

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE



Fakulta životního prostředí



Katedra geoenvironmentálních věd

VLIV PŮDNÍCH SLOŽEK NA REDUKCI Cr(VI)

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Mgr. Veronika Veselská, PhD.

Bakalant: Aleš Kučaba

Praha 2018

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Aleš Kučaba

Územní technická a správní služba

Název práce

Vliv půdních složek na redukci Cr(VI)

Název anglicky

Effect of soil components on the Cr(VI) reduc on

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je soupis hlavních vědeckých studií zabývajících se problema kou redukce v průběhu adsorpčních procesů na jednotlivé půdní složky.

Porovnání účinnos půdních komponentů v roli redukčních činidel během adsorpce Cr(VI) v půdách.

Metodika

Tvorba přehledu současných znalos o úloze půdních komponentů v redukčních procesech během adsorpce Cr(VI) v půdách.

Doporučený rozsah práce

40

Klíčová slova

Cr(VI), půdní komponenty, redukce, adsorpce

Doporučené zdroje informací

Buerge, Ignaz J., and Stephan J. Hug. "Influence of mineral surfaces on chromium (VI) reduction by iron (II)." *Environmental Science & Technology* 33.23 (1999): 4285-4291.

Deng, Baolin, et al. "Effects of clay minerals on Cr (VI) reduction by organic compounds." *Environmental monitoring and assessment* 84.1-2 (2003): 5-18.

Lee, Taeyoon, et al. "Use of waste iron metal for removal of Cr (VI) from water." *Chemosphere* 53.5 (2003): 479-485.

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Mgr. Veronika Veselská, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 20. 3. 2018

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 20. 3. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 13. 04. 2018

Prohlášení o autorství

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením Mgr. Veroniky Veselské, Ph.D., a že jsem uvedl všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Praze, dne 23. 4. 2018

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval Mgr. Veronice Veselské, Ph.D., vedoucí mé bakalářské práce za její trpělivost a užitečné rady při tvorbě mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům, kteří ve mně po celou dobu studia věřili a podporovali.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá vlivem půdních složek na redukci Cr(VI). V rámci práce jsou půdní složky rozděleny do 6 skupin, a to na jílové minerály, silikáty, oxidy, organickou hmotu, sulfidy a mikroorganismy. Rešerše je vypracována z 25 prací na téma redukce Cr(VI) v půdách. Každá složka půdy má rozdílný vliv na redukční a adsorpční procesy spojené s Cr(VI). V případě jílových minerálů se jedná o atomy Fe(II) které při své oxidaci na Fe(III) dokáží redukovat Cr(VI) na Cr(III). V případě sulfidů je dominantním zástupcem pyrit, který pomocí Fe(II) dokáže obdobně jak jílové minerály redukovat Cr(VI). Silikáty působí zejména jako povlaky na jiných minerálech, které obsahují Fe(II) a zvyšují jejich adsorpční a redukční schopnost. Ze skupiny oxidů mají pro redukci Cr(VI) největší význam oxidy železa. Stejně tak je dobrým elektronovým donorem pro redukci Cr(VI) organická hmota. Mikroorganismy napomáhají redukci Cr(VI) zejména stavbou svých těl, kdy Cr(VI) redukuje enzymaticky.

Bakalářská práce podává přehled a zhodnocení současných znalostí o redukci Cr(VI) půdními komponenty a jejich možné aplikace při řešení reálných problémů s kontaminací chromem v životním prostředí.

Klíčová Slova

Cr(VI), půdní komponenty, adsorpce, redukce

Abstract

The bachelor thesis is focused on the influence of soil components on Cr(VI) reduction. Soil components are divided into 6 groups, namely clay minerals, silicates, oxides, organic matter, sulphides and microorganisms. The research is based on 25 scientific papers focused on the reduction of Cr(VI) in soils. Each soil component has a different influence on the reduction and adsorption processes associated with Cr(VI). In the case of clay minerals, Fe(II) plays an important role in Cr(VI) reduction when is oxidized to Fe(III). Within sulphides, the dominant reductant of Cr(VI) is pyrite. Silicates act mainly as coatings on other minerals that contain Fe(II) and increase their adsorption and reduction ability. The most important oxides are ferrous oxides that reduce Cr(VI). Organic matter is also a good electron donor for reducing Cr(VI). Microorganisms reduce Cr(VI) enzymatically while building their bodies.

The bachelor thesis provides an overview and evaluation of current knowledge about the reduction of Cr(VI) soil components and their possible applications in areas with chromium contamination in the environment.

Key words

Cr(VI), soil components, adsorption, reduction

Obsah:

1. Úvod.....	9
2. Chrom a jeho toxicita.....	10
2.1. Chemické a fyzikální vlastnosti chromu.....	10
2.2. Výskyt v přírodě.....	11
3. Antropogenní znečištění chromem.....	13
3.1 Ekotoxicita chromu.....	13
4. Vliv jílových minerálů na redukci chromu.....	15
5. Vliv silikátů na redukci chromu.....	17
6. Vliv oxidů na redukci chromu.....	19
7. Vliv organické hmoty na redukci chromu.....	24
8. Vliv sulfidů na redukci chromu.....	29
9. Vliv mikroorganismů na redukci chromu.....	31
10. Zhodnocení.....	32
11. Citovaná literatura.....	33

1. Úvod

V současné době vzrůstá zájem o životní prostředí a jeho ochranu před negativními antropogenními vlivy. Půda, jenž je jednou ze základních složek životního prostředí a zároveň je důležitým článkem pro potravní řetězec, je tedy centrem pozornosti. Kontaminovaná půda je nebezpečná pro zdraví člověka, ať už přímým stykem nebo vedlejším přes vodu a potravu.

Nebezpečné polutanty v půdách jsou zejména kovy, do nichž se řadí mimo jiné chrom. Chrom je poměrně využívaný prvek v průmyslovém odvětví, ať už při výrobě barviv či slitin a zdrojů pro kontaminaci životního prostředí je tedy mnoho. Chrom má vysoce negativní dopady na životní prostředí, zejména díky své toxicitě. V přírodě se nejčastěji vyskytuje v šestimocném nebo trojmocném stavu.

Rozpustnost, mobilita a toxicita chromu závisí na jeho oxidačním stavu. Cr(VI) je vysoce mobilní v půdách i ve vodním prostředí a zároveň je rozpustnější než Cr(III). Největší problém Cr(VI) je jeho vysoká toxicita, která způsobuje karcinomy dýchacích orgánů, poškození stavby DNA, mutace a další negativní jevy.

Chování a mobilita chromu je závislá na vlastnostech daného prostředí jako je například obsah jílových částic, obsah organické hmoty, obsah oxidů, redox-potenciálu a pH.

V případě jílových minerálů je míra redukce Cr(VI) závislá zejména na obsahu Fe(II), které se při nízkých hodnotách pH z jílových minerálů uvolňuje a následně dokáže Cr(VI) zredukovat na Cr(III) při oxidaci na Fe(III). Podobná situace platí i pro silikáty u kterých jsou oxidovány různé druhy kovů za souběžné redukce Cr(VI). Z oxidů jsou pro redukci Cr(VI) nejdůležitější oxidy železa a hliníku. V obou případech dochází k adsorpci a následné oxidaci Fe / Al při které se Cr(VI) redukuje. Stejně jako u jílových minerálů zde platí, že redukce probíhá nejúčinněji při nízkých hodnotách pH. K účinné redukci dochází i za přítomnosti huminových látek, a to jak fulvokyselin tak i za přítomnosti huminových kyselin. Z řad sulfidů je pro redukci Cr(VI) dominantní pyrit, který dokáže stejně jako jílové minerály při nízkých hodnotách pH po konfrontaci s Cr(VI) uvolňovat vázaný Fe(II). Vliv mikroorganismů spočívá především v jejich schopnosti redukovat Cr(VI) při stavbě svých těl pomocí rozpustných bílkovin.

2. Chrom a jeho toxicita

2.1. Chemické a fyzikální vlastnosti chromu

Chrom ve svém čistém stavu má modravě nebo stříbře bílou barvu, která ho činí lesklým a dobře odrážejícím světlo. Je dobře tvárný, ale i minimální znečištění tohoto kovu ho činí křehkým. Spadá do skupiny přechodných kovů čili VI. B skupiny periodické tabulky s čímž souvisí i jeho další vlastnosti jako například vysoká variabilita oxidačního čísla [1].

Vysoká variabilita oxidačního čísla se u chromu projevuje výskytem všech oxidačních stavů, počínaje $-II$ a konče $+VI$. Nejběžnějšími stavy však jsou 0 , II , III , a VI . Sloučeniny s nízkým oxidačním číslem se vykazují jako silná redukční činidla, zatímco sloučeniny s vysokým oxidačním číslem jako například chromany a dichromany (oxidační číslo VI) vykazují silné oxidační účinky [1].

Jako většina kovů dokáže chrom účinně vést teplo i elektřinu čili má vysokou tepelnou i elektrickou vodivost. Zároveň má poměrně vysokou teplotu tání pohybující se okolo $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($3452\text{ }^{\circ}\text{F}$) a do varu se dostává přibližně okolo $2670\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4838\text{ }^{\circ}\text{F}$) [1,2].

Atomové číslo	24
Počet přírodních izotopů	4
Atomová hmotnost	51,996
Elektronegativita	1,56
Elektronová konfigurace	$[\text{Ar}]3d^54s^1$
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	1900
Teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	2670
Hustota při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [$\text{g}\cdot\text{cm}^3$]	7,19

Tabulka č. 1: Základní atomové a fyzikální vlastnosti chromu. [1].

2.2. Výskyt v přírodě

Chrom se v životním prostředí vyskytuje v trojmocné a šestimocné formě. V půdě se vyskytuje od stopových množství, až k hodnotám 250 mg / kg. Nejčastěji se zde nachází jako Cr(III), která není lehkou sorbována rostlinami, takže plodiny na těchto půdách vypěstované neohrožují lidské zdraví, avšak chrom díky své toxicitě snižuje na kontaminovaných půdách výnosnost těchto plodin. Ve sloučeninách se nejčastěji vyskytuje v podobě chromitu nebo krokoitu. [3]. Podle vyhlášky č. 153 / 2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13 / 1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, jsou preventivní hodnoty zjištěné extrakcí lučavkou královskou pro chrom stanoveny v běžných půdách na 90 mg / kg sušiny a v lehkých půdách 55 mg / kg sušiny [4].

Ve vodním prostředí se chrom pohybuje v hodnotách od 0,05 $\mu\text{g} / \text{l}$, kterých dosahuje v mořských vodách, přes 1-10 $\mu\text{g} / \text{l}$ v jezerech a řekách, až po hodnoty 700 $\mu\text{g} / \text{l}$ v městských odpadních vodách. Při zhodnocování obsahu chromu je důležité při pH nižším než 5 stanovovat i celkový obsah chromu a nejen rozpuštěného, neboť v těchto hodnotách pH je chrom stabilnější, a tak je celkový obsah lepším ukazatelem. Cr(III) lze nejlépe najít v sedimentech, kvůli jeho tendenci vázání se na suspendované částice. V případě Cr(VI) se zde nachází převážně v podobách CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, čili ve formě oxoaniontů. Cr(VI) dále často za přítomnosti většího množství organických látek redukuje na stabilnější Cr(III), proto moc dlouho ve vodním prostředí nesetrvá. Může se však stát, že ne všichni se naváže na sedimenty a malé množství se rozpustí [3]. Specifické limitní hodnoty celkového chromu se pro průmyslové odpadní vody ve většině odvětví uvádí 0,5 mg / l a pro povrchové vody pouhých 0,05 mg / l podle Nařízení vlády č. 401 / 2015 Sb [5].

V ovzduší se chrom vyskytuje ve velmi malých množstvích pohybujících se okolo 10-50 ng / m³ v městském ovzduší a ve většině případů pod hodnotu 10 ng / m³ ve venkovských oblastech. Největší jeho koncentrace jsou v pracovních prostředí při výrobě slitin, pokovování a jiných. Sloučeniny chromu se v ovzduší vyskytují v jemných prachových částicích, které se nejčastěji pomocí usazování dostávají do půd a vodního prostředí [3]. V tabulce číslo 2 můžeme vidět expoziční limity chromu pro ovzduší na pracovištích. Zkratka PEL značí přípustný expoziční limit a zkratka NPK-

P udává nejvyšší přípustnou koncentraci chemických látek na pracovišti podle Nařízení vlády č. 178 / 2001 Sb. [6].

Tabulka č. 2: Limity chromu v ovzduší pracovišť [6]

Expoziční limity pro chrom v ovzduší pracovišť [mg.m-3]		
Chrom	PEL	NPK-P
Šestimocný	0,05	0,1
Dvojmocný a trojmocný	0,5	1,5

3. Antropogenní znečištění chromem

Jako u většiny polutantů životního prostředí může za jejich uvolňování do atmosféry, pedosféry a hydrosféry člověk a jeho průmyslové činnosti. Atmosféra je nejčastěji kontaminována jeho trojmocnou podobou při spalování fosilních paliv a komunálních odpadů. Dalším významným průmyslovým odvětvím pro uvolňování chromu do ovzduší je metalurgické zpracovávání kovů a chemický průmysl. Závažným problémem je uvolňování chromu z cementu vyráběném spalováním v cementárnách a azbestu například z opotřebených brzdových obložení automobilů. Z atmosféry se pak dostává do dalších složek životního prostředí [7].

Do vodního prostředí se chrom uvolňuje opět díky chemickému a metalurgickému průmyslu. Zejména z podniků, kde se povrchově upravují kovy, nebo zpracovává barevná metalurgie. Dalším zdrojem vod je kožedělní a textilní průmysl kde se chrom hojně využívá k vydělávání kůže a k barvení pomocí barvicích lázních, v kterých je chrom využíván. Jsou zaznamenány i úniky chromu z koroze v chladicích okruzích pro rozvod teplé vody stejně tak lze nalézt značné hodnoty chromu ve vodách určených k hydraulické dopravě popílků [8].

Do půdy se dostává převážně z dopadů z atmosféry z již zmiňovaných průmyslových podniků. Největším problémem pro půdy je skládkování, kdy v některých případech může docházet k nechtěnému úniku škodlivin při špatném zabezpečení skladovacího prostoru. Celkové špatné nakládání s odpady ať už z metalurgie, odpadních kalů či výrobků, které každý používáme jako například barviva, baterie, výrobky z kůže a spoustu dalších je hlavním zdrojem nebezpečného chromu do složek životního prostředí, kterému by se mělo předcházet [8, 9].

3.1. Ekotoxicita chromu

Toxicita chromu závisí na tom, v jaké formě a valenci daný chrom vystupuje. V případě Cr(III) se vyskytuje ve stopových množstvích i v živých organismech kde je významným esenciálním prvkem. V půdě se Cr(III) pomocí chromitých iontů účinně váže na částice půdy, a tak neproniká ve velkých množstvích do podzemních vod. Ve vodním prostředí se vyskytuje nejčastěji v sedimentech nebo v nerozpustných koloidních hydroxidech [10].

Oproti tomu Cr(VI) je klasifikován jako vysoce toxická látka a zároveň jako nejvýznamnější kontaminant životního prostředí ve všech sférách, na který by se měl brát zřetel. Tento chromitý aniont Cr(VI) se vyznačuje vysokou mobilitou zejména v podzemních vodách, kde se ale často při styku s některými látkami redukuje na bezpečnější Cr(III). V povrchových vodách se nejčastěji vyskytuje v sedimentech a nemá příliš velkou schopnost se hromadit v tkáních ryb. V půdách je však chrom zejména jako Cr(VI) vysoce toxický a má negativní účinky na její úrodnost, která se se zvyšující koncentrací Cr(VI) snižuje. Avšak citlivost rostlin na chrom je velmi odlišná, některé jako například kukuřice a pšenice dokáží snést i koncentraci 100 mg/kg Cr(III), ale ovsu uškodila již koncentrace 1 mg / kg Cr(III). Dále některé rostliny chrom akumulují ve svém kořenovém systému, a tak mu zabraňují dostat se dál do potravního řetězce a ohrožovat tak zdraví dalších organismů [10, 11].

Toxicita chromu se projevuje u organismů vystaveným vyšším množstvím této látky poškozením dýchacích ústrojí při dlouhodobém vdechování, dále mutacemi a karcinogenitou, která ohrožuje zejména lidské zdraví při těžbě a zpracování tohoto kovu. Po kontaktu s kůží vznikají poškození kůže v podobě vředů nebo může docházet, až k snížení tvorby červených krvinek a hemoglobinu [12].

Emisím chromu do prostředí je tedy nutno zabraňovat, neboť jeho naakumulované množství se může kdykoliv v budoucnu uvolnit při změně vnějších podmínek, a tak způsobit závažné škody a zdravotní rizika [10, 11].

4. Vliv jílových minerálů na redukci chromu

Jílové minerály jsou hydratované, jemně zrnité hlinitokřemičitany, které mají rozvrstvenou strukturu, čímž se řadí do skupiny takzvaných fylosilikátů. Jejich struktura je tvořena tetraedricky a oktaedricky. V tetraedrických vrstvách se nacházejí atomy křemíku a kyslíku a v oktaedrických atomy kyslíku doplněné kationem v podobě hliníku, železa nebo hořčíku [13, 14].

Podle uspořádání tetraedrických a oktaedrických vrstev určujeme skupiny jílových minerálů 1:1, která je tvořena jednou tetraedrálí a jednou oktaedrickou vrstvou, skupina 2:1, která obsahuje dvě tetraedrálí vrstvy, mezi kterými je jedna oktaedrická vrstva a skupina 2:1:1 kde je oktaedrická vrstva přilehlá k vrstvě 2:1 [14].

Jílové minerály obsahují ve svých oktaedrických vrstvách atomy železa, které sehrávají při redukování Cr(VI) dominantní úlohu [14, 15, 16, 21, 22]. Jílové minerály působí jako adsorbent Cr(VI), který se redukuje na Cr(III) při oxidaci Fe(II) na Fe(III).

Fe(II) má velmi dobrou schopnost redukovat Cr(VI) okolo pH 7 při anoxických podmínkách. Za přítomnosti kyslíku je jeho redukce slabší, ale nejefektivnější při nízkých hodnotách pH [15].

Kwak et al. [16] sledovali účinnost redukce Cr(VI) na vybraných jílových minerálech: montmorillonite, vermikulite, illite a kaolinite. Za udržování nízkého pH okolo hodnoty 3 je montmorillonit schopen zredukovat až 9,1 mmol Cr(VI) / kg, přičemž k redukcí 1 molu Cr(VI) je potřeba 3krát více Fe(II). Montmorillonit prokazuje i rychlé uvolňování Fe(II) a tím i rychlou redukci Cr(VI). Vermikulit, který obsahuje méně Fe(II) redukuje Cr(VI) pomaleji a v menším množství. Illit a kaolinit, nedokázali redukovat Cr(VI), protože neobsahovali dostatečné množství Fe(II).

Bishop et al. [17] studovali redukci Cr(VI) pomocí biogenního Fe(II) z nontronitu, montmorillonitu a chloritu. Fe(II) byl získán zredukováním strukturárního Fe(III) z jílových minerálů pomocí bakterie *Geobacter sulfurreducens*. Fe(II) byl dále použit k zredukování rozpuštěného Cr(VI). Montmorillonit společně s nontronitem vykazovaly nejlepší redukční schopnosti.

Ward [18] zkoumala účinnost kaolinitu a illitu ve vodném roztoku na redukci Cr(VI). Prokázala, že oba jílové minerály jsou schopny redukce, avšak při vysokých

koncentracích těchto minerálů a nízkých hodnotách pH. V těchto případech však hráli roli oxidy železa a hliníku nacházející se na povrchu minerálů.

Griffin et al. [19] potvrzuje důležitost dodržení nízké hodnoty pH při pokusech s kaolinitem a montmorillonitem. Jílové minerály byly schopny adsorbovat Cr(VI) při nízkých hodnotách pH, při zvyšování této hodnoty tato schopnost klesala.

Redukční schopnost jílových minerálů může být stimulována přítomností citrátu, který je schopen zredukovat Fe(III) zpět na Fe(II), který opětovně redukuje Cr(VI). Liu et al. [20] sledovali redukci Cr(VI) na nontronitu za přítomnosti citrátu. Citrát podpořil redukci Cr(VI), avšak tvořil komplexy citrátu a Cr(III), které jsou lehce zpět oxidovatelné přes foto oxidaci jak zjistili Dai et al. [21] nebo pomocí oxidů manganu, což je nežádoucí jak zjistili Yang et al. [22] Z výsledků vyplývá, že při aplikaci jílových minerálů na redukci kontaminovaných půd je důležité brát v potaz účinky organické hmoty, neboť pozitivně stimuluje redukční schopnosti půdy, ale zároveň může tvořit komplexy, které jsou méně stabilní a u kterých hrozí opětovná reoxidace Cr(III) na Cr(VI) Liu et al. [20].

5. Vliv silikátů na redukci chromu

Silikáty jsou nejrozšířenějšími nerosty zemské kůry. Jsou to sloučeniny křemíku a kyslíku, ve kterých se kovové prvky slučují s jednotlivými nebo zákonitě uspořádanými tetraedry. Základní stavební jednotkou silikátů je křemíko-kyslíkový tetraedr SiO_4^{4-} . Určitá část centrálních atomů Si ve struktuře silikátů, může být nahrazena atomy Al, kdy vznikají alumosilikáty s tetraedry AlO_4^{5-} [23].

Podle vzájemného spojení křemíko-kyslíkových tetraedrů ve struktuře silikátů lze rozdělit silikáty do 6 oddělení:

1. Neosilikáty – mají izolovaný tetraedr vázaný nesilikátovým kationem. Čtyřstěny SiO_4 jsou v nich rozhozeny jako ostrůvky na různých místech krystalové mřížky. Pro tyto křemičitany je typická vysoká specifická váha (přes 3), vysoká tvrdost (6,5-8), většinou pseudošesterečná nebo pseudokrychlová souměrnost. Např. olivín, granát, topaz.
2. Sorosilikáty – dva nebo tři čtyřstěny SiO_4 jsou zde propojeny jedním samostatným atomem kyslíku, čímž vznikají složitější skupiny. Tyto křemičitany krystalují v jednoklonné soustavě. Např. hemimorfit, epidot, zoisit.
3. Cyklosilikáty – mají tetraedr vázaný do kruhů. Tyto křemičitany krystalují většinou v klencové nebo šesterečné soustavě. Např. benitoit, axinit, beryl.
4. Inosilikáty – mají tetraedr vázaný buď v jednoduché, nebo dvojité řetězce. Tyto křemičitany mají několik štěpných rovin, která probíhají souběžně s řetězci, krystaly mají stébelnatý nebo vláknitý vzhled. Např. pyroxeny, amfiboly, wollastonit.
5. Fylosilikáty – mají vrstevnatou stavbu tvořenou třemi kyslíkovými ionty s každým sousedním tetraedrem. Tyto křemičitany bývají pseudošesterečné, krystaly mají tabulkovitý až šupinatý vzhled a vynikající štěpnost po vrstvách (slída). Např. slídy, jílové minerály apod.
6. Tektosilikáty – jsou kostrou silikátů, ve které každý křemíkový atom váže všechny čtyři sousední kyslíkové ionty. Např. živec, zeolity, sodalit apod.

Silikáty mají velmi početné zastoupení v zemské kůře, a to v různých formách, které jsou výše zmíněny. Často jsou obohaceny kovy, které hrají důležitou roli při adsorpčních procesech. I v případě silikátu hraje důležitou roli pH, neboť jejich rozpustnost je největší při nízkých hodnotách, kdy uvolňují příměsi kovů, které mají dobrou schopnost redukovat Cr(VI). Silikáty všeobecně nemají dominantní vliv na redukcí Cr(VI) a jejich efektivita je závislá na přítomnosti dalších půdních komponentů, jako jsou oxidy kovů nebo minerály s obsahy železa [24, 25].

Li et al. [24] zkoumali účinnost SiO₂ při použití na nanokompozitech železa. V tomto případě povlak SiO₂ zabraňoval spojování nanokompozitů jako stabilizační činidlo. Účinnost byla prokázána od 4-10 pH, avšak opět zde platí, že čím byla hodnota pH nižší tím účinnější redukce nastala. Nanokompozity železa s tímto povlakem z SiO₂ dokázali zredukovat, až o 80 % více Cr(VI), nežli bez něj.

Peréz et al. [25] zjišťovali účinnost nano částic hydrotalcitu nanosených na vrstvu SiO₂ na redukcí Cr(VI). SiO₂ stejně jako u výše zmiňovaného Fe zabraňoval nano částicím hydrotalcitu se shlukovat a tím zvyšoval jejich aktivní plochu pro adsorpci a redukcí Cr(VI), která dosahovala, až 95 % odstranění vystaveného Cr(VI).

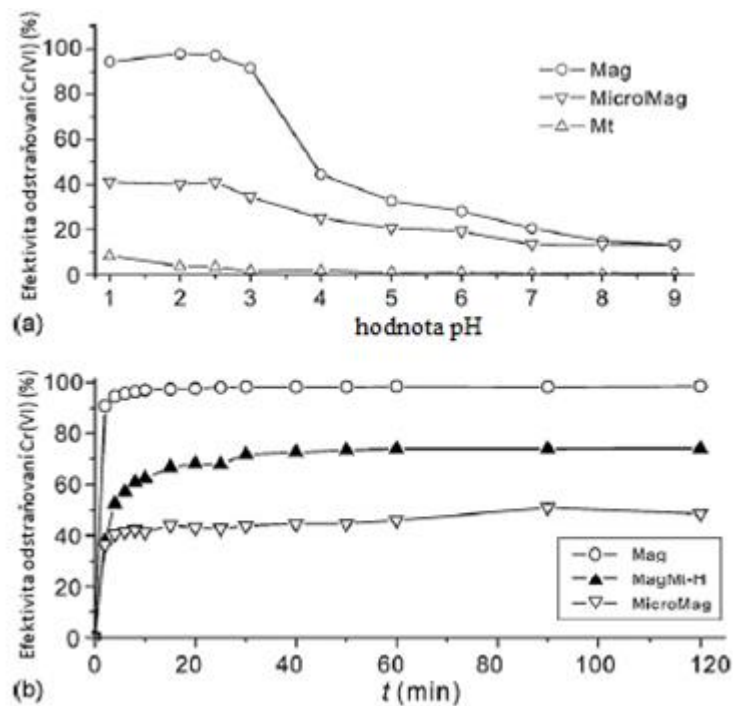
6. Vliv oxidů na redukci chromu

Třída oxidů jsou binární sloučeniny kyslíku s kovovými i nekovovými méně elektronegativními prvky. Jsou bezvodé i vodnaté. Vodnaté mají vodu konstituční (ve vzorci psanou jako hydroxyl OH), krystalovou i koloidně adsorpční (u nekystalických, tj. amorfních minerálů). Oxidy mohou vznikat buď prudkou oxidací (hořením) za přítomnosti kyslíku anebo pozvolnou oxidací jiným způsobem, zejména atmosférickým kyslíkem nebo kyslíkem obsaženým v některých látkách, a při dalších chemických reakcích. Nejdůležitějšími oxidy, které jsou schopny redukovat Cr(VI) jsou oxidy železa například FeO, hematit a magnetit a dále oxidy hliníku.

Oxidy železa se od sebe liší oxidačním číslem Fe. FeO má oxidační číslo Fe(II), magnetit Fe(II) a Fe(III) a hematit Fe(III). Fe(II) je schopné redukce Cr(VI) na Cr(III) za své oxidace na Fe(III). Nejvyšší redukční potenciál lze proto popisovat u FeO a magnetitu [16].

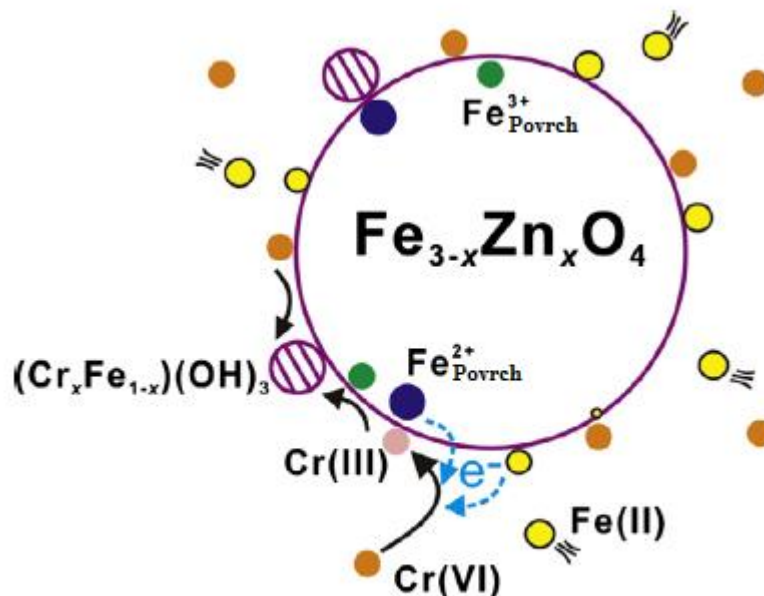
Magnetit dokáže velmi účinně redukovat Cr(VI) při nízkých hodnotách pH, přičemž jeho účinnost je nejefektivnější při počáteční expozici a s přibývajícím časem se zredukované množství prakticky nemění. Magnetite pro redukci Cr(VI) využívá svých adsorpčních schopností, které jsou následované heterogenním redukčním procesem, který redukuje Cr(VI) na Cr(III) [26].

Redukční schopnost magnetitu může být podpořena přítomností montmorillonitu. Montmorillonit má negativně nabitý povrch, který je přitažlivý pro pozitivně nabitě magnetitové částice, které pak nejsou tak těsně spojeny a vytvoří povlak, a tudíž mají větší povrch pro redukci Cr(VI). Účinky magnetitu v přítomnosti montmorillonitu jsou znázorněny v grafu číslo 1 [27].



Graf č. 1: Efektivita odstraňování Cr(VI) a) při rozdílných počátečních hodnotách pH a za b) při rozdílných časech. Mag – Magnetit, MicroMag – Mikro magnetit, Mt – Montmorillonit [27]

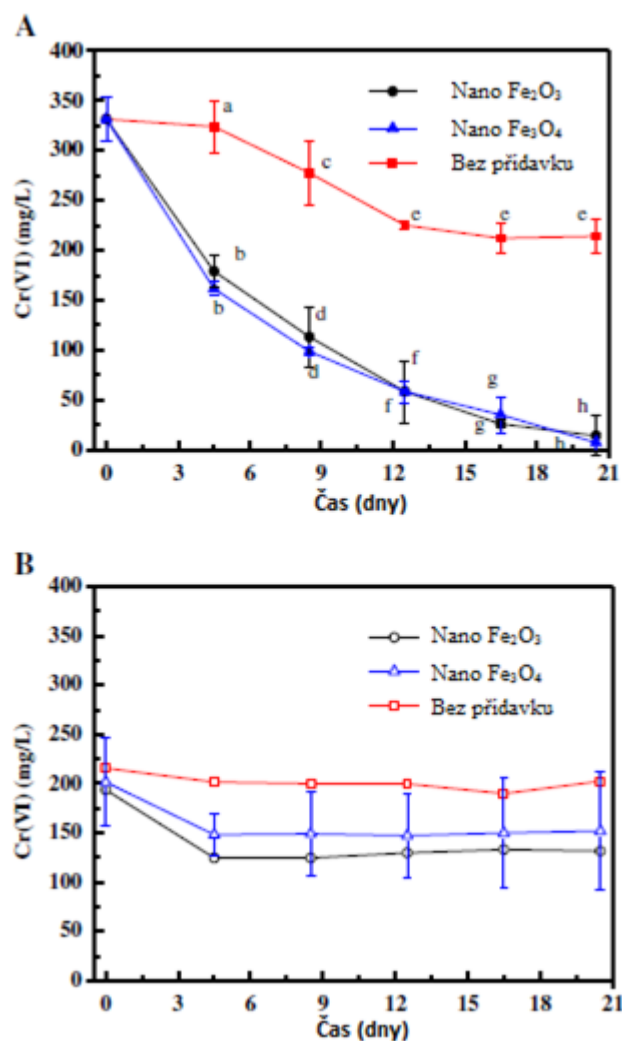
Adsorpční kapacitu povrchu oxidů Fe pro adsorpci Cr(VI) je možné zvýšit navázáním dalších kovů jako například zinku [28]. Redukční schopnost samotného magnetitu se tím sníží, neboť přidaný Zn^{2+} působí jako překážka pro přenos elektronů mezi Cr(VI) a Fe na magnetitu.



Obrázek č. 1.: Schematické znázornění redukce Cr(VI) pomocí $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ spolu s $\text{Fe(II)}_{\text{Aq}}$ [28]

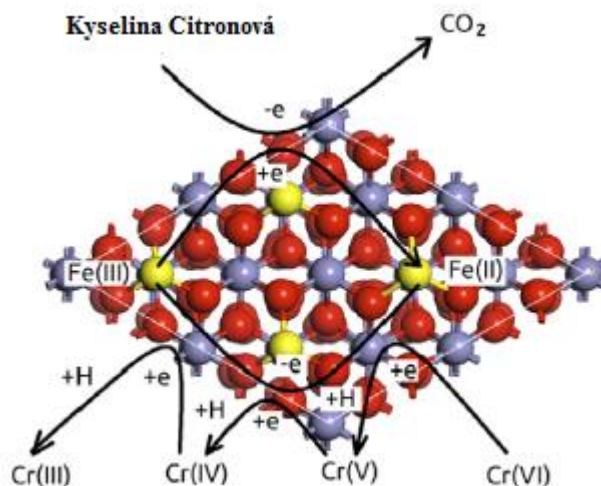
Přidání vodného roztoku Fe(II) ($\text{Fe(II)}_{\text{Aq}}$) do $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ posiluje redukční schopnost magnetitu pro Cr(VI) jak zjistili Zhang et al. [28]. Tento je schopný zredukovat o 50 % více Cr(VI), i v přítomnosti na adsorbovaného zinku. Účinnost této suspenze je vyšší při zvýšení molárního poměru Fe(II) / Cr(VI) a při snižování pH. V těchto případech docházelo k redukování Cr(VI) na Cr(III) a oxidování Fe(II) na Fe(III), který byl adsorbován na povrchu magnetitu.

Oxidy železa mají dobrý efekt na redukcí Cr(VI) i při nano velikostech přes růst mikroorganismů. Zhang et al. [29] provedli studii zabývající se transformací Cr(VI) v anaerobní zaplavené půdě pomocí nano-oxidů Fe (Fe_2O_3 / Fe_3O_4) bylo zjištěno, že Cr(VI) je adsorbován na povrch nano-oxidů Fe a nepřímo je dále redukován na Cr(III) pomocí bakterií. Nano Fe_2O_3 / Fe_3O_4 pozitivně ovlivňují růst mikroorganismů jako je například *Proteobacteria*, které jsou této redukcí pomocí stavby svých těl schopny (Graf č. 2).



Graf č. 2: Koncentrace rozpuštěného Cr(VI) za A) Biotických podmínek a B) Abiotických podmínek za přítomnosti nano Fe₂O₃ a Fe₃O₄ [29]

Hematit Fe₂O₃ samotný není redukce Cr(VI) schopen, neboť obsahuje Fe³⁺ které nedokáže Cr(VI) redukovat, a tak hematit sehrává úlohu pro redukování Cr(VI) za přítomnosti jiných látek, například organických. Gao et al. [30] sledovali využití povrchu hematitu jako katalyzátoru pro kyselinu citronovou, kdy zvyšuje elektronový přenos mezi kyselinou citronovou a Cr(VI). Hematit je součástí cyklické redukce a oxidace Fe (Obr. 2).



Obrázek č. 2: Redukce Cr(VI) pomocí kyseliny citronové na povrchu hematitu [30]

Oxid hlinitý (Al_2O_3) se v přírodě vyskytuje v podobě různých minerálů jako je například bauxite či korund. Al_2O_3 se využívá jako účinný adsorbent, který dokáže na svůj povrch navázat Cr(VI) a tak mu zabránit v další mobilitě [31].

Podobně jako v případě oxidů Fe, zvyšování pH a koncentrace Cr(VI) snižují redukční schopnost oxidu hlinitého. Garcia et al. [31] zkoumali využití hliníkových disků na redukcí Cr(VI) kdy nechávali vodný roztok chromu protékat skrz porézní disky z hliníku. Docházelo k tvoření komplexů mezi Al_2O_3 a roztokem z chromu, které účinně snižovali koncentraci Cr(VI) v roztoku.

Gopalakannan et al. [32] zkoumali účinnost Al_2O_3 na redukcí chromu, posílením vytvořením komplexů s kyselinou alginovou. Takovéto kladně nabitě ionty Al^{3+} a Ca^{2+} dokáží elektrostaticky adsorbovat negativně nabitě ionty HCrO_4^- . Sorpční kapacita takového komplexu je pak vyšší nežli u hliníku samotného.

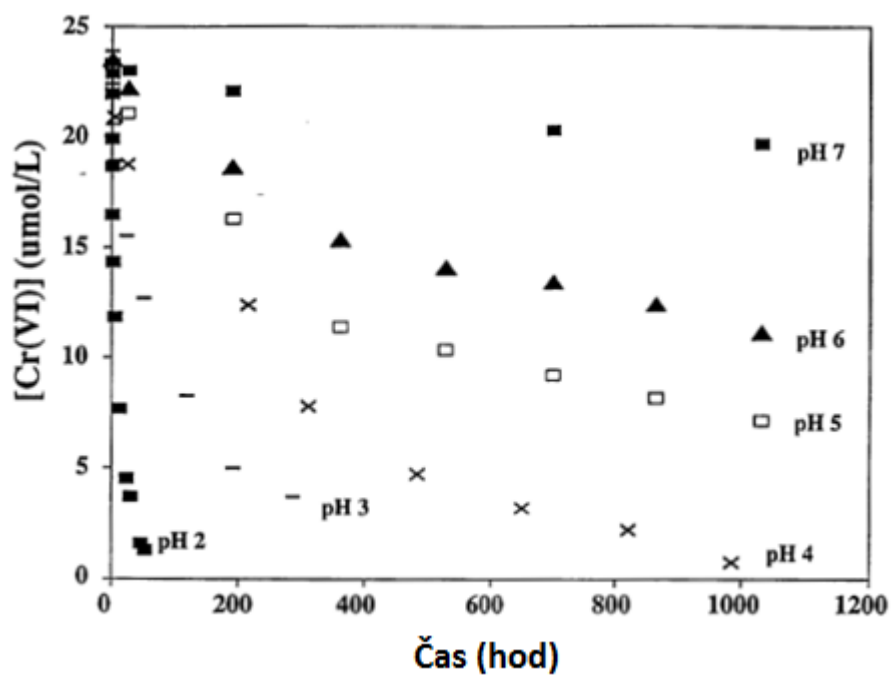
Naopak od předchozích oxidů přispívají oxidy manganu díky své silné oxidační schopnosti k zvyšování koncentrace Cr(VI) v půdách. Oxidace Cr(III) na Cr(VI) je však velmi ovlivňována složením půdy, neboť je omežována například obsahem organických částí, které při nízkých hodnotách pH redukují Cr(VI). [33,34]

7. Vliv organické hmoty na redukci chromu

Půdní organická hmota je soubor všech odumřelých organických látek rostlinného a živočišného původu v různém stupni rozkladu, které obsahují smíšený či nesmíšený minerální podíl. Organická hmota v půdě ovlivňuje řadu procesů, které v ní probíhají. Má mimo jiné vliv na diversitu půdních organismů. Humus tvoří součást kationtové sorpční kapacity půdy, ovlivňuje koloběh živin a vody v půdě a zlepšuje její fyzikální vlastnosti. Původní, výchozí organická hmota podléhá přeměnám, jako jsou mineralizace, humifikace a ulmifikace a část z ní přechází v nově vytvořené humusové látky. Během procesu humifikace dochází k rozkladu a následné polymeraci organického materiálu za vzniku humusových látek. Tyto látky mají koloidní charakter a liší se od sebe barvou, stabilitou, kyselostí, rozpustností a mobilitou.

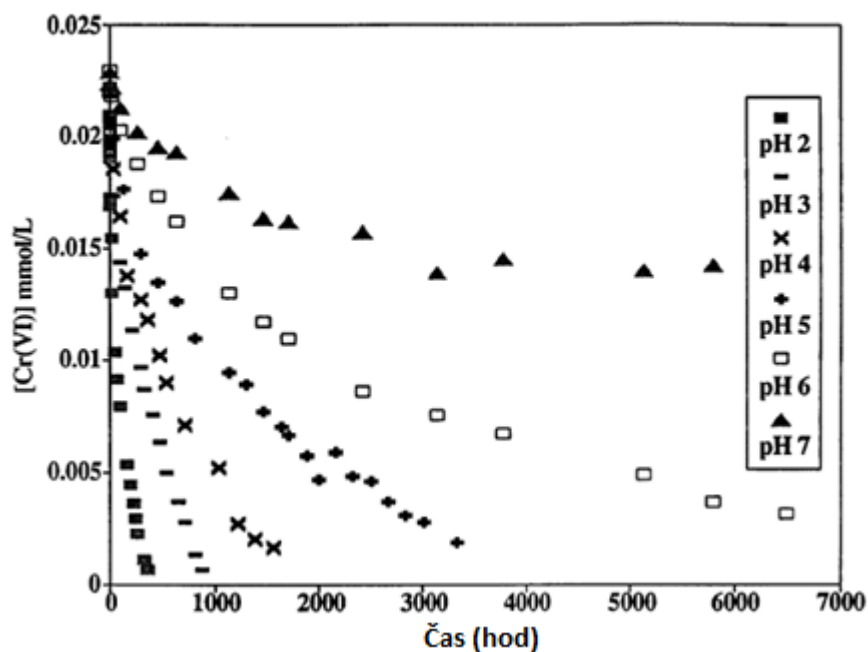
Cr(VI) může být zredukován na Cr(III) přirozeně se vyskytujícími organickými prvky půdy jako jsou huminové látky. Huminové látky představují majoritní část v organické složce půdy, a tudíž i významný zásobník elektronových donorů pro redukci Cr(VI). Jejich redukční schopnost je však vysoce závislá na hodnotě pH. Huminové látky se dělí na fulvokyseliny, které jsou rozpustitelné ve vodním prostředí a jsou nezávislé na velikosti pH, dále na huminové kyseliny, které jsou rozpustitelné jen nad 2 pH a na huminy, které jsou nerozpustitelné při jakémkoliv pH.

Fulvokyseliny, které jsou zastoupeny 25-75 % v organické části půdy efektivně redukují Cr(VI) v širokém rozmezí pH od 1 až po 7. Redukční schopnost fluvokyselin se zvyšuje s klesajícím pH a snižuje spřibývajícím časem (Graf č. 3). V čase klesá reaktivita fluvokyselin v důsledku spotřebované organické hmoty. Největší redukční schopnost je tedy při počátečním vystavení fulvokyselin roztoku Cr(VI) [35].



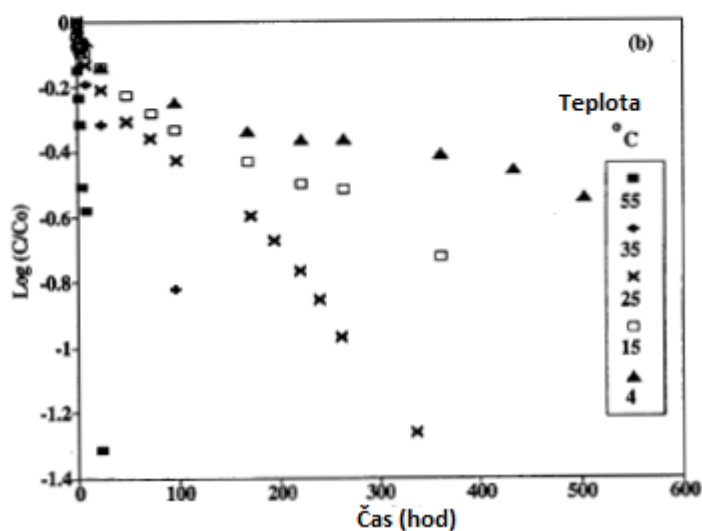
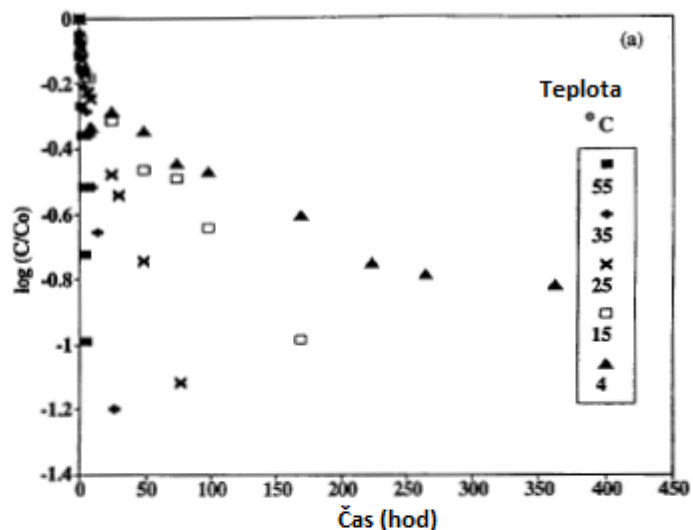
Graf č. 3: Redukce Cr(VI) pomocí fulvokyselin. Graf Cr(VI) koncentrací jako funkce času při experimentech za rozdílných pH [35]

Huminové kyseliny v jejich rozpustné formě jsou nejefektivnější stejně jako fulvokyseliny při nejnižších hodnotách pH (pH 2-7). S klesajícím pH je tedy jejich redukční schopnost vyšší (Graf č. 4) [35].



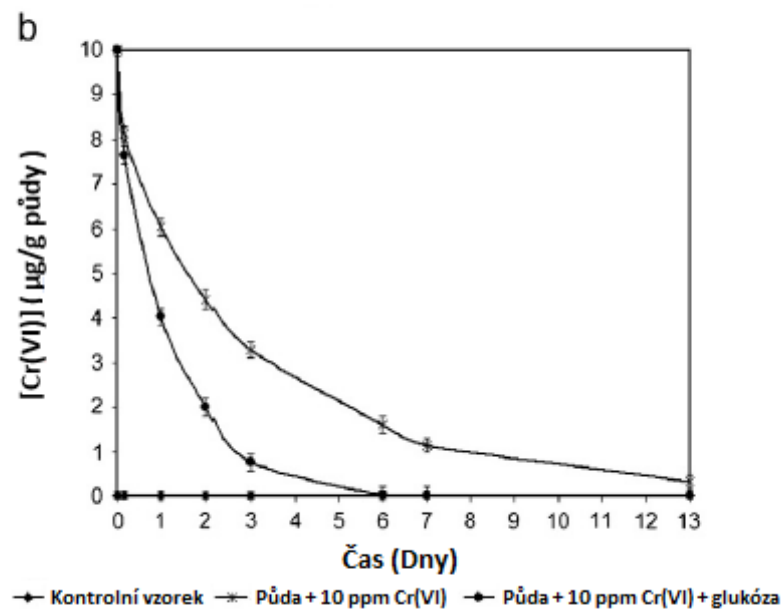
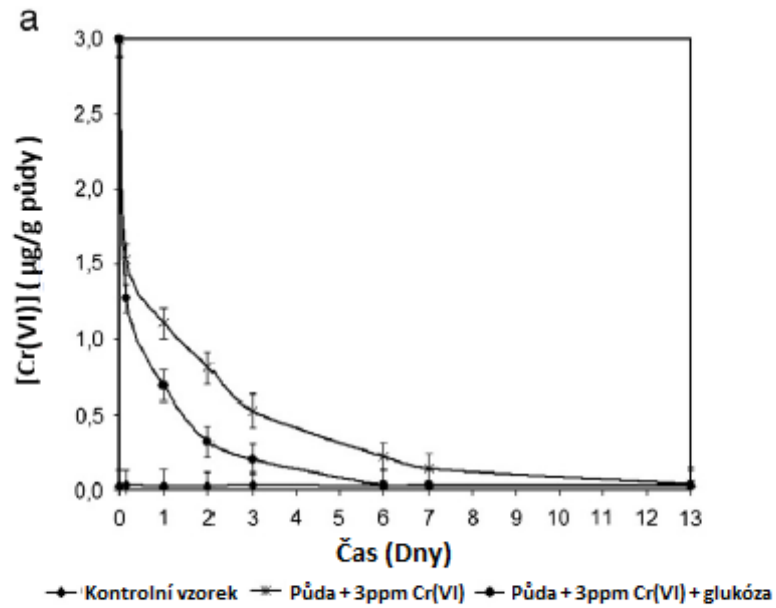
Graf č. 4: Redukce Cr(VI) pomocí huminových kyselin. Graf Cr(VI) koncentrací jako funkce času při experimentech za rozdílných pH [35]

Fulvokyseliny redukují Cr(VI) rychleji nežli kyseliny huminové. Jejich redukční schopnost je kromě velké závislosti na pH, závislá na teplotě (Graf č. 5). Přítomnost Cr(III) nijak neovlivňuje redukci Cr(VI) pomocí fulvokyselin a jen lehce ovlivňuje redukční schopnost huminových kyselin. Zvýšit redukční schopnost obou kyselin se dá přítomností Fe(III). Humínové látky redukují Fe(III) na Fe(II), který dále redukuje Cr(VI) při své oxidaci na Fe(III) [35].



Graf č. 5: Redukce Cr(VI) pomocí a) fulvokyselin a b) huminových kyselin při rozdílných teplotách. Reakce prvního řádu $[\text{Cr(VI)}] = 0,02 \text{ mM}$, $[\text{SHS}] = 100 \text{ mg / L}$, $I = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.0$ [35]

Dalším účinným reduktantem ze skupiny organických látek je glukóza. Leita et al. [36] zkoumali, jak glukóza pomáhá redukcii Cr(VI). Tato přírodní látka pozitivně ovlivňuje redukcii Cr(VI) a to nepřímo přes mikrobiální biomasu. Cr(VI) negativně ovlivňuje velikost a aktivitu této půdní mikrobiální biomasy, naproti tomu glukóza dokáže podporovat její růst, a tudíž i její redukční schopnost. Přítomnost glukózy dokázala napomoci redukování Cr(VI) a to o polovinu doby, která by byla potřebná pro přirozenou redukcii v dané půdě (Graf č. 6).



Graf č. 6: Redukce Cr(VI) bez glukózy a s přidanou glukózou. Půda upravená a) $3\mu\text{g}$ Cr(VI) / g půdy a b) $10\mu\text{g}$ Cr(VI) / g půdy [36]

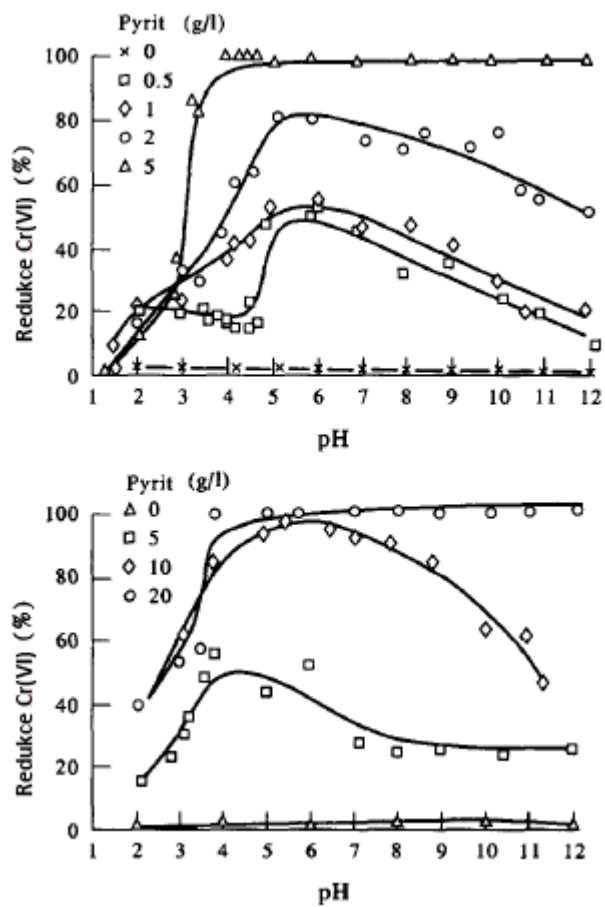
8. Vliv sulfidů na redukci chromu

Sulfidy jsou chemické sloučeniny, ve kterých je síra sloučena s kovovými a polokovovými prvky. Sulfidy se vyskytují v silně zásaditých sloučeninách ve formě anionů.

Demonstrativním zástupcem sulfidů je pyrit (FeS_2), který je velmi hojným minerálem v zemské kůře, a proto je dobře získatelný pro redukční procesy Cr(VI). Při konfrontaci Cr(VI) s FeS_2 dochází k oxidaci FeS_2 a tím i rozpouštění jeho povrchu. Při této oxidaci dochází k uvolňování Fe(II) a SO_4^{2-} . Tyto dokáží účinně redukovat Cr(VI) při neutrálních hodnotách pH. Při povrchovém zatížení 0,28-2,10 $\text{m}^2 / 1$ byli částice pyritu schopny zredukovat 7–120 μM Cr(VI) v časovém rozmezí od minut, až po dny podle míry zatížení, jak zjistili Graham a Bouwer [37]. I přesto, že jeho účinnost je dobře prokazatelná okolo neutrálních hodnot tak oxidační schopnost Cr(VI) je nejsilnější v kyselých podmínkách. V těchto podmínkách vykazuje pyrit také dobrou schopnost redukovat Cr(VI), po které zůstává jako adsorbent hydroxylových komplexů Cr(III) (Graf č. 7) jak uvádí Zouboulis et al. [38].

Efektivním způsobem využití sulfidů pro redukci Cr(VI) je pomocí karboxymethylcelulózy jak ukazují Li et al [39]. Stabilizované částice FeS karboxymethylcelulózu byly použity pro bioremediaci půdy, která obsahovala 1407 mg / kg Cr(VI). Stabilizované částice FeS redukovali 98 % celkového Cr(VI) při molárním poměru 1,5 : 1 (FeS : Cr(VI)) během 3 dnů. Půdní vlhkost pohybující se od 40 % - 70 % ani organická složka půdy neměli vliv na tuto redukci. Upravené částice mají velký potenciál pro bioremediaci půd.

Pro snižování koncentrace Cr(VI) v půdách využili Shi et al [40] elementární síru. Kontaminovaná půda měla hodnoty pH 7,7 s obsahem organické hmoty mezi 29,3 a 46,6 g / kg. Při přidání 4 mg / g elementární síry bylo zaznamenáno snížení hodnot Cr(VI) na vyhovující hodnoty pro hospodaření.



Graf č. 7: Vliv pH na redukci Cr(VI) při různých koncentracích Pyritu, počáteční koncentrace Cr(VI) a) 17mg / l a za b) 100 mg / l [38]

9. Vliv mikroorganismů na redukci chromu

Několik mikroorganismů jako jsou bakterie má výjimečnou schopnost se přizpůsobit a zkolonizovat škodlivý kov v znečištěných prostředí, která jsou neobyvatelná organismy na vyšší bázi. Tyto mikroorganismy si vyvinuly schopnosti, aby se chránily před toxicitou těžkých kovů různými mechanismy, jako je adsorpce, absorpce, metylace, oxidace a redukce. Těchto předností daných mikroorganismů se dá využít pro bioremediaci Cr(VI), která je bezpečnější i ekonomičtější, nežli tradiční fyziko-chemikální způsoby.

Příklady odolných mikroorganismů ze skupiny bakterií jsou *Arthrobacter sp.* a *Bacillus sp.*. Odolnost těchto bakterií zkoumali Megharaj et al. [41]. Jejich hlavní schopností redukovat Cr(VI) na Cr(III) je zprostředkovávána buněčnou membránou a rozpustnými bílkovinami při jejich růstu. Redukce Cr(VI) je tedy spjata s růstem těchto bakterií, přičemž zvyšování koncentrace Cr(VI) zpomaluje růst obou bakterií. Bakterie *Arthrobacter sp* dokázala při laboratorních experimentech snížit koncentraci Cr(VI) o 30 g / ml po 46 hodinové inkubaci, zatímco *Bacillus sp.* jen o 10 g / ml.

Dalším užitečným kmenem je *Providencia sp.*, jak uvádí Thacker et al. [42] která má velké bioremediační schopnosti. Tato bakterie je schopná zredukovat, až 400 mg / l Cr(VI) při 7 pH a teplotě 37 °C v enzymatickém procesu, který je spojený s rozpustnou frakcí buněk.

10. Zhodnocení

Půda je nezbytným prvkem pro existenci spousty rostlinných a živočišných druhů včetně člověka, a proto by měl být kladen důraz na zachování jejich přirozených netoxických podmínek, které neohrožují biotu. Hlavním zdrojem kontaminantů je člověk, který svou průmyslovou produkcí a vylučováním polutantů ohrožuje funkčnost půdy. Cílem bakalářské práce bylo zhodnotit účinnost jednotlivých půdních prvků na redukci Cr(VI), který je vysoce toxický a nebezpečný pro většinu živých organismů.

Většina studií zabírajících se problematikou redukce Cr(VI) složkami půdy byla realizována při laboratorních podmínkách, kterých se těžko dosahuje v reálném prostředí.

Na základě podrobného prostudování získaných poznatků z převážně zahraničních studií je zřejmé, že na redukci Cr(VI) v půdách mají největší vliv obsah Fe(II), ať už přítomný v roztoku nebo vázaný v strukturách půdních minerálů, organické látky a bakteriální komunity. Mezi půdními komponenty vykazují nejlepší redukční schopnosti jílové minerály s vysokým obsahem Fe(II) (montmorillonit), dále oxidy železa (magnetit) a v neposlední řadě sulfidy (pyrit).

Tyto půdní komponenty se ovšem v přírodě nevyskytují samostatně, nýbrž ve spojení s dalšími prvky půdy. V přírodních podmínkách dochází nejčastěji k redukci za spolupůsobení organických látek a minerálů obsahujících Fe(II). Účinnými komponentami, které zvyšují redukční schopnost půdy a minerálů jsou zástupci ze skupiny silikátů, soli organických kyselin a také glukóza a její deriváty. Redukce Cr(VI) je závislá na kyselém prostředí kde je nejúčinnější, avšak v kyselém prostředí, které není v přírodě příliš běžné se zvyšuje mobilita jiných kovů.

Pro remediaci půd je tedy nejvhodnějším minerálem Montmorillonit, Pyrit a nanočástice železa. Univerzálními reduktanty jsou bakterie, zejména *Providencia sp.*, dále pak stabilizované částice FeS karboxymethylcelulózou. Tyto reduktanty nejsou nijak zvláště omezovány organickou hmotou ani pH půdy, a tak jsou aplikovatelné v širokém spektru půd.

11. Citovaná literatura

- [1] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., 1993: *Chemie prvků*. Informatorium, Praga, 793 s.
- [2] BAILAR, J. C., JR., 2014: *Inorganice chemistry: Chromium* Access Science [online]. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z:
< <http://www.accessscience.com.ezproxy.techlib.cz/content/134600>>.
- [3] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J., 1995: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověk*. Grada, Praha, 288 s.
- [4] Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
- [5] Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- [6] Nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci.
- [7] SULLIVAN, R. J., 1969: *Air Pollution Aspects of Chromium and its Compounds*. Litton systems, Maryland, 87 s.
- [8] KIMBROUGH, D. E., COHEN, Y., WINER, A. M., CREELMAN, L., MABUNI, C., 1999: *A Critical Assessment of Chromium in the Environment*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 29: 1-46.
- [9] ROSAS, I., BELMOMT, R., BAEZ, A., VILLALOBOS-PIETRINI, R., 1989: *Some aspects of the environmental exposure to chromium residues in Mexico*. Water, Air, and Soil Pollution 48: 463–475.
- [10] KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J., 2002: *Toxicity of heavy metals in nature*. Chemické Listy 96: 611-617.
- [11] BENEŠ, S., 1994: *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí: II. část*. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha, 158 s.

- [12] LAZAREV, N. V., 1959: *Chemické jedy v průmyslu: Díl 1 Organické látky*. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha, 723 s.
- [13] WEISS, Z., KUŽVART, M., 2005: *Jilové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha, 281 s.
- [14] EBERL, D. D., 2014: *Mineralogy and petrology: Clay minerals*. Access Science [online]. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://www.accessscience.com.ezproxy.techlib.cz/content/139900>.
- [15] YUE-FANG, Z., LAN, W., JIA-YUE, X., WEI-LIN, S., 2016: *Study on the Effect of Ferrous Iron on the Reduction of Hexavalent Chromium in Soil*. Chemosphere 151: 234-240.
- [16] KWAK, S., YOO, J., MOON, D. H., BAEK, K., 2018: *Role of clay minerals on reduction of Cr(VI)*. Geoderma 312: 1-5.
- [17] BISHOP, M. E., GLASSER, P., DONG, H., AREY, B., KOVARIK, L., 2014: *Reduction and immobilization of hexavalent chromium by microbially reduced Fe-bearing clay minerals*. Geochimica et Cosmochimica Acta 133: 186-203.
- [18] WARD, N. E., 1990: *Adsorption Of Hexavalent Chromium On Kaolinite And Illite* Faculty of the Department of Hydrology and Water, Arizona. 122s. (Diplomová práce). „Nepublikováno“. Dep. University Libraries, University of Arizona.
- [19] GRIFFIN, R. A., AU, A. K., FROST, R. R., 1977: *Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals*. Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering 12: 431-449.
- [20] LIU, X., DONG, H., YANG, X., KOVARIK, L., CHEN, Y., ZENG, Q., 2017: *Effects of citrate on hexavalent chromium reduction by structural Fe(II) in nontronite*. Journal of Hazardous Materials 343: 245-254.
- [21] DAI, R., YU, CH., LIU, J., LAN, Y., DENG, B., 2010: *Photo-oxidation of cr (III)- citrate complexes forms harmful Cr (VI)*. Environmental Science and Technology 44: 6959–6964.

- [22] YANG, F., GUO, J., DAI, R., LAN, Y., 2014: *Oxidation of cr (III)-citrate/tartrate complexes by MnO₂: production of Cr (VI) and its impact factors*. Geoderma 213: 10-14.
- [23] MATYÁŠEK, J., SUK, M., 2007: *Přehled minerálů a hornin: Silikáty* [online]. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <<https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>>.
- [24] LI, Y., JIN, Z., LI, T., 2012: *A novel and simple method to synthesize SiO₂-coated Fe nanocomposites with enhanced Cr(VI) removal under various experimental conditions*. Desalination 288: 118-125.
- [25] PÉREZ, E., AYELE, L., GETACHEW, G., FETTER, G., BOSCH, P., MAYORAL, A., DÍAZ, I., 2015: *Removal of chromium(VI) using nano-hydrotalcite/SiO₂ composite*. Journal of Environmental Chemical Engineering 3: 1555-1561.
- [26] JUNG, Y., CHOI, J., LEE, W., 2007: *Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium*. Chemosphere 68: 1968-1975.
- [27] YUAN, P., FAN, M., YANG, D., HE, H., LIU, D., YUAN, A., ZHU, J, CHEN, T., 2009: *Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials 166: 821-829.
- [28] ZHANG, J., ZHANG, C., WEI, G., LI, Y., LIANG, X., CHU, W., HE, H., HUANG, D., ZHU, J., ZHU, R., 2017: *Reduction removal of hexavalent chromium by zinc-substituted magnetite coupled with aqueous Fe(II) at neutral pH value*. Journal of Colloid and Interface Science 500: 20-29.
- [29] ZHANG, Y., LI, H., GONG, L., DONG, G., SHEN, L., WANG, Y., LI, Q., 2017: *Nano-sized Fe₂O₃/Fe₃O₄ facilitate anaerobic transformation of hexavalent chromium in soil–water systems*. Journal of Environmental Sciences 57: 329-337.
- [30] GAO, W., YAN, J., QIAN, L., HAN, L., CHEN, M., 2018: *Surface catalyzing action of hematite (α -Fe₂O₃) on reduction of Cr(VI) to Cr(III) by citrate*. Environmental Technology and Innovation 9: 82-90.

- [31] GLORIAS-GARCIA, F., ARRIAGA-MERCED, J. M., ROA-MORALES, G., VARELA-GUERRERO, V., BARRERA-DI'AZ, C. E., BILYEU, B. 2014: *Fast reduction of Cr(VI) from aqueous solutions using alumina*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20: 2477-2483.
- [32] GOPALAKANNAN, V., PERIYASAMY, S., NATRAYASAMY, V., 2016: *One pot eco-friendly synthesis of highly dispersed alumina supported alginat biocomposite for efficient chromium(VI) removal*. Journal of Water Process Engineering 10: 113-119.
- [33] REIJONEN, I., HELINÄ, H., 2016: *Oxidation mechanisms and chemical bioavailability of chromium in agricultural soil – pH as the master variable*. Applied Geochemistry 74: 84-93.
- [34] STEPNIIEWSKA, Z., BUCIOR, K., BENNICELLI, R. P., 2004: *The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils*. Geoderma 122: 291-296.
- [35] WITTBRODT, P. R., 1994: *Reduction of hexavalent chromium by soil humic substances*. Faculty of the Oregon Graduate Institute of Science & Technology, Oregon. 115 s. (Diplomová práce). „Nepublikováno“. Dep. Scholar Archive 2836.
- [36] LEITA, L., MARGON, A., SINICCO, T., MONDINI, C., 2011: *Glucose promotes the reduction of hexavalent chromium in soil*. Geoderma 164: 122-127.
- [37] GRAHAM, A. M., BOUWER, E. J., 2012: *Oxidative dissolution of pyrite surfaces by hexavalent chromium: Surface site saturation and surface renewal*. Geochimica et Cosmochimica Acta 83: 379-396.
- [38] ZOUBOULIS, A. I., KYDOROS, K. A., MATIS, K. A., 1995: *Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines*. Water Research 29: 1755-1760.
- [39] LI, Y., WANG, W., ZHOU, L., LIU, Y., MIRZA, Z. A., LIN, X., 2017: *Remediation of hexavalent chromium spiked soil by using synthesized iron sulfide particles*. Chemosphere 169: 131-138.
- [40] SHI, J., CHEN, H., AROCENA, J.M., WHITCOMBE, T., THRING, R. W., MEMIAGHE, J.N., 2016: *Elemental sulfur amendment decreases bio-available Cr-VI in soils impacted by leather tanneries*. Environmental Pollution 212: 57-64.

[41] MEGHARAJ, M., AVUDAINAYAGAM, S., NAIDU, R. 2001: *Toxicity of Hexavalent Chromium and Its Reduction by Bacteria*. Current Microbiology 47: 51-54.

[42] THACKER, U., PARIKH, R., SHOUCHE, Y., MADAMWAR, D., 2006: *Hexavalent chromium reduction by Providencia sp.*. Process Biochemistry 41: 1332-1337.