

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE  
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

DARIA KHAGUSH

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE  
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ  
KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

CHROM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A METODY  
REMEDIACE  
CHROMIUM IN THE ENVIRONMENT AND  
METHODS OF REMEDIATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková, Ph.D.

Bakalant: Daria Khagush

2019

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Daria Khagush

Aplikovaná ekologie

Název práce

Chrom v životním prostředí a metody remediací

Název anglicky

Chromium in the environment and methods of remediation

---

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout poznatky o chromu, především s ohledem na výskyt v životním prostředí a vliv na živé organismy. Pozornost bude též věnována tématu kontaminace životního prostředí chromem a technik využívaných k remediaci kontaminovaných médií.

V experimentální části práce bude provedena charakterizace modelových půd kontaminovaných chromem s ohledem na jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a obsah a frakcionaci přítomného chromu a dalších prvků. Tato charakterizace je nezbytným předpokladem pro další navazující experimentální projekty.

Metodika

1. Rešerše je vypracována na základě ověřených a relevantních literárních zdrojů.
2. V experimentální části jsou stanoveny základní fyzikálně-chemické charakteristiky modelových kontaminovaných půd. Zhodnocen je též obsah a frakcionace chromu a dalších prvků.
3. Výsledná data jsou zpracována a statisticky vyhodnocena. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

Doporučený rozsah práce

30-40 stran dle potřeby

Klíčová slova

chrom; kontaminace; remediac; životní prostředí

---

Doporučené zdroje informací

- Adriano, D. C. 2001. Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag. New York. Berlin. Heidelberg. 867 p. ISBN: 0-387-98678-2
- Alloway, B.J. (ed.), 2013. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability, Third edition. Springer Dordrecht Heidelberg New York London.
- Cervantes C., Campos-García J., Devars, S., Gutierrez-Corona F., Loza-Tavera H., Torres-Guzmán J. C., Moreno-Sánchez R., 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiology Reviews 25: 335-347.
- Dhal B., Thatoi H. N., Das N. N., Pandey B. D., 2013. Chemical and microbiological remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. Journal of Hazardous Materials 250-251: 272-291.
- Nickens K. P., Patierno S. R., Ceryak S., 2010. Chromium genotoxicity: A double-edged sword. Chemo-Biological Interactions 188: 276-288.
- Saha B., Orvig C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. Coordination Chemistry Reviews 254: 2959-2972.
- Shanker A. K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., 2005. Chromium toxicity in plants. Environment International 31: 739-753.
- Sultana M. Y., Akrotos C. S., Pavlou S., Vayenas D. V., 2014. Chromium removal in constructed wetlands: A review. International Biodeterioration & Biodegradation 96: 181-190.
- 

Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2017

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 17. 3. 2017

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 18. 04. 2019

---

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Zuzany Michákové, Ph.D. a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala. Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Praze 25.04.2019

.....

## Poděkování

Tímto děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zuzaně Michálkové, Ph.D. za její cenný čas, odborné připomínky, náměty a rady, které mi v průběhu psaní mé práce poskytovala.

V Praze 25.04.2019

.....

## **Abstrakt**

S rostoucím množstvím lidské populace se zvyšuje množství lidských potřeb, které následně vedou k růstu průmyslu. Výsledkem je kontaminace prostředí rizikovými prvky, mezi které patří chrom (Cr). Znečištění chromem je velmi aktuální problematikou v dnešní době. Nejvíce kontaminovanou sférou je půda, protože chrom se akumuluje v půdě. Dalším důvodem je také schopnost chromu dostávat se do podzemní vody nebo do rostlin, a následně do potravního řetězce. Řešení kontaminace přivedlo odborníky k vytváření metod remediace, za účelem zmenšení mobility, toxicity a množství chromu v půdě. Tato práce se věnuje chemickým a fyzikálním vlastnostem chromu, jeho využití a vlivu na životní prostředí. V experimentální části práce byly provedeny analýzy vzorků kontaminovaných půd zaměřené na jejich základní charakteristiky (pH, celkový obsah kovů) a frakcionaci kovových kontaminantů (jednoduchá a sekvenční extrakce). Z výsledku bylo patrné, že uvolnitelnost chromu ve vyměnitelné frakci (nejmobilnější) je nižší než u olova (Pb), zinku (Zn) a dalších kovů. Také bylo zaznamenáno, že distribuce a frakcionace chromu jsou ovlivněny zrnitostí půdy a hodnotou pH. Bylo pozorováno, že nejmobilnější (vyměnitelná) frakce chromu roste spolu s klesajícím pH půdy. Určená potenciální mobilita chromu je nízká.

**Klíčová slova:** chrom, kontaminace, remediace, životní prostředí

## **Abstract**

With a rapid growth of human population, human needs are increasing, leading to higher industrial growth. The result is contamination of the environment with risk elements, which includes chromium. Chromium pollution is a very hot issue nowadays. Soil is the most contaminated area because chromium accumulates in soil. Another important reason is the ability of chromium to get into groundwater or into plants, and subsequently into the food chain. The contamination solving has brought researchers into the development of remediation methods aiming to reduce the mobility, toxicity and content of chromium in soil. This bachelor thesis describes chemical and physical properties of chromium, its utilization, and its influence on the environment. In the experimental part of the thesis, analyses of samples of contaminated soils focused on their basic characteristics (pH, total metal content) and fractionation of metal contaminants (simple and sequential extractions) were performed. Based on obtained results, it is possible to say that the release of chromium bound in exchangeable fraction (the most mobile) is lower than in the case of lead (Pb), zinc (Zn), and the other metals. It was also recorded, that chromium distribution and fractionation is influenced by soil particle size distribution and pH. It was also observed that the most mobile (exchangeable) chromium fraction increases with decreasing soil pH. The calculated potential mobility of chromium is low.

**Keywords:** chromium, contamination, remediation, environment



## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Cíle práce</b> .....	<b>11</b>
<b>I.</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Definice chromu</b> .....	<b>12</b>
3.1	Výskyt.....	12
3.2	Využití a výroba .....	14
<b>4</b>	<b>Výskyt chromu v životním prostředí</b> .....	<b>15</b>
4.1	Voda.....	15
4.2	Ovzduší .....	15
4.3	Půda.....	16
<b>5</b>	<b>Toxicita chromu</b> .....	<b>19</b>
5.1	Účinky na zdraví lidí.....	19
5.2	Účinky na zvířata .....	19
<b>6</b>	<b>Remediace</b> .....	<b>20</b>
6.1	Obecné údaje .....	20
6.2	Metody remediace .....	20
6.3	Metoda stabilizace .....	21
6.4	Fytostabilizace .....	22
6.5	Remediační metody pro podzemní vody kontaminované chromem .....	22
6.5.1	Biologická redukce in situ .....	23
6.5.2	Chemická redukce in situ.....	23
<b>7</b>	<b>Analytické metody pro stanovení frakcionace</b> .....	<b>24</b>
7.1	Sekvenční extrakce .....	25
7.2	Metoda extrakce – BCR.....	27
<b>II.</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
<b>8</b>	<b>Půdní charakteristika</b> .....	<b>29</b>
8.1	Extrakční testy .....	29

8.2	Jednoduchá extrakce.....	29
8.3	Sekvenční extrakce .....	30
8.4	Frakce A.....	30
8.5	Frakce B.....	30
8.6	Frakce C.....	31
8.7	Frakce D.....	31
<b>9</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>32</b>
<b>10</b>	<b>Diskuze.....</b>	<b>38</b>
<b>11</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>41</b>
<b>12</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>43</b>

## 1 Úvod

V chemii známe přibližně osmdesát kovů, ze kterých zhruba jedna třetina se označuje jako toxické. Kovy se považují za toxické, pokud mají zřetelný škodlivý účinek, který může ovlivňovat lidské zdraví nebo mít negativní vliv na životní prostředí a jeho oblasti (atmosféra, pedosféra, hydrosféra, biosféra) v situaci, když hodnota koncentrace daného prvku překročí limitní hodnotu (*Kafka et al., 2001*). Do této skupiny prvků patří chrom (Cr). Kontaminace chromem je aktuální problém v dnešní době a řeší se celosvětově (*Wuana a Okieimen, 2011*).

Jak je známo, příroda má svojí bilanci a když alespoň jedna složka překročí limit, jako následek je pak narušený celý systém. Stejně to funguje i s chromem. Větší obsah chromu způsobuje kontaminaci. Největším zdrojem kontaminace je lidská činnost.

Problematika kontaminace rizikovými prvky je aktuální otázkou v současnosti. S rostoucím počtem lidí se zvyšují potřeby a náklady, to má za následek zvětšení rozsahu antropogenní činnosti a větší objem znečištění. Také to způsobuje využití větší plochy pro rozšiřování měst. Zbylé množství půdy, které se bude používat pro zemědělství a kvalita daných oblastí jsou velmi důležité.

## 2 Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout poznatky o chromu, především s ohledem na výskyt v životním prostředí a vliv na živé organismy. Pozornost bude též věnována tématu kontaminace životního prostředí chromem a technik využívaných k remediaci kontaminovaných médií.

V experimentální části práce bude provedena charakterizace modelových půd kontaminovaných chromem s ohledem na jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a obsah a frakcionaci přítomného chromu a dalších prvků. Tato charakterizace je nezbytným předpokladem pro další navazující experimentální projekty.

## I. TEORETICKÁ ČÁST

### 3 Definice chromu

Chrom je chemickým elementem periodické soustavy prvků. Patří do skupiny přechodných kovů, které jsou elektropozitivní a vytvářejí sloučeniny s maximálním oxidačním číslem VI. Do shodné skupiny patří molybden (Mo), wolfram (W), Seaborgium (Sg). Žádný z těchto prvků nereaguje s vodíkem (*Lavrukhina et al., 1979*).

Chrom byl objeven v roce 1797 Louisem Nicolasem Vauquelinem v sibiřském krokoitu a pojmenován podle výrazné barevnosti svých sloučenin (*Nriagu et al., 1988*). Vyskytuje se ve všech oxidačních stavech od -II do VI, ale pouze stavy III a VI jsou běžné. Ve sloučeninách je nejstálejší vyskytuje v oxidačním stavu III, sloučeniny obsahující chrom s oxidačním číslem VI (chromany a dichromany), vykazují silné oxidační účinky, naopak chrom v oxidačním stavu II vykazuje silné redukční vlastnosti (*Rai et al., 1989*).

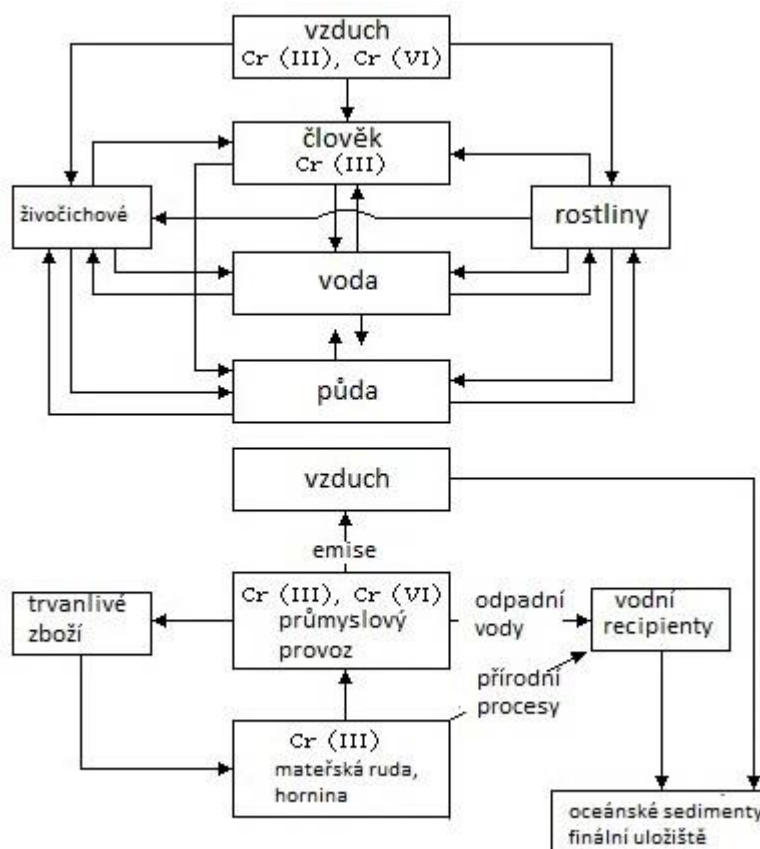
Chrom je světlý, lesklý, křehký ale je nejtvrdším elementárním kovem, má nízkou reaktivitu, ale vysokou chemickou odolnost. Má velice vysoký bod tání (1875–1907 °C), nicméně ne tak vysoký bod varu (2672 °C) (*Sully et al., 1954*).

Chrom je na vzduchu stálý, pokud je teplota normální, což je důvodem, proč se používá k povrchové ochraně jiných, méně stálých kovů. Povrchová úprava kovů se vyznačuje tvořením tenké a nepropustné vrstvy oxidu, která se vytváří prakticky okamžitě v kontaktu s kyslíkovou atmosférou (*Greenwood a Earnshaw, 1993*).

#### 3.1 Výskyt

Výskyt chromu lze považovat za globální s poměrně značným zastoupením na Zemi i ve vesmíru. Chrom se vyskytuje v zemské kůře, rostlinách, v živých organismech, a nakonec i v půdě. Chrom je obsažen i v zemské kůře, ale v poměrně malém množství. Volný chrom byl nalezen pouze v meteoritech, jinak se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Z minerálů je nejvýznamnější chromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), který je svými vlastnostmi velmi podobný magnetitu (*Leenson, 2017*).

Přítomnost chromu v půdě způsobuje pohyb v geochemických a biologických cyklech, jejichž prostřednictvím vstupuje do organismů (*Alekseev, 1987*).



Obrázek 1 - Koloběh chromu v životním prostředí (Environmental health criteria 61, 1988)

Obrázek 1 popisuje koloběh chromu. Z obrázku je zřejmé, že chrom prochází cyklem z místa vzniku, potom živočichů nebo člověka, a nakonec se vrací do místa vzniku (půda). Jenom část chromu se usazuje na dně oceánu a v jeho sedimentech, tato část chromu se přenáší vodou a vodními organismy, ještě menší část se přenáší z odpadních vod. Dolní část obrázku popisuje vstup šestimocného chromu z průmyslových zdrojů do životního prostředí. Část chromu skončí ve vzduchu, ale většina se usadí v půdě nebo na dně oceánu.

Chrom se v přírodě je velice často vyskytuje souběžně s rudami železa, například jako ruda chromit, chemicky podvojný oxid železato-chromitý  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dalším důležitým minerálem chromu je krokoit, chemicky chroman olovnatý  $\text{PbCrO}_4$  (Remy, 1972).

Obohacování biosféry rizikovými prvky, do kterých patří chrom, pochází z různých zdrojů. Přírodním zdrojem jsou vulkanické výbuchy, magnetické a hydrotermální aktivity. Čtyři země s největší světovou zásobou chromu jsou Jihoafrická republika, která v roce 2017 vyprodukovala 15 milionů tun chromu. Na druhém místě je Kazachstán s 5,4 miliony tun, kde dva hlavní zdroje znečištění jsou důl a huť, které

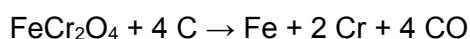
vlastní Turecko. Třetí místo má Indie, 3,2 miliony tun chromu. Na posledním místě se nachází Turecko s 2,8 miliony tun (Kay, 2018).

### 3.2 Využití a výroba

Chrom je využíván hlavně v metalurgickém průmyslu, především při výrobě vysoce kvalitní oceli, také ve výrobě žáruvzdorných materiálů. Chrom se vyznačuje chemickou pasivitou vůči vlivu kyselin a vysokých teplot. Také je využíván v kožedělném průmyslu, používá se při výrobě zrcadel. Významný podíl zaujímá i výroba chromových pigmentů s jejich použitím v barvířství a tiskařském průmyslu, fotografií, při impregnaci dřeva a v mnoha dalších odvětvích (National Research Council, 1974).

V běžném životě se s chromem setkáváme jako s materiálem, který chrání kovové povrchy před korozi a dodává estetický vzhled. Příkladem toho mohou být chirurgické nástroje a jiná medicínská zařízení.

Hlavním postupem metalurgického získávání chromu je redukce chromitu uhlíkem (koksem) ve vysoké peci:



Výsledkem je přitom slitina chromu se železem - ferrochrom, který lze dále přímo používat při legování speciálních ocelí a slitin s obsahem železa a chromu (Weller et al., 2014).

Výroba čistého chromu je komplikovanější. Jako první krok se připraví dichroman sodný z chromové rudy za působení roztaveného hydroxidu sodného. Dalším krokem je redukce oxidu hliníkem nebo křemíkem za vzniku elementárního chromu (Bencko et al., 1995).

V roce 2013 byly dle IRZ (Integrovaného registru znečištění) nahlášeny úniky chromu do prostředí především v odpadech (přes 3,5 tisíce tun chromu). V tomto směru bylo nahlášeno 223 nadlimitních úniků. Do vody bylo nahlášeno nadlimitní vypouštění bezmála 4 tun chromu.

## 4 Výskyt chromu v životním prostředí

### 4.1 Voda

Koncentrace chromu ve vodě se obvykle pohybuje v rozmezí 1 - 10  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . V mořské vodě je jeho koncentrace mnohem menší a přibližně se rovná 0,05  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . V městských odpadních vodách může dosáhnout hodnoty až 700  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Pokud hodnota pH bude neutrální, chromité kationy jsou náchylné k vytváření koloidních hydroxidů. Když hodnota pH bude nižší než 5, komplexy chroma jsou poměrně stabilní, proto je třeba při analýzách vod stanovit též celkový obsah chromu, který je zásadně spolehlivějším ukazatelem jeho přítomnosti než stanovení pouze rozpustného chromu.

Chrom se v trojmocné formě obvykle váže na suspendované částice, díky čemuž se dostává do sedimentů. Šestimocný chrom je ve vodě přítomen téměř výhradně ve formě oxoaniontů a delší dobu přetrvává ve vodě pouze v případě, jestliže voda neobsahuje při daném pH látky, které se jimi mohou oxidovat. Forma, která je toxická pro ryby a prvoky je  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , za přítomnosti nadbytku organických látek se tato forma chromu mění na trojmocnou. Ačkoliv většina chromu nacházejícího se ve vodě se váže na pevné látky a usazuje se na dně, může se jeho malé množství ve vodě rozpustit. Rozpustné chromové sloučeniny mohou ve vodě přetrvat po celá leta, než se usadí na dně. Tato látka se příliš nehromadí v tkáních ryb (*Bencko et al., 1995*).

V tabulce (Tab. 1) jsou uvedeny limitní a cílové hodnoty obsahu chromu v odpadních vodách. Limitní hodnoty představují maximálně přípustnou hodnotu rizika pro lidské zdraví, zvířata, rostliny a ekosystém.

Odpadní vody [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	
$\text{Cr}^{\text{III}}$	$\text{Cr}^{\text{VI}}$
0,5	0,3

*Tabulka 1 - Limitní hodnoty chromu v odpadních vodách (dle zákona č. 401/2015 Sb.)  
o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod,  
náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací  
a o citlivých oblastech*

### 4.2 Ovzduší

Koncentrace chromu v ovzduší jsou obvyklé neznatelně malé. Ve volném městském ovzduší se koncentrace chromu pohybuje v rozmezí 10–50  $\text{ng.m}^{-3}$ , pouze výjimečně

byly zjištěny hodnoty vyšší. Jenom malá část chromu se může dostat do vzduchu (Bencko et al., 1995).

V ovzduší se chromové sloučeniny objevují hlavně v jemných prachových částicích, které se potom následně usazují na zemi nebo ve vodě (Obr. 1).

V tabulce (Tab. 2) jsou uvedeny expoziční limity pro chrom v ovzduší pracovišť dle nařízení vlády č. 361/2007 Sb., které stanovuje podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci. Hodnota PEL znamená přístupný expoziční limit a hodnota NPK-P udává nejvyšší přípustnou koncentraci chemických látek v pracovním prostředí.

<b>Chrom</b>	<b>PEL [mg.m-3]</b>	<b>NPK-P [mg.m-3]</b>
<b>Šestimocný</b>	0,05	0,1
<b>Dvojmocný a trojmocný</b>	0,5	1,5

Tabulka 2 - Expoziční limity chromu v ovzduší pracovišť (361/2007 Sb.)

### 4.3 Půda

Setrvání chromu a dalších rizikových prvků v půdách je delší než v atmosféře a hydrosféře. Většina chromu se hromadí v povrchové vrstvě. Nadlimitní hodnoty obsahu chromu způsobují velké nebezpečí pro lidi a jiné živé organismy. Rychlost detoxikace půdy je velmi omezená v porovnání s vodou a vzduchem.

Samotná kontaminace půdy, především v úrodné vrstvě, se zvětšuje proporcionálně se zmohutněním a chemizací průmyslové a zemědělské výroby. Znečištění půdy toxickými prvky má převážně bodový charakter s výjimkou zvýšeného používání průmyslových hnojiv a atmosférických spadů (Beneš, 1993).

Tabulka č. 3 popisuje obsah rizikových prvků v různých půdách na území České republiky za poslední roky. Množství chromu překračuje limitní hodnotu o 17,4 % vzorků lehkých půd a 4,2 % vzorků ostatních půd. Z celkového množství vzorků půd překračovalo preventivní koncentraci chromu 5,9 %. Druhý prvek, který překračuje preventivní limity je arsen (As), potom beryllium (Be) a kadmium (Cd).



Rizikový prvek	Preventivní hodnota		Průměrný obsah [mg.m <sup>-1</sup> ]		Procento vzorků překračujících preventivní hodnotu		
	Lehká půda	Ostatní druhy půd	Lehká půda	Ostatní druhy půd	Lehká půda	Ostatní druhy půd	Celkem všechny půdy
<b>As</b>	15	20,0	11,4	11,5	14,2	7,9	8,8
<b>Cr</b>	55,0	90,0	41,0	40,3	17,4	4,2	5,9
<b>Be</b>	1,5	2,0	0,9	1,1	12,0	4,1	5,1
<b>Cd</b>	0,4	0,5	0,3	0,3	11,8	8,9	9,3

*Tabulka 3 - Preventivní limity a aktuální hodnoty obsahu rizikových prvků v půdách ČR za období 1998 až 2017 (Situční a výhledová zpráva Půda, 2018)*

Obsah chromu v půdě může být velmi kolísavý, pohybuje se ve velice širokém rozmezí od stop do hodnot kolem 250 µg.kg<sup>-1</sup>. Nejběžnější formou chromu, která se vyskytuje v půdě, je trojmocný chrom. Nachází se obvykle ve struktuře oxidů železa a hliníku, tato forma chromu je málo pohyblivá.

Cr<sup>III</sup> nepředstavuje podstatné ohrožení pro rostliny, protože ty nevstřebávají velké množství chromu v této formě. Chrom v půdě je schopen se měnit za oxidačních podmínek z trojmocné na šestimocnou formu. Tuto formu chromu je možné najít v půdách kyselých, alkalických a je velmi mobilní a škodlivý.

Mobilita a toxicita chromu v půdě tedy zaleží na jeho specifické chemické formě a vazebném stavu. Vliv mají také hodnota pH a rozpustnost půdní organické hmoty. Změny podmínek prostředí, jako jsou například acidifikace a redoxní potenciál nebo zvýšení koncentrace organických ligandů, mohou způsobit mobilizaci chromu z pevné do kapalné fáze, což potom následně způsobuje kontaminaci okolních vod (Gleyzes et al., 2002).

Dle údajů VÚMOP, v.v.i. (Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy) je acidifikací vysoce ohroženo 40 % půdy ČR. Vysoká náchylnost půd k acidifikaci je zejména v kraji Vysočina, dále v krajích Jihočeském a Karlovarském.

Při konstantním redox-potenciálu půdy však alkalická reakce podporuje tvorbu Cr<sup>VI</sup>. Půdní reakce ovlivňuje i sorpci chromu – směrem od kyselé reakce k alkalické se adsorpce chromu jílovými minerály u Cr<sup>III</sup> zvyšuje, u Cr<sup>VI</sup> snižuje.

Stejně jako může nastat oxidace trojmocného chromu na šestimocný, probíhá i opačná redukce Cr<sup>VI</sup> → Cr<sup>III</sup>. Reakce nastává především mikrobiální cestou adrianocharakteristická pro chrom, přesto jeho obsah v půdním profilu klesá směrem od humusového horizontu. Uvolnitelnost chromu z půdy je velmi nízká a obsahy chromu zjištěné ve výluzích jsou velmi malé (Beneš, 1993).

V tabulce (Tab. 4) jsou uvedeny maximálně přípustné hodnoty chromu v půdách dle vyhlášky MŽP č. 153/2006 Sb. – rizikové prvky v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu.

	<b>Lehké půdy [mg.kg<sup>-1</sup>]</b>	<b>Běžné půdy [mg.kg<sup>-1</sup>]</b>
<b>Cr</b>	50,0	90,0

*Tabulka 4 - Preventivní limity chromu v půdě. (153/2006 Sb. - Vyhláška Ministerstva životního prostředí)*

## 5 Toxicita chromu

Toxicita sloučenin chromu roste s jejich oxidačním stupněm. Za nejnebezpečnější jsou pokládány sloučeniny  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Šestimocná forma je rozpustnější než trojmocná, a především díky schopnosti procházet buněčnými membránami je výrazně toxičtější (Dhal et al., 2013).

### 5.1 Účinky na zdraví lidí

Problematika nebezpečnosti chromu pro lidské zdraví je zkoumaná dlouhá léta. Toxicita trojmocného a šestimocného chromu je rozdílná. Trojmocný chrom podstatně neohrožuje lidské zdraví. Nejvíce pozornosti bylo z toxikologického pohledu věnováno sloučeninám  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Již v roce 1890 byl popsán adenokarcinom nosní sliznice a v roce 1932 výskyt rakoviny plic u lidí dlouhodobě vystavených  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikovala šestimocný chrom jako lidský karcinogen, přičemž byly postupně zaváděny limity pro jeho výskyt v pracovním a životním prostředí.

Chrom se dostává do lidského organismu při dýchání, konzumaci potravin a vody obsahující chrom. Při velmi malých koncentracích  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  nastává lehké podráždění nosní sliznice, rýma, kýchání a krvácení z nosu (Lazarev, 1959).

Chrom je nezbytnou mikroživinou ve stravě lidí, protože je důležitý pro množství cukru, lipidů a metabolismus proteinů. Pozitivní účinky chromu jsou třeba snížení tělesného tuku, hladiny cholesterolu a triglyceridů, aktivace enzymových reakcí a zvýšení svalové hmoty (Dhal et al., 2013). Někteří lidé používají chrom za účelem hubnutí.

### 5.2 Účinky na zvířata

U zvířat, které dýchali vzduchem s vysokou koncentrací chromu byly pozorovány škodlivé účinky na dýchací ústrojí a snížená obranyschopnost. Některé samice myší, jimž byl perorálně podáván  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , měly menší zárodky mláďat, která se navíc narodila poškozená. U některých myších samců, jimž byl podáván  $\text{Cr}^{\text{III}}$  nebo  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , byl zjištěn nižší počet spermií. Vrozené vady nebo snížený počet spermií se u myší objevily po požití množství chromu, které bylo několika tisíckrát vyšší ve srovnání s běžným denním příjmem chromu u lidí (Petrlik a Příbylová, 2004).

## 6 Remediacce

### 6.1 Obecné údaje

Problematika kontaminace chromem přivedla odborníky k rozvoji různých metod, pomocí kterých je možné snížit obsah chromu či omezit jeho mobilitu, a předejít tak jeho vstupu do živých organismů. K ošetření kontaminovaných půd se využívá celá řada remediačních metod.

Nejběžnější způsob stanovení koncentrace chromu v půdě je celková elementární analýza. Úroveň koncentrace kovu stanovené touto metodou je vyjádřena jako mg kovu / kg půdy (*Travar et al., 2015*). Míra kontaminace může být také vyjádřena pomocí metod pracujících s vyluhovatelným množstvím kovů. Tyto metody měří koncentraci prvků v půdním výluhu, kde přicházejí do styku s roztokem například kyseliny octové nebo zředěným roztokem kyseliny sírové a dusičné a dalšími činidly. V tomto případě kontaminace bude vyjádřena v mg/l vyluhovatelného kovu (*Quevauviller, 1998*).

### 6.2 Metody remediace

Metody půdní remediace lze rozdělit do dvou skupin dle místa, kde se remediace provádí. První způsob spočívá v tom, že půda bude ošetřena přímo v místě, kde se vyskytuje. Druhý způsob vyžaduje vytěžení kontaminované půdy (*Tabassum et al., 2018*).

Existuje i jiný způsob rozdělení metod, a to: metody izolační, imobilizační, redukce toxicity a mobility, fyzikální separace a extrakce.

Izolační metoda spočívá v bariérách. Tato bariéra brání infiltraci povrchové vody do kontaminované půdy, čímž se omezí další rozšiřování kontaminantů. Bariéra může také sloužit pro izolaci a kontrolu znečištěné půdy a vody, což slouží jako kontrola pohybů podzemních vod.

Imobilizační metoda se provádí pomocí solidifikace/stabilizace nebo pomocí vitrifikace. Solidifikace a stabilizace jsou ty metody, které spočívají ve vytvoření pevné hmoty, na kterou se následně naváže rizikový prvek. V případě solidifikace a stabilizace se provede ustálení pomocí chemických procesů, které omezují mobilitu kontaminantů. Vitrifikace je vysokoteplotní ošetření znečištěné oblasti, které vede k vytvoření „minerálního skeletu“ za účelem omezení mobility polutantů.

Redukce toxicity a mobility spočívá v chemické a biologické úpravě, při které dochází ke snížení pohyblivosti a toxicity pomocí chemických nebo přírodně-biologických

procesů. Je možná také konstrukce propustných stěn z elementárního železa nebo vápence, které budou zachytávat rizikové prvky.

Další metodou je fyzikální separace. Provádí se separace kontaminované půdy pomocí síťování, gravitační koncentrace, magnetické separace, pěnové flotace.

Poslední metodou je extrakce, kde se využívá zvýšené teploty, rozpouštění a přechodu rizikových prvků do roztoku během interakce půdy a vodního roztoku, a pomocí elektrokinetické úpravy (Evanko a Dzonbak, 1997).

### **6.3 Metoda stabilizace**

Chemická stabilizace je velmi oblíbenou a často aplikovanou remediační metodou pro kontaminované půdní oblasti. Tato metoda se provádí pomocí aplikace stabilizačních činidel do půdy. Stabilizace půdy nesnižuje celkový obsah kontaminantů, ale snižuje velikost jejich mobilní a biologicky dostupné frakce prostřednictvím sorpčních procesů (Kumpiene et al., 2008). Dalším cílem je snížení toxicity pro živočichy a rostliny (Komárek et al., 2013). Jedním z faktorů podporujících adsorpci je velký specifický povrch adsorbentů, jako jsou jílové částice, organická hmota a oxyhydroxidy a kationtová výměnná kapacita (Apello a Postma, 2005). Bylo provedeno velké množství pokusů ohledně stabilizace kovů v kontaminovaných půdách. Účelem studií bylo zjištění takových kombinací stabilizačních činidel a kovů, ve kterých se projevuje vliv činidla na kov. Tyto činidla lze rozdělit do několika kategorií.

První kategorií jsou fosfátové materiály. Pomocí provedených experimentů bylo zjištěno, že fosfátové materiály mají největší vliv na stabilizaci olova (Pb) (Brown et al., 2005., Cao et al., 2003). Daná skupina materiálů prokázala vliv na imobilizaci kovů, a to pomocí fosfátových částic, které adsorbují kovy (Adriano et al., 2004).

Další skupinou je organická hmota, do které se řadí například kompost, aktivní uhlí, organická hnojiva. Huminové kyseliny a fulvokyseliny jsou klíčovými složkami organické hmoty, kdy tyto kyseliny ovlivňují její sorpční a komplexotvorné vlastnosti (Apello a Postma, 2005). Dalším vlivem přidání organických činidel je vzestup kationtové výměnné kapacity (Adriano et al., 2004). Výsledky stabilizace pomocí aplikace organických materiálů jsou velmi rozdílné, ale v případě s chromem byly úspěšné. Imobilizace chromu se prokázala ve všech provedených experimentech (Kumpiene et al., 2008). Aplikace organických činidel také způsobila zvýšení biomasy u rostlin, které se vyskytovaly v oblasti provedení stabilizace (Castaldi et al., 2005).

Další skupinou stabilizačních činidel jsou například jílové materiály, zeolity, alkalické materiály, oxidy (oxidy železa, zmíněny výše) a hydroxidy kovů. Stabilizační činidla na bázi oxidů železa, například železná piliny  $Fe^0$  měly velmi dobré výsledky při použití pro imobilizaci chromu v kontaminované půdě (*Kumpiene et al., 2006*). Alkalické materiály mají záporný vliv na adsorpci šestimocného chromu, protože zvýšení pH vede ke zvýšení jeho mobility (*Kumpiene et al., 2008*).

Nadlimitní obsah některých prvků může ovlivnit efektivitu stabilizace pro jiné kovy. Například velké množství přítomného olova nebo mědi (Cu) má negativní efekt na snížení mobility zinku (*Kumpiene et al., 2008*). Ale může nastat i opačná situace, kdy nějaký prvek může způsobit zvýšení efektivitu, například přítomnost zinku napomáhá adsorpci arsenu (As) (*Grafe et al., 2004*).

#### **6.4 Fytostabilizace**

Fytostabilizace se považuje za dodátek chemické stabilizace. Když se tyto dvě metody budou aplikovat kombinovaně, efektivita remediace kontaminovaných půd bude vyšší (*Martin a Ruby, 2004*). Účelem fytostabilizace je omezení mobility kontaminantů v půdě takovým způsobem, aby následně nedošlo k jejich extrahování nebo relokaci a vstupu do rostlinných těl. Redukce půdní eroze, podpora adsorpce a srážení jsou ty mechanismy, které se uplatňují při fytostabilizační metodě. Dané mechanismy probíhají v tzv. v kořenové vadózní zóně, kde i organická hmota kořenů je schopna vázat na sebe kovy (*Marques et al., 2009., Robinson et al., 2009*).

#### **6.5 Remediační metody pro podzemní vody kontaminované chromem**

Šestimocný chrom se může dostat do podzemní vody ve výsledku oxidace trojmocné formy chromu. Metody remediace podzemních vod se zaměřují na snížení toxicity, mobility a snížení potenciální expozice redukcí šestimocné formy chromu na trojmocnou. Remediace tedy může být provedena odstraňováním chromu z podzemní vody. Nebo může proběhnout omezování množství chromu do určité oblasti izolací nebo imobilizací. Snížení toxicity se provádí chemickou a biologickou redukcí, která se může vyskytovat přirozeně nebo manipulací ekologických podmínek. Tyto technologie imobilizují chrom díky fixaci na pevném nebo reaktivním médiu, což následně snižuje hladinu chromu v podzemních vodách. Je také možné použít jednoduché odstranění ex-situ, například metoda Pump and Treat (P&T) je velmi oblíbená. P&T spočívá v okamžitém čištění kontaminované vody. Čerpaná voda se směřuje na ošetření (může to být stripování vzduchem, adsorpce uhlíkem nebo nadzemní systém biologického ošetření) jakmile byla načerpaná (napumpovaná) a až potom se vypustí zpátky (*Brusseau a Maier, 2004*). Jedná se

o nejběžnější metodu remediace podzemní vody. Tato metoda je ale drahá, proto další velmi používanou technologií je redukce in situ, která se provádí na místě vzniku problému (*Theologou et al., 2013*).

#### **6.5.1 Biologická redukce in situ**

Je známo, že mikroorganismy, například bakterie, řasy, kvasinky a houby, mají schopnost redukovat chrom (*Hawley et al., 2004*). Také bylo zaznamenáno, že bakterie zvyšují redukci šestimocného chromu na trojmocný aerobním a anaerobním způsobem (*Cheung and Gu, 2007*). Kromě biologické redukce existují i jiné procesy, například bioredukce, biomineralizace a bioprecipitace, a to pomocí použití specifických substrátů, které ovlivňují redukci, vychytávání nebo srážení šestimocné formy chromu (*Theologou et al., 2013*). Odstranění pomocí hub je obecně závislé na aniontové biosorpci (*Mohan a Pittman, 2006*). Nicméně novější důkazy naznačují, že odstranění Cr<sup>VI</sup> lze docílit pomocí biomateriálů. Jedná se například o houbová mycelia, která zahrnují adsorpční vázanou redukci, a to včetně sorpce šestimocné formy chromu. Poté následuje redukce šestimocné formy chromu na trojmocnou neenzymatickou redukcí, a to pomocí darování elektronů biosorbentem (*Park et al., 2007*).

#### **6.5.2 Chemická redukce in situ**

Tato metoda se provádí přímou aplikací chemického redukčního reagentu v tekuté formě. Účelem je vytvoření reaktivní zóny ve vodonosné vrstvě. Nebo se také může použít pevné medium chemického redukčního činidla, které se umístí do kontaminované oblasti a tím se vytvoří nepropustná reaktivní bariéra. Mezi chemická redukční činidla patří Fe<sup>0</sup>, činidla na bázi železa a na bázi síry.

Mezi další remediační metody využitelné pro chrom v podzemní vodě patří chemické vysrážení a chemická sorpce in-situ (*Theologou et al., 2013*).

## 7 Analytické metody pro stanovení frakcionace

Stanovení vlivů rizikových prvků není možné na bázi celkového množství koncentrace nebo nelze stanovit přesnou koncentraci různých chemických specií (termín speciace se používá k označení analytické činnosti identifikace distribuce určitého druhu). Proto je ke stanovení vlivů kovů na prostředí důležité je zkoumat podrobněji. Frakcionace je separační proces, který v souvislosti s půdou znamená postupné rozdělení půdních fází do řady menších frakcí (úrovní). Frakcionace může být založená na různých vlastnostech půdy, například rozpustnosti kovu (*Templeton et al., 2000*).

Ekotoxicita a mobilita rizikových prvků silně záleží na chemické formě a vazebném stavu kovů. Klimatické podmínky prostředí se neustále mění. Za acidifikace, změny redoxního potenciálu nebo zvýšení koncentrace organických ligandů může nastat mobilizace kovů z pevné fáze do kapalné. Identifikace vazebných stavů a frakcí stopových prvků je tak je důležitá a pomáhá v pochopení geochemických procesů a hodnocení možnosti remobilizace kontaminantů a souvisejících rizik (*Sutherland et al., 2000*). K porozumění distribuce prvků v jednotlivých půdních frakcích se používá koncept frakcionace. Jedním z nástrojů stanovení frakcionace je sekvenční extrakce.

Samotná extrakce znamená vyluhování stopových kovů z kontaminované půdy pomocí chemických činidel. Sekvenční extrakce se spočívá v tom, že půdní vzorek vstupuje do kontaktu s řadou extrakčních roztoků, které jsou vybrány tak, aby rozpustily různé frakce kontaminantu. Koncentrace a obsah roztoku se mění postupně, od slabé k nejsilnější. To, co se uvolní při kontaktu se slabým roztokem je to, co se uvolňuje nejnádhěji a je tudíž nejvíce rozpustné. Tato metoda poskytuje pohled na různé formy kontaminace přítomného prvku.

Extrakční testy půdy a sedimentů začaly být používány na začátku 80. let minulého století za účelem vyhodnocení frakcí kovů dostupných pro rostliny a kovů dostupných v životním prostředí, zejména mobility kovů v půdě rizika potenciálního znečištění podzemních vod. Analýza půd a sedimentů je často prováděno na principu extrakce. Existují i jednoduché analýzy extrakce. Mezi jednoduché metody patří extrakce EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová) a DTPA (diethylentriaminpentaoctová kyselina) (*Quevauviller, 1998*).



## 7.1 Sekvenční extrakce

Postupné selektivní extrakční metody se používají velmi často a slouží ke stanovení frakcionace různých forem chromu a dalších kovů v půdě. Velké množství těchto metod bylo vyvinuto zejména pro sedimenty nebo zemědělské půdy a zůstávají velmi užitečné (Gleyzes *et al.*, 2002). Sekvenční extrakce je založená na aplikaci selektivních chemických extrakcí (3 až 8). U této metody se používají řady selektivních činidel zvolených tak, aby se postupně rozpustily různé mineralogické frakce (Raksasataya *et al.*, 1998). Stanovení frakcionace umožňuje určité předpovědi uvolňování kovů za určitých podmínek (Templeton *et al.*, 2000). Tessier předložil metodu, která rozděluje prvky do 5 frakcí, a to jsou: vyměnitelná, frakce prvků rozpustných v kyselině, (vázaná na oxidy železa a manganu (redukovatelná), oxidovatelná a reziduální (Tessier *et al.*, 1979).

V první vyměnitelné frakci stanoví se extrahovatelné množství chromu, které může být uvolněno ionto-vyměnnými procesy. Činidla, která se používají, jsou elektrolyty ve vodném roztoku, jako jsou soli silných kyselin a zásad nebo soli slabých kyselin a zásad s hodnotou pH 7 (Rauret *et al.*, 1998). Činidla, která se používají u této frakce jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Činidlo	Koncentrace	pH
MgCl <sub>2</sub>	1 mol / l	7
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	(1 / 0,01) mol/l	7 nebo 8 (pro 0,01 mol/l)
BaCl <sub>2</sub>	1 mol/l	7
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 mol/l	7
CaCl <sub>2</sub>	(0,5 / 0,1 / 0,01) mol/l	7
KNO <sub>3</sub>	1 mol/l	7
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 mol/l	7
NH <sub>4</sub> Cl	1 mol/l	7
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1 mol/l	7

Tabulka 5 - Seznam chemických činidel pro první frakci (výměnitelná) (Gleyzes *et al.*, 2002)

Frakce prvků rozpustných v kyselině je velmi citlivá na hodnotu pH a její změny. K uvolňování prvku dochází v případě rozpuštění půdních fází při pH blízkém 5. Činidla, které jsou používána pro extrakci druhé frakce jsou uvedena v tabulce č. 6. Obecně jsou to pufované roztoky kyseliny octové a octanu sodného.

Činidlo	pH
1 mol/l CH <sub>3</sub> COONa	5
okyselený s CH <sub>3</sub> COOH	4,74
Nepufovaný CH <sub>3</sub> COOH (0,1 / 0,5 / 1) mol/l	2,34
EDTA 0,5 mol/l	

Tabulka 6 - Seznam reagentů pro frakci rozpustnou v kyselině (Gleyzes et al., 2002)

Získaná kovová frakce za těchto podmínek může být považovaná za vysráženou spolu s uhličitanovými minerály, ale také za specificky sorbovanou na některých místech povrchu jílu, organických látek a oxhydroxidů železa a manganu (Pickering, 1986). Činidlo, které se používá pro extrakci dané frakce (pufovaná kyselina octová/octan sodný) je dobře adaptované k rozpuštění uhličitanů vápenatých, ale rozpuštění dolomitu neproběhne úplně (Gleyzes et al., 2002). Snížení pH ze 7 (první frakce) na 5 by mohlo způsobit uvolnění zbývajících specificky adsorbovaných iontů chromu a dalších kovů, které unikly extrakci v první frakci (Tessier et al., 1979). Velký podíl celkového množství manganu a železa se často nachází v extraktech kyseliny octové a octanu sodného (Tack et al., 1995).

Chrom a ostatní stopkové prvky mohou být zapojeny do velkého množství forem organické hmoty, včetně živých organismů, organických povlaků na anorganických částicích a do biologicky rozkládajících se odumřelých organických hmot. V sedimentech a půdách se organická hmota skládá převážně z organických látek, které vznikly rozkladem rostlinných zbytků, tzv. huminových látek. Menší podíl mají sacharidy, proteiny, peptidy, aminokyseliny, tuky, vosky, pryskyřice (Pickering et al., 1986).

Za oxidačních podmínek má organický materiál tendenci k degradaci a následně k uvolňování sorbovaného chromu a ostatních kovů. Oxidační činidla (používané v oxidovatelné frakci) peroxid vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) nebo chlornan sodný (NaClO) se často

používají ve frakcionačních studiích extrakci frakce spojené s organickou hmotou. Některá oxidační činidla však mají tendenci současně oxidovat všechny přítomné sulfidy, takže tento krok je běžněji pojmenován jako oxidovatelná frakce (Gleyzes et al., 2002).

Větší část reziduální frakce tvoří primární a sekundární minerály, které obsahují kovy v krystalické mřížce. Destrukce této mřížky je možná pomocí velmi silných kyselin, jako jsou kyselina fluorovodíková (HF), kyselina chloristá (HClO<sub>4</sub>), kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina dusičná (HNO<sub>3</sub>) (Gleyzes et al., 2002). Tabulka (Tab. 7) používaných chemických činidel pro reziduální frakci je uvedena níže a popisuje, jaké činidlo bylo použité, na jaký půdní vzorek.

Činidlo	Půdní vzorek
HF	Sedimenty a půdy, usazeniny
HClO <sub>4</sub>	Sedimenty a půdy
HNO <sub>3</sub>	Sedimenty, půdy, usazeniny
HCl	Sedimenty a půdy, odpady
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Půdy

Tabulka 7 - Reziduální frakce (Gleyzes et al., 2002)

Reziduální frakci je také možné dopočítat, a to jako rozdíl mezi celkovou koncentrací prvků a součtem všech předchozích frakcí prvku (Gleyzes et al., 2002).

## 7.2 Metoda extrakce – BCR

Tato metoda vznikla v rámci projektu zaměřeného na harmonizaci měření extrahovatelného obsahu stopových kovů v půdách a sedimentech (Quevauviller et al., 1994). Byly zahájeny pokusy, jejichž cílem bylo vytvoření třístupňové metody s použitím kyseliny octové v prvním kroku, hydroxylaminhydrochloridu ve druhém a peroxidu vodíku ve třetím. Byl vytvořen postup pro přípravu roztoků, také podmínky použití při každém kroku. Toto schéma potom bylo aplikováno na certifikaci referenčního materiálu sedimentu (CRM 601) a umožnilo jeho validaci (Gleyzes et al., 2002).

Metoda BCR je založená na použití kyseliny octové, která by měla uvolnit vyměnitelné a extrahovatelné kovy v prvním kroku. Další krok spočívá v použití

hydroxylaminhydrochloridu, který napomáhá k rozpouštění kovu. Posledním krokem je extrahování prvků uvolněných oxidací organické hmoty působením peroxidu vodíku pomocí 1 mol/l octanu sodného. Velmi důležitým parametrem je pH ve druhém kroku. Nejlepší přesnosti se dosahuje při zvýšení koncentrace hydroxylaminhydrochloridu z 0,1 na 0,5 mol/l a rychlost centrifugy musí být 3000 otáček (*Rauret et al., 2000*).

## II. PRAKTICKÁ ČÁST

### 8 Půdní charakteristika

V důsledku dlouhodobé dispozice průmyslových odpadů v areálu firmy BUZULUK, a.s., v obci Komárov ve Středočeském kraji byl vytvořen antroposol. Jeho základní fyzikální vlastnosti byly stanoveny následovně: půdní vzorky byly odebrány ze třech míst a označeny S1, S2 a S3. Vzorky byly odebrány z povrchové vrstvy (0–20 cm), vysušeny na vzduchu a zhomogenizovány. Následně byly prosety přes nerezové síto (2 mm). Celkový obsah prvků byl stanoven in situ pomocí přenosného analyzátoru ED-XRF (rentgenofluorescenční spektrometr; Delta Professional, Olympus).

Zrnitostní složení půdních vzorků bylo stanoveno pomocí hydrometrické metody (Gee a Or, 2002). Celkový obsah organického uhlíku byl měřen za použití analyzátoru uhlíku (TOC-L CPH, SSM-5000A, Shimadzu, Japonsko).

Půdní pH bylo měřeno v suspenzi s použitím poměru 1:2,5 (w/v) půdy a deionizované vody (ISO 10390:1994) (Tabulka 10). Kationtová výměnná kapacita byla stanovena extrakcí 0,1 mol/l BaCl<sub>2</sub> dle Carter and Gregorich (2008).

#### 8.1 Extrakční testy

Za účelem stanovení frakcionace kovů v půdních vzorcích byla provedena jednoduchá (Quevauviller, 1998) a sekvenční extrakce (modifikovaná BCR extrakce) dle Rauret et al. (2000). Celkem byly extrahovány tři frakce (A, B a C), čtvrtá frakce (D) byla vypočítána jako rozdíl mezi celkovým obsahem kovu a součtem frakcí A, B a C. Frakce A neboli vyměnitelná frakce byla extrahována za použití 0,11 mol/l kyseliny octové. Frakce B (redukovatelná) se extrahovala pomocí 0,5 mol/l hydroxylaminhydrochloridu. Další frakce C (oxidovatelná) byla uvolněna za použití rozkladu peroxidem vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a následné extrakce 1 mol/l octanem sodným. Potom byla vypočítána frakce D neboli reziduální frakce. Obsah kovů v extraktech byl stanoven pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent Technologies 730 Series, USA). Pro kontrolu přesnosti analýz byly použity standartní referenční materiály 2710a Montana Soil (NIST, USA) a CRM 483 (Institute for Reference Materials and Measurements, EU). Všechny použité chemikálie byly v analytické čistotě.

#### 8.2 Jednoduchá extrakce

Jednoduchá extrakce byla provedena podle Quevauviller et al. (1998), a to pomocí 0,01 mol/l chloridu vápenatého

Před použitím musí být všechny nádoby a kontejnery vyčištěny 4 mol/l kyselinou dusičnou a opláchnuty destilovanou vodou.

Lahev s půdním vzorkem a roztokem se musí třepat ručně 1 minutu za účelem homogenizace. Teplota po dobu experimentu musí být  $(20 \pm 2)$  °C. Navážený vzorek vložíme do polyethylenové láhve, přidáme 20 ml 0,01 mol/l chloridu vápenatého. Dále byl vzorek umístěn na třepačku a třepán po dobu 3 hodin (30 otáček/min). Následně byly vzorky zcentrifugovány (10 minut, 3000 otáček/min) a zfiltrány přes jednorázový stříkačkový 0,45 µm filtr. Koncentrace kovů v extraktu byla stanovena pomocí ICP-OES.

### **8.3 Sekvenční extrakce**

Pro danou metodu veškeré laboratorní nádoby, včetně centrifugačních zkumavek, musí být z borosilikátového skla, polypropylenu nebo PTFE. Nádoby, které je použité pro vzorky a reagenty musí být vyčištěné ponořením do kyseliny dusičné 4 mol/l přes noc a následně opláchnuté destilovanou vodou. Extrakce se byly prováděny pomocí horizontální třepačky (200 kmitů/min). Centrifugace se provádí po dobu 20 minut (3000 g).

Musí se používat destilovaná voda nebo dvakrát deionizovaná voda, která byla ještě následně filtrovaná. Jednoduchá deionizovaná voda by neměla být použita, protože může obsahovat organické ionty komplexních kovů (*Rauret et al., 2000*).

### **8.4 Frakce A**

Chemické činidlo pro první frakci – kyselina octová 0,11 mol/l. Navážením získáváme půdní vzorek o hmotnosti  $(1 \pm 0,01)$  g, do vzorku přidáme 40 ml kyseliny octové a umístíme danou suspenzi do zkumavky, kterou následně budeme třepat na třepacím stroji 16 hodin při teplotě  $(22 \pm 5)$  °C. Následně byly vzorky zcentrifugovány, přefiltrovány přes jednorázový stříkačkový 0,45 µm filtr a přebytečná kapalina byla dekantována tak, aby došlo k co nejmenší ztrátě pevné fáze.

### **8.5 Frakce B**

Činidlo pro frakci B je 0,5 mol/l hydrochlorid hydroxylaminu. Roztok se přidává do centrifugační zkumavky, kde máme půdní vzorek, který nám zůstal po první frakci. Vzorek s roztokem se musí ručně zatřepat a potom umístit do třepacího stroje na 16 hodin (přes noc), teplota musí být  $(22 \pm 5)$  °C. Po přidání roztoku do půdního vzorku zkumavka musí být umístěna do třepacího stroje bez prodlení. Po třepání byly vzorky opět zcentrifugovány, zfiltrány a dekantovány jako v předchozím kroku.

## 8.6 Frakce C

Poslední extrahovaná frakce se provádí pomocí peroxidu vodíku 8,8 mol/l a roztoku octanu sodného 1,0 mol/l. Velmi opatrně se musí přidat 10 ml peroxidu vodíku do zbylého půdního vzorku po druhé frakci. Nádobu se vzorkem a roztokem volně přikrýt víkem a umístit do digestoře s občasným ručním třepáním. Zkumavky se pak zahřejí na 85 °C a peroxid vodíku odpaří na několik málo ml. Následně se opět přidá dalších 10 ml peroxidu vodíku a postup se zopakuje tak, aby se objem kapaliny snížil na méně než 1 ml, neodpařujeme ale do sucha. Ke zchlazenému půdnímu vzorku následně přidáme 50 ml octanu sodného a umístíme opět do třepacího stroje (třepat po dobu 16 hodin, při teplotě  $22 \pm 5$  °C). Tekutý extrakt je opět oddělen jako v předchozích krocích, koncentrace kovů ve všech extraktech byly následně stanoveny metodou ICP-OES.

## 8.7 Frakce D

Taky byla spočítána frakce D neboli reziduální frakce. Pro výpočet dané frakce bylo potřeba spočítat průměrné hodnoty v každé frakci, a navíc v každé skupině půd (S1, S2, S3). Reziduální frakce se počítá jako rozdíl mezi celkovým obsahem a součtem průměrných hodnot všech třech frakcí (A + B + C) pro každou půdu. Výsledky výpočtu jsou uvedeny v následující kapitole.

## 9 Výsledky

Fyzikální a chemické vlastností sledovaných půd jsou shrnuty v Tab. 8 a Tab. 9 a ukazují na slabou kyselost modelové půdy. Koncentrace rizikových prvků přesahuje limitní a preventivní hodnoty, které byly stanoveny podle Vyhlášky Ministerstva životního prostředí. U chromu je limitní mez 50 – 90 mg/kg podle typu půdy (Tab. 4). Z čeho vyplývá, že koncentrace chromu je až dvanáctkrát větší než povolená koncentrace. Největší obsah v půdě má olovo (Pb) (limitní hodnota 55-60 mg/kg dle zákona č. 153/2016 Sb. o preventivních limitách rizikových látek a prvků v zemědělské půdě), což znamená skoro třicetkrát převýšenou limitní mez. Obsah arsenu (As) a zinku (Zn) je zatím menší.

Půda	Průměr	SD (směrodatná odchylka)
S1	7,184	0,024
S2	6,532	0,065
S3	6,368	0,222

Tabulka 8 - pH sledovaných půd

Půda	Cr	Cr +/-	As	As +/-	Zn	Zn +/-	Pb	Pb +/-
S1	1518,67	17,00	137,33	5,00	319,67	3,00	2001,67	7,33
S2	793,33	13,67	129,33	3,00	172,33	2,33	966,66	5,00
S3	1313,00	16,00	152,67	5,00	173,67	3,00	2234,33	8,00

Tabulka 9 - Celková koncentrace prvků v mg/kg suché půdy



Výsledky zrnitostního složení a měření organického uhlíku jsou znázorněny v tabulce č. 10. Ve všech půdních vzorcích má největší podíl písek, potom prach a jíl.

	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>
<b>Jíl (%)</b>	6,04	5,85	5,27
<b>Prach (%)</b>	20,07	23,39	24,99
<b>Písek (%)</b>	73,86	70,74	69,71
<b>Organický uhlík (%)</b>	6,52 ± 0,38	6,05 ± 0,12	6,75 ± 0,28

Tabulka 10 - Distribuce velikosti částic (%) a obsah organického uhlíku (%)

Během jednoduché extrakce (0,01 mol/l CaCl<sub>2</sub>) půdy S1 se extrahovalo v průměru 0,46 mg/kg chromu. U půdy S2 byl průměr 0,36 mg/kg, zatím co u půdy S3 hodnoty byly 1,23 mg/kg. Například vyluhovatelnost zinku (Zn) a chromu je přibližně stejná s vyluhovatelností chromu, jenom je vidět dostatečně zásadní rozdíl mezi půdami S1/S2 a S3. Výsledky arsenu se nachází pod mezí detekce u půdy S1, stejně jako u olova na všech půdách (Tab. 11).

<b>Půda</b>	<b>Průměr (mg/kg)</b>	<b>SD (mg/kg)</b>
<b><u>S1</u></b>		
<b>Cr</b>	0,4658	0,1284
<b>Zn</b>	0,0527	0,04065
<b>As</b>	Pod mezí detekce	Pod mezí detekce
<b>Pb</b>	Pod mezí detekce	Pod mezí detekce
<b><u>S2</u></b>		
<b>Cr</b>	0,3663	0,0906
<b>Zn</b>	0,4065	0,0829
<b>As</b>	0,0281	0,0397

<b>Pb</b>	Pod mezí detekce	Pod mezí detekce
<b><u>S3</u></b>		
<b>Cr</b>	1,2336	0,2265
<b>Zn</b>	1,7365	0,0113
<b>As</b>	0,0609	0,0431
<b>Pb</b>	Pod mezí detekce	Pod mezí detekce

Tabulka 11 - Jednoduchá analýza extrakce  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/l

V první frakci (Tab. 12) se uvolnilo průměrné množství chromu 11,85 mg/kg v půdě S1, v půdě S2 se uvolnilo 11,25 mg/kg, zatímco ve třetí půdě S3 se uvolnilo mnohem větší množství 26,09 mg/kg (Tab. 12). Největší extrahovaný průměr ze třech kovů má zinek, potom následuje olovo. Vyluhovatelnost arsenu v prvních dvou půdách je velmi nízká, na třetí půdě je pod mezí detekce. Chrom má střední hodnoty v první frakci. Je patrný rozdíl mezi prvky a půdními vzorky. Například zinek se extrahoval více ze vzorku S1, zatímco olovo a chrom ze S3, ze vzorku S1 se tyto kovy však uvolňovaly méně.

<b>Půda</b>	<b>Průměr (mg/kg)</b>	<b>SD (mg/kg)</b>
<b><u>S1</u></b>		
<b>Cr</b>	11,8524	0,4969
<b>Zn</b>	57,5492	2,2539
<b>As</b>	0,4108	0,0167
<b>Pb</b>	23,2288	1,7443
<b><u>S2</u></b>		
<b>Cr</b>	11,2512	0,6409
<b>Zn</b>	20,1923	1,0725
<b>As</b>	0,2631	Pod mezí detekce

<b>Pb</b>	24,8359	3,8963
<b><u>S3</u></b>		
<b>Cr</b>	26,0994	0,7728
<b>Zn</b>	21,9668	0,5620
<b>As</b>	Pod mezí detekce	Pod mezí detekce
<b>Pb</b>	57,4349	4,6510

Tabulka 12 - Frakce A

Ve druhé frakci (Tab. 13) bylo množství vyluhovatelného chromu celkově větší než v první frakci. Z půdy S1 se uvolnilo v průměru 24,71 mg/kg, z půdy S2 21,48 mg/kg a z půdy S3 75,10 mg/kg. Ve druhé frakci se uvolnilo výrazně větší množství olova. Výsledky chromu a arsenu se mění podle půd. Je vidět, že zinek má větší extrahované množství u půdy S1. Také je zřejmý rozdíl mezi koncentracemi S1/S2 a S3, na poslední půdě se extrahují největší množství olova, chromu a arsenu.

<b>Půda</b>	<b>Průměr (mg/kg)</b>	<b>SD (mg/kg)</b>
<b><u>S1</u></b>		
<b>Cr</b>	24,7136	3,0928
<b>Zn</b>	52,1943	1,4771
<b>As</b>	1,2308	0,0276
<b>Pb</b>	132,1211	19,9884
<b><u>S2</u></b>		
<b>Cr</b>	21,4800	2,3921
<b>Zn</b>	17,7614	0,2302
<b>As</b>	0,7509	0,2023
<b>Pb</b>	114,3044	4,6809

<b><u>S3</u></b>		
<b>Cr</b>	75,1056	9,7013
<b>Zn</b>	16,7281	0,5068
<b>As</b>	1,3409	0,1009
<b>Pb</b>	360,6821	47,6800

Tabulka 13 - Frakce B

Ve frakci C (Tab. 14) byl v půdě S1 průměr 393,05 mg/kg, v půdě S2 se uvolnilo v průměru 275,05 mg/kg a v půdě S3 průměrně 716,95 mg/kg. V této frakci se uvolnilo celkově největší množství všech kovů ze všech frakcí. Největší uvolněné koncentrace prvků mají olovo a chrom.

<b>Půda</b>	<b>Průměr (mg/kg)</b>	<b>SD (mg/kg)</b>
<b><u>S1</u></b>		
<b>Cr</b>	393,0553	25,5594
<b>Zn</b>	45,4681	0,8815
<b>As</b>	15,0517	0,1882
<b>Pb</b>	1024,698	118,6621
<b><u>S2</u></b>		
<b>Cr</b>	275,0506	32,3717
<b>Zn</b>	18,9816	0,7985
<b>As</b>	21,8254	1,2187
<b>Pb</b>	685,5336	133,2075
<b><u>S3</u></b>		
<b>Cr</b>	716,9506	89,8436

<b>Zn</b>	19,3932	1,0123
<b>As</b>	24,6884	0,4397
<b>Pb</b>	1611,854	186,9531

*Tabulka 14 - Frakce C*

Výsledky výpočtu frakce D jsou uvedeny níže v Tab. 15.

<b>Půda</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Pb</b>
<b>S1</b>	1089,0490	164,4583	120,7118	821,6219
<b>S2</b>	485,5481	115,3950	106,7006	141,6560
<b>S3</b>	494,8491	115,5818	126,6406	204,3594

*Tabulka 15 - Frakce D (mg/kg)*

Výsledky získané po provedení výpočtů pro frakci D znamenají množství kovů, které zůstalo v půdních vzorcích po provedení všech tří extrakcí. Největší reziduální hodnotu má chrom, na druhém místě je olovo, potom zinek a arsen.

## 10 Diskuze

Z výsledků půdních charakteristik lze usoudit, že je půda velmi kontaminovaná, protože aktuální obsah rizikových prvků mnohokrát přesahuje limitní hodnoty (Tab 4., Tab. 9). Zvýšený obsah chromu, olova, arsenu a zinku souvisí s historickou činností firmy, která působila na dané zemní ploše. Desítky, možná stovky let, se tam hromadily odpady asi převážně z galvanizačních lázní, které byly potom překryty zeminou a o nichž není dostatek informací.

V další části práce byly provedeny testy hodnocení frakcionace a jednoduché extrakce za účelem stanovení distribuce elementů chromu, olova, zinku a arsenu v různých frakcích. Jako první byla provedena jednoduchá extrakce pomocí roztoku chloridu vápenatého dle Quevauviller et al. (1998). Extrahovaná množství kovů jsou poměrně malá, protože používaný roztok je velmi slabý. Olovo vůbec nebylo ovlivněno, protože všechny hodnoty byly pod mezí detekce. Nejvíce se uvolnilo chromu a zinku, což naznačuje, že tyto prvky jsou ze sledovaných kontaminantů nejmobilnější a jsou velmi snadno uvolnitelné v přírodních podmínkách.

Lze stanovit, že čím větší množství prvku se uvolní během extrakce, tím méně stabilní je tento prvek v půdě. Proto menší koncentrace extrahovatelného rizikového prvku je lepší pro životní prostředí. Během sekvenční extrakce byla použita selektivně vybraná extrakční činidla, síla každého roztoku vzrůstala od první frakce k poslední. Jinými slovy, v první frakci se uvolní takové množství kovu, které je nejsnadněji uvolnitelné v přírodě a je nejméně stabilní.

V prvním kroku sekvenční extrakce byly stanoveny hodnoty chromu a dalších kovů v tzv. vyměnitelné frakci. Největší hodnoty má olovo, zinek má o něco víc než chrom, nejmenší množství má arsen. V první frakci se uvolnilo 2,3 % celkového množství chromu, zatímco olova se uvolnilo 2,01 % a 14 % zinku, arsen má méně než 1 %.

Ve druhé frakci se uvolnilo větší množství všech kovů. Tato frakce je vázaná na redukovatelnou složku půdního komplexu (hlavně oxidy železa a manganu). Procento uvolněného chromu ve druhé frakci je 5,9 %, u olova 11,6 %, arsen má 0,9 % a zinek 13 %.

Třetí oxidovatelná frakce byla navázána především na půdní organickou hmotu. Hodnoty, které byly získány pomocí sekvenční extrakce ukázaly, že v této frakci došlo k největšímu uvolnění chromu a dalších kovů. Procento olova v této frakci dosáhlo z celkového množství 63,8 %, u chromu 66,8 %, u zinku 12,7 %, u arsenu 17,3 %.

Ve frakci D se počítalo reziduální množství kovů neboli koncentrace kovů, které zůstaly nerozpustné a nebyly ovlivněny chemickými činidly. Množství, které zůstalo v této frakci, nepředstavuje významné ohrožení životnímu prostředí. Z výsledků se dá tedy říct, že během sekvenční extrakci celkem se uvolnilo 75 % chromu, a 25 % zůstalo nerozpustné v půdě. U olova je podobný výsledek 77,4 %, ostatní prvky mají menší hodnoty reziduální frakce.

Také bylo zaznamenáno, že půda S3 obsahovala více kontaminantů než ostatní, hlavně chrom a olovo, zatímco půda S1 byla více kontaminována zinkem. Z pohledu kyselosti půd vychází, že větší pH (půda S3) způsobuje větší vyluhovatelnost a mobilitu chromu hlavně u druhé a třetí frakce, stejně tak u olova.

Dle experimentu, který provedl Liand et al., (2014) bylo stanoveno, že množství přítomného chromu v reziduální frakci je větší než u ostatních prvků (zinek, olovo, kadmium atd.). V reziduální fázi chrom dosáhnul 90 %, v jiných geochemických fázích bylo množství chromu nízké. Autoři to vysvětlují tím, že chrom ve zkoumaném prostředí byl stabilnější než ostatní kovy. Naše výsledky ukazují podobný trend, kdy chrom měl ze sledovaných kontaminantů největší podíl reziduální fáze. Ve vyměnitelné frakci koncentrace uvolněného chromu byla nižší než u ostatních kovů. Z toho vyplývá, že v oblasti, kde byly odebrány vzorky pro vlastní experiment, je chrom méně mobilní než ostatní kovy, to samé plátí i pro arsen. Největší uvolněné množství ve vyměnitelné frakci má chrom v půdě S3, která je více kyselá, než dvě ostatní (vyšší pH). To může naznačovat, že pH má přímý vliv na stabilitu chromu a jeho distribuci. Také půda S3 obsahuje největší podíl prachových částic a nejmenší podíl jílových, než ostatní půdy S1 a S2, množství písku je podobné ostatním půdám. Například olovo má stejně jako chrom největší uvolnitelní množství v první frakci v půdě S3, co ukazuje na podobnou speciaci jako u chromu, ale větší extrahované množství, z čeho lze stanovit, že je více toxický a nebezpečný pro prostředí.

Také byla spočítaná potenciální mobilní frakce (PMF). PMS se počítá jako součet vyměnitelné a uhličitanové frakcí lomeno součet všech zbylých provedených frakcí a vynásobit stem (%) (Kabala a Singh, 2001). Nebo podobnou metodou se počítal „kód hodnocení rizik“ (RAC) dle Singh et al., (2005). RAC se počítal jako součet vyměnitelné a uhličitanové frakce lomeno celková koncentrace kovu (mg/kg). Získané hodnoty se poté posuzovaly. Když hodnota byla menší než 1, znamenalo to žádné riziko. V rozmezí od 1 do 10 nízké riziko, od 10 do 30 střední riziko, od 30 do 50 vysoké riziko, od 50 do 75 extrémně vysoké riziko (Liand et al., 2014). Na základě výsledků získaných v experimentální části byl spočítán RAC pro chrom, vzorek byl adaptován pro počítané frakce v experimentální části (bez uhličitanové frakce).

Dosažená hodnota RAC pro chrom byla v rozmezí  $0 \leq RAC \leq 1$ , což charakterizuje potenciální mobilitu chromu jako velmi nízkou, nebo kód hodnocení rizika jako bez ohrožení.

Výsledky získané po provedení jednoduché extrakce dle Quevauviller et al. (1998) ukazují na nedostatečnost nebo „nezralost“ schématu. Na to ukazují malé množství uvolněného chromu a velká směrodatná odchylka (Quevauviller et al., 1998). V našem pokusu byla stanovena podobná množství vyluhovaného kovu, ale ještě větší směrodatná odchylka. Z čeho vyplývá, že tato analýza nebyla považovaná za úspěšnou. Faktory, které mohly to ovlivnit například jsou pH roztoku nebo bylo nesprávně zvoleno chemické činidlo pro dané kovy a postup při vyplnění analýzy, také to mohlo být ovlivněno nehomogenitou půdního vzorku.



## 11 Závěr

Bakalářská práce byla zaměřená na chrom, který je škodlivým kovem, jeho vlastnosti a využití. Také se rozebraly příčiny kontaminace chromem a potenciální vliv na životní prostředí a metody remediace kontaminovaných oblastí.

Přílišné navýšení obsahu chromu a dalších kovů způsobuje kontaminaci. Pedosféra je oblastí, kde se tyto rizikové prvky shromažďují a představují největší riziko, protože jsou schopné se dostat do potravního řetězce a živých organismů. Další místa, kam se chrom může dostat z půdy, jsou podzemní vody. Chrom způsobuje u člověka zdravotní problémy při vysoké koncentraci. Proto je potřeba kontrolovat obsah chromu a jeho mobilitu. Právě pro tyto účely byly vytvořeny remediační metody. V dnešní době existuje velké množství metod, například metoda chemické stabilizace, která se často využívá společně s fytostabilizací, nebo různé bioremediační metody na bázi bakterií, hub a řas, nebo organické hmoty, také se používají různá chemická činidla, a to buď in- nebo ex situ. V dané práci byly zmíněny metody, které jsou použitelné pro půdy kontaminované chromem. V experimentální části byly provedeny analýzy zaměřené na určení dostupnosti a frakcionace kovů v kontaminované půdě.

Z výsledku analýzy půdy byla stanovena její kyselost a určeno zrnitostní složení. Z výsledků lze stanovit, že půda S1 je slabě zásaditá (pH mírně vyšší než 7), zatímco další půdy S1 a S2 jsou o něco málo kyselější (pH od 6 do 7). Na základě zrnitostního složení byl stanoven dominantní obsah písečných částic u všech půd, menší podíl mají prachové částice, nejméně jílové. Provedení jednoduché extrakce hrubě kvantifikuje množství kovu uvolnitelné za relativně stabilních půdních podmínek (*Quevauviller et al., 1998*). Výsledky stanovují nejmobilnější uvolnitelné množství chromu a dalších kovů v půdě. Vysoké hodnoty směrodatné odchylky ukazují na nedostatečnost experimentů, příčinou může být zvolený roztok nebo nedodržování postupu při aplikaci daného schématu a heterogenita půdního vzorku.

Z výsledků frakcionace bylo stanoveno, že chrom je jeden z nejvíce stabilních kovů podle koncentrace v reziduální frakci a nejmenším množstvím uvolněným v jiných frakcích, hlavně ve frakci A, stejně jako arsen. Během rozpuštění jednotlivých frakcí chromu a dalších rizikových prvků byly extrahovány menší množství než v reziduální frakci. Za použití kyseliny octové v první frakci A bylo uvolněno 147,60 mg/kg chromu. To je množství chromu, které se uvolní v přírodě velmi snadno pomocí vyměnitelných procesů. Ve druhé frakci za využití hydrochloridu hydroxylaminu bylo extrahováno 363,88 mg/kg chromu, to je množství chromu, což hrubě odpovídá množství chromu

vázaného na oxidy železa a manganu, druhá frakce je velmi citlivá na hodnotu pH. V poslední frakci C bylo vyluhováno 1 385,05 mg/kg chromu za použití peroxidu vodíku a octanu sodného, což hrubě odpovídá množství kovu, které se váže na organickou hmotu.

Dle množství kovů extrahovaných v prvním kroku sekvenční extrakce jsou chrom a arsen stabilnější kovy než olovo a zinek. Také je zřejmé, že mobilita chromu je menší než u ostatních kovů. Na mobilitu chromu mají vliv hodnota pH a zrnitost půdy. Ovlivnění pH záleží na formě chromu, například u šestimocné formy chromu vzrůstá mobilita s rostoucí hodnotou pH, zatímco trojmocná forma je mobilnější v kyselém prostředí (*Dogo et al., 2011*). Mobilita olova je ovlivněná hodnotou pH a zrnitostí půdy stejně jako chrom. Dle koncentrace prvků ve vyměnitelné frakci bylo určeno, že zinek a olovo představují větší ohrožení pro prostředí než chrom, u arsenu se nepovedlo určit míru stability, protože výsledky byly pod mezí detekce. Dle výsledku analýzy mobility chromu v půdě lze říct, že daný škodlivý kov nepředstavuje podstatné ohrožení na rozdíl od jiných kovů, například olova a zinku. Po provedení analýzy frakcionace kovů pomocí sekvenční extrakce a jednoduché extrakce lze určit, že jsou účinné a použitelné pro stanovení toxicity a mobility kovů v půdě, ale pro vylepšení dosahovaných výsledků měly by být zkoumány i nadále.

## 12 Seznam použité literatury

- **Adriano D. C., Wenzel W. W., Vangronsveld J., Bolan N. S.**, 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121-142.
- **Alekseev Y. V.**, 1987: Тяжелые металлы в почвах в и растениях. Pětrohrad, 216 s.
- **Apello C. A. J., Postma D.**, 2005: Geochemistry, groundwater and pollution. A.A: Balkema Publisher, Leiden, Holadnsko, 647 s.
- **Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J.**, 1995: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Praha, Grada, 282 s.
- **Beneš S.**, 1983: Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha, 158 s.
- **Brown S., Christensen B., Lombi E., McLaughlin S., Colpaert J., Vangronsveld J.**, 2005: An interlaboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb and Zn in-situ. *Environmental Pollution*, 35-45.
- **Brusseau M. L., Maier R. M.**, 2004: Soil and groundwater remediation. *Environmental Monitoring Characterization*, 2004, 335-356.
- **Cao R. X., Ma L. Q., Chen M., Singht S. P., Harris W. G.**, 2003: Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution* 122, 19-28.
- **Castaldi P., Santona L., Melis P.**, 2005: Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60, 365-371.
- **Carter, M.R., Gregorich, E.G.**, 2008: Soil sampling and methods of analysis, 2nd edition. Canadian society of soil science, CRC Press, Boca Raton, 198s.
- **Cheung K. H., Gu J. D.**, 2007: Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential - a review, *International Biodeterioration and Biodegradation* 59, 8 – 15.
- **Dhal B., Thatoi N. H., Das N. N., Pandey B. D.**, 2013: Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 272-291.
- **Dogo S., Ražić S., Manojlović D., Slavković L.**, 2011 : Analysis of the bioavailability of Cr(III) and Cr(VI) based on the determination of chromium in *Mentha piperita* by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of the Serbian Chemical Society* 76, 143-153.

- **Evanko, C.R., Dzombak, D.A.**, 1997: Remediation of metals-contaminated soils and groundwater, Technology evaluation report TE-97-01, USEPA Ground-water remediation technologies analysis center, Pittsburgh, 61 s.
- **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, WI. Soil Science Society of America, 255-293.
- **Gleyzes Ch., Tellier S., Astruc M.**, 2002: Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in Analytical Chemistry, 451-467.
- **Grafe M., Nachtegaal M., Sparks D. L.**, 2004: Formation of metalarsenate precepitates at the goethe-water interface. Environmental Science and Technology 38, 6561-6570.
- **Greenwood N. N., Earnshaw A.**, 1993: Chemie prvků. Informatorium, Praha, 794-1635.
- **Hawley L. E., Deeb A. R., Kavanaugh C. M., Jacobs R. G. J.**, 2004: Hanbook of Cr(VI), tretament technologies for chromiun(VI), CRC Press, 273-308 .
- **Invironmental Health Critteria 61**, 1988: Chromium. world health organization. Online: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>
- **Kabala C., Singh B. R.**, 2001: Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. Journal Environmental Quality 30, 485-492.
- **Kay A.**, 2018: 4 Countries with the woarld's highest chromium production. Investigate, Chromium. investigate news. Online: <https://investingnews.com/daily/resource-investing/industrial-metals-investing/chromium-investing/top-chromium-producers/>
- **Kafka Z., Čudová P.**, 2001: Stabilizace / solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy. Chemické listy 95, 400-403.
- **Komárek M., Vaněk A., Ettler V.**, 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – a review. Environmental Pollution 172C, 9-22.
- **Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A., Maurice C.**, 2006: Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. Environmental Pollution 144, 215-225.

- **Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A., Maurice C.,** 2008: Stabilisation of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - a review. *Waste Management* 28, 215-225.
- **Lavrukhina A. K., Yukina J. V.,** 1979: Аналитическая химия хрома. Институт геохимии и аналитической химии Вернадского, 221 s.
- **Lazarev N. V.,** 1959: Chemické jedy v průmyslu. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha, 723 s.
- **Leenson I. A.,** 2017: Химические элементы. AST, 168 s.
- **Liand S. X., Wang X., Li Z., Gao N., Sun H.,** 2014: Fractionation of heavy metals in contaminated soils surrounding non – ferrous metals smelting area in the North China Plain. *Chemical Speciation and Bioavailability* 26, 59-64.
- **Martin T. A., Ruby M. V.,** 2004: Review of In situ remediation technologies for lead, zinc and cadmium in soil. *Remediation Journal* Summer 2004, 37-53.
- **Marques A., Rangel A., Castro P.,** 2009: Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39, 976-981.
- **Mohan D., Pittman Jr.,** 2006: Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* 137, 762-81.
- **Nabídka mapových a datových produktů – Limitní využití.** Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v. v. i. Online: [https://www.vumop.cz/sites/default/files/20130529\\_katalogmap\\_limity\\_vyuziti.pdf](https://www.vumop.cz/sites/default/files/20130529_katalogmap_limity_vyuziti.pdf)
- **Nařízení vlády č. 361/2007 Sb.** kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci.
- **National Research Council,** 1974: Chromium, Washington, DS: The national academies press, 165 s.
- **Nriagu O. J., Nieboer E.,** 1988: Chromium in the natural and human environments. National water research institute Burlington, Ontario, Canada, 577 s.
- **Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A., Rubio R., López-Sánchez J. F., Fiedler B., Griepink B.,** 1994: Fresenius. *Journal of Analytical Chemistry* 349, 808 s.

- **Quevauviller, P.**, 1998: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. Trends in analytical chemistry 17, 289-298.
- **Rai D., Eary L. E., Zachara J. M.**, 1989: Environmental chemistry of chromium. Science of the total Environment 86, 15-23 s.
- **Rauret G.**, 1998: Extraction procedures for determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta 46, 449-455.
- **Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P.**, 2000: Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. Journal of Environmental Monitoring 2, 228-233.
- **Robinson B. H., Banuelos G., Conesa Hector M., Evangelou M. W., Schulin R.**, 2009: The phytomanagement of trace elements in soil. Critical Reviews in Plant Sciences 28, 240-266.
- **Park D., Lim S. R., Yun Y. S., Park J. M.**, 2007: Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials in adsorption-coupled reduction, Chemosphere 70, 298-305.
- **Petrлік J., Příbylová J., Válek P.**, 2004: Chrom. Online: <https://arnika.org/chrom>
- **Pickering W. F.**, 1986: Metal ion speciation – soils and sediments – a review. Ore Geology Reviews 1, 83-146.
- **Raksasataya M., Kim N. D.**, 1998: Kasetsart University Science Journal 16 (2-3), 44s.
- **Remy H.**, 1972: Anorganická chemie II. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 836 s.
- **Singh K. P., Mohan D., Singh V. K., Malik A.**, 2005: Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments a tributary of the Ganges, India. Journal Hydrology 312, 14-27.
- **Situační a výhledová zpráva “Půda” 2018**, Ministerstvo zemědělství.
- **Sully A. H., Lnst F.**, 1954: Chromium. Academic Press New York, Butterworths, London, 272 s.

- **Sutherland R. A., Tack F. M. G., Tolosa C. A., Verloo M. G.,** 2000: Operationally defined metal fractions in road deposited sediment. *Journal Environmental Quality* 29, 1431-1439.
- **Tabassum R. A., Shahid M., Dumat C., Nabeel K. N., Khalid S., Noor S., S., Imran M., Khalid S.,** 2018: Health risk assessment of drinking arsenic-containing groundwater in Hasilpur, Pakistan: effect of sampling area, depth, and source. *Environmental Science and Pollution Research International* 2018, in press accepted, DOI: 10.1007/s11356-018-1276-z.
- **Tack F. M. G., Verloo M. G.,** 1995: Chemical speciation and fractionation in soil sediment heavy metal analysis. *Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59, 225-233.
- **Templeton D., Ariese F., Cornelis R., Danielson L. G., Mintau H. Van Leeuwen H. P., Lobinski R.,** 2000: Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *International Union for Pure and Applied Chemistry*, 1453-1470.
- **Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.,** 1979: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- **Theologou E., Panagiotakis D., Dermatas M., Chrysochou M., Toskos T.,** 2013: Remediation technologies for hexavalent chromium contaminated aquifers. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology Athens, Greece*. 8 s.
- **Travar I., Kihl A., Kumpiene J.,** 2015: The release of As, Cr and Cu from contaminated soil stabilized with APC residues under landfill conditions. *Journal of Environmental Management* 151, 1-10.
- **Wuana A. R., Okieimen F. E.,** 2011: Heavy metals in Contaminated soils: A review of source chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 20 s.
- **Weller M. T., Atkins P. W., Overtone T. L., Rourke J. P., Armstrong F. A.,** 2014: *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 863 s.
- **Zákon č. 153/2006 Sb.** – rizikové prvky v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu. Ministerstvo životního prostředí ČR.
- **Zákon č. 401/2015 Sb.** o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění

odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.  
Ministerstvo životního prostředí ČR.