

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta životního prostředí**

**Katedra geoenvironmentálních věd**



**Bakalářská práce**

**Remediace půd a vod kontaminovaných arzenem**

Autor: Denisa Císařová

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková

©2015 ČZU v Praze

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Denisa Císařová

Územní technická a správní služba

Název práce

**Remediace půd a vod kontaminovaných arzenem**

Název anglicky

**Remediation of soil and water contaminated with arsenic**

---

### Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se arzenu v životním prostředí, především jeho vlastnosti, zdroje, výskyt a chování v jednotlivých složkách ŽP. Pozornost bude též věnována technikám remediace se zaměřením na kontaminované půdy a vody.

V experimentální části práce bude posouzen vliv pH po aplikaci nanomaghemitu, nanomagnetitu a amorfního oxidu manganu na mobilitu arzenu v uměle kontaminované půdě. Experiment bude proveden metodou pH-statického loužícího testu.

### Metodika

1. Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
2. pH-statický loužící experiment je veden v triplicátu, potřebná měření a analýzy jsou pečlivě provedeny.
3. Výsledná data jsou zpracována a statisticky vyhodnocena. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

## Doporučený rozsah práce

30-40 stran dle potřeby

---

### Doporučené zdroje informací

- Adriano, D. C. 2001. Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag. New York. Berlin. Heidelberg. 867 p. ISBN: 0-387-98678-2
- 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.
- Duker, A. A., Carranza E. J. M., Hale, M., 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environment International* 31, 631-641.
- Kim, K.-R., Lee B.-T., Kim, K.-W., 2012. Arsenic stabilization in mine tailings using nano-sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating. *Journal of Geochemical Exploration* 113, 124-129.
- Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172, 9-22.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, 215-225.
- 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.
- Sharma, V. K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediations. *Environment International* 35, 743-759.
- Villaescusa, I., Bollinger, J.-C., 2008. Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7, 307-323.

---

### Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

### Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková

---

Elektronicky schváleno dne 23. 3. 2015

**doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

---

Elektronicky schváleno dne 26. 3. 2015

**prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.**

Děkan

V Praze dne 14. 04. 2015

### Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci „Remediace půd a vod kontaminovaných arsenem“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které cituji v práci a uvádím v seznamu literatury na konci. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 14. 4. 2015

---

## Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala především vedoucí mé bakalářské práce – Ing. Zuzaně Michálkové, za cenné rady a připomínky, za odborné vedení, ochotu a trpělivost v průběhu zpracování této bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala rodině za podporu.

## **Abstrakt**

Kontaminace půd arsenem je způsobena přírodními i antropogenními vlivy. Arsen je součástí zemské kůry a je rozšířen v životním prostředí. Vyskytuje se ve vodě, vzduchu i v půdě, odkud se dále šíří do potravního řetězce a ohrožuje zdraví lidí. Dochází k ohrožení mnoha lidí požívajících arsenem kontaminovanou vodu nebo kontaminované potraviny. Tato práce se věnuje vlastnostem, výskytu a využití arsenu, včetně kontaminace složek životního prostředí a metod k jeho odstranění.

V experimentální části této bakalářské práce jsme pomocí pH-statického loužícího testu zjišťovali vliv pH na mobilitu arsenu. Z výsledku je patrná velká závislost mobility arsenu na pH. Byla zjištěna vyšší mobilita arsenu při nižších hodnotách pH, což není obvyklé. Tento výsledek může mít souvislost s frakcionací arsenu v uměle kontaminované půdě. Podstatným zjištěním je, že pro imobilizaci arsenu v půdě je nejvhodnější činidlo AMO, které snížilo obsah mobilního arsenu při všech hodnotách pH.

**Klíčová slova:** arsen, půda, voda, kontaminace, remediace, mobilita, stabilizace, pH

## **Abstract**

Soil contamination by arsenic has both natural and anthropological causes. Arsenic is contained in the earth's crust and spread in our environment. Arsenic occurs in water, soil and air from where it further spreads to food chain and poses a great threat to human health. People often ingest arsenic by drinking contaminated water or eating contaminated food. This bachelor thesis describes its features, occurrence and utilization including contamination of environment and removal methods.

In experimental part we determined influence of pH on arsenic mobility using pH-leaching test. The results reveal dependence of arsenic mobility on pH. We noticed higher mobility of arsenic at lower pH value, which is very unusual. This result may be connected with fractionation of arsenic in artificially contaminated soil. The most essential conclusion of our experiment is the fact that AMO is the most effective

amendment for immobilization of arsenic. AMO reduce content of arsenic at all pH values.

**Keywords:** arsenic, soil, water, contamination, remediation, mobility, stabilization, pH

## Obsah

1. Úvod.....	8
2. Cíl práce .....	9
3. Literární rešerše.....	10
3.1 Charakteristika a složení půdy .....	10
3.2 Fyzikální vlastnosti půdy.....	11
3.3 Arsen .....	12
3.3.1 Obecná charakteristika arsenu.....	12
3.3.2 Využití.....	13
3.3.3 Výskyt.....	14
3.4 Charakteristika půd a vod kontaminovaných arsenem.....	15
3.4.1 Mobilita arsenu.....	16
3.4.2 Arsen v půdě .....	16
3.4.3 Arsen ve vodě.....	18
3.4.4 Arsen a člověk.....	19
3.5 Remediacce .....	22
3.5.1 Metody ex-situ a in-situ .....	23
3.5.2 Fytoremediace .....	23
3.5.3 Stabilizace arsenu v půdě.....	25
3.5.4 Odstranění arsenu z kontaminovaných vod .....	26
4. Experimentální část.....	28
4.1 Materiál a metodika .....	28
4.1.1 Vlastnosti půdy a oxidů.....	28
4.1.2 pH statický loužící experiment .....	30
4.1.3 Statistická analýza.....	30
4.2 Výsledky.....	31
5. Závěr .....	35



6.	Seznam použité literatury.....	36
7.	Seznam obrázků .....	43
8.	Seznam tabulek .....	43

## 1. Úvod

Kontaminace půd a vod arsenem a jinými rizikovými prvky je v současné době v popředí zájmu odborné i laické veřejnosti. Na kontaminaci půd se podílí celá řada organických i anorganických látek, jejichž zdrojem v půdě mohou být jednak přirozené procesy a jednak antropogenní činnost. Přirozené cesty zahrnují vulkanickou činnost, biologickou aktivitu a zvětrávání. Mezi antropogenní vstupy patří zpracování kovů, spalování fosilních paliv a další vstupy, které budou zmíněny v této práci. Kontaminace arsenem není v České republice až tak závažným problémem, v některých zemích světa, např. v Bangladéši, se lidé s problémem kontaminace pitné vody setkávají denně. Arsen patří mezi nejdéle známé toxické prvky a jeho zvýšený obsah v půdě a vodě může přinášet rizika, především z hlediska jeho vstupu do rostlin a následně do potravního řetězce a podzemní či povrchové vody. Jelikož je arsen pro lidský organismus potencionálně toxický, nelze jeho zvýšené obsahy v půdě podcenit. Zatímco akutní otravy arsenem nejsou dnes tak časté, závažnější bývá jeho chronická toxicita a vyplývající onemocnění postihující obyvatele oblastí se zvýšeným obsahem arsenu. Na rozdíl od jiných složek prostředí je stabilita arsenu v půdě vysoká, a proto může mít kontaminace dlouhodobý nebo v některých případech dokonce trvalý charakter. Existují metody, které pozvolně snižují obsah arsenu v půdě, ale samovolné snížení trvá dlouhou dobu.

Je ovšem nutné zmínit i remediační techniky, které se snaží arsen z půdy a vody odstranit, či alespoň snížit jeho riziko. Kontaminace půd je řešena dvěma možnými remediačními způsoby, metodou in-situ a ex-situ. Obě tyto metody budou v práci vysvětleny.

Zatížením životního prostředí rizikovými látkami, jako je arsen, vystavujeme ekosystém globálně obrovskému riziku narušení rovnováhy ekosystému. Je důležité se nadále snažit snižovat kontaminaci životního prostředí arsenem a zamezit styku s lidským organismem, jelikož vážná chronická onemocnění hrozí mnoha milionům obyvatel postižených oblastí.

## **2. Cíl práce**

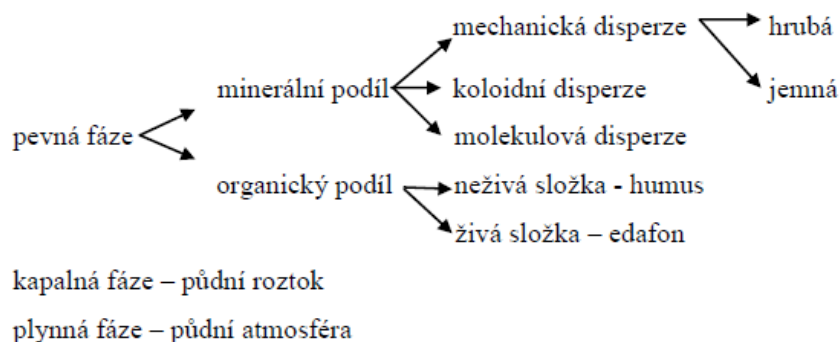
Cílem bakalářské práce na téma „Remediace půd a vod kontaminovaných vod arsenem“ je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se arsenu v životním prostředí, především jeho vlastnosti, zdroje, výskyt a chování v jednotlivých složkách životního prostředí, zejména ve vodě a v půdě. Pozornost bude též věnována toxicitě arsenu a technikám remediace se zaměřením na kontaminované půdy a vody.

V experimentální části práce bude posouzen vliv pH po aplikaci nanomaghemitu, nanomagnetitu a amorfního oxidu manganu na mobilitu arsenu v půdě, která byla uměle kontaminovaná. Experiment bude proveden metodou pH-statického loužícího testu.

### 3. Literární rešerše

#### 3.1 Charakteristika a složení půdy

Půda vzniká a vyvíjí se na rozhraní, atmosféry, litosféry, biosféry a hydrosféry (Materna et Sáníka, 2004). Půdou nazýváme svrchní vrstvu zemského povrchu, která vzniká rozpadem podložní horniny působením biologických, chemických a fyzikálních vlivů (Forman et Godron, 1993). Je tvořena minerální složkou, do které patří anorganická hmota (písek, štěrky, kameny, prach, jílové částice) a dále organickou hmotou, vodou, plyny a živými organismy, jako jsou např. hmyz, bakterie. Mezi všemi složkami, pevnou, kapalnou a plynnou existuje neustálá výměna molekul a iontů, kterou ovlivňují fyzikální, chemické a biologické procesy. Z tohoto hlediska tvoří půda komplikovaný otevřený systém, ale díky své schopnosti autoregulace vnitřních procesů i systém poměrně samostatný (Materna et Sáníka, 2004). Protože zahrnuje všechny tři fáze skupenství, nazývá se též systém třífázový. Pevná, kapalná a plynná složka tvoří tzv. disperzní prostředí (Obr. 1) (Bedrna et al., 1989).



Obrázek 1: Schéma složení půdy (Halada et Laník, 1960).

Půdy nejsou všude stejné, ale vykazují systémovou závislost na okolním prostředí (Kutílek, 2012). Vývoj půd se mění s topografickou změnou reliéfu a tím i ekologických podmínek (Kovář, 2012), přičemž jsou půdy zranitelné podobně jako živé organismy. V průběhu geologického vývoje naší planety běžně docházelo k pomalým přírodním změnám okolního prostředí, a tak občas nacházíme zbytky starých půd, nazývaných paleosole. Tyto půdy mohou být pohřbené pod nánosy prachu a popele po sopečném výbuchu nebo mohou být pod nánosem spraší, které sem byly

naneseny prudkými vichřicemi v ledových dobách. Někde jsou staré půdy, paleosole, skryté pod sedimenty řek (Kutílek, 2012).

Půdu můžeme považovat za jeden ze základních zdrojů života na Zemi. Dále za obnovitelný a zdánlivě nevyčerpatelný zdroj, který však díky činnosti člověka podléhá rychlé zkáze, což je způsobeno hlavně destrukční činností člověka, která je rychlejší než tvorba nové půdy, která probíhá velmi pomalu. Pro představu, centimetrová vrstva půdy vzniká zhruba 100 let (Červinka, 2005).

### 3.2 Fyzikální vlastnosti půdy

Fyzikální vlastnosti popisují pouze materiální podstatu hmoty a s ní spojené vlastnosti. Například navlhčení na těžkých půdách vede nejen ke změně vlhkosti, ale současně zapříčiňuje i bobtnání. Tím se mění půdní objem, pórovitost a vodivost půdy pro vodu, vzduch a energii, a tím i využití živin (Bedrna et al., 1989). Mezi fyzikální vlastnosti půd patří půdní zrnitost, pórovitost, měrná hmotnost a objemová hmotnost.

Zrnitost vyjadřuje relativní zastoupení půdních částic s rozdílnou velikostí. Zrnitostní složení, někdy nazývané též textura půdy, je jedním z nejvýznamnějších půdních znaků (Tomášek, 2000). Velice podstatně se podílí na průběhu pedogenetických procesů, ale i na zemědělské a ekologické charakteristice půdy (Bičík et al., 2009). Zrnitost půdy podstatně ovlivňuje všechny aspekty půdní dynamiky a fyzikální, chemické a biotické procesy s ní spojené (Bedrna et al., 1989).

Pórovitost vyjadřuje celkové procentuální množství volného prostoru, který není vyplněný pevnými částicemi půdy. Tento prostor se v průměru pohybuje kolem 50 % objemu pedonu (Materna et Sáníka, 2004). Pórovitost není jen prostým odrazem půdní textury, ale mohou ji ovlivňovat i jiné faktory (např. činnost půdních organismů). Pórovitost je podstatná pro přísun kyslíku živočichům a kořenům rostlin, vyskytujícím se ve spodních vrstvách půdy (Forman et Godron, 1993).

Měrná hmotnost půdy neboli hustota je hmotnost jednotkového objemu pevné fáze půdy bez pórů. Může být definována také jako poměrové číslo udávající kolikrát je dané množství zeminy vysušené při 105 °C těžší než stejný objem vody při 4 °C (Bedrna et al., 1989).

Objemová hmotnost půdy je hmotnost objemové jednotky půdy v neporušeném stavu, což je stav s póry vyplněnými momentálním obsahem vody a vzduchu. Její hodnota je závislá na měrné hmotnosti (hustotě), na podílu pórů v půdě a míře jejich

zaplnění vodou. Její hodnota není konstantní, protože se mění během celého roku v závislosti na poměrech vlhkosti v půdě (Bedrna et al., 1989).

### 3.3 Arsen

Název arsen je odvozen z řeckého slova „arsenikon“, což znamená mocný, silný a účinný. V elementární formě ho připravil v polovině 13. století Albert Magnáš z arzeniku, jednoho z nejstarších jedů (Bencko et al., 1995). Počátky jeho využití však sahají daleko do minulosti. Ve starověkém Egyptě byl využíván arsen jako přísada do barev (Kafka, Punčochářová, 2002). Za doby Hippokrata byly, na jeho doporučení, sulfidy arsenu využívány k léčbě vředů. Později tyto sulfidy doporučoval i Aristoteles a to jako léčiva ve formě mastí (Bencko et al., 1995).

Chemická značka arsenu je As. Podle periodické soustavy prvků patří arsen mezi nepřechodné prvky skupiny V. A čtvrté periody. Jeho protonové číslo  $Z$  má hodnotu 33 a specifická hmotnost je  $5,727 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Bencko et al., 1995). Je to těžký prvek (O'Neil, 1995) s hustotou  $5,27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a atomovou hmotností 74,92 (Patel et al., 2005). Nejběžnější z pěti modifikací arsenu je kovový arsen neboli šedý arsen. Je to křehký a lesklý kov, který má ocelově šedou barvu. Páry arsenu jsou nažloutlé a při prudkém ochlazení je získán arsen žlutý, který je rozpustný v sirouhlíku. Za působení světla se opět mění na kovový arsen. Přechodným produktem je černý arsen, který nevede elektrický proud, je sklovitě amorfni a při teplotě  $270^\circ\text{C}$  se mění na šedý arsen. Při zahřívání černého arsenu se rtuť při  $150^\circ\text{C}$  se získává rombický arsen. Redukcí roztoku  $\text{As}_2\text{O}_3$  v HCl chloridem cínatým vzniká hnědý arsen (Trebichavský et al., 1997).

Bencko et al., (1995) dělí stopové prvky do čtyř skupin: 1. esenciální, 2. pravděpodobně esenciální, 3. neesenciální a 4. toxické prvky. Arsen spolu s Pb, Cd a Hg patří do čtvrté skupiny. Prvky v této skupině mají negativní účinky na organismus i při nízkých koncentracích.

#### 3.3.1 Obecná charakteristika arsenu

Arsen je amfoterní prvek a vykazuje vlastnosti jak kovů, tak nekovů. Proto arsen vytváří širokou škálu sloučenin, které jsou v přírodě téměř všudypřítomné (Ust'ak, 2001). Vazby arsenu v půdě jsou podobné s vazbami fosforu a jsou tvořeny zejména

sloučeninami s železem, hliníkem a kadmíem. Určité množství arsenu může být vázáno i v organických sloučeninách (Nriagu, 1994).

Arsen vstupuje do atmosféry pomocí větrné eroze, vulkanismu, vypařování z půdy, mořských aerosolů, následkem znečišťování průmyslovou činností nebo spalováním fosilních paliv. V atmosféře se vyskytuje především v podobě prachových částic  $As_2O_3$  (Smedley et Kinniburgh, 2002). Arsen je mobilní prvek se schopností akumulace v půdě (Eisler, 2007).

Dle údajů světové zdravotnické organizace (World Health Organization - WHO) z roku 1981 představují arsen společně se rtuť, kadmíem a olovem skupinu nejzávažnějších rizikových prvků ohrožujících životní prostředí, přičemž hlavním zdrojem jejich kontaminace je lidská činnost (Ust'ak, 2001). Arsen řadíme mezi neesenciální prvky, které jsou nepřirozenou součástí potravin a krmiv a tyto látky jsou považovány za nebezpečné pro zdraví a život člověka (Zrůst et al., 2002). Samotný arsen není jedovatý, v organismu se však metabolizuje na toxické sloučeniny, nejčastěji oxid arsenitý (Greenwood et Earnshaw, 1993).

Arsen existuje především ve čtyřech oxidačních stavech – arseničnan ( $As^V$ ), arsenitan ( $As^{III}$ ), arsen ( $As^0$ ) a arsin ( $As^{-III}$ ) a jejich rozpustnost závisí na pH a na iontovém prostředí. Z nich arseničnan je nestabilnější forma (Sharma et Sohn, 2009, Zhao et al., 2010). Může být v prostředí přítomen v různých chemických formách jako MMA (monometyhlarsenová kyselina), DMA (dimethylarsenová kyselina), TMAO (trimethylarsenová kyselina), arsenolipidy a další (Tangahu et al., 2011). Obecně jsou anorganické sloučeniny arsenu více toxické než organické (Meharg et Hartley-Whitaker, 2002). Methylované sloučeniny arsenu, jako MMA, DMA a TMAO se někdy v půdě nachází jako minoritní složka (Petrick et al., 2000), ale mohou dosáhnout i vysokých koncentrací (Abedin et al., 2002a a Abedin et al., 2002b). Obě dvě, MMA i DMA, byly široce používány jako pesticidy a herbicidy (Singh et al., 2014).

### 3.3.2 Využití

Arsen se využívá při vytvrzování slitin a při výrobě polovodičů, barviv, skla, pesticidů, rodenticidů a fungicidů (Hathaway et al., 1991). Je také používán jako přísada léků na určité nemoci (například spavá nemoc, chronická leukémie) (Neuens et al., 1990).

Světová produkce arsenu se pohybuje okolo 75 000 – 100 000 tun, z toho na USA připadá zhruba 21 000 tun a spotřeba se pohybuje kolem 40 000 tun. Největším importérem arsenu je Švédsko. Téměř 97% vyprodukovaného arsenu je ve formě  $\text{As}_2\text{O}_3$ , z toho 74% se používá jako ochranné prostředky na dřevo a stromy a 19% jako agrochemikálie (insekticidy, herbicidy, fungicidy a látky na podporu růstu rostlin a živočichů). Menší množství je pak využíváno při výrobě skla, v elektronice, lékařství a veterinářství (Eisler, 2007). Od využití sloučenin arsenu v lékařství se však upouští, protože téměř všechny látky obsahující arsen jsou toxické (Greenwood et Earnshaw, 1993). Co se týká využití arsenu ve sklářském průmyslu, představuje arsen zhruba 15% celkové spotřeby. Ve skle se arsen vyskytuje jako trojmocný i pětímocný, ale pětímocný je ve skle pevněji vázán. Dále se arsen využívá jako odbarvovadlo a čeřivo. Z ekologických důvodů je ale tendence snižovat vstup arsenu do životního prostředí, a proto se nahrazuje antimonem i přesto, že výsledky odbarvení jsou horší. I využívání arsenu v zemědělství bylo v minulých letech obecně snižováno. Elementární arsen se používá při výrobě slitin. Zvyšuje odolnost mědi vůči korozi, zlepšuje její mechanické vlastnosti a zvyšuje bod tuhnutí. Malé množství přidané do zlata výrazně zvyšuje jeho tvrdost a snižuje křehkost (Bencko et al., 1995).

### 3.3.3 Výskyt

Arsen je stopový prvek vyskytující se v zemské kůře, vodě, vzduchu a biosféře v organické i anorganické formě (Kafka, Punčochářová, 2004).

Arsen jako elementární prvek řadíme jako 20. nejvíce se vyskytující prvek v zemské kůře (NRC, 1977). Arsen se vyskytuje především ve třech valenčních stavech (-3, +3, +5). Trojmocný arsen ( $\text{As}^{3+}$ ) a pětímocný arsen ( $\text{As}^{5+}$ ) jsou přítomny v přírodních vodách a jsou rozpustné v širokém rozmezí pH a Eh (Bell, 1998).

V půdě se arsen vyskytuje hojně. Je-li akumulován rostlinami, zpravidla se zadržuje v kořenech, jen málokdy se dostane do nadzemních částí a zapříčiňuje fyziologické změny rostliny. Mezi ty může patřit pozastavení růstu rostlin, změna metabolických procesů a snižování výnosnosti (Kafka a Punčochářová, 2002).

Arsen se vyskytuje v přírodě i ryzí, hlavně však ve formě sloučenin s kovy, většinou v izomorfní směsi se sulfidy, jako např. arsenopyrit  $\text{FeAsS}$ . V elementární formě se v přírodě vyskytuje zřídka., převážně se vyskytuje v kombinaci se sírou, železem a kyslíkem a je součástí více než 245 minerálů (Greenwood et Earnshaw, 1993).



Známými rudami arsenu jsou výše zmíněný arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ) a auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Mulligan et al., 2001). Arsen se vyskytuje v pěti modifikacích. Nejběžnější je kovový arsen, také nazývaný šedý arsen. Je to ocelově šedý, lesklý a křehký polokov, vyznačující se nízkou elektrickou vodivostí (Trebichavský a kol., 1997). Arsen je obsažen v Pb, Co a Au rudách v množství od 20 do 30g/kg, v rudách Cu pak až 110 g/kg (Lombi et al., 2000), přičemž získávání těchto kovů z rud je významným antropogenním zdrojem arsenu (Kafka et Punčochářová, 2002)

Arsen obsahují odpadní vody z koželužen, z textilního průmyslu, chemického a rudného průmyslu, ze sklářského průmyslu, ze zemědělství (Hubáček, 1998) Ve stopovém množství je obsažen i v uhlí (Kafka a Punčochářová, 2002).

### **3.4 Charakteristika půd a vod kontaminovaných arsenem**

Stopy arsenu se vyskytují ve všech půdách, vodách, rostlinách a dalších složkách životního prostředí. Dle údajů WHO nekontaminované zemědělské půdy obvykle obsahují méně než 40ppm arsenu (Ust'ak, 2001). Mezi nejdůležitější průmyslové zdroje znečišťování arsenem patří hutě a spalovny fosilních paliv, zejména hnědého uhlí (případ severních Čech). Dříve se sloučeniny arsenu hojně používaly (v některých státech doposud používají) jako herbicidy, pesticidy a defolianty. Například Kutnohorská hlinka se používala jako jed na krysy (Ust'ak, 2001). Důvodem přítomnosti tohoto polokovu v některých kulturních rostlinách, ale například i ve vinných nápojích, je používání pesticidů na bázi arsenu (Kafka et Punčochářová, 2002). Do životního prostředí se uvolňuje i při výrobě jiných kovů, jako je Pb, Ag, Cu a jiné. Jeho významnými individuálními zdrojem je kouření (Bencko et al., 1995),

Koncentrace arsenu ve vodě a v půdě jsou také ovlivňovány sezonními změnami. Změny teplot, především v období sucha, mohou umocňovat toxicitu kovu (Savage et al., 2000). Pokles hladiny vody během období sucha v některých tropických oblastech vystavuje substrát obohacený arsenem vzduchu, což vede k jeho oxidaci (Duker et al., 2005). Sarkodie et al. (1997) zjistili, že období, ve kterém plodiny obsahují nejvyšší koncentrace obou forem arsenu ( $\text{As}^{\text{III}}$  a  $\text{As}^{\text{V}}$ ), je v měsících září a říjen.

### 3.4.1 Mobilita arsenu

Je známo, že arsen se ve složkách životního prostředí vyskytuje v hojném počtu organických i anorganických sloučenin, které se od sebe liší jak toxikologickými, tak chemickými vlastnostmi a také chováním (Száková et al., 2007).

Ve srovnání s pohyblivějšími prvky, jako jsou zinek a kadmium, je mobilita arsenu v půdě podstatně nižší (Brouwere et al., 2004). Arsen je tedy méně mobilní při nízkých hodnotách pH, kdy se v půdě vyskytují další prvky, jako je železo a hliník, které mají schopnost arsen poutat a se zvyšujícím pH jeho mobilita roste. Výsledkem vyvápnění půdy byl až 20% nárůst mobility arsenu. (Podlešáková et al., 1999).

Mobilita a s ní související biologická dostupnost arsenu v půdě jsou dány souborem fyzikálních, biologických a chemických vlastností. Mezi tyto vlastnosti řadíme pH, půdní typ, redoxní potenciál, obsah organické hmoty a dále vzájemné působení s jinými prvky, například s fosforem (Lombi et al., 2000). Oproti geogennímu původu kontaminace je v antropogenně kontaminované půdě vyšší mobilita arsenu (Vácha et al., 2002).

$\text{As}^{\text{III}}$  je nejvíce rozpustný a mobilní stejně tak jako nejvíce toxický. Účinek pH na sorpci  $\text{As}^{\text{III}}$  je závislý na charakteru minerálního povrchu. V půdách s vysokým obsahem oxidů se adsorpce  $\text{As}^{\text{V}}$  se stoupajícím pH snížila, zatímco v málo oxidované půdě má zvýšení pH malý účinek na množství adsorbovaného  $\text{As}^{\text{V}}$  (Adriano et al., 2001). Mobilita arsenu roste se zvyšující se hodnotou pH, a díky tomu může být významně snížena vápněním půdy (Jones et al., 1997). Velký vliv na mobilitu arsenu mají oxidy železa, hliníku a manganu. Obecně je známo, že koncentrace arsenu jsou podstatně vyšší v usazeninách než v kontaminovaných vodách. Ohledně půdního typu je dostupnost a pohyblivost arsenu větší v písčitéch půdách než v jílovitých (Adriano et al., 2001). Mobilita arsenu a jeho sloučenin v půdě ovšem vyžaduje další intenzivní výzkum (Száková et al., 2007). Craw et al. (2002) zjistili, že acidifikace a oxidace přispívají k mobilitě kovů snížením půdní reakce.

### 3.4.2 Arsen v půdě

Arsen se v přírodě vyskytuje ve struktuře mnoha minerálů a hornin a také jako produkt zvětrávání těchto materiálů (Adriano, 2001). V půdách jsou obsahy arsenu díky své akumulární schopnosti až šestkrát vyšší oproti obsahu v zemské kůře. V zemské kůře se průměrně nachází  $1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Vyšší akumulace prvku se přisuzuje vyšší fixaci v půdách a nižšímu odběru arsenu rostlinami, pro něž je biologicky

nevýznamný. V jílovitých sedimentech jsou obsahy arsenu vysoké. Ve vyvřelých horninách se nachází mnohem méně arsenu (Beneš, 1993). V ČR je ve vyhlášce Ministerstva životního prostředí č.13/1994 Sb. stanovena limitní hodnota pro obsah arsenu v zemědělských půdách na 30 mg/kg (ppm). Průměr běžného obsahu arsenu v evropských zemědělských půdách činí 7 mg/kg (Stafilov et al., 2010), ale koncentrace může být významně odlišná v závislosti na půdních podmínkách (Singh et al., 2014).

Podle americké agentury ochrany životního prostředí (USEPA) je přípustná hranice obsahu arsenu v půdě  $24 \text{ mg.kg}^{-1}$ . V jednotlivých regionech mohou však být tyto koncentrace díky geochemickým anomáliím podstatně vyšší (Ust'ak, 2001). Ročně do půd vstoupí přibližně 102 g/ha arsenu, z toho je 13,3 % z hnojiv a přes 80% z atmosférických spadů. Výstupy arsenu z půdy se pohybují okolo 35 g/ha a z toho jde 50% erozí, 35% jde do rostlin a 23% do vod (Pertold, 1998).

Vysoké koncentrace arsenu v horninách a následně i v půdách (10 až 100x vyšší) jsou obvykle vázané na výskyt sulfidických rud stříbra, olova, mědi, niklu, antimonu, kobaltu a železa. Mezi tyto lokality patří např. i Kutná Hora a její okolí (Ust'ak, 2001). Nejvyšší obsahy arsenu v půdě byly při studiu kontaminace půdy v severočeském a severozápadočeském regionu naměřeny v okolí Mostu, Teplic a Ústí nad Labem. Nejvyšší obsah celkového arsenu ( $1526 \text{ mg/kg}$  byl zjištěn ze vzorku, který byl odebrán v oblasti Teplic (Podlešáková et al., 1999).

Důležitým faktorem ovlivňujícím dostupnost arsenu je struktura půdy, kdy jemnozrnnější půdy zadržují více stopových prvků než půdy písčité (Adriano, 2001). Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím stabilitu As v půdách je také pH půdy. Adsorpční optimum pro arsenitany je přibližně hodnota pH 7,0; avšak pro arseničnany je toto optimum hodnota 4,0 (Pierce and Moore, 1982). V tomto případě se arsen odlišuje od chování rizikových prvků, které se vyskytují v kationtové formě, tím máme na mysli měď, mangan, nikl a zinek (Podlešáková et al., 2001). Nejvyšší obsah arsenu je ve svrchní vrstvě půdy 0 do 20 cm a směrem do hloubky klesá. Vysoké obsahy jsou hlavně v jílových sedimentech. Zdrojem zamoření zemědělských půd je především popílek a odsiřovací produkty z kotelen, které byly aplikovány do půdy nebo se tam dostávají ve formě imisí. Tato situace odráží skutečnost, že největším zdrojem arsenu do půd jsou emise (Zrůst et al., 2002).

### 3.4.3 Arsen ve vodě

Ve vodě se arsen vyskytuje v organické ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) i anorganické ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) formě. To, v jaké podobě se arsen bude vyskytovat ve vodním prostředí, závisí na pH, obsahu organických látek, suspendovaných částicích, rozpuštěném kyslíku a dalších faktorech. Převládající formou anorganického arsenu ve vodním prostředí je  $\text{As}^{\text{V}}$ , zatímco forma  $\text{As}^{\text{III}}$  převládá v anaerobním prostředí. Zvýšená koncentrace arsenu se nachází v podzemních vodách v některých oblastech Indie, Bangladéše, Chile, Číny, Argentiny, Mexika, Maďarska, Taiwanu, Vietnamu, Japonska, Nového Zélandu, Německa a Spojených států v důsledku přirozeně se vyskytujícího arsenu v sedimentu (Bang et al., 2005a).

Arsen je relativně rozpustný ve slaných i sladkých vodách (Abertnathy et al., 1997). Primárně se arsen vyskytuje ve vodě jako rozpustný iont nebo jako pevná složka (Eisler, 2007). Arsen se nachází v malých koncentracích v přírodních vodách (Mandal et Suzuki, 2002). Povolený maximální obsah v pitné vodě je  $10\mu\text{g/l}$ . Tato norma je platná pro státy EU. Netýká se například států jako je Indie nebo Bangladéš, což jsou státy, které mají problém s vysokou koncentrací arsenu v pitné vodě, a tak mají tyto limity mnohem vyšší (až  $50\mu\text{g/l}$ ) (Mandal and Suzuki, 2002). V podzemních vodách Bangladéše a Indie koncentrace arsenu překračuje  $2000\mu\text{g/l}$ . Arsen se pak díky zavlažování touto vodou může dostat i do zrn rostlin, jako je rýže a pšenice a do zeleniny a ovoce. Koncentraci vyšší než zmíněných  $50\mu\text{g/l}$  je vystaveno zhruba 25 milionů obyvatel těchto zemí a díky konzumaci plodin a pití kontaminované vody zemře ročně kolem 250 000 obyvatel na rakovinu (Abedin et al., 2002). WHO považuje arsen v podzemních vodách Bangladéše za “nejmasivnější otravu v dějinách lidstva“ (Argos et al., 2010).

V podzemní vodě se obvykle nachází méně než  $0,010\text{ mg/l}$  arsenu. V oblastech s geochemickou anomálií, jako v Kutné Hoře a jejím okolí, může být obsah arsenu ve vodě podstatně vyšší a dosáhnout koncentrace až  $1\text{-}5\text{ mg/l}$ . Při průměrné denní spotřebě vody  $2,5\text{ - }3\text{ l}$  vody a běžné koncentraci  $0,01\text{ mg/l}$  dostane člověk do sebe z vody cca  $0,025\text{ - }0,030\text{ mg}$  arsenu denně. Ten může být přítomen jako arsenitan, arseničnan nebo ve formě methylovaného arsenu. Koncentrace arsenu v povrchových vodách bývají nízké (desetiny  $\text{g/l}$ ). Záleží na zdroji arsenu, jeho dostupném množství a geochemické charakteristice prostředí. V oblastech, kde jsou extrémně vysoké koncentrace arsenu v podzemních vodách, lze naměřit abnormální hodnoty i

v povrchových vodách (Smedley and Kinniburgh, 2002). V pramenitých vodách jsou vyšší koncentrace arsenu vzácné, ale v oblasti termálních pramenů Vaiotapu (Nový Zéland) byla zaznamenána otrava z mléka krav, které byly napájené z minerálních pramenů ve zmíněné oblasti (Bencko et al., 1995).

Ve sladkovodních systémech (řeky a jezera) se koncentrace arsenu pohybuje v rozmezí  $0,15 - 0,45 \mu\text{g L}^{-1}$  (Bissen et Frimmel, 2003a a Bissen et Frimmel, 2003b), což závisí na zdroji, dostupnosti a geochemii povodí. Ke zvýšení koncentrací v jezerních vodách může dojít hornickou činností a geotermálními zdroji (Smedley et Kinniburgh, 2002).

Arsen je 22. nejhojnější chemický prvek vyskytující se v mořských vodách a jeho průměrné koncentrace bývají méně variabilní než ve sladkých vodách (Smedley et Kinniburgh, 2002). V mořských vodách je koncentrace arsenu obvykle menší než  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  (Ng., 2005) a koncentrace v Atlantiku a Pacifiku jsou mezi  $1,0 - 1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (Cullen et Reimer, 1989). Methylované sloučeniny arsenu ve vodním systému jsou produkovány fytoplanktonem, bakteriemi a mikrobiální degradací biologických materiálů s obsahem anorganického arsenu (Hasegawa et al., 2001).

#### **3.4.4 Arsen a člověk**

Toxicita arsenu může ovlivnit širokou řadu organismů včetně lidí (Cervantes et al., 1994). Sloučeniny arsenu jsou značně jedovaté a dlouhodobé požívání vod s malými koncentracemi arsenu způsobuje chronická onemocnění (Pitter, 1990). Arsen se ukládá ve všech orgánech těla, nejvíce v plicích (při vdechování), ve svalech, kostech, kůži, nehtech a vlasech (rozbory posledně jmenovaných orgánů mohou sloužit jako indikátor dlouhodobého nahromadění arsenu v organismu člověka).

Hlavní cestou vylučování arsenu z organismu je moč, rychlost vyloučení závisí na intenzitě expozice a formě výskytu arsenu. Toxické účinky arsenu na člověku se projevují v rozmezí od podráždění kůže až po rakovinu mozku, jater, ledvin a žaludku. Arsen může způsobovat vypadávání vlasů, poškození nehtů, zvýšenou pigmentaci, tvrdnutí pokožky a neurózy. Tyto příznaky byly pozorovány hlavně u populací, které pily vodu obsahující arsen. Při otravách arsenem jsou důležité příznaky jako snížená citlivost na těle, mravenčení, bolest kloubů a hlavy. Častou součástí otravy je stres a může dojít až k úpadku duševních schopností (Prousek, 2001). Weis et Weis (1991) uvedli prokázané deformace na kostře ryb u embryí pstruha duhového, která byla vystavená zvýšeným obsahům arsenu.

Arsenitan ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) je obvykle toxicitější než arseničnan ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) (Greenwood et Earnshaw, 1993). Je známo, že arsenitan zpomaluje více než 200 enzymů v těle (Aberthany et al., 1999) a, protože arseničnan má podobnou strukturu jako fosfát, může v těle nahradit fosfor, např. v kostech (Singh et al., 2014).

Arsen patří mezi inhibitory biochemických oxidací. Krátkodobé požívání arsenových minerálních vod může však mít léčivé účinky, protože arsen podporuje tvorbu červených krvinek a ukládání tuků a bílkovin v těle (Pitter, 1990). V menších dávkách je využíván pro zlepšení tělesné hmotnosti a celkového stavu. Je považován za jednu z nejstarších forem dopingu a je dokonce možné si na něj navyknout. Citlivost každého člověka na arsen je velmi individuální, záleží na formě sloučeniny, ve které je arsen vázaný. Snášitelnost arsenu může být způsobena rychlejší přeměnou  $\text{As}^{\text{III}}$  na  $\text{As}^{\text{V}}$  (Prousek, 2001).

Nedávno vzrostl zájem o rýži, jakožto potencionálním zdroji arsenu. Rýže je základní potravinou pro více než polovinu světové populace, protože je dobrým zdrojem sacharidů, thiaminu, vitamínu B6 a některých základních prvků jako je hořčík, zinek a měď. Celková světová produkce rýže v roce 2009 byla odhadnuta na 682 milionů tun (FAO, 2010). Příležitostně dochází ke kontaminaci výrobků z obilí. Vyskytl se ojedinělý případ kontaminace čokolády z obalového papíru barveného arsenovými pigmenty. Podobné případy se však vyskytují jen vzácně (Bencko et al., 1995). Prousek (2001) uvádí, že u některých pracovníků elektráren byly zaznamenány příznaky výskytu arsenu ve vlasech až 5,9 mg na 100 g a v moči až 1,16 mg/l.

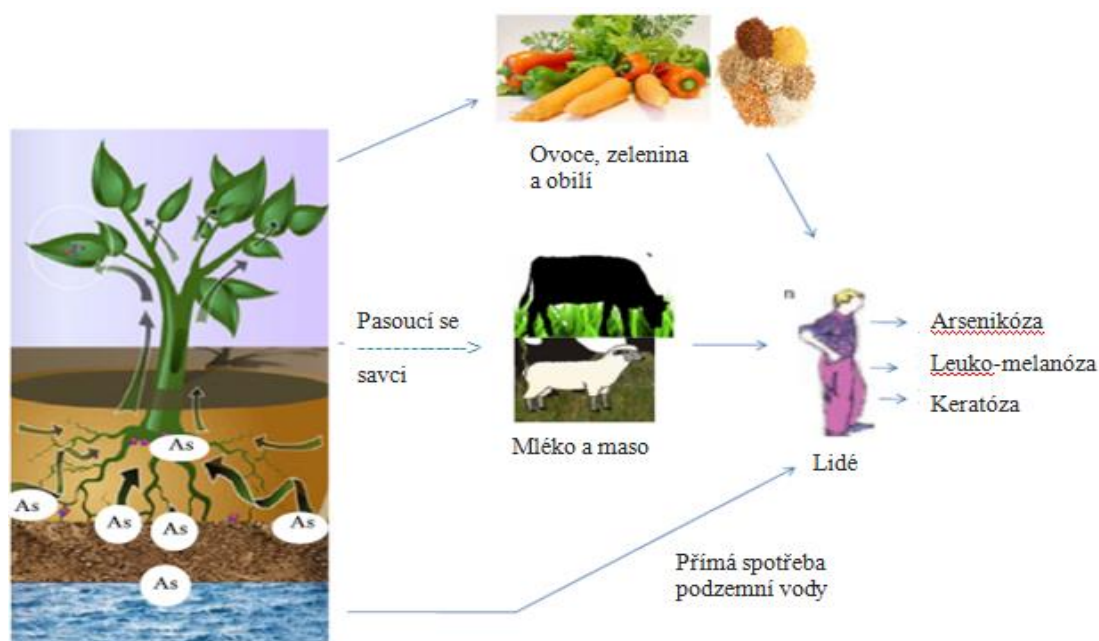
Symptomy akutní otravy se objeví většinou do 30 minut od přijetí větší dávky arsenu. Toxicky arsen začíná působit již při dávkách 30-50 mg, smrtelná dávka se u dospělého člověka pohybuje okolo 60-80 mg (Křištofová, 2005). Pokud je arsen přijímán potravou, mohou se příznaky objevit později. Mezi projevy akutní otravy patří slabost, bolest svalů, bolest hlavy, zvracení, průjem (Saha et al., 1999) a někdy prudké zažívací problémy, které mohou vést až k selhání krevního oběhu a následné smrti, která může nastat již po několika hodinách bez jakýchkoliv příznaků postižení trávicího traktu (Kafka et Punčochářová, 2002).

Je důležité zmínit arsenikózu, což je chronická choroba způsobena vysokým obsahem arsenu v těle. Projevuje se ve čtyřech stádiích: melanóza, skvrnitá keratóza (zrohovatění), rozptýlená keratóza a posledním stádiem je dorzální keratóza (Vácha et al., 2009).

Arsen bývá označován jako protoplazmatický jed, protože může pronikat buněčnými membránami do protoplazmatického prostoru a hluboce tak postihovat buněčnou hmotu. Je klasifikován i jako kapilární jed, protože způsobuje propustnost stěn krevních kapilár (Kafka et Punčochářová, 2002).

Studie na odlišných druzích živočichů prokázaly, že vazba mezi toxicitou a stálostí je poměrně konstantní. Toxické sloučeniny jsou vázané pevněji a rychleji a jejich vyloučení je pomalejší než u méně toxických sloučenin (Prousek, 2001). Člověk může být ovlivněn arsenem z různých zdrojů. Arsen může být absorbován potravou, inhalacemi, průnikem přes pokožku či sliznice. Do buněk se arsen dostává aktivním transportem. Nejrozšířenějším zdrojem je potrava, v menším množství pak vzduch a pitná voda (Eisler, 2007).

Nejvíce arsenu obsahují mořští měkkýši a ryby (až 200 mg/kg) a v zelenině se koncentrace arsenu pohybuje v rozmezí od 0,01 až 0,2 mg/kg (Francesconi, 2004). Možné cesty vstupu arsenu do lidského těla jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 2).



Obrázek 2: Diagram ukazující transfer arsenu z půdy a vody přes potravu do člověka (Sing et al., 2014)

Ahmad et al. (2001) provedli výzkum, který se zabýval arsenem a jeho účinky na těhotenské výsledky. Zkoumali skupinu žen, které byly chronicky vystaveny arsenu požíváním pitné vody, aby zaznamenali těhotenské výsledky z hlediska narození živého dítěte, narození mrtvého dítěte, spontánního potratu a předčasného narození. Porovnávali těhotenské výsledky žen vystavovaných arsenu a žen, které nebyly

vystaveny vodě kontaminované arsenem. Z účastnic ze skupiny vystavované pití kontaminované vody, 98% žen pilo vodu obsahující 0,10mg/L arsenu a 43,8% pilo znečištěnou vodu po dobu 5-10 let. Kožní projevy v důsledku vystavení arsenu se projevily u 22,9% zúčastněných žen. Nežádoucí těhotenské výsledky jako spontánní potrat, narození mrtvého dítěte nebo předčasné narození dítěte byly významně (až o 45%) vyšší oproti ženám nevystavovaným vodám kontaminovaných arsenem.

### 3.5 Remediacce

Pojem remediace znamená vyléčení, napravení či zlepšení. V souvislosti se znečištěním prostředí včetně znečištění půdy znamená remediace odstranění či zničení polutantů. Průmyslová výroba, energetika, zemědělství, doprava a ostatní činnosti člověka jsou spojeny s produkcí nejrůznějších odpadů a s uvolňováním řady polutantů do prostředí, a tím znečišťování půdy, vody a ovzduší (Urban, 2003). Půda je svými jedinečnými vlastnostmi přímo předurčena poutat kontaminanty dopadající na její povrch z atmosféry, či přicházející rozpuštěné v povrchové vodě. Dnes je cílem nalézt a používat metody, které zeminu očistí, a zároveň půda neztratí svou funkci a vlastnosti a můžeme ji dále využívat (Tlustoš et al., 2004).

Hlavní hrozbou pro lidstvo jsou arsenem kontaminované pitné vody. Odstranění arsenu vysoce závisí na chemii a složení kontaminované vody. Ve většině hlášených případů se arsen vyskytuje jako  $As^{III}$  a k dosažení uspokojivých výsledků odstranění arsenu je nezbytná oxidace  $As^{III}$  na  $As^V$  (Singh et al., 2014).

Bylo prokázáno, že více než 50% arsenu pochází z lidské činnosti v porovnání s přírodními zdroji (Lombi et al., 2000).

Ke správnému provedení remediace je třeba určit:

- charakter kontaminantu
- výsledné hodnoty, kterých má remediace dosáhnout,
- rozsah kontaminace
- prostředky remediace (Tlustoš et al., 2004).

Mechanismus uvolňování a mobility arsenu a jeho přirozený proces útlumu jsou klíčové faktory k objasnění rizika kontaminace arsenem a jsou podstatné pro navržení a realizování bezpečných a účinných remediačních technologií (Swaran, 2015).



### 3.5.1 Metody ex-situ a in-situ

Metody ex-situ představují transport znečištěné zeminy a její následné ošetření. Tyto metody jsou obvykle mnohem agresivnější než metody in-situ. Mezi ex-situ metody řadíme například vytěžení nebo vymývání půdy. Při vytěžení dochází k likvidaci kontaminované půdy na určených skládkách. Tato metoda je sice rychlá, ale i nákladná. Druhá metoda, vymývání půdy, spočívá v rozpuštění nebo vyloučení arsenu z kontaminované půdy (USEPA, 2002).

Při in-situ metodách dochází k dekontaminaci přímo na místě znečištění, takže nedochází k přesunu kontaminované zeminy a tyto metody jsou více šetrné k vlastnímu předmětu čištění. Vzhledem k tomu, že proces probíhá bez přemístění zeminy, je nutno jej z důvodu ochrany životního prostředí velmi precizně zabezpečit (Tlustoš et al., 2004). Řadíme sem solidifikaci a stabilizaci, kdy dochází ke smíchání kontaminované půdy se stabilizátorem, a tak se sníží mobilita arsenu v půdě, ale opět mohou být nevýhodou poměrně vysoké náklady, které závisí na tom, jakou metodu použijeme. Dále mezi in-situ metody patří vitrifikace, kde dochází k chemickému vázání arsenu uvnitř skleněné matrice a formování arsenosilikátů. Poslední in-situ metodou je proplach půdy vodou, organickými nebo chemickými látkami díky kterým dochází k mobilizaci arsenu a jeho vyplavení z půdy (USEPA, 2002).

### 3.5.2 Fytoremediace

Fytoremediace je technologie, která je šetrná k životnímu prostředí a je založená na působení rostlin k odstranění arsenu z kontaminovaných míst; obecně využití rostlin a mikroorganismů k vyčištění kontaminovaného ovzduší, půdy a vody (Lasat, 2002; Cherian and Oliveira, 2005). Kontaminující látky mohou být odstraněny přímo, či degradovány na méně nebezpečné nebo zcela neškodné formy. Rostliny jsou použity k akumulaci, absorpci a detoxifikaci organických i anorganických kontaminantů a aplikují se nejčastěji v místech povrchového znečištění nebo jako dodatečná dekontaminace vysoce nadlimitních oblastí do 2m pod povrchem (Macková et al., 2000).

U kapradiny *Pteris vittata* L. bylo zjištěno, že je odolná vůči arsenu, má schopnost shromažďovat velké množství arsenu ve svých listech (Ma et al., 2001) a je schopna přijímat arsen ve formě As(III) i As(V) (Sharma et Shon, 2009). Kontaminanty jsou přijaty kořeny rostlin a transportovány do jejich nadzemních částí, které jsou následně sklizeny (fytoextrakce, fytostabilizace a fytovolatilizace). Kapradí

může akumulovat mezi 1442-7526 mg/kg arsenu v listech u rostlin z kontaminovaných půd a až 27 000 mg/kg v listech v hydroponii (Demnerová, 2003).

Fytoremediace má své výhody i nevýhody, které jsou do určité míry způsobeny nedostatečnou znalostí příjmu a akumulace kovů rostlinami. Mezi jednu z hlavních výhod patří to, že jde především o levnou a šetrnou in-situ metodu využívající běžně zavedené agrotechnické postupy. Podle americké společnosti rostlinné fyziologie (ASPP) klasické způsoby dekontaminace půdy stojí přibližně 1000 dolarů na 1 tunu půdy. Čištění pomocí metod fytoremediace stojí průměrně 30 dolarů za 1 tunu půdy. Částky jsou to průměrné a záleží na mnoha faktorech (Demnerová, 2003). Energie na provoz je získávána přímo ze slunečního záření. Nevýhody fytoremediace jsou možná otrava polutanty při konzumaci rostliny, dále časová náročnost v horizontu od několika měsíců do mnoha desetiletí. Další nevýhodou je, že efektivní použití je možné jen v lokalitách málo až středně znečištěných a je snížena efektivita mimo vegetační období (Váňa, 2005).

Významnou roli mají rostliny s vysokou schopností hromadit rizikové látky - hyperakumulátory (Tlustoš a Száková, 2004). Jsou definovány jako rostliny, které jsou schopny akumulovat kovy na 100 násobně vyšší úrovni, než jsou běžná množství v rostlinách, neakumulátorech. V současné době bylo definováno přes 400 rostlin, které odpovídají hyperakumulačním rostlinám (Brooks, 1998), převážná většina rostlin, které jsou schopny akumulovat arsen, patří do rodu kaprad'orostů (Ma et al., 2001). Nevýhodou hyperakumulátorů je, že se jedná o velmi malé rostliny, které produkují jen velmi málo zelené hmoty a jsou vázané na konkrétní klimatickou oblast (Zhao et al., 2002).

Účinnost metody je ve velké míře ovlivněna řadou faktorů, jako je struktura půdního profilu, pH, koncentrace solí, polutantů a dalších faktorů (Kučerová et al., 1999).

Pro masové využití fytoremediace se hledá možnost, jak dosáhnout co největší možné schopnosti rostlin v co nejkratším možném termínu redukovat či odstraňovat působení kontaminantů v prostředí (Tlustoš a Száková, 2004).

Pro remediaci arsenu v kontaminovaném prostředí mohou být dále použity bioremediační techniky, využívající spektrum bakterií redukujících sírany a další, jako jsou *Paenibacillus*, *Pseudomonas*, *Haemophilus* a *Micrococcus* (Yamamura et al., 2003). Základní principem bioremediace je změna v redoxních reakcích,

zvýšení/snížení rozpustnosti, změny pH a adsorpce/absorpce látky z okolního prostředí. K odstranění kontaminantu používáme fytoextrakci a fytovolatilizaci, pokud chceme omezit šíření kontaminantu je vhodná fytostabilizace. Při fytoextrakci dochází k absorbování arsenu rostlinou a přesunutí do nadzemních částí rostliny, kde se akumuluje. Fytovolatilizace označuje proces, kdy je kontaminant extrahován z půdy rostlinou a následně rozptýlen do atmosféry (Padmavathiamma et Li, 2007).

### 3.5.3 Stabilizace arsenu v půdě

Stabilizace stopových prvků kontaminovaných půd je remediační technika používaná ke snížení mobility prvku v půdách přidáním imobilizačních činidel (Kumpiene et al., 2008). Šíření kontaminantů v půdě může být omezeno stabilizačními technikami. Stabilizační činidla snižují riziko vyluhování kontaminantů a tím též i jejich biologickou dostupnost tím, že zprostředkovávají spektrum sorpčních procesů. Těmi mohou být např. adsorpce na povrchy minerálů, tvorba stabilních komplexů s organickými ligandy, výměna iontů a povrchové srážení.

Srážení ve formě solí a koprecipitace mohou též přispívat ke snížení šíření kontaminace. Tato technika může být použita v ex-situ a in-situ metodách k rekultivaci a obnově porostů v průmyslem zdevastované oblasti a v oblasti důlní těžby, také přispívá ke zlepšení půdní kvality a omezení možného šíření kontaminace stabilizačními činidly nebo k vhodnějšímu využití vedlejších průmyslových produktů.

Nejprostudovanějšími materiály využívanými k imobilizaci As jsou materiály na bázi železa. K imobilizaci arsenu zde dochází díky adsorpci na povrchu oxidů železa nahrazením povrchových hydroxylových skupin ionty arsenu a také formací amorfních Fe(III) arseničnanů či nerozpustných sekundárních minerálů.

Stabilizace může být považována za část metody solidifikace/stabilizace (S/S). Značka S/S je obecně používána k popisu remediačních metod, kdy je půda chemicky stabilizována materiály na bázi cementu, překrytím nebo vitrifikací. Jak je popsáno v Remediation Technologies Screening Matrix a Reference Guide (FRTR, 2002), solidifikace/stabilizace snižuje mobilitu rizikových substancí a kontaminantů v přírodě jak fyzikálními, tak mechanickými způsoby. Dle této definice část solidifikačních metod stabilizace můžeme nazvat jako chemickou stabilizaci (Kumpiene et al., 2006).

V oblasti remediace půdy existují techniky fytostabilizace vedoucí ke snížení mobility kontaminantu skrz cestu půda-rostlina (Berti et Cunningham, 2000). Cílem této metody není přímé odstranění kontaminantu, ale jeho stabilizace v půdě.

Kontaminant je imobilizován, především činností kořenového systému, kde dochází k akumulaci, srážení nebo redukci kontaminantu. Tato metoda omezuje příjem a vylučuje šíření arsenu. Jednou z hlavních výhod fytostabilizace je, že nadzemní vegetace není arsenem kontaminována, tudíž je sníženo riziko přenosu arsenu skrz potravní řetězec (Madejon et al., 2002).

Základ pro úspěch chemické stabilizace pomocí stabilizačních činidel je jejich vhodná kombinace, díky které může dojít ke zvýšení efektivity remediaci. Významným cílem remediaci není pouze snížení mobility kontaminantů, ale také jejich toxicity pro rostliny a živočichy (Komárek a kol., 2013).

#### **3.5.4 Odstranění arsenu z kontaminovaných vod**

Existuje celá řada metod, kterými lze arsen odstranit z vody (Mondal et al., 2006). Arsen může být odstraněn jak fyzikálně-chemickými, tak stejně tak biologickými technikami. Mezi fyzikálně-chemické metody řadíme například adsorpci, iontovou výměnu, koagulaci, membránovou filtraci a mezi biologické patří fyto-remediaci, biofiltraci a biologická remediaci s živými mikroby (Mondal et al., 2006).

Při odstraňování arsenu z kontaminovaných vod je nutné, aby došlo k odstranění obou forem arsenu, tj.  $\text{As}^{\text{III}}$  i  $\text{As}^{\text{V}}$ . Odstranění arsenu z vody se provádí oxidací rozpustného  $\text{As}^{\text{III}}$  na méně rozpustný  $\text{As}^{\text{V}}$  a následně separací  $\text{As}^{\text{V}}$  využitím některých fyzikálně-chemických vlastností, jako koagulace-srážení, adsorpce, iontová výměna, reverzní osmóza a další. Oxidace  $\text{As}^{\text{III}}$  na  $\text{As}^{\text{V}}$  se provádí pomocí oxidačních chemických činidel jako je například chlór, draslík, manganistan draselný. Lze říci, že arsen nelze zničit, pouze převést z jedné formy na jinou formu (Mondal et al., 2006).

Nejefektivnější používanou metodou se ukázala být adsorpce (arsen 8,36-38). Forma  $\text{As}^{\text{V}}$  se adsorbuje rychleji a lze ji účinně odstranit sorpcí na hydratované oxidy Fe a Al. Důvodem slabší adsorpce  $\text{As}^{\text{III}}$  může být přítomnost této formy v neiontové podobě (Pitter, 1990). Poměr sorbovaného  $\text{As}^{\text{III}}$  a  $\text{As}^{\text{V}}$  je ovlivněn pH, při  $\text{pH} < 4$  se snadněji sorbuje  $\text{As}^{\text{III}}$  a při  $\text{pH} > 5$  je tomu naopak. Sorpce  $\text{As}^{\text{III}}$  je více závislá na pH než sorpce  $\text{As}^{\text{V}}$  (Zhao et al., 2010).

Úspěšnost odstranění arsenu z kontaminované vody závisí na množství železa. Železo lze z vod částečně odstranit pasivní sedimentací. Společně se železem se vysráží i arsen, mangan a fosfáty. Příkladem mohou být vzorky z Chapai Nawabganj, kde byly vzorky ponechány na vzduchu po dobu 30 hodin a po sedimentaci v nich došlo k poklesu koncentrace arsenu až o 30%. I přes tento pokles však koncentrace

přesahovala povolenou hodnotu pro množství arsenu v pitné vodě (Smedley et al., 2001). Nanočástice Mn-Fe oxidů jsou v běžných podmínkách stabilní, a proto mohou dobře sloužit k fixaci arsenu. Oxidy manganu oxidují  $\text{As}^{\text{III}}$  na  $\text{As}^{\text{V}}$  a ten je následně sorbován na oxidy Fe (Zhao et al., 2010).

Problémem jsou podzemní vody v Bangladéši, kde většinu přítomného arsenu tvoří  $\text{As}^{\text{III}}$ , jehož vazby na oxidy železa jsou slabé. Aby byl proces úspěšný, je nutné, aby ve vodě byly minimálně 3 mg Fe/l. Přítomnost oxidů železa není pro životní prostředí rizikem, účinnost sorpce je vysoká a náklady na výrobu sorbentů jsou nízké. Použití sorbentů na bázi železa (IBS) je vznikající technika k odstranění arsenu z vody. Výhodou IBS je, že mají silnou afinitu pro arsen v neutrálním pH, tedy pH bez nutné úpravy (Sharma et al., 2009).

V posledních letech bylo úsilí zaměřeno na zlepšení účinnosti a efektivity nákladů vynaložených na odstraňování arsenu. Šlo buď o optimalizaci konvenčních technik, hlavně adsorpce, nebo vývoj nových technologií, které se vyhýbají chemické oxidaci  $\text{As}^{\text{III}}$  na  $\text{As}^{\text{V}}$  (Mondal et al., 2006).

## 4. Experimentální část

### 4.1 Materiál a metodika

V experimentální části jsme posuzovali vliv pH po aplikaci nanomaghemitu, nanomagnetitu a amorfního oxidu manganu na mobilitu arsenu v uměle kontaminované půdě pomocí pH- statického loužícího testu.

#### 4.1.1 Vlastnosti půdy a oxidů

V experimentu byl posouzen vliv tří různých oxidů Fe a Mn na mobilitu As v uměle kontaminované půdě : (i)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – nanomaghemitu (FeIII) a (ii) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – nanomagnetitu (Fe II, III) zakoupených od firmy od Sigma Aldrich (Německo) a (iii) amorfního oxidu manganu (AMO) syntetizovaného dle Della Puppa et al. (2013). Vlastnosti testovaných činidel jsou shrnuty v Tabulce 1.

Velikost částic byla stanovena pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM, JEOL JEM 1230, USA). Hodnota pH studovaných oxidů byla měřena v deionizované vodě (1:10, w/v), pH<sub>ZPC</sub> bylo stanoveno pomocí imerzní techniky (Fiol and Villaescusa, 2009) v suspenzi o poměru 1.25:100 (w/v). Specifický povrch byl stanoven pomocí Brunauer-Emmett-Teller (BET) metody a Nova e-Series analyzáru (Quantachrome Instruments, USA).

	Chemický vzorec	Velikost částic (nm)	pH	pH <sub>ZPC</sub>	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
AMO	MnO <sub>1,26</sub> <sup>a</sup>	600-1200	8,1 <sup>a</sup>	8,3 <sup>a</sup>	14,8 (bez odplynění) 157 (po odplynění při 110°C) <sup>b</sup>
Fe III	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-100	3	7,4	46,6
Fe II,III	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20-100	4,9	6,9	36,6

<sup>a</sup> Della Puppa et al. (2013)  
<sup>b</sup> Ettler et al. (2015)

Tabulka 1: Vlastnosti testovaných (nano)oxidů

Půda byla odebrána v Praze – Suchdole jako neznečištěná orná půda (černozem) a následně byla uměle obohacena o As.

Půdní vzorky byly odebrány z povrchové vrstvy (0-20cm), vysušeny na vzduchu, homogenizovány a prosety přes 2mm nerezové síto. Půda byla smíchána s roztokem As<sup>V</sup> (aplikován ve formě Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O) za účelem dosažení obsahu As v půdě ~1000 mg kg<sup>-1</sup>, poté byla ponechána ekvilibrovat po dobu 2 měsíců se zachováním 60-70% vlhkosti a následně znova vysušena na vzduchu. Zrnitostní složení půdy bylo stanoveno podle Gree and Or (2002). Půdní pH bylo měřeno v suspenzi o poměru 1:2.5 (w/v) půdy a deionizované vody a 1 M KCl (ISO 10390:1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl určen pomocí uhlíkového analyzátoru TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Všechny půdní vlastnosti jsou shrnuty v Tabulce 2. Kationtová výměnná kapacita byla stanovena podle metody Cartera a Gregoriche (2008). Za účelem zjištění pseudocelkové koncentrace prvků byly vzorky rozloženy v lučavce královské za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA) a analyzovány metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Standardní referenční materiál 2710a Montana Soil I (NIST, USA) byl použit pro ověření přesnosti analýz. Frakcionace As v půdě byla stanovena metodou sekvenční extrakce dle Wenzel et al. (2001). Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě. Celkový zjištěný obsah arsenu v půdě byl 1046 ± 9 mg.kg<sup>-1</sup>.

	<b>Suchdol</b>
pH <sub>H2O</sub>	8,01
pH <sub>KCl</sub>	7,05
CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	36.3 ± 9.1
TOC (mg kg <sup>-1</sup> )	2,07
Jíl (%)	17
Prach (%)	75
Písek (%)	18
Textura	jílovitá

Tabulka 2: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti zkoumané půdy

Frakce	průměr (mg/kg)	SD (mg/kg)
FA	374,0199	3,0067407
FB	379,8824	6,818346
FC	152,0064	13,56327
FD	45,72734	8,528966
Fresidual	94,81323031	

*Tabulka 3: Výsledky sekvenční extrakce arsenu, (FA) – nespecificky sorbovaná frakce, (FB) – specificky sorbovaná, (FC) – amorfni a jemně krystalické hydratované oxidy železa a hliníku, (FD) – dobře krystalické hydratované oxidy železa a hliníku a (Fresidual) – residuální fáze*

#### **4.1.2 pH statický loužící experiment**

pH statické loužící testy byly provedeny za účelem posouzení vlivu pH na stabilizační potenciál aplikovaných činidel. Před experimentem byla suchá půda smíchána s činidly ve variantách: C (kontrolní varianta bez přidání činidla), AMO (1%, w/w), Fe III (1%,w/w) a Fe II, III (1%,w/w) a udržována při zachování 60-70% vlhkosti po dobu jednoho měsíce. Množství 1,5 g suché půdy bylo poté umístěno do kyvety, zalito 15ml demineralizované vody a louženo po dobu 48 hodin (Van Herreweghe et al., 2002) při pH 4,5,6,7. Hodnota pH byla pravidelně kontrolována a upravována pomocí NaOH či HNO<sub>3</sub>. Varianta s přirozeným pH (tzn. pH bez úpravy) byla zahrnuta také. Všechny experimenty byly prováděny v triplikátech. Vzorky byly poté odstředěny (5000rpm, 10min) a přefiltrovány přes 0,45- $\mu$ m nylonový stříkačkový filtr. Byla změřena hodnota pH neupravovaných vzorků, koncentrace kovů a rozpuštěného organického dusíku (DOC) byly stanoveny pomocí ICP-OES a TOC/DOC analyzátoru.

#### **4.1.3 Statistická analýza**

Veškeré statické zpracování dat bylo provedeno pomocí programu SigmaPlot 12.5 (StatSoft Inc., USA). Experimentální data byla vyhodnocena pomocí analýzy rozptylu (ANOVA) při  $P < 0.05$  pomocí Tukeyho testu.



## 4.2 Výsledky

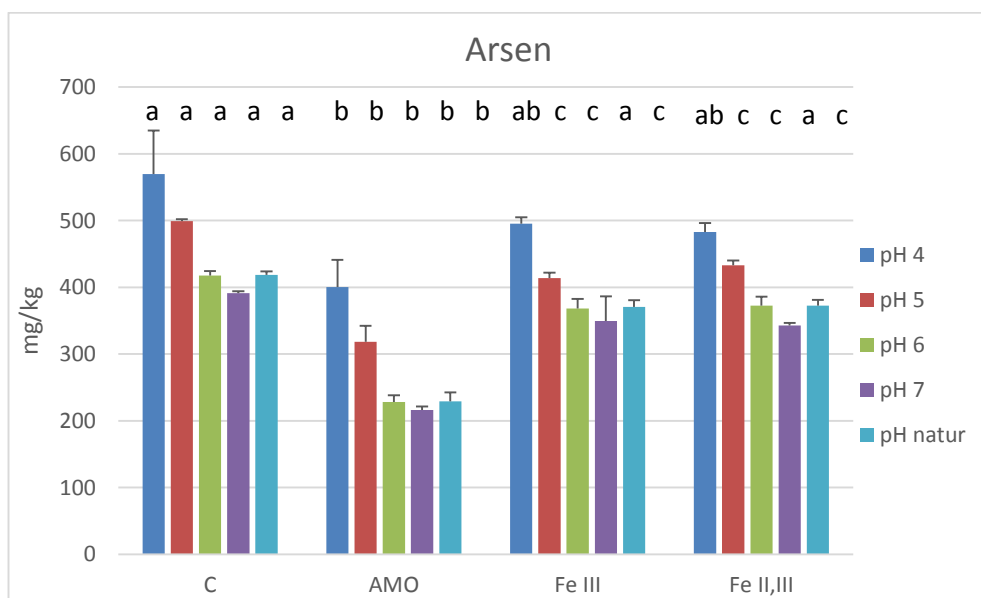
Účelem experimentu bylo posoudit vliv pH po aplikaci činidel na mobilitu arsenu v uměle kontaminované půdě. V našem případě jsme změřili pH v přirozeném vzorku pro každé činidlo (C, AMO, FeIII a Fe II, III). Bylo zjištěno, že přidání činidla nemělo téměř žádný vliv na změnu pH. Průměr se pohyboval od hodnoty pH 7,63 u činidla AMO až na pH 7,81 u nanomaghemitu.

Nejefektivnější činidlo pro imobilizaci arsenu bylo AMO, činidlo fungovalo jak při kyselém pH, tak i při zásaditém pH. Výsledky experimentu jsou shrnuty na Obrázku 3.

Při porovnání činidel Fe III a Fe II, III (Obr. 3), jejichž výsledné hodnoty jsou téměř identické, jsme zjistili, že po přidání těchto činidel dochází ke snížení mobility arsenu zejména při vyšších pH, při nižších pH jsme zaznamenali vyšší rozpouštění arsenu. Oxidy železa v porovnání s kontrolou snižují obsah arsenu v extraktu při všech hodnotách pH.

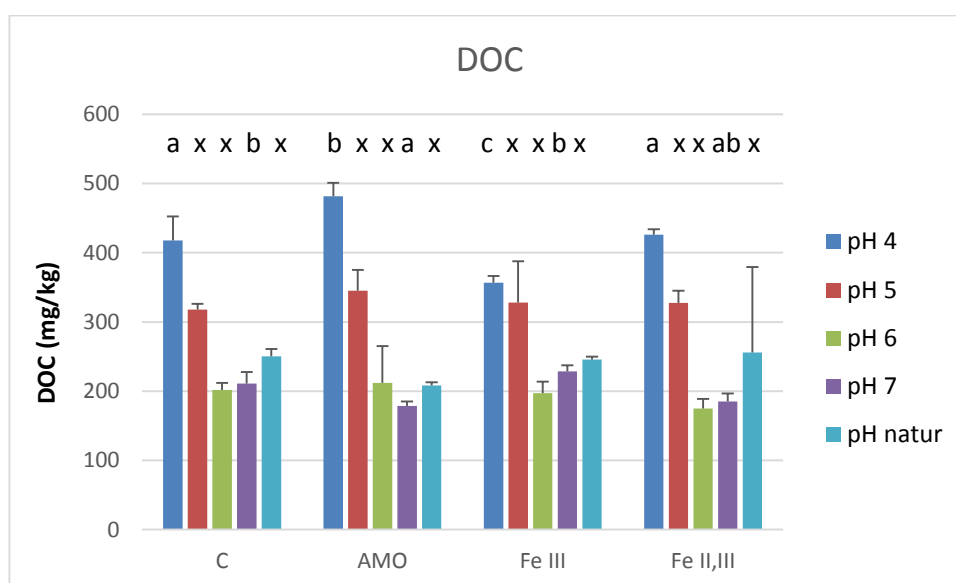
Hodnota uvolněného arsenu se průkazně lišila v závislosti na pH. Obecně lze říci, že při nižším pH bylo uvolněno více arsenu než při vyšším pH.

Statistické porovnání platí vždy pro skupinu činidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).



Obrázek 3: Vliv činidel při různých pH na mobilitu arsenu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II,III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu činidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

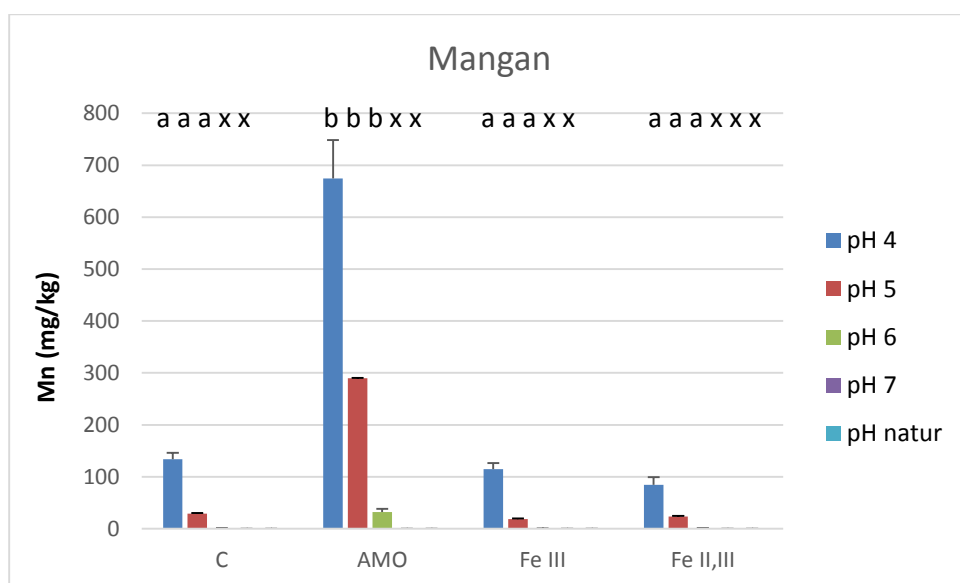
Naopak v případě DOC došlo po přidání AMO při pH 4 k nevýraznému, ale průkaznému rozpouštění organické hmoty. Přidáním oxidů železa nedošlo k žádné významné změně obsahu DOC v půdě. Obecně můžeme říci, že hodnota pH má vliv na rozpouštění půdní organické hmoty, která je při nízkých pH rozpouštěna (vyšší obsah DOC v extraktu) a směrem do neutrálních hodnot obsah DOC klesá a v zásaditých hodnotách opět roste. Tento trend je patrný u všech činitel, což můžeme vidět na Obrázku 4.



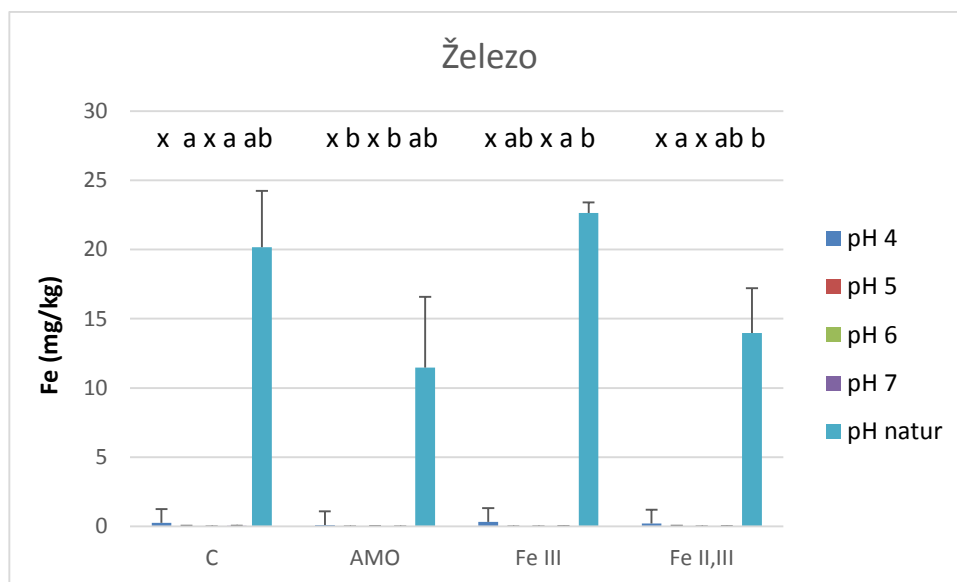
Obrázek 4: Vliv pH a činitel na obsah DOC v půdě, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II, III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu činitel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

Dále byl sledován obsah manganu a železa ve výluhu kvůli možnému rozpouštění aplikovaných fází. V případě manganu (Obr. 5) lze říci, že po přidání AMO dochází při hodnotách nižších pH k nárůstu obsahu Mn v extraktu, což naznačuje rozpouštění dané fáze. Lze říci, že se snižujícím se pH stoupá obsah manganu ve výluhu až na hodnotu  $674 \text{ mg.kg}^{-1}$  u pH 4, to znamená, že čím kyselější podmínky, tím více se fáze rozpouští.

U železa (Obr. 6) dochází k nárůstu koncentrace u přirozeného pH po přidání činitla  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Nejvyšší hodnotu jsme zaznamenali u přirozeného pH, téměř  $23 \text{ mg.kg}^{-1}$  a klesala až na hodnotu 0 při pH 6.



Obrázek 5: Vliv pH po aplikaci čínidel na obsah manganu v půdě, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II, III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu čínidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).



Obrázek 6: Vliv pH po aplikaci čínidel na obsah železa v půdě, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II, III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu čínidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

### 4.3. Diskuze

Z výsledků experimentu je patrná silná závislost mobility arsenu na pH, kde je arsen mobilnější při nižších hodnotách pH. To může mít souvislost tím, že dochází k uvolnění nespecificky a specificky vázaného As (Tab. 3).

Ettler et al. (2014) se zabývali stabilitou AMO v kontrastních půdách. Během 90 denního nádobového experimentu zkoumali vlastnosti amorfního oxidu manganu (AMO), které se týkají jeho stability a transformací. Podle Ettlera et al. (2014) a Michálkové et al. (2014) má přítomnost AMO vliv na rozpuštění organické hmoty, což z našich výsledků není zcela patrné, což může být způsobeno ekvilibrací po dobu 1 měsíce před experimentem. Nárůst koncentrace DOC byl totiž zaznamenán především v prvních týdnech po přidání AMO do půdy (Michálková et al., 2014).

Koncentrace manganu byli při nižších pH až několika násobně vyšší přidáním AMO v porovnání s kontrolou, podobné výsledky byly popsány Michálkovou et al. (2014), kde se koncentrace manganu po přidání AMO zvýšila až 70 krát.

Dle poznatků Della Puppy et al. (2013) lze usuzovat, že AMO bude vhodnější pro zásaditější půdní prostředí, tedy pro prostředí s vyšším pH, což se v našem experimentu projevilo u koncentrací manganu. Tento výsledek se neprojevil u arsenu, kde došlo k významnému snížení koncentrace kontaminantu, ale u všech hodnot pH. U železa nedošlo k žádnému významnému rozpouštění testovaných fází.

Vzhledem k sorpčním schopnostem AMO a prokázané schopnosti imobilizovat kontaminanty by tento materiál mohl být potenciálně využíván k remediaci půd kontaminovaných arsenem a dalšími polokovy a kovy. Náš výzkum ukazuje, že amorfní oxid manganu je vhodnější pro neutrální půdy, nebo slabě kyselé. Pro použití v kyselých půdách je nutné použít jiný materiál.

Avšak na téma o amorfním oxidu manganu nebylo zatím publikováno mnoho studií, a tak je potřeba provést další experimenty, které se budou zabývat stabilitou a efektivitou sorpce na AMO, včetně porovnání s dalšími činidly, které lze použít pro remediaci kontaminovaných půd. V současné době se pracuje na povrchové úpravě AMO, aby se zvýšila jeho stabilita v půdě a omezilo se tak jeho rozpouštění.

## 5. Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na arsen, jeho vlastnosti, využití a zároveň jeho odstranění z kontaminovaných půd a vod.

Arsen patří mezi závažné kontaminanty životního prostředí. Do životního prostředí se dostává převážně díky antropogenní činnosti, zejména z tepelných elektráren spalujících hnědé uhlí, z popílku uhlí a dále například zpracováním rud. Do půdy se arsen dostává využíváním pesticidů a hnojením. Díky své toxicitě je arsen nebezpečný i pro člověka. Největší hrozbou pro člověka jsou vody kontaminované arsenem. Existují remediační metody, které se snaží obnovit arsenem kontaminované půdy a vody. Mezi tyto metody řadíme například stabilizaci arsenu v půdě, adsorpci či fytoremediaci. Z výsledků experimentu je možné konstatovat, že uvolňování arsenu je průkazně vyšší při nižších hodnotách pH. Výsledky pH-statického loužícího testu ukázaly, že AMO bylo nejefektivnějším činidlem pro snížení koncentrací arsenu při všech hodnotách pH ve zkoumaných půdních vzorcích v daném poměru w/w (1% w/w).

Výsledky získané během laboratorního experimentu zdůrazňují nutnost dlouhodobé studie námi použitých činidel, zejména dlouhodobé stability a transformací činidla AMO.

## 6. Seznam použité literatury

- **Abedin M.J., Cresser M.S., Meharg A.A., Feldmann J., Cotter-Howells J., 2002a:** Arsenic accumulation and metabolism in rice. *Environment Science Techonology*, 36: 962-968.
- **Abedin M.J., Feldmann J., Meharg A.A., 2002b:** Uptake kinetics of arsenic species in tice plant. *Plant Physiol*, 128: 1120-1128.
- **Adriano D.C., 2001:** Trace Elements in the Terrestrial Environments. Springer Verlag, New York.
- **Agros M., Kalra T., Rathouz P.J., Chen Y., Pierce B., Parvez F., Islam T., Ahmed A., Rakibuz-Zaman M., Hasan R., Sarwar G., Slavkovich V., van Geen A., Graziano J., Ahsan H., 2010:** Arsenic exposure from drinking water, and all cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh. *Lancet* 376: 252–258.
- **Ahmad S.A., Sayed M.H., Barua S., Khan M.H., Faruquee M.H., Jalil A., Hadi S.A., Tlukder H.K., 2001:** Arsenic in drinking watr and pregnancy outcomes. *EHP* 6: 629-631.
- **Andreae M.O., 1978:** Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. *Deep Sea Res* 25: 391-402
- **Bedrna Z., Fulajtár E., Juráni B., Zrubec F., 1989:** Pôdne režimy. Slovenská academia vied, Bratislava.
- **Bell F.G., 1998:** Environmental geology and health. *Environmental geology: principles and practise*. Blackwell Science, London: 487-500.
- **Bencko V., Cikrt M., Lener J., 1995:** Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Grada Publishing, Praha.
- **Beneš S., 1993:** Obsahy a bilance prvků ve sférách ŽP – I. část. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha.
- **Berti W.R., Cunningham S.D., 2000:** Phytostabilization of metals. John Wiley & Sons, New York
- **Bičík I., Budňáková M., Čermák P., Čtyroká J., Dreslerová D., Fiala P., Hauptman I., Janderková J., Jech K., Kender J., Kopp J., Kubík L., Kukul Z., Matějů L., Němec Jan, Němec Jiří, Novák P., Pošmourný K., Rejšek K., Penížek V., Petruš K., Sáníka M., Sedláček J., Šefrna L., Vácha R., Vašků Z., Zimová M. 2009:** Půda v České republice. Consult, Praha.

- **Bissen M., Frimmel F.H., 2003a:** Arsenic – a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation and mobility. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 31: 9-18.
- **Bissen M., Frimmel F.H., 2003b:** Arsenic – a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 31: 97-107.
- **Brooks R.R., 1998:** Plants that hyperaccumulate heavy metals. CAB INTERNATIONAL, Wallingford, UK, New York, USA.
- **Brouwere K. D., Smolders E., Merckx R., 2004:** Soil properties affecting solid–liquid distribution of As(V) in soils. *Eur. J. Soil Sci.* 55: 165-173.
- **Cervantes C., Ji G., Ramirez J.L., Silver S., 1994:** Resistance to arsenic compounds in microorganisms. *FEMS Microbiol Rev.* 15: 355-67.
- **Craw D., Koons P.O., Chappell D.A., 2002:** Arsenic distribution during formation and sampling of an oxidised sulphatic mine soil, Macraes mine, New Zealand, Elsevier: 13-29.
- **Cullen W.R., Reimer K.J., 1989:** Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, 89: 713-764.
- **Červinka P., Coufalová V., Čapková M., Horecká K., 2005:** Ekologie a životní prostředí. Nakladatelství České geografické společnosti s.r.o., Praha.
- **Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J.C., Joussein E., 2013:** Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto synthetic manganese oxide. Elsevier: 99-106.
- **Dickinson N.M., Baker A.J.M., Doronika A., Laidlaw S., Reeves R.D., 2009:** Phytoremediation of inorganic: realism and synergies. *Int. J. Phytoremediat.*, 11: 97-114.
- **Duker A.A., Carranza E.J.M., Hale M., 2004:** Arsenic geochemistry and health. Elsevier: 632-637.
- **Eisler R., 2007:** Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals. Elsevier, Amsterdam.
- **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. Elsevier: 2-9.
- **F.A.O., 2010:** Food Outlook, Global Market Analysis. Online (<http://www.fao.org/docrep/012/ak349e/ak349e00.pdf>): accessed 30.1.2014.

- **Farmer J.G., Johnson L.R., 1990:** Assessment of occupational exposure to inorganic arsenic based on urinary concentrations and speciation of arsenic . Br J In Med 42: 342-8.
- **Forman R.T.T., Gordon M., 1993:** Krajinná ekologie. Academia, Praha.
- Greenwood N.N., Earnshaw A., 1993: Chemie prvků. Informatium, Praha.
- **Halada J., Laník J., 1960:** Kniha o půdě 1.díl: Půda a rostlina. Státní zemědělské nakladatelství, Praha.
- **Hathaway G.J., Protor N.H., Hughes J.P., Fischman M.L., 1991:** Arsenic and arsine. In Chemical Hazard of the Work Place, New York : 92-96.
- **Hubáček J., 1998:** Chemie pro vysoké školy zemědělské. Státní zemědělské nakladatelství, Praha.
- **Cherian S., Oliviera M.M., 2005:** Transgenic plants in phytoremediation, recent advances and new possibilities. Environ. Sci. Technol., 39: 9377–9390.
- **Jones C. A., Inskeep W. P., Neuman D. R., 1997:** Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. J. Environ. Qual. 26: 433-439.
- **Kafka Z., Punčochářová J., 2002:** Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96: 611-617.
- **Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013:** Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. Elsevier: 9-22.
- **Kovář P., 2012:** Ekosystémová a krajinná ekologie. Nakladatelství Karolinum, Praha.
- **Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch., 2014:** Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments. Division of Waste Science and Technology, Lulea° University of Technology, SE-97187 Lulea° , Sweden.
- **Kutílek M., 2002:** Půda planety Země. Dokořán, Praha.
- **Křištofová D., 2005:** Kovy a životní prostředí: Environmentální nebezpečné složky elektroodpadu, VŠB – Technická Univerzita Ostrava.
- **Lasat M.M., 2002:** Phytoextraction of toxic metals, a review od biological mechanisms. J.Environ, Qual., 31: 109-120.
- **Lombi E., Wenzel W.W., Adriano D.C. 2000:** Arsenic- Contaminated Soils: II. Remedial Action, Remediation Engineering of Contaminated Soils, New York, Basel.



- **Ma L.Q., Komar K.M., Tu C., Zhang W., Cai Y., Kennedlley E.D., 2001:** A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*: 409-579.
- **Madejon P., Murillo J.M., Maranom T., Cabrera F., Lopez R., 2002:** Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcollar mine spill. *Sci. Total Environ.*, 209: 105-120.
- **Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002:** Arsenic round the world. *Talanta* 58: 201-235.
- **Materna J., Sáňka J., 2004:** Indikátory kvality zemědělských a lesních půd. Ministerstvo životního prostředí, Praha.
- **Meharg A.A., Hartley-Whitaker J., 2002:** Transley review: arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and non-resistant plant species. *New Phytol.* 154: 29-43.
- **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. *Elsevier*: 226-234.
- **Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B., 2006:** Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water. *J. Hazard. Mater.* 137: 464-479.
- **Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001:** Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater. *Engineering Geology* 60: 193-207.
- **Nevens F., Fevery J., van Steenberg W., Sciot R., Desmet V., de-Groot J., 1990:** Arsenic and cirrhotic portal hypertension. *J Hepatol*: 80-5.
- **NRC (National Research Council) 1977:** Medicall and biological effects of environmental pollutants-arsenic. National Academy of Science, Washington D.C.
- **Nriagu J.O., 1994:** Arsenic in the environment. Part I. Cycling and characteriaztion. Vol. 26. Ser. Adv. Envir. Sci. Technol. New York, John Wiley & Sons.
- **O'Neil P., 1995:** Arsenic In Alloway, B.J: Heavy metals in Soils, 2nd Edition: 105-120.
- **Padmavathiamma P.K., Li L.Y., 2007:** Phytoremediation technology: hyperaccumulation metals in plants. *Water Air Soil Pollution* 184: 105-126.

- **Patel. K.S., Shrivasi K., Brandt R., Jakubowski N., Corns W., Hofmann P., 2005:** Arsenic contamination in water, soil, sediments and rice of central India. *Environmental Geochemistry and Health* 27: 131-145.
- **Petrick J.S., Ayala-Fierro F., Cullen W.R., Carter D.E., Aposhian H.V., 2000:** Monomethyl arsonous acid (MMAIII) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 163: 203-207.
- **Petrold Z., 1998:** Arzen v životním prostředí. *Vesmir* 77: 323-325.
- **Pierce M.L., Moore C.B., 1982:** Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res* 16: 1247-53.
- **Pitter P., 1990:** *Hydrochemie*. SNTL, Praha.
- **Podlešáková E., Němeček J., Vácha R., 2001:** Mobility and Bioavailability of trace elements in soils. Lewis Publishers, Boca Raton: 21-42.
- **Prousek J., 2001:** Rizikové vlastnosti látok, Slovenská technická univerzita, Bratislava.
- **Saha K.C., 2003:** Diagnosis of arsenicosis. *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazards Subst. Environ. Eng.* 38: 255-272.
- **Sarkodie P.H., Nyamah D., Amonoo-Niezer E.H., 1997:** Speciation of arsenic in some biological samples from Obuasi and its surrounding villages. *Kumpasi, UST*: 146-54.
- **Savage K.S., Bird D.K., Ashley R.P., 2000:** Legacy of the California gold rush. *Int Geol Rev* 42(5): 385-415.
- **Sharma V.K., Sohn M., 2009:** Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations and remediation. *Environ. Int.* 35: 743-759.
- **Singh R., Singh S., Parihar P., Singh V.P., Prasad S.M., 2015:** Arsenic contamination, consequences and remediation techniques, Elsevier: 247-270.
- **Smedley P.L., Kinniburgh D., 2002:** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.
- **Stafilov T., Šajn R., Pančevski Z., Boev B., Frontasyeva M.V., Strelkova L.P., 2010:** Heavy metal contamination of surface soils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J. Hazard. Mater.* 175: 896-914.
- **Száková J., Mihaljevič M., Tlust'oš P., 2007:** Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chemické listy* 101: 397-405.

- **Swaran J.S.Floro, 2015: Handbook of Arsenic Toxicology. Elsevier, USA.**
- **Tangahu B.V., Abdullah S.R.S., Basri H., Idris M., Anuar N., Mukhlisin M., 2011:** A Review on heavy metals (As,Pb and Hg) uptake by plants through phytoremediation. Int. J. Chem. Eng., 939161. Online: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/939361>, cit. 11. 4. 2015
- **Tlust'oš P., Goessler W., Száková J., Balík J., 2002:** Arsenic compounds in leaves and roots of radish grown in soil treated by arsenite, arsenate and dimethylarsinic acid. Appl. Organometl. Chem. 16: 216-220.
- **Tomášek M., 2007:** Půdy České republiky. Česká geologická služba, Praha.
- **Trebichavský J., Šavrdová D., Blohberher M., 1997:** Toxické kovy. Repro Fetterle s.r.o., Praha.
- **Tseng W.P., 1977:** Effects and dose-response relationships of skin cancer and Blackfoot disease with arsenic. Environ Health Perspect 19: 109-119.
- **Urban J., Šarapatka B. et al, 2003:** Ekologické zemědělství, učebnice pro školy i praxi, I.díl. Ministerstvo životního prostředí ČR.
- **Ust'ak S., 2001:** Doporučení pro pěstování zemědělských plodin v podmínkách vysoké kontaminace zemědělských půd arsenem. Online: [mu.kutnahora.cz/data/pageadds/1265\\_2000.doc](http://mu.kutnahora.cz/data/pageadds/1265_2000.doc), cit. 11. 4. 2015
- **Vácha R., Macurová H., Javůrková H., Čechmánková J., Skála J., Kuba P., 2009:** Pravidla pro odběr vzorků a operativní stanovení vybraných forem As v půdě. VÚMOP, v.v.i., Praha.
- **Váňa V., 2005:** Šetrná dekontaminace zemědělské půdy. Úroda: 42-43.
- **Weis P., Weis J.S., 1991:** The Developmental Toxicity of Metals and Metalloids in Fish in Newman M.C., McIntosh A.W.:Metal Ecotoxicology, Lewis Publishers, USA.
- **WHO, 2011:** Guidelines for Drinking-Water Quality. vol. 4. World Health Organization, Geneva: 315-318.
- **Yamamura S., Ike M., Fujita M., 2003:** Dissimilatory arsenate reduction by a facultative anaerobe. J. Biosci. Bioeng. 96: 454-460.
- **Zhao F.J., McGrath S.P., Meharg A.A., 2010:** Arsenic as a food chain contaminant: mechanism of plant uptake and metabolism and mitigation strategies. Annu. Rev. Plant. Biol. 61: 535-559.

- **Zrůst J., Rejlková M., Hušek J., Jůzl M., Ust'ak S., 2002:** Rizika pěstování brambor v půdách kontaminovaných kadmíem, arsenem, beryliem. Online: <http://www.isvav.cz/h10/projectDetail.do?rowId=EP9113>, cit. 12. 4. 2015

Ostatní zdroje:

- Vyhláška MŽP č.13/1994 Sb.

## 7. Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma složení půdy (Halada et Laník, 1960).....	10
Obrázek 2: Diagram ukazující transfer arsenu z půdy a vody přes potravu do člověka .....	21
Obrázek 3: Vliv činidel při různých pH na mobilitu arsenu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II,III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu činidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).....	31
Obrázek 4: Vliv pH a činidel na obsah DOC v půdě, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II,III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu činidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ). .....	32
Obrázek 5: Vliv pH po aplikaci činidel na obsah manganu v půdě, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II,III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu činidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).....	33
Obrázek 6: Vliv pH po aplikaci činidel na obsah železa v půdě, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (nanomaghemit) a Fe II,III (nanomagnetit). Statistické porovnání platí vždy pro skupinu činidel při daném pH. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).....	33

## 8. Seznam tabulek

Tabulka 1: Vlastnosti testovaných (nano)oxidů.....	28
Tabulka 2: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti zkoumané půdy .....	29
Tabulka 3: Výsledky sekvenční extrakce arsenu, (FA) – nespecificky sorbovaná frakce, (FB) – specificky sorbovaná, (FC) – amorfní a jemně krystalické hydratované oxidy železa a hliníku, (FD) – dobře krystalické hydratované oxidy železa a hliníku a (Fresidual) – residuální fáze.....	30