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms.* International Biodeterioration & Biodegradation 119, 87-95.

WANG, G., HUA, Y., SU, X., KOMARNENI, S., MA, S., WANG, Y., 2016: *Cr(VI) adsorption by montmorillonite nanocomposites.* Applied Clay Science 124-125: 111-118.

WANG, P., LO, I.M.C., 2009: *Synthesis of mesoporous magnetic γ-Fe_2O_3 and its application to Cr(VI) removal from contaminated water.* Water Research 43: 3727-3734.

WANG, Y., FANG, Z., LIANG, B., TSANG, E.P., 2014: *Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by stabilized nanoscale zero-valent iron prepared from steel pickling waste liquor.* Chemical Engineering Journal 247: 283-290.

WAZNE, M., JAGUPILLA, S.CH., MOON, D.H., JAGUPILLA, S.CH., CHRISTODOULATOS, CH., KIM, M.G., 2007: *Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR).* Journal of Hazardous Materials 143: 620-628.

WHITTLESTON, R.A., STEWART, D.I., MORTIMER, R.J.G., TILT, Z.C., BROWN, A.P., GERAKI, K., BURKE, I.T., 2011: *Chromate reduction in Fe(II)-containing soil affected by hyperalkaline leachate from chromite ore processing residue.* Journal of Hazardous Materials 194: 15-23.

WU, J., WANG, X.B., ZENG, R.J., 2017: *Reactivity enhancement of iron sulfide nanoparticles stabilized by sodium alginate: Taking Cr(VI) removal as an example.* Journal of Hazardous Materials 333: 275-284.

XU, Y., ZHAO, D., 2007: *Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles.* Water Research 41: 2101-2108.

ZHANG[a], J., YIN, H., CHEN, L., LIU, F., CHEN, H., 2017: *The role of different functional groups in a novel adsorption-complexation-reduction multi-step kinetic model for hexavalent chromium retention by undissolved humic acid.* Environmental Pollution 230: 1-7.

ZHANG[b], J., CHEN, L., YIN, H., JIN, S., FEI, L., CHEN, H., 2017: *Mechanism study of humic acid functional groups for Cr(VI) retention: Two-dimensional FTIR and ^{13}C CP/MAS NMR correlation spectroscopic analysis.* Environmental Pollution 225: 86-92.

10 Internetové zdroje

MŽP ČR, ©2016: Chrom a jeho sloučeniny (online) [cit.2016.11.13], dostupné z: <https://www.irz.cz/node/60>.

Kubáček, P., 2018: Adsorpce (online) [cit.2018.2.12], dostupné z: <https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/povrchy/adsorpce.htm>.

SÝKOROVÁ, A., HENDRYCH, J., 2018: Odstraňování šestimocného chromu z vod za různých podmínek (online) [cit.2018.2.13], dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015/prispevky/022.pdf>

Richter, R., 2018: Sorpční schopnost půdy (online) [cit.2018.3.26.], dostupné z: <http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/sorpce.htm>