



Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd

**Využití technik stabilizace při remediaci půd
kontaminovaných kovy a polokovy**

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková

Vypracoval: Adam Titěra

2014

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Adam Titěra

Územní technická a správní služba

Název práce

Využití technik stabilizace při remediaci půd kontaminovaných kovy a polokovy

Název anglicky

Stabilization techniques and their use for remediation of soils contaminated with metals and metalloids

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky důležité pro přiblížení problematiky kontaminace půd kovy a polokovy a stabilizace těchto prvků v takto postižených půdách. V práci budou shrnuty základní vlastnosti a zdroje nejobvyklejších kontaminantů, bude popsáno jejich působení na živé organismy a chování v půdě. Pozornost bude dále věnována technikám stabilizace rizikových prvků v kontaminovaných půdách, tj. chemické stabilizaci, fytostabilizaci a kombinaci těchto metod.

V experimentální části práce bude posouzen vliv pH po aplikaci nanomaghemitu, nanomagnetitu a amorfního oxidu manganu na mobilitu olova, kadmia, zinku a dalších rizikových prvků v kontaminované půdě. Experiment bude proveden metodou pH-statického loužičího 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

- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266, 141 -166.
- 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.
- Pulford, I. D., Watson, C., 2003. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees-a review. *Environment International* 29, 529 – 540.
- Vásquez, S., Agha, R., Granado, A., Sarro, M.J., Esteban, E., Penalosa, J.M., Carpena, R.O., 2006. Use of white lupin plant for phytostabilization of Cd and As polluted acid soil. *Water Air and Soil Pollution* 177, 349–365.

Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková

Elektronicky schváleno dne 24. 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 13. 04. 2015

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením Ing. Zuzany Micháلكové. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Praze dne

Abstrakt

Hlavním zdrojem rizikových prvků v půdách je antropogenní činnost, například těžební a hutní průmysl, doprava, chemický průmysl a další. Rizikové prvky, kterými se zabýváme, jsou kadmium, chrom, nikl, arsen, olovo a zinek. Tyto prvky působí výrazně toxicky na životní prostředí. Lidem způsobují rakovinu, nádory na plicích, alergie, kožní onemocnění. Je nutné imobilizovat tyto prvky v kontaminovaných půdách, aby nebyly dostupné pro organismy. Techniky pro stabilizaci jsou fytostabilizace, chemická stabilizace a solidifikace. Při fytostabilizaci se používají rostliny jako stabilizátory. Oproti tomu chemická stabilizace využívá chemické látky (fosfátové sloučeniny, vápnité sloučeniny, organické hmoty a oxidy Fe, Mn a Al) pro snížení mobility rizikových prvků.

Experimentální část práce byla zaměřena na testování efektivity amorfního oxidu Mn a Fe-oxidů pro stabilizaci rizikových prvků v půdě. Experiment byl proveden formou pH-statických loužících testů. Tyto testy měly za úkol ukázat vliv stabilizačních činidel AMO (amorfni oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) na mobilitu Cd, As, Zn a Pb při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a přirozeném pH. Půda pro testy byla odebrána z aluvia řeky Litavky. Amorfni oxid Mn se prokázal jako velice účinný pro imobilizaci hlavních kontaminantů při vyšších hodnotách pH. Přidáním AMO do půdy se zvýšilo půdní pH z 5,87 na 6,59, zatímco Fe-oxidy půdní pH nijak neovlivnily. Amorfni oxid Mn také způsobuje výrazné uvolňování DOC v roztoku právě při pH 6,59. Testy ukázaly, že AMO je velice nestabilní při pH 4. Oxidy Fe jsou náchylné k rozpuštění při pH 7. Mobilita Cd a Zn je nejvyšší při pH 4, s postupným zvyšováním pH se mobilita snižuje. U As a Pb se naopak mobilita zvyšuje s nárůstem pH. Toto ovšem není obvyklé pro Pb. Tato neobvyklá mobilita Pb byla zřejmě spjata s rozpouštěním Fe-oxidů, na které byla vázána převážná frakce Pb přítomného v půdě.

Klíčová slova: remediace, rizikové prvky, oxidy, pH-statický loužící test

Abstract

The main sources of the risk elements in soils are an anthropogenic activities e. g. mining and smelting industry, traffic, chemical industry etc. The risk elements, which I deal with, are cadmium, chromium, nickel, arsenic, lead and zinc. These elements are highly toxic for the environment. They cause cancer, lung tumors, allergies, skin diseases etc. It is necessary to immobilize these elements in contaminated soils to decrease their bioavailability. Techniques of stabilization are phytostabilization, chemical stabilization and solidification. Plants are used for phytostabilization. Chemical stabilization uses chemical amendments (phosphate compounds, lime compounds, organic matter and oxides of Fe, Mn and Al) for decreasing mobility of risk elements.

The experimental part of the work was aimed at testing of the efficiency of amorphous Mn oxide and Fe-oxides for stabilization of risk elements in soil. Ph-static leaching tests were used in our study. These tests were used to evaluate the influence of stabilizing agents AMO (amorphous manganese oxide), Fe III (maghemite) and Fe II, III (magnetite) at mobility of contaminants Cd, As, Zn and Pb at different pH values (4, 5, 6, 7 and natural pH). Soil for tests was collected in alluvium of the Litavka river. The results of experiment showed that AMO is highly effective for stabilization of the main contaminants especially at high pH values. Addition of AMO increased soil pH from 5,87 to 6,59, while Fe-oxides had no effect. Amorphous manganese oxide also causes significant release of DOC in the solution especially at pH 6,59. The tests showed that AMO is very unstable at pH 4. Fe-oxides are prone to dissolution at pH 7. The mobility of Cd and Zn is the highest at pH 4, and with the increase of the pH, their mobility decreases. For As and Pb mobility increases with increasing pH. This is not usual for Pb. This unusual mobility of Pb is connected to the solubility of Fe-oxides, as the major Pb fraction in soil was bound to these oxides.

Keywords: remediation, risk elements, oxides, pH-static leaching test

Obsah

| | | |
|----|--|----|
| 1. | Úvod | 01 |
| 2. | Cíle práce | 02 |
| 3. | Literární rešerše | 03 |
| | 3.1. Půda | 03 |
| | 3.1.1. Fyzikální vlastnosti | 03 |
| | 3.1.2. Chemické vlastnosti | 03 |
| | 3.2. Kontaminované půdy | 04 |
| | 3.2.1. Rizikové prvky | 04 |
| | 3.2.1.1. Kadmium | 06 |
| | 3.2.1.2. Chrom | 07 |
| | 3.2.1.3. Nikl | 07 |
| | 3.2.1.4. Arzen | 08 |
| | 3.3. Stabilizace rizikových prvků v půdě | 09 |
| | 3.3.1. Fytostabilizace | 09 |
| | 3.3.2. Chemická stabilizace | 10 |
| | 3.3.3. Chemická stabilizace s použitím oxidů | 10 |
| | 3.4. Solidifikace | 12 |
| 4. | Experiment | 13 |
| | 4.1. Metodika | 13 |
| | 4.1.1. Charakteristika půdy | 13 |
| | 4.1.2. pH – statický loužící experiment | 16 |
| | 4.2. Výsledky | 17 |
| | 4.3. Diskuze | 22 |
| 5. | Závěr | 24 |
| 6. | Literární zdroje | 25 |

1. Úvod

Půda je nedílnou součástí lidského života. Bez půdy by člověk neměl, co jíst a dýchat. Neměl by, kde bydlet a rozvíjet se. Ač si to možná mnoho lidí neuvědomuje, právě lidský rozvoj výrazně ohrožuje kvalitu půdy. Průmyslová výroba, těžba a úprava nerostných surovin, veškerá doprava, zemědělství a mnoho dalších činností degraduje půdy a všechny ostatní složky životního prostředí. Jedněmi z kontaminantů, které se dostávají do půd, jsou potenciálně toxické kovy a polokovy. Tyto rizikové prvky negativně ovlivňují faunu i flóru od jednotlivců až po celé populace. Z těchto důvodů je nutné hledat řešení, které by zmírnilo, nebo odstranilo riziko pramenící z přítomnosti těchto látek v půdách. Toto řešení musí být z dlouhodobého hlediska účinné, ekonomicky přijatelné a nesmí samo zatěžovat okolí. Mezi taková řešení patří stabilizace rizikových prvků v kontaminovaných půdách.

2. Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je seznámit čtenáře v literární rešerši se základními vlastnostmi půdy a faktory ovlivňujícími chování kovů a polokovů v půdě. Rešerše se dále věnuje tématu kontaminace půdy kovy a polokovy. Třetím bodem rešerše je využití stabilizací rizikových prvků v kontaminovaných půdách se zaměřením na využití oxidů. Cílem experimentální části práce je zhodnotit vliv pH na účinnost činidel na bázi oxidů Fe a Mn na stabilizaci Cd, Zn, Pb, As v kontaminovaných půdách. Experiment bude proveden metodou pH-statického loužícího testu.

3. Literární rešerše

3.1. Půda

Půda vznikala a stále vzniká zvětváním hornin a minerálů pod vlivem fyzikálních a chemických pochodů při stále se zvětšující účasti biologických procesů. Význam těchto faktorů a jejich ovlivnění tvorby půdy je různý, proto vznikají půdy s různými vlastnostmi (Šimek, 2005).

3.1.1. Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastnosti půdy se dají rozdělit na texturu půdy, strukturu půdy, technologické vlastnosti, barvu a teplotu půdy.

Textura půdy je zrnitostní skladba. Podle velikosti zrn lze půdu rozdělit do různých půdních kategorií (Vráblíková & Slavík, 1994).

Struktura půdy je dána vzájemným uspořádáním pevných částic v půdě. Uspořádání částic vytváří různě velké póry, což ovlivňuje fyzikální, chemické a biologické procesy (Jandák et al. 2001).

Technologické vlastnosti půdy jsou vlastnosti důležité pro její obdělávání. Řadíme mezi ně hutnost, uléhavost, únosnost, tření a orební odpor, bobtnání a smršťování, kornatění, hrudovatění a rozprašování (Jandák et al., 2001).

Barva půdy je závislá na půdních procesech, pohybu vody, aeraci a obsahu organické hmoty (Šimek, 2005).

Tepelný režim je dán bilancí mezi zářením Slunce, vlastnostmi půdy, výparem z půdy a z vegetace, tepelnou výměnou mezi ovzduším a půdou (Jandák et al. 2001).

3.1.2. Chemické vlastnosti

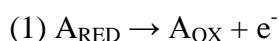
Chemické vlastnosti půdy jsou určovány činiteli, jako jsou půdní koloidy, půdní reakce (pH), půdní sorpční komplex, oxidačně-redukční reakce a redox potenciál (Šimek, 2005).

Půdní koloidy jsou částice v disperzním prostředí o průměru 0,1-0,001 mikronu. Mohou být organické i anorganické a společně vytváří půdní (sorpční) komplexy. Koloidy mohou mít elektrický náboj, takže mohou přitahovat opačně nabitě ionty (Vráblíková & Slavík, 1994).

Reakci půdy můžeme popisovat jako tzv. aktivní a výměnnou reakci (Jandák et al., 2001). Tyto reakce se mezi sebou liší různou mírou acidity (kyselosti). Aktivní reakce půdy je řízena volnými ionty H^+ v půdním roztoku a nejčastěji se měří ve vodném výluhu půdy. Její označení je pH_{H_2O} . Druhou reakcí je reakce výměnná (pH_{KCl} nebo pH_{CaCl_2}). Ta souvisí s výskytem výměnných iontů H^+ , Al^{3+} a Fe^{3+} v kyselých půdách. Hodnota pH je dána výluhem půdy v 1M KCl nebo v 1M $CaCl_2$ (Šimek, 2005).

Sorpční schopnost půdy popisuje poutání různých látek z disperzního prostředí. Na této činnosti se značně podílí půdní koloidy, které tvoří půdní koloidní komplexy (Jandák et al., 2001).

Při oxidačně-redukčních reakcích nastává pohyb elektronů mezi látkami. Pokud látka přijímá elektrony, tak je redukována (redukční reakce). V opačném případě, tedy když látka vydává elektrony, se jedná o oxidační reakci. Tyto reakce lze zapsat následovně:



Redox potenciál udává schopnost elektronů přemísťovat se mezi látkami (Šimek, 2005).

3.2. Kontaminované půdy

Kontaminace půd je jedním ze světových problémů. Kontaminanty se mohou v půdě vyskytovat přirozeně, nebo je jejich zdroj antropogenního původu. Antropogenní zdroje znečištění jsou na příklad průmysl, lidská sídla, fosfátová hnojiva, fungicidy, v kožedělný průmysl (Bolan et al., 2014), těžba a hutnictví, chemický průmysl, komunální odpad, ochranné prostředky na dřevo, baterie, rafinerie, spalování fosilních paliv (Kafka & Punčochářová, 2002).

3.2.1. Rizikové prvky

Rizikovými prvky se myslí kovy a polokovy, které jsou nebezpečné pro životní prostředí. Tyto prvky při určitém množství působí škodlivě na člověka a biotiku ekosystému. Výskyt těchto prvků v půdách, nebo organismech je zcela přirozený, ovšem jen v malém množství. Antropogenními vlivy se však jejich koncentrace může zvyšovat. Po překročení určité mezní hranice jsou tyto prvky toxické a působí na ekosystém škodlivě, např. znečišťují pitnou vodu nebo

zemědělské půdy (Kafka & Punčochářová, 2002). Legislativně stanovené mezní koncentrace rizikových prvků jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 1).

Tab. 1: Limity obsahu rizikových prvků v půdách (mg. kg⁻¹) dle vyhlášky MŽP 13/1994 Sb.

| Prvky | Maximálně přípustné hodnoty (mg. kg ⁻¹) | |
|-------|---|--------------|
| | lehké půdy | ostatní půdy |
| As | 4,5 | 4,5 |
| Be | 2,0 | 2,0 |
| Cd | 0,4 | 1,0 |
| Co | 10,0 | 25,0 |
| Cr | 40,0 | 40,0 |
| Cu | 30,0 | 50,0 |
| Hg | - | - |
| Mo | 5,0 | 5,0 |
| Ni | 15,0 | 25,0 |
| Pb | 50,0 | 70,0 |
| V | 20,0 | 50,0 |
| Zn | 50,0 | 100,0 |

Významnou negativní schopností rizikových prvků je bioakumulace. Bioakumulace znamená hromadění látek v tělech organismů, přičemž po překročení určitého množství působí na organismus toxicky. U As^V nedochází k akutním otravám. Tato látka se v organismech hromadí dlouhodobě a působí chronickou otravu. Forma prvku As^V v těle reaguje s bílkovinami nebo bílými krvinkami. Při dlouhodobém působení se kumuluje ve vlasech a játrech, která poškozuje. Také vyvolává nádory kůže nebo plic (Rulfová, 2005). Další toxický prvek je kadmium. To vykazuje přímou toxicitu pro člověka. Až 25% z celkového přijatého množství je schopno se hromadit v lidském organismu. Pro člověka má Cd karcinogenní a mutagenní účinky (Makovníková et al., 2006). Šestimocný chrom je další silně toxickou látkou. Snadno prochází buněčnou stěnou a způsobuje kromě rakoviny také změny ve struktuře DNA. Nikl a jeho oxidy jsou pro člověka nebezpečné, například tetrakarbonyl nikl Ni(CO)₄, který je v cigaretovém kouři. Nikl a jeho sloučeniny

způsobují nádory na plicích, alergie a kožní onemocnění (Rulfová, 2005). Díky mobilitě v půdách mohou tyto prvky vstupovat do těl rostlin. Mobilitě toxických kovů napomáhá jejich rozpustnost v kyselinách, hlavně v kyselině sírové a dusičné. Tyto kyseliny jsou obsaženy v kyselých deštích, díky kterým jsou kovy mobilizovány a mohou vstupovat do rostlin či kontaminovat vodu (Kafka & Punčochářová, 2002). Zdroje kovů a polokovů jsou přirozené, nebo antropogenní. V půdách se kovy přirozeně vyskytují ve formách solí nebo v rudách. Hlavním antropogenním zdrojem je právě zpracování těchto rud. Dalším výrazným zdrojem je zemědělství. V zemědělství se často používají pesticidy a průmyslová hnojiva, která obsahují určité množství těchto kovů. Dále se tyto prvky do ekosystému dostávají skrze výfukové plyny vznikající ve spalovacích motorech (Bolan et al., 2014).

3.2.1.1. Kadmium

Kadmium je stříbrný lesklý měkký kov. V přírodě je často spjato se zinkem, jelikož je v jeho minerálech izomorfní příměsí. Rudy zinku obsahující kadmium jsou např. sfalerit (ZnS), které obsahuje do 0,5% kadmia, nebo smithsonit ($ZnCO_3$) s koncentrací kadmia do 5% (Mihaljevič & Šebek, 1995). Při zvětvávání rud se mohou lokálně vyskytovat minerály kadmia jako kadmoselit ($CdSe$) nebo hawleyit (CdS) (Dadová, 2013). Kadmium je řazeno k sulfofilním prvkům s velkou afinitou k síře. Patří mezi neesenciální prvek, což znamená, že překročení určité koncentrace pro organismus působí toxicky (Makovníková et al., 2006).

Mobilita kadmia je největší v kyselých půdách při pH 4,5 – 5,5, oproti tomu v alkalických půdách je výrazně imobilní. K úplnému vysrážení Cd může vést obsah uhličitánů a síranů v půdním roztoku. Při extrémně vysoké koncentraci Cd v půdním roztoku může docházet k vysrážení Cd-fosforečnanů a Cd-uhličitánů. Oproti tomu obsah iontů chloridů zapřičiňuje vyšší mobilitu kadmia v půdě a zvyšují podíl Cd v jílových minerálech, hlavně v montmorillonitu (Alloway, 1995). Rostliny mohou přijímat Cd z půdy právě kvůli jeho mobilitě, která je ovlivněna hodnotou pH. Největší mobilita, jak už bylo řečeno, je při 4,5 – 5,5. Pokud je ale hodnota pH větší než 7,5, tak pohyblivost Cd v půdě výrazně klesá a dostupnost pro rostliny je závislá na rozpustnosti $CdCO_3$ a $Cd_3(PO_4)_2$ (Dercová et al., 2005). Dalším důležitým faktorem pro mobilitu je interakce mezi Cd, organickým uhlíkem a amorfními oxidy železa a hliníku v jílových půdách. Amorfní oxidy Fe a Mn jsou schopny účinně

vázat Cd v půdách. Oproti tomu krystalické oxidy Fe váží Cd minimálně kvůli jejich malému povrchu (Arenas-Lago, 2013).

3.2.1.2. Chrom

Chrom se v přírodě nejčastěji vyskytuje v rudách chromitu (FeCr_2O_4) a krokoitu (PbCrO_4) (Frankovská et al., 2010).

Chrom má v průmyslu velice široké využití, od stavebnictví až po zpracování kůže nebo výrobu barev. V přírodě se nejčastěji vyskytuje jako chromitý kationt Cr^{III} nebo chromovaný kationt Cr^{VI} . Kationt Cr^{VI} je silně toxická látka. Jeho sloučeniny způsobují závažná onemocnění včetně rakoviny. V půdě je velice mobilní a to hlavně v půdním roztoku, proto je tak významným kontaminantem (Kafka & Punčochářová, 2002).

Nejběžnějšími mobilními formami chromu jsou ionty $\text{CrO}_4^{\text{II-}}$ a HCrO_4^- . Trojmocný a šestimocný chrom se od sebe významně liší ve svých chemických i fyzikálních vlastnostech. Chromitý kationt v půdě nevytváří mobilní formy. Má vysokou afinitu k záporným iontům a koloidům v půdě, a tak tvoří obtížně rozpustné sloučeniny. Oproti němu je Cr^{VI} snadno rozpustný ve vodě v celém spektru pH. Díky tomu je tato forma chromu velice mobilní (Dhal et al., 2013).

Mezi oběma formami chromu dochází k oxidaci nebo redukci. Chromitý kationt v oxidačním prostředí oxiduje na chromovaný kationt (Dhal et al., 2013). Tuto transformaci také výrazně podporuje pH v zásaditých hodnotách (Pantsar-Kallio et al., 2001). K redukci, tedy změně oxidačního stavu z Cr^{VI} na Cr^{III} , dochází často za podpory uhlíkatých sloučenin. K oběma typům reakcí může docházet současně (Dhal et al., 2013).

3.2.1.3. Nikl

Přirozenými zdroji niklu jsou sopečná činnost, požáry v lesích a část také pochází z meteoritického prachu. Lidskou činností se nikl do prostředí uvolňuje hlavně při těžbě a zpracování niklu, spalováním fosilních paliv, z rafinerií ropy a plynu a odpadních vod (MŽP 2006).

Nikl je stříbrobílý lesklý kov s vysokou tvrdostí. V životním prostředí se nejvíce vyskytuje ve formě Ni^{II} (Frankovská et al., 2010), a to hlavně v rozmezí pH 5 až 9 (MŽP 2006). V půdách se převážně vyskytuje v minerálech nikelinu (NiAs), gersdorffitu (NiAsS), ullmannitu (NiSbS) a dalších. Jak je patrné, nikl často vytváří

sulfidy a arzenitany (Frankovská et al., 2010) a také se ochotně váže na částice, které obsahují Fe nebo Mn (MŽP 2006).

Mobilitu Ni nejvíce ovlivňují hodnoty pH, jíly a obsah organické hmoty v půdě (Pozinovsky et al., 2008). Mobilní frakce se převážně vyskytují v půdách bohatých na organickou hmotu (Jeske & Gworek, 2012), jelikož rozpuštěná organická hmota efektivně váže nikl a zvyšuje tak jeho koncentraci v půdním roztoku (Pozinovsky et al., 2008). V kyselých půdách vykazuje nikl vyšší rozpustnost a tudíž je dostupnější pro rostliny než v alkalických půdách (Jeske & Gworek, 2012).

3.2.1.4. Arzen

Na Zemi se arzen vyskytuje převážně jako doprovodný prvek v rudách mědi, stříbra, zlata a dalších. Arzen byl také hojně nalezen jako doprovodný prvek hnědého uhlí v Českém masivu (Petrol, 1998).

Nejrozšířenějším minerálem arzenu je arzenopyrit FeAsS , dalšími jeho minerály jsou auripigment As_2S_3 a realgar As_4S_4 . Arzen se obecně nejvíce vyskytuje ve sloučeninách se sírou a ochotně se váže na železo (Šafářová & Řehoř, 2005).

Antropogenním zdroji arzenu jsou převážně těžba a zpracování rud obsahujících arzen, dále to je používání insekticidů v zemědělství, ochranné prostředky na dřevo, kouření a aditiva do skla (Kafka & Punčochářová, 2002).

Arzen je polokov, tudíž vykazuje vlastnosti jak kovových, tak nekovových prvků. Nejčastěji se v přírodě vyskytuje ve formě As^{III} a As^{V} (Frankovská et al., 2010), přičemž As^{III} je nejlabilnější formou (Singh et al., 2014). Nejstabilnější je As^{V} v aerobních podmínkách, ale v anaerobním prostředí se postupně redukuje na As^{III} . Právě kvůli této vlastnosti se pro jeho stabilizaci v půdě používá oxidace (Singh et al., 2014). Riziko redukce pětimocného arzenu se zvyšuje také při alkalických hodnotách pH (Hartley et al., 2004). Tím, jak se arzeničnan v anaerobním prostředí redukuje na arzenitan, se zvyšuje jeho toxicita. Také je v trojmocné formě arzen velice mobilní, jelikož se snadno rozpouští ve vodě a rostliny ho takto mohou snadno přijímat z půdního roztoku (Singh et al., 2014).

3.3. Stabilizace rizikových prvků v půdě

Kontaminace půd kovy a polokovy je globální a velice závažný problém. Kontaminanty se dostávají do všech složek přírody, od ovzduší až po půdu. Tyto prvky jsou pro životní prostředí velice toxické. Z toho důvodu se hledají remediační techniky, které jsou nejefektivnější, bezpečné a mají nejmenší destruktivní účinky na okolí. Jednou z těchto technik jsou metody stabilizace. Cílem stabilizace je, co nejvíce snížit mobilitu a biologickou dostupnost rizikových prvků v půdě a snížit tak riziko toxického působení na životní prostředí a organismy. Mezi stabilizační techniky se řadí chemicky podporovaná stabilizace, fytostabilizace a jejich kombinace (Komárek et al., 2013).

Tato metoda je už mnoho let známá v zemědělství. Zde se hojně využívá za účelem zlepšení půdních podmínek pro pěstování plodin. Stabilizační proces by měl ve výsledku zabránit vyplavování rizikových prvků. Imobilizace těchto prvků v půdě je dosaženo především adsorpcí na povrchy minerálů, tvorbou stabilních komplexů s organickými ligandy, povrchovým srážením a iontovou výměnou. Všechny tyto procesy jsou ovlivněny například hodnotou pH, složením půdy, typem znečištění a dalšími činiteli. Pokud je půda kontaminována vícero prvky, tak je třeba volit typ řešení s ohledem na vlastnosti všech kontaminantů (Kumpiene et al., 2008).

3.3.1. Fytostabilizace

Fytostabilizace využívá rostliny jako prostředek k imobilizaci kontaminantů v půdě nebo ve vodě. Jako každá ze stabilizačních metod závisí i tato na biologických, chemických a fyzikálních vlastnostech půdy. Rostliny prostřednictvím svých kořenů snižují vymývání kontaminantů z půdy (Soudek et al., 2008). Svými kořeny akumulují mobilní fáze rizikových prvků, či dochází k jejich adsorpci na povrch kořenů (Frankovská et al., 2010). Rostliny také zabraňují vodní i větrné erozi, tudíž se kontaminanty nerozšíří do neznečištěných míst. Fytostabilizace se většinou používá pro finální úpravu kontaminovaných ploch a tam, kde nelze použít běžnou vegetaci kvůli vysoké kontaminaci půdy (Soudek et al., 2008).

Fytostabilizace je zejména vhodná pro rekultivaci okolí dolů a hutí (Frankovská et al., 2010). Například v okolí antimonových a pyritových dolů v oblasti Pezinok - Kolárský vrch na Slovensku se využila tato metoda stabilizace (Chovan, 2014).

3.3.2. Chemická stabilizace

Chemická stabilizace využívá chemické látky, které účinně snižují mobilitu kontaminantů a jejich biologickou dostupnost pro živé organismy (Komárek et al., 2013). Pro chemickou stabilizaci se využívají rozmanité materiály, např. fosfátové sloučeniny, vápnné materiály, organická hmota či oxidy Fe, Mn a Al.

Fosfátové sloučeniny (apatit, KH_2PO_4 , H_3PO_4 a další) se ukázaly účinnými pro imobilizaci Pb, Zn a Cd. S nimi tvoří stabilní nerozpustné sloučeniny v širokém rozmezí pH (Bolan et al., 2014).

Použití vápnných materiálů (vápno, popílky a hydroxyapatity) se obecně zdá být nežádoucí pro půdy s vysokým obsahem As. Důvodem je zvýšení pH a tím i zvýšení mobility arsenu. Ovšem po aplikaci vápna poklesl výluh arsenu o 8% (Hartley et al. 2004). Bylo to nejspíše způsobeno tvorbou As-Ca komplexů (CaHAsO_4 a $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), které snižují vyluhovatelnost arsenu (Porter et al., 2004).

Organické materiály mohou také přispívat ke snížení mobility rizikových prvků. Přidání statkových hnojiv do půdy má za následek redukci Cr^{VI} na méně toxický a méně mobilní Cr^{III} (Bolan et al., 2014).

3.3.3. Chemická stabilizace s použitím oxidů

Principem chemické stabilizace s použitím oxidů je přidání oxidů nebo jejich prekurzorů (např. železná drť nebo Fe-sulfáty) do kontaminovaných půd s cílem stabilizovat kontaminanty (Komárek et al., 2013). Nejčastěji se používají oxidy Fe, Mn a Al (Kumpiene et al., 2008). Jsou rozsáhle studovány pro stabilizaci rizikových prvků v půdě, jelikož jejich výraznými vlastnostmi jsou nízká rozpustnost a ochota sorbovat tyto prvky v půdách (Komárek et al., 2013). Sorpce kovů na oxidy je výrazně ovlivněna obsahem organických a anorganických ligandů (např. huminové kyseliny, nízkomolekulární organické kyseliny – LMWOA, fosfáty, sulfáty) a hodnotou pH (Zhu et al., 2011). Na příklad přítomnost LMWOA, rozpuštěné organické hmoty, huminových kyselin a alkalických hodnot pH zvyšují rozpustnost As, Cu a Pb (Martínez-Villegas & Martínez, 2008).

Oxidy Fe

Při stabilizaci pomocí oxidů Fe se nejběžněji používají formy Fe^0 , Fe^{II} a Fe^{III} . Často se dvoj- a trojmocné formy Fe aplikují ve formě síranů (Hartley et al., 2004), Fe^0 obvykle jako železná drť (Komárek et al., 2013). Aplikace Fe-síranů do půdy způsobuje uvolnění H_2SO_4 . Toto okyselení půdy je nežádoucí z důvodu zvýšení mobility Cu nebo Pb. Proto se k aplikaci sulfátu do půdy přidává vápno pro udržení hodnoty pH (Hartley et al., 2004). Poměr mezi vápnem a Fe by měl být vyšší než 1:1. Oproti tomu při použití Fe^0 se pH půd nijak nemění (Leupin & Hug, 2005). Z dlouhodobého hlediska se zdá, že použití Fe^0 je účinnější než soli Fe. Je to dáno tím, že oxidační reakce v půdě není tak rychlá jako u Fe solí (Kumpiene et al., 2008), ale za to je kontinuální a vytváří lepší podmínky, například pro oxidaci As^{III} na As^{V} (Leupin & Hug, 2005).

Působením času oxidy Fe krystalizují. Typ krystalů je závislý na teplotě a pH. Při vyšších teplotách a neutrálním pH železo vykristaluje v hematit (Fe_2O_3), zatímco při hodnotách pH mezi 2 – 5 a 10 – 14 se vytváří goethit (FeOOH) (Komárek et al., 2013). Tvorba krystalů a stárnutí Fe oxidů jsou důležité pro udržení prvků ve sloučeninách. Přeměna z amorfních na krystalické formy za přítomnosti organických kyselin (LMWOA) podporuje desorpci As v půdách (Kumpiene et al., 2012).

Laboratorně byla testována účinnost nanočástic maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pro odstranění Cr^{VI} z odpadních vod. Pro testy bylo smícháno 5 g/l maghemitu s 50, 100 a 150 mg/l Cr^{VI} při pH 2,5. Největší adsorpce Cr^{VI} byla zaznamenána v prvních minutách pokusu. Účinnost adsorpce ve vzorcích 50, 100 a 150 mg/l byla 97,3%, 74,6% a 58,9%. Také rovnováha nastala velmi rychle, asi po 15 minutách kontaktu, což je mnohem méně v porovnání s rašelinou (rovnováha po více než 6 h) nebo s aktivním uhlím (10 – 50 h). Pokusy byly také prováděny při různém pH (2,5 a 8). Adsorpce byla nejúčinnější při pH 2,5. Při této hodnotě má $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kladně nabitý povrch, tudíž snadno přitahuje Cr^{VI} . Se zvýšením pH se očekávala nulová adsorpce, přesto však bylo zjištěno určité množství adsorbovaného Cr^{VI} při pH 8. Důvodem byla nejspíše iontová výměna mezi CrO_4 a hydrolyzovaným $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hu et al., 2005).

Oxidy Mn

Oxidy manganu jsou významnými sorbenty kovů a polokovů a v přírodě se vyskytují jako sekundární minerály (Manceau et al., 2002). V půdách se běžně vyskytuje ve formách Mn^{II} , Mn^{III} a Mn^{IV} (Ettler et al., 2014). Většina oxidů Mn je

amorfních, nejběžnějším je birnessit ($[\text{Na,Ca,K}]_x\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$). Oxidy Mn dobře adsorbují kovy jako je Pb, Cd, Co nebo Zn. V porovnání s oxidy Fe jsou výrazně lepšími absorbenty pro Pb (Dong et al., 2000).

V posledních letech byl pro remediační aplikace laboratorně testován nově syntetizovaný amorfní oxid manganu (AMO). Z výsledků testů vyplývá, že AMO má podobné sorpční vlastnosti jako birnessit. Amorfní oxid manganu nejúčinněji sorbuje Pb a Cu (2,37 a 1,38 mmol g^{-1} pro AMO a 2,13 a 1,78 mmol g^{-1} pro birnessit při pH 5,5), v porovnání s birnessitem sorpce ale probíhá pomaleji (Della Puppa et al., 2013). Amorfní oxid manganu se prokázal jako efektivnější sorbent pro Cd, Cu a Pb než nanomaghemit a nanomagnetit. Adsorpční kapacita pro AMO byla v tomto případě stanovena na 2,24 mmol g^{-1} (Cd), 0,52 mmol g^{-1} (Cu) a 4,02 mmol g^{-1} (Pb) (Michálková et al., 2014).

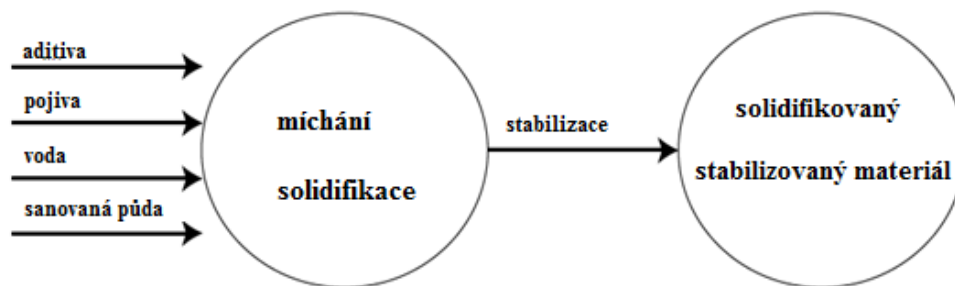
Stabilita AMO v půdě je výrazně závislá na hodnotách pH. V kyselých půdách při pH 3 byla zjištěna nejvyšší koncentrace uvolněného Mn z AMO (34,1 g kg^{-1} , tj. 47%). Oproti tomu při pH 8 se koncentrace uvolněného Mn snížila na 0,09 g kg^{-1} (0,14%) (Ettler et al., 2014). Se zvýšením hodnot pH z 4,22 na 6,47 bylo AMO stabilnější a byla též podpořena adsorpce kovů na jeho povrch (Michálková et al., 2014).

Oxidy Al

Amorfní oxid Al dobře váže As nebo Hg (Sarkar et al., 2007). Nejeftivnější hodnota pH pro sorpci As^{V} na amorfní a krystalické oxidy Al je v rozmezí 3 – 4 (Moore et al., 2000). Při srovnání oxidů Al a oxidů Fe, vykazují oxidy Al podobný potenciál pro stabilizaci As^{V} jako Fe-oxidy (García-Sánchez et al., 2002).

3.4. Solidifikace

Solidifikace je fyzikálně – chemickou metodou stabilizace (Kumpiene et al., 2008). Při této metodě se do půdy přidávají pojiva, která vytváří s kontaminanty pevné struktury. Tyto struktury jsou odolné vůči okolním mechanickým vlivům a znemožňují další šíření kontaminace. Solidifikace spočívá ve smíchání pojiva, vody a kontaminované zeminy. Po smíchání vznikne pevná struktura s nízkou náchylností k výluhu (Frankovská et al., 2010). Schéma (Obr. 1) ukazuje, jak solidifikace a stabilizace probíhá.



Obr. 1: Schéma průběhu solidifikace (Frankovská et al., 2010).

Pojiva používaná pro solidifikaci lze rozdělit do těchto čtyř typů: cementové materiály (nejčastěji cement a vápno), minerály (kaolin, křemelina, zeolit), odpady z průmyslu (hlavně popílek) a chemické látky (hydroxidy, uhličitany a fosforečnany) (Zhang et al., 2015).

4. Experiment

4.1. Metodika

4.1.1. Charakteristika půd a oxidů

Půda (fluvizem) použitá v experimentu byla odebrána z území obce Trhové Dušníky v aluviu řeky Litavky. Tato řeka se nachází na Příbramsku, které bylo významně ovlivněno důlní a hutní činností. V Březových horách, které se nacházejí nedaleko místa odběru vzorků, byly ložiska olova a stříbra. Těžba zde začala už ve středověku a byla ukončena v roce 1978 (DIAMO, 2015).

Vzorky byly odebrány z vrchní vrstvy půdy (0-20 cm). Nejprve byly na vzduchu vysušeny, zhomogenizovány a přesítovány přes 2 mm nerezové síto. Zrnitost půdy byla stanovena dle Gee and Or (2002). Hodnota půdního pH byla stanovena v suspenzi při poměru 1:2,5 (w/v) půdy a neionizované vody a 1 M KCl (ISO 10390:1994). Pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko) se stanovil obsah celkového organického uhlíku (TOC). Kationtová výměnná kapacita byla stanovena dle Carter and Gregorich (2008). Za účelem zjištění pseudocelkového obsahu prvků v půdě byly vzorky nejprve rozloženy v obrácené lučavce královské za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA) a digestát byl dále analyzován metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

(ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA).). Frakcionace kovů byla stanovena sekvenční extrakcí dle Rauret et al. (2000), frakcionace As dle Wenzel et al. (2001). Pro ověření přesnosti analýz byly použity standardní materiály 2710 a Montana Soil I(NIST, USA) a CRM 483 (Institute for Reference Materials and Measurements, EU). Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě. V tabulkách jsou základní vlastnosti půdy (Tab. 2) a frakcionace prvků (Tab. 3).

Tab. 2: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti půdy

| | |
|----------------------------|----------------|
| pH _{H2O} | 5,95 |
| pH _{KCl} | 4,97 |
| CEC (cmol/kg) | 9,1 ± 0,5 |
| TOC (mg/kg) | 2,35 |
| Zrnitostní skladba půdy | |
| Jíl (%) | 5 |
| Prach (%) | 20 |
| Písek (%) | 75 |
| Textura | písčitohlinitá |
| Obsah prvků v půdě (mg/kg) | |
| As | 332 ± 20 |
| Pb | 4234 ± 429 |
| Cd | 42 ± 2.1 |
| Zn | 4107 ± 179 |
| Cu | 72 ± 3 |
| Fe | 36 563 ± 1120 |
| Mn | 4785 ± 581 |

Tab. 3: Frakcionace prvků

| Sekvenční extrakce (mg/kg) | | | | | |
|--|-------------------------|--------------------------------|---|---|----------------------|
| | 1. Vyměnitelné frakce | 2. Specificky sorbované frakce | 3. Frakce vázaná na amorfních a slabě krystalických hydratovaných oxidech Fe a Al | 4. Frakce na více krystalických hydratovaných oxidech Fe a Al | 5. Residuální frakce |
| As ^a | 0,16±0,02 | 20,16±0,10 | 214,08±4,05 | 45,89±8,41 | 50,70 |
| | FA (vyměnitelná frakce) | FB (redukovatelná frakce) | FC (oxidovatelná frakce) | FD (reziduální frakce) | |
| Pb ^b | 325,35±13,28 | 2240,08±15,71 | 734,49±30,16 | 934,36 | |
| Zn ^b | 1795,16±58,88 | 768,22±22,27 | 291,10±22,36 | 1252,93 | |
| Cd ^b | 25,47±0,78 | 7,43±0,16 | 1,37±0,09 | 7,83 | |
| ^a Wenzel et al. (2001) ^b Rauret et al. (2000) | | | | | |

V experimentu byly použity tři různé oxidy Fe a Mn. Cílem bylo vyhodnotit vliv těchto oxidů na mobilitu rizikových prvků při různých hodnotách pH. Byly použity tyto oxidy: nanočástice γ -Fe₂O₃ – maghemitu (Fe III), nanočástice Fe₃O₄-magnetitu (Fe II, III) koupené od firmy Sigma Aldrich (Německo) a amorfní oxid manganu (AMO). Činidla Fe III a Fe II, III byla zakoupena od firmy Sigma Aldrich (Německo), AMO bylo připraveno dle Della Puppa et al. (2013). Transmisní elektronovou mikroskopií (TEM, JEOL JEM 1230, USA) byla stanovena velikost částic oxidů. Hodnoty pH oxidů byly měřeny v suspenzi s deionizovanou vodou o poměru 1:10 (w/v). Hodnota pH_{ZPC} byla stanovena pomocí imerzní techniky (Fiol and Villaescusa, 2009) při poměru 1,25:100 (w/v). Specifický povrch byl stanoven metodou Brunauer-Emmett-Teller (BET) a analyzátozem Nova E-series (Quantachrome Instruments, USA). V následující tabulce (Tab. 4) jsou uvedeny vlastnosti použitých oxidů.

Tab. 4: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti oxidů

| | Chemický vzorec | Velikost částic (nm) | pH | pH _{zpc} | BET (m ² g ⁻¹) |
|--|----------------------------------|----------------------|------------------|-------------------|---|
| AMO | MnO _{1.26} ^a | 600-1200 | 8.1 ^a | 8.3 ^a | 14.8 (bez odplynění) 157 (po odplynění při 110°C) ^b |
| Fe III | γ-Fe ₂ O ₃ | 20-100 | 3.0 | 7.4 | 46.6 |
| FeII,III | Fe ₃ O ₄ | 20-100 | 4.9 | 6.9 | 36.6 |
| ^a DellaPuppa et al. (2013) ^b Ettler et al. (2015) | | | | | |

4.1.2. pH - statické loužící testy

Testy byly provedeny za účelem zhodnocení vlivu pH na stabilizační potenciál testovaných oxidů. Před testy se půda smísila s oxidy (1%, w/w) ve čtyřech variantách: C (kontrola, půda bez aplikovaného činidla), AMO, Fe III a Fe II, III. Po dobu jednoho měsíce byly vzorky udržovány při 60-70% vlhkosti. Po měsíci se přistoupilo k loužicím testům. Do kyvet se přidalo 1,5g suché půdy. Následně byly kyvety s půdou zality 15ml demineralizované vody a nechány na 48h loužit (Van Herreweghe et al., 2002). Experiment byl proveden ve variantách pro hodnoty pH 4, 5, 6 a 7. Tyto hodnoty byly během loužení kontrolovány a upravovány dle potřeby pomocí 0,1M NaOH a 0,1M HNO₃. Do testů byla také zahrnuta varianta s přirozenou hodnotou pH, tj. bez úpravy. Po uplynutí 48hod bylo v suspenzi změřeno pH, vzorky byly zcentrifugovány po dobu 10 minut při 5000 otáčkách za minutu, následně zfiltrovány přes 0,45 μm nylonové stříkačkové filtry a ve filtrátu byla změřena hodnota Eh. Koncentrace prvků a DOC v extraktu byla stanovena pomocí ICP-OES a TOC/DOC analyzátoru.

4.2. Výsledky

Půda pochází z aluvia řeky Litavky. Přirozené pH půdy je $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5,95 a pH_{KCl} 4,97. Tato půda je silně kontaminovaná těžebním a hutním průmyslem, přičemž hlavními kontaminanty v této půdě jsou kadmium, arsen, olovo a zinek. Cílem experimentu bylo srovnat efektivnost stabilizačních činidel pro stabilizaci daných kontaminantů a také zjistit, jak pH ovlivňuje účinnost činidel a další půdní charakteristiky.

Prvním výsledkem je fakt, že AMO ovlivňuje přirozené pH půdy. Přirozené pH ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5,95) se zvýšilo na pH 6,59 při použití AMO. U Fe III a Fe II, III nebyl zpozorován žádný nárůst (pH 5,85 pro Fe III, pH 5,87 pro Fe II, III).

Na prvním grafu (Obr. 2) jsou zobrazeny obsahy kadmia v extraktech. Ve všech variantách byl zaznamenán stejný trend, kdy výluh kadmia klesá s vyššími hodnotami pH, nejvyšší výluhy Cd u jednotlivých variant byly zaznamenány při pH 4. Nejúčinnějším stabilizačním činidlem v případě Cd se zdá být AMO. Tento oxid ve srovnání s ostatními vzorky nejvíce stabilizuje Cd při pH 6 a při přirozeném pH (pH_{natu} 6,59). Při pH natu uvolní pouze 0,08 mg/kg Cd oproti tomu u varianty C je to 0,25 mg/kg. Tyto výsledky byly statisticky potvrzeny.

Pro pH 4 a 5 byl arsen (Obr. 3) pod limitem detekce. Pro stabilizaci arsenu se zdá být nejvhodnější AMO. Při srovnání AMO s Fe III je AMO účinnější při pH 6. Obsah uvolněného As u AMO a Fe III jsou 0,46 mg/kg a 1,14 mg/kg při pH 6. Vyšší pH podpořilo vyluhování As u všech činidel, přičemž nejvíce jsou ovlivněny Fe III a Fe II, III. Tyto výsledky byly potvrzeny statistickým testem.

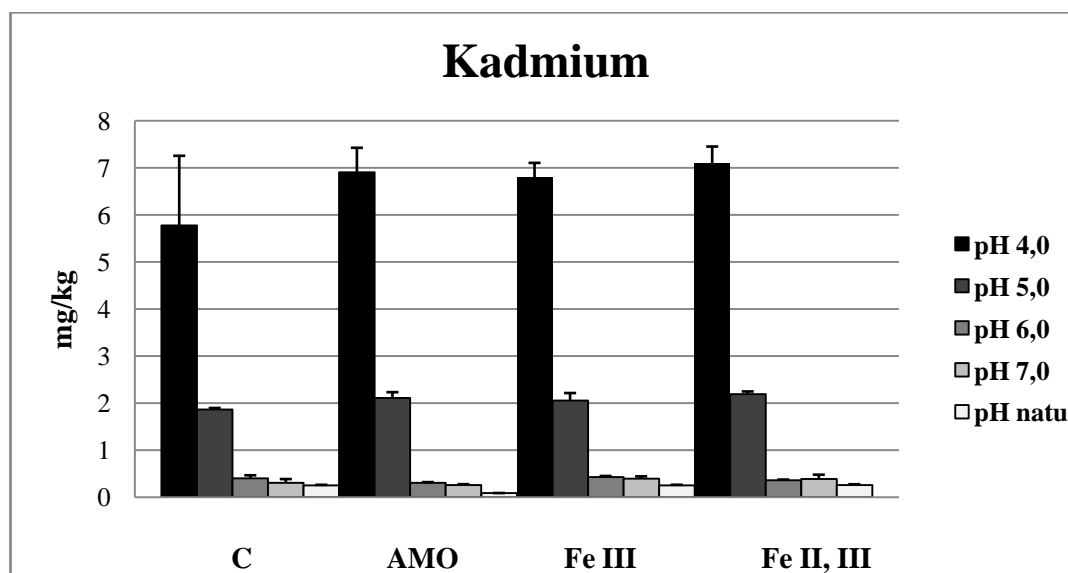
Dalším zkoumaným prvkem je olovo (Obr. 4). Zde podle výsledků, jak z grafu, tak i ze statistického testu, vychází jako nejúčinnější činidlo AMO ve variantě pH 5. Při tomto pH uvolní 0,16 mg/kg Pb. Tato koncentrace uvolněného Pb je výrazně nižší než u vzorku C (uvolní 0,72 mg/kg Pb). U všech činidel se pro stabilizaci olova zdá být nejvýhodnější pH 5. Je také vidět, výrazný skok mezi pH 5 a pH 7. To naznačuje, že v tomto případě je mobilita Pb vyšší se zvyšujícím se pH.

Výluh zinku je u jednotlivých variant vždy nejvyšší při pH 4 (Obr. 5). Se zvyšujícími se hodnotami pH se jeho výluh zmenšuje. Při srovnání velikostí výluhů Zn u jednotlivých variant v situaci pH 6 a pH_{natu} (6,59) vychází AMO jako nejúčinnější. Při pH natu uvolní AMO pouze 6,97 mg/kg Zn, zatímco varianty C, Fe III a Fe II, III uvolní 29,45 mg/kg, 29,99 mg/kg a 31,06 mg/kg Zn.

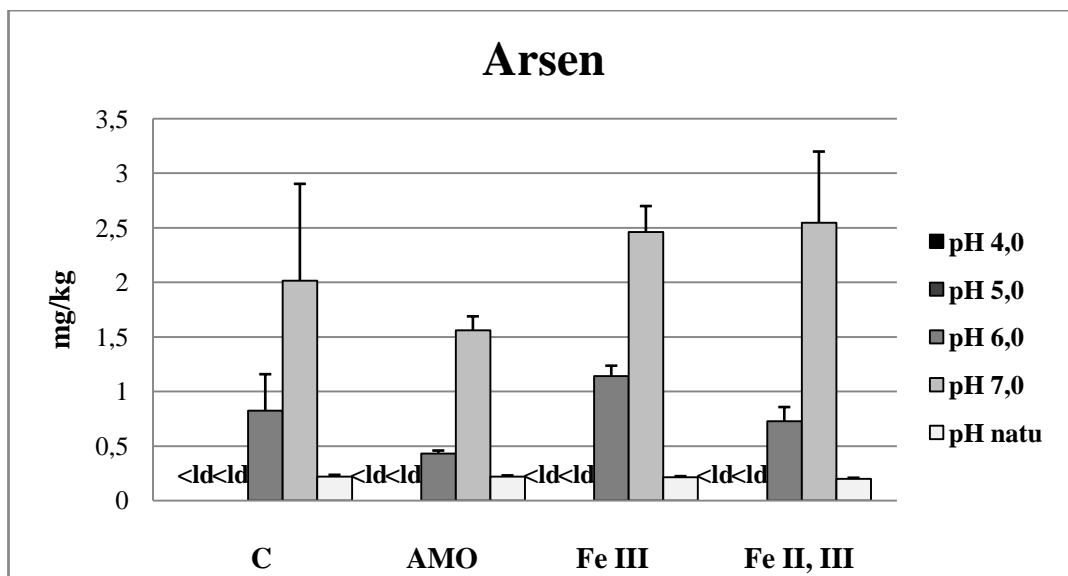
Amorfní oxid manganu je nejvíce náchylný k rozpouštění při pH 4, kdy se uvolnilo 855,83 mg/kg Mn. S postupným nárůstem hodnot pH až do pH 7 klesá jeho rozpustnost (tj. snižují se koncentrace Mn ve výluhu). Z toho plyne, že AMO je nejstabilnější při vyšších hodnotách pH (Obr. 6).

Maghemit a magnetit jsou nejnáchylnější k rozpouštění při pH 7 (Obr. 7). Však při pH 6 se rozpouštějí méně. Při srovnání magnetitu s kontrolním vzorkem potvrdil Tukeyho test, že magnetit pro pH 7 uvolní výrazně více Fe (510,45 mg/kg) než kontrolní vzorek (187,20 mg/kg). U maghemitu byl tento fakt statisticky potvrzen pro pH 6, kdy se z varianty ošetřené Fe III vylouží 103,89 mg/kg Fe, zatímco vzorek C uvolní 66,24 mg/kg Fe. Oxidy Fe se méně rozpouští než AMO. Avšak magnetit vykazuje vysokou rozpustnost při pH 7 jako AMO při pH 4. Ovšem při pH 6 je rozpustnost Fe III a Fe II, III minoritní proti AMO při pH 5.

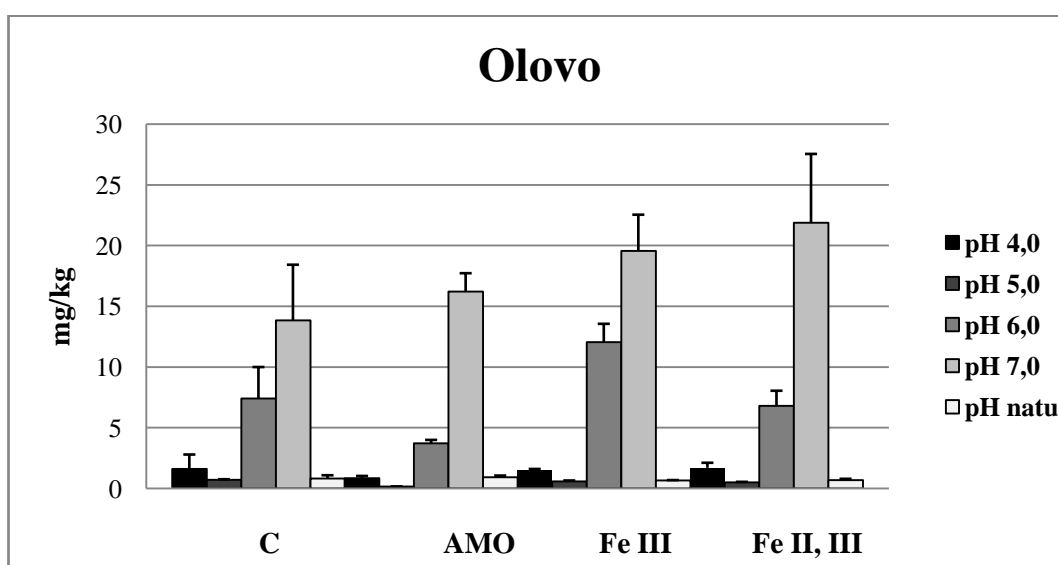
Poslední graf (Obr. 8) znázorňuje situaci s DOC. Srovnání vlivu různých hodnot pH na jednotlivé varianty má za výsledek vysoké výluhy DOC u pH 7. Ovšem nejvyšší uvolnění DOC nastává při přirozeném pH (pH 6,59) u činidla AMO. Ve srovnání s variantou C vylouhuje AMO podstatně vyšší množství DOC. Množství vylouhovaného DOC z varianty C je 970,14 mg/kg a z AMO se uvolní až 3017,37 mg/kg DOC. Tyto rozdíly potvrdily provedené statistické testy.



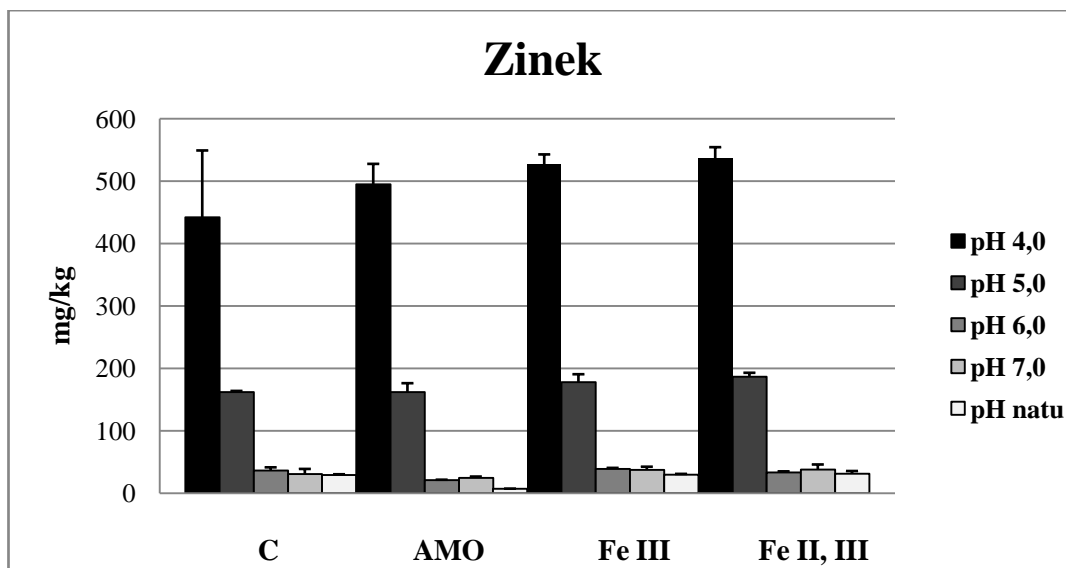
Obr. 2: Koncentrace kadmia vylouženého ve vzorcích C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a natu (bez úprav).



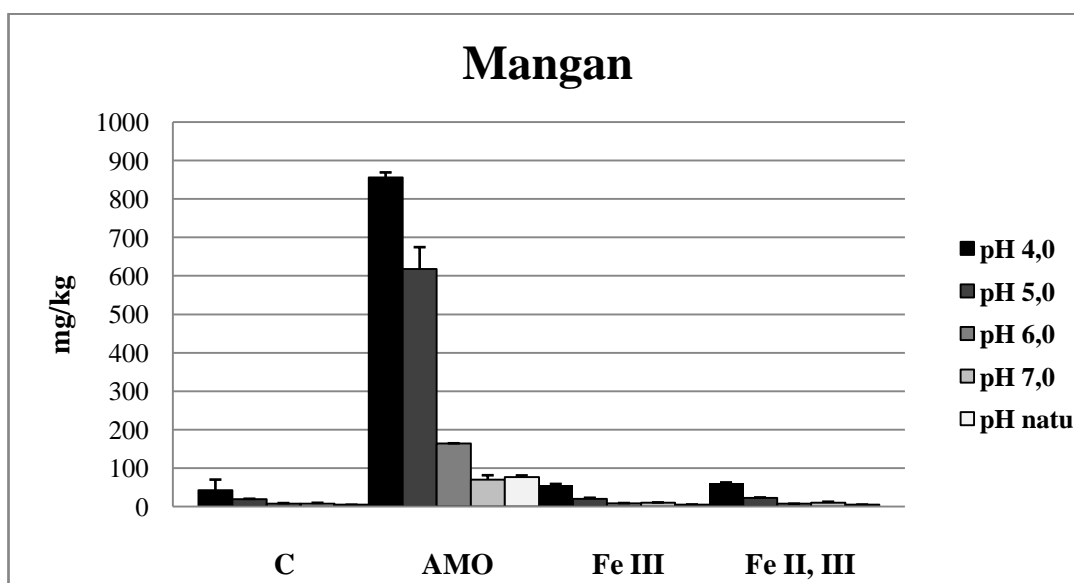
Obr. 3: Koncentrace arsenu vylouženého ve vzorcích ve vzorcích C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a natu (bez úprav), <ld (pod limitem detekce).



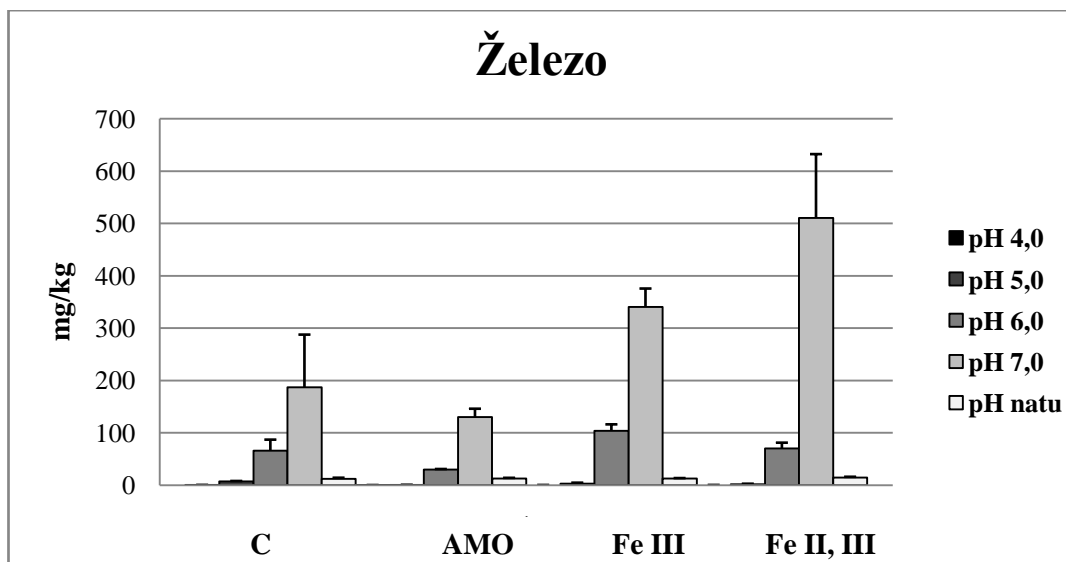
Obr. 4: Koncentrace olova vylouženého ve vzorcích ve vzorcích C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a natu (bez úprav).



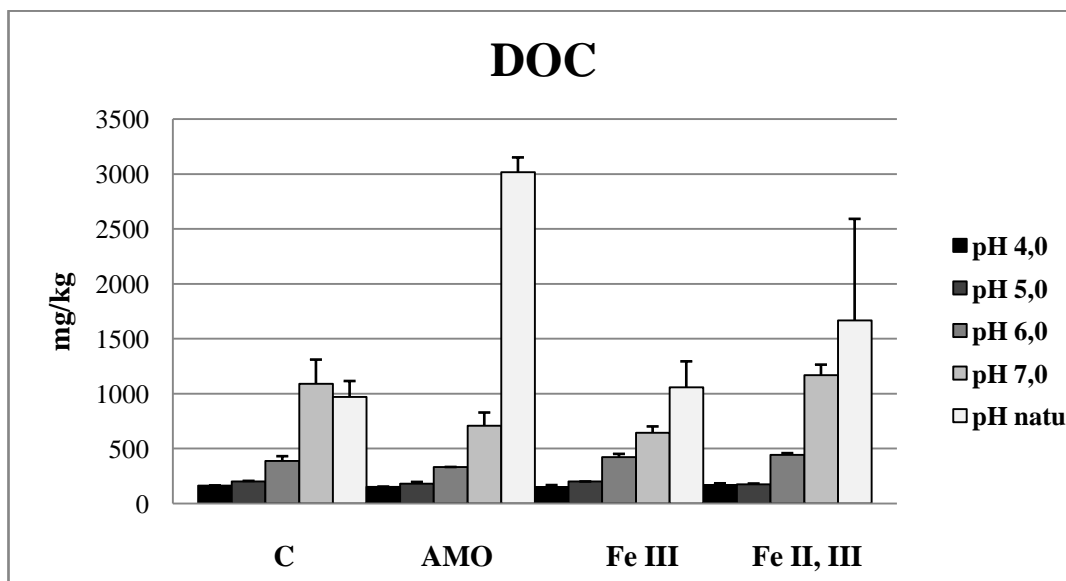
Obr. 5: Koncentrace zinku vylouženého ve vzorcích ve vzorcích C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a natu (bez úprav).



Obr. 6: Koncentrace manganu vylouženého ve vzorcích ve vzorcích C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a natu (bez úprav).



Obr. 7: Koncentrace železa vylouženého ve vzorcích ve vzorcích C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a natu (bez úprav).



Obr. 8: Koncentrace DOC (rozpuštěný organický uhlík) vylouženého ve vzorcích ve vzorcích C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Fe III (maghemit) a Fe II, III (magnetit) při hodnotách pH 4, 5, 6, 7 a natu (bez úprav).

4.3. Diskuze

Na půdě z řeky Litavky byly provedeny ph-statické loužící testy. Testovala se účinnost stabilizačních činidel AMO, Fe III a Fe II, III na kontaminanty půdy při různém pH. Různost pH významně ovlivňuje sorpci kontaminantů na oxidy. Je to dáno tím, že kontaminanty mohou být při vysokém nebo nízkém pH mobilnější. Tím se snáze vylouhují a stávají se dostupnými pro biotu. Druhý aspekt je ten, že AMO a Fe-oxidy se mohou při určitém pH rozpouštět. To má opět za následek uvolnění kontaminantů do okolí. Rozpustnost AMO byla nejvyšší při pH 4 a pH 5. Tento výsledek také potvrdil Ettler et al. (2015) ve své studii. Zde zaznamenal výluh $34,1 \text{ g kg}^{-1} \text{ Mn}$ z AMO při pH 3. Oproti tomu při pH 8 je AMO podstatně stabilnější (výluh $0,09 \text{ g kg}^{-1} \text{ Mn}$), což je opět v souladu s našimi výsledky. Na rozdíl od AMO je Fe III a Fe II, III nejlabilnější při pH 7. Amorfni oxid manganu také zvyšuje koncentrace DOC v půdním roztoku. Je to nejspíše dáno reakcí mezi AMO a SOM (Soil organic matter, půdní organická hmota). Činidlo AMO totiž může oxidovat a rozpouštět SOM (Michálková et al., 2014). Bylo také pozorováno výrazné ovlivnění přirozeného pH při použití AMO na rozdíl od Fe-oxidů. Přirozené pH půdy bylo 5,87. Po přidání AMO se pH zvýšilo na 6,59. Právě toto zvýšení pH může souviset s rozpouštěním SOM a zvýšením koncentrace DOC ve výluhu. Tímto zvýšením půdního pH se také výrazně podporuje adsorpce kovových kationtů napovrch AMO. Proto je AMO tak efektivní při stabilizaci kontaminantů. Oxidy Fe přirozené pH nijak neovlivnily. Stejný jev pozorovali při testech Ettler et al. (2015) i Michálková et al. (2014). Amorfni oxid manganu je účinnějším sorbentem než oxidy Fe. Účinnost AMO na stabilizaci olova je nejvyšší při pH 5. K podobnému výsledku při testování AMO došli Della Puppa et al. (2013). Ti testovali AMO při pH 5,5 a zjistili, že při těchto hodnotách je nejúčinnější při sorpci Pb. Při nižších hodnotách pH také AMO účinně váže As. Naopak výluh Cd a Zn při pH 4 nebyl AMO nijak ovlivněn ve srovnání s kontrolním vzorkem. Toto bylo zpozorováno i ve studii, kterou provedl Ettler et al. (2015). V této studii nezpozoroval žádné zásadní účinky AMO na Zn a Cd při pH 3. I přesto bylo AMO účinnější než Fe-oxidy u Cd i Zn. Tento fakt je v souladu s výsledky Michálkové et al. (2014). V jejímž experimentu uvedli vyšší účinnost AMO než Fe-oxidů na stabilizaci Cd. Malé účinky AMO a Fe-oxidů na Cd a Zn při pH 4 by mohly být způsobeny tím, že kadmium a zinek jsou v půdě převážně zastoupeny ve výměnných frakcích. Druhým aspektem je vysoká

mobilita Cd a Zn při nízkém pH. Při těchto hodnotách pH se AMO rozpouští, proto není schopno stabilizovat Cd a Zn.

Z obdržených výsledků vyplývá vyšší rozpustnost Pb při vyšším pH. Ovšem obvyklé je, že se olovo rozpouští více při kyselých hodnotách pH (Richter, 2004). V našem případě může být tato mobilita olova dána vysokou rozpustností Fe oxidů při vyšší hodnotě pH. Charakteristika půdy ukazuje, že velké množství Pb (2240,08 mg/kg) je vázáno na oxidy Fe a Mn. Rozpuštění Fe-oxidů při pH 7 tak může způsobit velké uvolnění vázaného Pb. Také je podstatná část olova (734,49 mg/kg) vázaná na organický materiál. Ten je značně rozpouštěn činidlem AMO při pH natu. To může také ovlivnit koncentraci uvolněného olova. Je však otázkou, jak dlouho by olovo zůstalo mobilní. Je známo, že při vyšším pH se olovo sráží do hydroxidů, fosforečnanů a uhličitanů, a tím snižuje svojí rozpustnost (Richter, 2004).

5. Závěr

Výsledky ukazují, že pro cílené kontaminanty kadmium, arsen, olovo a zinek je AMO účinnějším stabilizačním činidlem než Fe III a Fe II, III. Ovšem při stabilizaci Cd a Zn účinnost AMO nebyla moc znatelná, ale stále vyšší než u Fe-oxidů. Amorfni oxid manganu také ovlivňuje přirozené pH půdy. Dokázal ho zvýšit z 5,87 na 6,59, oproti tomu Fe-oxidy na pH půdy nijak nepůsobí. Výsledky také ukázaly neobvyklý trend, a sice vyšší mobilitu Pb při pH 7. Je to nejspíše spojeno s rozpustností Fe-oxidů při pH 7, na které je dle sekvenční extrakce vázán velký podíl Pb. Prokázal se vliv pH na efektivitu činidel. Nejefektivnější se zdají být činidla při vyšším pH, především AMO. Amorfni oxid manganu se zdá být v laboratorních podmínkách efektivním stabilizačním činidlem. Tento oxid by však měl být otestován i v polních podmínkách. Zde by se ukázalo, jaký vliv by mělo na AMO střídání ročních období, výkyvy teplot, déšť, sněhová pokrývka včetně všude přítomné lidské činnosti.

6. Literárni zdroje:

ALLOWAY B. J., 1995. Heavy metals in soils. Blackie and Son, Glasgow, 339 s.

ARENAS-LAGO D., VEGA F. A., SILVA L. F. O., ANDRADE M. L., 2013: Soil interaction and fractionation of added cadmium in some Galician soils. *Microchemical Journal* 110: 681 – 690.

BOLAN N., KUNHIKRISHNAN A., THANGARAJAN R., KUMPIENE J., Park J., MAKINO T., KIRKHAM B. M., SCHECKEL K., 2014: Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266: 141 – 166.

CARTER M. R. et GREGORICH E. G., 2008: Soil sampling and methods of analysis. 2nd edition. Canadian Society of Soil Science, CRC Press, Boca Raton.

DADOVÁ J., 2013: Kadmium jako toxický prvok. Online: http://sparc.fpv.umb.sk/kat/ken/akta/index.php?option=com_content&view=article&id=209:kadmium-ako-toxicky-prvok&catid=32:prehadove-tudie-&Itemid=32, cit. 22. 3. 2015.

DELLA PUPPA L., KOMÁREK M., BORDAS F., BOLLINGER J., JOUSSEIN E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399: 99–106.

DERCOVÁ K., MAKOVNÍKOVÁ J., BARANČÍKOVÁ G., ŽUFFA J., 2005: Bioremediácia toxických kovov v kontaminujúcich vody a pôdy. *Chemické listy* 99: 682 – 693.

DHAL B., THATOI H. N., DAS N. N., PANDEY B. D., 2013: Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 250 – 251: 272 – 291.

DIAMO, 2015: Příbram. Online: <http://www.diamo.cz/pribram-rudy>, cit. 3. 3. 2015.

DONG D., NELSON Y. M., LION L. W., SHULER M. L., GHIORSE W. C., 2000: Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research* 34: 427 – 436.

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.

ETTLER V., TOMÁŠOVÁ Z., KOMÁREK M., MIHALJEVIČ M., ŠEBEK O., MICHÁLKOVÁ Z., 2015: The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286: 386–394.

FRANKOVSKÁ J., KORDÍK J., SLANINKA I., JURKOVIČ L., GREIF V., ŠOTTNÍK P., DANANAJ I., MIKITA S., DERCOVÁ K., JÁNOVÁ V., 2010: Atlas sanačných metod environmentálních zářaží. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.

GARCÍA-SANCHEZ A., ALVAREZ-AYUSO E., RODRIGUEZ-MARTIN F., 2002: Sorption of As (V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted soils. *Clay Minerals* 37: 187–194.

GEE G. W. et OR D., 2002: Particle size analysis. In Dane, J.H., Topp, G.G., co-eds. *Methods of soil analysis, Part 4, physical methods*, Madison, WI. Soil Science Society of America.

HARTLEY W., EDWARDS R., LEPP N. W., 2004: Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131: 495 – 504.

HU J., CHEN G., LO M. C. I., 2005: Removal and recovery of Cr (VI) from waste water by maghemite nanoparticles. *Water Research* 39: 4528–4536.

CHOVAN M., DLAPA P., FLAKOVÁ R., KRČMÁŘ D., LALINSKÁ B., LUX A., ŠEVC J., UHLÍK P., ŽENIŠOVÁ Z., MAJZLAN J., ANDRÁŠ P., MILOVSKÁ S., 2014: Komplexné hodnotenie znečisteného prostredia v okolí antimonitových a pyritových baní v oblasti Pezinok – Kolársky vrch: Toxicita As, Sb, možnosti remediácie. Online: <http://www.banskeodpady.sk/files/Martin%20Chovan.pdf>, cit. 3. 3. 2015.

JANDÁK J., PRAX A., POKORNÝ E., 2001: Půdoznalství. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno, 142 s.

JESKE A. et GWOREK B., 2012: Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvioglacial sands. *Journal of Hazardous Materials* 237– 238: 315 – 322.

KAFKA Z. et 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. *Environmental Pollution* 172: 9 – 22.

KUMPIENE J., FITTS J. P., MENCH M., 2012: Arsenic fractionation in mine spoils 10 years after aided phytostabilization. *Environmental Pollution* 166: 82 – 88.

KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE CH., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28: 215– 225.

LEUPIN O. X. et HUG S. J., 2005: Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated ground water by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research* 39: 1729–1740.

MAKOVNÍKOVÁ J., BARANČÍKOVÁ G., DLAPA P., DERCOVÁ K., 2006: Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické listy* 100: 424 – 432.

MANCEAU A., LANSON B., DRITS V. A., 2002: Structure of heavy metal sorbet birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2639–2663.

MARTÍNEZ-VILLEGAS N., MARTÍNEZ C. E., 2008: Soild- and solution-phase organics dictate copper distribution and speciation in multi komponent systems containing ferrihydrite, organic matter, and montmorillonite. *Environmental Science & Technology* 42: 2833 – 2838.

MIHALJEVIČ M. et ŠEBEK O., 1995: Kadmium, Japonsko a syndrom "itai-itai". *Vesmír* 74: 444.

MICHÁLKOVÁ Z., KOMÁREK M., ŠILLEROVÁ H., DELLA PUPPA L., JOUSSEIN E., BORDAS F., VANĚK A., VANĚK O., ETTLER V., 2014:Evaluating the potential of free Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146: 226 – 234.

MOORE T. J., RICHTMIRE C. M., VEMPATI R. K., 2000: Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil and Sediment Contamination* 9: 375 – 405.

MŽP, 2006: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ: Nikl a sloučeniny. Online: <http://www.irz.cz/node/72>, cit. 6. 2. 2015.

PANTSAR-KALLIO M., REINIKAINEN S., OKSANEN M., 2001: Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta* 439: 9 – 17.

PETROLD Z., 1998: Arsen v životním prostředí: Přírodní i jiné zdroje arzenu a způsoby, jak jej zneškodnit. *Vesmír* 77: 323 – 325.

PORTER S. K., SCHECKEL K. G., IMPELLITTERI C. A., RYAN J. A., 2004: Toxic metals in the environment: Thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Environmental Science and Technology* 34: 495 – 604.

POZINOVSKY A. A., THAKALI S., ALLEN H. E., DI TORO D. M., ACKERMAN A. J., METZLER D. M., 2008: Nickel partitioning in acid soils at low moisture content. *Geoderma* 145: 69 – 76.

RAURET G., LÓPEZ-SÁNCHEZ J. - F., SAHUQUILLO A., BARAHONA E., LACHICA M., URE M. A., DAVIDSON M. C., GOMEZ A., LUCK D., BACON J., YLI-HALLA M., MUNTAU H., QUEVAUVILLER P., 2000: Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Jornal of Environmental Monitoring* 2: 228 – 233.

RICHTER R., 2004: Živinný režim půd: Těžké kovy v půdě. Online: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/pud_a_tk.htm#Olovo, cit. 3. 3. 2015.

RULFOVÁ A., 2005: Bioakumulace, toxicita a toxický efekt. Online: <http://www.priroda.cz/clanky.php?detail=310>, cit. 22. 3. 2015.

SARKAR D., MAKRIS K. C., VANDANAPU V., DATTA R., 2007: Arsenic immobilization in soils amended with drinking-water treatment residuals. *Environmental Pollution* 146: 414 – 419.

SINGH R., SINGH S., PARIHAR P., SINGH V. P., PRASAD S. M., 2015: Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112: 247 – 270.

SOUDEK P., PETROVÁ Š., BENEŠOVÁ D., KOTYZA J., VANĚK T., 2008: Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy* 102: 346 – 352.

ŠAFÁŘOVÁ M. et ŘEHOŘ M., 2006: Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit. *Chemické listy* 100: 462 – 466.

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

VRÁBLÍKOVÁ J. et SLAVÍK J., 1994. *Základy pedologie a ochrany půdního fondu*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí nad Labem.

VYHLÁŠKA č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, v platném znění.

WENZEL W. W., KIRCHBAUMER N., PROHASKA T., TINGEDER G., LOMBI E., ADRIANO D. C., 2001: Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436: 309–323.

ZHANG Z., GUO G., TENG Y., WANG J., RHEE S. J., WANG S., LI F., 2015: Screening and assessment of solidification/stabilization amendments suitable for soils of lead-acid battery contaminated site. *Journal of Hazardous Materials* 288: 140–146.

ZHU J., PIGNA M., COZZOLINO V., CAPORALE A. G., VIOLANTE A., 2011: Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands. *Journal of Hazardous Materials* 189: 564–571.