

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd



**Revize extrakčních metod pro stanovení mobility As a Sb  
v systému Fe- a Mn-(hydr)oxid/SiO<sub>2</sub>**

Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Aleš Vaněk Ph.D.

Autor práce: Bc. Kateřina Kozáková

2012

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Revize extrakčních metod pro stanovení mobility As a Sb v systému Fe- a Mn-(hydr)oxid/SiO<sub>2</sub> vypracovala samostatně a použila jen pramenů v práci řádně citovaných.

V Praze dne: 13. 4. 2012

## **Poděkování**

Touto cestou bych ráda poděkovala RNDr. Aleši Vaňkovi Ph.D. za odborné vedení, konstruktivní připomínky, pomoc při laboratorním zpracování výsledků a především za trpělivost při tvorbě této diplomové práce. Velký dík také bezpochyby patří mým rodičům, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

## Souhrn

Jednou z nejsledovanějších charakteristik u potencionálně rizikových prvků (metaloidů) jako jsou arsen (As) a antimon (Sb) jsou bezpochyby jejich mobilita. Tento faktor hraje významnou roli nejen při vstupu As a Sb do životního prostředí, ale i jejich biologické dostupnosti.

Při studiu mobility rizikových prvků v geomateriálech (půda, sedimenty) se běžně používají jednoduché extrakce slabou kyselinou nebo solí, jako např. 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,005 M kyselina diethyentriaminpentaoctová (DTPA), 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , případně deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$ . Tato činidla byla aplikována v předložené práci při sledování mobility As a Sb v modelových (2-složkových) směsích s obsahem syntetických Fe(III) a Mn(III/IV) oxidů, ferrihydritu, goethitu a birnessitu.

Celkově bylo nejvyšší množství As mobilizováno roztokem 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$  (45 % a 46 % z celkového As). V případě Sb byla u všech modelových vzorků nejúčinnějším činidlem DTPA (až 35 % z celkového Sb). Vysoký sorpční potenciál pro As a Sb byl prokázán zejména u ferrihydritu a birnessitu. Síla vazby As a Sb pak byla nejslabší u birnessitu, ze kterého bylo vylouženo až 50 % As. Pomocí statistických analýz se nepodařilo potvrdit předpokládaný vztah mezi Fe a As.

Klíčová slova: Arsen, antimon, Fe(III) a Mn(III/IV) oxidy, mobilita, extrakční metody

## Summary

One of the most monitored characteristics of potential hazardous elements (metalloids) such as arsenic (As) and antimony (Sb) are undoubtedly their mobility. This factor plays an important role in As and Sb entry into environment, but also their bioavailability.

In studying the mobility of hazardous elements in the structure of materials (soil, sediment) are commonly used simple extraction of weak acid or salts, such as 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,005 M diethylenetriaminopentaacetic acid (DTPA), 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , or deionized  $\text{H}_2\text{O}$ . These reagents were applied in the present work to monitor the mobility of As and Sb in models (2 - components) containing synthetic Fe(III) and Mn(III/IV) oxides, ferrihydrite, goethite, birnessite.

Overall, the highest amount of As was mobilized by a solution of 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and deionized  $\text{H}_2\text{O}$  (45 % and 46 % of total As). In case of Sb was the most effective DTPA (up to 35 % of total Sb) for all of model samples. High sorption potential for As and Sb was demonstrated especially in ferrihydrite and birnessite. Bond strength As and Sb was the weakest in birnessite from which was extracted up to 50 % As. Using statistical analyzes failed to confirm the expected relationship between Fe and As.

Key words: Arsenic, antimony, Fe(III) and Mn(III/IV) oxides, mobility, extraction methods

## OBSAH

1.	VĚDECKÁ HYPOTÉZA A CÍLE PRÁCE .....	1
2.	ÚVOD.....	2
3.	LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	3
3.1	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY As A Sb .....	3
3.1.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti As a Sb .....	3
3.1.2	Produkce a využití As a Sb .....	5
3.2	PŘIROZENÉ A ANTROPOGENNÍ ZDROJE As A Sb.....	5
3.3	GEOCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY As A Sb V PŮDÁCH/SEDIMENTECH.....	6
3.3.1	Sorpce As a Sb .....	6
3.3.2	(Ko)precipitace As a Sb .....	10
3.4	PŮDNÍ/SEDIMENTÁRNÍ OXIDY.....	11
3.4.1	Fe(III) oxidy.....	11
3.4.2	Mn(III/IV) oxidy.....	13
3.5	MOBILITA A BIOLOGICKÁ DOSTUPNOST As A Sb.....	15
3.5.1	Mobilita As a Sb .....	15
3.5.2	Biologická dostupnost As a Sb .....	16
3.6	TOXICITA As A Sb .....	19
4.	MATERIÁLY A MATODIKA.....	22
4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY.....	22
4.2	PŘÍPRAVA SYNTETICKÝCH SYSTÉMŮ Fe- A Mn-(HYDR)OXIDŮ KONTAMINOVANÝCH As A Sb .....	22
4.2.1	Příprava syntetického ferrihydritu a goethitu .....	22
4.2.2	Příprava syntetického birnessitu .....	22
4.2.3	Sorpce goethitu a ferrihydritu na křemenný písek .....	23
4.2.4	Sorpce birnessitu na křemenný písek.....	23
4.2.5	Kontaminace modifikovaného SiO <sub>2</sub> písku As a Sb .....	23

4.3	POUŽITÉ EXTRAKČNÍ METODY .....	23
4.3.1	Extrakce deionizovanou H <sub>2</sub> O.....	23
4.3.2	Extrakce roztokem 0,01 M CaCl <sub>2</sub> .....	23
4.3.3	Extrakce roztokem 1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .....	24
4.3.4	Extrakce kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA).....	24
4.3.5	Extrakce roztokem 0,1 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	24
4.3.6	Pseudototální rozklad lučavkou královskou .....	24
5.	VÝSLEDKY.....	25
6.	DISKUSE .....	29
7.	ZÁVĚR.....	32
8.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	33
9.	SAMOSTATNÉ PŘÍLOHY .....	49

## Seznam obrázků

Obrázek 1.	Sloučeniny As vyskytující se v prostředí půda-atmosféra. ....	3
Obrázek 2.	Mikroskopický snímek silikátové částice se sekundárními Fe(III) oxidy a částicemi bohatými As.....	7
Obrázek 3.	Mikroskopický snímek Schafarzikitu ( $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ ) v měřítku 100 $\mu\text{m}$ .....	10
Obrázek 4.	Mikroskopický snímek částice ferrihydritu.....	12
Obrázek 5.	Silikátová částice s povlaky Mn(III/IV) oxidů.....	14
Graf 1.	Extrakce As z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.....	25
Graf 2.	Extrakce Sb z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.....	26
Graf 3.	Extrakce Fe z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.....	27
Graf 4.	Extrakce Mn z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.....	28





## **1. VĚDECKÁ HYPOTÉZA A CÍLE PRÁCE**

Diplomová práce se zakládá na hypotéze, že různá extrakční činidla pro stanovení potencionální mobility As a Sb v geochemickém systému mají různou účinnost.

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit a porovnat jednoduché extrakční postupy pro stanovení mobility a potencionální biodostupnosti As a Sb v modelovém geochemickém systému Fe- a Mn-(hydr)oxid/SiO<sub>2</sub>.

## 2. ÚVOD

Arsen a antimon jsou potenciálně rizikové polokovy. Jedná se o prvky s relativně snadnou biologickou dostupností, jejichž vstupy do životního prostředí mohou znamenat zdravotní riziko pro živé organismy včetně člověka. Výskyt As a Sb v nekontaminovaném prostředí souvisí zpravidla s výskytem sulfidických rud (arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) atd.). Antropogenní As a Sb pak pochází zejména z důlní činnosti a primární metalurgie těchto rud a neméně také ze spalování fosilních paliv. Mobilitu a sorpci As a Sb v půdním prostředí zásadně ovlivňuje její fázové složení, především jílové minerály, Fe- a Mn- (hydr)oxidy a obsah a kvalita půdní organické hmoty. Znalost fyzikálně-chemických vlastností a geochemických charakteristik As a Sb má velký význam zejména pro možná remediační opatření k eliminaci vstupu těchto rizikových prvků do životního prostředí.

Pro studium potencionální mobility As a Sb je využíváno řady extrakčních metod. Mezi nejčastěji aplikované lze zařadit extrakci destilovanou  $\text{H}_2\text{O}$ , roztoky 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA).

### 3. LITERÁRNÍ REŠERŠE

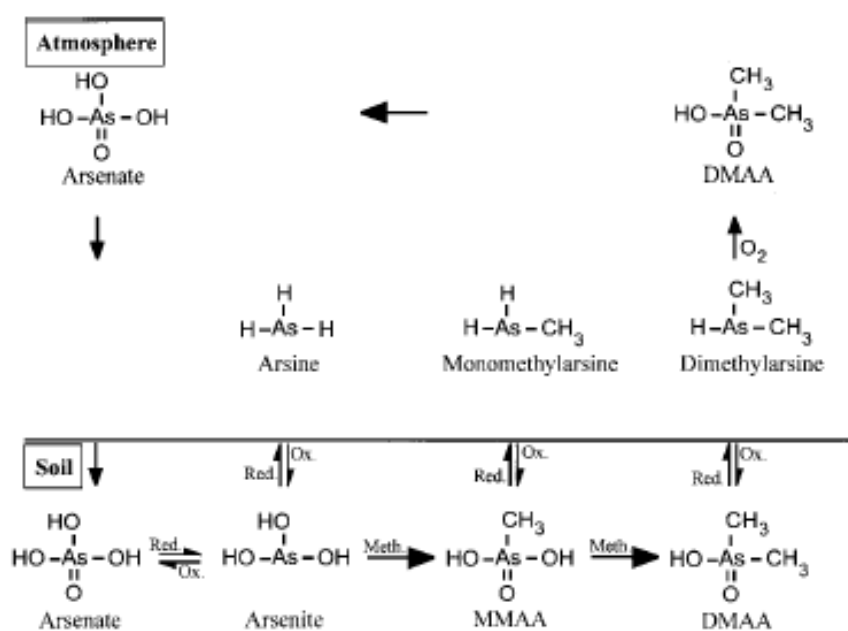
#### 3.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY As A Sb

##### 3.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti As a Sb

Arsen (As) je polokovový prvek. Relativní atomová hmotnost As je 74,9, bod tání 817 °C. Arsen má pouze jeden stabilní izotop  $^{75}\text{As}$ .

Arsen se vyskytuje ve čtyřech oxidačních stupních –III, III, V a 0 (Orloff et al., 2009), které v přírodním prostředí vytvářejí řadu anorganických sloučenin, zejména sulfidy, chloridy, oxidy, případně organické sloučeniny (Jomova et al., 2011). Ve vodním prostředí je výskyt forem As přímo závislý na oxidačně-redukčních podmínkách (Braman, 1975; Cullen et Reimer, 1989). Nejběžnější sloučeniny As a základní chemické procesy vyskytující se v přírodních systémech jsou zobrazeny na obrázku 1.

**Obrázek 1.** Sloučeniny As vyskytující se v prostředí půda-atmosféra (Pongratz, 1998).



Arsenate – arseničnany, Arsenite – arsenitany, Arsine – arsenovodík, MMAA – kyselina monomethylarsenitá, DMAA – kyselina dimethylarseničná, Monomethylarsine – methylarsin (MMA), Dimethylarsine – dimethylarsin (DMA)

Ve vodním prostředí je výstyt As(III) a As(V) závislý především na aerobních/anaerobních podmínkách. V oblastech termálních pramenů a ve vodách chudých na kyslík tvoří As(III) v závislosti na pH převážně komplexy typu  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  a  $\text{AsO}_3^{3-}$ , ve vodách s obsahem síry například na  $\text{HAs}_3\text{S}_6^{2-}$  (Foster, 2003). Mikrobiální činností pak může být As(III) methylací vázán do těkavých sloučenin jako například  $(\text{CH})_3\text{AsH}_2$ ,  $((\text{CH})_3)_2\text{AsH}$  a  $((\text{CH})_3)_3\text{As}$  nebo do sloučenin obsahujících Cl a jako  $(\text{CH})_3\text{AsCl}_2$ ,  $((\text{CH})_3)_2\text{AsCl}$  (Planer-Frierich et al., 2006).

Arseničnany As(V) se vyskytují převážně v povrchových vodách bohatých na kyslík, kde  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a  $\text{HAsO}_4^{2-}$  jsou dominantními speciemi (Wilson et al., 2010).

Stejně jako As je i antimon (Sb) polokovem. Díky stejné elektronové konfiguraci ( $s^2p^3$ ) vykazuje i podobné fyzikálně-chemické vlastnosti (Wilson et al., 2010). Relativní atomová hmotnost Sb je 74,9, teplota tání 630,74 °C. Přirozeně se vyskytující izotopy Sb jsou  $^{121}\text{Sb}$  (57 %) a  $^{123}\text{Sb}$  (43 %) (Fillela et al., 2002a).

Antimon se v přírodním prostředí vyskytuje ve čtyřech oxidačních stupních –III, III, V a 0. Existence Sb (-III) a Sb (V) je typická pro aerobní prostředí, zatímco Sb (III) je dominantní formou v anaerobním prostředí. Antimon je řazen mezi silně chalkofilní prvky (Hale, 1981), přirozeně však Sb vykazuje také vysokou afinitu k oxidům a hydroxidům (Wilson et al., 2010).

Antimoničnany Sb(V) se v aerobním mírně kyselém až zásaditém prostředí bez přítomnosti S vyskytují převážně ve formě  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  a  $\text{SbO}_3^-$ . V silně kyselém prostředí je pak dominantní specií  $\text{SbO}_2^+$  (Pitman et al., 1957). Sloučeniny Sb(V) jako  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  a antimoničné soli jsou zpravidla dobře rozpustné ve vodě (Tourkey et Mousa, 1948; Blandamer et al., 1974). Antimonitany Sb(III) naopak tvoří relativně málo rozpustné sloučeniny v širokém rozmezí pH. V neutrálním prostředí tvoří rozpuštěný Sb(III) ( $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ ) a kyselinu metaantimonitou ( $\text{HSbO}_2$ ). V běžném vodním prostředí se pak vyskytuje převážně jako  $\text{Sb}(\text{OH})_4$  a v silně kyselém prostředí jako  $\text{SbO}^+$  nebo  $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$  (Pitman et al., 1957).

Sulfidy jako stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), případně rozpustné formy jako  $\text{SbS}_2^-$ ,  $\text{SbS}_3^{3-}$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$  tvoří Sb(III) v anaerobních podmínkách za přítomnosti S (Sharman et al., 2000).

Organické sloučeniny tvoří Sb(III) převážně interakcí s -SH skupinou a -COOH funkčními skupinami (Fillela et al., 2002a) a Sb(V) s alkoholy a fenoly s vyšším počtem hydroxylových skupin (Gate et Richardson, 1961).

### 3.1.2 Produkce a využití As a Sb

Roční světová produkce As se odhaduje na 40 500 t (U. S. Geological Survey, 2009). Ten je nejčastěji využíván jako konzervační prostředek v dřevařském průmyslu (Peters et al., 1999), dále v metalurgii slitin a při výrobě skel (Léonard, 1991). V minulosti byl As hojně využíván také ve fungicidních, herbicidních a insekticidních přípravcích (Walsh et Keeney, 1975). Dále se As uplatňoval v koželužnictví (Ströh - Neben, 1998) a při výrobě barviv (Azcue et Nriagu, 1994). Až do objevu antibiotik byly sloučeniny As využívány k léčbě specifických onemocnění (Dissanayake et Chandrajith, 2009).

Celková aktuální produkce Sb je odhadována na 140 000 tun za rok (Filella et al., 2002a).

Filella et al. (2002a) poukazuje na široké uplatnění Sb při výrobě slitin. Antimon je také součástí elektronických zařízení a dále je významným aditivem v barvivech při výrobě keramiky a speciálních skel. Díky schopnosti zpomalovat hoření je Sb minoritně přidáván do papírových a textilních výrobků (Filella et al., 2002a). V medicíně je Sb součástí medikace při léčbě řady tropických onemocnění způsobených mikroby a parazity, zejména pak při léčbě leishmaniózy (Berman, 1988), což je parazitické onemocnění způsobené prvoky z rodu *Leishmania*.

## 3.2 PŘIROZENÉ A ANTROPOGENNÍ ZDROJE As A Sb

Odhaduje se, že ročně vstupuje do životního prostředí u  $\sim 150\,000$  t As z atmosféry v důsledku vulkanické činnosti,  $\sim 30$  t As z oceánů a až 3500 t As ze spalování uhlí, dřeva a olejů (Matschullat, 2000).

Přirozeně se As v životním prostředí vyskytuje zpravidla v nízkých koncentracích. Průměrná koncentrace As v zemské kůře je přibližně  $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Vaughan, 2006). Vyvřeliny obsahující nejvyšší koncentrace As jsou sopečná skla ( $2,2 - 12,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), z metamorfovaných hornin jsou to pak fility ( $5 - 18 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Nejvýznamněji je však As koncentrován v sedimentárních horninách ( $5 - 200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a v horninách s vysokým obsahem uhlíku a síry, kde jeho koncentrace mohou dosahovat až  $X0000 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Hlavními sulfidickými minerály obsahujícími As jsou orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ), arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), loellingit ( $\text{FeAs}_2$ ), cobaltit ( $\text{CoAsS}$ ), tennantit ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) a enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) (Yan-Chu, 1994; Matschullat,

2000; Callahan et al., 1979) V půdním prostředí se pak As přirozeně vyskytuje nejčastěji v rozmezí 5 - 10 mg.kg<sup>-1</sup> (Dissanayake et Chandrajith, 2009).

Nejdůležitějším antropogenním zdrojem As je primární metalurgie Cu, Ni, Zn a Pb rud jako chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>), nikelin (NiAs), sfalerit (ZnS) a galenit (PbS). Dalšími potenciálními vstupy As do životního prostředí jsou těžba, zpracování sulfidických rud a spalování fosilních paliv (Bissen et Frimmel, 2003).

Antimon je v horninovém prostředí zpravidla asociován s fázemi typu stibnit (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), valentinit (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pyrargyrit (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>), cervantit (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), livingstonit (HgSb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>), ullmanit (NiSbS) a wolfsbergit (CuSbS<sub>2</sub>) (Filella et al., 2002a). Zemská kůra obsahuje průměrně koncentrace ~ 0,2 mg Sb.kg<sup>-1</sup> (Smith et Huyck, 1999) a v přirozeném půdním prostředí nezatíženém antropogenní činností je pak obvykle koncentrace Sb < 1 mg.kg<sup>-1</sup> (Filella et al., 2002a).

Jedním z nejvýznamnějších zdrojů kontaminace je těžba a zpracování sulfidických rud bohatých na Sb (Wilson et al., 2010) a dále emise z automobilového průmyslu (Dietl et al., 1996). Vysoké koncentrace Sb pocházejícího zejména z antropogenní činnosti byly zaznamenány také v okolí střelnic, kde se Sb do životního prostředí uvolňuje korozí a postupným rozpouštěním střeliva (Johnson et al., 2005) a v oblastech metalurgických podniků. Dále může být Sb lokálně mobilizován při aplikaci průmyslových hnojiv a pesticidů na bázi As a Pb, které mohou Sb minoritně obsahovat (Wagner et al., 2005).

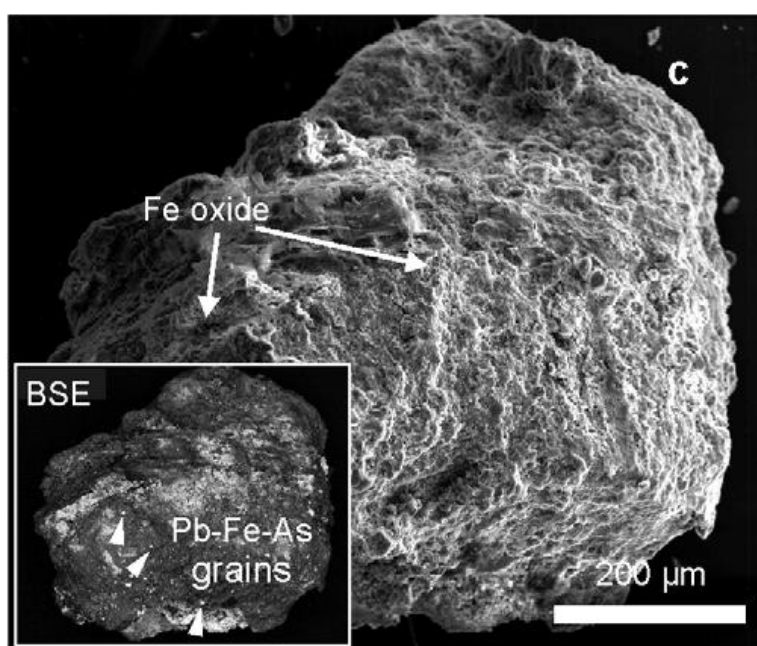
### 3.3 GEOCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY As A Sb V PŮDÁCH/SEDIMENTECH

#### 3.3.1 Sorpce As a Sb

Adsorpce As na jílové minerály souvisí zejména s mechanismem ligandové výměny ( $-M-OH + H_2AsO_4^- \rightarrow -M-H_2AsO_4 + OH^-$ ) (Wilson et al., 2010). Rozsah adsorpce je pak přímo závislý na hodnotě pH<sub>ZPC</sub> (pH nulového náboje), při které je počet protonizovaných a hydroxylovaných skupin na povrchu pevné fáze ekvivalentní a na oxidačním stavu sorbovaného prvku (Matera et Le Hecho, 2001; Wilson et al., 2010). Arseničnany As(V) asociované s kaolinitem a montmorillonitem vykazují v přirozeném prostředí minimální mobilitu kolem pH 4 – 6 (Mok et Wai, 1990), což odpovídá hodnotě pH, při které je As maximálně sorbován (Goldberg et Glaubig, 1988). Arsenitany As(III) jsou pak na tyto jílové

minerály adsorbovány v rozmezí pH 3 – 9 (Frost et Griffin, 1977). Rozdíly v sorpci As(III) a As(V) je možné vysvětlit odlišným nábojem (Wilson et al., 2010). Sorpce As na slídy jako biotit, muskovit a vermikulit (pH 2 – 7) je vysoce ovlivněna povrchovou vrstvou obsahující hydroxidy Al a oxidy Fe (Huang, 1975; Wilson et al., 2010). Silikátová částice se zrny As je zobrazena na obrázku 2.

**Obrázek 2.** Mikroskopický snímek silikátové částice se sekundárními Fe(III) oxidy a částicemi bohatými As (Vaněk et al., 2008).



Fe oxidy a hydroxidy jsou velice důležité fáze pro jejich schopnost významné retence As v půdě (Fritzsche et al., 2006; Krysiak et Karczewska, 2007). Stejně jako sorpce As na jílové minerály je i sorpce As na Fe-(hydr)oxidy nejvíce závislá na oxidačním stavu As a pH prostředí (Wilson et al., 2010). Sorpce As(V) na syntetický amorfni Fe(OH)<sub>3</sub> je maximální kolem pH 7 a As(III) při pH 4 (Pierce et Moore, 1982). Bylo prokázáno, že sloučeniny As vykazují podobné sorpční parametry bez ohledu na typ Fe oxidů/hydroxidů (Dixit et Hering, 2003). Adsorpční izotermy dále ukázaly při sorpci As na Fe oxidy více typů vazby (monodentátní, bidentátní) na povrch částic pomocí mononukleárních a binukleárních ligandů (Waychunas et al., 1993; Manceau, 1995; Ona-Nguema et al., 2005; Fendorf et al., 1997).



Znalosti o sorpci As na organické látky jsou dosud omezené. Thanabalasingman a Pickering (1986) však při komparativní studii sorpce As(III) a As(V) na humínové kyseliny poukázali na maximální efektivitu sorpce As při pH 5,5.

Sorpce As(III) je v půdním prostředí výrazně ovlivněna Fe oxidů, do jejichž inertní povrchové vrstvy je již zmíněnými sorpčními mechanismy As vázán (Elkhatib et al., 1984). Obdobně i Wauchope (1975) poukazuje při studiu sorpce As v aluviálních půdách na korelaci obsahu As s Fe oxidy a jílovými minerály. Sorpce As na krystalické a amorfní formy Fe oxidů v aerobním půdním prostředí při optimálním pH se ukázala být až 100 % u As(III) i As(V) (Wilson et al., 2010). Při studiu australských půd s pH 5 - 7 byla prokázána vyšší schopnost sorpce u As(V) než u As(III). Se zvyšující se hodnotou pH pak prokazatelně vzrostla sorpce As(III), zatímco při okyselování narůstala sorpce As(V) a As(III) byl mobilnější (Smith et Huyck, 1999).

Účinnost některých půdních složek na sorpci a imobilizaci As(V) testovali García-Sanchez et al. (2002). Výsledky ukázaly následující efektivitu sorpce As různými půdními aditivami: syntetický  $\text{Al}(\text{OH})_3$  > syntetický  $\text{FeOOH}$  > goethit > bentonit > sepiolit. Přírodní limonit a syntetické Fe a Al hydroxidy mají vyšší adsorpční kapacitu díky svému většímu specifickému povrchu a nižšímu stupni krystalinity, než vykazují krystalické  $\text{FeOOH}$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Nejnižší adsorpční kapacita jílových minerálů (bentonit, sepiolit) pak může být vysvětlována nízkým počtem reaktivních povrchových skupin jako -OH a -OH<sub>2</sub>.

Ačkoliv sorpce Sb na jílové minerály nebyla dosud široce studována, je prokázáno, že schopnost sorpce Sb na silikátové minerály s obsahem Al je přímo závislá na jeho původu. Například Sb pocházející z primárních minerálních zdrojů je snadněji sorbován na Al-silikátové frakce, než antropogenní Sb (Gal et al., 2006). Ashlay et al. (2003) pak poukázali na maximální sorpci Sb na silikáty při pH 4. Velmi důležitým faktorem při studiu sorpce Sb na jílové minerály je i přítomnost Fe-, Mn- a Al- (hydro)oxidů (Wilson et al., 2010).

Vliv oxidů a hydroxidů na sorpci Sb v půdách byl pozorován v mnoha studiích (Gleyzes et al., 2002; Chen et al., 2003; Butler et al., 2005; Manaka et al., 2006; Mitsunobu et al., 2006). Ve většině případů Sb pozitivně koreluje zejména s Fe oxidy (Gal et al., 2006, Deneys et al., 2008), avšak Muller et al. (2002) pozorovali při studiu jezerních sedimentů preferenční sorpci Sb na oxidy Mn.

Nejsilnější sorpci vykazuje Sb(III) na hydratované oxidy, která klesá v tomto pořadí  $\text{MnOOH} > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{FeOOH}$ , přičemž se vzrůstajícím pH se snižuje schopnost Sb sorbovat. Při pH 6 bylo až 80 % Sb fixováno všemi fázemi, zatímco maximální sorpce na Al a Fe oxidy byla zaznamenána při pH 7 – 8 (Tahanabalasingam et Pickering, 1990).

Sb(V) vykazoval oproti Sb(III) mnohem silnější sorpci na Fe hydroxidy v závislosti na pH, s maximální sorpcí při pH 7 (Leuz et al., 2006b). Při studiu sorpce Sb(V) na amorfní Fe hydroxidy bylo zjištěno až 95 % Sb imobilizovaného v rozmezí hodnot pH 2,5 – 7 s maximem při pH ~ 4 (Tighe et Lockwood, 2007; Ambe, 1987). Vazba Sb(V) na goethit se pak ukázala být efektivní v širokém rozmezí pH, avšak méně výrazná, než u As(V) (Leuz et al., 2006b). To může mít dopad na mobilitu a biologickou dostupnost Sb(V) v přírodních podmínkách se specifickým pH (Wilson et al., 2010).

V souvislosti s organickou hmotou začal být Sb intenzivně studován v poslední dekádě (Ceriotti et Amarasiriwardena, 2009). Neutrální formy Sb(III) jako  $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$  se v běžných přírodních podmínkách snadno váží na organické kyseliny, a to až 30 % z celkového Sb (Filella et al., 2002b; Buschmann et Sigg, 2004). Pilarski et al. (1995) uvádí pro Sb(III) pH sorpčního maxima kolem 4, avšak poukazují také na odlišné množství adsorbovaného Sb(III) pocházejícího z organických a anorganických sloučenin. Tyto rozdíly jsou přisuzovány specifickým mechanismům sorpce, jako je protonace organických kyselin či vazba na jiné komplexy, čímž je redukována afinita Sb(III) k povrchu samotných organických kyselin. Mechanismy sorpce Sb(III) na huminové látky s fenolovou, karboxylovou a hydroxylkarboxylovou skupinou jsou založeny na ligandové výměně mezi negativně nabitými Sb komplexy a karboxylovou skupinou (Tella et Pokrovski, 2009). Míra stability sorpce Sb(III) také může být zvýšena chelatačními procesy, vazbou s vodíkovými můstky nebo kationty kovů (Wilson et al., 2010)

Steely et al. (2007) studovali sorpci Sb(V) na půdní organické kyseliny u kontaminovaných půd střelnic. Poukázali na vysoké obsahy pevně vázaných komplexů Sb(V) v půdních organických horizontech. Formy Sb(III) byly zjištěny pouze v minoritním množství, neboť většina Sb(III) byla organickými kyselinami oxidována na Sb(V) formy.

Ze studia sorpce Sb v povrchových a podpovrchových horizontech amerických půd bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem jílových a prachových částic stoupalo i množství adsorbovaného Sb, zatímco vazba na amorfní či krystalické oxidy potvrzena nebyla. Relativní

sorpce Sb byla vyšší u půd minerálních než u půd bohatých na organickou hmotu (King, 1988).

### 3.3.2 (Ko)precipitace As a Sb

Mobilita As a Sb v minerálních půdách je spojena zejména s procesy oxidace a rozpustnosti primárních minerálů bohatých na tyto polokovy (Ashley et Lottermoser, 1999). Například mobilní As mobilizovaný při těžbě sulfidických rud precipituje za oxidačních podmínek a kyselého pH ve formě sekundárního minerálu scodoritu ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Vink, 1996). Postupným rozpouštěním scodoritu je pak As uvolňován do okolního prostředí, kde následně koprecipituje s nově se vytvářejícími hydroxidy jako  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Zhu et Merkel, 2001).

**Obrázek 3.** Mikroskopický snímek Schafarzikitu ( $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ ) v měřítku 100  $\mu\text{m}$  (Filella et al., 2009).



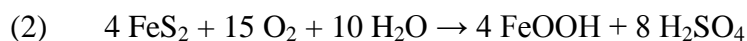
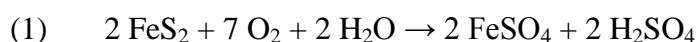
Stejně tak Sb mobilizovaný postupným zvětráváním stibnitů ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) se v půdním prostředí akumuluje především následkem koprecipitace s amorfními hydroxidy, jako je schafarkizit ( $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ ) zobrazený na obrázku 3 (Ashley et al., 2003; Filella et al., 2009) a v alkalických podmínkách s Ca ve fázích typu  $\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$  (Johnson et al., 2005).

## 3.4 PŮDNÍ/SEDIMENTÁRNÍ OXIDY

### 3.4.1 Fe(III) oxidy

Sekundární půdní Fe(III) oxidy vznikají oxidací Fe(II) za specifických reakčních teplot. Postupně pak tedy Fe(II) oxiduje na wustit ( $\text{FeO}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a konečným produktem je nejstabilnější oxid Fe(III) hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Yuan et al., 2012).

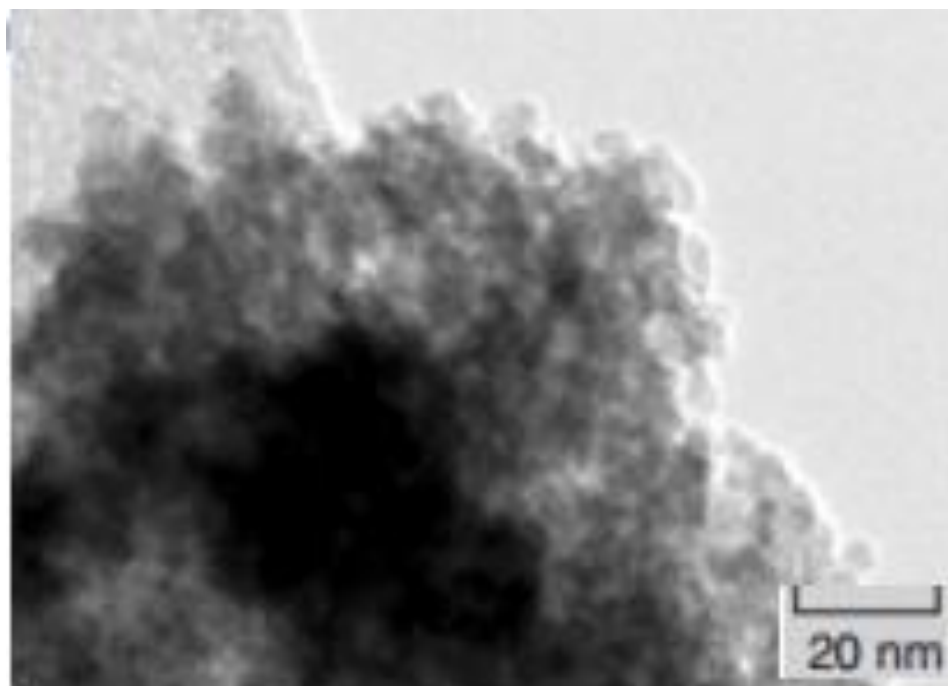
Zpravidla však Fe oxidy vznikají zvětráváním primárních Fe sulfidů například podle níže uvedených rovnic (1) a (2) (Murad et Rojík, 2004).



Z rovnic vyplývá, že oxidace Fe(II) sulfidů vede k tvorbě Fe(II) síranů, které v závislosti na množství obsažené vody tvoří různé minerály jako melanterit, ferrohexahydrát, siderit, rozenit a szomolnokit. Železo Fe(II) je v těchto minerálech vysoce stabilní v kyselém prostředí, avšak při delším působení atmosférického kyslíku je Fe(II) částečně nebo plně oxidován a tvoří Fe(III) sloučeniny. Následně jsou tyto sloučeniny hydrolyzovány na Fe(III) oxy-hydroxidy. Mezi nejčastější koncové produkty oxidačních procesů Fe(II) v oblastech postižených důlní činností jsou pak jarosit ( $(\text{K},\text{Na})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), schwertmannit ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ), goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) a ferrihydrit ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Murad et Rojík, 2004). Ferrihydrit často vzniká spolu s goethitem rychlou oxidací Fe(II) v prostředí s nestálým redox potenciálem. Vliv na výslednou formu Fe oxidu pak mají zejména v půdě obsažené humické látky, které způsobují majoritní srážení ferrihydritu. Hlavními inhibitory srážení goethitu jsou pak rozpuštěný  $\text{SiO}_2$  a fosfáty (Schwertman, 1993). Identifikace ferrihydritu (obrázek 4) je vysoce komplikovaná, neboť se v půdním prostředí vyskytuje zpravidla v podobě zrn o

velikosti ~ 10 nm. Vzhledem k velikosti částic a tudíž vysokému sorpčnímu povrchu adsorbuje ferrihydrit zpravidla značné množství prvků jako As a Sb (Murad et Rojik, 2004).

**Obrázek 4** Mikroskopický snímek ferrihydritu (Loan et al., 2002)



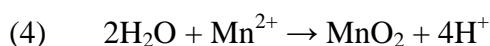
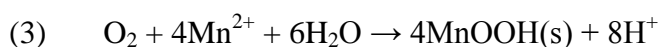
Experimentální studie na syntetických systémech ukázaly, že schwertmannit je postupně transformován na goethit (Bigham et al., 1996; Carlson et Schwertman, 2005). Gagliano et al. (2004) tyto závěry potvrdili i v mokřadních ekosystémech, kde byl goethit stabilní i v dlouhodobém časovém horizontu. Stejně tak byl goethit v přírodním prostředí konečnou fází při degradaci ferrihydritu specifickými vláknitými řasami (Singh et al., 1999).

Dalším sekundárním minerálem vznikajícím oxidací Fe(II) je lepidocrocit ( $\gamma$ -FeOOH), který je méně běžným produktem např. v odpadních materiálech povrchových dolů. Lepidocrocit vzniká místo goethitu v prostředí s nízkým obsahem CO<sub>2</sub> (Schwertmann, 1985) a jeho struktura se vytváří v závislosti na pH, přičemž lepší krystalinitu vykazuje, pokud je formován v alkalickém prostředí (Schwertmann et Fitzpatrick, 1977).

### 3.4.2 Mn(III/IV) oxidy

Je známo více jak 30 Mn(III/IV) oxidů vyskytujících se v životním prostředí a vznikajících zejména na rozhraní litosféry a hydrosféry. To má za následek významné koncentrace Mn(III/IV) oxidů zejména v sedimentech moří a jezer. V půdním prostředí pak tyto oxidy ovlivňují řadu chemických procesů a jeho celkové chemické složení (Post, 1999). Mikroskopický snímek nespécifikovaného Mn oxidu je uveden na obrázku 5.

Oxidy Mn(III/IV) zpravidla vznikají v aerobním prostředí oxidací Mn(II) mobilních forem podle následujících rovnic (3) a (4) (Martin, 2003).

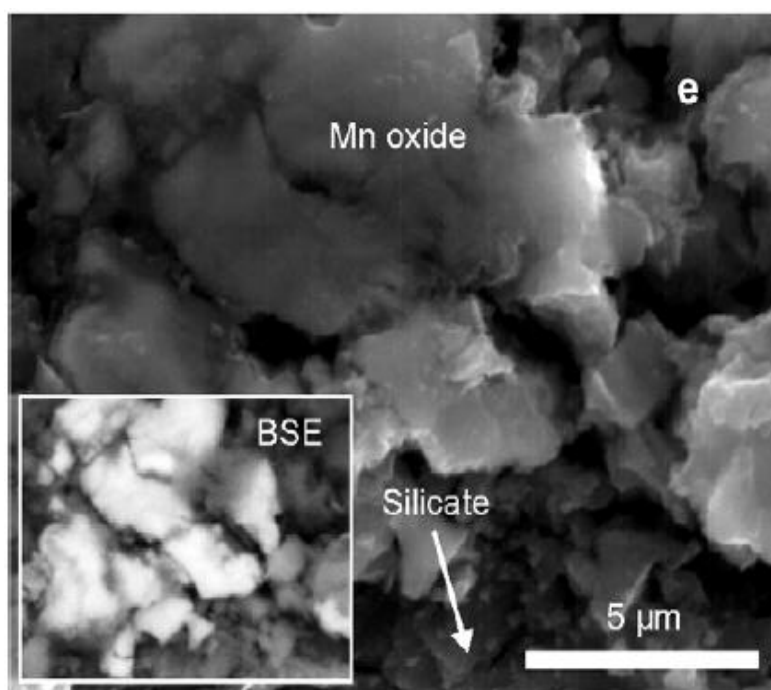


Nejběžnějšími přirozenými Mn oxidy jsou todorokit  $((\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_x(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_6\text{O}_{12.3,5} \cdot \text{H}_2\text{O})$  (Post and Bish, 1988) a birnessit  $((\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14.2,8} \cdot \text{H}_2\text{O})$  (Post et Veblen, 1990), který se v půdách a sedimentech vyskytuje v podobě velmi malých až nanometrických částic. Struktura birnessitu je vrstevnatá. Jednotlivé vrstvy se stejně jako u většiny ostatních Mn oxidů skládají ze spojených oktaedrů  $\text{MnO}_6$  a jsou od sebe odděleny vrstvou molekul vody (McKenzie, 1989; Post, 1999; Kim et al., 2002). Birnessit má specifický povrchový náboj, redox potenciál a schopnost kationtové výměny, která při pH 8,3 může převyšovat i schopnost montmorillonitu sorbovat stopové kovy (Morgan et Stumm, 1965). Birnessit proto hraje významnou roli při kontrole chování různých stopových prvků ve vodním i půdním prostředí a díky efektivní kationtové sorpci může být využíván při remediaci půd (McKenzie, 1989; Post, 1999; Kim et al., 2002).

Přírodní birnessit má stejně jako syntetický ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) nejčastěji hexagonální strukturu s různým počtem volných kationtových míst v krystalické struktuře, což vede k silné sorpční kapacitě pro těžké kovy (Appelo et Postma, 1999; Manceau et al., 2002). McKenzie (1980) uvádí sled sorpčních schopností pro jednotlivé stopové kovy  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Maximální sorpce kovů na birnessit pak závisí na počtu a rozložení volných míst ve struktuře krystalické mřížky a Mn oxidačním stavu (Gaillot et al., 2007; Zhao et al., 2010). Jiné studie poukazují na přímý vliv birnessitu při oxidaci Se(IV) na Se(VI), Cr(III) na Cr(VI) a As(III) na As(V) (Huang, 1991; Manceau et Charlet, 1992; Scott et Morgan, 1996).

Dalšími běžně se vyskytujícími Mn(III/IV) oxidy jsou např. pyrolusit a ramsdellit ( $\text{MnO}_2$ ), nsutit ( $\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$ ), bixbyit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), manganosit ( $\text{MnO}$ ), vernadit ( $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Obecně platí, že termodynamická stabilita Mn oxidů je primárně ovlivňována teplotou a oxidačním potenciálem kyslíku. S rostoucí teplotou a snižujícím se parciální tlakem kyslíku Mn(III) oxiduje ve sledu  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$  (Byström, 1949; Zwicker et al., 1962; Chukhrow et al., 1978; Amankwah et Pickels, 2009).

**Obrázek 5** Silikátová částice s povlaky Mn(III/IV) oxidů (Vaněk et al., 2008)



Za specifických podmínek vznikají oxidací Mn(II) Mn oxidy typu manganit ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ) (Dachs, 1963) a méně často groutit ( $\alpha\text{-MnOOH}$ ) (Glasser et Ingram, 1968) a feiknechtit ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) (Bricker, 1965). Nejstabilnější formou je manganit, který má podobnou krystalickou strukturu jako pyrolusit. Magnetit se nejčastěji vyskytuje v hydrotermálních oblastech a v aerobním prostředí za vysokých teplot bývá často transformován na pyrolusit (Ddasgupta, 1965), se kterým také bývá běžně zaměňován (Post, 1999).

## 3.5 MOBILITA A BIOLOGICKÁ DOSTUPNOST As A Sb

### 3.5.1 Mobilita As a Sb

Mobilita As v půdním prostředí je přímo závislá na půdním typu, charakteru půdních částic, pH a redox potenciálu (Yan-Chu, 1994). Je prokázáno, že je As v půdě více imobilní, čím je vyšší redox potenciál prostředí (Mok et Wai, 1989). V kontaminovaných půdách byl imobilní As zjištěn v rozmezí hodnot redox potenciálu + 200 až + 500 mV a speciální analýza prokázala majoritní zastoupení As(V) forem. Při nízkém redox potenciálu (0 až -200 mV) byl dominantní mobilní As(III) (Masscheleyn et al., 1991).

Mobilita As v půdách je ovlivňována zejména přítomností oxidů a hydroxidů Fe(III), Mn(III/IV) a Al(III), do jejichž struktury je As potencionálně absorbován.

Dalšími důležitými faktory, ovlivňujícími mobilitu As jsou obsah organické hmoty v závislosti na pH. Mobilní As(V) formy byly pozorovány v kyselém prostředí humózních půd (Tye et al., 2002). V mírně kyselém prostředí je mobilita As limitována sorpcí na organické látky, pokud je však pH neutrální, je As(V) redukován na As(III), který půdním profilem snadno migruje spolu s organickými látkami (Shiralipour et al., 2002). Mobilita As je tedy přímo závislá na druhu a množství organických kyselin (Kumpiene et al., 2008). Jedním z možných vysvětlení je, že záporně nabitě organické látky konkurují As v sorpci na půdní částice, což vede ke snížené možnosti As sorbovat a tudíž k jeho zvýšené mobilitě (Lin et al., 2008). Naopak jiné studie prokázaly sníženou schopnost mobility As po aplikaci většího množství organické hmoty (Xu et al., 1991; Cao et Ma, 2004; Perez-de-Mora et al., 2007).

Mobilitu As na kontaminovaných i nekontaminovaných půdách studovali Huang a Matzner (2007). Nejvyšší koncentrace extrahovatelného (mobilního) As byly prokázány v organických horizontech lesních půd a povrchových minerálních horizontech u půd trvalých travních porostů. Akumulace As v organicky bohatých horizontech může být následkem vysoké afinity As k huminovým kyselinám. Nejvyšší hodnoty celkového  $As_{tot}$  pak byly zjištěny v podpovrchových iluviálních horizontech obohacených o jíl a organické látky.

Z většiny studií vyplývá, že vyšší mobilitu a chemickou extrahovatelnost vykazuje As oproti Sb (Ettler et al., 2007). Gál et al. (2007) však zaznamenali vyšší množství mobilního Sb než As v bývalé důlní oblasti Glendinning ve Skotsku. Potenciálně mobilní Sb a As byly z půdních vzorků extrahovány 1 M  $NH_4NO_3$ .



Distribuci Sb metodou SEP (sekvenční extrakce) a BCR (modifikovaná sekvenční extrakce BCR) studovali Ettler et al. (2010) u půd kontaminovaných Pb metalurgickým průmyslem v okolí Příbrami. Nejvíce mobilního Sb bylo prokázáno v reziduální frakci (až  $X000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) oproti As, který je v redukovatelné frakci primárně vázán na Fe oxidy a hydroxidy. To odpovídá dominantní vazbě Sb na organickou hmotu, a to především v nadložním organickém horizontu lesních půd. Vysoké koncentrace Sb v lesním opadu mohou být způsobeny zejména akumulací suché i mokré depozice Sb listy stromů. Výrazně nižší koncentrace Sb (až  $131 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) pak byly zjištěny u zemědělských půd.

Podobné hodnoty mobilního Sb byly zjištěny i u půd v okolí čínských metalurgických podniků, kde bylo sekvenční extrakcí zjištěno nejvyšší množství Sb v reziduální a redukovatelné frakci (He, 2007). U kontaminovaných půd ve Španělsku dospěli Murciego et al., (2007) ke stejným závěrům extrakcí Sb destilovanou vodou.

Analýza SEP byla provedena také u spadem kontaminovaných lesních půd z okolí Černobylu. Zde bylo v nadložním organickém horizontu prokázáno více jak 50 % antropogenního Sb ve výměnné frakci. Ze zbývajících množství Sb pak bylo pouze 25 % zjištěno ve vazbě na organickou hmotu a 25 % Sb bylo silně vázáno na půdní částice, zejména pak jílové minerály (Carbol et al., 2005).

Sekvenční extrakční analýza byla aplikována i při studiu mobility Sb v půdních sedimentech. Více než polovina z Sb ve studovaných sedimentech byla vázána na extrahovatelné Fe a Al oxidy. Naopak u kontaminovaných sedimentů v blízkosti metalurgických provozů bylo množství Sb vázaného na extrahovatelné formy Fe a Al  $> 20 \%$  a většina Sb byla přítomna v chemicky stabilní formě (Crecelius et al., 1975). Mobilitu Sb v anaerobních sedimentech studovali i Brannon a Patric (1985). Ti odhalili, že většina přirozeného sedimentárního Sb byla vázána na relativně imobilní oxidy Fe a Al.

### **3.5.2 Biologická dostupnost As a Sb**

Primárním metabolickým zpracováním As probíhajícím v mikroorganismech je methylace (Bissen et Frimmel, 2003).

Cullen a Reimer (1989) uvádějí, že ve sloučeninách s anorganicky vázaným As ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a  $\text{HAsO}_4^-$ ) jsou bakterie schopny nahradit hydroxylovou skupinu methylovou

skupinou. Methylové sloučeniny obsahující As jsou následně v anaerobním prostředí bakteriemi a houbami transformovány na organické formy As ( $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsCH}_3$ ,  $\text{HAs}(\text{CH}_3)_2$  a  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ). V aerobním prostředí je za probíhající volatilizace methylový As oxidován zpět na anorganické formy.

Arseničnany As(V) vstupují do rostlin podobnými mechanismy jako fosfáty, a to díky transportérům s vysokou afinitou právě k fosfátům. Tyto transportéry jsou uloženy především v kořenovém systému rostlin (Ullrich-Eberius et al., 1989; Bucher, 2007).

Studie na huseníčku rolním (*Arabidopsis thaliana* L.) ukázaly v rostlinném metabolismu přítomnost více než 100 různých fosfátových transportérů. Dále byly rozpoznány As tolerantní mutagenní druhy huseníčku, u nichž se vyskytly transportéry s výraznější afinitou k fosfátům, než u divoce rostoucích jedinců. Tyto rostliny pak vykazovaly velkou schopnost transportu a akumulace As (Catarcha et al., 2007).

Na rozdíl od arzeničnanů není transport arsenitanů inhibován fosfáty, ale glycerolem a Sb (Meharg et Jardine, 2003). Současné studie poukazují i na významný vliv aquaporinových bílkovinných kanálků při transportu As do buněčného systému rostlin (Bienert et al., 2008b; Isayenkov et Maathuis, 2008; Ma et al., 2008b). Tyto kanálky hrají klíčovou roli při kontrole obsahu membránové vody v buňce.

Vstup arsenitanů do rostlin je zmiňován především v souvislosti s redukčními podmínkami rýžovišť (Zhao et al., 2008). Vzhledem k podobnosti kyseliny křemičité a kyseliny arsenité Ma et al. (2008) identifikoval jako primární vstupy As do kořenových buněk rýže transportéry Si. Ma et al. (2008) také potvrdili větší schopnost akumulovat As enzymaticky mutovanými jedinci oproti divoce rostoucím rostlinám rýže.

Informace o mechanismech biologické dostupnosti organických forem As doposud nejsou příliš známé. Raab et al. (2007b) studoval množství akumulovaného methylového As v MMA (kyselina monomethylarsenitá) a DMA (kyselina dimethylarseničná) u různých druhů rostlin. Zjištěné množství akumulovaného organického As v denních pokusech bylo až o 1/5 menší než u anorganického As.

Arsen je po požití člověkem velmi snadno vstřebáván gastrointestinálním traktem. Nejsnadněji jsou absorbovány organické formy As (až 100 %), dále anorganický As(III) (80 %) a nejméně (60 %) jsou organismem vstřebávány As(V) formy (Gebel, 1997). Následně je

As ukládán zejména v játrech a ledvinách, ale i v kůži, vlasech, nehtech a kostech (Hall, 2002).

Transport Sb byl prokázán u bakterií (*Escherichia coli* L.), kvasinek (*Saccharomyces cerevisiae* L.) a prvoků (*Leishmania major* L., *Leishmania tarentolae* L.). Mikroorganismy transportují neutrální molekuly  $Sb(OH)_3$  pomocí aquaglyceroporinových kanálků (Tschan et al., 2010).

Okkenhaug et al. (2011) studoval biologickou dostupnost Sb na exemplárních suchozemských rostlinách. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny u ramie sněhobílé (*Boehmeria nivea* L.), kde dosáhly hodnot  $\sim 500 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ . Nejnižší koncentrace pak byly prokázány u trav (*Eremochloa ophiuroides* L.). Speciační analýza ukázala, že ze 70 % je ve stoncích rostlin přítomen Sb(V), kdežto Sb(III) je obsažen pouze ze 30 %. Bioakumulační koeficienty (BAC = koncentrace prvku v rostlině/koncentrace prvku v prostředí) se pohybovaly přibližně kolem hodnoty 5. Hyperakumulační vlastnosti byly prokázány pouze u turanky kanadské (*Conyza canadensis* L.), kde se BAC koeficient pohyboval kolem hodnoty 76.


Pan et al. (2011) zaznamenali u kukuřice (*Zea mays* L.) větší schopnost nadzemních částí akumulovat Sb oproti kořenům. Naopak u vodních druhů byla zaznamenána významnější akumulace Sb kořeny rostlin (Hozhina et al., 2001).

Tschan et al. (2010) při studiu akumulace Sb kukuřicí a slunečnicí pozoroval rozdíly v akumulaci při nižších koncentracích Sb v půdě. Po zvýšení koncentrace Sb se schopnost akumulace rostlinami začala snižovat. Při nejvyšším obsahu Sb v půdě byl transport Sb rostlinami nejnižší.

Současné studie ukazují, že Sb využívá neselektivní vstupy do rostlin přes apoplasty obsažené v endodermis vnějších částí kořenového systému, odtud je následně translokován do centrálního kořene a dále do cévních svazků. Další možností transportu Sb je pak stejně jako u mikroorganismů vstup přes aquaglyceroporinové kanálky (Tschan et al. 2009). Výrazné rozdíly ve schopnosti akumulace Sb rostlinami na kontaminovaných půdách zobrazuje tabulka 1.

Ačkoliv je mobilita a biologická dostupnost Sb v kontaminovaných půdách relativně nízká, byly vysoké koncentrace Sb (až  $1400 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) pozorovány v houbách. Tento jev je vysvětlován specifickým biochemickým mobilizačním systémem hub oproti rostlinám (Borovička et al., 2006).

**Tabulka 1** Rozdíl ve schopnosti různých rostlin akumulovat antropogenní Sb (upraveno podle Hammel et al., 2000).

Rostlina	Orgán / Rostlinná část	Obsah
čekanka, špenát, polníček kozlíček, dvouletá petržel, mrkev	list	
kapusta, jednoletá petržel	list	
kukuřice	stonek	
cibule, mrkev, červené fazole	zásobní orgány	
oves	zrno	
traviny	stonek	
cukrová řepa	list	
pšenice, ječmen, žito, kukuřice	zrno	
cukrová řepa, brambory	zásobní orgány	
rajčata	plod	

Informace o mechanismech transportu a akumulace Sb rostlinami a houbami nebyly doposud detailně vysvětleny (Filella et al., 2002).

V lidském organismu je Sb akumulován primárně játry a ledvinami (Elinder et Friberg, 1986). Díky známé afinitě k erytrocytům jsou obvykle zvýšené obsahy Sb (po intoxikaci) pozorovány v krvi a slezině (Gebel, 1997).

### 3.6 TOXICITA As A Sb

Akumulace As v potravinářských plodinách může představovat zdravotní riziko jak pro hospodářská zvířata, tak i pro lidský organismus (Zhao et al., 2009).

Obecně platí, že anorganická forma As vykazuje vyšší toxicitu než organická forma a As(III) je toxicitější než As(V) (Filella et al., 2002a).

Většina popsaných toxikologických vlastností As je vysvětlena vysokou afinitou k sulfhydrylové (-SH) skupině, což má za následek inhibici velkého množství enzymů (Gebel, 1997). Tento jev je příčinou neschopnosti buněk správně replikovat DNA, což může vést ke vzniku karcinomu kůže, plic, jater, ledvin apod. (Bates et al., 1992).

Detoxikace organismu od anorganického As je částečně možná pomocí procesu methylace, čímž se sníží afinita As k tkáním. Tento enzymatický proces vede k vazbě As na organické sloučeniny (MMA, DMA), které jsou následně vylučovány močí (Fischer et al., 1985; Elinder et Friberg, 1986). Možnost methylace je však omezena denním příjmem As, který nesmí přesáhnout hodnotu  $500 \mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}$  (Pontius et al., 1994).

Letální dávka ( $\text{LD}_{50}$ ) As pro dospělého člověka je v organických sloučeninách až  $8000 \text{ mg As}\cdot\text{kg}^{-1}$  a u anorganicky vázaného As se tato hodnota pohybuje od  $4,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  až po  $34,5 \text{ mg As}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Yamauchi et Fowler, 1994). Bylo prokázáno, že jedinci vystavení dlouhodobé intoxikaci As jsou vůči nepříznivým účinkům více odolní, než jedinci vystavení nárazově zvýšené dávce As (Morton et Dunnette, 1994).

Hindmarsh (2000) zmiňuje akutní toxicitu po požití velkého množství As projevující se bolestí břicha, zvracením a těžkým průjmem. Dále může intoxikace As vést k renální nekróze a syndromu akutní respirační tísně.

Chronická intoxikace As může vykazovat mnoho nespecifických příznaků jako je chronická slabost, ztráta reflexů, únava, gastritida, kolitida, nechutenství, ztráta hmotnosti a vypadávání vlasů. Dlouhodobá expozice prostřednictvím kontaminovaných potravin nebo vzduchu má za následek hyperkeratózu (nadměrné ztlustění a rohovatění kůže), hyperpigmentaci (zvýšený výskyt pigmentových skvrn), kardiovaskulární onemocnění, poruchy periferního cévního a nervového systému, oběhové poruchy, ekzémy a volné křehké nehty s bílými příčnými skvrnami (Bissen et Frimel, 2003).

Filella et al. (2002a) poukazuje na fakt, že Sb je v současnosti díky nedostatečným znalostem o jeho toxicitě kontaminantem vysoce sledovaným jak agenturou pro ochranu životního prostředí (US EPA), tak i Evropskou unií. Antimon je také podle Basilejské úmluvy prvkem zařazeným na seznamu nebezpečných látek a jeho maximální přípustné množství v životním prostředí je upraveno legislativně.

Stejně jako u As platí, že anorganicky vázaný Sb je toxičtější než Sb v organických sloučeninách, Sb(III) je toxičtější než Sb(V) formy (Filella et al., 2002b) a také že Sb(V) je organismem vylučován rychleji než Sb(III) (Stemmer, 1976).

Gebel (1997) dále uvádí, že na rozdíl od As není Sb methylací a konjugací s glutathionem odbouratelný ve větší míře, neboť množství redukováného Sb(III) a oxidovaného Sb(V) je při daných metabolických procesech přibližně stejné.

Další informace o toxicitě Sb jsou pouze částečné, nicméně karcinogenita v souvislosti s lidským organismem nebyla dosud prokázána (Gebel, 1997).

## 4. MATERIÁLY A METODIKA

### 4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

Adsorbentem (nosičem) pro zvolené syntetické Fe- a Mn-hydr(oxidy) byl použit křemenný sklářský písek ST 08 distribuovaný firmou Sklopísek Střeleč, a.s. s garantovaným obsahem 99,8 %  $\text{SiO}_2$ .

Povlaky na křemenném písku byly Fe- a Mn- (hydr)oxidy ferrihydrit ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) a birnessit ( $\text{K}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Záchyt gibbsitu na  $\text{SiO}_2$  nebyl efektivní, tudíž byl z experimentální části práce vyloučen.

Kontaminanty As a Sb pocházely z jednoprvkových vodných kalibračních roztoků ASTASOL. Výchozími látkami byly ryzí As a Sb.

### 4.2 PŘÍPRAVA SYNTETICKÝCH SYSTÉMŮ Fe- A Mn-(HYDR)OXIDŮ KONTAMINOVANÝCH As A Sb

#### 4.2.1 Příprava syntetického ferrihydritu a goethitu

Syntetické Fe(III) oxidy byly připraveny dle metod publikovaných Schwertmanem a Cornellem (2000), při kterých byl k 1 M roztoku  $\text{Fe}(\text{NO})_3$  rychle přidáván 5 M roztok KOH. Vzniklý precipitát odpovídal ferrihydritu. Pro přípravu goethitu byl využit ferrihydrit tak, že byl kvantitativně převeden do 2 L PE lahve a po dobu 60 hodin zahříván na teplotu 70 °C. Vzniklá sraženina byla pečlivě promyta deionizovanou vodou a usušena.

#### 4.2.2 Příprava syntetického birnessitu

Syntetický birnessit byl připraven dle metody publikované McKenziem (1971) tak, že byl 1 mol koncentrované HCl za intenzivního míchání přidáván k vroucímu roztoku 0,5 M  $\text{KMnO}_4$ . Vzniklá suspenze byla vařena po dobu 10 minut. Po uplynutí stanovené doby byl precipitát Mn oxidu odfiltrován a důkladně promyt deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$ . Jeho sušení probíhalo za teplot do 40 °C tak, aby bylo zamezeno případné rekrystalizaci Mn oxidu na jinou krystalickou modifikaci.

#### **4.2.3 Sorpce goethitu a ferrihydritu na křemenný písek**

Při sorpci ferrihydritu a goethitu na zrna  $\text{SiO}_2$  se vycházelo ze znalostí povrchových vlastností a zejména  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ . V první fázi bylo připraveno 800 ml 0,01 M roztoku  $\text{NaNO}_3$  upraveného pomocí  $\text{HNO}_3$  na pH 5. Do tohoto roztoku byl přidán „čistý“ Fe oxid (ferrihydrit nebo goethit), výsledná směs byla míchána po dobu 24 hodin pro získání ustálené hodnoty pH (následně upravena na původní hodnotu) a zároveň rozrušení větších zrn oxidů, tj. vytvoření suspenze. Následně bylo k suspenzi přidáno 200 g  $\text{SiO}_2$ , tak aby byl zajištěn poměr oxid /  $\text{SiO}_2$  100 mg / 2,5 g. Směs byla dále třepána po dobu 24 hodin. Následovalo důkladné promytí modifikovaného  $\text{SiO}_2$  roztokem 1M  $\text{NaNO}_3$  pro získání pouze pevně vázaného ferrihydritu / goethitu.

#### **4.2.4 Sorpce birnessitu na křemenný písek**

Při sorpci birnessitu byl použit stejný postup jako u ferrihydritu a goethitu, pouze bylo zvoleno jiné pH iniciálního roztoku (1,9) s ohledem na odlišné povrchové charakteristiky Mn oxidu.

#### **4.2.5 Kontaminace modifikovaného $\text{SiO}_2$ písku As a Sb**

Při kontaminaci  $\text{SiO}_2$  (s povlaky jednotlivých Fe a Mn oxidů) byla použita směs jednoprvkových kalibračních / standartních roztoků o koncentraci 100 mg As a  $\text{Sb} \cdot \text{L}^{-1}$ . K 20 g  $\text{SiO}_2$  bylo přidáno 80 mL roztoku As + Sb upraveného roztokem  $\text{NaOH}$  na pH 5.

### **4.3 POUŽITÉ EXTRAKČNÍ METODY**

#### **4.3.1 Extrakce deionizovanou $\text{H}_2\text{O}$**

Do centrifugační kyvety byl vložen vzorek spolu s deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$  v poměru 1:10 (pevná fáze:roztok) a následně byl třepán 2 hodiny (Flynn et al., 2003). Po uplynutí stanovené doby byla centrifugací oddělena pevná fáze od extraktu a ten byl následně analyzován.

#### **4.3.2 Extrakce roztokem 0,01 M $\text{CaCl}_2$**

Do centrifugační kyvety byl vložen vzorek spolu s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  v poměru 1:10 (pevná fáze:roztok) a následně byl třepán 2 hodiny (Novozamsky et al., 1993). Po uplynutí stanovené doby byla centrifugací oddělena pevná fáze od extraktu a ten byl následně analyzován.



Mechanismus oxyaniontové extrakce (Sb, As) je založen na principu výměny s  $\text{Cl}^-$  ionty (Keon et al., 2001). Roztok 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  je používán k extrakci rizikových prvků díky podobným vlastnostem, jaké vykazuje půdní roztok (Houba et al., 1996).

#### **4.3.3 Extrakce roztokem 1 M $\text{HH}_4\text{NO}_3$**

Do centrifugační kyvety byl dán vzorek spolu s 1 M  $\text{HH}_4\text{NO}_3$  v poměru 1:2,5 (pevná fáze:roztok) a následně byl třepán 2 hodiny (Hammel et al., 2000; Nakamaru et al., 2006). Po uplynutí stanovené doby byla centrifugací oddělena pevná fáze od extraktu a ten byl následně analyzován.

Mechanismus oxyaniontové extrakce (Sb, As) je založen na principu výměny s  $\text{NO}_3^-$  ionty (Ettler et al., 2007).

#### **4.3.4 Extrakce kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA)**

Roztok kyseliny diethylentriaminpentaoctovou (DTPA) v 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  byl upraven na pH 7,3 pomocí 0,1 M triethanolaminem (TEA) (Lindsay et Norvell, 1978). Do centrifugační kyvety byl přidán upravený roztok DTPA spolu s pevnou fází v poměru 1:5 (pevná fáze:roztok) a třepán 2 hodiny (Ettler et al., 2007).

Ačkoliv je DTPA oproti EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová) náročnější na přípravu, je DTPA preferována díky vyššímu počtu karboxylových funkčních skupin (Quevauviller, 1998).

#### **4.3.5 Extrakce roztokem 0,1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4$**

Do centrifugační kyvety byl vložen vzorek spolu s 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  v poměru 1:10 (pevná fáze:roztok) a následně byl třepán 2 hodiny (Nakamaru et al., 2006; Ettler et al., 2007). Po uplynutí stanovené doby byla centrifugací oddělena pevná fáze od extraktu a ten byl následně analyzován.

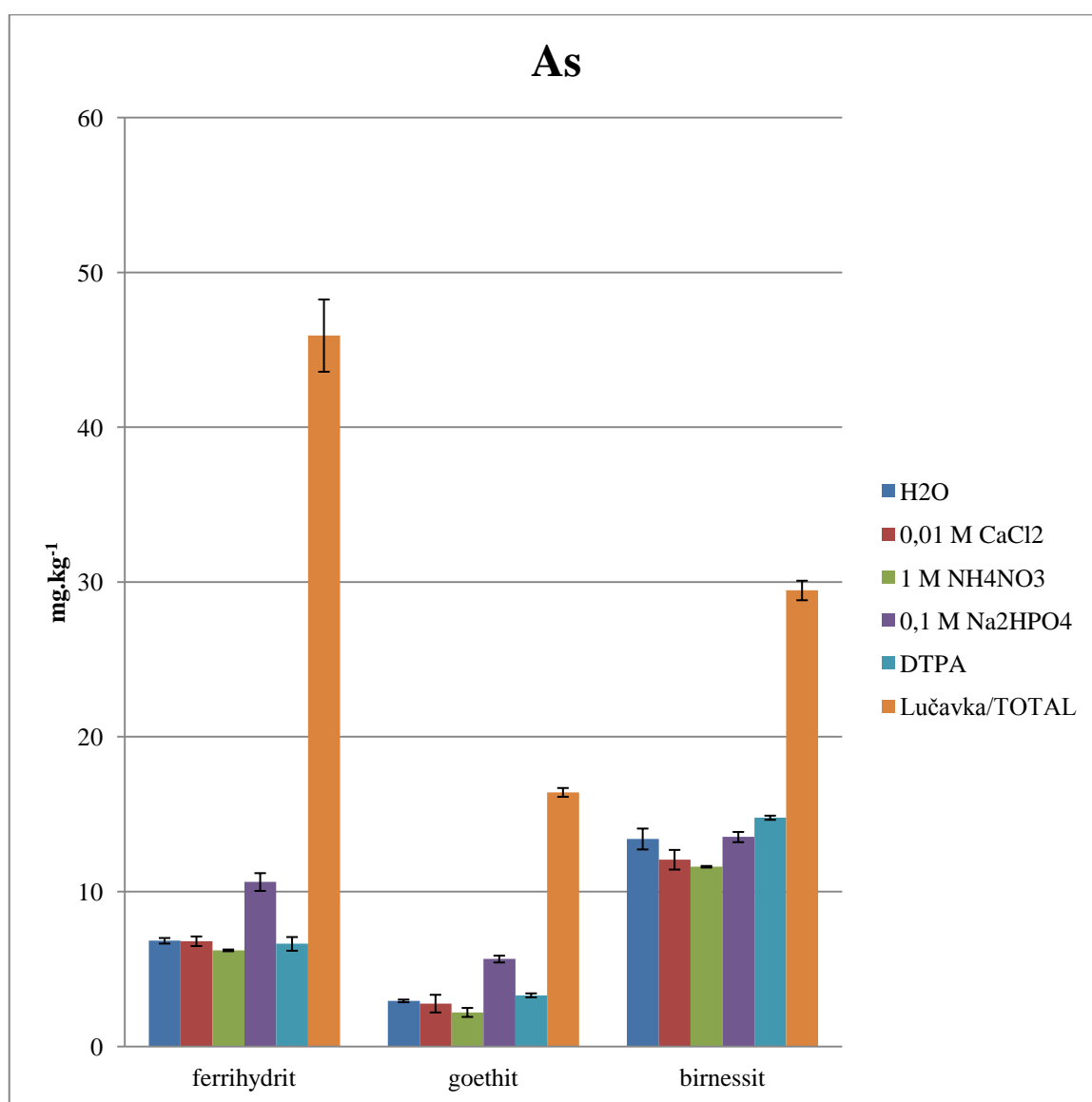
#### **4.3.6 Pseudototální rozklad lučavkou královskou**

Vzorek o hmotnosti 1 g byl pomocí mikrovlnné pece (Mars-5, CEM, USA) rozložen ve 12 mL roztoku lučavky královské.

## 5. VÝSLEDKY

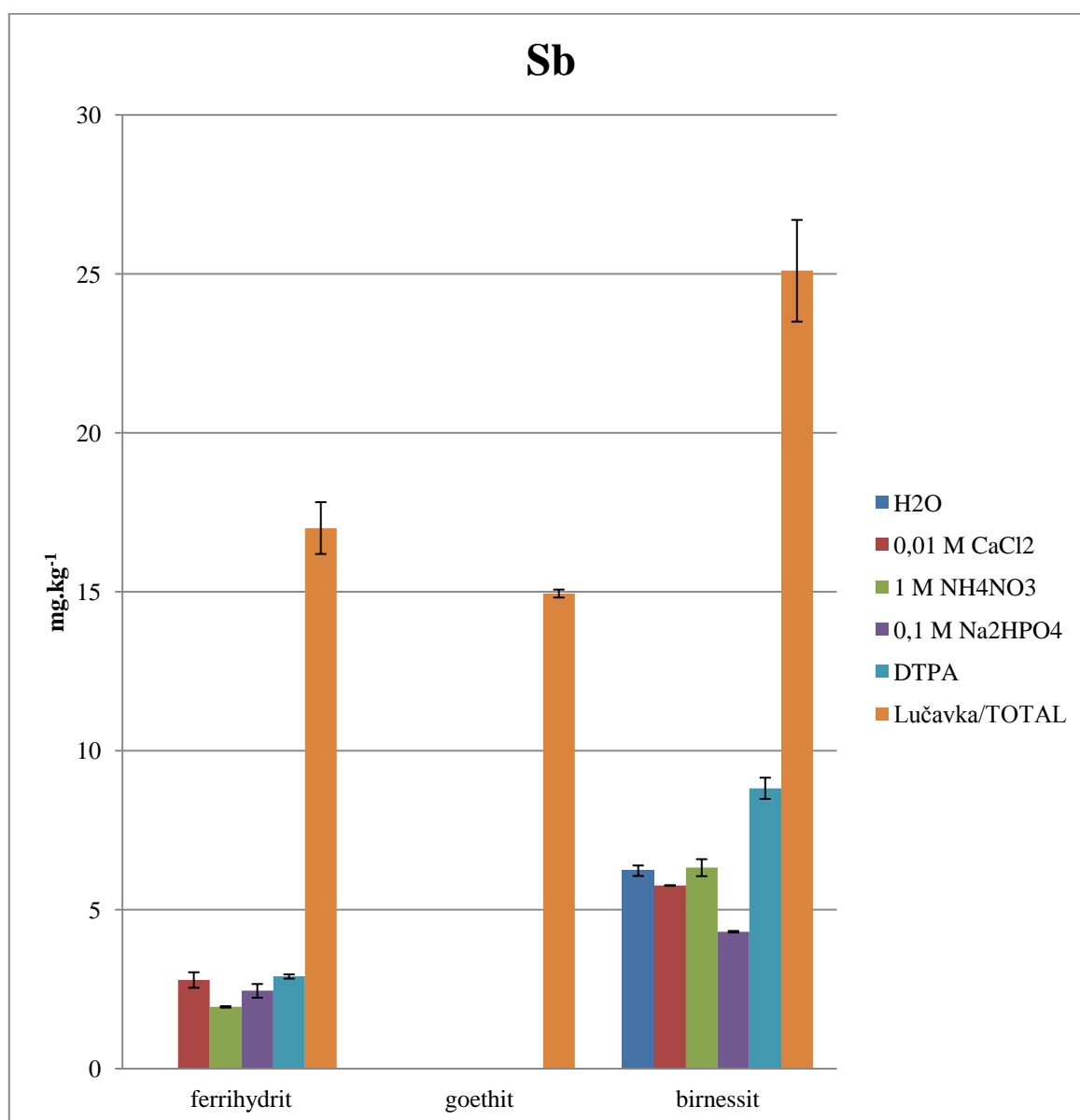
Z grafu 1 je patrné, že největší schopnost uvolňovat As se ukázala u birnessitu, a to při extrakci kyselinou DTPA. Nejvíce imobilního As bylo absorbováno na ferrihydritu. Z Fe-(hydr)oxidů celkově nejefektivněji extrahoval As roztok 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Nejméně As pak bylo extrahováno roztokem 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a to ze všech tří modelových Fe- a Mn-(hydr)oxidů.

**Graf 1** Extrakce As z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.



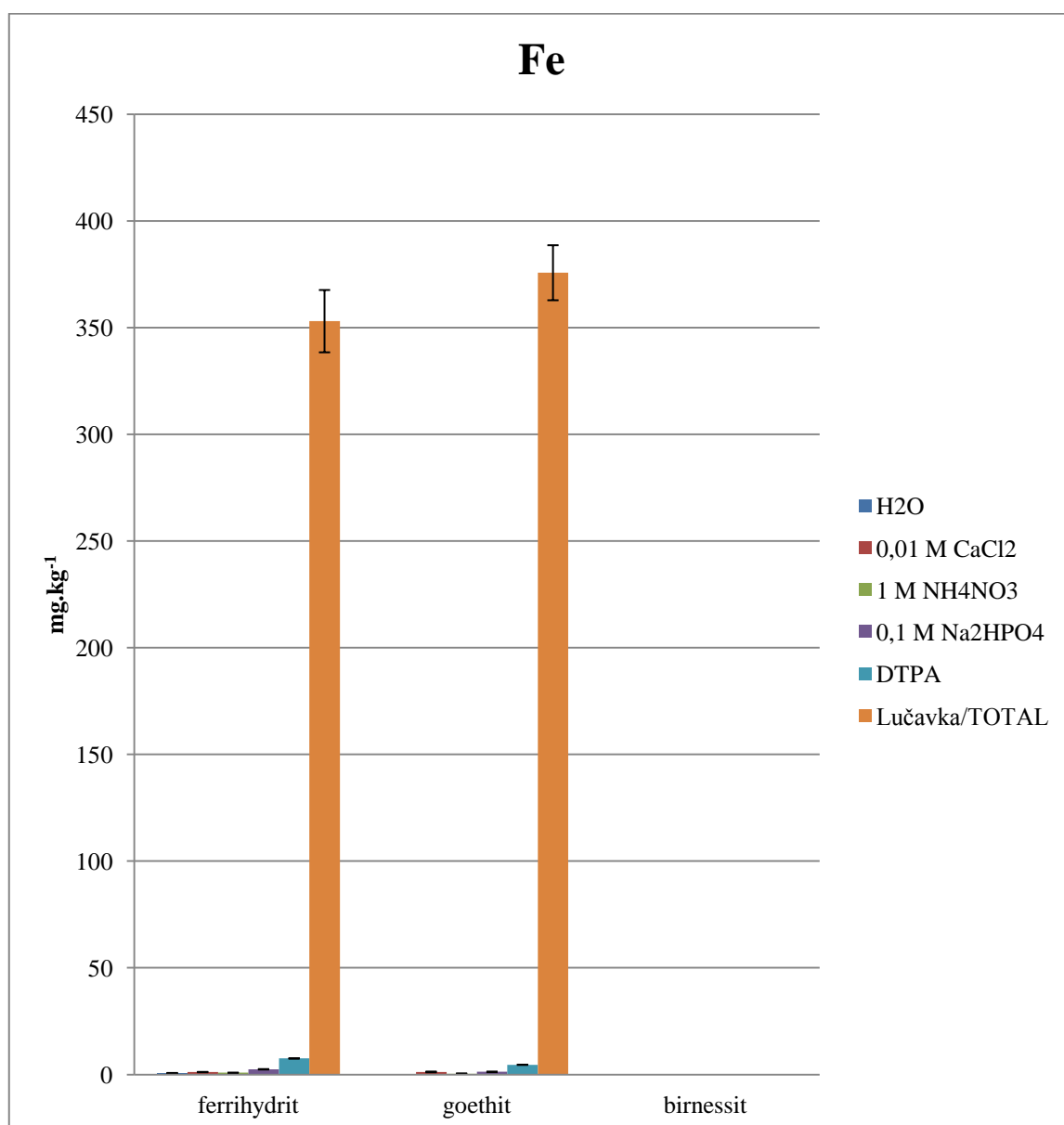
Stejně jako u As bylo nejvíce potencionálně mobilního Sb ( $8,82 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) uvolněno z birnessitu extrakcí kyselinou DTPA. Na goethit byl absorbován pouze stabilní Sb, tj. nebyl loužen žádným z extrakčních činidel a na ferrihydrit pouze potencionálně mobilní Sb. Z ferrihydritu pak bylo uvolněno přibližně stejné množství extrakcí roztokem  $0,01 \text{ M CaCl}_2$  ( $2,79 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a kyselinou DTPA ( $2,90 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

**Graf 2** Extrakce Sb z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.



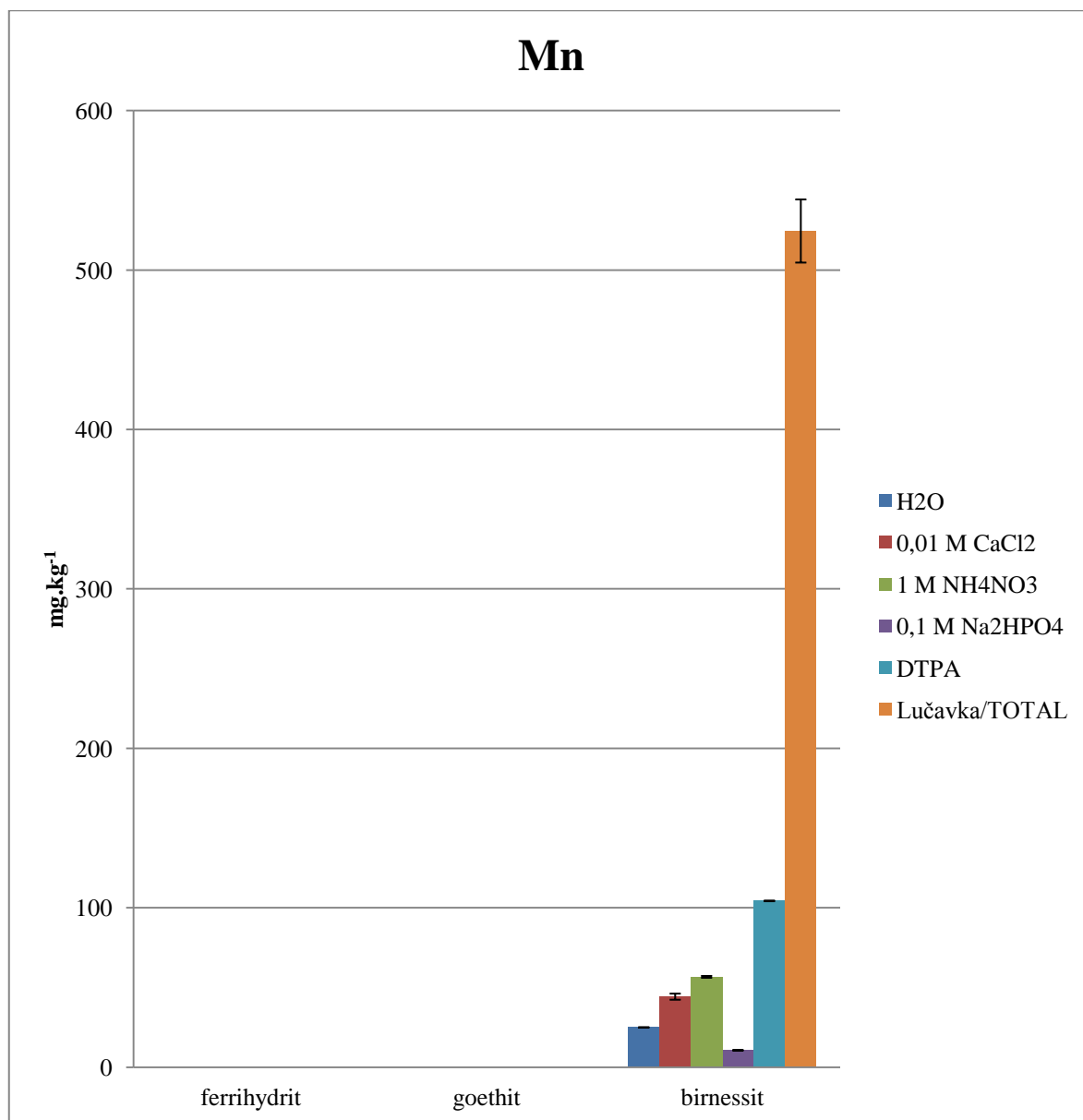
Z pseudototálního rozkladu lučavkou královskou bylo zjištěno, že nejvíce Fe ( $375 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) bylo obsaženo v goethitu. Ferrihydrit pak obsahoval  $353 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Porovnáním celkových obsahů As a Sb se neprojevila závislost mezi obsahem Fe v jednotlivých fázích a absorbovaným množstvím As a Sb. Extrakce Fe zvolenými extrakčními činidly nebyla efektivní. Nejvíce Fe ( $8,82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) pak bylo mobilizováno kyselinou DTPA.

**Graf 3** Extrakce Fe z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.



Celkový obsah Mn v birnessitu byl  $524 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Efektivní se ukázaly být oproti Fe-(hydr)oxidům i extrakce mobilních forem Mn (až  $104 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). S celkovým obsahem Mn dobře koresponduje množství absorbovaného Sb, což ale neplatí pro As.

**Graf 4** Extrakce Mn z jednotlivých systémů Fe- a Mn-(hydr)oxidů.



## 6. DISKUSE

První použitou extrakční metodou byl výluh v destilované H<sub>2</sub>O. Tato metoda extrahuje mobilní biologicky dostupné formy As a Sb. Z grafu 1 je patrné, že nejvíce As bylo extrahováno z povrchu birnessitu (13,4 mg As.kg<sup>-1</sup>), což odpovídá téměř polovině celkového množství As. Toto naznačuje relativně slabou vazbu As na Mn oxid. Birnessit byl zároveň jediným sorbentem, u kterého byl mobilizován Sb (24,8 %), což je patrné z grafu 2. Celkové množství sorbovaného As a Sb na birnessit odpovídalo přibližně stejné hodnotě (29,5 a 25,1 mg.kg<sup>-1</sup>). Na Fe(III) (hydr)oxidy byl v mobilní frakci vázán pouze As. Mobilní Sb extrahovatelný destilovanou H<sub>2</sub>O nebyl zjištěn. Mobilní As byl absorbován zejména na ferrihydrit, kde bylo výluhem lučavkou královskou zjištěno i nejvyšší množství celkově adsorbovaného As. Ačkoliv obsah celkového As vázaného na goethit byl výrazně nižší, množství mobilizovaného As v závislosti na celkovém obsahu bylo přibližně stejné jako u ferrihydritu (~ 30 %). Velice nízký obsah potenciaálně dostupného Sb (průměrně 2,5 % z celkového Sb) v souvislosti s přítomností Fe oxidů v půdě potvrzují i Flynn et al. (2003) ve své studii kontaminovaných půd Velké Británie. Vodou extrahovatelnými formami As obsaženými převážně v kontaminovaných půdách se zabývali Száková et al. (2001) a Baroni et al. (2005). Obě studie zaznamenaly nízké koncentrace mobilní formy As (0,0 – 1,45 %), což může být stejně jako u Sb ovlivněno přítomností organických látek a vlivem specifických fyzikálně-chemických vlastností reálného půdního prostředí.

Další použité metody slouží pro extrakci potenciálně mobilizovatelných forem As a Sb. Extrakce CaCl<sub>2</sub> je běžně používána u řady rizikových kovů a slouží pro simultaci jejich extrakce půdním roztokem. Podobně jako u destilované H<sub>2</sub>O byly koncentrace As ve výluzích v roztoku 0,01 M CaCl<sub>2</sub> vyšší než koncentrace Sb. Nejvyšší hodnoty As a Sb (12,1 a 5,76 mg.kg<sup>-1</sup>) byly detekovány opět u birnessitu, kde se však oproti destilované H<sub>2</sub>O projevila nižší extrahovatelnost As i Sb pomocí CaCl<sub>2</sub>. Téměř shodné obsahy As byly zjištěny u výluhů H<sub>2</sub>O i CaCl<sub>2</sub> z obou fází Fe(III) (hydr)oxidů. Antimon byl výluhem CaCl<sub>2</sub> extrahován z ferrihydritu v druhé nejvyšší koncentraci po extrakci kyselinou DTPA. Množství extrahovaného Sb z celkového obsahu Sb (~ 20 %) pak bylo shodné u ferrihydritu i birnessitu. Z goethitu nebyl podobně jako u ostatních činidel žádný Sb mobilizován. Stejně jako u extrakce As destilovanou H<sub>2</sub>O se použitím 0,01 M CaCl<sub>2</sub> zabývali Száková et al. (2001). Shodně jako v našem experimentu zaznamenali velmi podobné extrakční účinnosti roztoků H<sub>2</sub>O a CaCl<sub>2</sub> (0,02 – 1,22 %) pro potenciaálně dostupný As.

Nejméně účinným extrakčním činidlem pro As v případě všech modelových vzorků byla 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . V případě Sb vázaného na birnessit byl naopak roztok  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  druhým nejsilnějším činidlem. I přesto bylo však z celkového obsahu Sb imobilizováno pouze  $\sim 25\%$ , kdežto z birnessitu byl As imobilizován až z  $\sim 30\%$ . Nejvyšší schopnost extrahovat As z Fe(III) (hydr)oxidů byla zjištěna u výluhu 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , u goethitu bylo množství extrahovaného As ( $5,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) až dvakrát vyšší než u ostatních činidel. Extrahovatelnost As z birnessitu pomocí  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  byla srovnatelná s výluhem v destilované  $\text{H}_2\text{O}$ , přičemž bylo dosaženo téměř 48 % extrakce celkově vázaného As ( $29,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). To může znamenat, že byla na birnessit absorbována zejména potencionálně mobilní frakce Sb. V případě Sb nebyla účinnost  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  příliš významná. Studium mobility Sb pomocí extrakčních roztoků  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  se zabývali Nakamaru et al. (2006), a to na zemědělských půdách Japonska. Z jejich studie vyplývá, že většina vázaného Sb byla v potencionálně mobilní formě s fosfátovou iontovou výměnou nikoliv v mobilní výměnné frakci. To dobře koreluje i s výsledky publikovanými Ainsworthem a Cookem (1990). Většina Sb byla extrahována pomocí fosfátové iontové výměny působením roztoku  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Extrakce pomocí 0,005 M kyseliny diethylentriaminpentaoctové (DTPA) bývá upřednostňována oproti kyselině ethylendiamintetraoctové (EDTA) zejména díky vyššímu počtu funkčních hydroxylových skupin (Ettler et al., 2007). V našem případě byla DTPA nejúčinnějším extrakčním činidlem As i Sb ( $14,8 \text{ mg As.kg}^{-1}$  a  $8,82 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ ) asociovaných birnessitem. Arsenu bylo z birnessitu extrahováno přes 50 %, zatímco Sb „pouze“  $\sim 29\%$  z jejich celkových obsahů. Při extrakci As a Sb z Fe- (hydr)oxidů byla účinnost DPTA srovnatelná s roztoky  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CaCl}_2$ .

Aplikací statistických metod Ettler et al. (2007) prokázali také závislost ( $p < 0,05$ ) mobilizovaného As a Sb na obsahu amorfně vázaného Fe(III), což se v našem případě pomocí korelační analýzy prokázat nepodařilo. Ačkoliv z ferrihydritu bylo Fe mobilizováno všemi činidly, bylo množství extrahovaného Sb velice nízké. Průkazná korelace nebyla zjištěna ani u As a Sb absorbovaného birnessitem ( $524,5 \text{ mg Mn.kg}^{-1}$ ), což potvrzují i výsledky publikované Ettlerem et al. (2007).

Extrahovatelnost As i Sb je podle některých studií prováděných na kontaminovaných půdách (Ettler et al., 2007) závislá na celkovém obsahu kontaminantů v jednotlivých systémech. Ten je však ovlivněn i jinými půdními fyzikálně-chemickými charakteristikami než je obsah Fe- a Mn-(hydr)oxidů, a to zejména obsahem organické hmoty (Grafe et al., 2001) a pH (Nakamaru

et al., 2006; Tighe et al., 2005). Pro stanovení celkového obsahu As i Sb v jednotlivých Fe- a Mn-(hydr)oxidech byl použit výluh v lučavce královské. Birnessit vykazoval v tomto ohledu relativně vysokou sorpční kapacitu ( $29,5 \text{ mg As.kg}^{-1}$ ), ale i vysokou schopnost uvolňovat As ( $39,4 - 50,2 \%$  z celkového As). Naopak ferrihydrit adsorboval nejvyšší množství As ( $45 \text{ mg As.kg}^{-1}$ ), ale z toho bylo „pouze“  $13,5 - 23,1 \%$  As mobilizováno během extrakce. Nejnižší schopnost absorpce As vykazoval krystalický goethit ( $16,4 \text{ mg As.kg}^{-1}$ ), který ale oproti ferrihydritu uvolnil až  $34,4 \%$  As. Schopnost retence Sb Mn- a Fe-(hydr)oxidy byla prokazatelně nižší, stejně jako tendence Sb být mobilizován různými extrakčními činidly. Oproti As byl Sb v maximální koncentraci ( $25,1 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ ) asociován s birnessitem, ze kterého byl i v největším množství následně uvolněn ( $17,2 - 35,1 \%$  Sb). Na významnou roli Fe(III) (hydr)oxidů při vazbě Sb poukazuje mnoho studií (Johnson et al., 2005; Tighe et al., 2005; Gal et al., 2006). V našem případě byl tento předpoklad také potvrzen. Ferrihydrit adsorboval  $17,1 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ , z něhož bylo extrakčními činidly vyjma destilované  $\text{H}_2\text{O}$  vylouženo  $11,4 - 17,0 \%$  Sb z celkového obsahu Sb. Podobně jako u As prokázal nejnižší schopnost absorbovat Sb goethit ( $14,9 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ ). Na rozdíl od birnessitu a ferrihydritu však neobsahoval žádný Sb v mobilní či potenciálně mobilizovatelné formě.

Ačkoliv vliv Fe(III) na sorpci Sb byl prokázán, nelze souhrně potvrdit přímý vztah mezi vylouženými a celkově absorbovanými obsahy studovaných kontaminantů na Mn- a Fe-(hydr)oxidech. Schopnost jednotlivých činidel imobilizovat As a Sb z modelových systémů simulujících reálné půdní prostředí byla v následujícím pořadí  $\text{DTPA} > 0,1 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 > \text{H}_2\text{O} > 0,01 \text{ M CaCl}_2 > 1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ .



## 7. ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce měla za úkol zhodnotit a porovnat jednotlivé různé extrakční postupy používané při studiu mobility stopových/rizikových kovů a polokovů jako jsou As a Sb. V souladu s ostatními studiemi byla prokázána silná afinita As a Sb k Fe- a Mn-(hydr)oxidům. „Nejslabší“ vazbu vykazoval birnessit, ze kterého bylo mobilizováno až 50 % celkově vázaného As a až 30 % Sb. Arsen byl i v celkovém porovnání mobilnější než Sb a byl nejpevněji vázán Fe oxidy, resp. goethitem. Nejvyšší schopnost extrahovat mobilní nebo potencionálně mobilizovatelné formy As asociovaného s Fe-(hydr)oxidy byl roztok 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . V případě birnessitu byl As nejvíce mobilizován DTPA. Ostatní činidla extrahovala As v porovnatelných koncentracích. Antimon byl nejvíce extrahován pomocí DTPA (17 – 35 %). Vazba Sb na goethit byla relativně pevná, tj. Sb nebyl mobilizován žádným z použitých činidel. Celkově byl tedy As sociovaný jak s Fe-, tak i Mn-(hydr)oxidy mobilizován v nejvyšší míře roztokem 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (23 – 45 %) a deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$  (15 – 46 %).

## 8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Ainsworth N., Cooke J. A. 1990. Distribution of antimony in contaminated grassland: I – Vegetation and soil. *Environ. Pollut.* (65). 65-77.

Amankwah R. K., Pickels A. 2009. Thermodynamic, thermogravimetric and permittivity studies of hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) in air. *J Therm Anal Calorim.* (98). 849-853

Ambe S. 1987. Adsorption kinetics of antimony (V) ions onto  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  surfaces from an aqueous solution. *Langmuir.* (3). 489-493.

Appelo C. A. J., Postma D. 1999. A consistent model for surface complexation on birnessite ( $-MnO_2$ ) and its application to a column experiment *Geochimica et Cosmochimica Acta.* (63). 3039-3048

Ashley P. M., Lottermoser B. G. 1999. Arsenic contamination at the Mole River mine, northern New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences.* (46). 861-874.

Ashley P., Craw D., Graham B., Chappell D. A. 2003. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration.* (77). 1-14.

Azcue J. M., Nriagu J. O. 1994: Arsenic: Historical perspectives. In: Nriagu, J. O. (Ed.): *Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization.* Wiley, New York. 1-16.

Baroni F., Boscagli A., DiLella L. A., Protano G., Riccobono F. 2004. *J. Geochem. Explor.* (81). 1-14

Bates M. N., Smith A. H., Hopenhayn-Rich C. 1992. Arsenic ingestion and internal cancers – a review. *Am. J. Epidemiol.* (135). 462.

Berman, J. D. 1988. Chemotherapy for leishmaniasis: biochemical mechanisms, clinical efficacy and future strategies. *Rev. Infect.* (10). 560-586

Bienert G. P., Thorsen M., Schüssler M. D., Nilsson H. R., Wagner A., Tamás M. J., Jahn T. P. 2008. A subgroup of plant aquaporins facilitate the bidirectional diffusion of  $As(OH)_3$  and  $Sb(OH)_3$  across membranes. *BMC Biology* (6). 26.

- Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L., Wolf M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (60). 2111-2121.
- Bissen M., Frimmel F. H. 2003. Arsenic – a Review, Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 31:1, 9-18
- Blandamer M. J., Burgess J., Peacock R. D. 1974. Solubility of sodium hexahydroxoantimonate in water and in mixed aqueous solvents. *J. Chem. Soc.*, 1084-1086.
- Borovička J., Řanda Z., Jelínek E. 2006. Antimony content in macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere* (64). 1837-1844.
- Braman R. S. 1975. Arsenic in the environment. In: Woolson E. A. editor. *Arsenical pesticides*. Washington, DC: Am Chem Soc. 108-23
- Brannon J. M., Patrick Jr. W. H. 1985. Fixation and mobilization of antimony in sediments. *Environ. Pollut.* (9B) 107-126.
- Bricker O. 1965. Some stability relations in the system Mn-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. Mineral.* (50). 1296-1354.
- Bucher M. 2007. Functional biology of plant phosphate uptake at root and mycorrhiza interfaces. *New Phytologist* (173). 11-26.
- Buschmann J., Sigg L. 2004. Antimony (III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid. *Environmental Science and Technology.* (38). 4535-4541.
- Butler O. W., Cook J. M., Harrington C. F., Hill S. J., Rieuwerts J., Miles D. L. 2005. Atomic spectrometry update. *Environmental analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* (20). 130-157.
- Byström A. M. 1949. The Crystal Structure of Ramsdellite, an Orthorhombic Modification of MnO<sub>2</sub>. *Acta Chem. Scand.* (3). 163-173.
- Callahan M., Slimak M., Gabel N., May I., Fowler C., Freed J., Jennings P., Durfee R., Witmore F., Maestri B., Mabey W., Holt B., Gould C. 1979. *Water Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Volume I: Introduction and Technical Background, Metals*

and Inorganics, Pesticides and PCBs, EPA-440/4-79-029a, EPA Contracts 68-01-3852 and 68-01-3867. Office of Water Planning and Standards. U. S. Environmental Protection Agency, Washington D. C.,

Cao X., Ma L. Q. 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution* (132) 435-442.

Carbol P., Skalberg M., Skarnemark G. 1995. Cesium and antimony behaviour in water and forest soil after the Chernobyl accident. *Radiochim. Acta.* (69). 259-270.

Carlin Jr. J. F. 2000. Antimony. U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries.

Carlson L., Schwertmann U. 2005. The pH-dependent transformation of schwertmannite to goethite at 25°C. *Clay Minerals.* (40)

Catarecha P., Segura M. D., Franco-Zorrilla J. M., Garcia-Ponce B., Lanza M., Solano R., Paz-Ares J., Leyva A. 2007. A mutant of the Arabidopsis phosphate transporter PHT1;1 displays enhanced arsenic accumulation. *Plant Cell* (19). 1123-1133.

Cerioti G., Amarasiriwardena D. 2009. A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway. *Microchemical Journal.* (91). 58-93.

Cornell R. M., Schwertmann U. 2003. *The iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* Wiley-VCH. New York. 572 s. ISBN 3-527-28576-8

Cox P. A. 1995. *The elements on Earth: Inorganic Chemistry in the Environment.* New York. Oxford University Press. 287.

Crecelius E. A., Bothner M. H., Carpenter R. 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *Environ. Sci. Technol.* (9). 325-333.

Cullen W. R., Reimer J. K. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* (89). 713-764.

Dachs H. 1963. Neutronen- und Röntgenuntersuchungen am Manganit, MnOOH. *Zeit. Kristall.* (118). 303-326.

- Dasgupta D. R. 1965. Oriented transformation of manganite during heat treatment. *Mineral. Mag.* (35). 131-139.
- Denys S., Tack K., Caboche J., Delalain P. 2008. Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids. *Chemosphere.* (74). 711-716.
- Dietl C., Waber M., Peichl L., Vierle O. 1996. Monitoring of airborne metals in grass and depositions. *Chemosphere.* 33(11). 2101-2111.
- Dissanayake C. B., Chandrajith R. 2009. Medical geology of arsenic. In: Introduction to medical geology. Erlangen Earth Conference Series, 157-189
- Dixit S., Hering J. G. 2003. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology.* (37). 4182-4189.
- Elinder C. G., Friberg L. 1986. Antimony, in: Friberg L., Nordberg G. F., Vouk V. B., (Eds.). *Handbook on the Toxicology of Metals, vol. II, Specific Metals.* Elsevier. Amsterdam. 26-42.
- Elkhatib E. A., Bennett O. L., Wright R. J. 1984. Kinetics of arsenite sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal.* (48). 758-762.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Nechutný Z. 2007. Antimony availability in highly polluted soils and sediments — a comparison of single extractions. *Chemosphere.* (68). 455-463.
- Ettler V., Tejnecký V., Mihaljevič M., Šebek O., Zuna M., Vaněk A. 2010. Antimony mobility in lead smelter-polluted soils, *Geoderma.* Elsevier. (155). 409-418.
- Fendorf S., Eick M. J., Grossl P., Sparks D. L. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science and Technology.* (31). 315-320.
- Filella M., Belzile N., Chen Y. W., 2002a. Antimony in environment: a review focused on natural waters. kap. I. Occurrence. Elsevier. *Earth-Science Reviews* (57). 125-176.

- Filella M., Belzile N., Chen Y. W. 2002b. Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. Elsevier. *Earth-Science Reviews* (59). 265-285.
- Filella M., Philippo S., Belzile N., Chen Y., Quentel F. 2009. Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of the Total Environment*. Elsevier. (407). 6205-6216.
- Fischer A. B., Buchet J. P., Lauwerys R. R. 1985. Arsenic uptake, cytotoxicity and detoxification studied in mammalian cells in culture. *Arch. Toxicol.* (57). 168-172.
- Flynn H. C., Meharg A. A., Bowyer P. K., Paton G. I. 2003. Antimony bioavailability in mine soil. *Environ. Pollut.* (124). 93-100-
- Foster A. L. 2003. Spectroscopic investigation of arsenic species in solid phases. Arsenic in Ground Water of United States: occurrence and geochemistry *Ground Water*. 589-604.
- Fridman Ya. D., Veresova R. A., Luk'yanets A. N. 1965. Chloride solutions of trivalent antimony. *Khim. i Tekhnol. Sur'my Akad. Nauk. Kirg.. SSR. Inst. Neorgan. i Fiz. Khim.* 13-24.
- Fritzsche A., Dienemann H., Dudel E. G. 2006. Arsenic fixation on iron-hydroxide-rich and plant litter-containing sediments in natural environments. *Environmental Geochemistry*. (51). 133-142.
- Frost R. R., Griffin R. A. 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*. (41). 53-57.
- Gagliano W. B., Brill M. R., Bigham J. M., Jones F. S., Traina S. J. (2004) Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (68). 2119-2128.
- Gaillot A. C., Drits V. A., Manceau A., Lanson B. 2007. Structure of the synthetic K-rich phyllo-manganate birnessite obtained by high-temperature decomposition of  $\text{KMnO}_4$ : substructures of K-rich birnessite from 1000 °C experiment. *Microporous Mesoporous Materials*. (98). 267-282

- Gál J., Hursthouse A. S., Cuthbert S. J. 2006. Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environmental Chemical Letters*. (3). 149-153.
- Gál J., Hursthouse A., Cuthbert S. J. 2007. Bioavailability of arsenic and antimony in soils from an abandoned mining area. Gledinning (SW Scotland). *J. Environ. Sci. Health A*. (42). 1263-1274.
- García-Sánchez A., Álvarez-Ayuso E., Rodríguez-Martín F. 2002. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay minerals. The mineralogical Society*. (37). 187-194.
- Gate S. H., Richardson E., 1961. Some studies on antimonous acid I. Some properties, effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and reaction with polyhydroxy compounds. *J. Inorg. Nucl. Chem*. (23). 257-263.
- Gilbert T. R., Hume D. N. 1973. Direct determination of bismuth and antimony in sea water by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* (65). 451-459.
- Glasser L. S. D., Ingram L. 1968. Refinement of the crystal structure of groutite - MnOOH. *Acta Crystall.* (24). 1233-1236.
- Gleyzes G., 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*. (21). 451-467.
- Goldberg S., Glaubig R. A. 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil – arsenic. *Soil Science Society of America Journal*. (52). 1297-1300.
- Grafe M., Eick M. J., Grossl P. R. 2001. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* (65). 1680-1687.
- Hale, M., 1981. Pathfinder applications of arsenic, antimony and bismuth in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.* (15). 307-323.
- Hall A. H. 2002. Chronic arsenic poisoning. *Toxicol. Lett.* (128). 69-72.
- Hammel W., Debus R., Steubing L. 2000. Mobility antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*. (41). 1791-1798.
- He M., 2007. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area. Hunan. China. *Environ. Geochem. Health* (29). 209-219.

- Hindmarsh J. T. 2000. Arsenic, Its Clinical and Environmental Significance. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*. (13). 165-172
- Hozhina, E. I., Khramov, A. A., Gerasimov, P. A., Kumarkov, A. A. 2001. Uptake of heavy metals, arsenic, and antimony by aquatic plants in the vicinity of ore mining and processing industries. *Journal of Geochemical Exploration*, (74). 153-162.
- Huang J-H., Matzner E. 2007. Mobile arsenic species in unpolluted and polluted soils. *Science of the Total Environment*, Elsevier (377). 308-318.
- Huang P. M., 1975. Retention of Arsenic by hydroxy-aluminium on surfaces of micaceous mineral colloids. *Soil Science Society of America Proceedings*. (39). 271-274.
- Huang P. M. 1991. In: Sparks D. I., Suarez D. L. (eds) *Rates of Soil Chemistry Processes*. Soil Sci. Am. Madison. 191-230.
- Chen B., Krachler M., Shotyk W. 2003. Determination of antimony in plant and peat samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HGAFS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. (18). 1256-1262.
- Chen J., Xu L., Li W., Gou X. 2005.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Adv. Mater.* (17). 582-586.
- Chukhrow F. V., Gorshkov A. I., Rudnitskaya E. J., Berezovskaya V. V., Sivtsov A. V. (1978). *Izv. Akad. Nauk SSSr*. (6). 5-19.
- Isayenkov S. V., Maathuis F. J. M. 2008. The *Arabidopsis thaliana* aquaglyceroporin AtNIP7;1 is a pathway for arsenite uptake. *FEBS Letters* (582). 1625-1628.
- Johnson C. A., Moench H., Wersin P., Kugler P., Wenger C. 2005. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *J. Environ. Qual.* (34). 248-254.
- Keon N. E., Swartz C. H., Brabander D. J., Harvey C., Hemond H. F. 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* (25). 2778-2784.
- Kim J. G., Dixon J. B., Chusuei, C. C. Deng Y. 2002 Oxidation of chromium(III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*. (66 ).306-315



- King L. D. 1988. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. *Journal of Environmental Quality*. (17). 239-246.
- Krysiak A., Karczewska A. 2007. Arsenic extractability in soils in the areas of former arsenic mining and smelting, SW Poland. *Science of the Total Environment*. (379). 190-200.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* (28). 215-225.
- Léonard A. 1991. Arsenic. In: Merian, E. (Ed.): *Metals and their Compounds in the Environment – Occurrence, Analysis, and Biological Relevance*. VCH, Weinheim
- Leuz A.-K., Monch H., Johnson, C. A. 2006b. Sorption of Sb (III) and Sb (V) to goethite: influence on Sb (III) oxidation and mobilization. *Environmental Science and Technology*. (40). 7277-7282.
- Lin H. T., Wang M. C., Seshalah K. 2008. Mobility of adsorbed arsenic in two calcareous soils as influenced by water extract of compost. *Chemosphere* (71). 742-749.
- Lindsay W. L., Norwell W. A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (42). 421-428.
- Lingane J. J., Nishida F. 1947. Polarographic characteristics of chloro complexes of + 5 antimony. *J. Am. Chem. Soc.* (69). 530-533.
- Liu S. Q., Huang K. L. 2005. Straightforward fabrication of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanowire arrays in AAM on aluminum substrate. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. (85).125-131.
- Loan M., Pierre T. G. St., Parkinson G. M., Newman O. G. M., Farrow J. B. 2002. Identifying Nanoscale Ferrihydrite in hydrometallurgical Residues. *JOM*. 40-43
- Lovley D. R. 2000. *Environmental Microbe-Metal Interaction*. Washington D.C.. ASM Press. 3-30
- Ma J. F., Yamaji N., Mitani N., Xu X. Y., Su Y. H., McGrath S. P., Zhao F. J. 2008. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proceedings of the National Academy of Sciences. USA* (105). 9931-9935.

- Manaka M. 2006. Amount of amorphous materials in relationship to arsenic, antimony and bismuth concentrations in a brown forest soil. *Geoderma*. (136). 75-86.
- Manceau A., 1995. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (59). 3647-3653.
- Manceau A., Charlet I. 1992. X-ray absorption spectroscopic study of sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *J. Colloid Interface Sci.* (148). 425-442.
- Manceau A., Lanson B., Drits V. A. 2002. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (66). 2639-2663.
- Marschner H., Romheld V., Cakmak I. 1987. *J. Plant Nutr.* (10). 1175-1184.
- Martin S. T. 2005. Precipitation and Dissolution of Iron and Manganese Oxides. In: Grassian V. H. (Ed). *Environmental Catalysis*. CRC Press. Boca Raton. 61-81.
- Masscheleyn P. H., Delaune R. D., Patrick W. H. Jr. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* (25). 1414-1419.
- Matera, V. and I.L. Hecho, 2001. Arsenic Behavior in Contaminated Soils Mobility and Speciation. In: Selim H. M., Sparks D. L. (eds.). *Heavy Metals Release in Soils*, Selim. CRC Press, Boca Raton, Florida. 249 s. ISBN 1-56670-531-2.
- Matschullat, J. 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *Sci.Total Environ.* 249, 297-312.
- McKenzie R. M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine*. (38). 493-502.
- McKenzie R. M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*. (18). 61-73
- McKenzie R. M. 1989. Manganese oxides and hydroxides. Dixon J. B., Weed S. B. (eds.). *Minerals in Soil Environments* (2nd ed.). Madison Press. Wisconsin. 439-465

- Meharg A. A., Jardine L. 2003. Arsenite transport into paddy rice (*Oryza sativa*) roots. *New Phytologist* (157). 39-44.
- Milne J. B. 1975. Spectrophotometric studies of Sb(III) in hydrochloric acid solutions. *Can. J. Chem.* (53). 888-893.
- Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y., 2006. Comparison of antimony behaviour with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science and Technology*. (40). 7270-7276.
- Mok W. M., Wai C. M. 1989. Distribution and mobilization of arsenic species in the Blackbird Mining Area, Idaho. *Water Res.* (23). 7-13.
- Mok W., Wai C. M. 1990. Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D'Alene River, Idaho. *Environmental Science and Technology*. (24). 102-108.
- Morgan J. J., Stumm W. 1965. *Adv. Water Pollut. Res.* (1). 103-118.
- Morton W. E., Dunnette D. A. 1994. Health effects of environmental arsenic. In: Nriagu, J. O. (Ed.): *Arsenic in the Environment. Part II. Human Health and Ecosystem effects*. Wiley. New York. 17-34.
- Muller K., Daus B., Morgenstern P., Wennrich R. 2007. Mobilisation of antimony and arsenic in soil and sediment samples – evaluation of different leaching procedures. *Water, Air and Soil Pollution*. (183). 427-436.
- Murad E., Rojík P. Jarosite, schwenrtmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal and sulfide ore mining [online]. *Supersoil*. 2004. [cit. 2012-03-23] Dostupné z <[http://www.regional.org.au/au/asssi/supersoil2004/s1/oral/1088\\_murade.htm](http://www.regional.org.au/au/asssi/supersoil2004/s1/oral/1088_murade.htm)>
- Murciego A. M., Sánchez A. G., González M. A. R., Gil E. P., Gordillo, C.T., Fernández J.C., Triguero T.B. 2007. Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer*, *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environ. Pollut.* (145). 15-21.
- Nakamaru Y., Tagami K., Uchida S. 2006. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior. *Environ. Pollut.* (141). 321-326.

- Novozamsky I., Lexmond T. M., Houba V. J. G. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (51). 47-58.
- Neumann H. M. 1954. Antimony(V) species in hydrochloric acid solution. *J. Am. Chem. Soc.* (7). 2611-2615.
- Ona-Nguema G., Morin G., Juillot F., Calas G., Brown Jr. G. E. 2005. EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite and lepidocrocite. *Environmental Science and Technology*. 9147-9155.
- Orloff K., Mistry K., Metcalf S. 2009. Biomonitoring for environmental exposures to arsenic. *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.* 12:509-524.
- Pan X., Zhang D., Chen X., Bao A., Li L., 2011. Antimony Accumulation, Growth Performance, Antioxidant Defense System and Photosynthesis of *Zea mays* in Response to Antimony Pollution in Soil. *Water Air Soil Pollut*, (215). 517-523.
- Perez-de-Mora A., Burgos P., Cabrera F., Madejon E. 2007. In situ amendments and revegetation reduce trace element leaching in a contaminated soil. *Water Air and Soil Pollution* (185). 209-222.
- Peters S. C., Blum J. D., Klaue B., Karagas M. R. 1999: Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1328-1333
- Pierce, M. L., Moore, C. B. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on am-Fe(OH)<sub>3</sub>. *Water Research* (16). 1247-1253.
- Pilarski J., Waller P., Pickering W. F. 1995. Sorption of antimony species by humic acid. *Water. Air and Soil Pollution*. (84). 51-59
- Pitman A. L., Pourbaix M., de Zoubov N. 1957. Potential-pH diagram of the antimony– water system. Its applications to properties of the metal, its compounds, its corrosion, and antimony electrodes. *J. Electrochem. Soc.* (104). 594-600.
- Planer-Friedrich B., Lehr C., Matschullat J. 2006. Speciation of volatile arsenic at geothermal features in Yellowstone National Park. *Geochimica et Cosmochimica acta*. 70(10). 2480-2491.

- Pongratz R., 1998. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil, *The science of the Total Environment*, Elsevier. (224). 133-141.
- Pontius F. W., Brown K. G., Chen C. J. 1994. Health implications of arsenic in drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.* (86). 52-63.
- Post J. E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *PNAS.* (96). 3447-3454.
- Post J. E., Bish D. J. 1988. Rietveld refinement of the todorokite structure. *Am. Mineral.* (73). 861-869.
- Post J. E., Veblen D. R. 1990. Crystal structure determinations of three synthetic birnessites using TEM and the Rietveld method. *Am. Mineral* (75). 477-489.
- Quevauviller P. 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis – I. Standardization. *Trac – Trend Anal. Chem.* (17). 289-297.
- Raab A., Williams P. N., Meharg A., Feldmann J. 2007b. Uptake and translocation of inorganic and methylated arsenic species by plants. *Environmental Chemistry.* (4). 197-203.
- Scott M. J., Morgan J. J. 1996. Reactions at Oxide Surfaces. 2. Oxidation of Se(IV) by synthetic birnessite *Environ. Sci. Technol.* (18). 807-815.
- Sherman D. M., Ragnarsdottir K. V., Oelkers E. H. 2000. Antimony transport in hydrothermal solutions: and EXAFS study of antimony(V) complexation in alkaline sulfide and sulfide-chloride brines at temperatures from 25 °C to 300 °C at Psat. *Chem. Geol.* (167). 161-167.
- Shiralipour A., Ma L., Cao R., 2002. Effects of Compost on Arsenic Leachability in Soils and Arsenic Uptake by a Fern. Florida Centre for Solid Hazardous Waste Management, State University System of Florida, Gainesville, Florida. Report. 02-04.
- Schwertmann U. 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Advances in Soil Science.* (1). 171-200.
- Schwertmann U. 1993. Relations between iron oxides, soil color and soil formation. In Bigham J. M. and Giolkosz E. J. (eds) *Soil color. Spec. Publ.* (31). 51-69.

- Schwertmann U., Cornell R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH, Weinheim. ISBN 9783527296699
- Schwertmann U., Fitzpatrick R. W. 1977. Occurrence of lepidocrocite and its association with goethite in Natal soils. *Soil Science Society of America Journal*. (41). 1013-1018.
- Schwertmann U., Fitzpatrick R. W. 1992. In: Skinner H. C. W, Fitzpatrick R. W. (eds) *Biom mineralization Processes of Iron and Manganese*. Cremlingen-Destedt. CatenaVerlag. 7-30.
- Singh B., Wilson M. J., McHardy W. J., Fraser A. R., Merrington G. 1999. Mineralogy and chemistry of ochre sediments from an acid mine drainage near a disused mine in Cornwall. *U.K. Clay Minerals*. (34). 301-317.
- Smith K. S., Huyck H. L. O. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability and human toxicity of metals. In: Plumlee, G. S., Logsdon, M. J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues*. Society of Economic Geologists, Littleton. 29-70.
- Steely S., Amarasiriwardena D., Xing B. 2007. An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with humic acid molar mass fractions in contaminated soils. *Environmental Pollution*. (148). 590-598.
- Stemmer K. L. 1976, *Pharmacology and toxicology of heavy metals: antimony*. *Pharm. Ther.* A. (1). 157-160.
- Ströh-Neben U. 1998: *Erkundung ehemaliger Gerbereistandorte – Leitfaden*. Umweltbundesamt. Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung des BMBF. Berlin
- Szákóvá J. Tlustoš P., Balík J., Pavlíková D., Balíková M. 2001. *Chem. Listy* (95). 179-183.
- Tella M., Pokrovski G. S. 2009. Antimony (III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: an X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (73). 268-290.
- Thanabalasingam P., Pickering W. F. 1986. Arsenic sorption by humic acids. *Environmental Pollution*. (12). 233-246.

- Thanabalasingam P., Pickering W. F. 1990. Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of Mn, Fe and Al. *Water, Air and Soil Pollution*. (49). 175-185.
- Tighe M., Lockwood P., 2007. The importance of non-crystalline hydroxide phases in sequential extractions to fractionate antimony in acid soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. (38). 1487-1501.
- Tighe M., Lockwood P., Wilson S. 2005. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid. *J. Environ. Monit.* (7). 1177-1185.
- Tourky A. R., Mousa A. A. 1948. Studies on some metal electrodes. Part V. The amphoteric properties of antimony tri- and pentoxide. *J. Chem. Soc.* 759-763.
- Tschan M., Robinson B. H., Nodari M., Schulin R 2009. Antimony uptake by different plant species from nutrient solution, agar and soil. *Environ Chem* (6). 144-152.
- Tschan M., Robinson B., Johnson A. C., Bürgi A., Schullin R. 2010. Antimony uptake and toxicity in sunflower and maize growing in Sb(III) and Sb(V) contaminated soil. *Plant Soil*. (334). 235-245.
- Tye A. M., Young S. D., Crout N. M. J., Zhang N., Preston S., Bailey E. H., Davison, W., McGrath S. P., Paton G. L., Kilham K. 2002. Predicting arsenic solubility in contaminated soils using isotopic dilution techniques. *Environmental Science and Technology*. (36). 982-988.
- U.S. Geological Survey 2009. *Mineral Commodity Summaries 2009*. U.S. Geological Survey, Washington.
- Ullrich-Eberius C. I., Sanz A., Novacky A. J. 1989. Evaluation of arsenate and vanadate associated changes of electrical membrane potential and phosphate transport in *Lemna gibba*-G1. *Journal of Experimental Botany* (40). 119-128.
- Vaněk A., Ettler V., Grygar T., Borůvka L., Šebek O., Drábek, O. 2008. Combined chemical and mineralogical evidence for heavy metal binding in mining- and smelting-affected alluvial soils. *Pedosphere*. 18(4). 464-478.
- Vaughan D. J. 2006. Arsenic. *Elements* [online]. 2(2). 71-75. [cit. 2012-03-02]. Dostupné z <[http://www.ima-mineralogy.org/Elements/ELEMENTS\\_2\\_2.pdf](http://www.ima-mineralogy.org/Elements/ELEMENTS_2_2.pdf)>

- Vink B. W. 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in light of revised and extended Eh–pH diagrams. *Chemical Geology*. (130). 21-30.
- Wagner S., Peryea F., Filby R., 2003. Antimony impurity in lead arsenate insecticide enhances the antimony content of old orchard soils. *J. Environ. Qual.* (32). 736-738.
- Walsh P. A., Keeney D. R. 1975. Behaviour and phytotoxicity of inorganic arsenicals in soils. In: Woolson, E. A. (Ed.): *Arsenical Pesticides*. ACS Symposium Series 7. American Chemical Society. Washington D.C. ISBN 0-8412-0243-5
- Wauchope, R. D. 1975. Fixation of arsenical herbicides, phosphate, and arsenate in alluvial soils. *Journal of Environmental Quality*. (4). 355-358.
- Waychunas G. A., Rea B. A., Fuller C. C., Davis J. A. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (57). 2251-2269.
- Wilson S. C., Locwood P. V., Ashley P. M., Tighe M. 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*. Elsevier. 158:1169-1181
- Xu H., Allard B., Grimvall A. 1991. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water Air and Soil Pollution*. 57-58, 269-278.
- Yamauchi H., Fowler B. A. 1994. Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals. In: Nriagu J. O. (Ed.): *Arsenic in the Environment. Part II. Human Health and Ecosystem Effects*. Wiley. New York. 35-54. ISBN 9780471112310
- Yang T., Lai Q-L., Tang J-J., Chu G. 2002. Precipitation of antimony from the solution of sodium thioantimonite by air oxidation in the presence of catalytic agents, *Journal CSUT*. (9)2
- Yan-Chu H. 1994. Arsenic distribution in soils. In: Nriagu, J. O. (Ed.): *Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization*. Wiley. New York. 17-50. ISBN 9780471112310



Yuan L., Wang Y., Cai R., Jiang Q., Wang J., Li B., Sharma A., Zhou G. 2012. The origin of hematite nanowire growth during the thermal oxidation of iron. *Materials and Engineering*:B. Elsevier. 177(3). 327-336.

Zhao W., Wang Q. Q., Liu F. 2010.  $Pb^{2+}$  adsorption on birnessite affected by  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  pretreatments. *Journal of Soils Sediments*, (10). 870-878

Zhu Y., Merkel B. J. 2001. The dissolution and solubility of scorodite,  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  evaluation and simulation with PHREEQC2. *Wissenschaftliche Mitteilungen Institute für Geologie TU Bergakademie Freiberg. Germany*. (18). 72-87.

Zwicker W. K., Meijer W. O. J. G., Jaffe H. W. 1962. Nsutite-A widespread manganese oxide mineral. *Am. Mineral*. (47). 246-266.

## 9. SAMOSTATNÉ PŘÍLOHY

**Tabulka 2** Množství extrahovaného As, Sb, Fe a Mn ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) pomocí různých extrakčních činidel.

čínidlo vzorek	H <sub>2</sub> O		0,01 M CaCl <sub>2</sub>		1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		0,1 M Nb <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		DTPA		Lučavka/TOTAL	
	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch
<b>As</b>												
ferrihydrít	6,83	0,18	6,80	0,31	6,21	0,06	10,63	0,57	6,63	0,44	45,93	2,34
goethit	2,95	0,09	2,77	0,57	2,20	0,29	5,65	0,22	3,30	0,13	16,42	0,29
birnessit	13,41	0,67	12,07	0,63	11,61	0,05	13,53	0,33	14,78	0,13	29,46	0,63
<b>Sb</b>												
ferrihydrít	<DL	<DL	2,79	0,24	1,94	0,02	2,45	0,22	2,90	0,07	17,01	0,82
goethit	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	14,95	0,13
birnessit	6,23	0,17	5,76	0,01	6,32	0,27	4,31	0,03	8,82	0,33	25,10	1,60
<b>Fe</b>												
ferrihydrít	0,68	0,11	1,17	0,09	0,84	0,03	2,48	0,11	7,56	0,08	353,10	14,60
goethit	<DL	<DL	1,23	0,19	0,42	0,16	1,27	0,16	4,59	0,07	375,80	12,90
birnessit	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
<b>Mn</b>												
ferrihydrít	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
goethit	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
birnessit	24,99	0,06	44,27	1,91	56,70	0,58	10,63	0,16	104,33	0,21	524,50	19,80

<DL hodnota pod hranicí detekce  
smodch směrodatná odchylka