

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



Oxidy železa a manganu a jejich využití v technikách remediace

Iron and manganese oxides and their use in remediation techniques

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková

Vypracovala: Lucie Fulínová

2016



Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Autorka práce: Lucie Fulínová
Studijní program: Krajinářství
Obor: Územní technická a správní služba

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková
Garantující pracoviště: Katedra geoenvironmentálních věd

Název práce: **Oxidy železa a manganu a jejich využití v technikách remediace**

Název anglicky: **Iron and manganese oxides and their use in remediation techniques**

Cíle práce: V první části práce studentka formou literární rešerše shrne základní poznatky o oxidech železa a manganu a jejich využití při remediaci kontaminovaných půd a vod. V experimentální části bude sledován vliv amorfního oxidu manganu a jeho povrchově modifikované formy na mobilitu kovů a arsenu v kontaminovaných půdách, pozornost bude věnována též stabilitě a možným transformacím manganových fází.

Metodika: Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů. V experimentální části práce bude využito statických vsádkových testů. Půdní roztok bude odebírán pomocí rhizonových sběračů půdního roztoku a následně bude provedena jeho komplexní fyzikálně-chemická charakterizace. Výsledná experimentální data budou statisticky zpracována. K získaným výsledkům bude dále vypracována odpovídající diskuze včetně vyvození jasně formulovaných závěrů.

Doporučený rozsah práce: celkem 30-40 stran dle potřeby

Klíčová slova: amorfní oxid manganu, stabilizace, kontaminace, půda

Doporučené zdroje informací:

1. Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid & Interface Science* 399, 99-106.
2. Essington, M. E., 2004. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press. 534 pp. ISBN: 0-8493-1258-2.
3. Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevič, M., Klementová, M., Šebek, O., 2014. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214-215, 2-9.
4. 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.
5. 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.
6. Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146, 226-234.
7. Post, J. E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, 3447-3454.

Předběžný termín obhajoby: 2015/16 LS - FŽP

Elektronicky schváleno: 18. 3. 2016
prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.
Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno: 21. 3. 2016
prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.
Děkan

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma oxidy manganu a železa a jejich využití v technikách remediace vypracovala samostatně, pod vedením Ing. Zuzany Michákové. Uvedla jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala.

V Praze dne

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych touto cestu poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zuzaně Michálkové, za odborné vedení, trpělivost při opravách a velkou pomoc při vypracování.

V Praze dne

Abstrakt

Jako remediační postup při kontaminaci půdy rizikovými prvky jsou dlouhodobě využívány techniky stabilizace. Jejich výhodou je to, že oproti jiným remediačním technologiím jsou využitelné pro plochy kontaminované více prvky zároveň, přičemž nejsou narušeny fyzikální vlastnosti půdy. Její výhodou je také, že umožňuje využití činidel při minimálních nákladech a relativně krátkém čase. Experimentální část práce byla zaměřena na testování efektivity amorfního oxidu manganu a povrchově upraveného amorfního oxidu manganu pro stabilizaci rizikových prvků v kontaminované půdě. Experiment byl proveden metodou statických vsádkových testů. Tyto testy měly za úkol ukázat vliv stabilizačních činidel AMO (amorfní oxid manganu) a Sm-AMO (povrchově upravený oxid manganu) na stabilizaci arsenu, olova, zinku a kadmia při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci v modelových kontaminovaných půdách. Pro srovnání byla použita též kontrolní varianta C (půda bez obsahu činidla). Hmotnostní úbytek obou oxidů během inkubace byl též předmětem výzkumu. Při přidání AMO se hodnota pH roztoku z půdy L zvýšila z pH 5,95 na 7,31, po přidání Sm-AMO pH vzrostlo na 7,16. AMO funguje dobře jako stabilizační činidlo především u As. Při stabilizaci Zn, Pb a Cd se ukázalo AMO účinné, stejně tak Sm-AMO, a to při vyšších hodnotách pH. Bylo zjištěno, že při stoupající rozpustnosti Mn stoupá i hmotnostní ztráty činidel AMO a Sm-AMO.

Klíčová slova : amorfní oxid manganu, stabilizace, kontaminace, půda

Abstract

Stabilization techniques represent the long-term used method of remediation of soil contaminated with risk elements. Their advantage is that, compared to other remediation technologies, they are useful also for multi-metal contaminated areas while physical properties of soil remain unaffected. The another advantage is that it allows the use of reagents at a minimum cost and a relatively short time. The experimental part was focused on testing the efficiency of amorphous manganese oxide and surface-modified amorphous manganese oxide for stabilization of risk elements in contaminated soil. The experiment was performed using static batch tests. These tests were designed to show the effect of stabilizing agents of AMO (amorphous manganese oxide), and Sm-AMO (surface-modified manganese oxide) on stabilization of arsenic, lead, zinc and cadmium within 1, 2, 4 and 10 weeks of incubation in model contaminated soils. For comparison, control variant without oxide addition (C) was included too. The weight loss of both the oxides during incubation period was a subject of research too. After the application of AMO to soil L, the pH of soil solution increased from 5.95 to 7.31 while the addition of Sm-AMO promoted the increase to 7.16. The AMO works well as a stabilizing agent, especially for As. The AMO, as well as Sm-AMO, proved efficient in the stabilization of Zn, Pb and Cd, especially at higher pH values. It has been found that together with increasing solubility of Mn increases also the weight loss of AMO and Sm-AMO as well.

Klíčová slova : amorphous manganese oxide, stabilization, contamination, soil

Obsah

1. Úvod	8
2. Cíle práce	9
3. Literární rešerše	10
3.1. Voda	10
3.2. Půda	10
3.2.1. Složení půdy	10
3.2.2. Oxidy v půdě	12
3.3. Rizikové prvky	12
3.3.1. Rizikové prvky ve vodě	12
3.3.2. Rizikové prvky v půdě	13
3.3.3. Arsen	14
3.3.4. Zinek	15
3.3.5. Olovo	16
3.3.6. Měď	16
3.3.7. Rtuť	17
3.3.8. Chrom	18
3.3.9. Nikl	18
3.4. Železo a jeho oxidy	19
3.4.1. Charakteristika železa	19
3.4.2. Využití železa	19
3.4.3. Železo v životním prostředí	19
3.4.4. Oxidy a hydroxidy železa	20
3.5. Mangan a jeho oxidy	21
3.5.1. Charakteristika manganu	21
3.5.2. Využití manganu	21
3.5.3. Mangan v životním prostředí	22
3.5.4. Oxidy a hydroxidy manganu	22
3.6. Remediacce	23
3.6.1. Charakteristika	23
3.6.2. Rozdělení remediacce	23
3.6.3. Chemická stabilizace	24
3.6.3.1. Oxidy Fe	25
3.6.3.2. Oxidy Mn	25
4. Experimentální část	26
4.1. Metodika	26
4.1.1. Půdní charakteristika	26
4.1.2. Testované oxidy	28
4.1.3. Inkubační vsádkový experiment	28
4.1.4. Statistické vyhodnocení	29
4.2. Výsledky	29
4.3. Diskuze	35
4.4. Závěr	35
5. Zdroje literatury	37

1. Úvod

Technický vývoj usnadnil člověku život, s sebou však přinesl změny biologické, chemické, fyzikální a sociální. Životní prostředí bylo negativně ovlivněno antropogenní činností zejména rozmachem hutního a těžebního průmyslu ve 20. století. Přirozeně se vyskytující rizikové prvky v zemské kůře byly touto činností distribuovány ve zvýšených koncentracích do složek životního prostředí. Tím došlo ke kontaminaci půdy a vod a to především v okolí průmyslových závodů a dolů. Mezi rizikovými prvky najdeme i takové, které jsou esenciálními stopovými prvky, ty jsou v určitém množství důležité pro správné fungování organismu, ale i přesto jsou ve zvýšeném množství nebezpečné pro rostliny, živočichy a člověka (Kafka a Punčochářová, 2002). Rizikové prvky se dostávají do potravního řetězce tím, že se hromadí v rostlinných tkáních (Herčík et al., 1995). Remediačními technologiemi je možné obsahy rizikových prvků v prostředí snížit nebo zabránit vstupu do organismů snížením jejich mobility. K odstranění kontaminantů z životního prostředí je v posledních desetiletích snaha nalézt remediační technologie, které jsou finančně dostupnější a šetrnější k životnímu prostředí, protože některé konvenční metody mají destruktivní a negativní vliv na půdní vlastnosti (Michálková s kol., 2014). Vhodným řešením by mohla být chemická stabilizace, která je prováděna pomocí látek, které na sebe váží kontaminanty, a tím znemožňují jejich šíření do složek životního prostředí. Těmito látkami mohou být například oxidy Fe a Mn (Komárek a kol., 2013).

2. Cíle práce

Cílem této bakalářské práce bylo formou literární rešerše shrnout základní poznatky o oxidech železa a manganu a jejich využití při remediaci kontaminovaných půd a vod. V experimentální části byl sledován vliv amorfního oxidu manganu a jeho povrchově modifikované formy na mobilitu kovů a arsenu v kontaminovaných půdách, pozornost byla věnována též stabilitě a možným transformacím manganových fází.

3. Literární rešerše

3.1. Voda

Voda vyskytující se v přirozeném prostředí, není chemicky čistou látkou, ale vždy obsahuje rozpuštěné a nerozpuštěné organické a anorganické látky a rozpuštěné plyny. Složení kontinentálních vod je zejména ovlivněno přítomností vodních organismů a jejich životní činností, přírodním podzemním vod, geologickou stavbou podloží a složením dnových sedimentů, půdně botanickými poměry (zalesněním, druhem půdy), antropogenní činností (průmyslem, zemědělstvím, komunálními odpady), hydrologicko-klimatickými poměry (srážkovými a teplotními poměry, ročním obdobím, dálkovým transportem škodlivin) (Pitter, 2009).

3.2. Půda

Půdou se rozumí přirozený útvar, který vznikl na rozhraní litosféry s atmosférou součinností půdotvorných faktorů, dále je členěna na horizonty. Její zásadní funkcí je akumulace vody a CO₂, funguje jako biologický filtr a je to nezbytná část života na zemi. Na zvětrávání půdy se podílí biologické, chemické a fyzikální procesy. Nejdůležitějším znakem půdy je její úrodnost, která je definována jako schopnost půdy zabezpečit na ní rostoucím plodinám optimální podmínky k dosažení kvalitních a stálých sklizní (Laník a kol. 1960).

3.2.1. Složení půdy

Složení půdy ovlivňuje volbu soustavy hnojení, půdní vlastnosti, živný režim půd. U půd se rozlišuje fázové, zrnitostní a chemické složení. Toto složení je u různých půd odlišné a podmiňuje tvorbu biologických, fyzikálních, chemických, fyzikálně-chemických vlastností půdy. Chemické vlastnosti půdy se určují za pomoci činitelů jako je pH, půdní koloidy, redox potenciál, oxidačně-redukční reakce a vlastnosti sorpčního komplexu (Šimek, 2005). Složení půdy ovlivňuje zejména redukční/oxidační procesy v půdě, sorpci živin v půdě, teplotu půdy, půdní reakci, koncentraci solí v půdním roztoku, obsah vody a vzduchu v půdě, biologickou činnost půdy a obsah přístupných živin (Laník a kol., 1960). Půda se

skládá z pevné, kapalné a plynné složky půdy. Pevná složka půdy se skládá z minerálního podílu, do kterého patří jílové materiály, oxidy a hydroxidy a primární minerály a z organického podílu, do kterého patří organické látky nehumifikované, organické látky přechodné a organické látky humifikované. Minerální podíl pevné složky půdy se skládá z částic různé velikosti, čímž vytváří polydisperzní systém obsahující disperze nad 1 μm. Koloidní disperze jsou tvořeny částicemi od 1 μm do 1 nm a patří sem koloidní jíl a kyselina křemičitá. Do polydisperzního systému také patří molekulární disperze, které mají částice pod 1 nm, a patří sem disociované ionty v půdě, zásady, soli a rozpuštěné kyseliny. Půdní částice se podle velikosti dělí na skelet (nad 2 mm) a jemnozem (pod 2 mm). Minerální substrát se tvoří zvětráváním hornin a může se rozkládat až na elementární prvky (Hartley a kol., 2004). V následující tabulce (Tabulka č. 1) je znázorněno průměrné elementární složení půd

Tabulka č. 1: Průměrné elementární složení půd

Prvek	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti	P	Mn	S	C	N
%	49	33	6,7	3,2	2	1,1	0,8	1,8	0,5	0,8	0,08	0,04	1,4	0,2

Kapalnou složkou půdy se rozumí půdní voda, která se uplatňuje svými rozpouštěcími, hydrolytickými, dispergačními a transportními účinky. Půdní roztok obsahuje řadu rozpuštěných organických i minerálních látek v různém poměru a množství. Z minerálních látek jsou to především kationty H^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} . Plynná složka půdy je tvořena půdním vzduchem. Ten je významný pro chemické a biologické procesy v ní probíhající. Vyplňuje póry, které jsou bez vody a oproti atmosférickému vzduchu zpravidla obsahuje víc CO_2 , zvýšené množství vodních par a méně O_2 . V průměru CO_2 v půdním vzduchu dosahuje 0,3%. Jeho obsah se v půdě zvyšuje v důsledku nedostatečného provzdušnění a rozkladu organických látek půdními mikroorganismy. Rozpustnost plynů půdního vzduchu závisí na parciálním tlaku a teplotě (Laník a kol., 1960).

3.2.2. Oxidy v půdě

Oxidy vznikají při mineralizaci organických zbytků v půdě nebo při zvětrávání primárních minerálů. Zaujímají 10 – 15 % z celkové hmotnosti půdy. Oxidy jsou převážně sloučeniny amorfni povahy. Jde zejména o oxidy železa, manganu, hliníku a křemíku. Mají schopnost na svém povrchu poutat živiny do forem přístupných pro rostlinu. Oxidy železa a hliníku adsorbují vodu, anionty a kationty v závislosti na náboji a pH a podílí se na agregaci půdy a na fixaci fosforečnanů. Oxidy manganu jsou v půdě značně labilní a reagují zvláště na změny oxidačních podmínek. Zejména pro rizikové prvky mají vysokou sorpční kapacitu. Postupně mohou oxidy ztrácet vodu a krystalizovat (Němeček a kol., 1990).

3.3. Rizikové prvky

3.3.1. Rizikové prvky ve vodě

Na kontaminaci povrchových i podzemních vod se značně podílí průmyslová výroba. Zejména v minulosti se v důsledku vypouštění odpadních vod z průmyslových podniků dostávala do toků řada chemických látek. V současné době nejsou přísuny škodlivin z těchto zdrojů tak významné, a to díky zavedení dokonalejších čistírenských technologií, zákazu výroby a používání řady nebezpečných látek. V životním prostředí však mnohé z těchto látek stále přetrvávají. Jedná se zejména o kontaminované usazeniny v tocích a nádržích a také staré ekologické zátěže nacházející se v blízkosti potoků a řek. V minulosti byla také značným zdrojem znečištění zemědělská výroba, a to díky používání průmyslových hnojiv a perzistentních pesticidů (DDT- dichlordifenyltrichlorethan, HCH – hexachlorhexan). Situace se v tomto ohledu zlepšila díky používání rychle odbouratelných pesticidů a poklesu intenzity zemědělské výroby (Pitter, 1999). Znečištění vody v tocích se projevuje chemickým a bakteriálním znečištěním, nánosy, estetickými závadami, poškozením biologického stavu biocenózy a změnami fyzikálních a chemických vlastností. Škodlivé látky lze podle ovlivnění kvality povrchových vod rozdělit do 4 skupin, a to na látky ovlivňující kyslíkovou bilanci toku, látky působící přímo toxicky, inertní látky (anorganické rozpuštěné nebo nerozpuštěné), látky způsobující organoleptické závady (Pitter, 2009). Dalším zdrojem znečištění vodního prostředí jsou komunální odpadní vody, a to díky tomu, že stávající čistírenské technologie nedokáží eliminovat řadu biologicky aktivních sloučenin, a to zejména léky na snižování krevního tlaku, hormonální přípravky,

antirevmatika, antibiotika atd. (Randák, 2010). V následující tabulce (Tabulka č. 2) jsou uvedeny hodnoty jednotlivých rizikových prvků přípustného znečištění povrchových vod podle Nařízení ministerstva životního prostředí č. 401/2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

Tabulka č. 2: Ukazatele hodnoty přípustného znečištění povrchových vod (Nařízení ministerstva životního prostředí č. 401/2015)

Rizikový prvek	Jednotka	Vodárenské účely	Norma environmentální kvality NEK-KP (průměrná hodnota)
Arsen	µg/l	5	11
Chrom	µg/l		18
Měď	µg/l		14
Nikl a jeho sloučeniny - rozpuštěné	µg/l	4	34
Olovo a jeho sloučeniny - rozpuštěné	µg/l	1,2	14
Rtuť a její sloučeniny - rozpuštěné	µg/l		0,07
Zinek	µg/l		92

3.3.2. Rizikové prvky v půdě

Rizikové prvky jsou často nepřesně označovány jako těžké kovy. Jejich problematika souvisí s jejich schopností kumulace v půdě, rostlinném a živočišném materiálu (Herčík a kol., 1955). V následující tabulce (tabulka č. 3) jsou uvedeny povolené limity rizikových prvků v půdách, které jsou uvedeny v našich legislativních předpisech a definují úroveň znečištění půd v ČR (Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. a Vyhláška

č. 382/2001 Sb.) Zdroje rizikových prvků jsou především antropogenní, jsou to zároveň také nejdéle působící kontaminanty životního prostředí. Přirozeně se v životním prostředí vyskytují obvykle ve velmi nízkých koncentracích. Hlavními zdroji jsou například průmyslová činnost, a to zejména povrchová úprava kovů, smaltování, metalurgie a těžba. Zemědělství je dalším odvětvím, které vnáší do půdy nezanedbatelné dávky rizikových prvků prostřednictvím herbicidů, pesticidů a rodenticidů, rizikové prvky jsou obsaženy i v organických hnojivech. Zanedbatelným zdrojem není ani používání barviv, pigmentů a automobilová doprava (Kafka a Punčochářová, 2002)

Tabulka č. 3: Maximální přípustné obsahy rizikových prvků v zemědělských půdách (příloha 1 vyhlášky Ministerstva životního prostředí 13/1994 Sb.)

Rizikový prvek	jednotka	Výluh 2 M HNO ₃		Výluh lučavkou	
		Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy
As	mg/kg	4,5	4,5	30	30
Pb	mg/kg	50	70	100	140
Cu	mg/kg	30	50	60	100
Zn	mg/kg	50	100	130	200
Cd	mg/kg	0,4	1	0,4	1
Hg	mg/kg	-	-	0,6	0,8
Cr	mg/kg	40	40	100	200
Ni	mg/kg	-	15	25	60

3.3.3. Arsen

Za hlavní přirozený zdroj arsenu v ovzduší se považuje vulkanická činnost, kdy se pak dále arsen při atmosférickém spadu dostává do vody nebo půdy. Je to těžký polokovový prvek a jeho toxicita závisí na jeho chemické formě. V ČR je průměr obsahu arsenu v půdách 7 mg kg⁻¹. Při zahřívání na vzduchu sublimuje a oxiduje na jedovatý oxid drasenitý (As₄O₆). Také špatně reaguje s vodou, neoxidujícími kyselinami a s roztoky hydroxidů (Beneš, 1994). Arsen se dále vyskytuje ve sloučeninách se sírou a váže se na železo. Minerály arsenu jsou arzenopyrit (FeAsS), který je také nejrozšířenější, dále realgar (As₄S₄), auripigment (As₂S₃) a arzenidy některých kovů (Šafářová a Řehoř, 2005). Mezi antropogenní zdroje kontaminace patří zpracování rud, aditiva do skla, hnojiva,

insekticidy, kouření, léčiva, ochranné prostředky na dřevo a spalování fosilních paliv, zejména uhlí (Kafka a Punčochářová, 2002). Uplatnění arsenu najdeme v oblasti elektroniky. Elementární arsen je využíván zejména ve slitinách s olovem a mědí. Sloučeniny arsenu se využívají při výrobě organických barviv a v lékařství. Nerozpustný sulfid arsenitý (As_2S_3) se využívá v koželužství jako odchlupovací činidlo, oxid arsenitý (As_2O_3) je využíván ve sklenářství, arsenitan sodný (Na_3AsO_3) a thioarsenitan vápenatý ($\text{Ca}_3(\text{AsS}_3)_2$) nacházejí uplatnění u moření dřeva jako fungicidní prostředky, oxid arseničný (As_2O_5) je využíván jako silné oxidační činidlo, arseničnan olovnatý ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$) a arseničnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ slouží jako insekticidy a jako fluorační činidlo se využívá fluorid arseničný (AsF_5) (Klikorka a kol., 1989). Kovový arsen, který je nejedovatý, je v organismu metabolizován na toxické látky. Akutní otravy se projevují průjmami, zvracením, ochrnutím, svalovými křečemi a může dojít až k zástavě srdce. (Kafka a Punčochářová, 2002).

3.3.4. Zinek

Zinek (Zn), latinským názvem zincum, jehož protonové číslo je 30, je tavitelný měkký kov modrobílé barvy, který je silně lesklý. Přirozený obsah zinku v půdách se liší podle horninového složení. Je více obsažen v bazických horninách než v kyselých, u bazických 100 mg kg^{-1} a u kyselých hornin 40 mg kg^{-1} . V zemské kůře je jeho průměrný obsah 70 ppm (Kiekens, 1995). Průměr antropogenního obsahu zinku v půdách je nejvyšší v centru měst, v ČR především v Praze, kde díky automobilismu a atmosférickému spadu dosahuje až 912 mg kg^{-1} (Ďuriš, 2005). Nachází se ve všech složkách abiotického prostředí. Jeho toxicita je vyšší pro vodní rostliny než pro člověka. Pro člověka je riziková orální a inhalační cesta příjmu. Po inhalaci par oxidu zinečnatého se může objevit horečka z kovů, rozpustné sloučeniny zinku (chlorid zinečnatý, síran zinečnatý) mají místní lepkavé účinky. Naopak jeho nedostatek v lidském organismu může vést k poškození imunitního systému, neuropsychickým abnormalitám, dermatitidám (Kafka a Punčochářová, 2002). K významným přirozeným zdrojům zinku v životním prostředí patří vulkanická činnost a zvětrávání hornin. Hlavní minerální rudou je sfalerit (ZnS), pyroxeny či amfiboly, smithsonit neboli kalamín uhličitý (ZnCO_3). K antropogenním zdrojům kontaminace patří galvanizace, pigmenty do barev a keramických glazur, uvolňuje se korozi karosérií a

svodidel, dále jsou jeho zdroji slitiny (mosazi, bronzy), zemědělství, komunální odpad, galvanické články baterií, kouření (Kafka a Punčochářová, 2002).

3.3.5. Olovo

V ČR je průměr antropogenního obsahu olova v půdách 5 - 50 mg kg⁻¹ a průměr přirozeného obsahu je od 23,3 do 92,5 mg kg⁻¹. Největší obsah olova se nachází v horních vrstvách půdy (Kolář, 1999). Olovo, patří k nejméně pohyblivým prvkům. Při kyselé reakci však vzrůstá jeho mobilita v půdě. Další vliv na jeho pohyb mohou mít také hlinitokřemičitany, karbonáty a oxidy Fe – Mn (Barkouch a kol., 2007). Mezi antropogenní zdroje kontaminace patří úpravny rud, hutě, rafinerie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, olovnaté sklo, přípravky do glazur, hnojiva, insekticidy, spalování fosilních paliv a používání olovnatého benzínu, jehož prodej byl v roce 2002 zákonem zakázán. V přírodě lze čisté olovo nalézt jen velmi vzácně. Mezi běžné minerály s obsahem olova patří cerrusit (PbCO₃) a galenit (PbS) (Kafka a Punčochářová, 2002). Tento prvek nemá žádný esenciální význam. Kumuluje se převážně v kostech, kde ruší syntézu hemoglobinu a tím negativně ovlivňuje krvetvorbu. Je také příčinou anemických stavů. Může toxicky působit i na další orgány, a to v období nedostatku vápníku. V této době se může akumulované olovo z kostí mobilizovat. Vstupuje do krevního řečiště a poškozují ledviny, játra a reprodukční systém. Nejvíce rizikový pro lidský organismus je však vstup požitím (Kafka a Punčochářová, 2002)

3.3.6. Měď

Měď (Cu), latinským názvem cuprum, je ušlechtilý kov červené barvy, který je kujný a lesklý. V ČR je průměr přirozeného obsahu mědi v půdách 13 – 24 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). V životním prostředí je zastoupena převážně ve svých rudách, v některých případech i v ryzích formách. Mezi antropogenní zdroje kontaminace patří elektrotechnický materiál, slitiny (mosazi, bronz), komunální odpad, výroba hedvábí, chemický průmysl, v zemědělství fungicidy, měděné dráty a plechy (Kafka a Punčochářová, 2002). V přírodních zdrojích se nachází v pískovcích a minerálech jako

malachit a chalkopyrit. Mobilita mědi se snižuje vázáním na organickou hmotu a jílovité materiály. Měď je uvolňována půdní organickou hmotou v mono- nebo divalentních stavech, které mohou být redukovány působením anaerobních i aerobních bakterií (Cameron, 1992). Měď patří k esenciálním prvkům. Její vyšší koncentrace v lidském organismu vede ke zdravotním problémům, protože patří k akumulacním xenobiotikům a hromadí se v játrech a kostní dřeni. Její rozpustné soli mohou způsobit poškození ledvin, anémii, zažívací problémy a poškození jater. Pro zvířata je nepříliš toxická a pro rostliny a řasy je toxická jen mírně. Značnou toxicitu má však u nižších organismů a to u typu nižších hub, plísní a bakterií. Proto se využívá zejména síran měďnatý (CuSO_4) neboli modrá skalice spolu s vápnem jako fungicidní prostředek v zemědělství. Naopak nedostatek mědi může způsobovat anemické stavy. Její přítomnost v lidském organismu je nutná zejména pro funkci oxidativních enzymů. (Kafka a Punčochářová, 2002).

3.3.7. Rtuť

Rtuť (Hg), latinským názvem Hydrargyrum, jejíž protonové číslo je 80, je obsažena v zemské kůře v koncentraci 0,067 ppm. Výskyt rtuti v přírodě je v minerálech cinabarit (HgS), grumiplucit (HgBi_2S_4), montroydit (HgO), livingstonit (HgSb_4S), tiemanit (HgSe), oloradoit (HgTe) (Barthelmy, 2010). Rtuť je přítomna v ekosystémech zejména ve vodním prostředí, převážně ve formě methylrtuti, která patří mezi nejnebezpečnější sloučeniny rtuti. Vzniká v anaerobním prostředí, například v sedimentech slaných i sladkých vod, z anorganických sloučenin při působení methanogenních bakterií. Mezi antropogenní zdroje kontaminace patří zpracování rud, herbicidy, fungicidy, elektrochemie, katalytické procesy, baterie, lékařství (teploměry, zubní amalgamy), spalování fosilních paliv. Toxicita rtuti je přímo ovlivněna délkou expozice. Toxickým působením se od sebe odlišují páry rtuti, kovová rtuť, organické a anorganické sloučeniny rtuti. V organismu člověka poškozuje krevní buňky. Nejméně toxickou formou rtuti je elementární rtuť, která je po požití často vyloučena bez dopadu na organismus. Nebezpečí spočívá na možnost převedení kovové rtuti na již zmiňovanou velmi toxickou methylrtuť. Páry rtuti po nadechnutí způsobují poškození centrálního nervového systému (Kafka a Punčochářová, 2002).

3.3.8. Chrom

Chrom (Cr), latinským názvem Chromium, je lesklý, bílý, neobyčejně tvrdý a křehký kov. Jeho průměrný obsah v zemské kůře je 102 ppm. Je rezistentní vůči korozi díky tomu, že čistý chrom je chemicky málo reaktivní (MŽP, 2006). Chrom má vzhledem ke svým vlastnostem široké průmyslové využití. Mezi antropogenní zdroje kontaminace patří chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, zpracování kůže, výroba cementu, pokovování, slitiny, spalování fosilních paliv. Přirozený výskyt je v půdách, rostlinách a horninách, vulkanických vyvěřelinách, organismech a plynech. Ve stopovém množství je esenciálním prvkem, a to ve formě chromitého kationtu (Cr^{3+}). Chrom šestimocný (Cr^{6+}) je klasifikován jako silně toxická látka. Jeho sloučeniny vedou k rakovině plic, poškozují játra i ledviny a způsobují vnitřní krvácení. Mohou být i příčinou alergických reakcí. Již zmiňovaný šestimocný chrom je charakterizován též jako jeden z nejvýznamnějších kontaminantů životního prostředí, a to zejména atmosféry, pedosféry a hydrosféry. Při stabilizaci je hlavním cílem redukce šestimocného chromu na trojmocný. Při vysokém obsahu chromu v půdě klesá její úrodnost. Chrom se převážně neakumuluje v potravním řetězci (Kafka a Punčochářová, 2002)

3.3.9. Nikl

Nikl (Ni), latinským názvem Niccolum, je lesklý, kujný, stříbrobílý a tažný kov s feromagnetickými vlastnostmi. V životním prostředí se vyskytuje jako ryzí kov v rudách, často s kobaltem. Průměrný obsah niklu v zemské kůře je 84 ppm (MŽP, 2006). Nejvíce ovlivňují mobilitu niklu jíly, hodnota pH a obsah organické hmoty v půdě. V některých sloučeninách jako jsou dusičnany, sírany, fosforečnany a chloridy vykazuje nikl výrazné toxické účinky na lidský organismu. Zejména jeho prach může být příčinou rakoviny plic a nosní a krční sliznice. Mezi antropogenní zdroje kontaminace patří úpravny rud, hutě, rafinerie, baterie, pokovování, slitiny, kosmetické přípravky (šampony, laky na vlasy), kouření. Kontaminace vodného prostředí nebývá v porovnání s kontaminací půdního prostředí příliš výrazná (Kafka a Punčochářová, 2002).

3.4. Železo a jeho oxidy

3.4.1. Charakterizace železa

Železo (Fe), latinským názvem ferrum, jehož protonové číslo je 26, je stříbrný feromagnetický šedý kov střední tvrdosti. Reaguje dobře za vyšší teploty s chlorem, fosforem a sírou. Železo je na suchém vzduchu stálé, na vlhkém vzduchu je pokrýváno vrstvou hydroxidu. Mezi nejdůležitější železné rudy patří Fe_3O_4 (magnetit) který obsahuje 72% železa, Fe_2O_3 (hematit), $\text{FeO}(\text{OH})$ (goethit), FeS (pyrhotin), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (limonit), Fe_2SiO_4 (favalit), FeCO_3 (siderit), FeS_2 (pyrit). Má schopnost se slučovat s křemíkem a kyslíkem. Železo se ve sloučeninách vyskytuje hlavně v mocenství Fe^{2+} a Fe^{3+} . Dále se vyskytuje v oxidačním stavu Fe^{4+} a Fe^{6+} , sloučeniny těchto oxidačních stavů železa však nejsou příliš stálé (Píšek a kol., 1975).

3.4.2. Využití železa

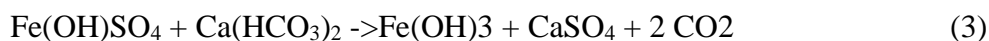
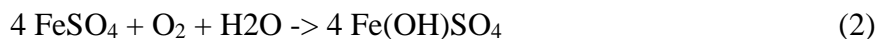
Železo a následně jeho slitiny našli využití ve stavebnictví, zemědělství, výrobě strojů a zařízení, ve zdravotnictví, výrobě a rozvodu energie a v domácnostech. Je to esenciální prvek a pro lidský organismus má nezastupitelný význam jako nezbytná součást myoglobinu, hemoglobinu (70%) a celé řady enzymů. Pro náš organismus je obsaženo ve velké škále potravin. Jeho vstřebávání v lidském organismu podporuje vitamín C. Nedostatek železa v organismu způsobuje anémii (Tuck, 2013).

3.4.3. Železo v životním prostředí

Ačkoliv se sloučeniny železa vyskytují ve vodách podzemních i povrchových a nejsou pro zdraví člověka a živočichů škodlivé, způsobují však hygienické a zejména technologické závady. Největší koncentrace se nachází v podzemních vodách. Železo je ve vodě obsaženo společně s manganem, a to v hodnotách od desetin až po desítky mg L^{-1} (Žáček, 2000). Zvýšené koncentrace obsahu železa ve vodě ovlivňují zejména organoleptické vlastnosti vody, a to zejména barvu, chuť a zákal. Větší množství těchto prvků ve vodě

následně zapříčiní rozvoj železitých bakterií, které mohou ucpat vodovodní potrubí (Strnadová a Janda, 1999). Železo se ve vodách vyskytuje v oxidačním stupni II a III, jelikož forma výskytu rozpuštěného a nerozpuštěného železa závisí na oxidačně redukčním potenciálu, hodnotě pH a složení vody. Výskyt oxidačního stupně II je v redukčním prostředí podzemních vod a v povrchových vodách u dna nádrží a jezer. V oxidačním stupni III je železo nejvíce obsaženo ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík. V závislosti na pH patří mezi hlavní rozpuštěné formy železa ve vodách $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ (Pitter, 1990). Pyrit (FeS_2) je nejrozšířenější železnou rudou, za ním následuje krevet (Fe_2O_3), hnědel ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnetovec (Fe_3O_4) a siderit (FeCO_3), také se v malém množství vyskytuje v hlinitokřemičitanech. Vody se obohacují pouhým vyluhováním uvedených látek železem málo. Rozpuštění napomáhá přítomnost humusových kyselin, CO_2 a kyseliny sírové, která vzniká při oxidaci sulfidických rud (Pitter, 1990).

V půdě nacházíme největší část železa v pevně vázané nevýměnné formě jako součást krystalové mřížky sekundárních a primárních minerálů. Minerály Fe v půdě zvětrávají vlivem železitých bakterií a vzdušného kyslíku. Díky tomu je dvojmocné železo oxidováno na trojmocné dle následujících rovnic:



3.4.4. Oxidy železa

V půdě je nejstabilnějším a nejčastějším oxidem železa goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$). Jeho vznik je výsledkem oxidace ostatních minerálů železa. Mezi tyto minerály patří hematit, siderit, pyrit a magnetit (Komárek a kol., 2013). Oxidy Fe^{II} , Fe^{III} se nejběžněji používají při stabilizaci. Dvoumocné a trojmocné formy Fe se většinou používají ve formě síranů (Hartley a kol., 2004).

3.5. Mangan a jeho oxidy

3.5.1. Charakteristika manganu

Mangan (Mn), latinským názvem Manganum, má protonové číslo 25 a je to tvrdý, přechodný prvek, ale zároveň je křehký. Mangan je prvek, který je těžko tavitelný a dobře oxidovatelný. Ve většině případů se mangan vyskytuje ve stříbřitě bílé barvě a patří mezi 12 nejrozšířenějších prvků v zemské kůře. V roce 1774 mangan objevil švédský chemik Carl W. Scheele jak neznámý kov v železné rudě. Ve stejném roce byl mangan izolován Johanem Gottliebem Gahnem, když se pokoušel zahřívát oxid manganičitý s dřevěným uhlím a olejem při vysoké teplotě. Čistý mangan se pak vyráběl až ve třicátých letech dvacátého století při elektrolyze roztoku manganatých solí (Barthelemy, 2010). Mangan se nachází v železných rudách a na dně mořského dna. V následující tabulce (tabulka č. 4) jsou zobrazeny dosavadní největší producenti manganu. V České republice jak v celé Evropě se nachází několik nalezišť manganu, respektive železných rud, který obsahují přítomnost manganu. Nejznámější jsou Chvaldice, které k 31.12.2008 dosahovali okolo 138,8 mil. tun zásob.

Tabulka č. 4 : Dosavadní největší producenti manganu (www.chemie-mater.de)

producenti manganu	tun
Jižní Afrika	2,90 milionu
Austrálie	2,32 milionu
Čína	2,20 milionu
Brazílie	1,38 milionu
Gabon	1,16 milionu

3.5.2. Využití manganu

Mangan se v současné době využívá v ocelářství při výrobě kvalitní oceli, kde na sebe váže síru a kyslík. Další možností využití manganu je při výrobě hliníkových slitin, ve sklářství a keramice. V lékařství je mangan také velice důležitý, protože zajišťuje správný vývoj mezibuněčné hmoty, podílí se na krvetvorbě, napomáhá hlídat hladinu cholesterolu v krvi, udržovat kvalitu kostí a chrupavek. Dále je mangan důležitý pro vývoj lidského plodu, kdy

při jeho nedostatku je ovlivněna správná funkce vnitřního ucha, která je důležitá pro udržování rovnováhy. Nadbytek manganu způsobuje v lidském těle negativní dopad na nervovou soustavu. V lidském těle je mangan zastoupen okolo 0,65 mg/kg, v pitné vodě je mangan v rozmezí 5- 100 mg/l a v potravinách 2 – 8 mg/kg. Minimální dávka nutná pro správnou funkci lidského organismu je 2 – 3 mg/den (Benecko, 1984).

3.5.3. Mangan v životním prostředí

Mangan v životním prostředí je zastoupen v jeho rudách, ale i z odpadu metalurgického průmyslu, tak ze suchých galvanických článků a v neposlední řadě i jako produkt lidské činnosti. Dále mangan můžeme najít ve vodě a půdě. Mangan a jeho manganové rudy se v přírodě nachází v podobě pyroluzitu (MnO_2), baumitu (Mn_2O_3), hausmanitu (Mn_3O_4), manganitu ($\text{MnO}(\text{OH})$) atd. Ve vodě se mangan může vyskytovat ve formě rozpuštěné a nerozpuštěné. Mangan v povrchové vodě se objevuje ve formě nerozpuštěného oxidu manganičitého (MnO_2). Naopak ve vodě podzemní se mangan vyskytuje jako stabilní Mn^{2+} . Mangan se vyskytuje nejvíce ve vodě podzemní (Pitter, 1990). Půda obsahuje kolem 0,01 – 0,29 % manganu. V různých vrstvách půdy je odlišný obsah manganu. Mangan se v půdách objevuje ve formě např. vodorozpustných iontů Mn^{2+} , adsorbovaného manganu, oxidů, rozpustných solí a organicky vázaného Mn. Do půdy se mangan dostává díky zvětrávání minerálů např. manganitu, pyrolusitu atd. Vodorozpustný mangan se vytváří ze solí dvoumocného manganu (např. chloridy..). Rostliny ke svému růstu potřebují mangan ve vodorozpustné a výměnné formě (Nemeček, 1990). Mangan v půdách je v České republice přístupný v rozmezí 1 – 235 mg kg^{-1} . Podle ústavu agrochemie a výživy rostlin v Brně má 93,4% půd střední obsah manganu okolo 10 – 100 mg kg^{-1} , 4,4 % půd obsahuje velice nízký obsah manganu a 2,2 % obsahuje velké množství manganu (MŽP, 2013).

3.5.4. Oxidy a hydroxidy manganu

Oxidy manganu se nejčastěji vyskytují v půdě, kde vytváří vazbu s kovy a metaloidy (nekovový prvek s vlastnostmi kovu, např. arsen, křemík...), přičemž mangan v nich se nachází nejčastěji v oxidačních stavech Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} . Oxidy manganu se v půdě vyskytují převážně v amorfnní formě. Mezi nejznámější oxidy manganu patří birnessit

$(\text{Na,Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Birnessit se řadí mezi oxidy, které jsou velmi křehké, lesklé a podílí se na tvorbě reaktivních biofilmů (Komárek a kol., 2013). Tyto oxyhydroxidy jsou důležité pro půdní ekosystém. Rostliny z půdy čerpají mangan jako prvek důležitý pro fotosyntézu. Oxidy manganu se ve většině případů zúčastní kationtových výměnných reakcí, kterými ovlivňují chemické složení půdy. Tyto látky mají vliv na nutriční prvky a jsou schopné zachytávat toxické kovy (McKenzie, 1980).

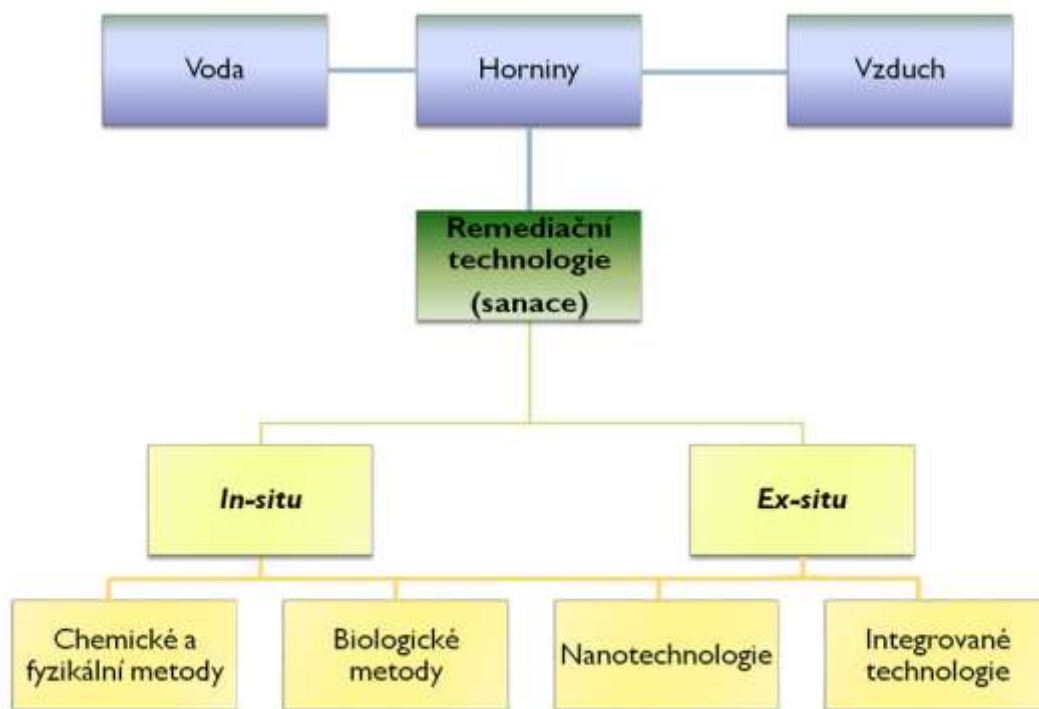
3.6. Remediace

3.6.1. Charakteristika

Slovo remediace vzniklo z anglického názvu remedy. V překladu slovo remedy znamená dát něco do pořádku, uzdravit či vyléčit. Proces remediace je využíván k odstranění nebo alespoň ke snížení negativního působení znečišťujících látek. Výběr remediační technologie a její metody je závislý na rizikovém prvku a na lokalitě a jejích přírodních podmínkách, kde se kontaminant nachází. Remediační technologie se mohou používat i v různých kombinacích (Matějů a kol., 2006).

3.6.2. Rozdělení remediace

Před zvolením remediační technologie je důležité posoudit poměry v dané lokalitě, například pedologické charakteristiky lokality, využití lokality, typ a koncentraci kontaminantu, chemické, fyzikální a biologické vlastnosti kontaminantu, velikost plochy, která je kontaminována, a fyzikální formu kontaminantu v daném prostředí (Vácha, 2002). Na následujícím obrázku (obrázek č. 2) je znázorněno rozdělení remediačních technologií.



Obrázek č. 1.: Rozdělení remediačních technologií (www.ucebnice.remediace.cz)

Podle místa použití remediační technologie rozdělujeme metody na in-situ a ex-situ. Metody ex-situ se používaly nejvíce do 80. let 20 století. Jejich princip spočíval v tom, že kontaminovaná půda byla odvezena a podle kontaminace se zpracovávala. Do metod ex-situ lze zahrnout např. extrakci, vymývání a praní. Metody ex-situ se staly finančně nepřístupné a proto se začal hledat jiný ekonomicky přijatelnější a šetrnější způsob k životnímu prostředí, který zbaví půdu kontaminace a zároveň zachová její funkce a vlastnosti. Proto se postupem času začalo spíše přiklánět k druhé skupině metod, a to k metodám in-situ. Tyto metody spočívají v tom, že dekontaminace je prováděna v místě znečištění. Nevýhodou metod in-situ je, že při aplikaci látek, které způsobují dekontaminaci, může dojít k šíření a kontaminaci větší části půdy. Tyto metody jsou oproti metodám ex-situ šetrnější k životnímu prostředí (Petrová a kol., 2013).

3.6.3. Chemická stabilizace

Chemická stabilizace se používá ke snížení mobility prvků v půdě přidáním imobilizačního činidla. Tato činidla snižují biologickou dostupnost a vyluhovatelnost kontaminantů v půdách různými sorpčními procesy: povrchovým srážením, iontovou výměnou, adsorpcí,

tvorbou stabilních komplexů. Tyto procesy jsou ovlivněny faktory jako je pH, redoxním potenciálem, kationtovou výměnou a půdním složením. K imobilizaci prvků v půdě je většinou zapotřebí použít více mechanismů. Pro chemickou stabilizaci jsou díky svým adsorpčním schopnostem používána jako činidla také oxidy a hydroxidy, případně hydratované oxidy kovů Fe, Mn a Al (Kumpiene a kol., 2008). Oxidy Fe a Mn mají v půdní chemii důležitou roli, protože se jedná o významné přirozené půdní součásti. Použití těchto oxidů pro chemickou stabilizaci souvisí především s jejich oxidačně-redukčními a adsorpčními vlastnostmi. Tyto oxidy mají obvykle rozsáhlý specifický povrch, na který se mohou vázat stopové prvky, a se kterým souvisí i obvykle vyšší kationtová výměnná kapacita. Dále je důležitá hodnota pH_{zpc} , ze které lze určit polarita povrchového náboje oxidu při určité hodnotě pH (Bradl, 2004).

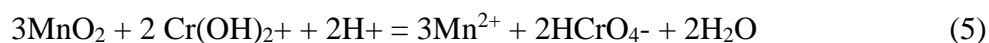
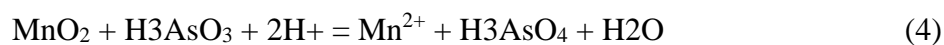
3.6.3.1. Fe oxidy

Mezi hlavní používané oxidy Fe pro chemickou stabilizaci patří goethit, magnetit, lepidokrokit a ferrihydrit. Tyto oxidy jsou díky svému vysokému specifickému povrchu významnou součástí půdního sorpčního komplexu. Za účelem zvýšení obsahu Fe v půdách se setkáváme s používáním prekurzorů těchto oxidů. Jedná se hlavně o směsi s obsahem těchto materiálů, jako jsou železné piliny, železný šrot a různé odpadní produkty na bázi Fe. Dalšími prekurzory oxidů Fe jsou sulfidy Fe a elementární železo Fe (0) (Komárek et al., 2013).

3.6.3.2. Mn oxidy

Oxidy Mn jsou v půdě obsaženy v menším obsahu než oxidy Fe. Navzdory tomu jsou jejich retenční schopnosti pro některé kovy (například Pb) vyšší. Stavební struktury těchto oxidů (převážně tunelové a vrstvené struktury) jim propůjčují dobré adsorpční vlastnosti. Oxidy Mn mají díky nízkému pH_{zpc} (pH nulového náboje) v půdě obvykle záporný náboj, díky kterému mohou sorbovat kovy i při nízkém pH. V této práci je použit amorfní oxid manganu (AMO) a jeho povrchově upravená forma (Sm-AMO). AMO je meziproduktem syntézy birnessitu. Oxidy se v půdách účastní kationtové výměny a oxidačně-redukčních dějů, mezi které patří například oxidace As^{3+} na méně toxický a méně mobilní As^{5+} . V následujících rovnicích (4) a (5) jsou zobrazeny sloučeniny As^{3+} , které vytvářejí

s povrchem birnessitu komplexy vnitřní sféry, a vzniklý As^{5+} je uvolňován s redukováním Mn^{2+} do roztoku (Komárek a kol., 2013).



4. Experimentální část

4.1. Metodika

4.1.1. Půdní charakteristika

V experimentu byly použity dvě modelové půdy kontaminované rizikovými prvky. První půda (půda L) byla odebrána v nivě řeky Litavky. Litavka se nachází na Příbramsku. Toto město a jeho okolí bylo významně ovlivněno hutní a důlní činností. Vzorčky druhé půdy (půdy S) byly odebírány u obce Smolotely, která se nachází také na Příbramsku. Přirozeně se zde vyskytuje As v extrémně vysokých koncentracích a to v důsledku výskytu minerálů bohatých na tento prvek, převážně arsenopyritu. Vzorčky půdy byly odebrány z povrchové vrstvy (0-20 cm). Nejprve byly vysušeny na vzduchu, zhomogenizovány a prosety přes 2 mm nerezové síto. Zrnitost půdy byla stanovena podle Gee and Or (2002). V suspenzi byla hodnota aktivního a výměnného pH stanovena při poměru 1:2,5 (w/v) půdy a deionizované vody či 1 M KCl (ISO 10390:1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Pseudocelkové koncentrace prvků byly stanoveny rozkladem v lučavce královské (US EPA method 3051a) za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA). Obsah prvků v digestátu byl stanoven metodou optické emisní spektrometrie s indukovaně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Pro kontrolu přesnosti analýz byl použit standardní referenční materiál 2710a Montana Soil I (NIST, USA). Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě. V následující tabulce (Tabulka č. 5) jsou zobrazeny fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných půd, pro porovnání jsou

uvedeny též limitní koncentrace rizikových prvků v zemědělských půdách podle vyhlášky Ministerstva životní prostředí č. 13/1994.

Tabulka č. 5 : Fyzikálně chemické vlastnosti sledovaných půd a limitní koncentrace rizikových prvků podle vyhlášky Ministerstva životní prostředí č. 13/1994 Sb.

	Litavka	Smolotely
pH _{H2O}	5,95	6,09
pH _{KCl}	4,97	4,87
TOC (%)	2,35	1,16
Zrnitostní skladba půdy		
Jíl (%)	5	6
Prach (%)	20	7
Písek (%)	75	87
půdní druh	Fluvizem	Ranker
Obsah prvků v půdě (mg/kg)		
As	332±20	17563±2798
Pb	4234±429	73±12
Cd	42±2	<DL
Zn	4107±179	193±12
Cu	72±3	51±5
Fe	36563±1120	68910±4274
Mn	4785±581	1096±124
Limit koncentrace RP (mg/kg)		
As	30	
Pb	140	
Cd	1	
Zn	200	
Cu	10	
Fe	není limit	
Mn	není limit	

4.1.2. Testované oxidy

V experimentu byly použity dva různé druhy oxidů, a to amorfní oxid manganu (AMO) a povrchově upravený oxid manganu (Sm-AMO). Amorfní oxid manganu byl připraven dle Della Puppa a kol., (2013) využitím modifikované sol-gel metody pro přípravu birnessitu (Ching a kol., 1997). Vzniklý gel byl poté vysušen na vzduchu, jemně namlet a třikrát promyt deionizovanou vodou za účel odstranění reziduí ze syntézy na povrchu AMO. Povrchově upravený oxid manganu byl následně připraven inkubací v deionizované vodě nasycené v CO₂. Přesněji řečeno, dávka 3g AMO byla smíchána s 30 ml deionizované vody (poměr 1:10, w/v) a umístěna do 50 ml kyvety. Zředěná HCl byla kapána na NaHCO₃, vzniklý CO₂ byl jímán a veden do suspenze s AMO. Po ukončení reakce byly kyvety těsně uzavřeny. Tento postup byl opakován další tři po sobě jdoucí dny a pátého dne byly modifikované částice AMO přefiltrovány a vysušeny na vzduchu. Hodnota pH studovaných oxidů byla měřena v deionizované vodě při poměru 1:10 (v/w). Hodnota pH_{zpc} byla stanovena pomocí imerzní techniky (Fiol a Villaescusa, 2009) při poměru 2,5:10 (w/v). Specifický povrch byl stanoven za použitím BET (Brunauer-Emmett-Teller) metody a přístroje ASAP 2050 (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Identifikace pevných fází byla provedena pomocí rentgenové difrakce (XRD spektrometry; PANalytical BV, Nizozemsko) a transmisní elektronovou mikroskopií s elektronově disperzním spektrometrem (SEM / EDS; TESCAN, Česká republika). V následující tabulce (tabulka č. 6) jsou shrnuty základní vlastnosti testovaných materiálů.

Tabulka č. 6 : Základní vlastnosti testovaných materiálů

	pH	pH _{zpc}	BET (m ² g ⁻¹)
AMO	6.45	6.97	135
SM-AMO	6.33	6.29	189

4.1.3. Inkubační vsádkový experiment

Cílem inkubačního vsádkového experimentu bylo prověřit stabilitu a transformace částic AMO a Sm-AMO v modelových kontaminovaných půdách spolu s jejich vlivem na

mobilitu rizikových prvků. Experiment byl prováděn ve dvou replikách s využitím obou dostupných půd. Za účelem zhodnocení možných transformací a stability částic AMO a Sm-AMO byl vždy 1g materiálu umístěn do dvouvrstvého polypropylenového pouzdra, které bylo zapečetěno pájením. Tato pouzdra byla poté umístěna do plastových květináčů spolu se 150 g půdy L nebo S. Tato pouzdra se nacházela asi 3 cm ode dna plastového květináče. Rhizonové sběrače půdního roztoku (střední velikost pórů 0,15 μm ; Rhizosphere Research Products, Nizozemsko) byly umístěny pod pouzdra. Druhá varianta experimentu byla zaměřena především na změny mobility rizikových prvků a dalších vlastností půdního roztoku vyvolaných aplikací AMO a Sm-AMO do obou půd. V tomto případě bylo 200 g půdy smícháno s AMO/SM-AMO v koncentraci 1% (w/w). Tato směs byla umístěna do plastového květináče opatřeným v dolní části rhizonovým sběračem půdního roztoku. Obě varianty květináčů (s pouzdry i bez pouzder) byly zalévány deionizovanou vodou a udržovány při 70% vlhkosti. Experiment byl proveden v samostatných nádobách pro časové intervaly 1, 2, 4 a 10 týdnů. Po tomto uplynutí této doby byl vždy odebrán půdní roztok pro následnou charakterizaci. Obsah rizikových prvků a uhlíku byl stanoven pomocí ICP-OES a TOC/DOC analyzátoru, byla sledována též hodnota pH a Eh roztoku. Pouzdra s AMO a Sm-AMO byla vyjmuta z půdy, vysušena na vzduchu a byla stanovena změna hmotnosti pouzdra.

4.1.4 Statistické vyhodnocení

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

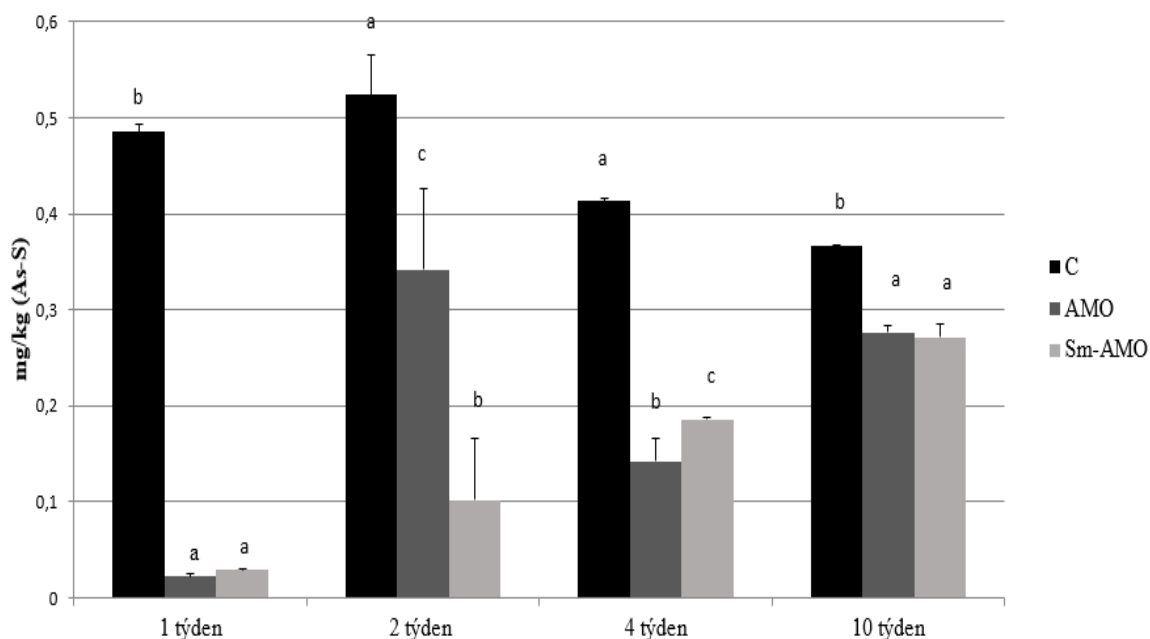
4.2. Výsledky

Hlavní kontaminanty v půdním roztoku z půdy L jsou arsen, kadmium, olovo a zinek. Hodnota pH půdy L je $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5,95 a pH_{KCl} 4,97, půda S je zejména kontaminována As, přičemž její $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ je 6,9 a pH_{KCl} 4,87. Cílem experimentu bylo prověřit stabilitu a transformace částic AMO a Sm-AMO v modelových kontaminovaných půdách spolu s jejich vlivem na mobilitu rizikových prvků. Použitím činidla AMO bylo u půdního roztoku z půdy L zaznamenáno zvýšení pH na pH 7,31. Po použití činidla Sm-AMO se pH

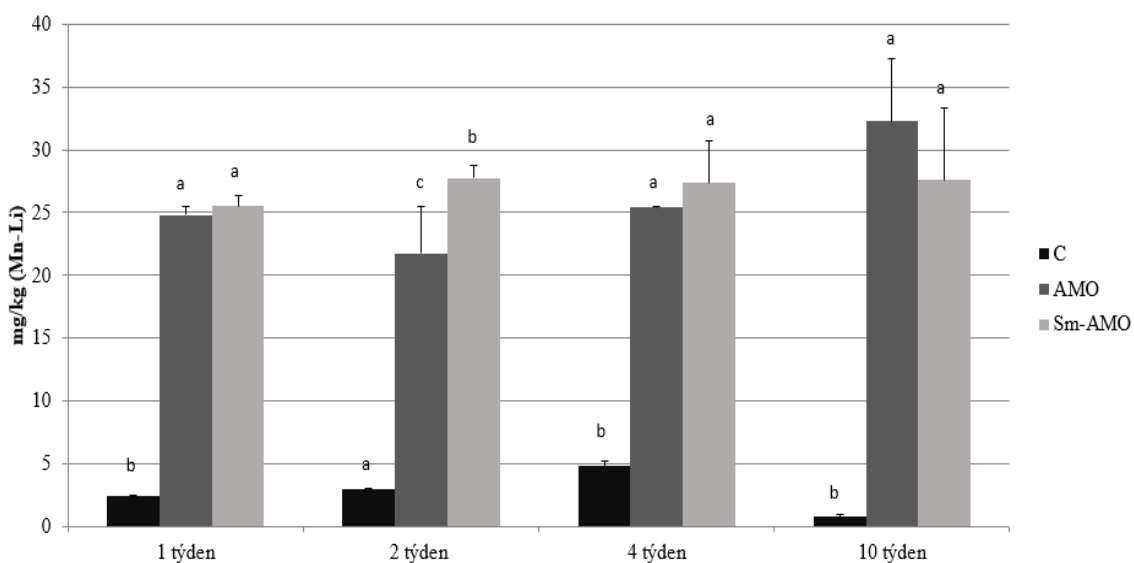
také zvýšilo ale o něco méně na hodnotu pH 7,16 (Tabulka č. 7). V roztoku z půdy L jsou všechny koncentrace As na mezi detekce a někdy i pod ní. V případě půdy S kontaminované pouze As (Obrázek č. 2) bylo nejúčinnější na snížení koncentrace As v roztoku činidlo Sm-AMO, a to v prvním týdnu při pH 7,31. Pro tyto hodnoty dosahovala koncentrace As hodnoty 0,022 mg/kg, naopak nejvyšší koncentrace As po použití činidla AMO bylo dosaženo ve 2. týdnu při pH 6,83 a dosahovala hodnoty 0,3416 mg/kg. Činidlo Sm-AMO lépe stabilizovalo As pouze ve 2. týdnu při 6,64 na hodnotu 0,0041 mg/kg. Na obrázku č. 4 jsou znázorněny koncentrace Zn v roztoku půdy L, kde mají obě činidla velmi podobný vliv, koncentrace Zn v půdním roztoku s použitím AMO v druhém týdnu dosahovala nižší hodnoty, a to 0,69 mg/kg. Na obrázku č. 5 je zobrazena koncentrace Pb, pro které bylo nejefektivnějším činidlem AMO, které ve druhém týdnu inkubace dosáhlo při pH 6,83 nejnižší hodnoty uvolněného kovu 0,00314 mg/kg, avšak v 10. týdnu koncentrace Pb rapidně vzrostla. Koncentrace Cd je zobrazena na Obrázku č. 6. Zde byly účinky činidel AMO a Sm-AMO na koncentraci Cd v roztoku totožné. Velikost hmotnostní ztráty (Obrázek č. 7) činidel AMO a Sm-AMO inkubovaných v půdách L a S se zvyšovala s délkou inkubační doby. Nejmenších procentuálních ztrát bylo dosaženo při použití Sm-AMO v půdě L, kdy se hmotnostní ztráta v 1. týdnu rovnala 1,63 %, její hodnota vzrůstala společně s inkubační dobou a 10. týden měla hodnotu 9,37 %. V našem experimentu bylo zjištěno, že při stoupající rozpustnosti Mn stoupá % hmotnostní ztráty činidel AMO i Sm-AMO s použitím. Vysoké koncentrace rozpuštěného organického uhlíku z půd L a S při použití činidla AMO můžeme vidět na obrázku č. 8 a č. 9. Svědčí to o rozpouštění organické hmoty.

Tabulka č. 7: Hodnoty pH ve variantách C (kontrola), AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w) při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci.

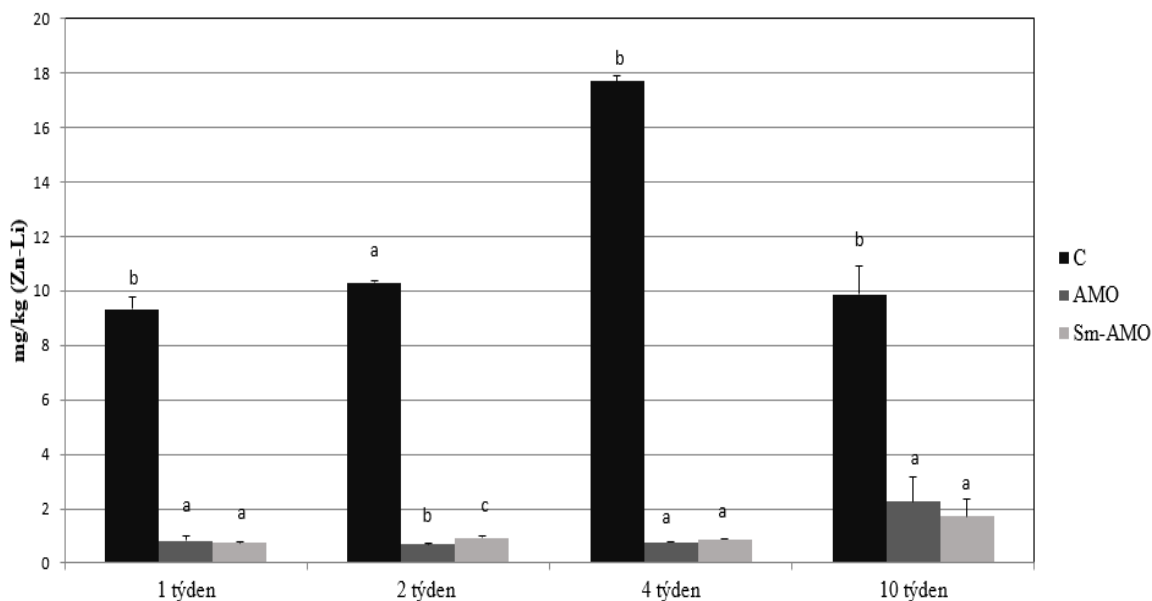
	Litavka				Smolotely			
	1 týden	2 týden	4 týden	10 týden	1 týden	2 týden	4 týden	10 týden
C	5,73 ± 0,09	5,68 ± 0,09	5,19 ± 0,07	5,11 ± 0,07	5,97 ± 0,04	5,8 ± 0,11	5,48 ± 0,02	5,31 ± 0,05
AMO	7,31 ± 0,05	6,83 ± 0,04	6,57 ± 0,07	6,00 ± 0,21	7,80 ± 0,07	6,54 ± 0,39	5,81 ± 0,06	5,00 ± 0,09
Sm-AMO	7,16 ± 0,06	6,64 ± 0,13	6,49 ± 0,08	5,90 ± 0,12	7,49 ± 0,8	6,83 ± 0,26	5,76 ± 0,00	4,91 ± 0,02



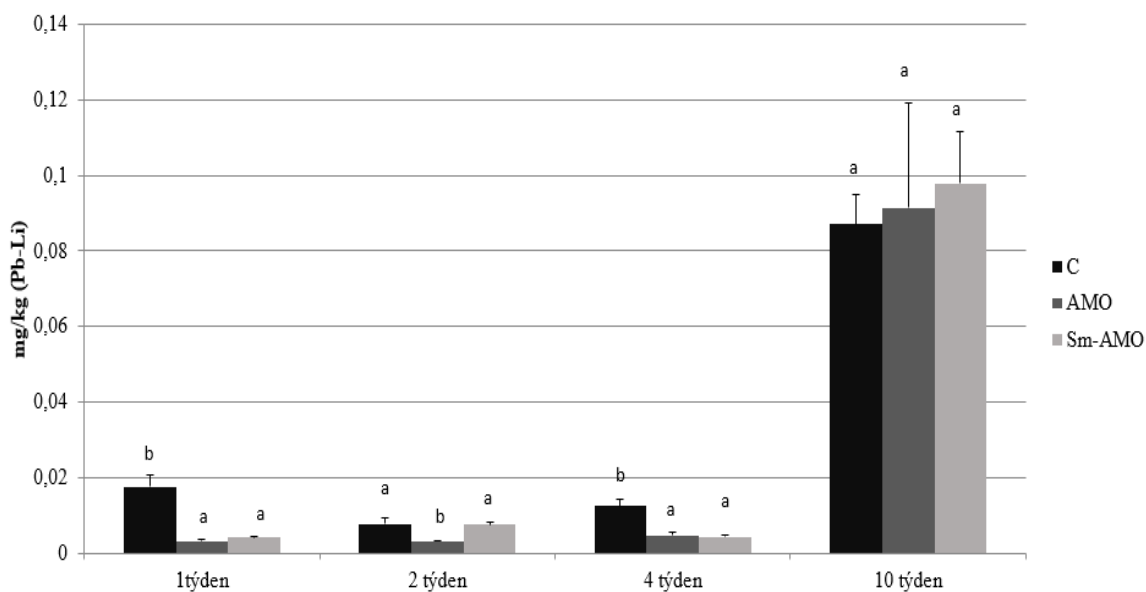
Obrázek č. 2: Koncentrace As v roztoku z půdy S ve variantách C (kontrola), AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w) při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)



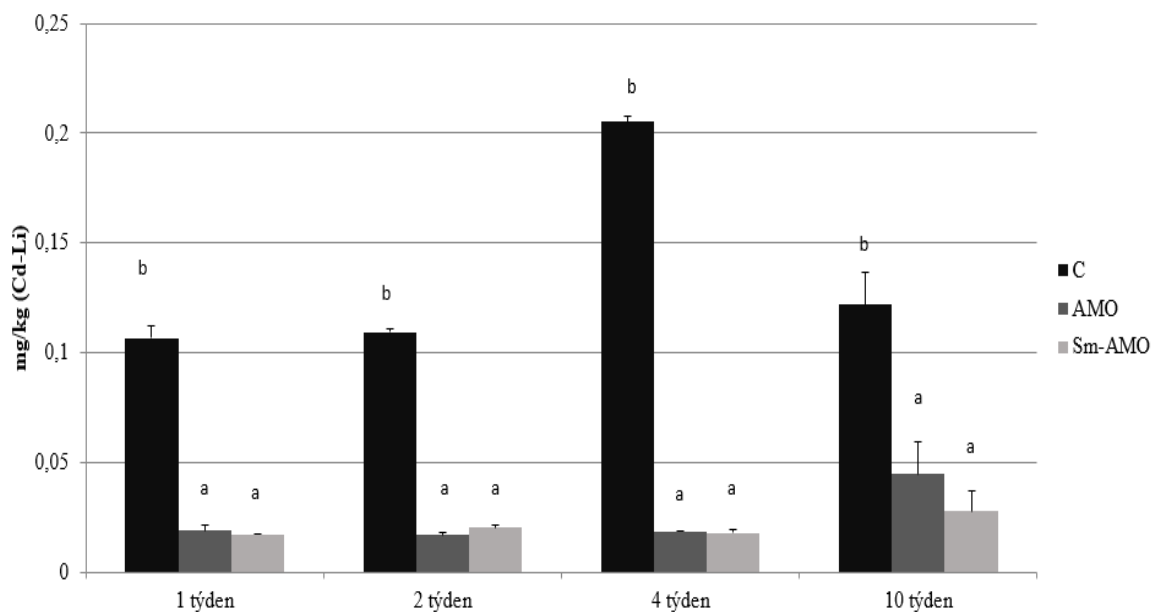
Obrázek č. 3: Koncentrace Mn v roztoku z půdy L ve variantách C (kontrola), AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w) při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)



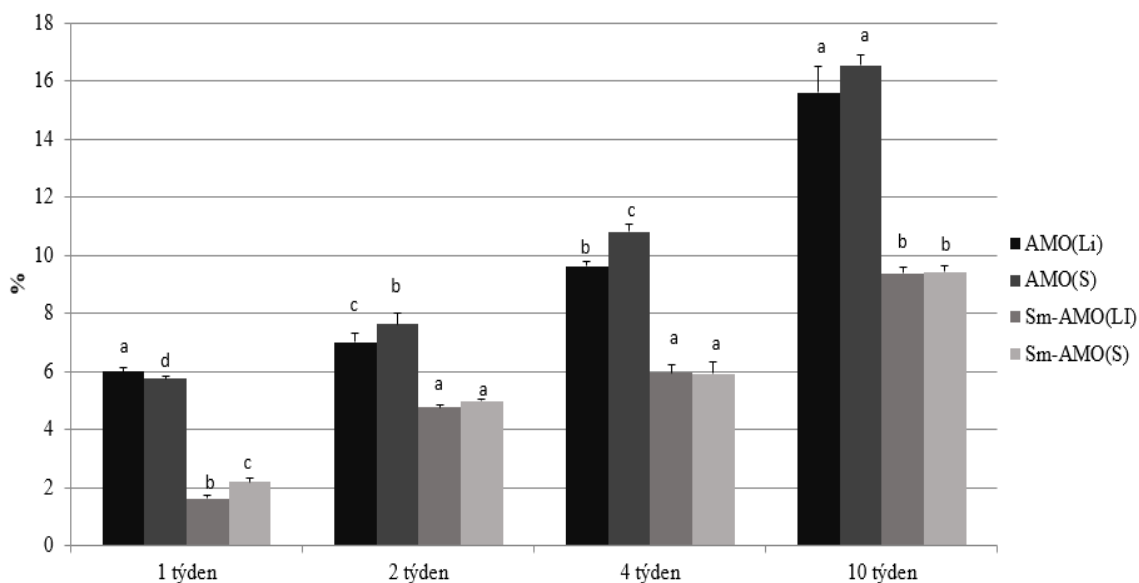
Obrázek č. 4: Koncentrace Zn v roztoku z půdy L ve variantách C (kontrola), AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w) při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)



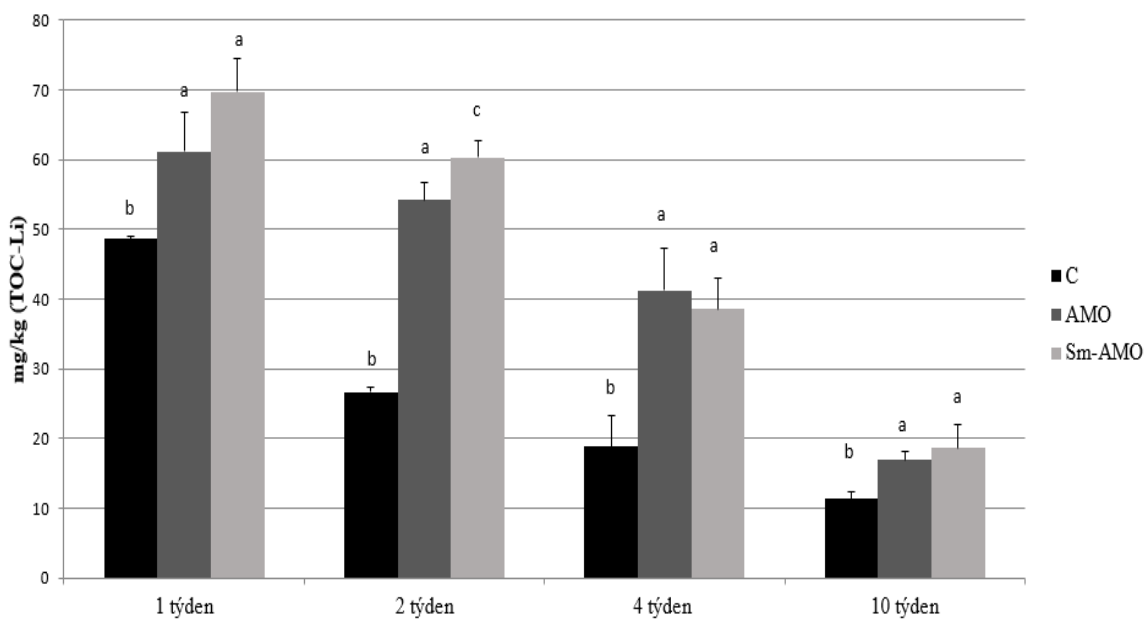
Obrázek č. 5: Koncentrace Pb v roztoku z půdy L ve variantách C (kontrola), AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w) při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)



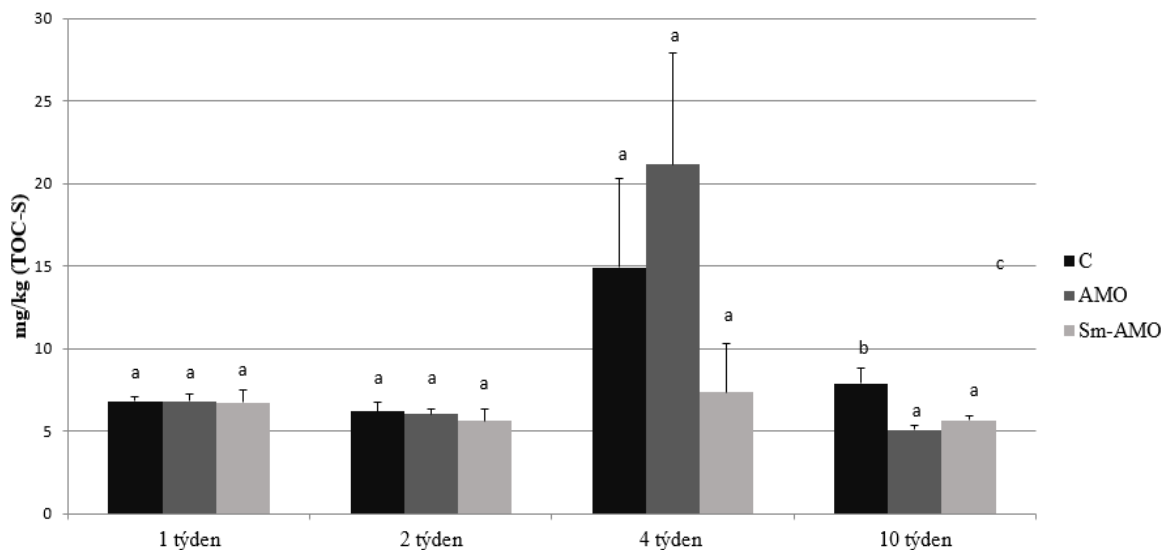
Obrázek č. 6: Koncentrace Cd v roztoku z půdy L ve variantách C (kontrola), AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w) při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)



Obrázek č. 7: Hmotnostní ztráta v procentech v roztoku z půdy Li s pouzdry ve variantách C (kontrola), AMO a Sm-AMO při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)



Obrázek č. 8: Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku v roztoku z půdy L ve variantách C (kontrola), AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w) s při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)



Obrázek č. 9: Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku v roztoku z půdy L s pouzdry ve variantách C (kontrola), AMO a Sm-AMO při 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubaci; statistické vyhodnocení bylo provedeno odděleně pro každý časový interval- data popsaná stejným písmenem reprezentují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$)

4.3. Diskuze

Analýza byla prováděna pro půdní roztoky s časovými inkubacemi 1, 2, 4 a 10 týdnů s modelovými půdami L a S za použití činidel AMO a Sm-AMO ve variantách s pouzdry a s AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w). Negativní stránkou aplikace AMO může být uvolňování velkého množství Mn do půdy (Ettler a kol. 2013). Obsah uvolněného Mn závisí na pH. Nejnižší koncentraci Mn bylo dosaženo při použití AMO ve vzorku L kdy ve druhém týdnu inkubační doby při pH 6,83 koncentrace Mn dosahovala 21,7413 mg/kg. Pokud je pH vyšší obsah Mn se snižuje a naopak. Různost pH ovlivňuje také sorpci kontaminantů na oxidy. To je dáno tím, že se mění mobilita kontaminantů při vysokém nebo nízkém pH. Například mobilita As vzrůstá se stoupající hodnotou pH, naopak vysoká mobilita Zn a Cd při nízkém pH zapříčiňuje ne až tak efektivní stabilizaci, protože při těchto hodnotách pH se AMO rozpouští (Michálková a kol. 20014). AMO také zvyšuje koncentrace DOC v půdním roztoku. To se v našem experimentu také potvrdilo a bylo zjištěno, koncentrace DOC klesla v 10 týdnu inkubace pro vzorky s AMO (1%, w/w) a Sm-AMO(1%, w/w) pod hodnotu kontrolního vzorku. Dále byla zaznamenána po použití činidel AMO a Sm-AMO změna půdního pH, které bylo v obou případech zvýšeno, u AMO však o něco více. Právě toto zvýšení může souviset se zvýšením koncentrace DOC v půdním roztoku.

4.4. Závěr

Praktická část této práce byla zaměřena na zhodnocení vlivu amorfního oxidu manganu a povrchově upraveného amorfního oxidu manganu na mobilitu rizikových prvků v kontaminovaných půdách, pozornost byla také věnována stabilitě. V experimentu byl použit inkubační vsádkový experiment, ve variantách s půdou Litavkou a Smolotely, který byl vyhotoven s 1, 2, 4 a 10 týdenní inkubací a ve variantách s činidly v pouzdrech pro zjištění hmotnostní ztráty a AMO (1%, w/w) a Sm-AMO (1%, w/w)(200 g půdy smícháno s AMO/SM-AMO v koncentraci 1% (w/w)). V případě kontaminace půdy více než jedním rizikovým prvkem může být volba stabilizačního činidla problematická, protože rizikové prvky ne vždy reagují na stabilizační opatření stejně. Proto je žádoucí použití stabilizačních činidel vždy pečlivě zvažovat a vhodně kombinovat. Nejlepší účinnost stabilizace As byla zjištěna při použití činidla Sm-AMO. U půdního roztoku je při použití

AMO vždy nutné dohlížet na hodnoty DOC, protože by mohlo docházet k rozpouštění organické hmoty. V tomto ohledu si Sm-AMO vedlo lépe, protože při jeho aplikování se koncentrace DOC snížila. Stabilizační účinnost AMO a Sm-AMO může být ovlivněna změnou hodnot pH, které obě tato činidla zvyšují. AMO a Sm-AMO má velmi podobné schopnosti snížit koncentraci Zn, Pb, a Cd. Menší hmotnostní ztráty činidla bylo dosaženo při použití Sm-AMO.

5. Zdroje literatury

- CAMERON, R.E., Guide to site and soil description of hazardous waste site characterization. Guide to Site and Soil Description for Hazardous Waste Site Characterization. 1992.
- BARKOUCH, Y., SEDKI, A., PONESU, A.: A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil Water, Air and Soil Pollution. 186. 2007. p. 3–13.
- BARTHELMY, D., Mineral Species containing Mercury. In: Mineralogy database [online]. 2010 [cit. 2012-09-10]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- BARTHELMY, D., Mineral Species containing Manganese. In: Mineralogy database [online]. 2010 [cit. 2012-06-20]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- BENECKO, V., a kol.: Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka. Praha. 1984. Avicenum.
- BENEŠ, S. Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Praha: Ministerstvo zemědělství České republiky v Agrospoji. 1994. 159 s.
- Bradl H.B.: Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science 277. 2005. 1–18.
- ĎURIŠ, M.: Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy, Deklasifikovaný dokument, Výzkumný ústav rostlinné výroby. Praha. 2005, 36 p.
- HARTLEY W., EDWARDS R., LEPP N. W., : Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. Environmental Pollution 131. 2004. 495 – 504.
- HERČÍK, M., LAPČÍK, V., OBROUČKA, K. Ochrana životního prostředí pro inženýrské studium. Ostrava : Vysoká škola báňská. 1995. 205 s. ISBN 80-7078-255.
- KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H.: Trace elements in soils and plants, 2nd edition, CRC Press, London, 1992. 365 p.
- KAFKA Z., PUNCOCHÁROVÁ J. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96. 2002. str. 611-617.
- KIEKENS, L.: Zinc, IN Alloway, B.J.: Heavy Metals in Soils, 2nd edition. Springer. 1995. p. 284303.
- KLIKORKA, J.; a kol. Obecná a anorganická chemie. 2. nezměněné vyd. Praha: SNTL, 1989.
- KOMÁREK M., VANĚK A., ETTLER V.;: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides-A review. Environmental Pollution. 2013. Volume 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.

- LANÍK, J., HALADA, J. Kniha o půdě 1. [díl] : Půda a rostlina. 1. vyd. Praha : Státní zemědělské nakladatelství. 1960. 259 s.
- MATĚJŮ, V. a KOL. Kompendium sanačních technologií. 1. vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor. 2006. 255 s.
- McKENZIE, R. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Australian Journal of Soil Research. 1980. vol. 18. issue 1, s. 82-88.
- MICHÁLKOVÁ, Z., KOMÁREK, M., ŠILLEROVÁ, H., PUPPA, L.D., JOUSSEIN, E., BORDAS, F., VANĚK, A., VANĚK, O., ETTLER, V. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. 2014. vol. 146. issue 1, s. 226-234.
- MŽP, 2006: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ. Integrovaný registr znečišťování, Ministerstvo životního prostředí České republiky, online: <http://irz.cz/node/20>, cit. 15. 11. 2014.
- MŽP : Statistická ročenka životního prostředí ČR. Ministerstvo životního prostředí. Praha. 2013,. 414 s.
- Nařízení vlády č. 401/2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech
- NĚMEČEK, J., KUTÍLEK, M., SMOLÍKOVÁ, L., 1990. Pedologie a paleopedologie. Praha: Academia. 546 s. ISBN 80-200-0153-0.
- PETROVÁ, Š., SOUDEK, P., VANĚK, T., 2013. Chemické listy 107. Remediacce oblastí těžby uranu v České republice. 283-291.
- PITTER, P. Hydrochemie. 2. vyd. Praha: SNTL. 1990. 565 s. ISBN 80-03-00525-6.
- PITTER, P. (1999). Hydrochemie. Praha: Vydavatelství VŠCHT. 568s.
- PITTER, P. (2009) Hydrochemie. Praha: Vydavatelství VŠCHT. 579s.
- PÍŠEK, František; JENÍČEK, Ladislav; RYŠ, Přemysl. Nauka o materiálu 1 - Železo a jeho slitiny. 2. přeprac. a rozšíř. vyd. Praha: Academia. 1975.
- RANDÁK, T. : Vliv kontaminace vodního prostředí na ryby v České republice (habilitační práce, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod. Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický). 2010. 70s.
- VÁCHA, R.,. Pedologické dny 2002, ČZU, ČPS. Použití remediačních opatření na zemědělských půdách. Sborník z konference na téma degradace půdy. 2002. 173-179.
- STRNADOVÁ, N., JANDA V., Technologie vody I. 2. přeprac. vydání. Praha: Vydavatelství VŠCHT. 1999. 226 s. ISBN 80-7080-348-7.
- Učebnice nemediální technologie, 2011: Remediační technologie, online: <http://ucebnice.remediace.cz/default.asp?oid=05000000000&fid=164>, cit. 9.1.2011

ŠAFÁŘOVÁ, M. a ŘEHOŘ, M., : Stopové prvky v uhelných a neuhelných dolech sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit. Chemické listy 100. 2005. 462-466.

ŠIMEK, M., : Základy nauky o půdě 1. Neživé složky půdy. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice. 2005

TUCK, Ch., Iron ore. In: U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries [online]. 2013 [cit. 2013-03-03]. Dostupné z: <http://minerals.usgs.gov/>

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu

ŽÁČEK, L.: Chemické a technologické procesy úpravy vody. Brno: NOEL. 2000. 239 s. ISBN 80-86020-22-2.