

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**

Chemická stabilizace kovů v kontaminovaných půdách

Chemical stabilization of metals in contaminated soils

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Vedoucí práce: doc. Ing. Jiřina Száková, CSc.**

**Konzultant: doc. RNDr. Michael Komárek, Ph. D.**

**Autor práce: Petra Smažíková**

**2013**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Chemická stabilizace kovů v kontaminovaných půdách vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne:

Podpis autora práce:

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala především svému odbornému konzultantovi doc. RNDr. Michaelu Komárkovi, Ph.D za odborné vedení, ochotu a trpělivost při psaní této práce a také vedoucí své práce doc. Ing Jiřině Szákové, CSc za pomoc při zpracování této rešerše.

## **Souhrn**

S rozvojem lidské populace a s tím spojenou antropogenní činností, je třeba věnovat zvýšenou pozornost potenciálním zdrojům rizikových prvků. Do biosféry se díky tomu uvolňují prvky, které do ní dříve vstupovaly jen v mizivých koncentracích, nebo v důsledku přírodních katastrof.

Tato práce se zabývá v teoretickém přehledu dostupné literatury půdou, rizikovými prvky, jejich zdroji, potenciální toxicitou, mobilitou a možnostmi jejich stabilizace v půdě, pomocí fyzikálně-chemických procesů, nebo vhodných sorbentů.

Všechny chemické prvky, se kterými se setkáváme v biologických systémech, mohou být za určitých okolností pro jednotlivé složky biosféry rizikové. Práce je zaměřena na skupinu prvků, které se projevují v organismech pouze toxicky (As, Pb) a dále prvky, které jsou pro živé organismy esenciální (tedy zapojují se do konkrétních biochemických a fyziologických procesů), ale při zvýšeném příjmu se mohou projevovat toxicky (Zn, Cr, Cu). Jako vhodné a cenově dostupné sorbenty byly pro hodnocení vybrány jíly, zeolit, rašelina a popílek.

**Klíčová slova:** rizikové prvky, kontaminace půdy, toxicita, mobilita, chemická stabilizace

## Summary

With the development of the human population and the associated human activities, close attention should be paid to the potential sources of risk elements. Due to this processes, certain elements are now being released into the biosphere which previously entered the biosphere only in scant concentrations or due to natural processes.

This work deals with risk elements, their sources, potential toxicity, mobility and the possibility of their stabilization in the soil with chemical processes and sorbents of natural origin.

All chemical elements encountered in biological systems may under certain circumstances be a risk for the individual components of the biosphere. This work focuses on a group of elements that are only toxic manifested in organisms (As, Pb) and the elements that are essential for living organisms (ie, included in specific biochemical and physiological processes), but due to the increased income may become to be toxic (Zn, Cu, Cr). As the sorbents representing suitable and affordable materials clay minerals, zeolite, peat, and fly ash were selected and assessed.

**Keywords:** risk elements, soil contamination, toxicity, mobility, chemical stabilization

# Obsah

1. Úvod
2. Cíle práce
3. Přehled literatury
  - 3.1. Charakteristika rizikových prvků
  - 3.2. Zdroje rizikových prvků
  - 3.3. Toxicita rizikových prvků
    - 3.3.1. Arsen (As)
    - 3.3.2. Zinek (Zn)
    - 3.3.3. Měď (Cu)
    - 3.3.4. Chrom (Cr)
    - 3.3.5. Olovo (Pb)
  - 3.4. Rizikové prvky v půdách
    - 3.4.1. Vstupy rizikových prvků do půd
      - 3.4.1.1. Aplikace organických hnojiv
      - 3.4.1.2. Aplikace popílku
      - 3.4.1.3. Emise, imise a atmosférická depozice
    - 3.4.2. Mobilita rizikových prvků v půdě
      - 3.4.2.1. Vliv půdní reakce – pH
      - 3.4.2.2. Vliv množství organické hmoty
      - 3.4.2.3. Vliv interakce kontaminantů s minerálním fází půd
      - 3.4.2.4. Vliv mikrobiální sorpce a akumulace rizikových prvků
  - 3.5. Fyzikálně - chemická stabilizace
    - 3.5.1. Imobilizace rizikových prvků
      - 3.5.1.1. Arsen (As)
      - 3.5.1.2. Zinek (Zn)
      - 3.5.1.3. Měď (Cu)
      - 3.5.1.4. Chrom (Cr)
      - 3.5.1.5. Olovo (Pb)
    - 3.5.2. Sorbenty na přírodní bázi
      - 3.5.2.1. Jíl
      - 3.5.2.2. Zeolit
      - 3.5.2.3. Rašelina
      - 3.5.2.4. Popílek
4. Závěr
5. Použitá literatura

## 1. Úvod

V současné době, s rozvojem lidské populace, dochází k nadměrné, globální kontaminaci všech složek životního prostředí. Půdní systém je specifická složka a do jisté míry může účinně detoxikovat různé cizorodé složky (Makovníková a kol., 2006).

V důsledku postupného zvyšování antropogenní činnosti, se do půdy začaly uvolňovat prvky, které do ní dříve vstupovaly pouze v nízkých koncentracích, nebo v případě přírodních katastrof a intenzivních geologických procesů (Trebichavský a kol., 1997).

Rizikové prvky provázejí lidstvo po celou dobu jeho existence. Velmi dlouho je známé i škodlivé působení některých kovů na člověka a organismy. V ekosystému se mohou rizikové prvky pohybovat specifickými cestami svých bio-geochemických cyklů. Z těchto cyklů v různých momentech vystupují a kumulují se často např. v půdách, nebo v živých organismech. Toxickým se prvek stává při dosažení určité prahové koncentrace v organismu. Ve stopových koncentracích je řada prvků pro organismy dokonce nezbytná. Většinou jde o esenciální prvky jako Cu, Zn, Cr, nebo Fe, které jsou např. součástí některých enzymů a jejichž nedostatek se může projevit závažným onemocněním. Výrazný zájem o tyto prvky a jejich vlastnosti je vyvolán zejména jejich rozsáhlým průmyslovým využitím. Z toho také vyplývá neúměrné zatěžování životního prostředí stále se zvyšující množství produkovaných odpadů, které často obsahují tento typ znečišťujících látek (Kafka a Punčochářová, 2002).

Jednou z testovaných metod potenciálního omezení možnosti vstupu rizikových prvků z půd do rostlin je chemická stabilizace těchto prvků v půdě. Z mnoha hledisek je pak výhodné využití syntetických minerálních fází (oxidy Fe a Mn) a cenově dostupnějších vybraných přírodních materiálů.

## 2. Cíle práce

Cílem této práce je vytvořit základní přehled o zdrojích kontaminace, potenciační toxicitě a mobilitě vybraných rizikových v půdě. Dalším cílem je porovnat a zhodnotit dosud publikované poznatky o možnostech stabilizace vybraných rizikových prvků v půdě (a tím i omezení rizika vstupu těchto prvků do dalších složek životního prostředí) s využitím syntetických minerálních fází a přírodních materiálů.

**Hypotéza:** Potenciální riziko antropogenní kontaminace půdy rizikovými prvky lze účinně omezit stabilizací těchto prvků v půdě za použití relativně dostupných přírodních materiálů.



### 3. Přehled literatury

#### 3.1. Charakteristika rizikových prvků

Kontaminace životního prostředí vybranými rizikovými prvky je vážný environmentální a toxikologický problém. Tyto prvky na rozdíl od organických látek kontaminujících životní prostředí nepodléhají chemickému rozkladu a hromadí se v povrchových vrstvách půdy. Půdní mikroorganismy i vodní mikroflóra mohou způsobit, že část toxických prvků vstoupí do vazby s organickými látkami, což může výrazně změnit jejich toxické vlastnosti (Drinker a Drinker, 1928; Duncan a kol., 1974; Durum a kol., 1971).

Rizikové prvky jsou díky svým vlastnostem (toxická, bioakumulace, karcinogenita, nedegradabilita, persistence) rizikovou skupinou pro zdraví organismů a je nezbytný jejich monitoring v životním prostředí. Pro živé organismy hrají důležitou roli a jejich široké rozšíření vedlo k rozdělení do několika skupin. Prvky dle esenciality a toxicity pro vyšší živočichy, včetně člověka dělíme na esenciální, pravděpodobně esenciální a neesenciální a toxické. U prvních dvou skupin je působení na živé organismy při daných koncentracích pozitivní. Jsou prospěšné pro zdravý vývoj živých organismů, někdy dokonce nezbytné. Neesenciální prvky se běžně vyskytují v živých tkáních, jejich koncentrace jsou různé. Některé prvky je možné zařadit do více skupin, důvodem je rozdílné chování a účinky na živé organismy a ekosystémy (Komínková, 2008).

Mezi toxické prvky řadíme ty, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka a ostatní biotické složky ekosystémů. V přírodě se mohou vyskytovat jako ryzí, nebo ve formě solí. V určitých koncentracích jsou přirozenou součástí zemské kůry. Jejich sloučeniny zahrnují všechna skupenství; jsou mezi nimi tuhé látky, kapaliny i plyny a mohou tvořit i aerosoly. V životním prostředí se pohybují ve svých biogeochemických cyklech, které jsou z části přirozené, ale i antropogenní. Některé vytváří s organickými látkami komplexní sloučeniny tzv. organokomplexy. Prostřednictvím biologických cyklů přecházejí do živých částí ekosystémů, do organismů (Kafka a Punčochářová, 2002). Nejznámějšími zástupci této skupiny prvků jsou arsen, kadmium, olovo a rtuť.

Vzhledem k tomu, že na rozdíl od látek organických kovy nikdy nedegradují, je třeba počítat s jejich postupnou akumulací v životním prostředí. V tabulce I. jsou uvedeny mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků v půdách, vymezující maximální hodnoty koncentrací, při jejichž překročení by mohlo dojít k poškození funkcí půdy a složek životního prostředí (Kafka a Punčochářová, 2002).

## Tabulka I

Mezní hodnoty koncentrací rizikových prvků v půdách. Převzato z Kafka a Punčochářová (2002) a upraveno.

Rizikový prvek	Mezní koncentrace [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny]	
	Běžné půdy	písky, hlinité písky a štěrkopísky
Arsen	20	15
Zinek	120	105
Měď	60	45
Chrom	90	55
Olovo	60	55

### 3.2. Zdroje rizikových prvků

Vzhledem k mnohostrannému využití nejrůznějších sloučenin rizikových prvků, existuje mnoho zdrojů a cest úniku těchto nebezpečných látek do všech složek životního prostředí.

Veškeré zdroje vstupů rizikových prvků do půd mají přirozený či antropogenní původ. Přirozený vstup je člověkem ovlivňován jen nepatrně. Jedná se hlavně o vstupy způsobené zvětráváním hornin. Množství prvků, které do prostředí vstoupí touto cestou, je závislé na složení hornin a zastoupení těchto prvků v nich (Beneš, 1994). Činnost člověka a její rozličná odvětví je však jejich hlavním zdrojem rizikových prvků při vstupu do půd. Patří sem např. hutnictví, zemědělská činnost, používání čistírenských kalů, spalování fosilních paliv, nakládání s odpady, elektronika, průmyslová výroba a s ní spojené využívání a odstraňování kovových komodit. Dalším významným zdrojem vstupu do půd jsou vojenské výcvikové areály a střelnice, chemická a jiná výrobní odvětví (Alloway, 1995).

Všechna tato odvětví mohou být jak lokální, tak celoplošný zdroj rizikových prvků. Přehled nejdůležitějších zdrojů kontaminace vybranými prvky, které se nejčastěji vyskytují v životním prostředí, je uveden v tabulce II.

Z uvedených údajů je zřejmé, že celá řada těchto prvků pochází ze shodných odvětví antropogenní činnosti. Jde např. o některé výrobní procesy s rizikem intoxikace kovy, jako je zpracování rud, zahrnujících jejich drcení nebo mletí, při kterém vzniká prach, dále tavení, nebo pražení, při kterém vznikají páry a dýmy ohrožující dýchací ústrojí. Do životního prostředí se v těchto případech z vybraných rizikových prvků dostává zejména Pb a As. Jiné průmyslové procesy mohou způsobit kontaminaci životního prostředí, kromě již uvedených kovů, také sloučeninami Cr. Příkladem takových procesů je spalování fosilních paliv, kdy může do atmosféry unikat pestrá směs látek obsahujících sloučeniny Pb, Hg a Cr, často v nadlimitních koncentracích. Podobným zdrojem kontaminace rizikovými prvky může být i zemědělská výroba. Jde např. o využití průmyslových hnojiv, zejména fosfátových, při jejichž aplikaci se do půd dostává především Cd a Pb, dále využití pesticidů, herbicidů, fungicidů a insekticidů nezbytných pro zamezení poklesu zemědělské produkce, ve kterých je obsažena Hg, Pb, As, Cu či Cd. Je třeba zdůraznit, že tyto přípravky se v rámci Evropské unie používají jen omezeně (Kafka a Punčochářová, 2002).

Jiné zdroje kontaminace jsou naopak charakteristické pro určitý prvek. U Pb to byla v minulosti například automobilová doprava (starší druhy antidetonačních aditiv přidávaných do pohonných hmot), u Hg například lékařství (amalgámové výplně zubů, teploměry) u Zn, Cd a Ni povrchové úpravy kovů (Kafka a Punčochářová, 2002).

I přes poměrně malé přirozené množství rizikových prvků v půdách, je opakovaným použitím hlavně fosfátových hnojiv (zemědělství), vstup kovů do půdy v dlouhodobém horizontu značný a jejich akumulace má nepříznivá vliv na životní prostředí. Fosforečná hnojiva patří z hlediska zatížení půd mezi jedny z nejvíce znečišťujících (Beneš, 1994).

Dalším častým zdrojem kontaminace zemědělských půd mohou být kaly z čistíren odpadních vod. Ačkoli všechny kaly obsahují širokou škálu kovových, ale i jiných nečistot v různých koncentracích, závislých na typu odpadních vod, největší koncentrace jsou v průmyslových odpadních vodách (Alloway, 1995). Kaly z čistíren je nutné považovat za vysoce rizikový materiál, jehož nekontrolovanou aplikací se do prostředí dostává velké množství rizikových prvků, hygienicky závadných prvků a materiálů (Beneš, 1994).

## Tabulka II

Nejdůležitější zdroje kontaminace životního prostředí rizikovým prvky. Převzato z Kafka a Punčochářová (2002) a upraveno.

Rizikový prvek	Zdroje kontaminace
Arsen	zpracování rud, aditiva do skla, zemědělství (hnojiva, insekticidy), kouření, léčiva pro veterinární medicínu, ochranné prostředky na dřevo
Zinek	galvanizace, pigmenty do barev a keramických glazur, slitiny (mosaz, bronzy), zemědělství, komunální odpad, kouření
Měď	elektronický materiál, slitiny (mosazi, bronzy), komunální odpad, chemický průmysl, zemědělství (fungicidy), měděné dráty a plechy
Chrom	chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, zpracování kůže, výroba, cementu, pokovování, slitiny, spalování, fosilních paliv
Olovo	úpravny rud, hutě, rafinerie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, olovnaté sklo, přísady do glazur, zemědělství (hnojiva, insekticidy), spalování fosilních paliv, automobilový provoz (používání olovnatého benzinu)

### 3.3. Toxicita rizikových prvků

Spektrum toxického působení rizikových prvků je široké. Z hlediska působení na lidský organismus je důležité, jaké množství prvku organismus přijme, zda je schopen ho vylučovat, nebo ho naopak akumuluje, jaká je přirozená odolnost organismu vůči působení jeho působení, jaké nemoci způsobuje, vyskytuje-li se v prostředí, či organismu v nadlimitním množství (Beneš, 1994).

Rizikové prvky mohou být příčinou zažívacích potíží, různých dermatitid, nepříznivých změn v krevním obraze, poškození důležitých orgánů (mozku, jater, ledvin), rakovinotvorných procesů atd.. Jejich ionty působí škodlivě uvnitř buněk. Toxický efekt je většinou výsledkem vzájemné reakce mezi volným iontem prvku a cílovým místem jeho působení (buněčné membrány, orgány). Jejich negativní působení nejpřesněji vyjadřuje dávka prvku, která do jednotlivých buněk pronikne. Na buněčné úrovni má na toxicitu vliv například i oxidační stav nebo chemická forma iontu (Kafka a Punčochářová, 2002).

Nadměrné množství rizikových prvků v půdě má toxické účinky nejen pro rostliny, ale také pro živočichy, včetně člověka. Dlouhodobá a nadměrná expozice má za následek jejich bioakumulaci v pletivech a tkáních živých organismů (Kubík, 2011).

Velký rozdíl v toxicitě existuje mezi anorganickými a organickými sloučeninami kovů, a to jak v kvalitě, tak i intenzitě toxického působení. Organokovové sloučeniny patří k nejtoxičtějším látkám, protože jsou lipofilní a nezměněny snadno procházejí přes buněčné membrány (Kafka a Punčochářová, 2002).

Akutní otravy rizikovým prvky jsou většinou profesního charakteru. Jde o poškození plic nadýcháním kovového prachu, zažívacího ústrojí, kde kyselé prostředí žaludku ( $\text{pH}=2$ ) napomáhá rychlejšímu vstřebávání prvků do tkání. Chronické otravy jsou způsobeny především akumulační schopností těchto prvků v organismu. K nejzávažnějším chronickým účinkům patří jejich karcinogenita, embryotoxicita a mutagenní účinky (Bencko a kol., 1995; Kafka a Punčochářová, 2002; Trebichavský a kol., 1997).

#### 3.3.1. Arsen (As)

Mezi nejspolečenější rizikové prvky patří i nejznámější zástupce metaloidů, arsen (As). Prvky této skupiny mají přechodné vlastnosti mezi kovy a nekovy. Společnou vlastností s kovy je za určitých podmínek jejich elektrická vodivost. Jejich oxidy jsou kyselinotvorné a obvykle tvoří jednoduché kationty. Tyto vlastnosti je spojují s nekovovými prvky.

Arsen se v životním prostředí vyskytuje v ovzduší, půdě i ve vodách (Pertold, 1998). Je častým doprovodným prvkem v rudách Cu, Ag a Pb. Při získávání těchto kovů z rud se uvolňuje do životního prostředí. Sloučeniny As jsou silně toxické s vysokou kumulativní schopností v organismech. Arsen nepatří mezi esenciální prvky. Charakteristická je jeho kumulace ve vlasech, nehtech, játrech, ledvinách i v kůži. Dokáže prostoupit i přes bariéru placenty a způsobit tak poškození plodu. Elementární As nebývá považován za toxickou látku, především díky jeho nerozpustnosti (Kafka a Punčochářová, 2002). Do organismu se dostává nejčastěji přímým požitím, potravou, časté jsou zvýšené obsahy v pitné vodě (Rosas a kol., 1999).

Sloučeniny As vykazují vysoký stupeň toxicity, obecně lze říci, že anorganické sloučeniny jsou více toxické než organické, za nejtoxičtější je považován arsan ( $\text{AsH}_3$ ) (Blodau a kol., 2008). Sloučeniny obsahující trojmocný As jsou nebezpečnější, než ty, které obsahují pětímocný As (Matrka a Rustek, 1991).

Význačná je i ekotoxicita As. Ve vysokých koncentracích je As toxický pro rostliny. Na polích ošetřovaných opakovaně pesticidy s obsahem arsenu se kumuluje v půdě a způsobuje snížení úrodnosti kulturních rostlin. Na As také citlivě reagují stromy. Jeho škodlivost byla prokázána i pro zvířata, na kterých byly zaznamenány i teratogenní účinky (Kafka a Punčochářová, 2002).

Otravy sloučeninami As přicházejí v úvahu v řadě průmyslových odvětví, jako např. při zpracování rud. Své využití má As i ve sklářství a koželužství. Určité riziko tvoří také postřiky proti škůdcům stromů a rostlin, jež mohou obsahovat sloučeniny arsenu. (Matrka a Rustek, 1991).

### 3.3.2. Zinek (Zn)

Zinek tvoří s ostatními kovy průmyslově důležité slitiny, jako je např. mosaz ( $\text{Zn}+\text{Cu}$ ). V nízkém množství je Zn esenciální pro organismy, ve vyšším množství je mnohem více toxický pro rostliny než živočichy (Jones a Jarvis, 1981). V organismech je součástí více než dvaceti metaloenzymů obsahujících Zn, nebo enzymových systémů závislých na Zn a mnoho dalších ho potřebuje ke své funkci. Má nezanedbatelně důležitou roli v metabolismu bílkovin a nukleových kyselin. Negativní vliv na metabolismus Zn mohou mít antibiotika, ale také chelatační činidla (Kafka a Punčochářová, 2002).

Toxicita se může projevat zvracením, průjmem, apatií (WHO, 1996), pohlavní nedospělostí a šedivěním vlasů. Velké expozice Zn mohou vyvolat velké zdravotní problémy,

např. horečka z kovů, která je zapříčiněna inhalováním oxidu zinečnatého (ZnO) ve slévárnách. Tento typ intoxikace je známý i u řady dalších kovů, např. Cu, Pb a Fe. Účinky vyvolané intoxikací Zn se mohou výrazně lišit v závislosti na druhu organismu a sloučenině, které jsou vystaveny (Komínková, 2008).

Zinek je přítomen ve všech abiotických médiích životního prostředí- atmosféře, půdě i vodě. Pro vodní organismy je Zn toxicitější než pro člověka, a to jako pro ryby, tak pro zooplankton. Rovněž fytoocenóza může být negativně ovlivněna vysokými koncentracemi zinečnatých iontů v půdním prostředí (Kafka a Punčochářová, 2002).

### 3.3.3. Měď (Cu)

Měď je jedním z nejdůležitějších a základních prvků pro rostliny a zvířata (Alloway, 1995). V životním prostředí je zastoupena převážně ve formě svých rud, ale v některých případech i v ryzí formě. Časté sloučeniny jsou ve formě sulfidů (chalkosin  $\text{Cu}_2\text{S}$ , chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$ ), oxidů (kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), uhličitanů (malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , azurit  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) (Korbel a Novák, 1999; Perk, 2006). Na jedné straně je pro člověka esenciální, na druhé potencionálně toxická. V přírodě se vyskytuje v jednomocném i dvojmocném stavu. Řada metaloenzymů obsahuje Cu a její přítomnost je nutná pro funkci jiných enzymů. V lidském těle je její funkce důležitá pro správný metabolismus Fe, její nedostatek může zapříčinit zhoršenou syntézu hemoglobinu. Vyšší koncentrace vedou k vážnějším zdravotním problémům, jako je poškození jater a ledvin, případně zažívací potíže, může přispívat k výskytu Alzheimerovy nemoci (Uriu-Adams a Keen, 2005). Toxicita pro zvířata je velmi nízká, mírně toxická je pro rostliny a řasy. U rostlin je ale nezbytná pro jejich metabolismus. Důležitá je především v procesech dýchání a fotosyntézy. Také je součástí mnoha oxidačně redukčních procesů (Komínková, 2008). Značnou toxicitu má tento kov pro nižší organismy typu plísní, bakterií a nižších hub (Kafka a Punčochářová, 2002).

### 3.3.4. Chrom (Cr)

Vzhledem ke svým vlastnostem má Cr široké průmyslové využití. V živých organismech je ve stopovém množství esenciálním prvkem a má svojí významnou biologickou roli. V toxicitě Cr jsou poměrně velké rozdíly, které jsou podmíněny valencí (Matrka a Rustek, 1991). Je biogenním prvkem a zejména ve formě chromitého kationtu se podílí na metabolismu cukrů a tuků. Sloučeniny šestimocného chromu jsou významné

karcinogeny, mají i mutagenní účinky, jsou rovněž příčinnou alergických reakcí, projevují se vesměs jako závažné dermatitidy (Kafka a Punčochářová, 2002). Šestimocný chrom je klasifikován jako jeden z nejvýznamnějších kontaminantů životního prostředí. Na rozdíl od chromitého kationtu, je v životním prostředí velmi mobilní, a to zvláště v půdním roztoku. Vysoký obsah Cr v půdě má značný vliv na její úrodnost. Při vysoké koncentraci byl zjištěn rapidní pokles úrodnosti. Toxicita k rostlinám je ale pozitivní v tom smyslu, že se obvykle neakumuluje v potravních řetězcích. Některé rostliny mohou přijmout vyšší koncentraci z kontaminované půdy, kterou ale zadržují ve svém kořenovém systému (Kafka a Punčochářová, 2002), takže riziko kontaminace nadzemní biomasy je nízké.

### 3.3.5. Olovo (Pb)

Olovo patří k nejdéle známým a hojně využívaným kovům, což vedlo záhy i ke zjištění jeho toxických účinků. Do organismu vniká zejména dýchacími cestami, méně kontaminovanou potravou (Makovníková a kol., 2006).

Do současnosti nebyl zjištěn žádný esenciální význam Pb. Přibližně 90% přijatého Pb se váže na červené krvinky a později kumuluje v kostech. Projevem chronické intoxikace je poškození procesu krvetvorby. V lidském těle se chová jako antagonist Ca. V období, kdy má tělo nedostatek Ca se může z kostí mobilizovat, vstoupit do krevního řečiště a působit na další orgány. Toxicky působí na nervový systém, játra, ledviny a reprodukční orgány (Trebichavský a kol., 1997). Je karcinogenní, mutagenní a toxický (Mengel a Kirkby, 2001; Dreosti a Smith, 1983).

Do trofických řetězců se Pb dostává především z půdy, absorpcí autotrofními organismy. Rostlinami je přijímáno jen v malém množství, ukládá se hlavně v kořenech. Fytotoxicky působí až ve vysokých koncentracích (Beneš, 1994). V přírodě existují některé typy rostlin, které jsou přístupné vysokým koncentracím Pb, aniž by byl poškozen jejich vývoj a růst.



### 3.4. Rizikové prvky v půdách

Hlavním zdrojem rizikových prvků v půdách je kromě přirozeného obsahu (minerály a ryzí prvky), atmosférická depozice (spalování fosilních paliv, hutnictví, výroba stavebních hmot), hnojení minerálními i organickými hnojivy, aplikace popelů a popílků, aplikace čistírenských kalů a komunálních i průmyslových odpadů. Na rozšíření a transfer rizikových prvků v půdě mají vliv různé fyzikální, chemické a biologické procesy. Z těchto procesů pak hraje roli zejména adsorpce, tvorba komplexů, rozpouštěcí a srážecí reakce, výměnné reakce, oxidačně-redukční procesy.

#### 3.4.1. Vstupy rizikových prvků do půd

##### 3.4.1.1. Aplikace organických hnojiv

Zemědělství znečišťuje životní prostředí jednak bodovými zdroji, mezi které můžeme řadit velkochovy, hnojiště, močůvkové jámy, silážní jámy atd., tak i zdroji plošnými (průmyslová hnojiva, pesticidy), která i přes jejich negativní vliv na složky životního prostředí mají určitý stabilizační prvek. Průmyslově vyráběná hnojiva vznikají úpravou, popř. zpracováním přírodních sloučenin, obsahují tedy určité množství toxických prvků. Výše vstupů je závislá na složení výchozích surovin, na druhu a množství aplikovaného hnojiva, na době a rovnoměrnosti hnojení a rovnoměrnosti (Beneš, 1994).

Z hlediska zatížení půdy patří mezi nejvíce problematická fosforečná hnojiva. Jejich aplikace ve vyšších dávkách má za následek hromadění některých prvků, uvádí se zejména Cd. Mimoto zvýšení obsahu fosforečanů v půdě se může projevit vytěsněním jiných prvků ze sorpčních center ve formě aniontů a tím zvýšením mobility (např. As). Naopak srážením fosforečanů jiných prvků může dojít ke snížení jejich mobility (např. Cr). Fosforečná hnojiva vyrobená z afrických fosfátů mohou být i zdrojem Pb. Vápenatá a draselná hnojiva mají obsah rizikových prvků většinou málo významný, vyšší obsahy byly zaznamenány zvláště u Cr (Beneš, 1994).

##### 3.4.1.2. Aplikace popílku

Popílků vznikají při spalování tuhých paliv, zejména uhlí a tuhých komunálních odpadů. Významný, hlavně z hlediska ekotoxikologického je v popílcích obsah Cr, Pb, Zn, As (Statistická ročenka životního prostředí, 1996). Stopové prvky se vyskytují ve formě nerozpustných organických či anorganických sloučenin a přecházejí do popela ze spalování

uhlí. V průběhu spalování pak část původně nerozpustných sloučenin přechází po vystavení vysoké teplotě a oxidačnímu prostředí na sloučeniny rozpustné a část zůstane v původní nerozpustné formě (Beneš, 1994)

Každoroční produkce popílků je natolik vysoká, že není možné ho nadále skládkovat a proto se hledají jiné alternativy jeho využití. V současné době slouží jako náhrada některých složek stavebních materiálů, při zpracování odpadů solidifikací/stabilizací, pro výrobu syntetických zeolitů. Poon a kol. (2006) se podrobněji věnuje možnosti využití popílku v procesu solidifikace/stabilizace. Zaměřuje se především na vyluhovatelnost a obsah rizikových prvků. V minulosti vedla častá aplikace popílků, ať už k melioračním účelům, k vylehčování půd, nebo jako surovina ke kompostování k zákazu využívání popílku a to hlavně z hygienických důvodů. Toto opatření se nevztahuje na rekultivace složišť popílků a jejich následné využívání (Beneš, 1994).

#### 3.4.1.3. Emise, imise a atmosférická depozice

Emise a imise působí jak na jednotlivé složky prostředí, tak na krajinu jako celek. Následky jejich vlivu se mohou projevit ještě dlouho poté, co zanikl jejich zdroj. Míra škod a znečištění závisí na původu a charakteru emisí a na procesech probíhajících v atmosféře. Následkem těchto procesů jsou imise (Beneš, 1994).

Atmosférická depozice má povahu mokrou (přenos uskutečňují atmosférické srážky) a povahu suchou (neustálá sedimentační gravitace větších částic a sorpce plynů). Původ částic v atmosféře má charakter přirozený (zdrojem je sopečná činnost, větrná eroze, lesní požáry, mikroorganismy, produkty rostlin) a antropogenní, jež člověk způsobuje svou činností (produkty elektráren, průmyslu, zemědělství a dopravy). Velikost atmosférických částic je různá (0,005-100  $\mu\text{m}$ ). Vybrané rizikové prvky se nejvíce hromadí v částicích o rozměrech 0,1-10  $\mu\text{m}$ , tyto částice jsou biochemicky velmi aktivní, nejvíce se podílejí na přenosu znečišťujících látek. Z chemického hlediska jde o pevné a plynné látky, anorganické i organické povahy. Doba setrvání částic závisí na atmosféře a stoupá s nadmořskou výškou (Beneš, 1994).

Vliv emisí a imisí na půdu téměř nikdy nemá charakter jednosměrného působení, ale složité vzájemné interakce. Půda se svou stavbou a funkcí projevuje jako otevřený systém, do něhož imise vstupují a ovlivňují jeho chemické, biologické a fyzikální vlastnosti. Imise mají značný vliv samozřejmě i na koloběh rizikových prvků. Z teoretického hlediska ani při úplném omezení imisí je regenerace již porušených půdních biosystémů velmi dlouhý proces,

trvající i desítky let. Kvalita a kvantita půdy se zřídka kdy vrátí do původního stavu (Beneš, 1994).

#### 3.4.2. Mobilita rizikových prvků v půdě

Mobilita rizikových prvků v půdě úzce souvisí s rozsahem hodnot půdních parametrů, jako jsou půdní reakce, obsah a kvalita organické hmoty, minerální složení půdy (obsah jílových minerálů a sekundárních oxidů), zrnitost půdy, přítomnost huminových látek a jílu, hydratovaných oxidů a hydroxidů Fe, Al a Mn (Cullen kol 1989; Wenzel a kol., 1999; Alloway, 1995; Kabata–Pendias a Pendias, 2001), tak i činnost půdních mikroorganismů. Mobilita jednotlivých prvků je závislá také na typu kontaminace, geologickém podloží a antropogenní činnosti.

Chemickou látku označujeme jako mobilní, pokud má schopnost pronikat do různých složek životního prostředí. O tom, jestli je prvek v půdě mobilní nebo ne, rozhoduje forma prvku a vlastnosti půdy (Tlustoš a kol, 2007; Száková a kol., 2007). Mobilita prvků v půdě klesá v pořadí  $Cd > Ni > Zn > Cu > Pb$  (Hornburg a Brümmer, 1993).

##### 3.4.2.1. Vliv půdní reakce- pH

Hodnota pH je jeden z nejdůležitějších půdních parametrů ovlivňujících biologickou dostupnost prvku pro živé organismy i sorpční parametry sorbentů. Povrchový náboj půdních sorbentů se mění se změnou pH. Při nízkých hodnotách pH je i sorpce kationtů kovů poměrně nízká, vzhledem na kompetici sorpčních míst protonem ( $H^+$ ). Liší se však v závislosti na druhu prvku. Mechanismus sorpce se liší v různých oblastech pH, např. v kyselé oblasti je nejdůležitějším procesem protonová kompetice, v oblasti slabě kyselé až neutrální oblasti jsou to změny nábojů oxidů Fe, nebo Mn (Alloway, 1995; Tessier a kol, 1979).

Rizikové prvky jsou pevněji vázány v těžkých neutrálních i alkalických půdách a mohou být pomalu přijímány rostlinami. Lehké půdy jsou zdrojem snadno dostupných kovů. Na těchto může snadněji docházet ke ztrátám (Wenzel a kol., 1999). Černozemě a rendziny mají nižší podíl mobilní frakce Pb a Zn než podzoly a kambizemě s nízkým pH (Makovníková, 2000). Při identické koncentraci obecně platí, že obsah Pb a Cd (ale i Mn, Zn, Co) a dalších prvků v pletivech rostlin se vzrůstající hodnotou pH klesá (Mahler a Bingham, 1980).

Olovo se v půdách vyskytuje ve třech oxidačních stupních:  $Pb^0$ ,  $Pb^{2+}$  a  $Pb^{4+}$  (Raclavská, 1998). Rozpustnost Pb klesá s rostoucím obsahem  $PO_4^{3-}$  v závislosti na rozpustnosti vznikajícího  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ . V kyselých půdách má Pb vysokou afinitu k jílovým

minerálům typu illitu a smektitu, v alkalické oblasti stoupá jeho afinita k tvorbě organických komplexů, přičemž povrchově sorbované množství Pb je relativně nízké oproti komplexně vázanému (Young a kol., 1992.).

Rozpustnost sloučenin Cu je nejnižší v rozmezí pH 7 - 8. Při poklesu hodnoty pH pod 7 převažují ionty  $\text{CuOH}^+$   $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ . Organické komplexy Cu vznikají při hodnotách pH nad 8 (Makovníková a kol., 2006).

Faktory ovlivňující mobilitu Zn v půdách jsou podobné jako v případě Cu. Adsorpci Zn ovlivňují dva mechanismy. V kyselém prostředí je to kationtová výměnná kapacita a v alkalickém prostředí je to přítomnost organických ligandů. V půdách s neutrální hodnotou pH jsou hlavní sloučeniny Zn v půdním roztoku  $\text{Zn}^{2+}$   $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  a  $\text{ZnSO}_4$ . V kyselých půdách dominují ionty  $\text{Zn}^{2+}$  a sloučenina  $\text{ZnSO}_4$ , v alkalickém prostředí  $\text{ZnHCO}_3$  (Sadiga, 1990). V této souvislosti zle mobilitu a transfer rizikových prvků z půdy do rostlin snížit vápněním (Makovníková a kol., 2006).

#### 3.4.2.2. Vliv množství a kvality půdní organické hmoty

Humifikovaná půdní organická hmota (POH) plní velmi významnou úlohu v imobilizaci rizikových prvků. Organické látky se podílejí jak na procesech vedoucích ke snížení koncentrace prvků v roztoku nespécifickou či specífkou sorpcí, tak i na tvorbě rozpustných chelátů, které naopak chrání prvky před adsorpcí nebo vysrážením (Tlustoš, 1999). Efektivita aplikací různých organických látek za účelem imobilizace rizikových prvků (Cd, Zn, Pb) a snížení jejich příjmu rostlinami závisí především na kvalitě organické hmoty, nikoli dávce. Z různých organických látek (hnůj, kompost, rašelina) se jako nejúčinnější ukázala aplikace slatinné rašeliny, která neutralizuje kyselé půdy a současně působí jako vhodný sorbent. Huminové kyseliny (HK) reprezentují spolu s fulvo kyselinami (FK) a huminem tři základní frakce humusu. Huminové kyseliny jsou díky svým sorpčním vlastnostem, jak uvádějí mnozí autoři (např. Mestek a Volka, 1993; Zhang a kol., 1997) mimořádně aktivní při interakcích různých organických a anorganických kontaminantů. Ovlivňují jejich mobilitu, biologickou dostupnost, degradaci a fytotoxicitu (Clapp a kol., 2001). Více autorů uvádí, že vazba kovu na POH je silnější při vyšším zastoupení aromatických řetězců ve struktuře POH (Preston, 1996).

Významným vazebným místem kovů na POH je množství funkčních skupin. Karboxylové skupiny hrají v tomto směru nejvýznamnější roli (Tan, 2003). Kovy mohou vytvářet rozdílné komplexy s organickou hmotou (HK a FK) v závislosti na charakteru kovu (Stevenson, 1994). Vyšší procento stopových prvků se váže na FK, než na HK. Hodnoty se

však velmi liší v závislosti na půdním typu (Donisa a kol., 2003). Například měď vytváří s HK pomalu rozpustné komplexy, ve kterých je těžko dostupná oproti tomu Cd je v těchto komplexech vyměnitelné a tedy dobře dostupné (Zalidis a Barbauiarinis Matsi., 1999).

#### 3.4.2.3. Vliv interakce kontaminantů s minerální fází půd

Biologická dostupnost rizikových prvků závisí na jejich vazbě na minerální částice. Například Pb je méně rozpustné, méně mobilní a méně biologicky dostupné, pokud je přítomné ve formě krystalických minerálů (např. galenit PbS), než pokud je pouze sorbované na povrchu minerálů. Z nich může být desorbováno při snížení pH půdního roztoku. Minerální povrchy v kontaktu s vodnými roztoky lze charakterizovat pomocí bodu nulového náboje ( $pH_{ZPC}$ ), který představuje hodnotu pH, při které je povrch elektricky neutrální. Při nižších hodnotách než  $pH_{ZPC}$  je povrch kladně nabitý, v důsledku nadbytku protonů a při hodnotách vyšších než  $pH_{ZPC}$  je na negativně nabitým povrchu nadbytek  $OH^-$  skupin, resp. povrch je deprotonován. (Brown a kol., 1999). Závislost sorpce prvků na pH se liší v závislosti na tom, zda je prvek přítomný jako kation nebo anion. Sorpce kationtů se bude s narůstajícím pH (se zvyšujícím se záporným nábojem na povrchu) zvyšovat. V případě aniontů bude závislost opačná (Makovníková a kol., 2006).

Velký vliv na efektivnost sorpce prvků má též typ interakcí s minerálním povrchem. Ion prvků může být relativně slabě vázán prostřednictvím elektrostatické adsorpce. Nevznikají žádné chemické vazby a ionty mohou být relativně lehce desorbované. V jiných případech, kdy dojde ke vzniku kovalentních vazeb, jsou ionty relativně silně vázané a obtížně desorbovatelné. Se zvyšujícím se množstvím sorbovaného iontu může docházet k tvorbě povrchových sraženin. Tento proces je možné využít na imobilizaci některých prvků v kontaminovaných půdách. Jako příklad lze uvést spolusrážení Pb s fosforečnany, kdy vzniká téměř nerozpustný  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (pyromorfit) (Makovníková a kol., 2006).

Významným procesem je adsorpce na jílové minerály vzhledem k jejich vysoké sorpční kapacitě. Schopnost jílových minerálů vázat rizikové prvky přítomné ve formě kationtů závisí na jejich kationtové výměnné kapacitě. Výměnná kapacita jílových minerálů je různá a klesá v pořadí: montmorillonit > illit > kaolinit. Adsorpce kontaminantů na jílové minerály probíhá jako elektrostatická, nebo jako chemická. Typ interakce mezi prvkem a minerálem ovlivňuje také rychlost a reverzibilitu sorpce. Při elektrostatické absorpci je sorpce rychlá a vratná, zatímco při chemické sorpci bývá pomalejší a může být ireverzibilní. (Makovníková a kol., 2006).

Při sorpci na povrchu hydratovaných oxidů Fe, Mn a Al vznikají vazby mezi anionty, kationty a skupinami OH<sup>-</sup>. Povahu vazby řídí hodnota pH. Význam hydratovaných oxidů jako sorbentů pro Cd, Pb a Cu v různých druzích půd dokumentují např. Strawn a Sparks (1999). Zásadní úlohu při sorpci rizikových prvků mají oxidy Fe především v oxidačním horizontu glejových půd. Omezení mobility a biologické dostupnosti lze dosáhnout i aplikací anorganických asanačních materiálů. Jako příklad lze uvést bentonit, jak studovali například Balík a kol. (2000) u půd kontaminovaných kaly z čistíren odpadních vod.

#### 3.4.2.4. Vliv mikrobiální sorpce a akumulace rizikových prvků

Mikroorganismy významně ovlivňují chování toxických prvků ve vodních i půdních ekosystémech. Podílejí se na změně jejich rozpustnosti, biologické dostupnosti a mobility. Buňky mikroorganismů využívají mnoho mechanismů pro sorpci a akumulaci prvků. Patří sem aktivní transport, extracelulární tvorba komplexů, srážení, oxidačně-redukční reakce nebo přeměna na méně toxické formy. Mikroorganismy jsou schopny akumulovat mnoho prvků z vnějšího prostředí. Schopnost přijímat a akumulovat prvky mají živé i mrtvé buňky. Příjem prvků mikroorganismy probíhá dvojím způsobem. Prvním, většinou rychlým je navázání nebo adsorpce na buněčnou stěnu. Ten probíhá především u mrtvých buněk. Druhým výrazně pomalejším je transport přes buněčnou membránu. Transport přes buněčnou stěnu je ovlivňován faktory prostředí (teplota, koncentrace kovů, pH a iontová síla, nepřítomnost zdroje energie, vyloučení látek komplexotvorných nebo schopných tvorby sraženin), fyziologickým a morfologickým stavem buněk (složení buněčných stěn, tvorba extracelulárních polymerů). Buněčný obal má elektronegativní (záporný) náboj, proto vzájemně silně reaguje s kovovými ionty. Buňky jsou někdy téměř potaženy vrstvou solí kovů. Sírné bakterie produkují sulfan (H<sub>2</sub>S), který reaguje s těmito prvky za vzniku ve vodě nerozpustných sulfidů. Kombinace biosrážení a biovytluhování se je účinná technologie pro odstraňování kontaminantů z půd (Dercová a kol, 2005).

Mnohé prvky jsou pro růst buněk esenciální a mikroorganismy disponují specifickými transportními systémy pro jejich akumulaci z vnějšího prostředí. Takto mohou do buněk vnikat i ostatní neesenciální prvky. V případě, že dojde ke zvýšení koncentrace rizikových prvků v prostředí, jsou mikroorganismy schopny navýšit produkci vnitrobuněčných proteinů, jež mají schopnost vázat tyto prvky (Makovníková a kol., 2006).

Celá řada bakterií produkuje i extracelulární polymery, které tvoří agregáty či kapsle v okolí buněk a jsou schopné vázat kovové kationty. Technologie založené na využití

mikroorganismů pro dekontaminaci půd a vody od rizikových prvků jsou dnes již využívány a nadále jejich význam bude vzrůstat.

### 3.5. Fyzikálně-chemická stabilizace

Zpřísnění kritérií vymezuje povolený maximální obsah rizikových prvků v přírodních i odpadních vodách, půdách či atmosféře, vede k hledání nových řešení vedoucích k regulaci nebezpečných škodlivin v životním prostředí. Pro rychlou eliminaci vysokých koncentrací rizikových prvků v půdě existuje celá řada chemicko-fyzikálních procesů, např. srážení, oxidačně-redukční reakce, filtrace, dialýza, iontová výměna a sorpce na vhodné sorbenty (Havelcová a kol., 2011), které se provádějí většinou *ex-situ*.

Většina výše zmiňovaných metod je spolu s klasickými postupy při sanaci zeminy (výkop a skládkování) finančně nákladná, ve větším měřítku je tedy nelze uplatnit. Je potřeba hledat a rozvíjet alternativní metody, které jsou méně nákladné a šetrné k životnímu prostředí. Jednou z těchto metod je právě stabilizace *in situ*, zejména použití sorbentů na bázi přírodních materiálů, jako jsou oxidy kovů, jíly, zeolity, rašelina, popílek a polymery získávané z rostlinné a živočišné biomasy, např. chitin-chitosan (Bailey a kol., 1998).

Podstatou stabilizačního procesu je změna fyzikálních a chemických vlastností půdy, které pak má za následek snížení mobility rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Jedná se o chemickou reakci, při které dochází k přeměně na nerozpustný produkt a ke snížení vyluhovatelnosti jednotlivých složek, nebo jejich zachycení na vhodný sorbent (Kafka a Vošický, 1998).

Stabilizaci lze považovat za součást metody solidifikace/stabilizace, společně označovaných jako metody S/S. Jak je uvedeno v Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide (FRTR, 2002): „solidifikace/stabilizace snižuje mobilitu nebezpečných látek a kontaminantů v životním prostředí pomocí chemických a fyzikálních prostředků“.

V další části práce budou popsány vybrané metody sloužící k *in-situ* stabilizaci prvků v půdním ekosystému, snížení jejich vyluhovatelnosti a mobility, fixací na vhodný sorbent a přeměna prvků na jejich méně toxické formy. Dále budou blíže popsány vybrané druhy sorbentů na přírodní bázi, jejichž využití je ekonomicky schůdné, při zachování stejné efektivity, jako u nákladnějších metod.

### 3.5.1. Imobilizace rizikových prvků

Nebezpečí anorganických kontaminantů závisí na jejich biologické dostupnosti a koncentraci pro rostliny a organismy. K imobilizaci rizikových prvků se využívá různých sorpčních procesů. Patří mezi ně adsorpce na minerální povrchy, tvorba stabilních komplexů s organickými ligandy, povrchové srážení a iontová výměna. Srážení ve formě solí může taktéž přispět ke snížení mobility kontaminantů v půdě. Všechny tyto procesy jsou ovlivněny mnoha faktory (pH, redoxní potenciál, kationtová výměnná kapacita, kvalita a kvantita organické hmoty, oxidů a jílových minerálů, stupeň provzdušnění půdy) a výběr vhodného stabilizačního činidla závisí na druhu kontaminantu (Kumpiene a kol., 2006).

V následujícím textu budou popsány vhodné metody imobilizace dle jednotlivých rizikových prvků.

#### 3.5.1.1. Arsen (As)

Mobilita As je řízena sorpčními procesy a spolusrážením s oxidy kovů. Sorpce je obecný pojem pro adsorpci a absorpci a označuje schopnost látky vázat se na pevné částice půd a sedimentů. Mluvíme-li o adsorpci, jedná se o vazbu látky na povrch částic. Absorpce pak představuje průnik látky do vnitřních pórů částic. Na změnu mobility mají výrazný vliv sloučeniny a oxidy Fe a v menší míře oxidy Mn.  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sírany mají značný vliv na snížení mobility (Moore a kol., 2000; Kim a kol., 2003; Hartley a kol., 2004).  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sírany se v porovnání s dalšími sloučeninami Fe projeví jako neúčinnější. Podrobný přehled nejnovějších poznatků v oblasti využití oxidů Fe, Mn a Al pro stabilizaci As a dalších prvků shrnují Komárek a kol. (2013).

Mobilita As může být snížena za vzniku amorfního arseničnanu železitého ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Carlson a kol., 2002), nebo sekundární oxidací skoro nerozpustného minerálu sorbitu ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Sastre a kol., 2004). Výhodou použití  $\text{Fe}^0$  oproti solím Fe je, že první z jmenovaných obsahuje třikrát více Fe, než nejběžnější soli. V dlouhodobém horizontu je jeho využití perspektivní i přes pomalejší oxidační reakce v půdě. Leupin a Hug (2005) objevili, že při nepřetržitém, pomalém uvolňování železa, např. v důsledku koroze, jsou poskytnuty vhodné podmínky pro oxidaci  $\text{As}^{\text{III}}$  a  $\text{As}^{\text{V}}$ , které jsou snadněji adsorbovány na další Fe hydroxidy. Při přidání velkého množství, lehce rozpustných solí Fe do půdy může mít reverzibilní efekt na retenci As (Tamura a kol., 1980; Hacherl a kol., 2001).

Aplikace oxidů Mn je méně prostudovaná než u oxidů Fe, dokáží však adsorbovat velké množství As (Chiu a Hering, 2000) a samostatně, nebo v kombinaci s oxidy Fe výrazně



snížují mobilitu a toxické účinky As v půdách (Mench a kol., 2000). Dokáží efektivně oxidovat  $\text{As}^{\text{III}}$  a  $\text{As}^{\text{V}}$  (Tournassat a kol., 2002) a přispět tak ke snížení jejich toxicity. Oxidy Mn mohou snížit mobilitu As pomocí spolusrážení jako  $\text{MnHAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Tournassat a kol., 2002), nebo jako vysoce nerozpustný minerál  $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Porter a kol., 2004).

#### 3.5.1.2. Zinek (Zn)

Zinek se v půdě vyskytuje převážně ve formě jednoduchých sulfidů, ale také silikátů, kde nahrazuje  $\text{Mg}^{2+}$  (Kabata-Pendias a Pendias, 2000; Mancea a kol., 2004). Výběr vhodné stabilizační metody může zdát snazší. Mobilita Zn se však mění v přítomnosti P, Ca, Al, Mn a Fe a půdní organické hmoty. Zn může za vhodných podmínek vytvářet hydroxidy, uhličitany, fosforečnany, sulfidy, molybdenany a komplexy s organickými ligandy (Alloway, 1995). Hlavní mechanismy ovlivňující mobilitu Zn je kationová výměna a tvorba komplexů s organickými ligandy v kyselých půdách (Kabata-Pendias a Pendias, 2000).

Snadno mobilní a přístupný je v kyselých, lehkých minerálních půdách (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Mobilita Zn se začíná snižovat již při pH půdy  $> 4,5$  (Balík a kol., 1998). V kyselém prostředí vzniká  $\text{Zn}^{2+}$ , při zvyšování pH v blízkosti neutrální hodnoty se sráží ve slabě rozpustný  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Dalším zvyšováním pH se tvoří málo rozpustné zinečnatany vápenaté ( $\text{CaZnO}_2$ ). Imobilizace probíhá nejsilněji v půdách bohatých na Ca a P (Beneš, 1994), v půdách dobře provzdušněných, obsahujících sloučeniny S, zvýšené množství silikátů a hydratovaných oxidů (Kabata-Pendias a Pendias, 2000).

#### 3.5.1.3. Měď (Cu)

Stabilita Cu v půdě je silně závislá především na pH, s klesajícím pH se zvyšuje mobilita prvku v půdě. Uhličitany, fosfáty a jíly mohou snížit mobilitu Cu v půdě (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Aplikace popílku do půd kontaminovaných Cu, je dalším efektivním řešením pro omezení mobility Cu za zvýšení pH půdy (Jackson a Miller, 2000). Nejnižší mobilita Cu je v oblasti lehce zásaditého pH, při přechodu pH do silně alkalické oblasti ( $>10$ ) se může lehce zvýšit, vzhledem k tvorbě  $\text{OH}^-$  komplexů (van der Sloot a kol., 1997). Zvýšením podílu jílových minerálů v půdě výrazně klesla mobilita Cu (až o 77 %) (Alvarez-Ayuso a Garcia-Sanchez, 2003).

V menší míře mohou snížit mobilitu a biologickou dostupnost Cu v půdě i vedlejší průmyslové produkty (např. dolomitické zbytky a sádra), jak popsali Garrido a kol. (2005). Ačkoli aplikace oxidů Fe, Mn a Al je obecně dobré řešení pro snížení mobility Cu (Kabata-

Pendias a Pendias, 2000), jejich aplikace do půdy nemusí vést vždy úspěchu. Dobře známa je afinita Cu k organické hmotě, v přítomnosti rozpuštěné  $\text{OH}^-$  roste její mobilita a vytváří komplexy (Hsu a Lo, 2000). Vyšší mobilita Cu a její dostupnost pro organismy (žížaly) byla zaznamenána v půdách po aplikaci čistírenského kalu (Kizilkaya, 2004). Rašelina a půdy obsahující velký podíl organické hmoty mohou vázat značné množství z celkového obsahu Cu v kontaminovaných půdách (Balasoioiu a kol., 2001).

#### 3.5.1.4. Chrom (Cr)

Mobilita Cr závisí v půdě na jeho oxidačním stavu. Hlavním cílem při stabilizaci Cr je tedy snížení vysoce toxického šestimocného  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  na trojmocnou, méně toxickou formu  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Chrom není v popředí zájmu studií zaměřených na vliv rizikových prvků na půdní systém, jeho vliv na půdní změny byl pozorován v rámci studií jiných kontaminantů. Důvodem je zřejmě nízká reaktivita forem Cr, které se běžně vyskytují v půdě (např.  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ ) (Barnhart, 1997).

Srážení Cr v půdách je urychleno přítomností organické hmoty a dvojmocného železa  $\text{Fe}^{2+}$ . Spolusrážením s hydroxidy Fe dojde k dlouhodobému snížení mobility a dostupnosti chromu v půdách (Fendorf, 1995). Jindy v hojně míře využívané oxidy Mn mají v případě Cr negativní efekt. Dochází k oxidaci méně toxické formy  $\text{Cr}^{\text{III}}$  na formu  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , která, jak již bylo zmíněno je mnohem více toxická (Guha a kol., 2001; Pantsar-Kallio a kol., 2001; Kim a Dixon, 2002).

#### 3.5.1.5. Olovo (Pb)

Olovo je jedním z nejméně mobilních prvků, je velmi dobře adsorbováno jílovou frakcí a humusem (Beneš, 1994). Vysoký obsah Pb v půdě snižuje biologickou aktivitu půdy. Velmi malá mobilita Pb má za následek většinou trvalou kontaminaci, snížení rozpustnosti lze dosáhnout vápněním. V půdách s alkalickou hodnotou pH dochází k vysrážení Pb ve formě fosfátů, hydroxidů, uhličitanů a tvorbě organických komplexů obsahujících Pb (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Většina studií na imobilizaci Pb byla provedena za pomoci různých sloučenin fosforu (fosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, kyseliny fosforečné) a jejich vzájemnou kombinací, kde dojde k následné iontové výměně a srážení, za vzniku minerálu typu pyromorfit. Vzniklé minerály mají velmi nízkou rozpustnost (Kumpiene a kol, 2006). Rychlost a účinnost imobilizace olova závisí na rozpustnosti Pb a sloučenin P. Fosforečnany a kyselina fosforečná ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) jsou ve srovnání s fosfátovými horninami daleko lépe rozpustné,

jejich využití je tedy mnohem více efektivní. Snadněji rozpustné sloučeniny P mohou snížit pH půdy a zvýšit tak koncentraci iontů Pb v roztoku, což vede k vytvoření pyromorfitu (Chen a kol., 2003). Na druhé straně snížení pH půdy může mít za následek vyplavování jiných prvků (Cd, Ni, Zn, Cu) a zvýšení toxicity (Ownby a kol., 2005). Použití sloučenin fosforu k imobilizaci Pb v půdě může vést k nadměrnému zatížení půdy fosforem, který je následně vyplavován a je potencionálním zdrojem eutrofizace povrchových vod, vhodně zvolenou metodou čištění na ČOV lze ale množství fosforu na výstupu z čistírny snížit do té míry, aby voda mohla být vypuštěna do recipientu.

### 3.5.2. Sorbenty na přírodní bázi

Stávající metody využívané ke stabilizaci rizikových prvků v kontaminovaných půdách jsou finančně nákladné, není tedy možné je uplatnit ve větším rozsahu. Přírodní materiály, nebo odpady z některých výrobních odvětví mající vysokou sorpční kapacitu, lze je snadno získávat a současně likvidovat s minimálními náklady. Obecně lze sorbent považovat za nízkonákladový, pokud jsou minimální náklady na jeho zpracování, hojně se vyskytuje v přírodě, nebo vzniká jako odpad v různých výrobních odvětvích (Bailey a kol., 1998). Následující text prezentuje několik nejznámějších a nejpoužívanějších zástupců skupiny sorbentů.

#### 3.5.2.1. Jíl

Adsorpční schopnosti jílu vyplývají z jeho negativního náboje. Záporný náboj je neutralizován přítomností pozitivně nabitých částic, což dává jílu schopnost připoutat k sobě kationty, jako jsou například kovy (Cadena a kol., 1990). Jsou známy tři základní skupiny jílu. Patří mezi ně kaolinit, slída (např. illit) a smektit (např. montmorillonit). Nejvhodnějším z těchto tří druhů jílu, je montmorillonit. Pro jeho velkou sorpční plochu, nejvyšší kationovou výměnou kapacitu a nejmenší krystaly se očekává i jeho největší sorpční schopnost. Griffin a kol. (1977) zjistili, že schopnost montmorillonitu poutat rizikové prvky, je 5x větší než je tomu v případě kaolinitu.

Jako vhodný sorbent pro odstranění rizikových prvků z odpadních vod se ukázal bentonit, jehož hlavní složkou je montmorillonit (Bailey a kol., 1998). Jíl bývá často modifikován pro zlepšení jeho sorpčních vlastností. Upravení vlastností bentonitu, konkrétně přizpůsobení nahrazením vyměnitelných přírodních iontů za organofilní ionty TMA<sup>+</sup> (tetramethylamoniový ion) pro sorpci Pb a Cr, vedlo ke zlepšení sorpčních vlastností Pb

iontů, ale mělo minimální vliv na ionty Cr. Mezi další úpravy pro zlepšení sorpčních vlastností patří tepelné ošetření (Bailey a kol., 1998).

Jíly díky svým adsorpčním vlastnostem, nízkým nákladům, hojnému výskytu v přírodě jsou ať už ve svém přírodním stavu, nebo dle potřeb upraveném na míru vhodnou alternativou na sorpci rizikových prvků v půdě.

#### 3.5.2.2. Zeolit

Zeolity jsou přirozeně se vyskytující silikátové minerály, které mohou být vyrobeny i synteticky. Nejhojnějším typem je pravděpodobně klinoptilolit (Ming a Dixon, 1987). Sorpční vlastnosti zeolitů jsou výsledkem jejich iontově výměnné schopnosti. Trojrozměrné uspořádání atomů vytváří kanálky, v nichž se mohou zachytávat látky plynného, kapalného a i pevného skupenství. Tato struktura umožňuje dehydrataci, výměnu iontů a absorpci molekul různých velikostí. Díky jeho schopnosti vyměnit pozitivně nabitě ionty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{K}^+$  za ionty kovů ve své struktuře, je vhodným sorbentem (Bailey a kol., 1998).

Leppert (1990) výzkumem zjistil, že klinoptilolit, nebo horniny, které jej obsahují, mají vysokou sorpční kapacitu na Pb, i přesto, že v okolí se vyskytovaly i konkurenční ionty. Z těchto důvodů by byl vhodným sorbentem na odstranění Pb z odpadních vod a jeho následná likvidace, jako nebezpečného odpadu.

#### 3.5.2.3. Rašelina

Rašelina je velmi dobrý, dobře dostupný sorbent, který je schopen adsorbovat poměrně široké spektrum rizikových kovů. Rašelina je poměrně složitý půdní materiál z organické hmoty v různém stupni rozkladu. Hlavní složkou je lignin a celulóza. Tyto složky obsahují funkční skupiny, (alkoholy, aldehydy, ketony, ethery, kyseliny, hydroxidy atd.) které se mohou zapojit do chemické vazby. Díky těmto vlastnostem má rašelina vysokou hodnoty iontové výměnné kapacity a je vhodným sorbentem při odstraňování rizikových prvků. Schopnost adsorbovat prvky je natolik velká, že v některých případech se rašeliniště těží z důvodu vysokého obsahu rizikových prvků (Bailey a kol., 1998).

Výše sorpce je závislá na iontové výměnné kapacitě a schopnosti rašeliny utvářet komplexy. Tyto vlastnosti se mění v závislosti na typu rašeliny (Chen a kol., 1990). Adsorpční kapacita a hodnoty iontové výměny jsou závislé na podmínkách, jako je pH, iontová síla, druhu rašeliny a koncentraci. Je mnoho odlišných typů rašeliny s rozdílnými

chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Rašelina stejně, jako jiné sorbenty může být upravena pro zlepšení jejích sorpčních vlastností (Bailey a kol., 1998).

Například Kertman a kol. (1993) upravují rašelinu pro adsorpci rizikových prvků z řady kovů pomocí levných a dostupných chemikálií, které ale blíže nespecifikují.

#### 3.5.2.4. Popílek

Grover a Narayanaswamy (1982) zjistili, že popílek, který je odpadním produktem z tepelných elektráren má adsorpční schopnosti pro  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Popílek se skládá z uhlíku a oxidů křemíku, hliníku a železa. Vlastnosti popílku jsou velmi variabilní, mění se s obsahem vápence (Kapoor a Viraraghavan, 1996). Výhodou popílku je jeho snadná solidifikace, která se liší pro různé druhy popílků, proto je nutné její experimentální ověření a optimalizace poměru matrice a popílku. Obsahuje totiž částice, které snadno reagují s vápnem v přítomnosti vody a tvoří cementové vápenato-křemičité hydráty. Popílek může obsahovat stopové množství rizikových a radioaktivních prvků. Možnost vyluhovatelnosti těchto prvků by měla být vždy před potenciální aplikací tohoto materiálu posouzena a vyhodnocena (Bailey a kol., 1998).

#### 4. Závěr

Byly popsány možné zdroje vybraných rizikových prvků, jejich toxicita, způsoby vstupů do půd, mobilita a možnosti snížení jejich biologické dostupnosti, toxicity a mobility v půdách pomocí chemické stabilizace. Ze shromážděných poznatků vyplývá následující:

1. Je zřejmé, že mobilitu a biologickou dostupnost prvků v půdě ovlivňuje řada faktorů. Jsou to zejména: půdní reakce, obsah a kvality organické hmoty, minerální složení půdy, zrnitost půdy, přítomnost huminových látek a jílu a přítomnost hydratovaných oxidů Fe a Mn.
2. Jednou z možností jak zamezit vstupu rizikových prvků z půdy do potravních řetězců je jejich stabilizace. Již byla testována celá řada stabilizačních opatření, která mohou účinně omezit mobilitu prvků v půdě. Značná pozornost je věnována zejména přírodním materiálům, které jsou snadno dostupné a jejich aplikace je ekonomicky výhodná. Jako příklady byly uvedeny nejznámější a nejpoužívanější sorbenty této skupiny jílu, zeolit, rašelina a popílek.
3. Ukazuje se, že v případě kontaminace lokality více než jedním prvkem (což je poměrně častý jev) může být volba stabilizačního opatření problematická, protože všechny rizikové prvky nereagují na jednotlivá opatření stejně. Například aplikace oxidů železa významně omezí mobilitu As, ale může zvýšit mobilitu Cu a Zn. Proto je nutné použití materiálů pro stabilizaci vždy pečlivě zvažovat a jeho účinnost v konkrétních podmínkách otestovat.

## 5. Seznam literatury

- Adriano, D. C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer. s. 867
- Alloway, B., J. 1995. Heavy metals in soils. s.368.
- Alvarez -Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. Environmental Pollution 125 (3). 337–344
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, M., Adrian, D. 1998. Water Resources 33 (11). 2469-2479
- Balasoiu, C. F., Zagury, G. J., Deschênes, L. 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. The Science of the Total Environment 280 (1–3). 239–255
- Balík, J., Tlustoš, P., Pavlíková, D., Száková, J., Kaewrahn, S., Hanč, A. 2000. Rostlinná Výroba 46. s. 273
- Bamhart, J. 1997. Occurrences, uses, and properties of chromium. Regulatory Toxicology and Pharmacology 26 (1). S3–S7
- Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J. 1995. Toxické kovy v životním prostředí a pracovním prostředí člověka. s. 288
- Beneš, S. 1994. Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, II část. s. 159
- Blodau, C., Fulda, B., Bauer, M., Knorr, K. H. 2008. Arsenic speciation and turnover in intact organic soil mesocosms during experimental drought and rewetting. Geochimica et Cosmochimica 72. 3991-4007
- Brown, G. E. Jr., Foster, A. L., Ostergren, J. D. 1999. Mineral surface bioavailability of heavy metals a molecular-scale perspective Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 96. 3388-3395
- Cadena, F., Rizvi, R., Peters, R. W. 1990. Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite. In Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the twenty-second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. 77-94

- Carlson, L., Bigham, J. M., Schwertmann, U., Kyek, A., Wagner, F. 2002. Scavenging of As from Acid mine drainage by Schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology* 36. 1712–1719
- Clapp, C. E., Hayes, M. H. B., Senesi, N., Bloom, P. R., Jardine, P. M. 2001. Humic Substances and Chemical Contaminants. *Soil Science Society of America*. s. 502
- Cullen, W. R., McBride, B. C., Manji, H., Pickett, A. W., Rglinski, J., 1989. The metabolism of methylarsine oxide and sulfide. *Applied Organometallic Chemistry* 3. 71-78
- Dercová, K., Makovníková, J., Barančíková, G., Žuffa, J. 2005. Bioremediacia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy. *Chemické Listy* 99. 682-693
- Donisa, C., Mocanu, R., Steinne, E. 2003. *Geoderma* 111. 75
- Dreosti, I. E., Smith, R. M. 1983. Neurobiology of the Trace Elements Neurotoxicology and Neuropharmacology. The Human Press Inc. s. 323
- Drinker, K. R., Drinker, P. J. 1928. Metal fume fever: V. Results of the inhalation by animals of zinc and magnesium oxide fumes. *Industrial Hygiene* 10. 56-72
- Duncan, J. R., Dreosti, I. E., Albrecht, C. F. 1974. Zinc intaken and growth of transplanted hepatoma by 3'-methyl-4'-dimethylaminoazobenzen. *National Cancer Instiutute* 53. 277-278
- Durum, W. H., Hem, J. D., Heidel, S. G. 1971. Reconnaissance of selected minor elements in surface waters if the United States, U. S. Geol. Survey Circ. 643. 1-49
- Fendorf, S. E. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 67. 55–71
- FRTR, Federal Remediation Technology Roundtable. 2002. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. [cit. 2012-03-29] Dostupné z: <http://www.frtr.gov/matrix2>
- Garrido, F., Illera, V., Garcia-Gonzalez, M. T. 2005. Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb



- availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry* 20 (2). 397–408
- Griffin, R. A., Fros, R. R., Au, A. K., Robinson, G. D., Shrimp, N. F. 1977. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy metal adsorption. *Environmental Geology* 79. 1-47
- Grover, M., Narayanaswamy, M. S. 1982. Removal of hexavalent chromium by adsorption on fly ash. *The Institution of Engineer, Environmental Engineering Division* 163. 36-39
- Guha, H., Saiers, J. E., Brooks, S., Jardine, P., Jayachandran, K. 2001. Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand. *Journal of Contaminant Hydrology* 49 (3–4). 311–334
- Hacherl, E. L., Kosson, D. S., Young, L. Y., Cowan, R. M. 2001. Measurement of Iron (III) bioavailability in pure iron oxide minerals and soils using anthraquinone-2, 6-disulfonate oxidation. *Environmental Science and Technology* 35 (24). 4886–4893
- 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.
- Havelcová, M., Mizera, J., Machovic, V., Pribyl, O., Borecká, L., Krausová, I. 2011. Sorbents Based on Humic Substances and Chitosan. *Chemické Listy* 105, 913-917
- Hornburg, V., Brümmer, G. 1993. Heavy metals in soils: 1. Experiments on heavy metal mobility. 467-477.
- Hsu, J. H., Lo, S. L. 2000. Characterisation and extractability of copper, manganese, and zinc in swine manure composts. *Journal of Environmental Quality* 29 (2). 447–453
- Chen, M., Ma, L. Q. Singh, S. P., Cao, R. X., Melamed, R. 2003. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Advances in Environmental Research* 8 (1). 93–102
- Chen, X. -H., Gosset, T., Thévenot, D. R. 1990 Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Resistant* 24(12). 1463-1471

- Chiu, V. Q., Hering, J. G. 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science and Technology* 34. 2029–2034
- Jackson, B. P., Miller, W. P. 2000. Soil solution chemistry of a fly ash, poultry litter and sewage sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality* 29 (2), 430–436
- Jones, L. M. P., Javris, S. C. 1981. The fate of heavy metals. *The Chemistry of Soil Processes*. 593-619
- Kabata -Pendias. A., Pendias. H. 2000. *Trace Elements in Soils and Plants*. p. 432
- Kafka, Z., Punčochářová, J. 2002. *Chemické listy* 96. 611-617
- Kafka, Z., Vošický, J. 1998. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické Listy* 92. 789-793
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. 1996 Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. *Journal of Environmental Engineering. ASCE* 122(3). 243
- Kertman, S. V., Kertman, G. M., Chibrikova, Zh. S. 1993. Peat as a heavy-metal sorbent. *Journal of Applied Chemistry U.S.S. R.* 66(2). 465-466
- Kim, J. G., Dixon, J. B. 2002. Oxidation and fate of chromium in soils. *Science and Plant Nutrition* 48 (4). 483–490
- Kim, J. -Y., Davis, A. P., Kim, K. W. 2003. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. *Environmental Science and Technology* 37. 189–195
- Kizilkaya, R. 2004. Cu and Zn accumulation in earthworm *Lumbricus terrestris* L. in sewage sludge amended soil and fractions of Cu and Zn in casts and surrounding soil. *Ecological Engineering* 22 (2). 141–151
- 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
- Komínková, D. 2008. *Ekotoxikologie*. p. 156
- Korbel, P., Novák, M. 1999. *Encyklopedie minerálů*. s. 296
- Kubík, L., 2011. Těžké kovy v zemědělských půdách. *Zemědělec* 42. 24-25

- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, Ch. 2006. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28. 215-225
- Leppert, D. 1990. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water. *Mining Engineering* 42(6). 604-608.
- Leupin, O. X., Hug, S. J. 2005. Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research* 39 (9). 1729–1740
- Mahler, R. J., Bingham F. T. 1980. Cadmium - enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts and cadmium uptake. *Journal of Environmental Quality* 9. 359-364
- Makovníková, J. 2000. Závislosti medzi vybranými pôdnymi parametrami a prístupným obsahom kadmia, olova, medi a zinku. *Rostlinná Výroba* 46. 289-296
- Makovníková, J., Barančíková, G., Dlapa, P., Dercová, K. 2006. Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické listy* 100. 424-432
- Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B. 2004. Natural speciation of Zn at the micrometer in a clayey soil using X-ray fluorescence, adsorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (11). 2467–2483
- Matrka, M., Rustek, V. 1991. *Průmyslová toxikologie*. VŠCHT. s. 157
- Mengel, K., Kirkby, E. A. 2001. *Principles of Plant Nutrition*. s. 668
- Mench, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Lepp, N. W., Edwards, R. 2000. In situ metal immobilisation and phytostabilisation of contaminated soils. *Phytoremediation of contaminated soil and water*. p. 345
- Mestek, O., Volka, K. 1993. Interakce těžkých kovů s půdními složkami. *Chemické listy* 87. 95
- Ming, D. W., Dixon, J. B. 1987 Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays Clay Minerals* 35(6). 463-468

- Moore, T. J., Rightmire, C. M., Vempati, R. K. 2000. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil & Sediment Contamination* 9 (4). 375–405
- Ownby, D. R., Galvan, K. A., Lydy, M. J. 2005. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. *Environmental Pollution* 136 (2). 315–321
- Pantsar -Kallio, M., Reinikainen, S. P., Oksanen, M. 2001. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta* 439. 9–17
- Perk, M. 2006. *Soil and Water Contamination*. 129
- Pertold, Z. 1998. Přírodní i jiné zdroje arsenu a způsoby, jak jej zneškodnit. *Vesmír* 77. 323
- Poon, C. S., Qiao, X. C., Cheesman, C. R., Lin, Z. S. 2006. *Environmental engineering science* 23. Feasibility of Using Reject Fly Ash in Cement-Based Stabilization/Solidification Processes. 14-23
- Porter, S. K., Scheckel, K.G., Impellitteri, C.A., Ryan, J.A. 2004. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 34. 495–604
- Preston, C. M. 1996. Application of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Science* 161. 144
- Raclavská, H. 1998. Znečištění zemin a metody jejich dekontaminace. p. 111
- Rosas, I., Belmont, R., Armeinta., A., Baez., A., Baez, A. 1999. Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water, Air and Soil Pollution* 112. 133-149
- Sadiga, M. 1990. *Water, Air, Soil Pollutant Quality* 19. 366
- Sastre, J., Hernandez, E., Rodriguez, R., Alcobe, X., Vidal, M., Rauret, G. 2004. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Science of the Total Environment* 329. 261–281
- Statistická ročenka životního prostředí ČR. 1996. Ministerstvo životního prostředí ČR. s. 337

- Stevenson, F. J. 1994. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. s. 496
- Strawn, D. G., Sparks, D. L. 1999. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 216. 257-269
- SzÁková, J., Mihaljevič, M., Tlustoš, P. 2007. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chemické listy* 101. 397-405
- Tamura, H., Kawamura, S., Hagayama, M. 1980. Acceleration of the oxidation of Fe<sup>2+</sup> ions by Fe(III) oxyhydroxides. *Corrosion Science* 20. 963–971
- Tan, K. H. 2003. Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies. s. 386
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals *Analytical Chemistry* 59. 844-851
- Tlustoš, P., SzÁková, J., Šichorová, K., Pavlíková, D., Balík, J. 2007. Rizika kovů v půdě v argoekosystémech ČR. *Vědecký výbor fytosanitární a životního prostředí*. 5-11
- Tlustoš, P. 1999. Mobilita arsenu, kadmia a zinku v půdách s možností omezení jejich příjmu rostlinami. *Habilitační práce ČZU Praha*.
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., Manceau, A. 2002. Arsenic (III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese (II) arsenate. *Environmental Science and Technology* 36. 493–500
- Trebichavský, J., Havrdová, D., Blohberger, M. 1997. *Toxické kovy*. s. 509
- Uriu -Adams, J. Y., Keen, C. L. 2005. Trace Elements and Human Health Copper, oxidative stress, and human health. *Molecular Aspects of Medicine* 26. 268-298
- van der Sloot, H. A., Heasman, L., Quevauviller, Ph. 1997. Harmonization of Leaching/extraction tests. *Elsevier Publishers*. s. 281
- Wenzel, W., Adriano, D. C., Salt, D., Smith, R. 1999. *Phytoremediation: A Plant Microbe Based Remediation System*. ASA, CSSA, SSSA.

- Bioremediation of Contaminated Soils. Agronomy Monograph 37. 457-508
- WHO, World Health Organization. 1996. Zinc in drinking-water [on-line] [cit. 2012-03-20]  
Dostupné:  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwg/chemicals/zinc.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/zinc.pdf)
- Young, R. N., Mohamed, A. M. O., Warkentin B. 1992. Principles of Contaminant Transport in Soils. Elsevier Science Publisher. s. 327
- Zalidis, G., Barbaiarinis Matsi, T. 1999. Communications in Soil Science and Plant Analysis 30. 817-827
- Zhang, M., Alva, A. K., Li, C., Calvert, D. V. 1997. Chemical association of Cu, Zn, Mn and Pb in selected sandy soils. Soil Science 162. 181-188