

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



Remediace půd kontaminovaných kovy a polokovy

Remediation of soils contaminated with metals and metalloids

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Marcela Pergerová

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková

Praha 2015



Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Autorka práce: Marcela Pergerová, dipl. tech.
Studijní program: Krajinářství
Obor: Krajinářství

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková

Název práce: **Remediace půd kontaminovaných kovy a polokovy**

Název anglicky: **Remediation of soils contaminated with metals and metalloids**

Cíle práce: Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky důležité pro přiblížení problematiky kontaminace půd kovy a polokovy. Bude pojednáno o jejich vlastnostech, zdrojích, působení na živé organismy a chování v půdě, přičemž budou též shrnuty základní vlastnosti půdního systému. Pozornost bude dále věnována remedičním technikám využívaným pro půdy kontaminované kovy a polokovy. V experimentální části práce bude posouzen vliv pH po aplikaci nanomaghemitu, nanomagnetitu a amorfního oxidu manganu na mobilitu arsenu v přirozeně kontaminované půdě. Experiment bude proveden metodou pH-statického loužičího testu.

Metodika: 1. Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
2. pH-statický loužičí experiment je veden v triplicátu, potřebná měření a analýzy jsou pečlivě provedeny.
3. Výsledná data jsou zpracována a statisticky vyhodnocena. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

Doporučený rozsah práce: 30-40 stran dle potřeby

Doporučené zdroje informací:

1. Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? Journal of Hazardous Materials 266, 141 -166.
2. Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. Journal of Colloid & Interface Science 399, 99-106.
3. Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. Environmental Pollution 172, 9-22.
4. 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.
5. Liphadzi, M. S., Kirkham, M. B., 2005. Phytoremediation of soil contaminated with heavy metals: a technology for rehabilitation of the environment - A review. South African Journal of Botany 71(1), 24 - 37.
6. Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. Journal of Environmental Management 146, 226-234.
7. Pulford, I. D., Watson, C., 2003. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees-a review. Environment International 29, 529 - 540.

Předběžný termín obhajoby: 2015/06 (červen)

Elektronicky schváleno: 23. 3. 2015
doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.
Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno: 26. 3. 2015
prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.
Děkan

ABSTRAKT

Jednou z možností remediace kontaminovaných půd kovy a polokovy je chemická stabilizace pomocí stabilizačních činidel. Oxidy a hydroxidy Fe, Mn a Al představují díky své stavbě a sorpčním schopnostem vhodné materiály pro stabilizační metody. Především oxidy Mn vykazují řadu vlastností, díky nimž mohou být dobrými sorbenty rizikových prvků. Jedná se především o nízké pH nulového náboje (pH_{ZPC}), strukturu umožňující snadnou sorpci iontů a velký specifický povrch.

Pomocí pH-statického loužicího testu (doba loužení 48 hodin) byla porovnávána účinnost tří Fe- a Mn- nanooxidů pro stabilizaci As a dalších rizikových prvků v přirozeně kontaminovaných půdách. Analýza byla provedena pro hodnoty pH v rozmezí od pH 4 do pH 7. Pro srovnání byla provedena i analýza kontrolního vzorku bez obsahu činidla.

Jako nejúčinnějším činidlem, ve srovnání s nanomaghemitem ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a nanomagnetitem (Fe_3O_4), se ukázal amorfní oxid manganu (AMO), a to především při nižších hodnotách pH. Aplikací AMO došlo ke snížení koncentrace As v extraktu ve všech vzorcích při pH 4 až pH 6. Nejvyššího snížení koncentrace As v extraktu, v porovnání s kontrolním vzorkem, bylo dosaženo při pH 4 (snížení o 74%) a pH 5 (snížení o 61%). Při pH 7 byl naopak v extraktu zaznamenán nárůst koncentrace As a Fe.

Při použití AMO také došlo k nárůstu koncentrace Mn, a to v rámci všech hodnot pH. Nejvyšší nárůst koncentrace Mn, v porovnání s kontrolním vzorkem, byl naměřen při pH 4. V kontrolním vzorku: 46,87 mg/kg, ve vzorku s AMO: 342,93 mg/kg.

Výsledky ukazují, že použití AMO pro chemickou stabilizaci kontaminovaných půd rizikovými kovy a polokovy by mohlo být vhodným řešením především v podmínkách s vyšším pH.

Klíčová slova: arsen, oxidy, kontaminace, půda, remediace, stabilizace

ABSTRACT

One of the methods to remediate soil contaminated with metals and metalloids is to stabilize it chemically using stabilizing agents. Oxides and hydroxides of Fe, Mn and Al are suitable materials to be applied in stabilizing methods due to their structure and sorption abilities. Specifically oxides of Mn feature a number of qualities thanks to which they can function as good sorbents of risky elements. The positive features include namely low pH of zero charge (pH_{ZPC}), structure which makes sorption of ions easy, and large specific surface.

A pH-static leaching test (the duration of leaching 48 hours) was applied to compare the efficiency of three Fe- and Mn- nano-oxides in the process of stabilization of As and other risky elements in naturally contaminated soil. The analysis was performed for pH ranging between pH 4 and pH 7. For the sake of comparison a control sample without an agent was analyzed too.

Amorphous manganese oxide (AMO) proved to be the most efficient agent as compared to nano-maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and nano-magnetite (Fe_3O_4); it was most efficient at lower pH values. When AMO was applied, the concentration of As in the extract was reduced in all samples ranging between pH 4 to pH 6. The greatest reduction of As concentration in the extract, as compared to the control sample, was with pH 4 (reduction by 74%) and pH 5 (reduction by 61%). On the other hand, when pH was 7, an increased concentration of As and Fe was recorded in the extract.

When AMO was used, concentration of Mn increased with all pH values. The greatest increase of Mn concentration, as compared to the control sample, was identified with pH 4. In the control sample it was: 46.87 mg/kg, in the AMO sample it was: 342.93 mg/kg.

The results show that the use of AMO for chemical stabilization of soil contaminated with risky metals and metalloids could be an appropriate solution namely in areas where pH is high.

Key words: arsenic, oxides, contamination, soil, remediation, stabilization

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Zuzany Micháلكové a že jsem uvedla veškeré literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala.

V Praze 13. 4. 2015

Poděkování:

Tímto bych chtěla srdečně poděkovat vedoucímu bakalářské práce, Ing. Zuzaně Michálkové, za odborné vedení, velkou pomoc při vypracovávání, trpělivost při opravách a za ochotu věnovat této práci tolik času.
Velký dík patří i mé rodině za podporu během studia.

V Praze 13. 4. 2015

OBSAH

1. Úvod	9
2. Cíle práce	10
3. Teoretická část	11
3.1. Definice pojmu půda	11
3.2. Složení půdy.....	11
3.3. Prvky v půdě	12
3.4. Vlastnosti půdy	13
3.4.1. Fyzikální vlastnosti	13
3.4.2. Chemické vlastnosti	13
3.4.3. Biologické vlastnosti půd	15
3.5. Kontaminace půd rizikovými prvky	15
3.5.1. Mobilita a toxicita rizikových prvků	16
3.5.1.1. Arsen	18
3.5.1.2. Olovo	19
3.5.1.3. Měď	19
3.5.1.4. Zinek	20
3.5.1.5. Kadmium	20
3.5.1.6. Rtuť	21
3.5.1.7. Chrom	21
3.5.1.8. Nikl	22
3.6. Metody remediace kontaminovaných půd	22
3.6.1. Chemická stabilizace	24
3.6.1.1. Stabilizační činidla na bázi oxidů a hydroxidů	25
3.6.1.1.1. Oxidy a hydroxidy Fe	25
3.6.1.1.2. Oxidy a hydroxidy Al	26
3.6.1.1.3. Oxidy a hydroxidy Mn	26
3.6.1.1.4. Amorfní oxid Mn	29
3.6.2. Fytoremediace	30
3.6.2.1. Fytostabilizace	31
3.6.3. Využití nanotechnologií v remediacích kontaminovaných půd	31
3.6.3.1. Nanočástice Fe ⁰	32
4. Experimentální část	34
4.1. Půdní charakteristika	34
4.2. Testované oxidy	35
4.3. pH-statický loužící test	36
4.4. Výsledky	36
4.5. Diskuse	41
5. Závěr	42
6. Seznam literatury	43

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Průměrné zastoupení jednotlivých složek minerální hlinité půdy ve stavu příznivém pro růst rostlin v objemových procentech	12
Obr. 2: Schématické znázornění kyselosti, neutrality a zásaditosti	14
Obr. 3: Ukázka typů struktur oxidů Mn	27
Obr. 4: Model struktury nanočástice Fe	33
Obr. 5: Graf koncentrace As v extraktu	37
Obr. 6: Graf koncentrace Fe v extraktu	38
Obr. 7: Graf koncentrace Mn v extraktu	39
Obr. 8: Graf koncentrace DOC v extraktu	40

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Průměrné elementární složení půd	13
Tab. 2: Maximální přípustné obsahy rizikových prvků	16
Tab. 3: Hodnoty LD ₅₀ u vybraných specií As	19
Tab. 4: Zhodnocení vybraných činidel chemické stabilizace	24
Tab. 5: Základní fyzikální vlastnosti půd (Mokrsko)	34
Tab. 6: Celkové obsahy prvků (Mokrsko)	35
Tab. 7: Množství As v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce	35

1. ÚVOD

Půda je významnou složkou životního prostředí. Je to nejsvrchnější vrstva zemské kůry, obsahuje vodu, vzduch i organismy. Vzniká dlouhodobými procesy přeměn hornin v půdu. V důsledku intenzivního rozvoje průmyslu a zemědělství však dochází ke zvýšené kontaminaci půd rizikovými kovy a polokovy, což se stává v současné době významným environmentálním problémem. V případě zvýšené biologické dostupnosti těchto prvků se může jednat o riziko pro všechny organismy v ekosystému, včetně člověka (Šarapatka et al., 2002).

Pro takto postižené půdy byly vyvinuty nejrůznější remediační technologie. Pomocí těchto metod je možné obsahy kovů a polokovů snížit nebo alespoň omezit jejich mobilitu, a tím zabránit jejich vstupu do organismů. Volba metod je ale především ovlivněna finanční a technickou náročností (Evanko et Dzombak, 1997).

V případě řešení *ex situ* se kontaminovaná půda vytěží a poté skládkuje nebo dále zpracovává. Metoda *in situ* řeší kontaminaci přímo na místě, bez vytěžení zemin. Pro remediace *in situ* můžeme použít buď biologické postupy, jako jsou například podporovaná bioremediace, fytořemediace a rhizořemediace nebo fyzikální a chemické postupy. Mezi tyto postupy patří např. elektrokinetická dekontaminace, vymývání půdy, solidifikace a stabilizace, chemická stabilizace, uzavření, enkapsulace nebo vitrifikace (Matějů, 2006).

Vhodným řešením na snížení nákladů by mohla být chemická stabilizace. Chemická stabilizace je prováděna pomocí látek, které na sebe vážou kontaminanty a znemožňují tak jejich šíření do životního prostředí. Těmito látkami mohou být např. oxidy Fe, Al nebo Mn (Komárek et al., 2013). Díky vysoké reaktivitě a velkému specifickému povrchu jsou pak zajímavé především nanooxidy Fe a Mn (Černík, 2006). Tento typ stabilizace, doprovázený dalšími metodami, např. fytořemediací, by se mohl stát efektivní metodou pro remediaci půd (Martin et Ruby, 2004).

2. CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky důležité pro přiblížení problematiky kontaminace půd kovy a polokovy. Bude pojednáno o jejich vlastnostech, zdrojích, působení na živé organismy a chování v půdě, přičemž budou též shrnuty základní vlastnosti půdního systému. Pozornost bude dále věnována remediačním technikám využívaným pro půdy kontaminované kovy a polokovy.

V experimentální části práce bude posouzen vliv pH po aplikaci nanomaghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), nanomagnetitu (Fe_3O_4) a amorfního oxidu manganu (AMO) na mobilitu As v přirozeně kontaminované půdě. Experiment bude proveden metodou pH-statického loužícího testu.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3. 1. DEFINICE POJMU PŮDA

Půda je jedním ze základních výrobních prostředků člověka, a proto zájem o ni sahá až do doby vzniku lidské společnosti. Z historického hlediska se názory na půdu a definici tohoto pojmu vyvíjely dvěma směry. Statické pojetí, starší a dnes již překonané, pokládalo půdu za neživou směs zvětralých hornin a odumřelých organických zbytků v různém stupni rozkladu. Toto pojetí ale nebralo ohled na vývoj půdy a jeho vztah k přírodnímu prostředí.

V dynamickém pojetí definici půdy asi nejužitečněji podal ruský geolog V. V. Dokučajev (1846 –1903). Půda je v jeho definici „samostatný přírodně-historický útvar, který vzniká a vyvíjí se zákonitým procesem, jež probíhá působením několika půdotvorných činitelů“. S podobnou definicí se můžeme setkat i u V. Nováka (1888-1967), zastávce dynamického pojetí půdy v Československu: „Půda je přírodní útvar, který se vyvinul z povrchových zvětralin zemské kůry a z organických zbytků, jeho stavba a složení jsou výsledkem působení klimatu a živých organismů žijících v půdě i na půdě“.

Uvedené definice zohledňují vztah mezi půdou a prostředím. Pro člověka je však nejdůležitější vlastností půdy její úrodnost. Právě touto vlastností se půda výrazně odlišuje od horniny, případně zvětralin. Můžeme tedy říci, že půda vzniká a vyvíjí se na styku a při vzájemném působení litosféry, atmosféry, biosféry a hydrosféry, ale také činností člověka jako významného půdotvorného činitele (Jandák et al., 2010).

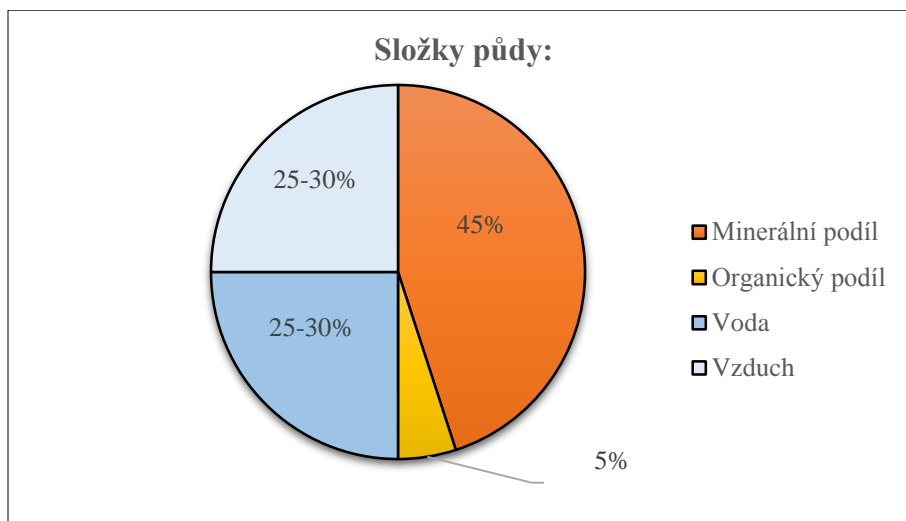
Mezi základní půdotvorné procesy řadíme zvětrávání, humifikaci (organické zbytky se mění v humus), eluviaci (vyplavování, ochuzování), iluviaci (obohacování), oglejení a glejový proces a zasolování (Tomášek, 2007).

Na zvětrávání hornin se podílí fyzikální, chemické a biologické procesy. Jejich účinky jsou závislé na podmínkách prostředí, většinou se tyto procesy uplatňují ve vzájemné kombinaci. Hloubka zvětrávání závisí na intenzitě a charakteru působících faktorů a na čase, po který zvětrávání probíhá. Největší hloubka se proto objevuje na starém reliéfu ve vlhkých tropech.

Zvětráváním vznikají různé sloučeniny a minerály charakterizované jako novotvary. Především to jsou oxidy a hydroxidy Al, Fe, Mn, Si a jílové minerály. Oxidy a hydroxidy Al, Mn a Fe vytvářejí také povrchové filmy na primárních a jílových minerálech. K novotvarům patří i vysrážené karbonáty, sulfáty a fosfáty (Němeček et al., 1990).

3. 2. SLOŽENÍ PŮDY

Půda v podstatě obsahuje neživou a živou složku. Neživá složka půdy se skládá z několika komponent: minerální částice, organická hmota, voda a vzduch. Průměrné zastoupení jednotlivých složek půdy je znázorněno na obrázku (Obr. 1). Kromě neživých složek obsahuje půda i půdní organismy, které mají zásadní význam pro většinu funkcí půdy. Bez organismů půda přestává být půdou a stává se substrátem (Šimek, 2007).



Obr. 1: Průměrné zastoupení jednotlivých složek minerální hlinité půdy ve stavu příznivém pro růst rostlin v objemových procentech (Šimek, 2007).

Pokud budeme na půdu nahlížet jako na heterogenní polydisperzní systém, bude se skládat z:

- Pevné fáze (minerální částice a organická hmota – disperzní podíl)
 - Kapalná fáze (půdní roztok)
 - Plynná fáze (půdní vzduch)
- } disperzní prostředí

Zatímco disperzní podíl, co do velikosti a původu značně variabilní, je v čase relativně stabilní, disperzní prostředí je nekonstantní jak v prostoru, tak v čase, a tím přispívá k významným fyzikálním a fyzikálně-chemickým změnám celé soustavy. Nejvýrazněji se tyto změny projevují v koloidním podílu (Němeček et al., 1990).

3. 3. PRVKY V PŮDĚ

Podle zastoupení v zemské kůře dělíme prvky na makroelementy a mikroelementy. Makroelementy jsou zastoupeny více než jedním váhovým procentem a jsou důležité pro speciální procesy jako transport kyslíku, elektronů atd., patří tedy k biogenním prvkům.

Mikroelementy (prvky stopové) jsou ostatní prvky zastoupené méně než jedním váhovým procentem a rozdělujeme je na nezbytné (esenciální), které jsou nutné pro růst rostlin, a na mikroelementy doplňkové (Kutílek, 2012).

Makroelementy: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg

Mikroelementy: H, Cl, P, C, Mn, S, N, F, Zn, Co, Cu, Br, Ga

Pedochemie jednotlivých prvků, tj. jejich zastoupení, formy výskytu, typy vazeb, chemické reakce, zapojování do biologických cyklů apod., je dána jejich postavením v periodické tabulce prvků (poloměr a hydratace iontů, valence), s jejich zastoupením v horninách a následným geochemickým a biochemickým chováním.

Největší zastoupení v půdě má O, který je vázaný v oxidech, hydroxidech, organických látkách, půdním vzduchu. Druhým nejrozšířenějším prvkem je Si, který je součástí křemene SiO₂, silikátových a jílových minerálů. Hliník, jako třetí nejvíce

zastoupený prvek v půdě, je vázaný hlavně v silikátech, oxidech a hydroxidech. Průměrné elementární složení půd je uvedeno v tabulce (Tab. 1). Údaje jsou v hmotnostních procentech (Jandák et al., 2010).

Prvek	%	Prvek	%	Prvek	%
Kyslík	49,00	Draslík	1,80	Dusík	0,20
Křemík	33,00	Uhlík	1,40	Mangan	0,08
Hliník	6,70	Sodík	1,10	Fosfor	0,08
Železo	3,20	Hořčík	0,80	Síra	0,04
Vápník	2,00	Titan	0,50	Měď	0,00

Tab. 1: Průměrné elementární složení půd (Jandák et al., 2010).

3. 4. VLASTNOSTI PŮDY

Vlastnosti půdy se obvykle dělí na vlastnosti fyzikální, chemické a biologické.

3.4.1. FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Pokud budeme brát půdu jako otevřený fyzikální systém, je každá půda charakteristická fyzikálními vlastnostmi. Fyzikální vlastnosti jsou určovány disperzitou půdních částic, jejich prostorovým uspořádáním a vzájemnými vztahy mezi pevnými částicemi, kapalnou fází a vzduchem.

Za významné fyzikální vlastnosti se považují (Šimek, 2007):

Textura: zrnitostní složení, zastoupení jednotlivých velikostí frakcí v minerálním podílu.

Struktura: prostorové uspořádání částic v půdě, velikost a tvar agregátů, tvar a distribuce půdních pórů.

Specifická hmotnost půdních částic.

Barva a teplota půdy.

3.4.2. CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Mezi základní chemické vlastnosti půdy řadíme:

- obsah jednotlivých prvků v pevné složce půdy, tedy elementární složení půdy
- minerální složení půdy včetně obsahu jílových minerálů
- složení půdního roztoku a půdního vzduchu
- obsah a složení půdní organické hmoty
- stav půdních koloidů a stav půdního sorpčního komplexu

Dále se hodnotí půdní reakce, vodivost půdy a půdního roztoku a redox potenciál (Eh) (Šimek, 2007).

Půdní koloidy

Koloidy vznikají zvětráváním a humifikací. Jsou charakteristické velkým měrným povrchem (10^0 až 10^2 m².g⁻¹), který je značně aktivní. K jejich nejdůležitějším

vlastnostem patří elektrický náboj povrchu. Tento náboj je většinou negativní a je buď permanentní, nebo proměnlivý. Permanentní náboj nezávisí na pH (Němeček, 1990).

Důležitou vlastností koloidů je schopnost poutat ionty opačného náboje. Pro koloidy je také typická proměnlivost a heterogenita. Koloidy zabezpečují půdě dynamické vlastnosti. Ovlivňují změnu pH a koncentraci iontů, změny vlhkosti a teploty. Vyvolávají procesy peptizace a koagulace. Také ovlivňují všechny agronomické a technologické vlastnosti půd, sorbují a desorbují ionty, což má zásadní význam pro výživu rostlin i mikroorganismů a pro chování cizorodých látek a škodlivin v půdě (Šimek, 2007).

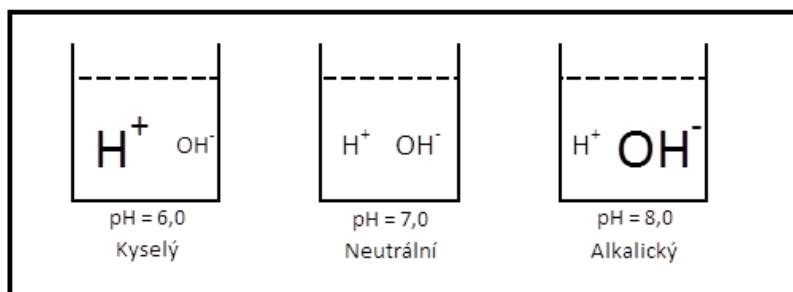
Reakce půdy (pH)

Mnoho chemických a biologických procesů v půdě závisí na koncentraci vodíkových kationtů H^+ a hydroxylových aniontů OH^- .

$$pH = -\log (H^+), \quad \text{kde } (H^+) \text{ je aktivita vodíkových iontů} \quad (1)$$

Stupnice hodnot pH je v rozmezí od 0 do 14. Při $pH < 7$ je koncentrace H^+ iontů vyšší než koncentrace OH^- iontů a roztoky jsou kyselé. Při $pH > 7$ je tomu opačně a roztoky jsou alkalické s převahou OH^- iontů, při $pH=7$ je roztok neutrální. Schématické znázornění je uvedeno na obrázku (Obr. 2).

Kyselost půdního roztoku způsobují hlavně dva kationty: hliník a vodík. V neutrálních a alkalických půdách s pH nad 7 dominují na výměnných místech půdních koloidů ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} a další bazické ionty, které nahradily vodík a hliník (Šimek, 2007).



Obr. 2: Schématické znázornění kyselosti, neutrality a zásaditosti (Šimek, 2007).

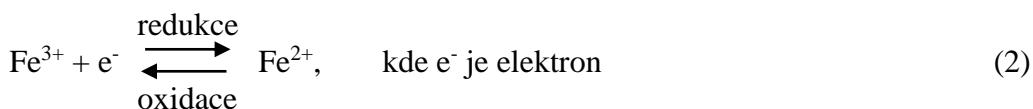
Množství těchto iontů také ovlivňuje rozpustnost a tím i přístupnost mnoha živin pro rostliny a mikroorganismy, např. Mn, Fe, Mg a Zn. Při velmi nízkém pH se zvyšuje rozpustnost např. Al, Fe nebo Mn, které se tak mohou stát toxickými pro rostliny a mikroorganismy. Při vysokém pH se rozpustnost mnoha prvků silně snižuje a organismy mohou trpět jejich nedostatkem.

Na acidifikaci nebo alkalizaci půd mají vliv jednak přirozené půdní procesy, jako je např. podzolizace, illimerizace, salinizace, solodizace, slancování, ale také antropogenně podmíněné procesy, jako je hnojení, vápnění, závlahy a jiné zásahy do půd. V důsledku nepřetržitého přístupu iontů H^+ do půdního prostředí má většina půd tendenci se okyselovat (Šarapatka et al., 2002).

Redox potenciál (Eh)

Při zvětrávání horninotvorných minerálů a při půdotvorných procesech se významně uplatňují oxidačně – redukční reakce. Oxidace a redukce jsou procesy, při nichž

prvky mění svůj oxidační stav. K tomu dochází výměnou elektronů. Oxidace elektrony uvolňuje, redukce elektrony spotřebovává. Nejvýznamnější redukčně-oxidační systémy v půdě představují ionty nebo sloučeniny dvojmocného a trojmocného železa (Jandák et al., 2010):



Měřítkem převahy oxidace či redukce je redox potenciál (Eh). Při silně redukčních podmínkách se hodnoty Eh v půdě pohybují od -400mV, v oxidačních podmínkách do 750mV. Tyto hodnoty závisí hlavně na zrnitostním složení, obsahu rozložitelných organických látek, provzdušenosti půdy i na ročním období.

K významným redukčním procesům v půdě patří hnití, rašelinění, denitrifikace a desulfurizace.

Mezi oxidační procesy řadíme mineralizaci a tlení, vznik železnatých a manganatých sloučenin, nitrigenezi a nitrifikaci, oxidaci siřných aminokyselin v bílkovinách a humusových kyselinách (Jandák et al., 2010).

Eh se měří jako potenciál platinové elektrody vzhledem k vodíkové elektrodě. Protože je však použití vodíkové elektrody jako referenční elektrody v praxi obtížné a naopak kalomelová elektroda je běžná, měří se ve skutečnosti Eh mezi platinovou a kalomelovou elektrodou (Šimek, 2007).

3.4.3. BIOLOGICKÉ VLASTNOSTI PŮD

Půdu je třeba posuzovat nejen z hlediska fyzikálních a chemických vlastností, ale i z hlediska biologických vlastností. Živé organismy mají značný vliv na procesy zvětvávání minerálů, procesy nitrifikace, denitrifikace, fixace vzdušného dusíku, mineralizace organických látek, humifikace. Podílejí se na vývoji a úrodnosti půdy.

Půdní organismy se účastní uvolňování nebo poutání živin potřebných pro zdárný růst rostlin, dokáží vázat látky, které by se jinak odplavily z půdního profilu, vylučují látky stimulující růst rostlin a produkují CO₂ (Kutílek, 2012).

3. 5. KONTAMINACE PŮD RIZIKOVÝMI PRVKY

Kontaminace půd se řadí spolu s vodní a větrnou erozí, záborem půd, degradací půdy úbytkem organické hmoty, narušením vodního režimu a acidifikací k procesům, které nepříznivě ovlivňují produkční a ekologické funkce půdy (Alloway, 1990).

Kontaminace se hodnotí z hlediska ekotoxikologického (vliv na ostatní složky ekosystému), humanotoxikologického (vliv na člověka) a ekonomického (snížení produkce) (MŽP, online).

Alloway (1990) a Adriano (2001) zařazují mezi rizikové prvky As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn. V nízkých koncentracích jsou tyto prvky přirozenou součástí zemské kůry a mohou se vyskytovat jak v ryzí formě, tak i ve formě solí.

Některé rizikové prvky (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni a Zn) jsou však pro organismy nezbytnou součástí k životu, jedná se tedy o esenciální prvky. Ovšem při vyšší než optimální koncentraci se stávají i tyto esenciální prvky toxickými. Rozhodující tedy je množství, které se pro organismy stává toxickým. Vyšší obsahy rizikových prvků

v půdách mají negativní účinky na biologické a fyzikálně – chemické procesy v půdách, přičemž mohou vstupovat do potravinového řetězce a negativně působit na zdraví člověka (Bencko, 1995).

Povolené limity obsahů rizikových prvků pro půdy ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) jsou uvedeny v legislativních předpisech vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. a č. 382/2001 Sb. a definují maximální úrovně obsahu rizikových prvků v zemědělských půdách (Tab. 2).

Prvek:	Výluh 2 M HNO_3		Výluh lučavkou	
	Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy
As	4,5	4,5	30,0	30,0
Pb	50,0	70,0	100,0	140,0
Cu	30,0	50,0	60,0	100,0
Zn	50,0	100,0	130,0	200,0
Cd	0,4	1,0	0,4	1,0
Hg	-	-	0,6	0,8
Cr	40,0	40,0	100,0	200,0
Ni	15,0	25,0	60,0	80,0

Tab. 2: Maximální přípustné obsahy rizikových prvků v zemědělských půdách (příloha 1 vyhlášky Ministerstva životního prostředí 13/1994 Sb.).

Rizikové prvky, na rozdíl od organických látek, nemohou být degradovány, čímž dochází k jejich akumulaci v půdách. Mohou být pouze imobilizovány nebo např. odstraněny fyzikálně-chemickými metodami (Kafka et Punčochářová, 2002).

Rizikové prvky se mohou do půdy dostat přirozeně či vlivem antropogenní činnosti. Přirozenými zdroji jsou hlavně nerosty a horniny či např. sopečná činnost. Antropogenními zdroji rizikových prvků jsou různá odvětví průmyslu a zemědělství, která mohou působit jak lokálně, tak v širším prostorovém měřítku (Beneš, 1993).

Mezi nejvýznamnější zdroje kontaminace patří zpracování rud, jejich drcení, mletí nebo pražení. Do půd se takto dostává především Pb, As, Se, Cd, Hg a Ni. Tavení Zn může způsobit tzv. horečku slévačů. Dalším zdrojem je také spalování fosilních paliv, kdy do atmosféry mohou unikat sloučeniny Pb, Cd, Hg, Cr v nadlimitních koncentracích. Při nadměrné aplikaci fosfátových hnojiv se do půd dostává především Cd a Pb. Pesticidy pak obsahují velká množství Pb, As, Cu, Cd a Hg (Kafka et Punčochářová, 2002).

3.5.1. MOBILITA a TOXICITA RIZIKOVÝCH PRVKŮ

Toxicita a biologická dostupnost jednotlivých rizikových prvků v prostředí je závislá na celkové koncentraci, speciaci kovu, pH, redoxním potenciálu, kationtové výměnné kapacitě, teplotě, chemickém a zrnitostním složení půdy, celkovém obsahu

organické hmoty a dalších faktorech. Některé z těchto faktorů jsou navzájem závislé a časově proměnné (John et Leventhal, 1995).

Hlavní interakce, které vedou k postupné akumulaci potenciálně toxických prvků v půdách, jsou následující:

Interakce s půdní organickou hmotou:

Probíhá většinou prostřednictvím tvorby komplexů. Některé látky ze skupiny primárních humusových látek (odumřelý rostlinný a živočišný materiál, výměšky kořenů rostlin a živočichů) tvoří stabilní komplexy s rizikovými prvky. V případě, že jsou rozpustné ve vodě, mohou zvýšit jejich mobilitu v půdách. Patří sem např. kyselina šťavelová, citronová, máselná, octová, mravenčí apod.

Syntézou z produktů rozkladu primárních humusových látek vznikají humusové látky sekundární, z nichž nejvýznamnější jsou huminové kyseliny a fulvokyseliny.

Rizikové prvky, které reagují s huminovými kyselinami, jsou obvykle vázány v půdě ve formě nerozpustných komplexů a jsou imobilní.

Komplexy s fulvokyselinami jsou v půdě rozpustné, s možností migrovat v profilu. Rozpustnost těchto komplexů silně závisí na poměru fulvokyselina/kov (Šarapatka et al, 2002).

Adsorpce na jílové minerály:

Adsorpční schopnost jílu vyplývá z jeho negativního náboje, což mu dává schopnost poutat kationty rizikových prvků. Kationtová výměnná kapacita je pro jednotlivé minerály různá a klesá v pořadí: montmorillonit = vermikulit > illit = chlorit > kaolinit. V půdním roztoku dochází ke vzájemné konkurenci mezi ionty rizikových prvků a převládajícími ionty, nejčastěji Ca^{2+} (Šarapatka et al., 2002). Vyšší schopnost montmorillonitu poutat rizikové prvky než je tomu u kaolinitu uvádí např. Griffin et al. (1977).

Sorpce na povrchu hydratovaných oxidů Fe, Mn, Al a amorfních alumosilikátů:

Adsorpční mechanismy probíhající na oxidech kovů lze rozdělit do dvou základních skupin:

- a) specifická (chemická) adsorpce – selektivnější a málo vratné reakce vytvářející stabilnější komplexy vnitřní sféry
- b) nespecifická (fyzikální) adsorpce – méně selektivní, tvorba méně stabilních komplexů vnější sféry

Mezi specifickou adsorpcí patří i komplexotvorné procesy, které se odehrávají mezi kovovými ionty v roztoku a funkčními $-\text{OH}$ skupinami na povrchu oxidů. V závislosti na pH roztoku mohou mít tyto skupiny záporný (vysoké pH) či kladný (nízké pH) náboj (McBride, 1994).

Komplexotvorné reakce oxidů s ionty kovů a As jsou zobrazeny pomocí rovnic (3) a (4) (Komárek et al., 2013):



Povrchové srážení/ koprecipitace:

Ke srážení dochází hlavně při akumulaci prvků ve formě hydratovaných oxidů, uhličitánů nebo fosforečnanů. Vzrůstající množství adsorbovaného kovu může na

povrchu půdních koloidů vyvolat vznik jeho sraženiny. Pokud sraženina obsahuje komponenty odvozené z minerálu i půdního roztoku, mluvíme o koprecipitaci (Šarapatka et al., 2002).

Rozpustnost většiny rizikových prvků závisí na pH půdy. Jednotlivé prvky jsou většinou mobilnější při kyselé reakci půdy. K výraznému zvýšení rozpustnosti některých těchto prvků dochází při pH (Šarapatka et al., 2002):

Pb < 4,0; Cu < 4,5; Zn < 6,0; Cd < 6,5; Hg < 4,0; Ni < 5,5

Toxické působení rizikových prvků bývá mnohostranné a působí v podstatě na celý organismus. Některé rizikové prvky mají výrazné toxické účinky i v elementární formě. Toxicita je způsobena interakcí mezi cílovým orgánem a volným iontem. Toxické účinky se mohou projevit různě, od dermatitid, přes zažívací potíže až k selhání nebo poškození orgánů. Také mohou být příčinou rakovinných procesů.

Hlavními vstupními branami iontů rizikových prvků jsou dýchací ústrojí, trávicí ústrojí a kůže. V případě teratogenních látek i placenta. Ionty jsou do těla vstřebávány a po určité době pronikají do krve, jejímž prostřednictvím jsou transportovány na různá cílová místa v organismu. Jako cílové jsou označovány orgány, které jsou příslušným prvkem ovlivňovány, nebo je v nich prvek ukládán. Například pro As jsou cílovými orgány centrální nervový systém, kůže a vlasy, pro Pb jsou to dlouhé kosti, mozek, játra, ledviny a placenta (Kafka et Punčochářová., 2002).

3.5.1.1. ARSEN (As, lat. Arsenicum)

Arsen je toxický polokov a patří mezi 20 nejrozšířenějších prvků vyskytujících se v půdách, zejména v sulfidických minerálech. V přírodních systémech může As existovat teoreticky ve čtyřech oxidačních stavech (-III, 0, +III, +V). Kovový As (0) se vyskytuje zřídka a oxidační stav (-III) se vyskytuje jen v extrémně redukčních podmínkách. V oxidačních podmínkách je více stabilní a dominantní As^{5+} . V redukčních podmínkách je stabilnější a dominantní As^{3+} (Duker et al., 2005).

Přirozeně je As součástí sulfidických minerálů jako arzenopyrit ($FeAsS$), löllingit ($FeAs_2$), realgar (As_4S_4), pyrit (FeS_2) a auripigment (As_2S_3) (Soudek et al., 2006).

Po uvolnění ze sulfidů je As^{3+} oxidován na As^{5+} a v závislosti na jeho koncentraci mohou sloučeniny As koprecipitovat s nově tvořenými hydroxidy Fe. Také mohou být adsorbovány na povrchu těchto minerálů, popřípadě se mohou zapojit do obou procesů. Hydroxidy Fe, goethit ($\alpha-FeOOH$) a ferrihydrit, jsou nejdůležitějšími sorbenty As v půdách, ale svůj význam mají i oxyhydroxidy Al, Mg a jílové minerály.

Mobilita As je tedy dána především intenzitou sorpce v půdě a je v porovnání s mobilitou Cd nebo Zn velmi nízká (Száková et al., 2007).

Důležitou roli hrají při oxidaci či redukci As v půdě mikroorganismy, jež jsou schopny redukovat arseničnany na arsenitany a poté je methylovat na dimethylarsin (Tripathi, 2007).

Toxicita jednotlivých specií se velmi liší. Za nejvíce toxický je považován As^{3+} . Methylované formy As jako monomethylarsenitá kyselina (MMA), dimethylarsenitá kyselina (DMA) a tetramethylarsonium (TETRA) jsou méně toxické než formy

anorganické. Organické formy, ke kterým se řadí arsenobetain (AsB) a arsenocholin (AsC), jsou netoxické. Hodnoty LD₅₀ pro určité specie jsou uvedeny v tabulce (Tab. 3) (Štěpánková et al., 2012).

Specie:	Hodnoty LD₅₀ [mg kg⁻¹]
As(III)	15 - 42
As(V)	20 - 800
MMA	700 - 1800
DMA	1200 - 2600
TETRA	890
AsB	10 000

Tab. 3: Hodnoty LD₅₀ u vybraných specií As (Štěpánková et al., 2012)

V rostlinách je As kumulován nejvíce kořeny, méně jsou kontaminovány nadzemní části a nejméně generativní orgány. Fytotoxicita As se u rostlin projevuje plazmolýzou pletiv a žloutnutím listů vedoucím až k nekróze špiček a okrajů listů (Beneš, 1994).

3.5.1.2. OLOVO (Pb, lat. Plumbum)

Olovo je měkký, těžký a toxický kov. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství: Pb²⁺ a Pb⁴⁺. Průměrný obsah v půdách je 5 – 50 mg.kg⁻¹. Mezi nejdůležitější minerály obsahující Pb patří galenit (PbS), cerusit (PbCO₃) a anglesit (PbSO₄). V rudách obsahujících PbS se často vyskytuje i Zn, Cu, Fe a některé další kovy (Bencko, 1995).

Mobilita Pb v půdách je velmi malá. Uhličitany a sírany Pb jsou většinou málo rozpustné a Pb je také dobře adsorbováno jílovými minerály a humusovými látkami. Největší akumulace Pb je proto v humusovém půdním horizontu. S přibývajícím hloubkou obsah Pb klesá (Beneš, 1993).

Půda se na kontaminaci rostlin Pb podílí jen nepatrně. Hlavním zdrojem kontaminace je imisní spad z ovzduší. Olovo se nejvíce ukládá v kořenech. V nadzemních částech rostlin jsou koncentrace nízké, a to i u silně kontaminovaných půd. Příjem Pb rostlinami se snižuje vápněním nebo použitím vyzrálého kompostu (Beneš, 1993).

3.5.1.3. MĚĎ (Cu, lat. Cuprum)

Měď je měkký ušlechtilý kov. V půdě se vyskytuje ve formě iontů Cu²⁺ a v komplexech. Ionty Cu⁺ vznikají v půdě pouze redukcí Cu²⁺ v anaerobních podmínkách.

Hlavními rudami obsahujícími Cu jsou kuprit (Cu₂O), malachit Cu(OH)₂.CuCO₃, azurit Cu(OH)₂.2CuCO₃, chalkosin (Cu₂S), chalkopyrit (CuFeS₂) a bornit (CuFeS₄). Z větší části je Cu v rudách ve formě sulfidů, menší část ve formě uhličitánů a oxidů. V malém množství se může vyskytovat jako čistý kov (Bencko, 1995).

Měď je v půdě silně sorbována. Proto je nadměrné hromadění Cu v rostlinách výjimečné. Je to způsobeno i tím, že Cu je pevně vázána v kořenech rostlin a její transport i pohyblivost v nadzemních částech rostlin je malá (Beneš, 1994).

Měď je prvek esenciální, ale i potenciálně toxický. Nedostatek Cu se projevuje anémií, která je výsledkem ztráty schopnosti absorbovat Fe^{2+} z potravy. Měď se hromadí především v játrech a kostní dřeni a může vést k vážným zdravotním potížím. Značnou toxicitu má tento kov pro nižší organismy typu plísní, bakterií a nižších hub (Kafka et Punčochářová, 2002).

3.5.1.4. ZINEK (Zn, lat. Zincum)

Zinek je měkký nešlechtilý kov. Je amfoterní, snadno reaguje jak s anorganickými kyselinami, tak s organickými látkami. V přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách, a to pouze v mocenství Zn^{2+} . Koncentrace Zn v půdách kolísá od 10 do 300 mg.kg^{-1} suché hmotnosti. Významný vliv na obsah Zn v půdách má jeho obsah v matečních horninách. Hlavní rudou obsahující Zn je sfalerit (ZnS). Dalšími minerály jsou zinkit (ZnO), smithsonit (ZnCO_3), willemit (ZnSiO_4) a hemimorfit $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$ (Bencko, 1995).

Obsah výměnného Zn v půdě závisí na obsahu koloidů, aktivních fosforečných iontů, ale také na hodnotě pH. Uvolnitelný Zn se sorbuje hlavně na jílnaté částice, na druhotné oxidy Fe, Mn, Al a na organickou hmotu (Beneš, 1994).

Thustoš et al. (2006) uvádějí, že při změně hodnoty pH kontaminované půdy z 5,5 na 7,3 poklesl mobilní podíl Zn v půdě o 70%.

Zinek patří k esenciálním prvkům. V organismech je aktivátorem a stabilizátorem řady enzymů. Je nezbytný pro tvorbu bílkovin a nukleových kyselin. Je důležitý pro funkce imunitního systému. Nedostatek Zn může být příčinou dermatitid, vážného poškození imunitního systému a zpomalení růstu. Také nadměrné množství Zn může vyvolávat vážné zdravotní problémy. Oxid zinečnatý (ZnO) způsobuje tzv. horečku z kovů, která se projevuje vysokými teplotami, dehydratací, únavou a bolestmi hlavy (Kafka et Punčochářová, 2002).

Pohyb Zn v rostlině je velmi omezen, kumuluje se především v kořenech. Ve starých listech je prakticky imobilní. Imobilita je vysvětlována jeho reakcí s P. Nadbytek Zn se projevuje zpomalením růstu kořenů i listů (Beneš, 1994).

3.5.1.5. KADMIUM (Cd, lat. Cadmium)

Kadmium je vysoce toxický, měkký kov. Chemicky je příbuzný se Zn. Vyskytuje se v řadě anorganických i organických sloučenin. Ve sloučeninách se vyskytuje téměř pouze v mocenství Cd^{2+} . Sloučeniny Cd^{2+} jsou silně nestálé. Přirozeně se vyskytuje spolu se Zn a Pb v rudách obsahujících sulfidy těchto kovů. Hlavním faktorem limitujícím obsah Cd v půdách je chemické složení mateční horniny (Bencko, 1995).

Průměrný obsah Cd v půdě se pohybuje v rozmezí $0,01 - 1,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Rozpustnost Cd klesá s rostoucím pH. V alkalických půdách je značně imobilní. A při $\text{pH} > 7,5$ se stává Cd nerozpustným. Při $\text{pH} < 5$ je mobilnější než Zn. Vysoká mobilita Cd bývá také ovlivňována vysokou koncentrací Cl^- v půdním roztoku (Beneš, 1994).

Tlustoš et al. (2006) uvádějí, že při změně hodnoty pH kontaminované půdy z 5,7 na 7,3 poklesl mobilní podíl Cd o 50%.

Kadmium má kumulativní účinky. Koncentruje se především v ledvinách a v menší míře i v játrech. Přijaté Cd se z organismu vylučuje jen velmi pozvolna a obtížně. Způsobuje např. vysoký krevní tlak, poškození ledvin, destrukci červených krvinek a může vyvolat i rakovinu plic nebo řídnutí kostí (Kafka et Punčochářová, 2002).

Většina rostlin je vůči Cd tolerantní. Některé průmyslové rostliny fungují jako hyperakumulátory a Cd působí na jejich vývoj dokonce příznivě. Nejvíce Cd akumuluje listové zeleniny nebo houby (Beneš, 1994).

3.5.1.6. RTUŤ (Hg, lat. Hydrargyrum)

Rtuť je toxický kov. Obsah v půdě se pohybuje v rozmezí 0,02–0,2 mg.kg⁻¹ a je dán především pedogenetickými procesy. Hlavním minerálem je sulfid rtuťnatý (HgS). Mezi základní formy Hg řadíme: elementární Hg, Hg²⁺ a methylrtuť (CH₃Hg⁺). Hg⁰ se vyznačuje těkavostí a nízkou vodorozpustností a jedná se o nejméně toxickou formu. Rozdělení forem Hg v půdách je silně závislé na půdním pH a redox potenciálu (Cibulka, 1991).

Při nízkém pH sorbuje Hg především humus, při vyšším pH sorbují Hg hlavně jílové minerály a hydratované oxidy Fe a Mn. Methylrtuť je sorbována minimálně (Beneš, 1994).

Rtuť má schopnost významně se kumulovat v těle. Mezi nejnebezpečnější sloučeniny Hg patří methylrtuť (CH₃Hg⁺). Vzniká působením methanogenních bakterií na anorganické sloučeniny v anaerobním prostředí. Methylrtuť patří mezi mutagenní a embryotoxické látky (Kafka et Punčochářová, 2002).

Rostlinami je Hg přijímána velmi snadno. Množství Hg v rostlinách není příliš ovlivňováno jeho obsahem v půdě, ale je přímo úměrné jeho obsahu ve vzduchu. Rtuť přijatá z půdy je kumulována rostlinami především v kořenech (Beneš, 1994).

2.5.1.7. CHROM (Cr, lat. Chromium)

Chrom je velmi tvrdý, ale také křehký kov. Ve stopovém množství je významným esenciálním prvkem. Obsah Cr v půdách je od 5 do 120 mg.kg⁻¹. V přírodě se vyskytuje výhradně ve sloučeninách. Z minerálů je nejvýznamnější chromit (FeOCrO₃) a krokoit (PbCrO₄). Chrom může mít několik oxidačních stupňů, od +2 do +6 (Bencko, 1995).

Mobilita Cr v půdě závisí na pH, stupni rozkladu organické hmoty, obsahu jílových minerálů a redox potenciálu půdy. V půdě se většina Cr nachází v málo pohyblivé formě kationtů Cr³⁺ vázaných na oxidy Fe a Al. Toxicita Cr závisí na stupni oxidace. V oxidačních podmínkách se oxiduje na Cr⁶⁺, který je v půdách velmi mobilní. Pro většinu organismů je Cr⁶⁺ značně toxický a při vysokém obsahu Cr v půdách klesá její úrodnost. Nejvíce Cr se kumuluje v kořenech rostlin, méně v listech a stoncích. Nejnižší obsahy byly zjištěny v zrna (Kafka et Punčochářová, 2002).

2.5.1.8. NIKL (Ni, lat. Niccolum)

Nikl je feromagnetický kov. V přírodě se vyskytuje převážně ve formě sulfidů a křemičitanů. Z minerálů jsou to nikelin (NiAs), chloantin (NiAs₂), millerit (NiS), gersdorffit (NiAs₂), ullmanit (NiSbS) či garnierit ((NiMg)SiO₃·2H₂O). Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Ni²⁺.

Nikl je biogenní, esenciální prvek. Nedostatek u zvířat se projevuje zpomalením růstu, anémií a snížením aktivity některých enzymů. Vysoký obsah Ni omezuje růst rostlin a potlačuje fotosyntézu a transpiraci (Bencko, 1995).

Ve vyšších množstvích patří Ni mezi prvky se silně toxickými účinky na člověka. Nejtoxikčtější sloučeninou je tetrakarbonyl nikl (Ni(CO)₄), který může být příčinou vzniku rakoviny plic nebo rakoviny nosní a krční sliznice. Mutagenita Ni byla však prokázána pouze u testovaných zvířat (Kafka et Punčochářová, 2002).

3. 6. METODY REMEDIACE KONTAMINOVANÝCH PŮD

Termín „remediace“ byl odvozen z anglického slova „remedy“, které je možno volně přeložit jako „napravit, dát do pořádku“ nebo také jako „lék, léčebný prostředek“ (Vácha, 2002).

Před vlastním návrhem remediační technologie je třeba pečlivě posoudit konkrétní poměry na lokalitě (Vácha, 2002):

- typ a koncentraci kontaminantu
- fyzikální formu kontaminantu v půdním prostředí
- chemické, fyzikální, biologické vlastnosti kontaminantu
- základní pedologické charakteristiky lokality
- velikost kontaminované plochy
- využití lokality
- historii kontaminace dané lokality

Remediační technologie mohou být rozděleny podle místa použití do dvou základních skupin:

Metody ex-situ.

Kontaminovaná zemina je z místa odvezena a následně podle druhu kontaminace zpracována. Do 80. let minulého století se problémy znečištění řešily pouze touto metodou. Patří sem např. extrakce, solidifikace, chemicko-tepelný rozklad, stimulovaná biodegradace atd.

Tyto způsoby odstraňování kontaminantů jsou finančně náročné, destruktivní ve vztahu k půdním vlastnostem i životnímu prostředí a také velmi náročné v následné péči o úložiště odpadů. Dnes dáváme přednost takovým metodám, které půdu zbaví kontaminantů při současném zachování funkce a vlastností půdy, takže může být dále využívána. Možným východiskem jsou metody *in-situ*.

Metody in-situ.

Tyto metody využívají dekontaminačních technik přímo v místě znečištění. Jsou proto více šetrnější k životnímu prostředí. Při aplikaci těchto metod je ale nutné dbát na to, aby se mobilní látky dále nešířily a nekontaminovaly větší území. Mezi základní metody řadíme extrakci, solidifikaci, izolaci, ředění, elektrokinetické procesy, degradaci, fytoremediaci, imobilizaci (Petrová et al., 2013).

Při remediaci půd kontaminovaných rizikovými prvky můžeme použít tři základní typy technik:

- odstranění polutantu
- stabilizaci polutantu
- přirozené oslabení polutantu

Organické polutanty se nacházejí především v systému půdních pórů, anorganické polutanty jsou především na povrchu půdních agregátů, případně rozpuštěné v půdním roztoku. Anorganické kontaminanty jsou většinou chemické prvky a jsou tedy nedegradovatelné, při jejich remediaci není možné používat biologické degradace (Dercová et al., 2005).

Na základě zvoleného postupu remediace lze tyto metody rozdělit do několika následujících kategorií (Evanko et Dzonbak, 1997):

- Izolační metody
 - Pokryvné bariéry – nepropustné bariéry bránící infiltraci povrchové vody do kontaminované půdy a tím zabránění dalšího šíření kontaminantu.
 - Podpovrchové bariéry – bariéry sloužící k izolaci kontaminované půdy a vody kontrolováním pohybu podzemní vody.
- Imobilizační metody
 - Solidifikace/stabilizace – kombinace metod, jejichž cílem je vytvoření pevné hmoty, která fyzicky naváže kontaminant (solidifikace) a fixace pomocí chemických procesů za účelem tvorby méně mobilních frakcí (stabilizace).
 - Vitifikace – vysokoteplotní ošetření kontaminované oblasti, která vede k vytvoření materiálu skelné povahy a následnému snížení mobility kontaminantů.
- Redukce toxicity a mobility
 - Chemická úprava – snížení mobility kontaminantů pomocí chemických procesů
 - Propusné aktivní stěny – stěny tvořené reaktivním materiálem (např. elementární železo, vápenec), který zachycuje kontaminanty ve vodě protékající touto bariérou.
 - Biologická úprava – využití přírodních biologických procesů jako pomoc při remediaci kovů v půdě (fytoremediace, bioakumulace, biochemické procesy).
- Fyzikální separace
 - Fyzikální separace – procesy používané *ex-situ*, které se snaží o separaci kontaminovaného materiálu od zbylé půdní hmoty využitím určitých fyzikálních charakteristik kovů a půd (sítování, gravitační koncentrace, magnetická separace, pěnová flotace).
- Extrakce
 - Vymývání půdy – jedná se o *ex-situ* proces použití vodného roztoku o specifickém složení.
 - Pyrometalurgická extrakce – využívání zvýšené teploty pro oddělení kovů od pevné fáze.

- Zaplavování půdy – využívá rozpouštění a přechodu kontaminantů do roztoku během interakce půdy a vodného roztoku, který je do půdy injektován.
- Elektrokinetická úprava – odstraňování kontaminantů nacházejících se v iontové formě pomocí elektromigrace, nebo odstraňování organických látek ve vodném roztoku elektroosmózou.

3.6.1. CHEMICKÁ STABILIZACE

Metody chemické stabilizace pomocí stabilizačních činidel snižují vyplavování stopových kovů a jejich biologickou dostupnost prostřednictvím adsorpce na povrch minerálů, vytváření stabilních komplexů s organickými ligandy, povrchového vysrážení a iontové výměny.

V posledních letech byla použita při chemické stabilizace řada stabilizačních činidel. Ve studiích zabývajících se touto tematikou se používají odlišná stabilizační činidla pro různě kontaminované půdy. Studie častěji zkoumají větší množství činidel různého charakteru a poté porovnávají jejich efektivitu. Stabilizační činidla lze rozdělit podle jejich povahy na několik skupin: fosfátové materiály, organická hmota, jílové materiály, alkalické materiály, (hydro)oxidy kovů (Fe, Mn, Al) a zeolity. Zhodnocení efektivitu vybraných stabilizačních činidel je uvedeno v tabulce (Tab. 4) (Kumpiene et al., 2008).

Stabilizační činidla:	As	Cu	Cr	Zn	Pb
Oxidy Mn	++		-		
Oxidy Fe	++	+/-	++	+	+
Fosfátové materiály	-	+		+	++
Alkalické materiály	-	+	-	++	+/-
Jílové minerály	+	+		++	+
Organická hmota	+/-	+/-	++	+/-	+/-

Míra efektivitu: (++) velmi dobrá
 (+) uspokojivá
 (+/-) nejasný výsledek
 (-) negativní
 () nebyla zkoumaná

Tab. 4: Zhodnocení vybraných činidel chemické stabilizace (Kumpiene et al., 2008).

Používání fosfátových činidel je spojováno hlavně s imobilizací Pb. Používají se především apatit, fosfátové horniny, fosfátové soli, kyselina fosforečná a jejich kombinace. Souhrnně lze říci, že efektivita remediace půd kontaminovaných Pb pomocí fosfátových činidel je velmi vysoká.

Imobilizace kontaminantů prostřednictvím organické hmoty se řídí jak hodnotou pH, tak stupněm humifikace organického materiálu. Vliv organických materiálů na imobilizaci prvků je tedy značně specifický a nelze formulovat obecné závěry. Jediným prvkem, pro jehož imobilizaci se organická hmota téměř ve všech případech osvědčila, je Cr.

Stabilizační činidla z jílových minerálů se osvědčila především pro imobilizaci Zn. Jako velmi efektivní se ukázaly např. palygorskit ($(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez, 2003a) a sepiolit ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{2.6}\text{H}_2\text{O}$) (Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez, 2003b).

Alkalické materiály se běžně používají jako stabilizační činidla za účelem snížení toxicity rizikových prvků v půdách. Bylo pozorováno, že vápnění přispívá k nižšímu příjmu toxických prvků rostlinami převážně díky změně půdního pH a zvýšené koncentraci Ca^{2+} (Adriano, 2004). Hlavním výsledkem aplikace těchto činidel je zvýšení půdního pH. Tato vlastnost činí z alkalických činidel nevhodné materiály pro snižování mobility prvků vyskytujících se v aniontové formě – např. As nebo Cr^{VI} , neboť tyto prvky vykazují v alkalických podmínkách vysokou mobilitu (Mench, 2003). Mezi další materiály alkalické povahy používané při remediaci patří popílký vznikající při spalování uhlí. Mimo přímé aplikace se používá těchto popílků i jako prekurzorů pro tvorbu zeolitů (Adriano, 2004).

3.6.1.1. STABILIZAČNÍ ČINIDLA NA BÁZI OXIDŮ A HYDROXIDŮ

Oxidy a hydroxidy, případně hydratované oxidy kovů Fe, Mn a Al jsou díky svým adsorpčním schopnostem předmětem zájmu jako možná činidla pro chemickou stabilizaci půd. Mezi důležité parametry oxidů, které přímo souvisí s adsorpčními mechanismy, patří specifický povrch těchto oxidů, který udává rozsah plochy sorbentu, na který se mohou stopové prvky vázat. Se specifickým povrchem pak souvisí kationtová výměnná kapacita. Dalším důležitým parametrem je pH nulového náboje (pH_{ZPC}), které představuje hodnotu pH, při kterém je koncentrace kladných i záporných sorpčních míst na povrchu sorbentu stejná. Z hodnoty pH_{ZPC} pak lze určit, při jakém pH bude mít daný oxid kladný či záporný povrchový náboj (Bradl, 2004).

3.6.1.1.1. OXIDY A HYDROXIDY Fe

Železo se vyskytuje především v oxidačních stavech Fe^{2+} a Fe^{3+} . Účastní se různých půdních reakcí. Ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti půdy a tím i rozpustnost a přijatelnost živin rostlinami. Rozpustnost sloučenin Fe je značně závislá na pH. V kyselých a periodicky zavlažovaných půdách je Fe značně mobilní a může působit toxicky na rostliny. S přibývajícím alkalinitou se rozpustnost Fe značně snižuje (Beneš, 1994).

Za účelem chemické stabilizace jsou ze všech oxidů nejvíce zkoumány právě oxidy Fe. Mezi hlavní oxidy Fe použitelné pro chemickou stabilizaci patří goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetit (Fe_3O_4), lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) a ferrihydrit

(obecně $\text{Fe}(\text{OH})_3$), které jsou díky svému vysokému specifickému povrchu důležitou součástí půdního sorpčního komplexu (Komárek et al., 2013).

Využití a porovnání účinnosti sorpce As na hematit, magnetit a goethit uvádí ve své práci například Giménes et al. (2007), kdy nejméně efektivní byl goethit a nejefektivnější hematit.

Za účelem chemické stabilizace, a tím zvýšení obsahu Fe v půdách, se setkáváme s použitím prekurzorů těchto oxidů. Jedná se především o sulfidy Fe, elementární železo Fe (0) a směsi obsahující tyto prekurzory (železný šrot, železné piliny, různé odpadní produkty apod.) (Komárek et al., 2013).

Efektivitu těchto prekurzorů pro imobilizaci As porovnávali Hartley et al. (2004). Pořadí účinnosti bylo následující: sulfáty Fe (III) > sulfáty Fe (II) > Fe^0 > goethit. Při použití sulfátů Fe (III) a Fe (II) ale docházelo ke zvyšování mobility především Pb a Cd.

Sulfáty také mají vliv na acidifikaci prostředí, které je pak nutno upravovat alkalickým přídatkem, například vápněním (Komárek et al., 2013).

3.6.1.1.2. OXIDY A HYDROXIDY Al

Nejvhodnějšími oxidy Al pro použití při chemické stabilizaci jsou především gibbsit ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), boehmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) a diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$) (Komárek, 2013).

Nejlepší výsledky při stabilizaci As byly získány při použití syntetického $\text{Al}(\text{OH})_3$ a syntetického FeOOH (dosahující téměř 100% účinnosti), což byl lepší výsledek než při použití Fe oxyhydroxidů nebo jílových minerálů (Garcia-Sanchez et al., 2002).

Oxidy Al jsou také spolu s oxidy Fe přítomny v kalu po zpracování bauxitu (tzv. červený kal), který se také používá jako půdní přídatek při remediaci. Při použití tohoto činidla došlo k výraznému snížení koncentrace Cd, Pb a Zn v salátu *Lactuca sativa L.* o 86%, 58% a 73% (Lee et al., 2009).

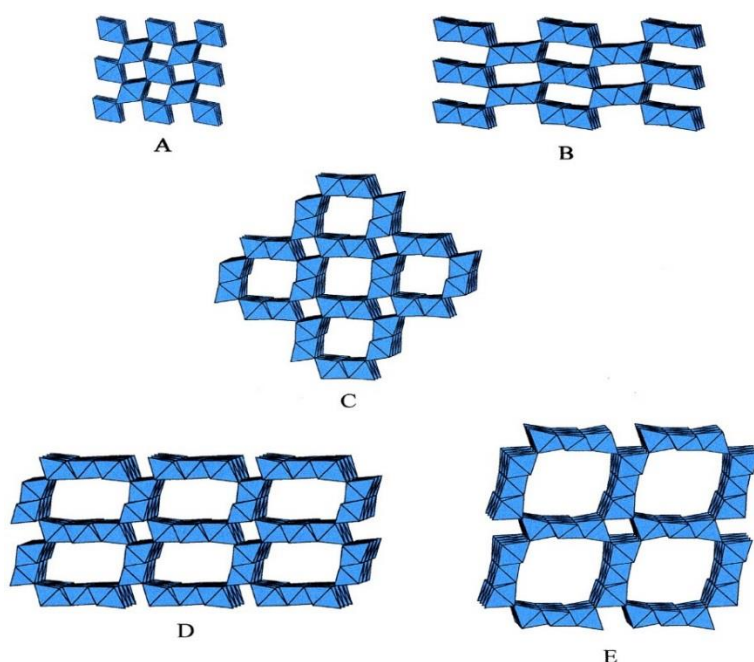
3.6.1.1.3. OXIDY A HYDROXIDY Mn

Mangan blízko zemského povrchu oxiduje a vznikají tak manganové oxyhydroxidy, které tvoří více než 30 známých minerálů. Tyto minerály se nacházejí v řadě geologických prostředí. Většina oxidů Mn se vyskytuje jako jemnozrnné a slabě krystalické (nebo amorfní) agregáty a povlaky. V půdách se pak nejčastěji vyskytují oxidy Mn typu pyroluzit (MnO_2), ramsdellit (MnO_2), lithioforit $\text{LiAl}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$, hollandit $\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$, romanechit $\text{Ba}_{66}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{12} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$, todorokit $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ a birnessit $([\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}]_x\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} - \text{zjednodušeně } \delta\text{-MnO}_2)$ (Komárek et al., 2013, Post, 1999). Struktury některých minerálů jsou znázorněny na Obr. 3.

Mangan může zaujímat oxidační stavy Mn^{2+} , Mn^{3+} a Mn^{4+} . Základem většiny struktur oxidů Mn je oktaedr MnO_6 . Tyto oktaedry mohou být uspořádány spojením rohů nebo hran do různých typů struktur. Nejčastěji jsou rozdělovány do dvou základních skupin (Post, 1999):

- *Tunelové struktury* jsou tvořeny jednoduchými, dvojitými nebo trojitými řetězci oktaedrů MnO_6 . V tunelech většiny těchto minerálů se pak mohou zachytávat kationty a molekuly vody. Do této skupiny patří např. hollandit, kryptomelan a todokorit.
- *Vrstevnaté struktury* vznikají vrstvením jednotlivých ploch tvořených sítěmi oktaedrů MnO_6 na sebe. Kationty a molekuly vody se pak nacházejí v prostorách mezi vrstvami. Do této skupiny patří např. birnessit, lithioforit a vernadit.

Díky těmto strukturám mají oxidy Mn velmi dobré adsorpční schopnosti.



Obr. 3: Ukázka typů struktur A) pyroluzitu, B) ramsdelitu, C) hollanditu, D) romanechitu, E) todorokitu (Post, 1999).

Oxidy Mn plní v půdě dvě hlavní funkce:

- 1) jsou zdrojem Mn jako nutrientu pro rostliny
- 2) zachytávají kovy a jiné polutanty díky příznivým adsorpčním vlastnostem.

Bylo zjištěno, že oxidy Mn jsou při adsorpci některých kovů (např. Pb) díky velkému specifickému povrchu, nízkému pH_{ZPC} a tím zápornému povrchovému náboji, efektivnější než například oxidy Fe (Feng et al., 2007; Komárek et al., 2013).

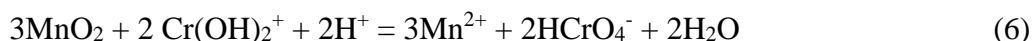
Oxyhydroxidy Mn mají vliv na chemismus půd a roztoků, ovlivňují a řídí uvolňování, transport, dostupnost a toxicitu řady nutričních prvků, kovů a organických kontaminantů v půdě a sedimentech (Feng et al., 2007).

Feng et al. (2007) syntetizovali birnessit, todorokit, kryptomelan a hausmannit a srovnávali jejich sorpční schopnosti. Nejlepší schopnost sorbovat kovy zjistili u birnessitu, nejnižší sorpce byla prokázána u hausmannitu. Všechny pozorované

minerály vykazovaly podobné sorpční schopnosti pro kationty Pb. Schopnost sorbovat jednotlivé kovy byla následující:

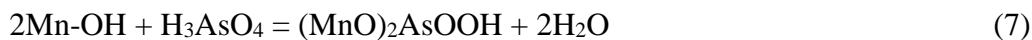
birnessit $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$
kryptomelan $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Co}$
todorokit $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn}$
hausmannit $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{C} \approx \text{Zn} > \text{Cd}$.

Oxidy Mn se v půdách a sedimentech účastní jak oxidačně – redukčních dějů, tak kationtové výměny. Mezi důležité oxidačně-redukční reakce patří např. oxidace Cr^{3+} na mobilnější a toxičtější Cr^{6+} a oxidace As^{3+} na méně mobilní a méně toxický As^{5+} (Manning, 2002).



V rovnici (5) sloučeniny As^{3+} vytvářejí s povrchem birnessitu komplexy vnitřní sféry a vzniklý As^{5+} je uvolňován s redukováním Mn^{2+} do roztoku. Podobný průběh má pak i rovnice (6) (Komárek, 2013).

Proces oxidace As^{3+} vytváří také nová adsorpční místa na povrchu oxidu Mn, kde se na vzniklé hydroxylové skupiny navazuje As^{5+} (Manning, 2002):



Studiem oxidace As^{3+} pomocí oxidů Mn (birnessitu) se zabývali Lafferty et al. (2010a, 2010b). Ukázalo se, že proces oxidace As^{3+} je složitý a probíhá několika cestami současně. Jsou zde uváděny čtyři možné cesty oxidace. Jedná se o oxidaci As^{3+} pomocí reaktivního místa Mn^{4+} za vzniku As^{5+} a Mn^{2+} . Další možností je reakce As^{3+} se dvěma reaktivními místy Mn^{4+} nebo se dvěma reaktivními místy Mn^{3+} a Mn^{4+} . Poslední možností pak je reakce s dvěma reaktivními místy Mn^{3+} .

Efektivitu sorpce Cd^{2+} na oxidy Mn zkoumali Zaman et al. (2009), nejprve bez přídatku a poté s přídatkem fosfátu. Sorpce je značně závislá na pH. Od pH 3 do pH 7 schopnost sorpce oxidů Mn rostla, při vyšších pH pak byla téměř konstantní. Také zjistili, že přidáním fosfátů se sorpce Cd^{2+} zvyšuje. Celkovou sorpci Cd^{2+} pak označili jako funkci koncentrace Cd^{2+} , koncentrace fosfátů, pH a teploty.

Zhao et al. (2009) uvádějí, že na sorpci Pb^{2+} na povrch birnessitu má vliv průměrný oxidační stav Mn (AOS). S rostoucím AOS se zvyšovalo množství nasorbovaného Pb^{2+} . Během sorpce Pb^{2+} se do roztoku uvolňovaly Mn^{2+} , K^+ a H^+ . S rostoucím AOS Mn se z oxidů uvolňovalo Mn^{2+} stále méně. Z výsledků pak vyplývá, že při použití birnessitu s vysokým AOS Mn při remediacích půd kontaminovaných Pb^{2+} by nedocházelo ke kontaminaci ionty Mn.

3.6.1.1.4. AMORFNÍ OXID Mn

Della Puppa et al. (2013) porovnávali sorpci Cu, Cd, Zn a Pb na syntetický amorfni oxid Mn (AMO) a birnessit při různých hodnotách pH. Zkoumané AMO a birnessit měly srovnatelnou sorpční kapacitu, přestože birnessit vykazoval větší specifický povrch než AMO a větší kationtovou výměnnou kapacitu (CEC). Zjištěním bylo, že adsorpce na AMO je více závislá na pH než je tomu u birnessitu. Při sorpci Pb na AMO byla pozorována slabá závislost na pH, sorpce Cu, Cd, a Zn byla na pH závislá značně a s rostoucím pH schopnost sorbovat kationty těchto kovů rostla. U birnessitu se sorpční kapacita s klesajícím pH příliš neměnila. Levnější výrobní náklady AMO, na rozdíl od birnessitu, z něho činí zajímavou alternativu půdního činidla (Della Pupa et al., 2013).

Vlastnosti AMO dále zkoumali Ettler et al. (2014). Mezi hlavní pozorované vlastnosti patřily stabilita v půdách, ovlivnění půdního chemismu a transformace původního materiálu v kontrastních půdách. Průběh rozpouštění AMO byl sledován na základě koncentrací rozpouštěného Mn v půdní pórovité vodě a podle hmotnostních ztrát AMO. Nejvyšší hmotnostní ztráty, a to až 18%, byly u kyselých půd (pH 4,2). U půd s pH 7,3 byl hmotnostní úbytek nejmenší (10%).

Také z měření koncentrace iontů Mn v roztoku byla patrná závislost na pH. Dále bylo zjištěno, že v půdách o pH 5,4 a 7,3 došlo na povrchu AMO k vysrážení karbonátů Mn (rodochrozit MnCO_3 , kutnahorit $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$). Při pH 4,2 se karbonáty téměř nevysrážely. Výskyt karbonátů na povrchu AMO a tendence k agregaci částic pak mohou zmenšovat reaktivní povrch a tím i jeho sorpční vlastnosti. Bylo zjištěno, že stabilita AMO je silně závislá na pH. Jako stabilizační činidlo při remediacích proto bude AMO vhodné hlavně pro půdy s vyššími hodnotami pH. Vzhledem ke zvýšené koncentraci rozpouštěného Mn^{2+} v půdních roztocích při rozpouštění AMO bude nutné se zabývat vlivem těchto iontů na půdní organismy nebo rostliny (Ettler et al., 2014).

Bylo například prokázáno, že zvýšená koncentrace Mn^{2+} v půdě může být pro rostliny toxická. Dochází k omezení růstu rostlin a objevují se symptomy jako např. chloróza listů nebo nekrotická ložiska na listech, a to zejména v kyselých půdách (Millaleo et al., 2010).

Della Pupa et al. (2013) testovali vliv rozpouštění AMO na aktivitu mikroorganismů a domnívají se, že Mn uvolněný při rozpouštění AMO není pro mikroorganismy toxický. Také Michálková et al. (2014) potvrzují ve svém experimentu, že nebyly zaznamenány žádné negativní účinky AMO na půdní mikroorganismy.

Michálková et al. (2014) porovnávali potenciál tří Fe- a Mn- nanooxidů pro stabilizaci Cd, Cu a Pb v kontaminovaných půdách. I zde se ukázal, ve srovnání s maghemitem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a magnetitem Fe_3O_4 , syntetický amorfni oxid Mn (AMO) jako nejúčinnější při snižování mobility těchto prvků.

3.6.2. FYTOREMEDIACE

Fytoremediace je využití nejrůznějších rostlinných druhů při degradaci, extrakci nebo imobilizaci organických i anorganických sloučenin kontaminujících půdu či vodu (Cunningham et al., 1996).

Princip fytoremediace půd kontaminovaných rizikovými prvky může být zjednodušeně popsán jako odstranění těchto prvků z půdy jejich transportem do kořenů, stonků a listů. Kontaminované rostliny jsou poté sklizeny a zlikvidovány. Celý proces se opakuje do té doby, než je koncentrace rizikových prvků v půdě na přijatelných hodnotách. Jedná se o využití zelených rostlin a s nimi asociovaných mikroorganismů, půdních doplňků a agronomických technik (Soudek et al., 2008).

Fytoremediace je většinou využívána *in situ*, ale může být používána i pro dekontaminaci vytěženého materiálu tzv. landfarmingem (kultivací vybraných rostlin a mikroorganismů na vytěženém materiálu), nebo formou přirozených nebo umělých mokřadů.

Výhody využití rostlin pro remediace (Macek, 2006):

- mineralizace organických sloučenin
- vhodné pro různé typy kontaminantů
- finančně nejméně náročné
- většina energie pochází ze slunečního záření
- minimální poškození okolí
- estetický přínos
- dobře přijímáno veřejností.

Při využívání fytoremediačních technik dochází k očekávaným výsledkům teprve po několika letech až desetiletích. Jedná se tedy o pomalé technologie, které nelze uplatňovat tam, kde je potřebné odstranit rizikové prvky v krátkém čase.

Také forma výskytu rizikových prvků je důležitým hlediskem. Rostlinné kořeny dobře absorbují kovy, které jsou dostupné v rozpustné formě. Dostupnost a akumulaci lze zvýšit v případě mnoha prvků snížením pH půdy, přidáním chelatačních činidel, použitím vhodných hnojiv nebo změnou iontového složení půdy. Biologicky dostupnými prvky pro rostliny jsou Ni, Cd, Zn, As, Se a Cu. Méně dostupnými jsou Co, Mn, Fe. Olovo, Cr a U nejsou dostupné bez přidavku komplexačních činidel.

Vysokou schopnost akumulovat rizikové prvky mají jen některé rostliny, tzv. hyperakumulátory. Většina těchto rostlin ale dosahuje poměrně malých výtěžků biomasy. Další nevýhodou těchto rostlin je schopnost akumulace pouze určitého prvku (Macek, 2006).

Fytoremediační techniky se dělí podle typu kontaminantu a jeho zpracování rostlinami. Pulford et al. (2002) uvádí pět základních fytoremediačních metod:

- 1) Fytoextrakce: rostliny extrahují kovy z půdy a koncentrují je ve sklíditelných částech
- 2) Fytodegradace : rostliny a související mikroby rozkládají organické polutanty

- 3) Rhizofiltrace: absorpce nebo precipitace kontaminantů kořeny rostlin z odpadních vod
- 4) Fytostabilizace: rostliny snižují mobilitu a biologickou dostupnost polutantů.
- 5) Fytovolatilizace: těkání znečišťujících látek do atmosféry přes rostliny, z rizikových prvků se jedná především o Hg, Se a As. Použití je ale kontroverzní, neboť nedochází k odstranění kontaminace, ale pouze k přesunu kontaminantu z půdy do ovzduší.

V souvislosti s chemickou stabilizací řada studií uvádí jako vhodný doplněk metodu fytostabilizace. Kombinací těchto dvou přístupů by mohly vznikat účinné metody pro remediaci kontaminovaných půd, a to i pro rozsáhlé oblasti (Martin et Ruby, 2004).

3.6.2.1. FYTOSTABILIZACE

Fytostabilizace využívá určitých rostlinných druhů pro imobilizaci rizikových prvků v půdě pomocí absorpce a akumulace kořeny, adsorpce na kořeny nebo srážení v kořenové zóně rostlin (rhizosféře). Tento proces snižuje mobilitu kontaminantu a zabraňuje migraci do podzemních vod. Dále snižuje riziko vstupu těchto prvků do potravinového řetězce (Etim, 2012).

Také se využívá rostlin a rostlinných kořenů k zabránění migrace polutantů větrnou a vodní erozí, loužením a rozptylem půdy. Fytostabilizace závisí na chemických, biologických a fyzikálních vlastnostech půdy (U. S. EPA, 2000).

Půdní pH může být ovlivněno exudáty (látky vylučované rostlinnými kořeny) nebo prostřednictvím produkce CO₂.

Obecně lze říci, že rostliny využívané ve fytostabilizaci by měly být vysoce tolerantní k vysokým hladinám kovů v prostředí. Akumulace kovů v jejich pletivech je zde ale nevýhodou. Uplatnění zde nacházejí trávy, které mají svazčité kořeny vhodné pro kontrolu eroze. Příkladem může být kostřava červená (*Festuca rubra* L.) nebo psineček tenký (*Agrostis tenuis* L.). Dále se hojně využívají topoly (*Populus spp.*) díky jejich vysoké toleranci ke kovům. Tato metoda je vhodná především pro velké plochy s relativně imobilními kovy. Lepší výsledky jsou pak u půd s hrubší texturou a vyšším obsahem organického materiálu (U. S. EPA, 2000).

Fytostabilizace se využívá zejména k finální úpravě ploch, kde je potřeba obnovit vegetační pokrývku, ale kvůli vysoké koncentraci nelze na zasažené území aplikovat běžnou vegetaci (Soudek et al., 2008).

3.6.3. VYUŽITÍ NANOTECHNOLOGIÍ V REMEDIACÍCH KONTAMINOVANÝCH PŮD

Nanotechnologie a nanomateriály postupně pronikají do různých odvětví lidské činnosti včetně remediačních technik. Nanotechnologie využívají materiály o rozměrech řádově od 1 do 100 nm. Tím dostávají díky svým rozměrům a uspořádání nové fyzikální a chemické vlastnosti. Jejich rozměry jsou tak malé, že dokáží ovlivňovat, řídit nebo reagovat s okolním prostředím na úrovni jednotlivých atomů a molekul (Černík, 2006).

Mezi hlavní zdroje přírodních nanomateriálů patří lesní požáry, vulkanická aktivita a eroze. Mohou vznikat i biologickými procesy, zejména mikrobiální aktivitou. Ke vzniku přispívá i lidská činnost. Zejména spalovacími procesy nebo třeba opotřebením pneumatik motorových vozidel. Další možností je jejich záměrná výroba.

Nejčastěji používané nanomateriály se skládají z přechodných kovů (Ag, Fe), Si, C (nanotrubice, dendrimery) a oxidů kovů (Ti, Zn, Ce) (Sovová et al., 2012).

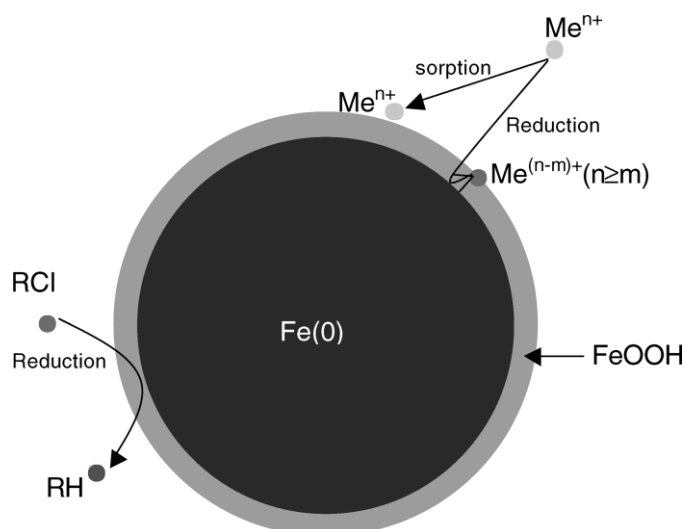
Nanomateriály, které mají všechny tři rozměry menší než 100 nm, se nazývají nanočástice. Nejvyužívanějšími nanočásticemi k dekontaminacím jsou nanočástice elementárního železa (nZVI). Fungují jako silné redukční činidlo, a protože je Fe přirozenou složkou životního prostředí, nedochází při jeho využití při sanacích *in-situ* ke vnášení cizorodého nebo toxického prvku do prostředí. Železo lze také použít v různých modifikacích, např. ve formě bimetalických nanočástic Fe/Pb, Fe/Ni nebo jako emulzi s rostlinným olejem.

Další používané nanočástice jsou např. oxidy MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂ a směsné oxidy MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃. Nanooxidy kovů mají dobré adsorpční vlastnosti, které jsou způsobeny jejich velikostí, formou a velkým polárním povrchem.

Technickou komplikací při používání nanočástic k dekontaminacím může být jejich tendence ke shlukování. To je způsobeno především Van der Waalsovými silami a magnetickými interakcemi. Tím se snižuje povrch částic, jejich reaktivita a mobilita v horninovém prostředí (Nováková et al., 2009).

3.6.3.1. NANOČÁSTICE Fe⁰

Nanočástice elementárního železa mají typickou vrstevnatou strukturu. Model struktury je zobrazen na obrázku (Obr. 4). Obecně se železné nanočástice skládají z jádra tvořeného elementárním železem a obalu tvořeného oxidy železa, nebo železa smíšené valence (tj. Fe (II) a Fe (III)). Oxidy a hydroxidy tvoří obal v důsledku oxidace železa. Aplikace elementárního železa je zaměřena především na elektron-donorové vlastnosti Fe⁰. Podle okolních podmínek jsou částice Fe⁰ velmi reaktivní ve vodě a mohou sloužit jako vynikající dárci elektronu, kdy Fe⁰ působí jako redukční činidlo přímým poskytnutím elektronu ze svého povrchu: $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (Li et al, 2006).



Obr. 4: Model struktury nanočástice Fe (Li et al, 2006).

Povrch nanočástice elementárního železa (nZVI) je zpravidla stabilizován vhodným povrchově aktivním činidlem. Na velikost, tvar a složení nanočástic má významný vliv především způsob jejich přípravy. Čím menší částice jsou, tím lépe se mohou horninovým prostředím pohybovat a tím více jsou reaktivní (Klímková, 2009). Vhodným stabilizátorem pro nZVI a železné potahované nanočástice je např. škrob, sodná sůl karboxymethylcelulosity (CMC) nebo kyselina polyakrylová (PAA). Škrob, CMC i PAA jsou šetrné k životnímu prostředí (Nováková et al., 2009).

Mechanismus odstraňování arsenu spočívá v adsorpci As(III) na Fe(II) a Fe(III) oxidy a hydroxidy, které vznikají *in-situ* během oxidace (koroze) nZVI. Adsorpce tedy dochází k imobilizaci As na povrchu nZVI. Adsorpce probíhala nejúspěšněji v rozmezí pH 4 až 10, kdy bylo odstraněno 88,6-99,9 % As. Při pH nižším než 4 a vyšším než 10 adsorpce prudce klesala (Kanel et al., 2005).

Při odstraňování Cr(VI) a Pb(II) při použití nZVI zpevněného pryskyřicí (tzv. Ferragel) dochází k redukci na Cr(III) a také k redukci, separaci a imobilizaci Pb(II). Účinnost Ferragelu ve srovnání s železnými pilinami byla několikanásobně vyšší (Ponder et al., 2000).

K faktorům ovlivňujícím podpovrchovou mobilitu patří složení půdy, iontové složení podzemní vody, hydraulické vlastnosti podzemní vody, hloubka podzemní vody, geochemické vlastnosti aj. Účinnost technologie také závisí na přítomnosti konkurenčních oxidantů jako rozpuštěný kyslík a NO_3^- , koncentraci kontaminujících látek a pH půdy/podzemní vody. Dalším faktorem, který může ovlivnit účinnost nanočástic železa, je pasivace. Pokud se nanočástice Fe^0 používají nesprávně, může dojít k tomu, že železo oxiduje a stává se pasivním ještě před reakcí s kontaminantem (U. S. EPA, 2008).

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4. 1. PŮDNÍ CHARAKTERISTIKA

Půdní vzorky byly odebrány v okolí obce Mokrsko ve středních Čechách přibližně 50km od Prahy. V této oblasti se nachází jedno z největších známých ložisek zlata v Evropě. Přírodními doprovodnými minerály rud zlata jsou zde také pyrit (FeS_2) či arsenopyrit (FeAsS), díky němuž je na tomto území v půdě přirozeně zvýšená koncentrace As (Száková et al., 2007).

Vzorky byly odebrány z povrchové vrstvy 0-20cm, vysušeny na vzduchu, homogenizovány a prosety přes 2mm nerezové síto. Základní fyzikálně-chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 5. Celkové obsahy jednotlivých rizikových prvků v půdě jsou uvedeny v tabulce 6. Zrnitostní složení bylo určeno pomocí hustoměrné metody dle Gee and Or (2002).

Půdní pH bylo měřeno v suspenzi o poměru 1:2,5 (w/v) půdy a deionizované vody a 1 M KCl (ISO 10 390:1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla stanovena dle Carter and Gregovich (2008). Pro určení pseudocelkové koncentrace rizikových prvků byly vzorky nejprve rozloženy v obrácené lučavce královské za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA) a koncentrace prvků v digestátu byla následně stanovena metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Frakcionace As v půdě byla určena metodou sekvenční extrakce dle Wenzel et al. (2001). Hodnoty As v jednotlivých frakcích jsou uvedeny v Tab. 7.

Základní fyzikálně-chemické vlastnosti půdy (Mokrsko):	
pH _{H2O}	6
pH _{KCl}	4,4
CEC (meq/100g)	35,92 ± 4,71
TOC (%)	1,10 ± 0,00
Distribuce velikosti částic:	
Jíl (%)	2
Prach (%)	26
Písek (%)	72
Textura	písečná

Tab. 5: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti zkoumané půdy.

Celkové obsahy prvků (mg/kg) - Mokrsko:

As	878,51 ± 26,24
Zn	65,31 ± 7,18
Cu	21,51 ± 1,94
Mn	690,77 ± 67,40
Cd	2,96 ± 0,34
Fe	40104,64 ± 4381,28
Al	25397,11 ± 25397,11
Pb	12,60 ± 1,92
Ni	6,13 ± 0,73
Cr	16,24 ± 2,43

Tab. 6: Celkové obsahy rizikových prvků v půdě.

Činidlo:	As (mg/kg)	%
FA: nespecificky sorbovaná	2,65 ± 0,05	0,3
FB: specificky sorbovaná	43,62 ± 1,94	5,0
FC: vázaná na amorfní a jemně krystalické oxidy Fe, Mn a Al	246,59 ± 30,87	28,1
FD: vázaná na krystalické oxidy Fe, Mn a Al	442,13 ± 20,89	50,3
FE: reziduální fáze	143,52	16,3
Σ	878,51	100,0

Tab. 7: Množství As v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce.

4. 2. TESTOVANÉ OXIDY

Byly testovány tři různé nanooxidy Fe a Mn s cílem posoudit jejich potenciál pro imobilizaci As a dalších rizikových prvků v půdě. Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe III) a magnetit Fe_3O_4 (Fe II, III) byly zakoupeny od firmy Sigma Aldrich (Německo). Amorfni oxid manganičitý (AMO), meziprodukt syntézy birnessitu, byl připraven podle Della Puppa et al. (2013).

4. 3. pH-STATICKÝ LOUŽICÍ TEST

Za účelem vyhodnocení vlivu pH na stabilizační potenciál aplikovaných činidel, byly provedeny pH-statické loužicí testy dle evropské normy CEN/TS 14997. Testy probíhaly po dobu 48 hodin za teploty $20 \pm 5^\circ\text{C}$ a byly provedeny ve třech vyhotoveních s různým ošetřením: C (kontrola, bez činidla), AMO, Fe III a Fe II, III v koncentraci 1% (w/w). Pro ekvilibraci podmínek v půdním prostředí po aplikaci testovaných činidel byla ošetřená půda udržována po dobu jednoho měsíce při ~60–70% vlhkosti. Následně byla suchá půda o hmotnosti 2g umístěna do kyvet a zalita 20 ml demineralizované vody. Experiment byl proveden při pH 4, 5, 6, 7 a natural (bez úpravy pH). Vzorky v kyvetách byly třepány (200 rpm) po dobu 48 hod, hodnota pH byla průběžně kontrolována pH-metrem a upravována pomocí 0,1M NaOH a 0,1M HNO₃. Po ukončení experimentu bylo změřeno pH suspenze, vzorky byly zcentrifugovány (5000 rpm, 10min), přefiltrovány přes 0,45 μm nylonový stříkačkový filtr a ve filtrátu byla stanovena hodnota Eh. Koncentrace prvků a DOC v extraktu byly stanoveny pomocí ICP-OES a analyzátoru uhlíku.

4. 4. VÝSLEDKY

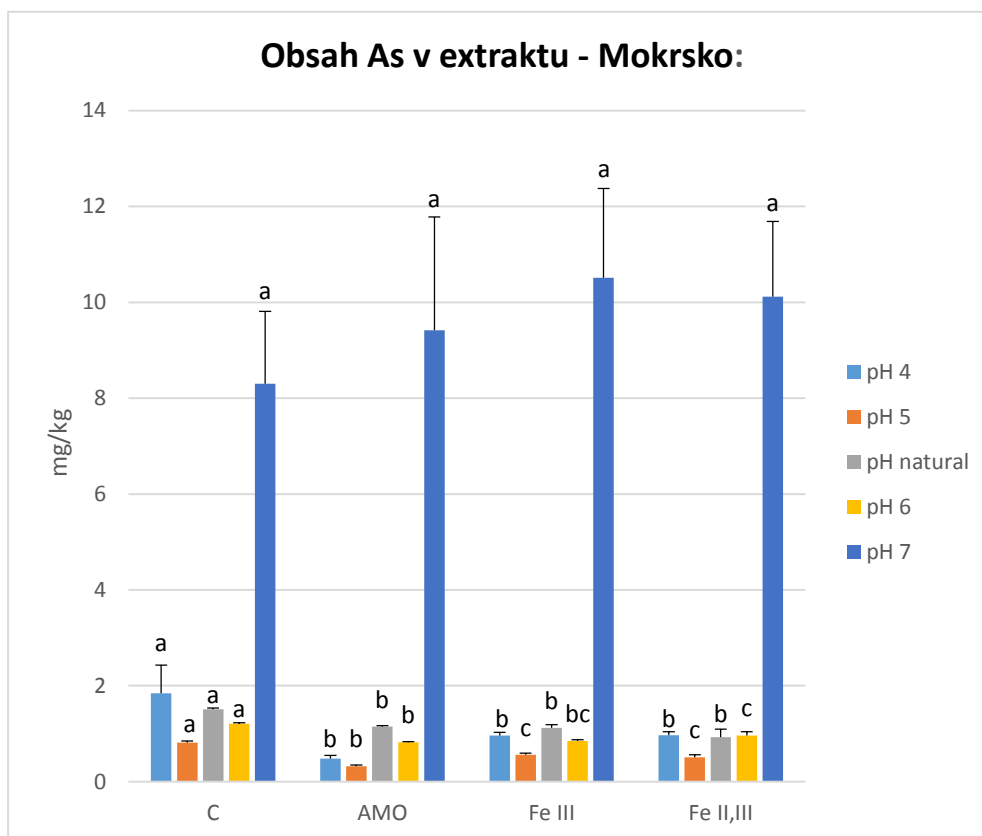
Hodnoty Eh ukazují, že se roztoky nacházely v oxidačním prostředí (Eh 448 – 626 mV). Hodnoty pH půdních vzorků byly v rozmezí od pH 4 do pH 7. Hodnoty pH natural, tedy neupravovaných půdních vzorků, byly v rozmezí od pH 5,911 u vzorku s AMO do pH 6,078 u vzorku s Fe II,III.

Závislost koncentrace As na pH a na použitém činidle je znázorněna v grafu na obrázku 5. Koncentrace As v roztocích s AMO byla v rozmezí od 0,32 mg/kg (pH 5) do 9,41 mg/kg (pH 7). V roztocích s Fe III byly koncentrace od 0,56 mg/kg (pH 5) do 10,52 mg/kg (pH 7) a v roztocích s Fe II, III byly koncentrace od 0,51 mg/kg (pH 5) do 10,12 mg/kg (pH 7). Použitím jednotlivých činidel, v porovnání s kontrolním vzorkem, byl zaznamenán pokles koncentrace As ve všech vzorcích od pH 4 do pH 6. Nejvyššího snížení koncentrace As, v porovnání s kontrolním vzorkem, pak bylo dosaženo při pH 4. AMO bylo nejúčinnější, v porovnání s ostatními činidly především při pH 5 a pH 6. Při pH 7 byly zaznamenány nejvyšší koncentrace As, a to u všech vzorků, přičemž užitím činidel nedošlo ke statisticky významné změně koncentrace As.

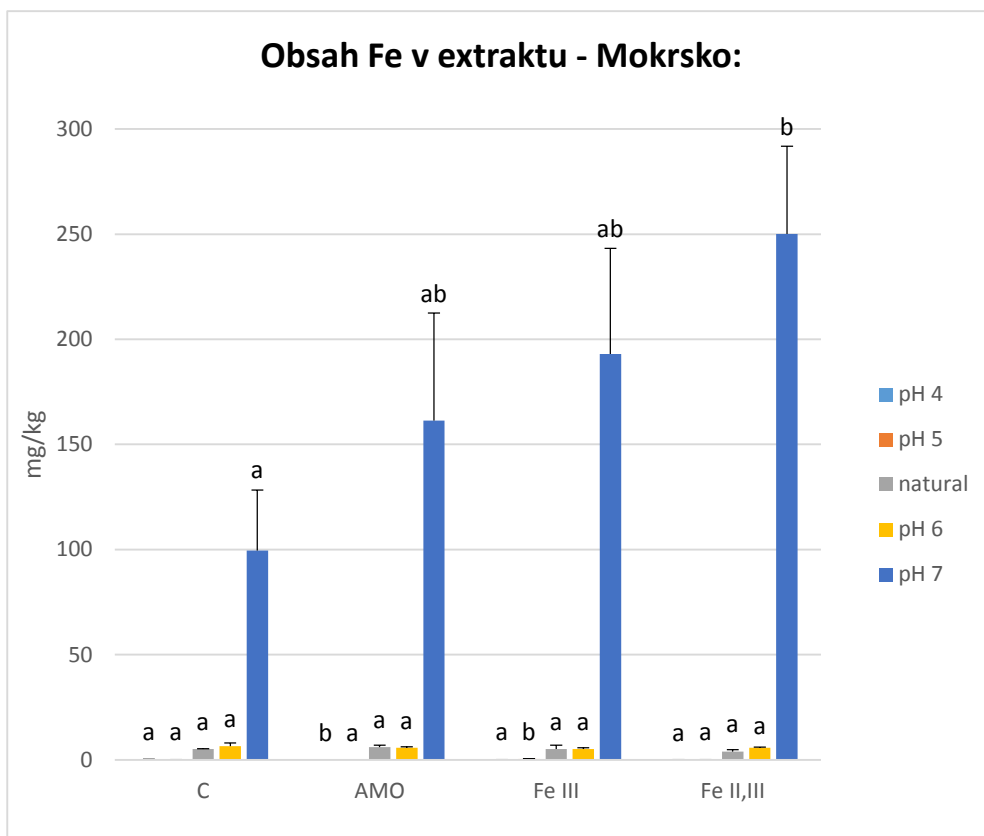
Závislost koncentrace Mn na pH a na použitém činidle je znázorněna v grafu na obrázku 7. Koncentrace Mn v extraktu s AMO byla v rozmezí od 3,21 mg/kg (pH 5,9) do 342,93 mg/kg (pH 4). V extraktu s Fe III byly koncentrace od 1,55 mg/kg (pH 5,9) do 53,95 mg/kg (pH 4). V extraktu s Fe II, III byly koncentrace od 1,11 (pH 5,9) mg/kg do 48,96 mg/kg (pH 4). Nejnižší koncentrace Mn byly naměřeny při pH natural (pH 5,9). Poté koncentrace Mn stoupala jak směrem k nižším, tak k vyšším hodnotám pH, a to ve všech vzorcích. K výraznému zvýšení koncentrace Mn došlo, v porovnání s kontrolním vzorkem, ve všech vzorcích s AMO. Nejvyšší nárůst pak byl s AMO při pH 4. Ostatní činidla neměla na koncentraci Mn statisticky významný vliv.

Závislost koncentrace Fe na pH a na použitém činidle je znázorněna v grafu na obrázku 6. Nejvyšší koncentrace Fe byly naměřeny ve všech vzorcích při pH 7. Nejvyšší koncentrace byla 250,2 mg/kg při pH 7 v roztoku s Fe II/III.

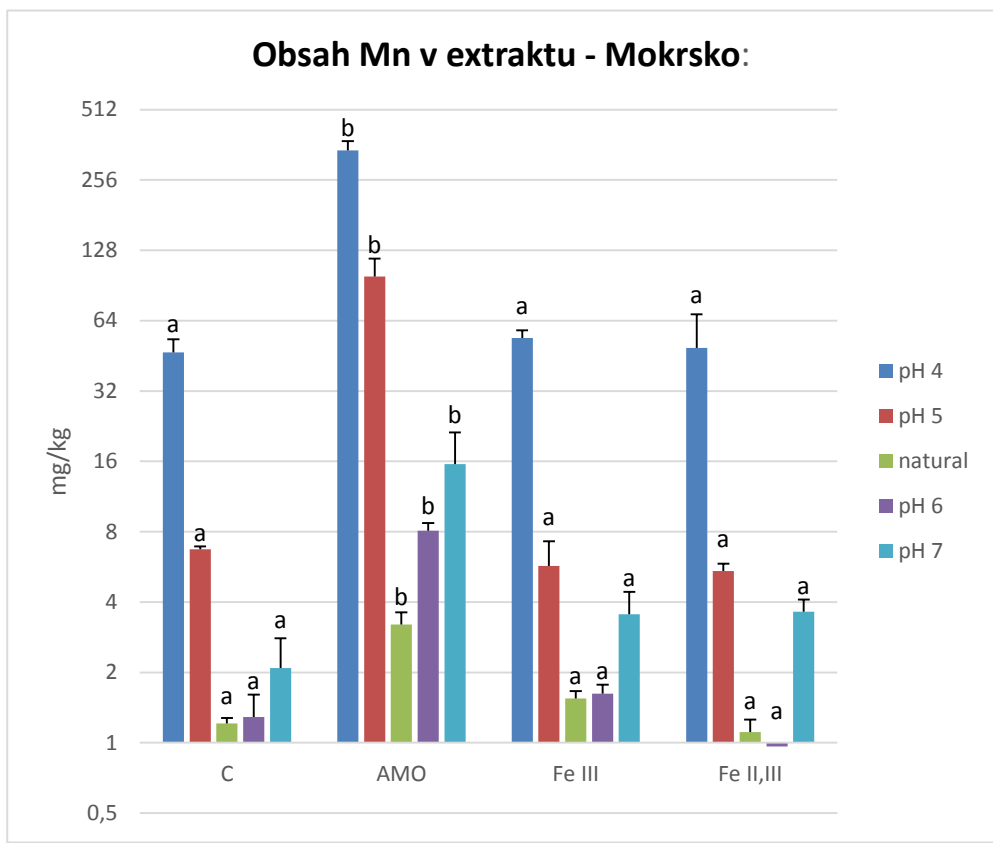
Závislost koncentrace DOC na pH a na použitém činidle je znázorněna v grafu na obrázku 8. Koncentrace DOC v roztocích s AMO dosahovala hodnot od 271,92 mg/kg (pH 5) do 867,58 mg/kg (pH 7). V roztocích s Fe III byly koncentrace od 250,51 mg/kg (pH 5) do 1016,64 mg/kg (pH 5,9) a v roztocích s Fe II,III byly koncentrace od 223,48 mg/kg (pH 5) do 1107,42 mg/kg (pH 5,9). Nejvyšších koncentrací bylo dosaženo při pH natural (5,9) a při pH 7 ve všech vzorcích. V rámci jednotlivých pH pak jednotlivá činidla neměla statisticky významně odlišný vliv na změnu koncentrace DOC.



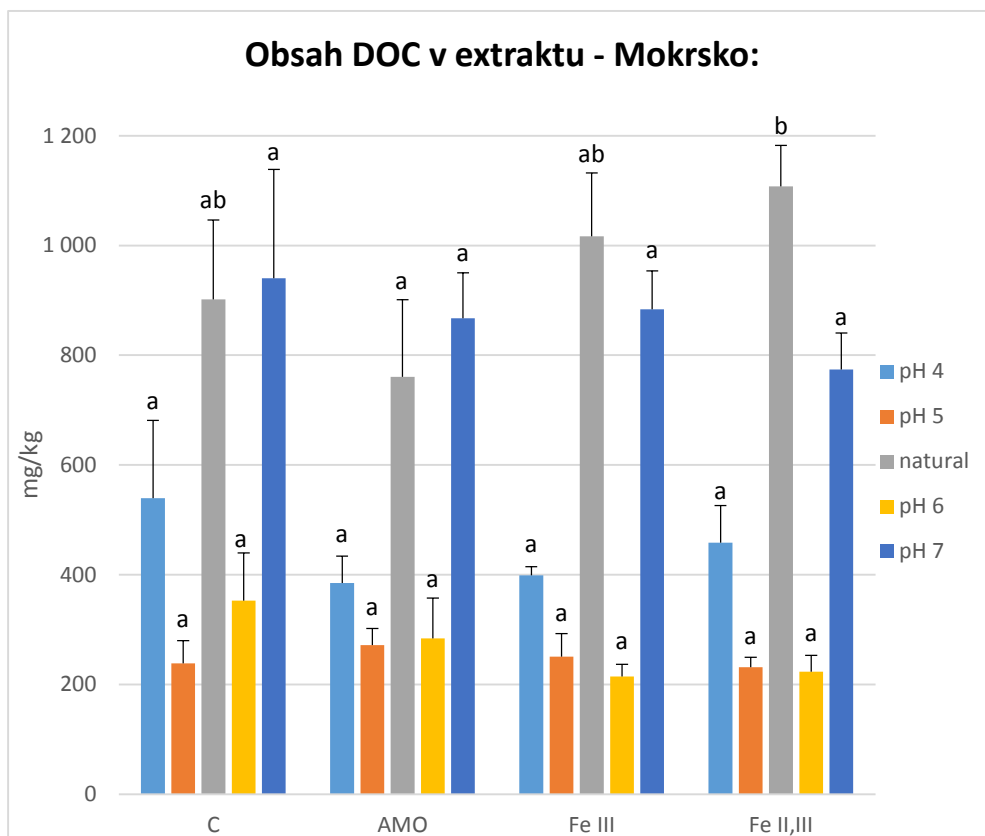
Obr. 5 : Obsah As v extraktu. C: kontrolní vzorek, AMO: amorfni oxid Mn, Fe III: maghemit, Fe II,III: magnetit při pH 4, pH 5, pH natural (5,9), pH 6, p H7. Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky stejné hodnoty ($p < 0,05$). Výsledky statistiky zobrazují porovnání jednotlivých činidel vždy pro jednu hodnotu pH.



Obr. 6 : Obsah Fe v extraktu. C: kontrolní vzorek, AMO: amorfni oxid Mn, Fe III: maghemit, Fe II,III: magnetit při pH natural (5,9), pH 6, p H7. Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky stejné hodnoty ($p < 0,05$). Výsledky statistiky zobrazují porovnání jednotlivých činidel vždy pro jednu hodnotu pH.



Obr. 7 : Obsah Mn v extraktu. C: kontrolní vzorek, AMO: amorfni oxid Mn, Fe III: maghemit, Fe II,III: magnetit při pH 4, pH 5 natural (5,9), pH 6, p H7. Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky stejné hodnoty ($p < 0,05$). Výsledky statistiky zobrazují porovnání jednotlivých činidel vždy pro jednu hodnotu pH.



Obr. 8 : Obsah DOC v extraktu. C: kontrolní vzorek, AMO: amorfni oxid Mn, Fe III: maghemit, Fe II,III: magnetit při pH 4, pH 5, pH natural (5,9), pH 6, pH 7. Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky stejné ($p < 0,05$). Výsledky statistiky zobrazují porovnání jednotlivých činidel vždy pro jednu hodnotu pH.

4. 5. DISKUSE

Z měření koncentrace As v roztoku je patrná jeho závislost na pH, tedy pokles koncentrace od pH 4 do pH 6, při pH 7 pak nárůst koncentrace ve všech vzorcích. Podobně Ettlér et al. (2015) uvádějí, že koncentrace As byla nejvyšší při pH 8 (3,84 mg/kg v kontrolním vzorku; ~ 3,3% z celkového množství). Významného snížení koncentrace As dosáhli při použití AMO po 6 měsících pokusu v kyselém prostředí. V našem experimentu byly naměřeny nejvyšší koncentrace As při pH 7 a největšího snížení koncentrace As bylo dosaženo při pH 4 ve všech vzorcích. Statisticky byla při pH 4 všechna činidla stejně účinná, při pH 7 neměla činidla, v porovnání s kontrolním vzorkem, na koncentraci As podstatný vliv. AMO bylo neúčinnější, v porovnání s ostatními činidly, při pH 5.

Při pH 7 byly naměřeny nejvyšší koncentrace nejen u As, ale i Fe. Na základě sekvenční extrakce pak bylo zjištěno, že nejvyšší podíl As byl vázán na oxidy železa, a to jak na amorfní fázi (28,1%), tak především na krystalické fázi (50,3%). Z těchto výsledků lze usuzovat, že rozpouštěním Fe oxidů dochází i ke značnému uvolňování As.

U výsledků koncentrace Mn pozorujeme podobný trend jako např. Ettlér et al. (2014), tedy také jistou závislost koncentrace Mn na pH. Ettlér et al. (2014) naměřili hodnoty koncentrací Mn od 9,18 mg/l (pH 7,3) do 113 mg/l (pH 4,2). Dále uvádějí, že dochází k uvolňování Mn z AMO. Tomu odpovídají i naše naměřené hodnoty, kdy k nejvyššímu nárůstu koncentrace Mn, v porovnání s kontrolním vzorkem, došlo ve vzorku s AMO při pH 4. Rovněž Michálková et al. (2014) uvádějí vyšší koncentraci Mn ve variantě s AMO, a to 10x vyšší u půdního vzorku s pH 5,85 a 70x vyšší u půdního vzorku s pH 4,25, ve srovnání s kontrolním vzorkem. Vzhledem k velkému uvolňování iontů Mn bude v budoucnu nutné provést další studie zabývající se vlivem těchto iontů na půdní organismy nebo rostliny.

Také u výsledků koncentrace DOC pozorujeme podobný trend jako Ettlér et al. (2015). Ti naměřili nejvyšší koncentrace DOC v kontrolních vzorcích při pH 8. V našem experimentu byla nejvyšší koncentrace v kontrolním vzorku 940,23 mg/kg při pH 7. Dále uvádějí, že u vzorků s AMO byla pozorována obecně nižší koncentrace DOC než u kontrolních vzorků. V našem experimentu, v porovnání s kontrolním vzorkem, neměla jednotlivá činidla statisticky významný vliv na změny koncentrace DOC. Michálková et al. (2014) uvádějí, že AMO výrazně zvýšilo koncentraci DOC v prvních týdnech po jeho aplikaci, poté zaznamenali stabilizaci podmínek, kdy ke zvýšení koncentrace DOC už nedochází. Zvýšení koncentrace DOC pak vysvětlují i tím, že AMO má vliv na rozpouštění organické hmoty.

5. ZÁVĚR

V případě kontaminace půd více než jedním rizikovým prvkem může být volba stabilizačního čidla velmi problematická. Je nutné použití činidel pro stabilizaci vždy pečlivě zvažovat a jeho účinnost v konkrétních podmínkách otestovat.

Výsledky pH-loužícího testu ukazují, že neúčinnějším pro stabilizaci As ve studovaných vzorcích půdy (v rozmezí pH 4 – pH 7) a v daném poměru w/w (1%, w/w) je AMO, přičemž účinnost stabilizace byla výraznější především za podmínek nižšího pH (pH 4, pH 5). Dále na základě výsledků sekvenční extrakce lze usuzovat, že rozpouštěním Fe oxidů může docházet i ke značnému uvolňování As, což není žádoucí.

Výsledky experimentů je proto nutné do budoucna ověřit v delších časových intervalech a také i v reálném půdním prostředí.

6. SEZNAM LITERATURY

Alloway, B., J., 1990. Heavy Metals in Soil. Chapman & Hall. 368p.

Adriano, D., C., 2001. Trace elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. New York. Springer. 867p. ISBN 0-387-98678-2.

Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., 2003a. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. Environmental Pollution 125. 337–344.

Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., 2003b. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. The Science of the Total Environment 305. 1–12.

Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J., 1995. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Praha. Grada. 288s. ISBN: 80-7169-150-X.

Beneš, S., 1993. Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, I. část. Praha. Agrospoj. 80s. ISBN: 80-7084-051-X.

Beneš, S., 1994. Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, II. část. Praha. Agrospoj. 159s. ISBN: 80-7084-090-0.

Bradl, H., B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soil and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science 277. 1-18.

Cibulka, J., 1991. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Praha. Academia. 427s. ISBN: 80-200—0401-7.

Cunningham, S., D., Ow, D., W., 1996. Promises and Prospects of Phytoremediation. Plant Physiology 110. 715-719.

Černík, M., 2006. Kompendium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim. ISBN 80-86832-15-5.

Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J., Joussein, E., 2013. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} onto a synthetic Mn oxide. Journal of Colloid and Interface Science 399. 99-106.

Dercová, K., Makovníková, J., Barančíková, G., Žuffa, J., 2005. Chemické listy 99. Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy. 682-693.

Duker, A., A., Carranza, E., J., M., Hale, M., 2005. Arsenic geochemistry and health. Environment International 31. 631–641.

Etim, E., E., 2012. Phytoremediation and Its Mechanisms - A Review. International Journal of Environment and Bioenergy. 120-136.

Evanko, C., R., Dzombak, D., A., 1997. Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, Technology Evaluation Report TE-97-01, USEPA Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh. s. 46.

Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevič, M., Klementová, M., Šebek, O., 2013. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214-215.

Ettler, V., Tomášková, Z., Komárek, M., Mihaljevič, M., Šebek, O., Michálková, Z., 2015. The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286. 386-394.

Feng, X., H., Zhai, L., M., Tan, W., F., Liu, F., He, J., Z., 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* 147. 366–373.

Garcia-Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E., Rodriguez-Martin, F., 2002. Sorption of As (V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted soils. *Clay Minerals* 37. 187–194.

Giménez, J., Martínez, M., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 141. 575–580.

Griffin, R., A., Fros, R., R., Au, A., K., Robinson, G., D., Shrimp, N., F., 1997. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy metal adsorption. *Environmental Geology* 79. 1-47.

Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N., W., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131. 495–504.

Jandák, J., Prax, A., Pokorný, E., 2010. *Půdoznalství*. Brno. Mendelova univerzita v Brně. 143 s. ISBN 978-80-7375-445-7.

John, D., A., Leventhal, J., S., 1995. Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models. Denver (Colorado). Bioavailability of Metals. 10-18.

Kafka, Z., Punčochářová, J., 2002. Těžké kovy a jejich toxicita. *Chemické listy* 96. 611-617.

Kanel, S., R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H., 2005. Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology* 39. 1291-1298.

Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution*, 172. 9–22.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28. 215-255.

Kutílek, M., 2012. *Půda planety Země*. Praha: Dokořán. 200s. ISBN 978-80-7363-212-0.

Lafferty, B., J., Ginder-Vogel, M., Sparks, D., L., 2010a. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide 1. Stirred-Flow Experiments. *Environmental Science Technology* 44. 8460–8466.

Lafferty, B., J., Ginder-Vogel, M., Zhu, M., Livi, K., J., T., 2010b. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide. 2. Results from X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Environmental Science & Technology* 44. 8467–8472.

Lee, S., H., Lee, J., S., Choi, Y., J., Kim, J., G., 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77. 1069–1075.

Li, X., Elliott, D. W., & Zhang, W., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Volume 31, Issue 4. 111–122.

Macek, T., 2006. *Kompendium sanačnických technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim. ISBN 80-86832-15-5.

Manning, B., A., Fendorf, S., E., Bostick, B., Suarez, D., L., 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology* 36. 976–981.

Martin, T., A., Ruby, M., V., 2004. Review of In situ Remediation Technologies for Lead, Zinc, and Cadmium in Soil. *Remediation journal* Summer 2004. 37–53.

Matějů, V., 2006. *Kompendium sanačnických technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim. ISBN 80-86832-15-5.

McBride, M., 1994. *Environmental Chemistry of Soil*. Oxford University Press, New York, USA. 406 p.

Michálková, Z., Komárek, M., Šilerová, H., Della Pupa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146. 226-234.

Millaleo, R., Reyes-Diaz, M., Ivanov, A., G., Mora, M., L., Alberdi, M., 2010. Manganese As Essential And Toxic Element For Plants: Transport, Accumulation

And Resistance Mechanisms. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 10. 470 – 481.

MŽP, online: http://www.mzp.cz/cz/poskozeni_pudy_kontaminaci, cit. 28. 12. 2014.

Němeček, J., Kutílek, M., Smolíková, L., 1990. *Pedologie a paleopedologie*. Praha: Academia. 546 s. ISBN 80-200-0153-0.

Soudek, P., Víchová, L., Valenová, Š., Podlipná, R., Malá, J., Vaněk, T., 2006. *Chemické listy* 100. Arsen a jeho příjem rostlinami. 323-329.

Nováková, T., Šváb, M., Švábová, M., 2009. *Chemické listy* 103. Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. 524-532.

Petrová, Š., Soudek, P., Vaněk, T., 2013. *Chemické listy* 107. Remediacce oblastí těžby uranu v České republice. 283-291.

Ponder, S., M., Darab, J., G., Mallouk, T., E., 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 34. 2564-2569.

Post, J., E., 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 96. 3447–3454.

Pulford, I., D., Watson, C., 2003. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees – A review. *Environment International* 29. 529-540.

Soudek, P., Petrová, Š., Benešová, D., Kotyza, J., Vaněk, T., 2008. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy* 102, 346-352.

Sovová, T., Kočí, V., 2012. Ekotoxikologie nanomateriálů. *Chemické listy* 106. 82-87.

Száková, J., Mihaljevič, M., Tlustoš, P., 2007. *Chemické listy* 101. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. 397-405.

Šarapatka, B., Dlapa, P., Bedrna, Z., 2002. *Kvalita a degradace půdy*. Olomouc. 246 s. ISBN 80-244-0584-9.

Šimek, M., 2007. *Základy nauky o půdě*. 1. Neživé složky půdy. České Budějovice. 152 s. ISBN 80-7040-747-6.

Štěpánková, K., Šimáková, A., Midle, D., 2012. Speciace anorganického arsenu v matrici živočišného původu metodami SPE-AAS a HPLC-ICP-MS. *Chemické listy* 106. 1061-1066.

Tlustoš, P., Száková, J., Kořínek, K., Pavlíková, D., Hanč, A., Balík, J., 2006. The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil. *Plant, Soil and Environment* 52. 16-24.

Tomášek, M., 2007. Půdy České republiky. Česká geologická služba. Praha. 67s. ISBN 987-80-7075-688-1.

Tripathi, R., D., Srivastava, S., Mishra, S., Singh, N., Tuli, R., Gupta, D., K., Maathuis, F. J., M., 2007. Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants. Review. *TRENDS in Biotechnology* Vol. 25 No. 4. 158-165.

U. S. EPA, 2000. Introduction to Phytoremediation. EPA/600/R-99/107

U. S. EPA, 2008. Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. EPA 542-F-08-009.

Vácha, R., 2002. Pedologické dny 2002, ČZU, ČPS. Použití remediačních opatření na zemědělských půdách. Sborník z konference na téma degradace půdy. 173-179.

Wenzel, W., W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D., C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436. 309 – 323.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí 13/1994 Sb. ze dne 29. prosince 1993.

Zaman, M., I., Mustafa, S., Khan, S., Xing, B., 2009. Effect of phosphate complexation on Cd²⁺ sorption by manganese dioxide (b-MnO₂). *Journal of Colloid and Interface Science* 330. 9–19.

Zhao, W., Feng, X., Tan, W., Liu, F., Ding, S., 2009. Relation of lead adsorption on birnessites with different average oxidation states of manganese and release of Mn²⁺/H⁺/K⁺. *Journal of Environmental Sciences* 21, 4. 520–526.