

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



Bakalářská práce

Zinek v životním prostředí a metody remediacce

Autor: Ludmila Landová

Vedoucí: Ing. Zuzana Michálková

©2016 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci „Zinek v životním prostředí a metody remediace“ jsem vypracovala samostatně, pod vedením vedoucí bakalářské práce Ing. Zuzany Michálkové a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 4. 4. 2016

Podpis:

.....

Poděkování

Ráda bych zde poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zuzaně Michálkové, za odborné vedení, zájem, doporučení a užitečné připomínky, rady a čas, který mi věnovala v průběhu zpracování této práce. Mé poděkování patří též mé rodině a blízkým přátelům za pomoc a podporu během studia.

Abstrakt

Zinek a další rizikové prvky mohou působit negativně jak na životní prostředí, tak na lidské zdraví. V závislosti na koncentraci zinku v ekosystému může vytvářet nežádoucí účinky na životní prostředí i na člověka. V důsledku znečištění chybí vegetace na poškozených půdách, což má za následek silnou erozi půdy. Z těchto důvodů je nezbytná remediace půd kontaminovaných rizikovými prvky, aby se tak minimalizoval jejich dopad na ekosystémy. Tato práce se věnuje vlastnostem, využití, stabilitě a chování zinku a rizikových prvků v životním prostředí, včetně odstranění z kontaminovaných půd pomocí remediačních metod.

V experimentální části práce byl pomocí loužícího experimentu a testu kinetiky adsorpce zjišťován vliv činidel AMO (amorfní oxid manganu) a Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu) na stabilitu zinku a rizikových prvků v půdě. Z výsledků testu adsorpční kinetiky bylo zjištěna vysoká účinnost Sm-AMO na sorpci zinku a olova. V loužícím experimentu, mají činidla podobný vliv u většiny rizikových prvků, kdy Sm-AMO je stejně efektivní jako AMO, v některých případech má vyšší účinnost.

Klíčová slova: zinek, kontaminace, remediace, stabilizace, adsorpce

Abstract

Zinc and other heavy metals cause negative effects on both the environment and human health. Depending on the concentration of zinc in the ecosystem, it can produce unwanted effects in the environment and on the human. Due to pollution, vegetation may not be able to grow on the contaminated soils, which can further result in strong soil erosion. For these reasons, remediation of soils contaminated with risk elements is necessary to minimize their impact on ecosystems. This bachelor thesis describes properties, utilization, stability and behavior of zinc and other risk elements in the environment, including the removal from contaminated soils using remediation methods.

The experimental part aims at the influence of AMO and Sm-AMO on stability of zinc and risk elements in contaminated soil together with the adsorption kinetics of zinc onto these two materials. The results detected high efficiency of Sm-AMO on sorption of zinc and lead in the test kinetics of adsorption. For most heavy metals

having a similar effect, when Sm-AMO is as efficient as AMO, any cases, it has a higher efficiency.

Keywords: zinc, contamination remediation, stabilization, absorption

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Cíl práce	9
3. Literární rešerše.....	10
3.1. Zinek.....	10
3.1.1. Historický vývoj	10
3.1.2. Fyzikální a chemické vlastnosti.....	10
3.1.3. Výskyt.....	11
3.1.4. Využití	11
3.2. Rizikové prvky v životním prostředí.....	11
3.2.1. Zinek v životním prostředí.....	13
3.3. Škodlivé účinky rizikových prvků na lidské zdraví	16
3.3.1. Působení zinku na lidské zdraví.....	16
3.4. Mobilizace a imobilizace půdních kontaminantů.....	17
3.4.1. Mobilizace a imobilizace zinku	17
3.5. Remediacce půd kontaminovaných rizikovými prvky.....	18
3. 5. 1. Elektrokinetická remediacce půd kontaminovaných zinkem	19
3.6. Remediační technologie	20
3.6.1. Fytoremediace.....	20
3.6.2. Techniky fytoremediace	21
3.6.3. Omezení fytoremediace	24
4. Experimentální část.....	26
4.1. Materiál a metodika	26
4.1.1. Materiál, syntéza a charakteristika.....	26
4.1.2. Půdní vlastnosti.....	27
4.1.3. Loužící experiment	27
4.1.4. Kinetika adsorpce	27
4.1.5. Statistické vyhodnocení	28
4.2. Výsledky.....	28
4.2.1. Půdní charakteristiky	28
4.2.2. Loužící experiment	29
4.2.3. Kinetika adsorpce	33
4.3. Diskuze	35
5. Závěr	36
6. Seznam použitých zdrojů	37

7. Seznam obrázků	46
8. Seznam tabulek	47

1. Úvod

Znečištění životního prostředí zinkem a dalšími rizikovými prvky je aktuálním a stále závažnějším problémem u nás v České republice i ve světě. Navyšování množství zinku a rizikových prvků v půdách i vodách představuje jak riziko pro životní prostředí, tak i pro lidské zdraví. Rizikové prvky jsou biologicky neodbouratelné, a proto se shromažďují v životním prostředí. Kovy a polokovy mohou vstupovat do životního prostředí z antropogenních a přírodních zdrojů. Antropogenní zdroje vznikají činností člověka a zahrnují např. těžbu a tavení rud, užívání pesticidů a fosfátových hnojiv nebo užívání organických hnojiv v zemědělství. Mezi zdroje přírodní pak řadíme zejména sopečnou činnost, erozi a zvětrávání minerálů. Lidská činnost sice výrazně nepřispívá k celkovému množství zinku v globálních rozměrech, nicméně těžba, produkce a zpracování zinku do výrobků mohou způsobit únik do životního prostředí formou různých aplikací zinku, emisí z elektráren či jiných komunálních a průmyslových zdrojů.

Zinek je stopovým prvkem a významným minerálem pro člověka, který zásadně ovlivňuje lidské zdraví. V závislosti na jeho koncentraci a množství v životním prostředí může tento esenciální kov způsobit různé zdravotní problémy. Lidé obvykle netrpí přebytkem zinku, ale mohou trpět jeho nedostatkem, zatímco u ekosystémů je tomu naopak.

Díky narůstající koncentraci rizikových prvků v životním prostředí se každým dalším rokem zvyšují, a proto se v teoretické části také zabývám remediačními technikami, které se podílí na snížení negativního vlivu či odstranění rizikových prvků a zinku v kontaminovaných půdách. Je nezbytné zaměřit se na studie specializované na vytvoření cenově efektivních remediačních metod, účinných a šetrných k životnímu prostředí. Jedním z takových opatření je např. fytoremediace a její odvětví.

2. Cíl práce

Cílem bakalářské práce na téma „Zinek v životním prostředí a metody remediace“ je formou literární rešerše shrnout vlastnosti zinku, jeho zdroje, výskyt a chování v životním prostředí, včetně metod využívaných pro remediaci kontaminovaných půd se zaměřením na kovy a zinek.

V experimentální části bude posouzen vliv amorfního oxidu manganu a jeho povrchově upravené varianty na stabilizaci zinku a dalších rizikových prvků v modelové kontaminované půdě. V následujícím experimentu bude sledována samostatně kinetika sorpce kontaminujících kovů a oba testované materiály

3. Literární řešerše

3.1. Zinek

Zinek je měkký, lehce tavitelný kov, který je lidmi využíván od starověku. Je důležitý jak v průmyslu (př. výroba barviv, skla), tak pro správný vývoj organismu (Earnshaw et al., 1993). V periodické tabulce se jedná se o první prvek 12. skupiny. Zinek je 24. nejrozšířenější prvek v zemské kůře a má pět stabilních izotopů (Gordon et al., 2006).

3.1.1. Historický vývoj

První použití zinku lze datovat do starověku, kdy se používal ve slitině s mědí jako mosaz, a to již ve starověkém Egyptě okolo roku 1400 př. n. l., nebo v Homérově době. Mosaz se získávala tavením mědi se zinkovou rudou, kterou Řekové označovali jako cadmia. Časem se z tohoto názvu vyvinul název kalamín, což je nejstarší známá zinková ruda.

Čistý zinek se podařilo pravděpodobně poprvé připravit ve 13. století v Indii. Odtud se tato znalost přenesla do Číny, kde se v období dynastie Ming v letech 1368–1644 používaly zinkové mince. V Evropě nebyla výroba zinku známa, a proto se zinek v 17. a 18. století dovážel z Číny loděmi nizozemské Východoindické společnosti.

První výroba zinku v Evropě započala na začátku 18. století v Anglii v oblasti Bristolu. Velmi rychle se započalo s výrobou také ve Slezsku a Belgii. Původ slova zinek není sice úplně jasný, ale nejčastější domněnka je, že byl odvozen od německého slova Zinke (v překladu „bodec“ nebo „zub“), a to podle vzhledu kovu (Earnshaw et al., 1993).

3.1.2. Fyzikální a chemické vlastnosti

Zinek (Zincum, Zn) je modrobílý kovový prvek se silným leskem. Je velmi snadno tavitelný a patří k nejsnáze těkajícím kovům. Za normální teploty je křehký, mezi 100 – 150 °C je tažný, dá se válcovat na plech a vytahovat na dráty, nad 200 °C je opět křehký a dá se rozetřít na prach (Gordon et al., 2006).

Zinek je v různých ohledech chemicky podobný hořčíku, protože jeho iont je podobné velikosti (Gordon et al., 2006).

Při působení vzduchu je zinek stálý, protože je rychle pokryt tenkou vrstvou oxidu, která působí jako ochrana proti korozi. V silných minerálních kyselinách

dochází k rozpouštění zinku za vzniku plynného vodíku. Dále k rozpouštění dochází ve vodném amoniaku, za tepla v chloridu amonném či v roztocích hydroxidů. Pokud je však zinek ve velmi čistém stavu, tak rozpouštění v kyselinách ani hydroxidech neprobíhá nebo probíhá opravdu velmi pomalu (Earnshaw et al., 1993).

3.1.3. Výskyt

Zinek (76 ppm v zemské kůře) je přibližně stejně rozšířen jako rubidium (78 ppm) a je hojnější než měď (68 ppm). V redukční atmosféře, která převládá při tuhnutí zemské kůry, se prvek vyloučil v sulfidové fázi a za jeho nejdůležitější rudu se považuje sulfid. Vlivem povětrnostních podmínek docházelo později k vyluhování zinku a k jeho srážení ve formě uhličitanů, křemičitanů nebo fosforečnanů (Earnshaw et al., 1993).

Rozšíření tohoto kovu ve formě sloučenin je v přírodě poměrně malé. Obsah iontů v půdě závisí na pH půdního roztoku a jejich obsahu v horninách. V místech výskytu zinkových rud bývá v půdě množství zinečnatých iontů pro rostliny škodlivé. V silně kyselých půdách jsou z půd vyplavovány již působením slabé kyseliny uhličitě, ze zásaditých půd vyplavovány nejsou (Hubáček, 1998).

3.1.4. Využití

Zinek je čtvrtý nejčastěji průmyslově vyráběný kov hned po železe, hliníku a mědi s roční produkcí asi 12 milionů tun. Přibližně 70 % světového zinku pochází z těžby, zatímco recyklace sekundárního zinku zaujímá zbývajících 30 %. Celosvětově, 95 % zinku se těží ze sulfidických rud, ve kterých sfalerit (ZnS) je téměř vždy ve směsi se sulfidy mědi, železa a olova. Hlavní těžební oblasti jsou Čína, Peru a Austrálie. Čína vyrábí 29 % světové produkce zinku roku 2010.

Ze spotřebovaného zinku celkem, bylo použito 55 % k zinkování, 21 % ve slitinách na bázi zinku, 16 % v mosazi a bronzu a 8 % na ostatní využití. Sloučeniny zinku a zinkového prachu byly použity převážně v zemědělství, barvách, chemikáliích a gumárenském průmyslu. Z nejvýznamnějších vedlejších produktů z těžby a tavení zinku byly: olovo, kadmium, kyselina sírová, zlato a stříbro (Tolcin, 2011).

3.2. Rizikové prvky v životním prostředí

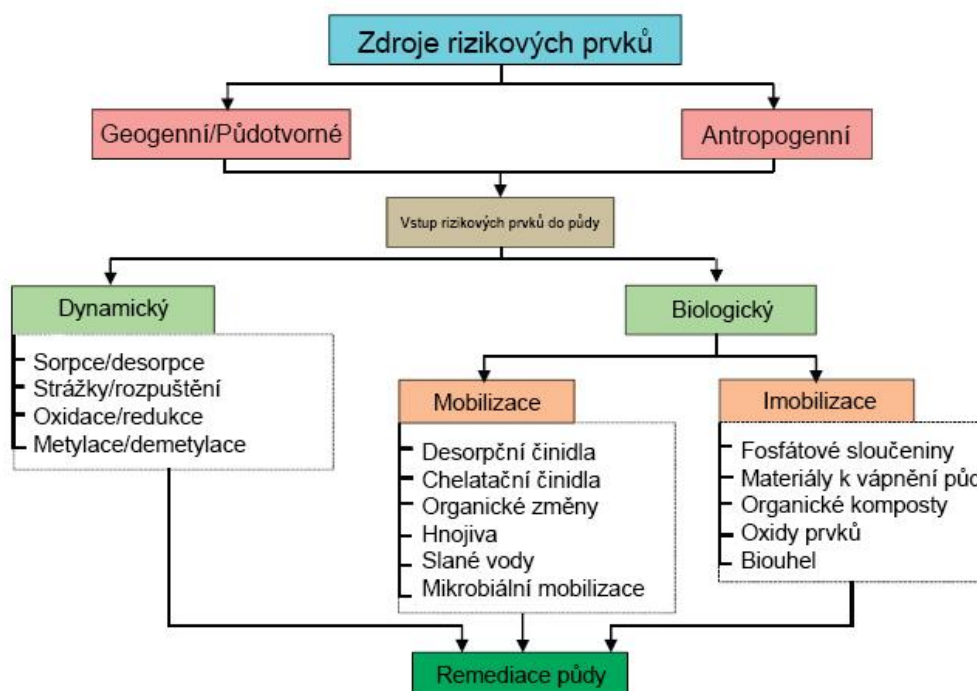
Znečištění životního prostředí rizikovými prvky se stalo závažným problémem ve světě. Mobilizace kovů a polokovů způsobená člověkem skrz extrakci z rud a

zpracováním pro různé aplikace vedla k uvolňování těchto prvků do životního prostředí. Problém znečištění kovy a polokovy se stává více a více vážný s rostoucí industrializací a narušením přírodních biogeochemických cyklů. Na rozdíl od organických látek jsou rizikové prvky biologicky neodbouratelné, a proto se hromadí v životním prostředí. Akumulace rizikových prvků v půdách a vodách představuje riziko pro životní prostředí a lidské zdraví. Tyto prvky se hromadí v tělesných tkáních živých organismů (bioakumulace) a jejich koncentrace se zvyšují tím, že přecházejí z nižších trofických úrovní do vyšších (jev známý jako hromadění). V půdě mají kovy toxické účinky na půdní mikroorganismy, což může vést ke snížení jejich počtu a aktivity (Khan et al., 2010).

Co se týká jejich role v biologických systémech, rizikové prvky jsou klasifikovány jako esenciální a neesenciální. Esenciální kovy jsou ty, které jsou potřebné pro živé organismy v malém množství pro životně důležité fyziologické a biochemické funkce. Příklady esenciálních kovů jsou železo, mangan, měď, zinek a nikl (Cempel et al., 2006; Gohre et al., 2006). Neesenciální kovy a polokovy jsou ty, které nejsou potřebné živými organismy pro všechny fyziologické a biochemické funkce. Příklady neesenciálních kovů jsou kadmium, olovo, arsen, rtuť a chrom (VI) (Cobbett, 2003; Dabonne et al., 2010; Karenlampi et al., 2000; Mertz, 1981; Peng et al., 2009; Sanchez-Chardi et al., 2009; Suzuki et al., 2001). Koncentrace těžkých kovů v nadlimitních hodnotách mají nepříznivé účinky na zdraví, protože jsou v rozporu s běžnými funkcemi živých systémů (Ali et al., 2013).

Kovy a polokovy vstupují do životního prostředí z přírodních a antropogenních zdrojů (Fulekar et al., 2009; Chehregani et al., 2007; Modaihsh et al., 2004; Sabiha-Javied et al., 2009; Wuana et al., 2011). V suchozemských ekosystémech je půda hlavní úložiště chemických kontaminujících látek. Většina rizikových prvků se přirozeně vyskytuje v půdních složkách, především ve formách, které nejsou snadno biologicky dostupné pro rostlinnou absorpci (Lamb et al., 2009; Naidu et al., 1996; Naidu et al., 2008). Nejvýznamnější přírodní zdroje jsou eroze a sopečná činnost, zvětrávání minerálů, zatímco antropogenní zdroje zahrnují těžbu a tavení rud, pokovování, používání pesticidů a fosfátových hnojiv, stejně jako organických hnojiv v zemědělství, aplikace kalů, průmyslové odpady, atmosférická depozice, atd. (Fulekar et al., 2009; Chehregani et al., 2007; Modaihsh et al., 2004; Sabiha-Javied et al., 2009; Wuana et al., 2011). Na rozdíl od půdotvorných vstupů, přidané kovy skrz

antropogenní činnost mají obvykle vysokou biologickou dostupnost (Obr. 1) (Lamb et al., 2009; Naidu et al., 1996; Naidu et al., 2008).



Obr. 1: Diagram ukazující zdroje rizikových prvků (Bolan et al., 2014)

3.2.1. Zinek v životním prostředí

Zinek je základní minerál, hrající důležitou roli v biologických procesech všech živých organismů (lidé, zvířata a rostliny). Používá se v široké škále spotřebitelem, infrastrukturou, zemědělskou a průmyslovou výrobou. Má zásadní význam pro imunitní systém a růst, dělení buněk a syntézu bílkovin.

Koncentrace zinku v přírodě bez působení lidské činnosti (antropogenních emisí) se nazývá „přírozené pozadí“. Přírozené úrovně pozadí u povrchových vod, půdy a hornin se pohybují v širokém rozmezí koncentrací. Koncentrace zinku v půdě a horninách se obvykle pohybují mezi 10 až 300 mg/kg a koncentrace zinku v řekách se pohybují od méně než 10 µg/l na litr do více než 200 µg/l.

Lidské činnosti nepřispívají k celkovému množství zinku v globálním měřítku. Nicméně těžba, produkce zboží a využívání zinku způsobují situace, kde dochází vypuštění emisí do ovzduší, půdy a vody.

Potencionální zdroje antropogenních emisí zinku mohou být: produkce a zpracování zinku do výrobků, emise z elektráren a jiných komunálních a

průmyslových zdrojů, určité aplikace zinku, kde koroze nebo otěry mohou mít za následek menší únik zinku do životního prostředí.

V globálním měřítku je vliv přirozeného zinku na základě cyklických procesů v oblasti životního prostředí mnohem důležitější než vliv lidské činnosti. Nicméně, v lokálním měřítku, antropogenní emise mohou v některých místech převažovat nad přírodními procesy.

Zinek uvolňovaný do životního prostředí prochází cyklem (Obr. 2), kdy je převeden z těles minerálních rud extrakčními a rafinačními procesy z minerálního do kovového stavu. Většina z tohoto kovu pak bude mít dlouhou stabilitu ve svých aplikacích, přičemž bude na konci životnosti recyklována. Kovový zinek může za přístupu kyslíku podléhat korozi, která bude mít za následek pomalé uvolňování určitého množství zinku do životního prostředí.



Obr. 2: Cyklus zinku (IZA, 1997).

Kovový zinek je také využíván v různých sloučeninách zinku (např. oxid zinečnatý, chlorid zinečnatý, fosforečnan zinečnatý), které mají širokou škálu využití. To může také vyústit v malé difúzní úniky.

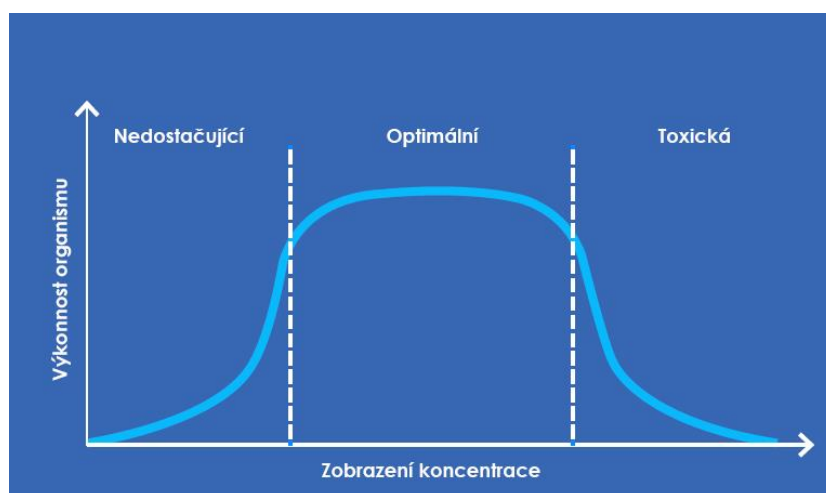
Během produkce a využití různých forem zinku, se mohou tvořit sloučeniny zinku, které se liší svojí rozpustností a mohou unikat do životního prostředí. Navíc k těmto emisím, které jsou spojeny s lidskou aktivitou, přírodní tok zinku cykluje v životním prostředí, díky přírodním procesům zvětrávání a eroze. Všechny tyto procesy mobilizují velkou škálu sloučenin zinku v životním prostředí.

Jakmile je zinek mobilizován, reaguje s různými složkami vod, sedimentu a půdy. Forma, ve které je kov přítomný v půdě, se rozdělí na určité fáze a formu, ve

kteře zůstane. V této souvislosti se většina zinku vrátí do stabilní chemické formy, často ZnS, ze které byl původně vytěžen. Tato „mineralizace“ se vrací zpět do stabilních chemických forem a uzavírá „cyklus“.

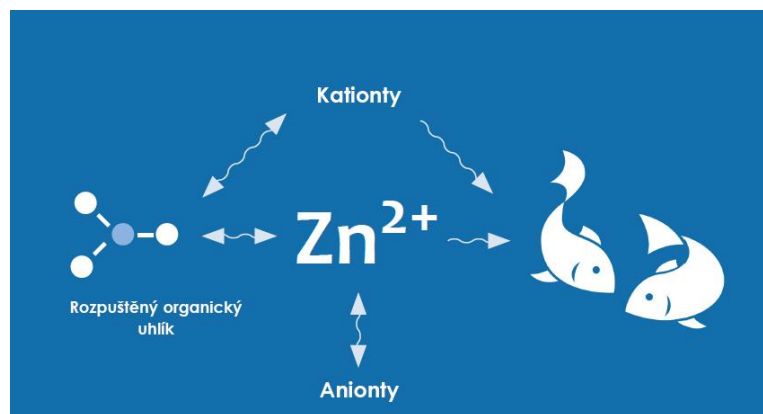
Původní a konečné chemické formy zinku (hlavně ZnS) jsou velmi stabilní, obsahují zinek s velmi nízkou rozpustností a nízkou schopností příjmu pro organismy (biologická dostupnost).

U esenciálních prvků jako je zinek je nutno považovat za dopady na životní prostředí přirozenou schopnost organismu regulovat se (absorpce a vylučování) a udržovat určitou úroveň homeostázy. To znamená, že prostředí, které obsahuje zinek ve velmi nízké nebo naopak ve velmi vysoké koncentraci, může vytvářet nežádoucí účinky. Rozmezí mezi minimem a maximem je často nazýváno optimální okno (Obr. 3). Organismy vyvinuly mechanismy pro své potřeby nezávisle na vnější koncentraci, prostřednictvím regulováním esenciálního prvku na konstantní vnitřní úrovni.



Obr. 3: Optimální rozmezí koncentrace organismu pro esenciální prvky (IZA, 1997)

Charakteristika rizika kovů se značně vyvíjela v průběhu několika posledních desetiletí a v současné době zahrnuje koncepty biologické dostupnosti. Biologická dostupnost se týká formy kovu, která je schopna vstoupit do organismu a vyvolat účinek. Biologická dostupnost zinku určuje komplexní interakci s prostředím a je silně závislá na vlastnostech tohoto prostředí. Zinek je považován za zdroj toxicity (biologicky dostupný), je nekomplexní a bez iontů (Zn^{2+}). Jelikož zinek reaguje s různými složkami vod, půd a sedimentů, může existovat několik různých komplexů (Obr. 4).



Obr. 4: Chemické a biologické interakce ovlivňující biologickou dostupnost zinku (IZA, 1997)

Zvýšením pH, alkality nebo přírodní organické hmoty, klesá biologická dostupnost zinku prostřednictvím komplexu. Stejně tak biologická dostupnost zinku může být ovlivněna jinými kladně nabitými ionty (vápník, hořčík, sodík, atd.) (IZA, 1997).

3.3. Škodlivé účinky rizikových prvků na lidské zdraví

Rizikové prvky mají nepříznivé účinky na lidské zdraví, a proto si kontaminace potravního řetězce těmito prvky zaslouží zvláštní pozornost. Mnoho kovů a metaloidů jsou toxických a mohou způsobit nežádoucí účinky a vážné problémy i při velmi nízkých koncentracích (Arora et al., 2008; Kara, 2005; Memon et al., 2009). Rizikové prvky způsobují oxidativní stres (Mudipalli, 2008) tvorbou volných radikálů. Oxidativní stres se týká zvýšené tvorby reaktivních forem kyslíku (ROS), která může přemoci přirozené antioxidační obranné buňky a může vést k poškození buňky nebo smrti (Das et al., 2008; Kryštofová et al., 2009; Sanchez-Chardi et al., 2009). Co se týká toxicity, nejproblematictější kovy a polokovy jsou rtuť, kadmium, olovo, arsen, měď, zinek, cín, a chrom (Ghosh, 2010; Wright, 2007). Z nich, rtuť, kadmium, olovo a arsen jsou neesenciální (toxické)kovy, zatímco měď, zinek, cín a chrom jsou esenciální kovy (stopové prvky). Tyto prvky mohou způsobit různé zdravotní problémy v závislosti na druhu prvku, koncentraci, oxidačním stavu, atd. (Ali et al., 2013).

3.3.1. Působení zinku na lidské zdraví

Zinek je stopový prvek, který je nezbytný pro lidské zdraví. Pokud lidé přijímají příliš málo zinku, může docházet ke ztrátě chuti k jídlu, snížení chutě a vůně,

pomalému hojení ran a kožních problémů. Nedostatek zinku může dokonce způsobit i vrozené vady.

Přestože lidé mohou zvládnout poměrně velkou koncentraci zinku, příliš mnoho zinku může způsobit značné zdravotní problémy, jako jsou žaludeční křeče, podráždění kůže, zvracení, nevolnost a anémii. Vysoká míra zinku může poškodit slinivku, narušit metabolismus a způsobit arteriosklerózu. Rozsáhlé působení chloridu zinečnatého může způsobit respirační onemocnění.

Krátkodobé onemocnění nazývané „kovová horečka“ neboli horečka z výparů může nastat, pokud pracovníci dýchají příliš mnoho zinkového prachu nebo výparů. Toto onemocnění trvá obvykle 24 až 48 hodin a způsobuje zimnici, horečku, nadměrné pocení a slabost (ATSDR, 2005).

3.4. Mobilizace a imobilizace půdních kontaminantů

Mobilizace kontaminujících látek může být dosažena prostřednictvím rozpuštění, desorpce, chelatace a komplexačních reakcí, které vedou k přerozdělení kontaminantů z pevné fáze do fáze roztoku, čímž se zvyšuje jejich biologická dostupnost.

Imobilizace kontaminujících látek může být dosaženo především adsorpcí, srážením a komplexotvornými reakcemi, které vedou k přerozdělení polutantů z fáze roztoku do pevné fáze, čímž se sníží jejich biologická dostupnost a mobilita v životním prostředí (Porter et al., 2004).

Nebezpečí anorganických kontaminantů vzniká z jejich biologicky dostupných koncentrací a nezbytnosti pro organismy. Zinek, chrom a měď jsou základní stopové prvky a jsou nutné v malém množství pro život živých organismů, zatímco olovo a arsen nemají žádnou známou fyziologickou funkci pro rostliny ani člověka, a i malé množství těchto prvků může mít nepříznivé účinky pro člověka. Arsen je nicméně důležitý pro výživu zvířat (Adriano et al., 2004).

3.4.1. Mobilizace a imobilizace zinku

Mobilita zinku v půdě závisí na rozpustnosti specifických forem prvku a na vlastnostech půdy, jako jsou kationtové výměnné kapacity, pH, redoxní potenciál a na chemických látkách přítomných v půdě (EPA 1980d; Kalbasi et al. 1978)

Zinek v rozpustné formě (např. síran zinečnatý) je mírně pohyblivý ve většině půd. Relativně málo zinku uloženého na skládce odpadu je však v rozpustné formě a

mobilita je tudíž omezena pomalým rozpouštěním. Z toho důvodu je pohyb zinku směrem do podzemních vod pomalý, pokud ovšem není aplikován v rozpustné formě (např. v zemědělských aplikacích), či ho doprovází korozivní látky (např. v důlních výsypkách) (EPA, 1980d).

Přírodními erozními procesy je malá část zinku v půdách, horninách a sedimentech konstantně přemísťována životním prostředím. Déšť, sníh, led, sluneční záření a vítr erodují horniny a půdy obsahující zinek. Vítr a voda můžou odnášet určité množství zinku do jezer, řek a moří, kde se ukládá jako sediment anebo je dále transportován. Přírodní jevy jako jsou sopečná činnost, lesní požáry, prachové bouře nebo mořská pěna rovněž přispívají k neustálému koloběhu zinku v přírodě. Množství přirozených emisí zinku se odhaduje na 5,9 milionů metrických tun ročně (IZA, 1997)

3.5. Remediacce půd kontaminovaných rizikovými prvky

Koncentrace rizikových prvků v životním prostředí se rok od roku zvyšují (Govindasamy et al., 2011). Oblast Campine v Belgii a Nizozemsku s 700 km² je difúzně kontaminovaná atmosférickou depozicí kadmia, zinku a olova (Meers et al., 2010). V samotné Číně o celkové ploše 2,88 x 10⁶ ha zničené půdy a další střední oblasti bylo vyprodukováno v důsledku těžby 46700 ha zničené půdy ročně.

Na těchto zničených půdách téměř úplně chybí vegetace v důsledku vážného znečištění, a to následně způsobuje silnou erozi půdy a znečištění mimo lokalitu (Xia, 2004). Z toho důvodu je vyčištění kontaminované půdy od rizikových kovů nanejvýš nutné, aby se tak minimalizoval jejich dopad na ekosystémy. Jedná se o náročný úkol s ohledem na náklady a technickou komplexnost (Barcelo et al., 2003). Doposud byly využívány pro tento účel různé fyzikální, chemické a biologické přístupy. Běžné remediační metody zahrnují in situ vitrifikaci, spalování půdy, vytěžení a skládkování, vymývání půdy, solidifikaci, stabilizaci a elektro-kinetické metody (Sheoran et al., 2011; Wuana et al., 2011).

Obecně platí, že fyzikální a chemické metody jsou omezené vysokými náklady, intenzivní prací, nevratnými změnami v půdních vlastnostech a narušením přirozené půdní mikroflóry. Chemické metody mohou také vytvářet sekundární problémy se znečištěním. Proto je zapotřebí výzkum zaměřený na vypracování cenově efektivních remediačních metod, účinných a šetrných k životnímu prostředí. Jedním z takových postupů je např. fytoremediacce, která je považována jako zelené alternativní řešení problému znečištění rizikovými prvky (Ali et al., 2013).

3. 5. 1. Elektrokinetická remediace půd kontaminovaných zinkem

V poslední době způsobily rizikové prvky silné znečištění životního prostředí a vážné zdravotní problémy u lidí pracujících v dolech a žijících v okolí průmyslových areálů. Remediace a stabilizace půdy byly použity k ošetření půd kontaminované rizikovými prvky v Koreji (Baek et al., 2009; Kim et al., 2009; Ko et al., 2005). I když remediace půdy je efektivní technologie pro odstranění rizikových prvků z písčítých a hlinitých půd, není vhodná pro jemnozrnné zeminy (Ko et al., 2005).

V současné době je třeba použít k ošetření kontaminovaných půd separační techniky. Elektrokinetická remediace je jedna ze slibných separačních technologií a nejefektivnější technikou pro jemně zrnité a jílovité půdy (Acar et al., 1993; Acar et al., 1995). Je účinná k odstranění organických sloučenin, rizikových prvků a radionuklidů z půdy, hlušín, kalů a sedimentů (Acar et al., 1995; Baek et al., 2009; Reddy et al., 2001). Mechanismy využívané v elektrokinetické remediaci pro odstranění zinku z kontaminovaných půd jsou elektromigrace, elektroosmóza a elektroforéza. Při odstraňování kovu pomocí elektrokinetického procesu se iont vodíku vyrábí na anodě v důsledku hydrolytické reakce vody. Vodíkové ionty jsou transportovány ke katodě v elektrickém poli a jsou vyměněny s kationtovými kovy, jako je zinek na půdních površích. Desorbované ionty kovů se pohybují směrem ke katodě pomocí elektromigrace.

Obecně platí, že kyselý roztok je výhodný k extrahování nebo k desorbování kationtových kovů z půdy, což znamená vyšší účinnost odstranění (Baek et al., 2009). Kontrola hodnoty pH za použití různých metod také zvyšuje účinnost odstraňování znečišťujících látek v elektrokinetickém procesu (Baek et al., 2009; Hansen et al., 2005; Chang et al., 2006; Kim et al., 2009; Rojo et al., 2005; Zhou et al., 2004; Zhou et al., 2005). Změna hodnoty pH ovlivňuje zeta potenciál povrchu půdy a směr elektroosmotického toku je vysoce závislý na zeta potenciálu nebo povrchovém náboji půdy (Baek et al., 2009; Kim et al., 2009). Negativnější zeta potenciál zvýšil více elektroosmotických tok. V případě, že směr elektroosmotických tok jde ke katodě, zvyšuje se odstranění kationtového kovu. V případě opačného směru toku pak může dojít k nižšímu odstranění kationtového kovu.

Extrakce zinku z půdy se zvyšuje s poklesem pH extrakčního roztoku a zvýšením koncentrace kyseliny dusičné. Zinek nebyl extrahován, pokud byla koncentrace roztoku kyseliny dusičné menší než 0,1 M.

Optimalizace extrakčního roztoku a přípravné metody zvýšily odstranění zinku až o 41% za dobu 4 týdnů provozu remediace. Více než 96% zinku je odstraněno elektrokinetickou remediací na bázi elektromigrace (Kim et al., 2009).

3.6. Remediační technologie

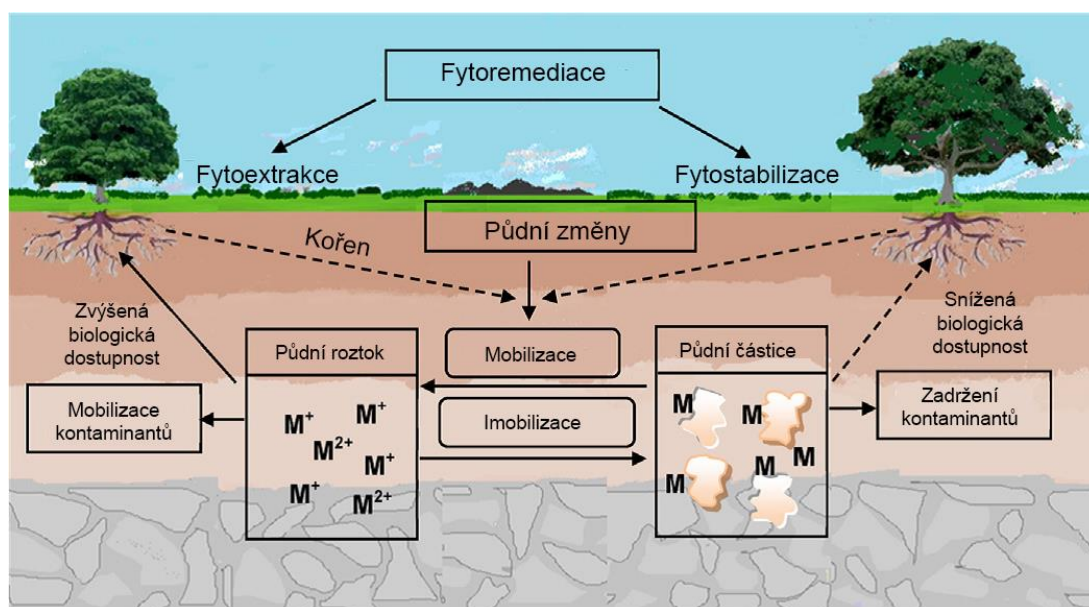
Remediační techniky v současné době zahrnují poměrně širokou škálu kontaminantů (rizikové prvky, perzistentní organické polutanty, kyanidové komplexy). Principy těchto opatření jsou založeny na fyzikálních a chemických vlastnostech kontaminantů, jejich biologické rozložitelnosti při různých podmínkách apod. (Krebs et al., 1995).

3.6.1. Fytoremediace

Fytoremediace je zelené řešení problému znečištění rizikovými prvky. Podílí se na snížení koncentrace nebo toxických účinků kontaminujících látek v prostředí použitím rostlin a činností asociovaných půdních mikroorganismů (Greipsson, 2011). To může být použito k odstraňování rizikových prvků a radionuklidů stejně jako i pro organické znečišťující látky (jako jsou například polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly a pesticidy). Jedná se o nový přístup, nákladově efektivní, šetrný k životnímu prostředí a poháněný sluncem. Je to remediační strategie s dobrým ohlasem (Clemens, 2001; Chehregani et al., 2007; Kalve et al., 2011; Kawahigashi, 2009; LeDuc et al., 2005; Lone et al., 2008; Odjegba et al., 2007; Saier et al., 2010; Sarma, 2011; Singh et al., 2011; Suresh et al., 2004; Turan et al., 2007; Vithanage et al., 2012).

Rostliny pracují s kontaminanty, aniž by ovlivňovaly ornici a tím zachovávají použitelnost a plodnost půdy. Mohou zvýšit úrodnost půdy pomocí organické hmoty (Mench et al., 2009). Termín " fytoremediace" je kombinace dvou slov: řecky phyto (znamená rostlina) a latinsky remedium (což znamená opravit či odstranit zlo). Zelené rostliny absorbují znečišťující látky z prostředí a dosahují detoxikace různými mechanismy. Fytoremediační technologie je relativně nová technologie s výzkumnými studiemi provedenými většinou během posledních dvou desetiletí (od roku 1990). Pojem fytoremediace (jako fytoextrakce) navrhl Chaney (1983). Myšlenka je esteticky příjemná a má dobré veřejné přijetí. Je vhodná pro aplikaci ve velkém měřítku, kde jiné remediační metody nejsou efektivní z hlediska nákladů nebo nejsou proveditelné (Garbisu et al., 2003). Fytoremediace má nízké náklady na provedení a údržbu ve

srovnání s jinými remediačními možnostmi (Van Aken, 2009). Pokud jde o náklady, fyto Remediacce může stát méně jak 5% alternativních remediačních metod (Prasad, 2003). Vznik vegetace na znečištěných půdách také pomáhá zabránit erozi a vyplavování kovů (Chaudhry et al., 1998). Z ekonomického hlediska může mít fyto Remediacce trojí účel: 1. omezení rizika (fytostabilizace); 2. fytoextrakce kovů s tržní hodnotou, jako jsou nikl, titan a zlato; 3. odolná půda, kde fytoextrakce postupně zlepšuje půdní kvalitu pro následné pěstování plodin s vyšší tržní hodnotou (Vangronsveld et al., 2009). Kromě toho by mohly být použity rychle rostoucí rostliny s vysokou biomasou, jako vrby, topoly a *Jatropha* pro fyto Remediacce a výrobu energie (Obr. 5) (Abhilash et al., 2012).



Obr. 5: Schématický diagram ukazující vztah mezi (i)mobilizací, biologickou dostupností a remediací rizikových prvků (Bolan et al., 2014).

3.6.2. Techniky fyto Remediacce

Techniky fyto Remediacce zahrnují fytoextrakci (nebo fytoakumulaci), fytofiltraci, fytostabilizaci, fyto volatilizaci a fyto de gradaci (Alkorta et al., 2004).

Fytoextrakce

Fytoextrakce (také známá jako fytoakumulace, fytoabsorpce nebo fytosekvestrace) je vstřebávání znečišťujících látek z půdy nebo vody u kořenů rostlin a jejich translokace a akumulace do nadzemní biomasy (Rafati et al., 2011; Sekara et al., 2005; Yoon et al., 2006).

Důležitou otázkou je, co nastane s rostlinami poté, co se využijí na fytoextrakci rizikových prvků? Takové rostliny po spálení mohou být buď ukládány jako nebezpečný odpad na bezpečných specializovaných skládkách nebo mohou být využity jako ekonomicky dostupné zdroje pro obnovení drahých a polodrahých kovů – prodej energie ze spalování biomasy (metoda v praxi známá jako fytomining) (Obr. 6) (Jadia et al., 2008; Jadia et al., 2009; Lone et al., 2008; Prasad, 2003; Salt et al., 1998; Sheoran et al., 2011).



Obr. 6: Hlavní způsob posklizňového ošetření rostlin fytořediací (Ali et al., 2013)

Fytomining

Nahromaděné těžké kovy obsahující rostlinnou biomasu mohou být spalovány a následně vyprodukovány jako „bio ruda“ ze zbývajících popela (Anderson et al., 1999).

Fytofiltrace

Fytofiltrace je odstranění znečišťujících látek pomocí rostlin z kontaminované povrchové nebo odpadní vody (Mukhopadhyay et al., 2010). Fytofiltrace může být rhizofiltrace (využití kořenů rostlin), blastofiltrace (použití sazenic) nebo caulofiltrace (použití vyříznutých stonků rostlin) (Mesjasz-Przybylowicz et al., 2004). Ve fytofiltraci jsou nečistoty absorbovány a jejich přechod do podzemních vod je minimalizován (Ali et al., 2013).

Fytostabilizace

Fytostabilizace nebo fytoimobilizace je používání určitých rostlin pro stabilizaci kontaminujících látek v kontaminovaných půdách (Singh, 2012). Tato technika se používá ke snížení mobility a biologické dostupnosti znečišťujících látek v životním prostředí, čímž se zabrání jejich migraci do podzemních vod nebo jejich vstupu do potravního řetězce (Erakhrumen, 2007). Rostliny mohou imobilizovat rizikové prvky v půdě prostřednictvím sorpce na kořeny, srážení, komplexace nebo redukci v rhizosféře (Barcelo et al., 2003; Ghosh et al., 2005; Wuana et al., 2011; Yoon et al., 2006).

Fytovolatilizace

Fytovolatilizace je příjem škodlivých látek z půdy pomocí rostlin, jejich přeměna na těkavé formy a následné uvolnění do atmosféry. Tato technika může být použita pro organické znečišťující látky a některé kovy a polokovy. Nicméně, její použití neodstraňuje znečišťující látky zcela; pouze je převádí z jednoho segmentu na jiný, odkud mohou být dále transportované. Fytovolatilizace je nejspornější fytoimediační technologií (Padmavathiamma et al., 2007).

Fytodegradace

Fytodegradace je degradace organických znečišťujících látek rostlin s pomocí enzymů jako dehalogenázy a oxygenázy, které nejsou závislé na rizosférických mikroorganismech (Vishnoi et al., 2008). Rostliny mohou akumulovat organická xenobiotika ze znečištěného prostředí a detoxikovat svou metabolickou aktivitou. Fytodegradace je omezena na odstraňování organických polutantů pouze proto, že rizikové prvky jsou biologicky neodbouratelné (Doty et al., 2007).

Rhizodegradace

Rhizodegradace se odkazuje k rozkladu organických polutantů v půdě a rhizosféře (Mukhopadhyay et al., 2010). Hlavním důvodem pro zvýšenou degradaci polutantů v rhizosféře je pravděpodobně zvýšení počtu a metabolické aktivity mikrobů (Kuiper et al., 2004; Yadav et al., 2010).

Fytodesalinace

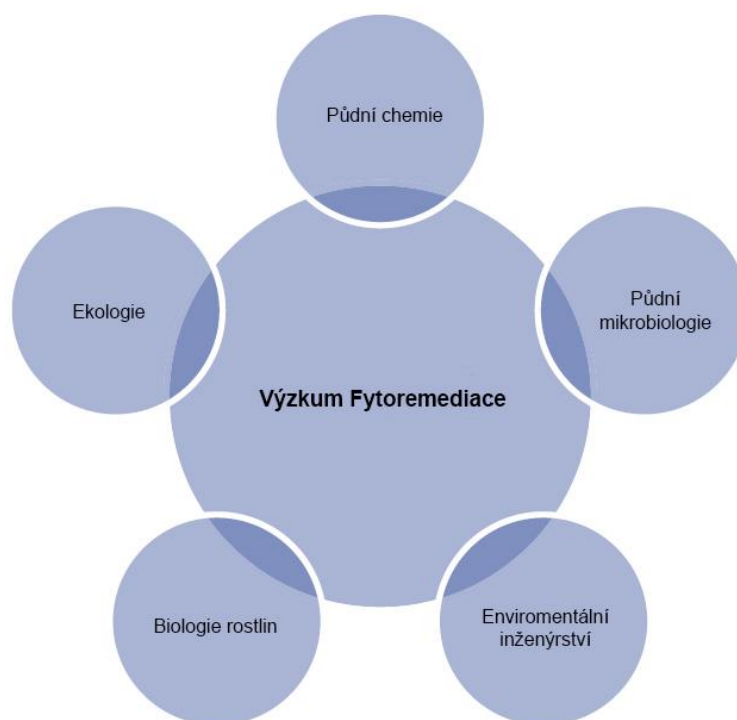
Jedná se o nedávno vznikající techniku. Fytodesalinace se rozumí použití slanomilné rostliny pro odstranění solí z půd postižených zasolením (Manousaki et al., 2011; Sakai et al., 2012).

3.6.3. Omezení fytořemediace

Ačkoli fytořemediace je slibným přístupem pro řemediaci půd kontaminovaných rizikovými prvky, má také některá omezení (Clemens, 2001; Karami et al., 2010; LeDuc et al., 2005; Mukhopadhyay et al., 2010; Naees et al., 2011; Ramamurthy et al., 2012; Tong et al., 2004).

- Dlouhá doba řemediace pro vyčištění.
- Účinnost fytořemediace většiny kovových hyperakumulátorů je obvykle omezena jejich pomalým růstem a nízkou biomasou.
- Omezená biologická dostupnost kontaminujících látek v půdě.
- Metodu lze použít pro místa s nízkou až střední úrovní kontaminace kovy, protože růst rostlin není udržitelný v silně znečištěných půdách.
- Je zde riziko kontaminace potravinového řetězce v případě špatného hospodaření a nedostatku řádné péče.

Výzkum fytořemediace je v přírodě skutečně interdisciplinární a vyžaduje odbornou přípravu (znalost) chemie půdy, biologii rostlin, ekologie a mikrobiologie půdy, stejně jako životní prostředí (Obr. 7) (Ali et al., 2013).



Obr. 7: Diagram znázorňující interdisciplinární charakter výzkumu fytoremediace (Ali et al., 2013)

4. Experimentální část

4.1. Materiál a metodika

V experimentální části byla posuzována kinetika sorpce zinku na amorfní oxid manganu (AMO) a jeho povrchově upravenou variantu (Sm-AMO). Dále byla hodnocena účinnost obou materiálů na stabilizaci zinku a ostatních rizikových prvků v modelové kontaminované půdě pomocí loužícího experimentu.

4.1.1. Materiál, syntéza a charakteristika

Amorfní oxid manganu (AMO) byl připraven dle Della Puppa et al. (2013) za použití modifikované metody pro přípravu birnessitu (Ching et al., 1997). Vzniklý gel byl následně usušen na vzduchu, jemně namlet a třikrát promyt deionizovanou vodou. Povrchově modifikovaný AMO byl následně připraven inkubací v deionizované vodě nasycené CO₂. V tomto případě byly vždy 3 g AMO smíchány s 30 ml deionizované vody (poměr 1:10, w/v) a umístěny do 50 ml kyvety. Oxid uhličitý byl produkován reakcí zředěné HCl s NaHCO₃ (vždy 30 g NaHCO₃ na každou dávku), jímán a veden do suspenze AMO. Po ukončení reakce byly kyvety těsně uzavřeny. Tento postup byl opakován další tři po sobě jdoucí dny. Pátý den od počátku úpravy pak byly částice modifikovaného AMO částice přefiltrovány a usušeny na vzduchu. Hodnota pH zkoumaných oxidů byla měřena v suspenzi s deionizovanou vodou (1:10, w/v), bod nulového náboje (pH_{zpc}) byl stanoven pomocí imerzní techniky (Fiol a Villaescusa, 2009). Vlastnosti testovaných materiálů jsou shrnuty v Tab. 1. Specifický povrch byl stanoven pomocí metody Brunauer-Emmet-Teller (BET) a Nova e-Series analyzátoru (Quantachrome Instruments, USA).

Tab. 1: Vlastnosti testovaných materiálů (AMO – amorfní oxid manganu, Sm-AMO – povrchově upravený amorfní oxid manganu).

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

4.1.2. Půdní vlastnosti

Modelová půda (fluvizem) byla pro účely této studie odebrána z aluvia řeky Litavky silně znečištěného arsenem, kadmíem, olovem a zinkem v důsledku historické činnosti olovnaté hutě v Příbrami. Půdní vzorky byly odebrány z povrchové vrstvy (0-20 cm), vysušeny na vzduchu, zhomogenizovány a prosety přes 2 mm nerezové síto. Zrnitostní složení půdy bylo stanoveno hydrometrickou metodou (Gee and Or, 2002). Půdní pH bylo měřeno v suspenzi o poměru 1:2,5 (w/v) půdy a deionizované vody nebo 1 M KCl (ISO 10390: 1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl určen pomocí uhlíkového analyzátoru TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Kationtová výměnná kapacita byla stanovena extrakcí 0,1 BaCl₂ (Carter and Gregorich, 2008). Pseudocelkové koncentrace prvků byly stanoveny rozkladem v lučavce královské (US EPA metoda 3051a) za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA). Obsah prvků v digestátu byl následně stanoven metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Standardní referenční materiál 2710a Montana Soil I (NIST, USA) byl použit pro kontrolu přesnosti analýz. Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě.

4.1.3. Loužící experiment

Vliv AMO/SM-AMO na stabilitu kovů v kontaminované půdě byl testován pomocí loužícího experimentu. Pro účel experimentu byla půda smíchána s AMO/SM-AMO v koncentraci 1% (w/w) a udržována při 60 až 70% vlhkosti po dobu 4 týdnů. V experimentu byla zahrnuta také kontrolní varianta bez přídavku AMO/SM-AMO. Množství 1,5 g suché půdy bylo zalito 15 ml deionizované vody a louženo po dobu 48 hodin při přirozeném pH půdy. Experiment byl veden ve trojím opakování. Po ukončení experimentu bylo stanoveno pH vzorků. Všechny vzorky byly poté odstředěny (5000 rpm, 10 min) a přefiltrovány přes 0,45 μm nylonový stříkačkový filtr. Ve filtrátu pak byla změřena hodnota Eh. Koncentrace kovů a rozpuštěného organického uhlíku (DOC) byly stanoveny pomocí ICP-OES a TOC/DOC analyzátoru.

4.1.4. Kinetika adsorpce

Experiment byl použit za účelem vyhodnotit kinetiku sorpce zinku a olova na testované materiály a porovnat získané výsledky s předchozím loužícím experimentem. Veškeré adsorpční experimenty byly prováděny v 0,01 M NaNO₃

pozadovém elektrolytu. Kinetická studie byla provedena v suspenzi obsahující 10 g/l AMO/SM-AMO, 44 mg/l zinku (přidán jako $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 16 mg/l olova (přidáno jako $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) při pH 6,6 (AMO) a 6,4 (SM-AMO). Koncentrace zinku a olova byly nastaveny dle množství prvků vyloužených v loužícím testu z kontrolní půdy. Hodnota pH udržovaná u každého materiálu odpovídala hodnotě pH zaznamenané v průběhu loužícího experimentu ve variantách obohacených AMO/SM-AMO. Získaná suspenze byla následně míchána po dobu 240 minut, a hodnota pH byla ručně upravována pomocí NaOH/HNO₃. V určitých časových úsecích bylo odebráno 5 ml suspenze, která byla ihned přefiltrována přes 0,45 μm nylonové stříkačkový filtr. Koncentrace kovů v roztocích byla stanovena na pomoci ICP-OES. Získané kinetické údaje byly dále pomoci rychlostní rovnice reakce druhého řádu (Mohan et al., 2011).

4.1.5. Statistické vyhodnocení

Veškeré statistické analýzy byly provedeny pomoci programu SigmaPlot 12.5 (StatSoft Inc., USA). Experimentální data byla vyhodnocena pomoci analýzy rozptylu (ANOVA) při $P < 0.05$ pomoci Tukeyho testu.

4.2. Výsledky

Ve výsledcích je shrnuto zhodnocení půdních charakteristik, posouzení činidel na stabilitu kovů v kontaminované půdě pomoci loužícího experimentu a kinetiku adsorpce.

4.2.1. Půdní charakteristiky

Základní fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných půdy jsou shrnuty v Tab. 2. Hodnota pH modelové půdy je mírně kyselá. Koncentrace arsenu, olova, kadmia a zinku vysoce přesahují limity určené pro zemědělské půdy, které jsou stanoveny podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí České republiky.

Tab. 2: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných půd. Limitní koncentrace kovů / polokovů v zemědělských půdách jsou nastaveny podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí České republiky č. 13/1994 Sb.

pH _{H2O}	5,95	
pH _{KCl}	4,97	
TOC (%)	2,35	
Zrnitostní složení půdy (%)		
Jíl (%)	5	
Prach (%)	20	
Písek (%)	75	
Půdní druh	Fluvizem	
	Celková koncentrace kovů (mg kg⁻¹) (n = 3)	Mezní koncentrace (mg kg⁻¹)
As	332 ± 20	30
Pb	4234 ± 429	140
Cd	42 ± 2	1
Zn	4107 ± 179	200
Cu	72 ± 3	100
Fe	36 563 ± 1120	Bez omezení
Mn	4785 ± 581	Bez omezení

4.2.2. Loužící experiment

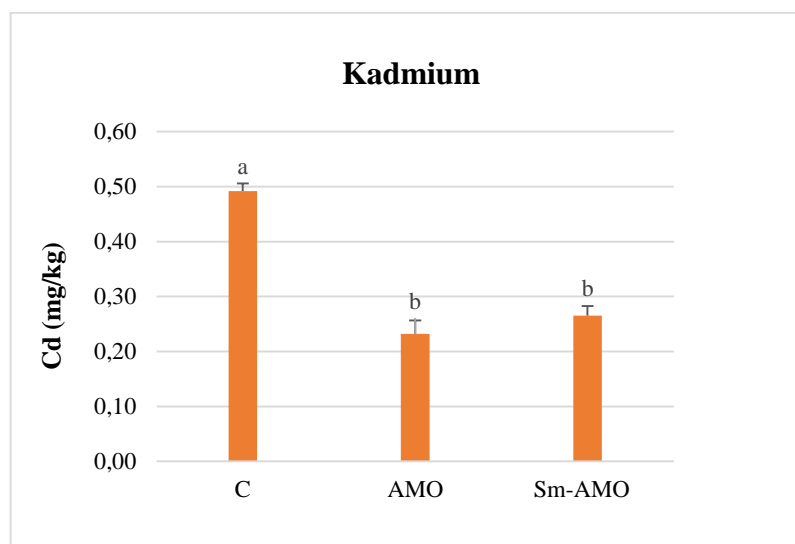
Účelem loužícího experimentu bylo posoudit vliv AMO a Sm-AMO na stabilitu kovů v kontaminované půdě.

Hodnota pH byla měřena v extraktech všech testovaných variant – kontrolní varianta bez přídavku oxidů (C), varianta přídavku amorfního oxidu manganu (AMO) a povrchově upraveného amorfního oxidu manganu (Sm-AMO). Přidáním činidel byla ovlivněna hodnota pH, která prokazatelně vzrostla. Hodnota pH se pohybovala v průměru pH 6,03 u kontrolní varianty, až na pH 6,58 u činidla AMO (Tab. 3).

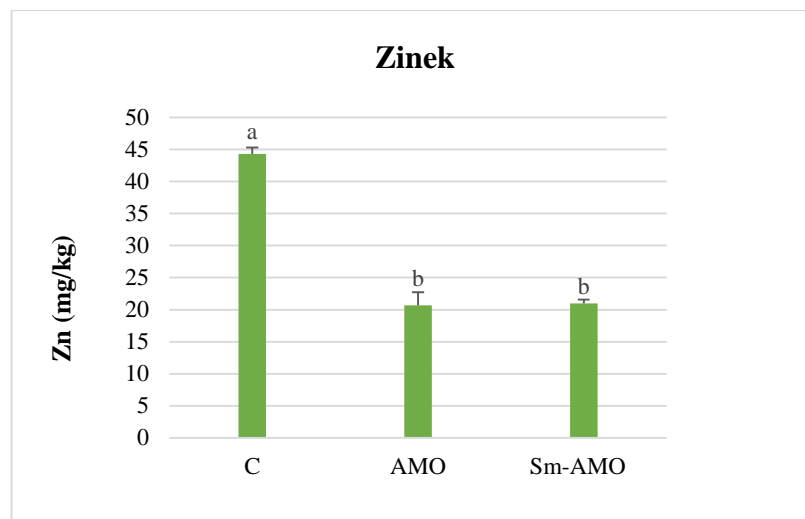
Tab. 3: Vliv čínidel na průměrnou hodnotu pH.

	pH
C	6.03 ± 0.00
AMO	6.58 ± 0.03
Sm-AMO	6.42 ± 0.05

Lze říci, že čím více množství kovu se z půdy vylouží (tj. uvolní), tím méně je v půdě daný kov stabilní. Z toho důvodu je žádoucí, aby koncentrace uvolněného kovu v extraktu byla co nejnižší. Kadmium a zinek prokazatelně ukazují vyšší vyluhovatelnost kovu při kontrolní variantě. Po přidání čínidel AMO a Sm-AMO se vyluhovatelnost výrazně snížila a stabilita kovů zvýšila. Mezi hodnotami AMO a Sm-AMO není statisticky rozdíl (Obr. 8 a Obr. 9).

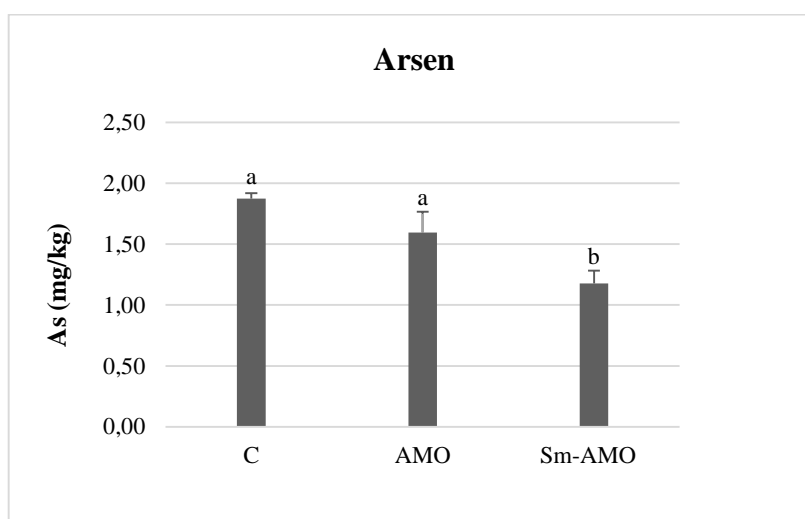


Obr. 8: Vliv čínidel na obsah kadmia v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

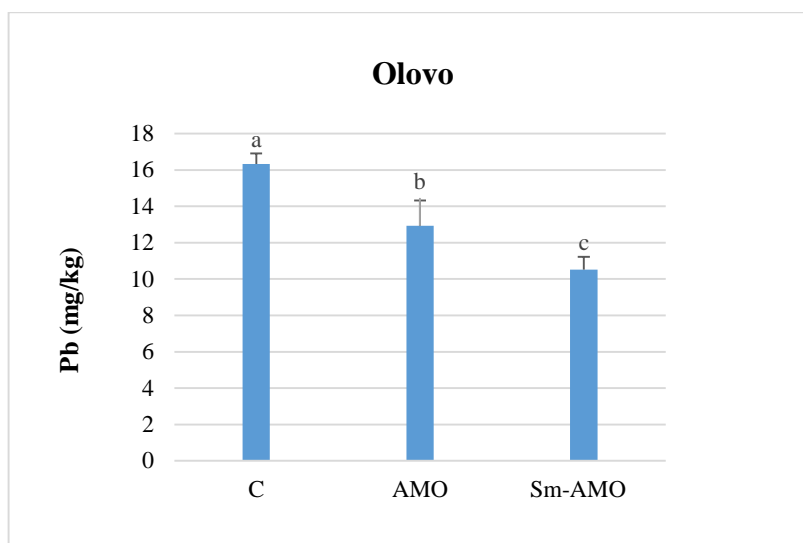


Obr. 9: Vliv činitel na obsah zinku v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

V případě arsenu a olova nebyl vliv aplikovaných činitel tak výrazný jako u kadmia a zinku. V případě arsenu můžeme vidět na obr. 10 po přidavku AMO statisticky identické hodnoty s kontrolní variantou. Vyluhovatelnost kovu poklesla po přidání materiálu Sm-AMO, který byl nejučinnější i pro snížení vyluhovatelnosti u olova (Obr. 11).

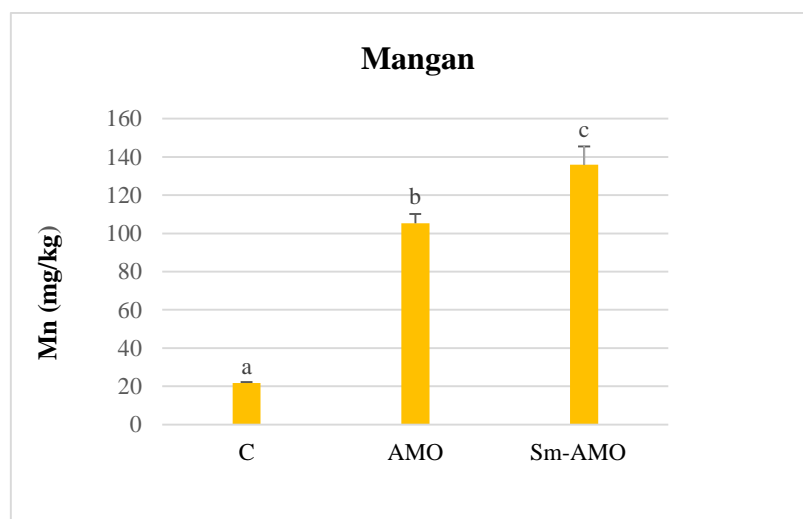


Obr. 10: Vliv činitel na obsah arsenu v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).



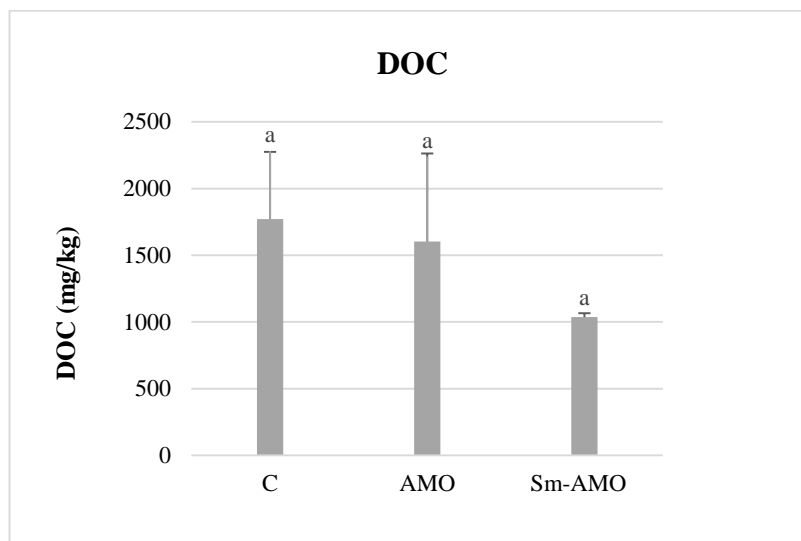
Obr. 11: Vliv čínidel na obsah olova v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

Naopak v případě manganu byl po přidání čínidel prokázán opačný trend, kdy se ve variantě s AMO uvolnilo 105,32 mg/kg manganu a ve variantě s Sm-AMO až 135,96 mg/kg manganu (Obr. 12). To znamená, že koncentrace manganu roste a čínidla se rozpouští. U Sm-AMO je zaznamenána vyšší rozpustnost než u AMO.



Obr. 12: Vliv čínidel na obsah manganu v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

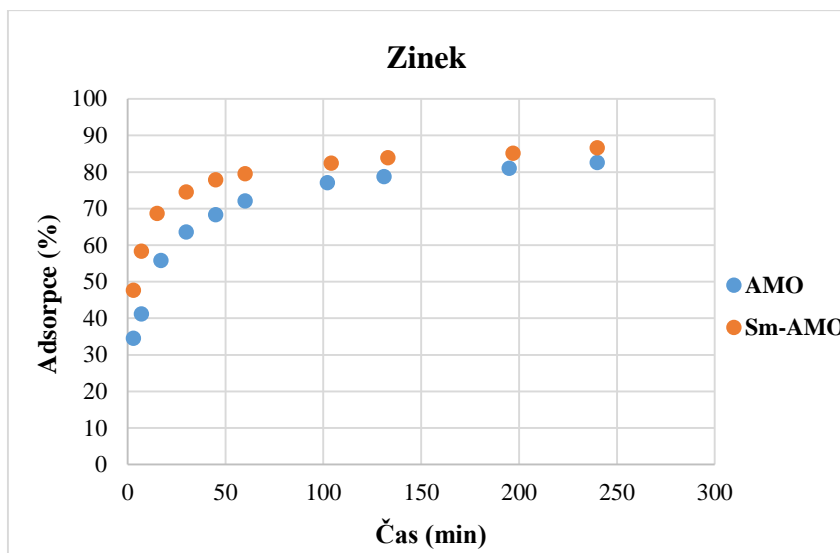
Dále jsme sledovali obsah DOC, kdy po přidání AMO a Sm-AMO nedošlo k žádné významné změně obsahu DOC v extraktu (Obr. 13).



Obr. 13: Vliv činitel na obsah DOC v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

4.2.3. Kinetika adsorpce

Zvolená koncentrace 10g/l pro činitla AMO a Sm-AMO byla nastavena spolu s dalšími parametry roztoku (koncentrace Zn a Pb, pH) tak, aby odpovídala podmínkám zjištěným v průběhu loužícího experimentu. Na Obr. 8 je zobrazena kinetika adsorpce Zn na testované materiály, kde se v počátečních – 3 minutách zachytilo přibližně 35% zinku na amorfní oxid manganu a 48% u povrchově upraveného amorfního oxidu manganu. V průběhu času, přibližně po 130 minutách, křivka stále lehce stoupá, a to až do konečné fáze 240 minut. Ve výsledku bylo po 4 hodinách zachyceno 83% zinku na amorfní oxid manganu a 87% na povrchově upravený amorfní oxid manganu (Obr. 14).



Obr. 14: Vliv pH a činidel na kinetiku sorpce zinku, AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu), při pH 6,6 a pH 6,4. (n=2).

Získaná experimentální data byla dále modelována rychlostní rovnicí druhého řádu. Rychlostní konstanta (k_2) popisující rychlost sorpce zinku byla též vyšší v případě Sm-AMO (0,0055 g/mg/min) než AMO (0,0030 g/mg/min) (Tab. 4).

Sorpce u olova byla velmi rychlá a intenzivní. Již v prvních 3 minutách se zachytilo 99,8% olova na AMO a 99,7% na Sm-AMO. Ve výsledku bylo dosaženo téměř 100% sorpce olova na oba materiály.

Tab. 4: Modelované parametry rychlostní rovnice druhého řádu získané pro adsorpci zinku na AMO (amorfní oxid manganu) a Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu), při pH 6,6 a pH 6,4.

	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
AMO	0.0030	37.906	1.00
Sm-AMO	0.0055	39.113	1.00

4.3. Diskuze

Z výsledků půdních charakteristik je patrná vysoká koncentrace, které přesahují mezní limity koncentrace (Tab. 2). Zvýšené obsahy u arsenu, kadmia, olova a zinku mají souvislost s historickou činností olovnaté hutě. Podobně jako u Micháلكové et al. (2014), kde fluvizem pocházel z blízkosti hutního průmyslu, se vysoký obsah koncentrace projevil u výše zmíněných kovů, zatímco u Kambizemi a Černozemi byl zvýšený obsah hlavně u arsenu.

Další částí práce byl loužící experiment, kde byl zhodnocen vliv amorfního oxidu manganu (AMO) a povrchově upraveného amorfního oxidu manganu (Sm-AMO) na stabilitu kovů v kontaminované půdě. Ettlér et al. (2014) se zabývali chováním AMO v kontrastních půdách, jeho stabilitou a transformacemi. Podle Ettléra et al. (2014) a Micháلكové et al. (2014) má přítomnost AMO vliv na rozpouštění půdní organické hmoty. Dle našich výsledků po přidání AMO a Sm-AMO nedošlo k žádné významné změně, což může být způsobeno ekvilibrací po dobu jednoho měsíce před experimentem. Nárůst koncentrace DOC byl totiž zaznamenán především v prvních týdnech po přidání AMO do půdy (Micháلكová et al., 2014).

Dle Ettléra et al. (2014) a Micháلكové et al. (2014) byl vliv aplikovaných činidel u zinku a kadmia nejvýraznější v případě varianty AMO při přirozeném pH. V našem experimentu jsme dosáhli stejného výsledku, kdy se po přidání AMO i Sm-AMO výrazně snížila vyluhovatelnost těchto kovů.

Vzhledem k sorpčním schopnostem AMO a Sm-AMO a jejich prokázané schopnosti stabilizovat kontaminanty, by mohly být tyto materiály případně využívány k remediaci půd kontaminovaných zinkem a dalšími kovy a polokovy.

Z výsledků kinetiky adsorpce jsme zaznamenali vysokou sorpci zinku i olova na AMO a Sm-AMO. Podle Della Puppy et al. (2013) zabývajících se sorpcí olova, byl zaznamenán velmi rychlý proces adsorpce u AMO. Z našich výsledků bylo po 3 minutách zachyceno 99,8% olova na AMO a 99,7% na Sm-AMO. V případě zinku, jsme po 4 hodinách zachytili 83% na amorfní oxid manganu a 87% na povrchově upravený amorfní oxid manganu (Obr. 14).

Dle poznatků Micháلكové et al. (2014) se AMO jeví jako jeden z neúčinnějších materiálů a podle znalostí jeho adsorpční kapacita pro arsen je výrazně vyšší oproti hodnotám většiny oxidů manganu, železa a AMO. Z našeho experimentu byl Sm-AMO shledán jako účinnější varianta pro vyšší sorpci kovů/polokovů v kinetice a ve většině případů i v loužícím experimentu.

5. Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na zinek a rizikové prvky, jejich vlastnosti, zdroje, chování v životním prostředí a jejich odstranění z kontaminovaných půd.

Zinek a ostatní rizikové prvky jsou biologicky neodbouratelné a následně se shromažďují v ekosystému. Do životního prostředí vstupují z antropogenních a přírodních zdrojů. Vysoká koncentrace těchto kovů a polokovů v životním prostředí způsobuje u člověka různé zdravotní problémy. Existují remediační metody, které snižují negativní vliv zinku a rizikových prvků či je odstraňují z kontaminovaných půd. Jedním z takových opatření je např. fytoremediace a její odvětví.

Z výsledku loužícího experimentu je možné usuzovat, že vysoké uvolňování zinku je bez přidání činidel, tzn. při kontrolní variantě. Amorfni oxid manganu (AMO) a povrchově upravený amorfni oxid manganu (Sm-AMO) se projeví jako efektivní činidla ke snížení vyluhovatelnosti zinku při přirozeném pH. V tomto případě, byly hodnoty činidel statisticky identické a dosáhly tak stejného účinku. Podobný účinek jsme našli i u kadmia, kde jsme zaznamenali stejný výsledek.

Z výsledků testů kinetiky adsorpce byl zaznamenán jako nejúčinnější materiál Sm-AMO, při jehož použití sorpce zinku činila 87%. Adsorpce olova dosáhla dokonce 99,7 % na Sm-AMO. Lze říci, že tato varianta materiálu je velmi účinná jak u loužícího experimentu, kdy se po aplikování Sm-AMO snížila rozpustnost zinku na 21 mg/kg, tak u kinetiky adsorpce, kde bylo zachyceno 39 mg/kg zinku. Tato činidla by měla být i nadále studována, neboť jsou slibnými kandidáty efektivní stabilizaci rizikových prvků v kontaminovaných půdách.

6. Seznam použitých zdrojů

- **Abhilash, P. C., Powell, J. R., Singh, H. B., Singh, B. K., 2012:** Plant-microbe interactions: novel applications for exploitation in multipurpose remediation technologies. *Trends in Biotechnology* 30: 416–420.
- **Acar Y. B., Alshawabkeh A. N., 1993:** Principles of electrokinetic remediations, *Environmental Science and Technology* 27: 2638–2647.
- **Acar Y. B., Gale R. J., Alshawabkeh A. N., Marks R. E., Puppala S., Bricka M., Parker R., 1995:** Electrokinetic remediation: basics and technology status, *Journal of Hazardous Materials* 40: 117–137.
- **Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., Bolan, N. S., 2004:** Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122: 121–142.
- **Ali H., Khan E., Sajad M. A., 2013:** Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications.
- **Alkorta I., Hernandez-Allica J., Becerril J., Amezaga I., Albizu I., Garbisu C., 2004:** Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Reviews in Environmental Science Biotechnology* 3: 71–90.
- **Anderson C. W. N., Brooks R. R., Stewart R. B., Simcock R., 1999:** Gold uptake by plants. *Gold Bull.* 32: 48–52.
- **Arora M., Kiran B., Rani S., Rani A., Kaur B., Mittal N., 2008:** Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry* 111: 811–815.
- **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005:** Toxicological profile for Zinc. Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- **Baek K., Kim D. H., Park S. W., Ryu B. G., Batjargal T., Yang J. S., 2009:** Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing, *Journal of Hazardous Materials* 161: 457–462.
- **Barcelo, J., Poschenrieder, C., 2003:** Phytoremediation: principles and perspectives. *Contributions in Science* 2: 333–344.
- **Carter M. R., Gregorich E. G., 2008:** Soil sampling and methods of analysis. 2nd edition. Canadian Society of Soil Science, CRC Press, Boca Raton.
- **Cempel, M., Nikel, G., 2006:** Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies* 15: 375–382.

- **Clemens, S., 2001:** Developing tools for phytoremediation: towards a molecular understanding of plant metal tolerance and accumulation. *International Journal of Occupational Medicine Environmental Health* 14: 235–239.
- **Cobbett C., 2003:** Heavy metals and plants-model systems and hyperaccumulators. *New Phytologist* 159: 289–293.
- **Dabonne S., Koffi B., Kouadio E., Koffi A., Due E., Kouame L., 2010:** Traditional utensils: Potential sources of poisoning by heavy metals. *British Journal Pharmacology and Toxicology* 1: 90–92.
- **Das K., Das S., Dhundasi S., 2008:** Nickel, its adverse health effects and oxidative stress. *Indian Journal of Medical Research* 128: 412–425.
- **Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J. C., Joussein E., 2013:** Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399: 99-106.
- **Doty S. L., Shang Q. T., Wilson A. M., Moore A. L., Newman L. A., Strand S. E., 2007:** Enhanced metabolism of halogenated hydrocarbons in transgenic plants containing mammalian P450 2E1. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 97: 6287–6291.
- **Earnshaw A., Greenwood N. N., 1993:** *Chemie prvků 2. díl. Informatorium*, Praha: 1490- 1495.
- **EPA (Environmental Protection Agency), 1980d:** Exposure and Risk Assessment for Zinc. Washington, DC: Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards (WH-553). EPA 440/4- 81-016. PBBS-2121009.
- **Erakhrumen A. A., 2007:** Phytoremediation: an environmentally sound technology for pollution prevention, control and remediation in developing countries. *Educational Research Revelation* 2: 151–156.
- **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.
- **Fiol N., Villaescusa I., 2009:** Determination of sorbent zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* 7: 79-84.
- **Fulekar M., Singh A., Bhaduri A. M., 2009:** Genetic engineering strategies for enhancing phytoremediation of heavy metals. *African Journal of Biotechnology* 8: 529–535.

- **Garbisu C., Alkorta I., 2003:** Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 3: 58–66.
- **Gee G. W., Or D., 2002:** Particle size analysis. In: Dane J. H., Topp G. G. (eds) *Methods of soil analysis, Part 4, physical methods*, Madison W. I. Soil Science Society of America.
- **Ghosh M., Singh S. P., 2005:** A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of it's by products. *Applied Ecology and Environmental Research* 3: 1–18.
- **Ghosh S., 2010:** Wetland macrophytes as toxic metal accumulators. *International Journal of Environmental Science* 1: 523–528.
- **Gohre V., Paszkowski U., 2006:** Contribution of the arbuscular mycorrhizal symbiosis to heavy metal phytoremediation. *Planta* 223: 1115–1122.
- **Gordon R. B., Bertram M., Graedel T. E. 2006:** Metal stocks and sustainability. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 103(5): 1209–1214.
- **Govindasamy C., Arulpriya M., Ruban P., Francisca L. J., Ilayaraja A., 2011:** Concentration of heavy metals in seagrasses tissue of the Palk Strait, Bay of Bengal. *International Journal of Environmental Science* 2: 145–153.
- **Greipsson S., 2011:** Phytoremediation. *Nature Education Knowledge* 2: 7.
- **Hansen H. K., Rojo A., Ottosen L. M., 2005:** Electrodialytic remediation of copper mine tailings. *Journal of Hazardous Materials* 117: 179–183.
- **Hubáček J., 1998:** *Chemie pro vysoké školy zemědělské*. Státní zemědělské nakladatelství, Praha: 310.
- **Chang J. H., Liao Y. C., 2006:** The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials* 129: 186–193.
- **Chaudhry T. M., Hayes W. J., Khan A. G., Khoo C. S., 1998:** Phytoremediation-focusing on accumulator plants that remediate metal-contaminated soils. *Australian Journal of Ecotoxicology* 4: 37–51.
- **Chehregani A., Malayeri B. E., 2007:** Removal of heavy metals by native accumulator plants. *International Journal of Agriculture and Biology* 9: 462–465.
- **Ching, S., Petrovay D. J., Jorgensen M. L., Suib S. L., 1997:** Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. *Inorganic Chemistry* 36: 883-890.

- **IZA (International Zinc Association), 1997:** Zinc in the environment. Online:([http://www.nedzink.com/cms/userfiles/files/downloads/en/Zinc in the Environment - Understanding the Issues 2014.pdf](http://www.nedzink.com/cms/userfiles/files/downloads/en/Zinc_in_the_Environment_-_Understanding_the_Issues_2014.pdf))
- **Jadia C. D., Fulekar M. H., 2008:** Phytoremediation: the application of vermicompost to remove zinc, cadmium, copper, nickel and lead by sunflower plant. *Environmental Engineering and Management Journal* 7: 547–558.
- **Jadia C. D., Fulekar M. H., 2009:** Phytoremediation of heavy metals: recent techniques. *African Journal of Biotechnology* 8: 921–928.
- **Kalbasi M., Racz G. J., Loewen Rudgers L. A., 1978:** Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. *Soil Science* 125: 146-150.
- **Kalve S., Sarangi B. K., Pandey R. A., Chakrabarti T., 2011:** Arsenic and chromium hyperaccumulation by an ecotype of *Pteris vittata*-prospective for phytoextraction from contaminated water and soil. *Current Science* 100: 888–894.
- **Kara Y., 2005:** Bioaccumulation of Cu, Zn and Ni from the wastewater by treated *Nasturtium officinale*. *International Journal of Environmental Science Technology* 2: 63–67.
- **Karami A., Shamsuddin Z. H., 2010:** Phytoremediation of heavy metals with several efficiency enhancer methods. *African Journal of Biotechnology* 9: 3689–3698.
- **Karenlampi S., Schat H., Vangronsveld J., Verkleij J., Van der Lelie D., Mergeay M., Tervahauta A., 2000:** Genetic engineering in the improvement of plants for phytoremediation of metal polluted soils. *Environmental Pollution* 107: 225–231.
- **Kawahigashi H., 2009:** Transgenic plants for phytoremediation of herbicides. *Current Opinion in Biotechnology* 20: 225–230.
- **Khan S., Hesham A. E. L., Qiao M., Rehman S., He J. Z., 2010:** Effects of Cd and Pb on soil microbial community structure and activities. *Environmental Science and Pollution Research* 17: 288–296 I.
- **Kim D. H., Jeon C. S., Baek K., Ko S. W., Yang J. S., 2009:** Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: conditioning of anolyte. *Journal of Hazardous Materials* 161: 565–569.
- **Kim D. H., Ryu B. G., Park S. W., Seo Ch., Baek K., 2009:** Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-dong, Gumi, Gyeong-buk 730-701, Republic of Korea. Department of Soil and Groundwater, Environmental Management Corporation, Republic of Korea.

- **Ko Y., Chang Y., Lee C. H., Kim K. W., 2005:** Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials* 127: 1–13.
- **Krebs R., Vollmer M. K., Gupta S. K., 1995:** Are immobilization techniques adequate to remediate heavy metal contaminated soils? *Contaminated soils 95*. Proceeding of the Fifth International FZK/TNO Conference on contaminated soil, 30th October – 3rd November 1995, Maastricht, the Netherlands.
- **Kryštofová O., Shestivska V., Galiová M., Novotný K., Kaiser J., Zehnálek J., Babula P., Opatřilová R., Adam V., Kizek R., 2009:** Sunflower plants as bioindicators of environmental pollution with lead (II) ions. *Sensors* 9: 5040–5058.
- **Kuiper I., Lagendijk E. L., Bloemberg G. V., Lugtenberg B. J. J., 2004:** Rhizoremediation: a beneficial plant-microbe interaction. *Molecular Plant-Microbe Interactions* 17: 6–15.
- **Lamb D. T., Ming H., Megharaj M., Naidu R., 2009:** Heavy metal (Cu, Zn Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials* 171: 1150–1158.
- **LeDuc D. L., Terry N., 2005:** Phytoremediation of toxic trace elements in soil and water. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 32: 514–520.
- **Lone M. I., He Z., Stoffella P. J., Yang X., 2008:** Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: progresses and perspectives. *Journal of Zhejiang University – Science B* 9: 210–220.
- **Manousaki E., Kalogerakis N., 2011:** Halophytes present new opportunities in phytoremediation of heavy metals and saline soils. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50: 656–660.
- **Meers E., Slycken S. V., Adriaensen K., Ruttens A., Vangronsveld J., Laing G. D., Witters N., Thewys T., Tack F. M. G., 2010:** The use of bio-energy crops (Zeamays) for phytoremediation of heavy metals on moderately contaminated soils: a field experiment. *Chemosphere* 78: 35–41.
- **Memon A. R., Schroder P., 2009:** Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research* 16: 162–175.
- **Mench M., Schwitzguebel J. P., Schroeder P., Bert V., Gawronski S., Gupta S., 2009:** Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety. *Environmental Science and Pollution Research* 16: 876–900.
- **Mertz W., 1981:** The essential trace elements. *Science* 213: 1332–1338.

- **Mesjasz-Przybyłowicz J., Nakonieczny M., Migula P., Augustyniak M., Tarnawska M., Reimold W. U., Koeberl C., Przybyłowicz W., Glowacka E., 2004:** Uptake of cadmium, lead, nickel and zinc from soil and water solutions by the nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii*. *Acta Biologica Cracoviensia Botanica* 46: 75–85.
- **Micháľková 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: 226–34.
- **Modaihsh A., Al-Swailem M., Mahjoub M., 2004:** Heavy metal contents of commercial inorganic fertilizer used in the Kingdom of Saudi Arabia. *Agricultural Marine Sciences* 9: 21–25.
- **Mohan D., Rajput S., Singh V. K., Steele P. H., Pittman Jr C. U., 2011:** Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 188: 319-333
- **Mudipalli A., 2008:** Metals (micro nutrients or toxicants) and global health. *Indian Journal of Medical Research* 128: 331–334.
- **Mukhopadhyay S., Maiti S. K., 2010:** Phytoremediation of metal enriched mine waste: a review. *Global Journal of Environmental Research* 4: 135–150.
- **Naidu R., Bolan N. S., 2008:** Contaminant chemistry in soils: Key concepts and bioavailability, in: R. Naidu (Ed.), *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environment*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp: 9–38.
- **Naidu R., Kookana R. S., Oliver D. P., Rogers S., McLaughlin M. J., 1996:** *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia – Pacific Region*, Kluwer Academic Publishers, London.
- **Naees M., Ali Q., Shahbaz M., Ali F., 2011:** Role of rhizobacteria in phytoremediation of heavy metals: an overview. *International Research Journal of Plant Science* 2: 220–232.
- **Odjegba V. J., Fasidi I. O., 2007:** Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*. *Environmentalist* 27: 349–355.
- **Padmavathiamma P. K., Li L. Y., 2007:** Phytoremediation technology: hyperaccumulation metals in plants. *Water Air Soil Pollution* 184: 105–126.
- **Peng K., Luo C., Chen Y., Wang G., Li X., Shen Z., 2009:** Cadmium and other metal uptake by *Lobelia chinensis* and *Solanum nigrum* from contaminated soils. *Bulletion of Environmental Contamination Toxicology* 83: 260–264.
- **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.

- **Prasad M. N. V., 2003:** Phytoremediation of metal-polluted ecosystems: hype for commercialization. *Russian Journal of Plant Physiology* 50: 686–700.
- **Rafati M., Khorasani N., Moattar F., Shirvany A., Moraghebi F., Hosseinzadeh S., 2011:** Phytoremediation potential of *Populus alba* and *Morus alba* for cadmium, chromium and nickel absorption from polluted soil. *International Journal of Environmental Research* 5: 961–970.
- **Ramamurthy A.S., Memarian R., 2012:** Phytoremediation of mixed soil contaminants. *Water Air Soil Pollution* 223: 511–518.
- **Reddy K. R., Xu C. Y., 2001:** Supraja, Chinthamreddy, Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, *Journal of Hazardous Materials* 84: 279–296.
- **Rojo H. K., 2005:** Hansen, Electrodialytic remediation of copper mine tailings: sulphuric acid and citric acid addition. *Separation Science and Technology* 40: 1947–1956.
- **Sabiha-Javied, Mehmood T., Tufai M., Irfan N., 2009:** Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal* 91: 94–99.
- **Saier M. H., Trevors J. T., 2010:** Phytoremediation. *Water Air Soil Pollution* 205: 61–63.
- **Sakai Y., Ma Y., Xu C., Wu H., Zhu W., Yang J., 2012:** Phytodesalination of a saltaffected soil with four halophytes in China. *Journal of Arid Land Studies* 22: 17–20.
- **Salt D. E., Smith R. D., Raskin I., 1998:** Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 49: 643–668.
- **Sanchez-Chardi A., Ribeiro C. A. O., Nadal J., 2009:** Metals in liver and kidneys and the effects of chronic exposure to pyrite mine pollution in the shrew *Crocidura russula* inhabiting the protected wetland of Donana. *Chemosphere* 76: 387–394.
- **Sarma H., 2011:** Metal hyperaccumulation in plants: a review focusing on phytoremediation technology. *Journal of Environmental Science and Technology* 4: 118–138.
- **Sekara A., Poniedzialek M., Ciura J., Jedrszczyk E., 2005:** Cadmium and lead accumulation and distribution in the organs of nine crops: implications for phytoremediation. *Polish Journal of Environmental Studies* 14: 509–516.

- **Sheoran V., Sheoran A., Poonia P., 2011:** Role of hyperaccumulators in phytoextraction of metals from contaminated mining sites: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41: 168-214.
- **Singh A., Prasad S. M., 2011:** Reduction of heavy metal load in food chain: technology assessment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 10: 199–214.
- **Singh S., 2012:** Phytoremediation: a sustainable alternative for environmental challenges. *International Journal of Green and Herbal Chemistry* 1: 133–139.
- **Suresh B., Ravishankar G. A., 2004:** Phytoremediation-A novel and promising approach for environmental clean-up. *Critical Reviews in Biotechnology* 24: 97–124.
- **Suzuki N., Koizumi N., Sano H., 2001:** Screening of cadmium-responsive genes in *Arabidopsis thaliana*. *Plant, Cell Environmental* 24: 1177–1188.
- **Tolcin A. C. 2011:** Mineral Commodity Summaries 2009. Zinc. United States Geological Survey. Retrieved 2011-06-06.
- **Tong Y. P., Kneer R., Zhu Y. G., 2004:** Vacuolar compartmentalization: a second generation approach to engineering plants for phytoremediation. *Trends in Plant Science* 9: 7–9.
- **Turan M., Esringu A., 2007:** Phytoremediation based on canola (*Brassica napus* L.) and Indian mustard (*Brassica juncea* L.) planted on spiked soil by aliquot amount of Cd, Cu, Pb, and Zn. *Plant Soil Environmental* 53: 7–15.
- **Van Aken B., 2009:** Transgenic plants for enhanced phytoremediation of toxic explosives. *Current Opinion in Biotechnology* 20: 231–236.
- **Vangronsveld J., Herzig R., Weyens N., Boulet J., Adriaensen K., Ruttens A., Thewys T., Vassilev A., Meers E., Nehnevajova E., Van der Lelie D., Mench M., 2009:** Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research* 16: 765–794.
- **Vishnoi S. R., Srivastava P. N., 2008:** Phytoremediation-green for environmental clean. In: *The 12th World Lake Conference*, pp: 1016–1021.
- **Vithanage M., Dabrowska B. B., Mukherjee B., Sandhi A., Bhattacharya P., 2012:** Arsenic uptake by plants and possible phytoremediation applications: a brief overview. *Environmental Chemistry Letters* 10: 217–224.
- **Wright R. T., 2007:** *Environmental Science. Toward a Sustainable Future.* Prentice Hall of India, New Delhi.

- **Wuana R. A., Okieimen F. E., 2011:** Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology* 2011: 1–20.
- **Xia H. P., 2004:** Ecological rehabilitation and phytoremediation with four grasses in oil shale mined land. *Chemosphere* 54: 345 mine
- **Yadav R., Arora P., Kumar S., Chaudhury A., 2010:** Perspectives for genetic engineering of poplars for enhanced phytoremediation abilities. *Ecotoxicology* 19: 1574–1588.
- **Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L. Q., 2006:** Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment* 368: 456–464.
- **Zhou D. M., Deng C. F., Cang L., 2004:** Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents, *Chemosphere* 56: 265–273.
- **Zhou D. M., Deng C. F., Cang L., 2005:** A. N. Alshwabkeh, Electrokinetic remediation of a Cu–Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH, *Chemosphere* 61: 519–52.

7. Seznam obrázků

Obr. 1: Diagram ukazující zdroje rizikových prvků (Bolan et al., 2014)	13
Obr. 2: Cyklus zinku (IZA, 1997).....	14
Obr. 3: Optimální rozmezí koncentrace organismu pro esenciální prvky (IZA, 1997)	15
Obr. 4: Chemické a biologické interakce ovlivňující biologickou dostupnost zinku (IZA, 1997)	16
Obr. 5: Schématický diagram ukazující vztah mezi (i)mobilizací, biologickou dostupností a remediací rizikových prvků (Bolan et al., 2014).	21
Obr. 6: Hlavní způsob posklizňového ošetření rostlin fytoremediací (Ali et al., 2013)	22
Obr. 7: Diagram znázorňující interdisciplinární charakter výzkumu fytoremediace (Ali et al., 2013).....	25
Obr. 8: Vliv činidel na obsah kadmia v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu),Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).	30
Obr. 9: Vliv činidel na obsah zinku v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu),Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).	31
Obr. 10: Vliv činidel na obsah arsenu v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu),Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).	31
Obr. 11: Vliv činidel na obsah olova v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu),Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).	32
Obr. 12: Vliv činidel na obsah manganu v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu),Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).	32
Obr. 13: Vliv činidel na obsah DOC v extraktu, C (kontrola), AMO (amorfní oxid manganu),Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu). Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).	33
Obr. 14: Vliv pH a činidel na kinetiku sorpce zinku, AMO (amorfní oxid manganu), Sm-AMO (povrchově upravený amorfní oxid manganu), při pH 6,6 a pH 6,4. (n=2).	34

8. Seznam tabulek

Tab. 1: Vlastnosti testovaných materiálů (AMO – amorfni oxid manganu, Sm-AMO – povrchově upravený amorfni oxid manganu).	26
Tab. 2: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných půd. Limitní koncentrace kovů / polokovů v zemědělských půdách jsou nastaveny podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí České republiky č. 13/1994 Sb.	29
Tab. 3: Vliv činitel na průměrnou hodnotu pH.	30
Tab. 4: Kinetické parametry druhého řádu získané pro adsorpci zinku na AMO (amorfni oxid manganu) a Sm-AMO (povrchově upravený amorfni oxid manganu), při pH 6,6 a pH 6,4.....	34