

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Rizikové kovy a jejich mobilita v životním prostředí

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Barbora Böserle Hudcová, Ph.D.

Autor bakalářské práce: Vladimír Němec

Studijní obor: Aplikovaná ekologie

Praha, 2023

Zadání práce

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Autor práce:	Vladimír Němec
Studijní program:	Aplikovaná ekologie
Vedoucí práce:	Ing. Barbora Böserle Hudcová, Ph.D.
Garantující pracoviště:	Katedra geoenvironmentálních věd
Jazyk práce:	Čeština
Název práce:	Rizikové kovy a jejich mobilita v životním prostředí
Název anglicky:	Risky metals and their mobility in the environment
Cíle práce:	Hlavním cílem práce bude zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na rizikové kovy (s důrazem na Cd a Zn) a faktory ovlivňující jejich mobilitu v životním prostředí. První část práce bude zaměřena na detailní rešerši týkající se kovů (obecné informace, vlastnosti, rizika) včetně jejich výskytu a mobility v životním prostředí. Pozornost bude dále detailně věnována kontaminaci půd kovy (včetně popisu reálných lokalit – např. Příbramsko) a způsobům remediace. Následně budou popsány metody chemické stabilizace kovů a popisu vybraných materiálů využívaných k zachytu kovů (s důrazem na biochar, oxidy manganu, nanoželezo a jejich kompozity). Experimentální část bakalářské práce se bude věnovat vyluhovatelnosti kovů z půd ošetřených vybranými sorbenty, kdy bude měřeno pH a provedeny extrakční experimenty s využitím různých typů činidel. Získané výsledky budou detailně popsány, vysvětleny a shrnuty formou Diskuze.
Metodika:	První část práce bude věnována zpracování důkladné literární rešerše na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané). Literární rešerše bude zaměřena na několik témat: 1) Rizikové kovy (s důrazem na Zn, Cd) a jejich mobilita v životním prostředí, 2) Půda a její kontaminace kovy (rizika, lokality), 3) Metody remediace, 4) Chemická stabilizace kovů pomocí pevných sorbentů (biochar, oxidy manganu, nanoželezo a jejich kompozity). Experimentální část práce bude věnována studiu vyluhovatelnosti kovů z půd ošetřených vybranými činidly. Tato část práce bude rozdělena na několik částí: 1) Metodika provedených experimentů a analýz, b) Získané výsledky, c) Diskuze získaných výsledků. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.
Doporučený rozsah práce:	30-40
Klíčová slova:	kovy, půda, remediace, sorbent
Doporučené zdroje informací:	<ol style="list-style-type: none">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? J. Hazard. Mater. 266, 141-166.2. Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. Environmental Pollution 172, 9 - 22.3. McLean, J. E., Bledsoe, B.E., 1992. Behavior of metals in soils. EPA/540/S-92/018, U.S. EPA Cincinnati, OH.4. Mitzia, A., Vítková, M., Komárek, M., 2020. Assessment of biochar and/or nano zero-valent iron for the stabilisation of Zn, Pb and Cd: A temporal study of solid phase geochemistry under changing soil conditions. Chemosphere 242, 125248.5. Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. Eng. Geol. 60, 193-207.6. Vaněk, A., Ettler, V., Grygar, T., Borůvka, L., Šebek, O., Drábek, O., 2008. Combined chemical and mineralogical evidence for heavy metal binding in mining- and smelting-affected alluvial soils. Pedosphere 18(4), 464-478.7. Vaňková, Z., Vítková, M., Trkal, L., Seyedsadr, S., Miller, O.A., Addo, K., V., N., Komárek, M., 2021. Soil moisture influences performance of selected stabilizing amendments in soil remediation. Geoderma 402, 115307.8. Wang, S., Zhao, M., Zhou, M., Li, C.Y., Wang, J., Gao, B., Sato, S., Feng, K., Yin, W., Igalavithana, A.D., Olesycuk, P., Wang, X., Ok, Y.S., 2019. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. J. Hazard. Mater. 373, 820-834.
Předběžný termín obhajoby:	2022/23 LS - FŽP

Elektronicky schváleno: 29. 3. 2023
prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.
Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno: 29. 3. 2023
prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.
Děkan

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: Rizikové kovy a jejich mobilita v životním prostředí vypracoval samostatně a citoval jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použil a které jsem rovněž uvedl na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědom, že na moje bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem se vědom, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne 30. 03. 2023

.....

Vladimír Němec

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval své vedoucí práce paní Ing. Barboře Böserle Hudcové, Ph.D. za precizní vedení této bakalářské práce, za cenné rady při jejím zpracování, čas a trpělivost, který mi věnovala během konzultací této práce.

Abstrakt

Kontaminace životního prostředí v souvislosti s rozvojem společnosti je stále aktuálním problémem. Dochází jak k přímému vypouštění polutantů do přírody, tak jejich případné remobilizaci (např. v půdních podmínkách). Mezi významné polutanty bezpochyby patří i rizikové kovy. Jejich mobilitu lze ovlivňovat různými způsoby, avšak v současné době je kladen velký důraz na využití pevných materiálů k jejich záchytu. Z tohoto důvodu bylo hlavním cílem této bakalářské práce nejdříve shrnout základní poznatky s ohledem na rizikové kovy v půdě se zaměřením na zinek a kadmium, vysvětlit vlastnosti, rizika a mobilitu těchto prvků. Tato práce dále poskytla náhled na dekontaminační techniky se zaměřením na chemickou stabilizaci včetně použití vhodných stabilizačních činidel a jejich kompozitů. V rámci experimentální části byly provedeny jednotlivé experimenty s půdami ošetřenými biocharu (BC) a jeho kompozity s amorfními oxidy manganu (AMO/BC) a nanoželezem (nZVI/BC), kdy bylo měřeno pH a byla testována vyluhovatelnost kovů a dalších prvků s využitím různých extrakčních činidel. Bylo zjištěno, že použití biocharu nevykazovalo tak dobré výsledky jako použití s biocharu s jeho kompozity, kde se v kontaminované půdě výrazně snížila mobilita kadmia a zinku, v případech zinku bylo snížení až o více jak 90%. Výsledky poukazují na fakt, že s rozvojem stabilizačních činidel, a hlavně jejich kompozitů, lze dokázat účinně snížit mobilní koncentrace rizikových kovů v půdě, a tím významně zlepšit kontaminovanou půdu.

Klíčová slova: kovy, půda, remediace, biochar, nanoželezo, amorfní oxid manganu

Abstract

Environmental contamination in connection with the development of society is still an actual problem. There is both a direct discharge of pollutants into nature and their eventual remobilization (e.g. in soil conditions). Undoubtedly, hazardous metals also belong to the important pollutants. Their mobility can be influenced in various ways, but currently a great emphasis is placed on the use of solid materials for their capture. For this reason, the main goal of this bachelor's thesis was to first summarize the basic knowledge with regard to risk metals in the soil, with a focus on zinc and cadmium, to explain the properties, risks and mobility of these elements. This work also provided an insight into decontamination techniques with a focus on chemical stabilization, including the use of suitable stabilizing agents and their composites. As part of the experimental part, individual experiments were carried out with soils treated with biochar (BC) and its composites with amorphous manganese oxides (AMO/BC) and nanoiron (nZVI/BC), when the pH was measured and the leachability of metals and other elements was tested using various extraction agents. It was found that the use of biochar did not show as good results as the use of biochar with its composites, where the mobility of cadmium and zinc in the contaminated soil was significantly reduced, in the case of zinc the reduction was up to more than 90%. The results point to the fact that with the development of stabilizing agents, and especially their composites, we can effectively reduce the mobile concentration of hazardous metals in the soil and thus significantly improve the contaminated soil.

Key words: metals, soil, remediation, biochar, nanoiron, amorphous manganese oxide

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Cíle práce	10
3	Teoretická část.....	11
3.1	Rizikové kovy v životním prostředí	11
3.1.1	Zinek	11
3.1.2	Kadmium.....	12
3.2	Kontaminované oblasti	14
3.2.1	Příbramsko	14
3.3	Půda	15
3.3.1	Základní popis půdy	15
3.4	Rizikové kovy v půdách	17
3.5	Možnosti odstraňování rizikových kovů z půd	18
3.6	Postupy odstraňování rizikových látek z půd.....	18
3.6.1	Fyzikální sanační techniky	19
3.6.2	Chemické sanační techniky.....	20
3.6.3	Biologické sanační techniky	20
3.7	Chemická stabilizace jako možný způsob remediace půd	21
3.8	Mobilita kovů v životním prostředí.....	22
3.8.1	Kadmium.....	22
3.8.2	Zinek	23
3.9	Dynamika rizikových kovů v půdě.....	23
3.10	Způsoby studia mobility kovů v půdě.....	24
3.10.1	Jednoduché extrakce a jejich základní postupy	25
3.10.2	Sekvenční extrakce a jejich základní postupy.....	25
3.11	Vhodná stabilizační činidla	27
3.11.1	Biochar.....	27
3.11.2	Nanoželezo.....	28
3.11.3	Oxidy manganu	28
3.11.4	Potenciál kompozitních materiálů.....	29

4	Experimentální část.....	31
4.1	Metodika.....	31
4.1.1	Studovaná půda a materiály	31
4.1.2	Stanovení pH půd.....	32
4.1.3	Metodika provedených půdních extrakcí	32
4.2	Výsledky.....	34
4.2.1	Výsledky měření pH	34
4.2.2	Výsledky extrakce v roztoku CaCl_2	36
4.2.3	Výsledky extrakce v roztoku HNO_3	38
4.2.4	Výsledky extrakce v deionizované H_2O	40
4.3	Diskuze výsledků	42
5	Závěr	45
6	Citovaná literatura.....	46

1 Úvod

Postupným rozvojem společnosti a nárustem obyvatel na naší planetě dochází ke stále většímu vypouštění odpadů a polutantů do přírody. Mezi takové polutanty bezpochyby patří i rizikové kovy, které mají negativní vliv na přírodní organismy jako jsou rostliny nebo živočichové, ale i nás, lidi. Vysoce toxické kovy, jako je kadmium, se stále více uvolňují do přírody, ať už přírodními procesy, mezi které lze zařadit zvětrávání nebo činností člověka. Způsoby, kterými se dostával zinek a kadmium do přírody, byly dříve hlavně pomocí těžby, v dnešních dobách se tyto nebezpečné prvky uvolňují v kovozpracujících průmyslech, chemických průmyslech, zemědělství používáním hnojiv, spalováním fosilních paliv a na skládkách odpadů. Právě díky těmto činnostem se dostávají nebezpečné látky stále více do půdy, která úzce souvisí i s vodou, takže dochází ke kontaminaci obou těchto základních složek životního prostředí. (Bolan, et al., 2014) S rozvojem společnosti souvisí i rozvoj techniky, kvůli které začalo od poloviny minulého století vyvíjení různých dekontaminačních technik. V dnešní době existuje celá řada fyzikálních, biologických a chemických sanačních metod, které jsou rozdílné jak v imobilizaci polutantů, tak k jejich odstraňování (Azhar, et al., 2022). Použití chemických stabilizačních činidel, jako je biochar (Wang, et al., 2018), nanoželezo (Vítková, et al., 2018) a oxidy manganu (Ouředníček, et al., 2019) se jeví jako úspěšných boj k zastavení šíření kontaminantů a účinného snížení kontaminantů v půdě. Ještě lepšími výsledky v současných studiích představuje použití jejich spojení (tzv. kompozitů) (Shaheen, et al., 2022). Hlavním principem těchto chemických stabilizačních činidel je koncentrovat znečišťující látku na nejlépe co jednom nejmenším místě (tj. zamezit jejich šíření), případně snížit její koncentraci natolik, aby byla úplně odstraněna. Organické látky se mohou degradovat, anorganické (např. kovy) ale nikoliv, proto se jako vhodná varianta jeví použití stabilizačních činidel způsobující záchyt na pevné fázi (Kumpiene, et al., 2008). Proto je třeba zhodnotit i sílu vazby, k čemu nám slouží například různé extrakční postupy (Quevauviller, 1998). Bohužel všechny metody i využití materiály mají svoje výhody i nevýhody, proto je potřeba ještě více tento výzkum posílit, aby bylo dosaženo optimálních výsledků v reálných půdních podmínkách.

2 Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na rizikové kovy (s důrazem na Cd a Zn) a faktory ovlivňující jejich mobilitu v životním prostředí. První část práce bude zaměřena na detailní rešerši týkající se kovů (obecné informace, vlastnosti, rizika) včetně jejich výskytu a mobility v životním prostředí. Pozornost bude dále detailně věnována kontaminaci půd kovy (včetně popisu reálných lokalit – např. Příbramsko) a způsobům remediace. Následně budou detailně popsány metody chemické stabilizace kovů včetně jednotlivých mechanismů a popisu vybraných materiálů využívaných k záchytu kovů (s důrazem na biochar, oxidy manganu, nanoželezo a jejich kompozity). Experimentální část bakalářské práce se bude věnovat vyluhovatelnosti kovů z půd ošetřených vybranými sorbenty, kdy bude měřeno pH a provedeny extrakční experimenty s využitím různých typů činidel. Získané výsledky budou detailně popsány, vysvětleny a shrnuty formou Diskuze.

3 Teoretická část

3.1 Rizikové kovy v životním prostředí

Kovy tvoří jednu z tří hlavních skupin chemických prvků. Typické vlastnosti pro kovy jsou například vysoká tepelná a elektrická vodivost, obvykle vysoké teploty tání a varu nebo že jsou kujné a lesklé. Obecně lze rozdělit kovy do několika skupin, a to na: kovy alkalické, kovy alkalických zemin, kovy přechodné a nepřechodné. Další dělení kovů může být na: stopové kovy (přítomné jak v organismu, tak v životním prostředí – příklady: zinek, železo), těžké kovy (jinak označovány jako kovy o specifické hmotnosti vyšší než 5 g/cm^3 – příklady: nikl, rtuť, kadmium) a toxické kovy (působí škodlivě na člověka a životní prostředí – příklady: olovo, kadmium, chrom) (Vojtěch, 2006).

3.1.1 Zinek

Zinek (značka: Zn, latinský název: *Zincum*) je ve své elementární podobě lesklý, modro-bílo-šedý kov prakticky nerozpustný ve vodě. Jeho bod varu vyznačuje hodnota $908 \text{ }^\circ\text{C}$ a bod tání $419,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Stedeford, et al., 2005). Hustota tohoto měkkého kovu je menší než železo a její hodnota je $7,133 \text{ g/cm}^3$. Atomové číslo zinku je 30, atomová hmotnost $65,37 \text{ g/mol}$ a řadí se do skupiny II-B periodické soustavy prvků. Atomový poloměr zinku vykazuje číslo 1,31 Å (Heuter, 1978). Pevností je zinek slabý kov s menší než poloviční pevností v tahu než měkká uhlíková ocel. Obecně se proto zinek nepoužívá v nosných aplikacích a materiálech. Houževnatost čistého zinku je nízká, proto je také obecně křehký. Slitiny zinku však mají vysokou rázovou houževnatost ve srovnání s jinými slitinami pro tlakové lití (Wojes, 2020). Zinek na vzduchu reaguje a na jeho povrchu oxiduje, přičemž vzniká oxid zinečnatý. Při teplotě od 100 do $150 \text{ }^\circ\text{C}$ je kujný. Dobře vede elektrický proud a má také vysoký redukční potenciál. V přírodě zinek nalezneme pouze ve sloučeninách ve stavu Zn^{2+} . Je také 24. nejčastější prvek v zemské kůře. V sloučeninách dává přednost síře před kyslíkem. Nejvíce těženou a také nejběžnější těženou sloučeninou zinku je minerál sfalerit (ZnS) nebo také kalamín (ZnCO_3) (Havel, et al., 2018).

Zinek je také 4. nejčastěji používaným kovem pro člověka. Před zinkem už je pouze železo, měď a hliník. Roku 2013 byla celosvětová produkce 13,5 milionů tun vytěženého zinku. Mezi největší producenty patří hlavně Čína, Peru a Austrálie. Nejznámější slitinou zinku je mosaz (zinek a měď), který lidé znají již od starověku. Další známou slitinou je alpaka (nikl, měď a zinek). Uplatnění slitin zaujímá široké spektrum od domácností až k průmyslovým aplikacím. Čistý zinek byl poprvé izolován až ve 14. století v Indii. V Evropě se začala zinek vyrábět až v 18. století. Zinek se vyrábí ze svých sulfidických rud, kdy proces výroby zinku začíná koncentrací rudy sedimentačními nebo flotačními technikami a následným pražením rudy za

přístupu kyslíku. Zde vzniká oxid zinečnatý a oxid siřičitý, který se obvykle zachycuje a používá na výrobu kyseliny sírové. Oxid zinečnatý se poté zpracovává tavením s koksem či elektrolyticky. Při elektrolytické technice se rozpouští oxid zinečnatý v kyselině sírové. Výluhy, které při této technice vznikají, se cementují zinkovým prachem za získání kadmia. Roztok síranu zinečnatého se elektrolyzuje a kov, který je skoro stoprocentně čistý, se vylučuje na hliníkové katodě (Havel, et al., 2018).

Více než polovina vytěženého zinku je spotřebována pro tzv. pozinkování (antikoroziční úprava kovových povrchů). Nejběžnější procedurou je proces galvanizace, kde vlivem stejnosměrného proudu na železném povrchu dojde k vysrážení tenké vrstvy zinku. Zinek má širokou škálu využití, například na výrobu uhlíkových monočlánků, nejrůznějších barev, ochranných nátěrů nebo pigmentů. Dále se dá zinek využít v kosmetickém průmyslu (šampony, deodoranty, atd.) a také ve farmacii jako doplněk stravy (Havel, et al., 2018).

Zinek se dostává kvůli přírodním procesům a lidské činnosti do vzduchu, půdy a vody. Velká část zinku se do životního prostředí dostává kvůli těžbě, čištění zinkových, olověných a kadmiových rud, spalování uhlí, výrobě oceli či spalováním odpadů. Kvůli těmto činnostem se také zvyšuje hladina zinku v atmosféře. Do vodních toků se zinek může dostat pomocí odpadních toků z kovoobráběcích a zinkových chemických průmyslů či z domovní odpadní vody, ale i výluhy z půdy. Množství zinku v půdě se zvyšuje především likvidací zinkových odpadů z kovoprůmyslu a uhelného popela z elektroenergetiky. Ke zvýšené hladině zinku v půdě také přispívají kaly a hnojiva ze zemědělství. Na vzduchu je zinek stálý, protože se pokryje jemnou vrstvou oxidů. Déšť či sníh však pomáhají při odstraňování zinku ze vzduchu. Většina zinku v jezerech nebo řekách zůstává usazena na dně. Malé množství však může zůstat rozpuštěné ve vodě nebo jako jemné suspendované částice. Pokud se zvedá kyselost vody, může se také zvyšovat úroveň rozpuštění zinku ve vodě. Ryby získávají zinek z vody, ve které žijí a také z potravy, kterou konzumují. V závislosti na typu půdy se ale může část zinku dostat do podzemních vod, kdy ke kontaminaci podzemních vod dochází hlavně na místech s nebezpečným odpadem. Zinek poté mohou přijímat zvířata, a to buď přímo z půdy nebo díky kontaminované vodě. Prospěšné je pro zvířata je pouze malé množství zinku, jelikož je to pouze stopový minerál v těle (ATDSR, 2005).

3.1.2 Kadmium

Kadmium (značka: Cd, latinský název: *Cadmium*) je modrobílý kov, který je tažný, kujný a snadno lze jej řezat nožem. Vzhledem ke svým excelentním schopnostem jako elektrický vodič lze kadmium využít pro galvanizaci a v bateriích. Kadmium a jeho roztoky jsou rovněž toxické, tudíž se s nimi musí zacházet opatrně. Atomové číslo kadmia je 48, atomová hmotnost 112,411 g/mol a hustota 8,69 g/cm³. Bod varu se u kadmia stanovil na 321,07 °C a bod varu na 767 °C (Ross, 2018).

Chemické vlastnosti kadmia jsou podobné zinku, a to i z hlediska příjmu rostlinami a metabolických funkcí. Na rozdíl od zinku je ale kadmium toxické a tyto účinky působí i na rostliny, zvířata či člověka. Do půdy se tento prvek dostává díky své rozpustnosti ve vodě, pomocí které je pro něj jednoduché se šířit v přírodě. Do biologických systémů je přijímán pomocí rostlin a mořskými živočichy ve formě Cd^{2+} a má schopnost akumulace (Hocaoglu-Ozyigit & Genc, 2020).

Jako první objevil kadmium německý chemik Friedrich Strohmeyer roku 1817, ačkoliv ve stejný rok jiní němečtí vědci nezávisle na sobě objevili tento prvek také. V obou případech se jednalo o nález kadmia v oxidu zinečnatém, který se v té době používal jako lék. Zajímavostí při objevení byla skutečnost, že se v některých lékárnách v Německu využíval uhličitan zinečnatý místo oxidu zinečnatého. Strohmeyer si odebral několik vzorků právě uhličitanu zinečnatého, aby jej zahřál a přeměnil na oxid zinečnatý, kde najednou zjistil, že několik vzorků žlutě zářilo. Vzorky se poté testovali na kontaminaci železem nebo olovem, ale žádné stopy těchto prvků se neobjevily. Izoloval tedy nový kov a navrhl název „kadmia“ podle latinského názvu pro calamin (karbonit zinečnatý). V přírodě se kadmium vyskytuje ve dvou minerálech, kterými jsou greenockit (CdS) a otavit (CdCO_3). Nejčastější výskyt jsou však malá množství kadmia v zinkových rudách, jako je sfalerit (ZnS). Nerostová ložiska kadmia můžeme najít v Americe, Maďarsku či Kazachstánu. Avšak většina používaného kadmia je pouze vedlejším produktem při zpracování olovených, měděných a zinkových rud. Největšími výrobci kadmia jsou např. Čína, Nizozemsko a Německo (Ross, 2018).

Použití kadmia zahrnuje celou řadu možností. Vyskytuje se v dobíjecích nikl-kadmiových bateriích, mobilních telefonech, fotoaparátech nebo v nouzových napájecích zdrojích. Jeho využití také zahrnuje tyče jaderných reaktorů, kde napomáhá udržovat jaderné štěpné reakce pod kontrolou, jelikož dokáže absorbovat neutrony (Ross, 2018). Dále je možné použít kadmium při výrobě domácích potřeb, pneumatik pro automobily a nákladní automobily, zemědělské nářadí, součástí letadel a jiné průmyslové nástroje (Hocaoglu-Ozyigit & Genc, 2020).

Kadmium je těžký toxický kov, který vzbuzuje značné obavy v hledisku životního prostředí a zaměstnání. Sloučeniny kadmia označilo několik regulačních úřadů jako lidské karcinogeny. Nejpřesvědčivější údaje o prokázání toxicity a karcinogenity kadmia pocházejí ze studií zaměřených na různé obory v zaměstnání, ve kterých se pracuje s kadmii. V zaměstnáních, kde se kadmium používá, byla pravděpodobnost otravy kadmii mnohonásobně vyšší, jelikož docházelo k většímu vystavení člověka tomuto prvku. Expozice kadmii vyvolává nejenom rakovinu plic, ale také prostaty a ledvin, i když je tato vazba slabší než u rakoviny plic (Waalkes, 2003). Lidé a zvířata navíc přijímají kadmium i formou potravy. Všechny složky potravy totiž obsahují kadmium v určitých malých množstvích. Jsou zde ale i

potraviny s vysokým obsahem kadmia, jako jsou například játra a vnitřnosti, různé mořské plody nebo kakaový prášek. Kouření je také jedním z příčin chronické expozice kadmia. Úložiště nebezpečného odpadu, továrny uvolňující kadmium do vzduchu a kovozpracující průmysl jsou též důležitými expozicemi kadmia. Kromě toho se také v některých průmyslových odvětvích kadmium uvolňuje při extrakci mědi, olova a zinku jako vedlejší produkt (Hocaoglu-Ozyigit & Genc, 2020).

3.2 Kontaminované oblasti

3.2.1 Příbramsko

Kontaminace fluvialního prostředí rizikovými kovy je v hornických a hutních oblastech velmi častým jevem. Velké části ložisek rizikových kovů pocházejí z činnosti, která souvisí s: těžbou, kdy se kovy do těchto systémů dostávají hlavně vypouštěním důlních vod nebo zpracováním odpadů (mezi odpady se řadí například hlušina z drcení, frézování či další úpravy), nebo remobilizací těžbou kontaminovaných naplavenin a odvodňovacích dolů. Není neobvyklé, že zhruba 90 % celkové zátěže kovů v řekách je přepravováno na/v pevné fázi. Může to být adsorpce na povrchy částic a povlaků nebo začlenění do minerálních zrn. Největší vliv na ukládání a redistribuci těchto částic v ekosystémech blízko toků mají právě fluvialní procesy (Vaněk, et al., 2008).

Těžební a hutní oblast Příbram se nachází zhruba 60 km jihozápadně od Prahy. Těžba v regionu Příbramska zaujímá dlouholetou historii, pravděpodobně z doby keltské civilizace (6. století před naším letopočtem). V této oblasti probíhala těžba různých kovů (jako například těžba zinku, olova, stříbra a jiných) a později od druhé poloviny 20. století zde byla provozována i těžba uranu. Největší těžba v tomto polymetalickém rudním revíru vrcholila mezi roky 1850 až 1950. V polymetalickém rudním revíru oblasti Bohutín a Březové Hory bylo celkově vytěženo přibližně 3500 tun stříbra, 480 000 tun olova a 260 000 tun zinku. Od roku 1786 do 70. let 20. století se zde zpracovávaly tyto vytěžené rudy v huti nacházející se zhruba 4 km severozápadně od Příbrami ve vesnici Lhota u Příbrami a od roku 1972 se zde zpracovává druhotný šrot. Geologii této oblasti dominují dva svrchní proterozoické pásy (sopce-sedimentární horniny), které jsou v geologických jednotkách kambria (droby a slepence) a provázejí je variské intruze Bohutína (diorit) ležící jihozápadně od Příbrami a také středočeský pluton (žuly a granodiority) nacházející se jihovýchodně od Příbrami. Mineralizace souvisí s variskými intruzemi a vyskytují se tedy jako dva typy ložisek. Jedním z ložisek jsou polymetalické rudní žíly (olovo-stříbro-zinek) nacházející se v Bohutíně a také v Březových Horách. Tento směr vede jihozápadně od Příbrami, proterozoickým pásem klesajícím na jihovýchod. Druhým jsou ložiska uranu zaujímající kontaktní aureoly svrchních proterozoických hornin

Středočeského plutonu jihovýchodně od Příbrami, kde proterozoický pás klesá k severozápadu (Ettler, et al., 2005).

Okres Příbram je odvodňována dvěma hlavními toky: Litavkou a Příbramským potokem. Litavka pramení západně od Příbrami ve vesničce jménem Láz a protéká územím historických těžebních lokalit Bohutín a Březové Hory a také areálem hutí Lhota u Příbrami (celková délka je 56 km). Příbramský potok je tvořený několika malými přítoky. Jeho cestou je střed Příbrami a napojuje se na Litavku (celková délka je 11 km). Materiál dopravovaný oběma toky kolísá především od frakce bahna po hrubozrnný písek. Frakce šterku se zde objevuje pouze při jarních deštích (Ettler, et al., 2005).

Koncentrace rizikových kovů v oblasti Příbramska výrazně překračuje maximální přípustné hodnoty. V půdách byly podle některých studií sledovány až 5x nižší koncentrace kontaminantů, než tomu bylo v potočních sedimentech. Největší koncentrace kovů byly zaznamenány v těsné blízkosti dolů Březové Hory, naopak Bohutín byl nejméně kontaminován. V místech dále po proudu (Lhota a Trhové Dušníky) dochází k nárustu koncentrace kovů, což dokazuje, že kontaminace migruje po proudu fluviálním systémem. Zinek s kadmíem (hlavní zdroj kadmia v této oblasti je sfalerit ZnS) dosahoval větší koncentrace v profilech Lhoty a Trhových Dušníků, a to hlavně ve vzorcích mělčích podpovrchových horizontů. To může být způsobeno vyšším množstvím zinku v dřívějších povodních nebo migrací v půdním profilu. Nejvyšší koncentrace zinku dosáhla 4 949 mg/kg, kadmium dosáhlo nejvyšší hodnoty 45 mg/kg (Vaněk, et al., 2008).

3.3 Půda

3.3.1 Základní popis půdy

Půda (neboli pedosféra) je biologicky aktivní, strukturní porózní vrstva vyvinutá na suchozemském povrchu planety Země. Lze tedy jinými slovy říci, že půda je nejsvrchnější vrstva kontinentální zemské kůry a také jedna ze základních složek životního prostředí. Nalezneme ji na povrchu litosféry a úzce souvisí s biosférou, hydrosférou a atmosférou. S ohledem na dělení přírodních zdrojů na obnovitelné a neobnovitelné, půdu zařadíme spíše mezi zdroje neobnovitelné, jelikož vznik půdy je velice pomalý (průměrně 1 cm půdy vzniká zhruba 100 a více let). Věda zkoumající půdu se jmenuje pedologie (Šarapatka, et al., 2001).

Vznik a vývoj půdy se nazývá pedogeneze. Základem všech půd je matečná hornina. Hornin existuje na povrchu Země celá řada. Díky působení půdotvorných faktorů, jejich různou kombinací a intenzitou, se těmito začalo tvořit velké množství různých půd. Vznik a vývoj půdy začíná velmi dlouhou dobou zvětrávání hornin a minerálů pomocí fyzikálních a chemických pochodů, ke kterým se navíc přidružuje působení organismů a biologických procesů. Kromě přírodních faktorů a zákonitostí

má vliv na vývoj půdy také působení člověka. Přinejmenším člověk ovlivňuje půdu od doby vědomého využívání pro pěstování rostlin a získávání potravy, rostlinných látek a dřeva. V obydlených oblastech má poté lidský faktor zásadní dopad (Zima, et al., 2015).

Funkce půdy můžeme členit na produkční a mimoprodukční, kdy se tyto dvě členění se navzájem protínají. Mezi půdní funkce řadíme: produkci potravin, technických plodin a dřeva (substrát pro rostliny, 90 % surovin je z půdy), součást suchozemských ekosystémů (tvorba prostoru a podmínek mikroorganismů, rostlin a živočichů), recyklace živin (výroba humusu z rostlinných zbytků a odumřelých rostlin), ochrana vody (může sloužit jako filtr, zadržuje vodu pro rostliny a organismy), ochrana atmosféry (uložení uhlíku, omezení uvolnění CO₂, ochrana vůči skleníkovému efektu) a v neposlední řadě prostor pro člověka (Šarapatka, et al., 2001).

Mezi fyzikální vlastnosti půdy řadíme zrnitost půdy (textura), struktura půdy, pórovitost a barva půdy. Zrnitost je ovlivňována pomocí jednotlivých frakcí nacházejících se v půdě. Frakce můžeme popsat jako soubor půdních částic (neboli zrn), jež ovlivňují pevnou minerální složku půdy. Mezi nejdůležitější frakce půdy řadíme písek, prach a jílu. Podle zastoupení různých frakcí potom řadíme půdu do určitého půdního druhu, například půdy písčité, půdy hlinitopísčité, hlinité a další. Struktura půdy udává seskupování elementárních půdních částic ve strukturní útvary (tzv. agregáty) o různé velikosti (mikroagregáty až makroagregáty). Podle tvaru rozlišujeme několik struktur: kulovitou, polyedrickou, hranolovitou a další. Pórovitost uvádí celkový objem průniku vody a vzduchu do půdy. Vyznačuje se tím, že půda není ucelená hmota, ale mezi jejími částicemi jsou volné prostory nazývané póry. Barvu půdy řídí přítomnost barevných součástí, mezi něž patří například sloučeniny železa, které barví půdu do červenější, hnědší nebo žlutější barvy. Uhlíčan vápenatý zase mění barvu půdy na bělavou či šedou. Za biologické vlastnosti půdy lze považovat nejrůznější biologické procesy a charakteristiky společenstev půdních organismů (Šarapatka, et al., 2001).

Chemické vlastnosti půdy vykazují největší důležitost v jejím prvkovém a mineralogickém složení. Od tohoto se následně odvíjí charakter půdního sorpčního komplexu (tvořeného koloidními látkami, jako jsou například jílové minerály nebo humus, které mají schopnost poutat ionty) a přijímání živin půdou, které jsou nepostradatelnou součástí pro půdní úrodnost a růst rostlin. Další důležitou roli hrají půdní reakce, obsah solí a uhlíčanů a obsah i kvalita humusu. Půdní reakce určující kyselou, neutrální nebo zásaditou půdu se řadí k základním vlastnostem půd a mají vliv na přeměny organické hmoty v půdě, růst rostlin a půdotvorné procesy. Reakce půdy závisí na půdotvorném substrátu a také na klimatických podmínkách. V oblastech s vyšším úhrnem srážek totiž dochází k vymývání bazických kationtů a bývá zde tedy kyselější reakce půdy (Šarapatka, et al., 2001).

V půdě lze najít velkou škálu prvků souvisejících se složením litosféry i půdní organickou hmotou. Prvky lze potom rozdělit do dvou skupin: makroelementy a mikroelementy. Z prvků se v půdě nejvíce vyskytuje kyslík, křemík, hliník a železo. Tyto prvky zastupují cca 90 % prvků v půdách. Dalším významným prvkem je i uhlík, který je obsažen jak v karbonátech, tak také v organických sloučeninách a v oxidu uhličitém. Mezi prvky významné pro růst rostlin řadíme tyto makroprvky: dusík, fosfor a draslík. Do skupiny mikroprvků můžeme zařadit například mangan, měď, zinek, jod či fluor. V půdě se vyskytují i rizikové prvky, do kterých lze zařadit například chrom, olovo či kadmium. Rizikové prvky se v půdě vyskytují jednak přirozeně (půdotvorný substrát) nebo jsou vnášeny do půdy pomocí činnosti člověka (Šarapatka, et al., 2001).

3.4 Rizikové kovy v půdách

Každá půda přirozeně obsahuje stopové množství kovů. Přítomnost kovů v půdě nenese jasný signál o kontaminaci rizikovými kovy. Koncentrace kovů v nekontaminované půdě souvisí především s geologií výchozího materiálu, ze kterého půda vznikla. V závislosti na lidské činnosti, přírodních reakcích a dalších procesech poté může v určitých geologických místech koncentrace kovů překročit rozmezí, které již není běžné pro daný prvek (McLean & Bledsoe, 1992).

Životní prostředí se skládá z mnoha různých složek, mezi které se řadí voda, vzduch a půda. Rozvoj vědy a techniky, jenž vychází z vývoje civilizace, má za následek znečištění vody, ovzduší a půdy. Ohledně půdy se právě zvýšením urbanizace a industrializace začaly objevovat významné problémy s ohledem na hospodaření s půdou včetně zvýšeného rizika výskytu rizikových kovů v půdě. Tento problém potvrzuje hned mnoho zemí, proto jej lze brát za globální problém. Zemská kůra obsahuje sama o sobě celou řadu rizikových kovů. Antropogenní činnost však přispěla ke kontaminaci půdy v důsledku těžby či zpracováním těchto kovů (Azhar, et al., 2022).

Mezi hlavní složky půdy patří také několik rizikových kovů, jako jsou nikl, kobalt, zinek, kadmium, rtuť, chróm a mangan. Podle Agentury pro registr nemocí a toxických látek a také Agentury pro ochranu životního prostředí Spojených států (USA) jsou tyto kovy uvedeny na seznamu mezi dvacet nejrizikovějších složek půdy. Kromě půdy se tyto kovy a další kontaminanty objevily ve vodě vypuštěné různými průmyslovými odvětvími, což má za následek ohrožení ekosystému. Rizikové kovy způsobují různé problémy u lidí, jako jsou koronární onemocnění, zhoubné nádory, mentální problémy, křehkost kostí a poškození vnitřních orgánů včetně mozku. Právě půda, jeden z nejdůležitějších aspektů ekosystému, může být také kontaminovaná horninami, které obsahují nebezpečné kovy. Tyto kovy se mohou pomocí například erozí dostávat do prostředí, kde svým působením dávají podklady pro další ekologické problémy. Na dostupnost rizikových kovů v půdě mají významný vliv fyzikálně-

chemické půdní vlastnosti, mezi které řadíme kyselost, iontovou vodivost kationtů, biologické podmínky a půdní mineralogii. Je třeba také podotknout, že ve srovnání s organickými polutanty jsou rizikové kovy odolnější vůči chemické degradaci. To má za následek i delší dobu setrvání rizikových kovů v půdách, například přirozený poločas rozpadu kadmia je 18 let (Azhar, et al., 2022).

Pokud půda obsahuje rizikové kovy, narůstá riziko spojené s úrodností, kvalitou a chemickými procesy (bakterie, enzymy). Je popsáno, že rizikové kovy významně ovlivňují vlastnosti půdy a přímo ovlivňují úrodnost půdy. Tři základní druhy sanačních přístupů (fyzikální, biologická a chemická) mohou posloužit jako „léčebné“ techniky (tzv. remediacce) vedoucí ke zbavení se rizikových kovů z půdy. Tyto procesy se používají ve většině sanačních technik v průmyslovém měřítku a často se přistupuje k jejich vhodné kombinaci, jelikož se jednotlivé postupy často doplňují. Navzdory své účinnosti mají tyto postupy také své nevýhody, mezi které se řadí omezená účinnost, vysoké náklady nebo tvorba škodlivého kalu. Tento proces může být vylepšen modernizací stávajících postupů a zařazením efektivních metod odstraňování kovů (Azhar, et al., 2022). Jednou z takových metod je i chemická stabilizace s použitím vhodných pevných fází, které slouží k imobilizaci rizikových kovů díky jejich zachytu (tzv. adsorpci) na svém povrchu (Komárek, et al., 2013).

3.5 Možnosti odstraňování rizikových kovů z půd

V suchozemských ekosystémech je půda hlavním úložištěm chemických kontaminantů. Podobně tomu je i ve vodních systémech, kdy slouží jako konečná jímka pro chemikálie sediment. Rizikové kovy mají dvě cesty do půdního prostředí, a to pomocí pedogenních procesů a antropogenními procesy. Většina rizikových kovů se ve výchozích půdních materiálech již vyskytuje, avšak tyto formy nejsou snadno biologicky přístupné pro rostliny a živočichy. Proto rizikové kovy z pedogenních vstupů jsou rozdílné oproti kovům z antropogenních vstupů, které mají vysokou schopnost biologické dostupnosti. Do antropogenních aktivit lze zařadit průmyslové procesy, výrobu, likvidaci domácích a průmyslových odpadních materiálů a aplikace fosforečných hnojiv v zemědělství. Tyto aktivity tvoří hlavní zdroj obohacení půdy rizikovými kovy (Bolan, et al., 2014).

3.6 Postupy odstraňování rizikových látek z půd

Volba vhodné sanační techniky poskytující bezpečné řešení pro půdy kontaminované kovy, a tím umožňující nápravu (tzv. remediaci) znečištěného životního prostředí, úzce souvisí s vlastnostmi na dané lokalitě. V praxi je vhodné různé metody kombinovat, aby byly dosaženy nejlepší výsledky, tedy odstranění kontaminujících látek ze životního prostředí, nebo alespoň snížení její nebezpečnosti. Sanace na reálné lokalitě často podléhá různým právním kritériím, kde se berou v potaz různé faktory (například omezení funkce životního prostředí nebo lidského

zdraví), ačkoliv neexistují žádné normy vedené ústavou. Regulační orgány často schválí nápravná řešení, které se zaměřují na snížení dostupnosti kovů pouze tehdy, pokud se jasně prokáže, že snížená dostupnost kovů vlivem daného sanačního přístupu se bude přímo rovnat nižšímu riziku v souvislosti s jeho výskytem, a také snížení biologické dostupnosti. Největší a nejmodernější sanační strategie pro čištění rizikových kovů z půdy jsou vždy voleny na základě chemických a fyzikálních vlastností půdy. Díky těmto metodám je možné následně ovlivnit množství a distribuci rizikových kovů. Dosažení této strategie má za následek možnost přímé analýzy rizika specifického pro dané stanoviště (Azhar, et al., 2022).

3.6.1 Fyzikální sanační techniky

Fyzikální ošetření půd zahrnuje sanační techniky probíhající bez přítomnosti chemických reakcí, které by znečišťující látky z půdy odstraňovaly. Příkladem je proces mechanické separace, který snižuje objem rizikových kovů jejich přenesením do jiného média, jako je voda nebo vzduch, kde se následně kovy shromažďují v koncentrované formě. Proto by zde mělo být dobře známo přesné množství a koncentrace rizikových kovů. Další zpracování by pak mělo vést (v nejlepším případě) ke konečné likvidaci znečišťující látky. Z tohoto důvodu je však fyzická sanace sama o sobě často nedostatečná a vyžaduje použití jiné metody sanace k překonání problému s rizikovými kovy (Azhar, et al., 2022).

Mezi základní fyzikální sanační techniky lze zařadit následující metody:

- Izolace půdy – jedná se o oddělení plošných částí znečištěné půdy obsahující ionty rizikových kovů. Metody jsou omezeny na určitý prostor, proto se používají izolační techniky, aby rizikové kovy a další kontaminanty nemohli opustit znečištěné místo.

- Výměna půdy – zde se využívá, jak je již z názvu patrné, technická náhrada (výměna) kontaminované půdy, nebo alespoň částečné nahrazení kontaminované půdy, čistou půdou. To vede ke zředění koncentrace znečištění a zvýšení produkční kapacity půdy.

- Vitifikace – proces využívající zahřátí kontaminované půdy na vysoké teploty (1700–2000 °C) elektrickým proudem, což má za následek omezení pohybu iontů rizikových kovů v půdě a tvorbu sklovitých materiálů.

- Tepelná desorpce – tento proces rekultivuje znečištěnou půdu přímým či nepřímým ohřevem. Proces zahrnuje dva kroky: prvním je zahřívání kontaminované půdy, při kterém dochází k odparu znečišťujících látek, a druhý zahrnuje následné čištění plynů (Azhar, et al., 2022).

3.6.2 Chemické sanační techniky

Chemické metody se zaměřují na odstranění půdních kontaminantů a tím snižování chemických složek, které mohou mít nebezpečné účinky. Často však není odstranění pomocí této metody z daného prostředí zcela kompletní, ale jedná se například pouze o snížení mobility kontaminantů v dané půdě. Obecně chemická sanace vykazuje dobré výsledky, avšak hlavní nevýhodou je případná tvorba vedlejších produktů. V praxi se tak často kombinují různé přístupy, aby bylo dosaženo optimálních výsledků (Azhar, et al., 2022).

Mezi základní chemické sanační techniky lze zařadit následující metody:

- Imobilizační techniky – při imobilizačním přístupu dochází pomocí vhodných chemikálií a/nebo materiálů k tvorbě nerozpustných sloučenin a/nebo zachycení přítomných rizikových kovů. Důsledky této techniky spočívají ve snižování mobility rizikových kovů v daném prostředí. Proces se provádí různými technikami, jako je adsorpce nebo komplexace. Chemikálie/materiál, které mají kov imobilizovat, pomáhají k přenosu iontů rizikových kovů z půdního roztoku do nemobilní formy, což má za následek snížení biologické dostupnosti.

- Promývání půdy – tato metoda se zabývá odstraňováním iontů rizikových kovů z kontaminované půdy promýváním s použitím různých extrakčních činidel a chemikálií. Při tomto procesu dochází k vyluhování iontů kovů. Za poslední roky se tato technika ukazuje jako jedna z nejúčinnějších v souvislosti s ošetřením půdy. Činidla, jenž tento proces umožňují, jsou kyseliny, chelatační činidla, humusové složky a povrchově aktivní látky. Problémem této metody však je, že může současně docházet k výrazným změnám v kvalitě půdy vlivem zvolených extrakčních činidel.

- Technika zapouzdření – tato metoda se ukazuje jako jedna ze slibných technik pro budoucnost skládkování. Dochází zde ke smíchání kontaminované půdy společně s vápnem, bitumenem nebo betonem. Výsledné zapouzdření způsobí, že se kontaminovaná půda stává nepohyblivou, což zabraňuje přenosu kontaminace do okolí. Nevýhodou této metody je však nutnost skládkování půdy, čímž ztrácí půda své následné možné využití (Azhar, et al., 2022).

3.6.3 Biologické sanační techniky

Biologická sanace využívá k odstraňování iontů kovů z půdy rostliny a mikroorganismy (Azhar, et al., 2022). Obecně je považována za bezpečnou a méně nákladnou metodu. Například mikroorganismy mohou fungovat jako katalyzátory při štěpení nebo mineralizaci různých kontaminantů, a tím jejich přeměně na netoxické produkty, kdy se jedná o tzv. proces bioremediace půdy. Rostliny mají rovněž schopnost detoxikovat některé znečišťující látky v půdě, a to příjmem kontaminantů a

následnou transformací pomocí enzymů, kde se jedná o tzv. fytoremediaci (Singh, et al., 2009).

Mezi základní biologické sanační techniky lze zařadit následující metody:

- Fytoremediace – tento proces, jinak nazývaný také jako vegetativní nebo zelený způsob ošetření, využívá rostliny k ošetření půd kontaminovaných kovovými ionty. Metoda využívání rostlin k akumulaci kontaminantů se vyvinula v roce 1983, ale používání rostlin k těmto účelům se využívalo už před 300 lety. Tato metoda se pokládá za jeden z nejvíce udržitelných, nákladově a energeticky efektivních způsobů ošetření kontaminované půdy. Častým problémem je však celkově dlouhá doba remediace. Jako fytoremediace lze onačit celou řadu technik a aplikací, které se liší ve způsobu rozkladu, zadržení a zbavení prostředí kovů (Azhar, et al., 2022). Dělíme ji do 4 typů: fytoextrakce, fytovolatilizace, fytodegradace a fytostimulace (neboli rhizodegradace). Fytoextrakce přijímání kontaminantu kořeny rostliny a jeho následná konzervace ve sklíditelných pletivech. Během fytovolatilizace je kontaminant přijímán rostlinou, která jej následně uvolňuje do atmosféry pomocí techniky volatilizace (tj. vytěkání). Během fytodegradace dochází k rozložení kontaminantů pomocí rostlin, kdy hrají důležitou roli biologické enzymy. Při fytostimulaci probíhá biodegradace znečišťujících látek rostlinou za pomoci rhizosférických mikroorganismů (Soudek, et al., 2006).

- Bioremediace – tato technologie je použitelná pro snižování nebo odstranění rizikových kovů ve znečištěné půdě nebo vodě. Hlavní roli zde hrají mikroorganismy. Pomocí genetického inženýrství lze generovat geneticky modifikované organismy, které mohou redukovat znečišťující látku (Verma & Kuila, 2019).

3.7 Chemická stabilizace jako možný způsob remediace půd

Chemická stabilizace rizikových prvků patří mezi vhodné sanační techniky k eliminaci rizik spojených s výskytem kontaminantů v půdním prostředí. Správně zvolený postup chemické stabilizace umožňuje eliminaci rizika spojeného s migrací rizikových prvků v prostředí za současného zachování půdních funkcí (na rozdíl od některých jiných technik, např. skládkování, vitrifikace a jiné). Zároveň je tento způsob rychlejší ve srovnání s postupy využívající rostliny. Základem této sanační techniky je výběr vhodných imobilizačních činidel, které jsou schopny kovy pevně vázat, ale zároveň nezpůsobují sekundární kontaminaci půd. Přímým důsledkem je snížení mobility kovů v půdách. Metoda je zaměřena na takové frakce prvků, které se mohou již při mírných změnách podmínek uvolnit, a následně vyluhovat do podzemní či povrchových vod, nebo mohou být přijímány půdními organismy. Výsledná stabilizace je pak většinou kombinace chemicko-fyzikálních mechanismů, a to přímo jako stabilizace kovů na povrchu různých materiálů, nebo jako tvorba nerozpustných sloučenin (Kumpiene, et al., 2008). Jak již bylo zmíněno, existují různé techniky, které

byly otestovány jakožto sanační přístupy ke snížení negativních dopadů půd znečištěných rizikovými kovy na životní prostředí, avšak právě chemická stabilizace se ukázala jako nízkonákladová a „pohodlná“ sanační metoda. Materiály, které mohou být použity v rámci této technologie, musí splňovat specifické sanační schopnosti, díky kterým lze následně výrazně snížit mobilitu, toxicitu a biologickou dostupnost rizikových kovů v půdě. Z tohoto důvodu je vhodný výběr a kombinace chemických stabilizátorů považována za klíčový základ rozhodující o úspěšnosti aplikace této technologie. Jako vhodná stabilizační činidla se jeví například biochar, nanoželezo, oxidy manganu a jejich kompozity (Xu, et al., 2021). Mezi hlavní procesy chemické stabilizace půdy pak lze řadit proces sorpce/desorpce, srážení/rozpuštění nebo komplexační reakce (Azhar, et al., 2022). Jednotlivé procesy budou detailněji popsány v další části bakalářské práce.

3.8 Mobilita kovů v životním prostředí

Každá půda vykazuje určitou sorpční kapacitu, kdy je v nekontaminovaném stavu nasycena hlavně vápníkem a hořčíkem. Většina rizikových kovů však vykazuje vyšší sorpční schopnost a dokáže tyto prvky z půdy přirozeně vytlačit. Půda poté ukládá tyto kovy, a tím se vytváří riziko pro okolní prostředí. Jelikož i půda má svoji sorpční kapacitu, může se těmito kovy zcela naplnit a může dojít i ke kontaminaci podzemních vod. Při těchto vyšších koncentracích rizikových prvků poté může vlivem změny okolních podmínek (například snížením pH při kyselém dešti) docházet k jejich vyplachování a následnému šíření a kontaminaci okolí. Pro mobilitu kovů v životním prostředí platí některé obecně platné charakteristiky. Příklady těchto charakteristik jsou: vliv náboje (velikost a typ náboje ovlivňuje sorpční schopnost a tím i mobilitu), vliv pH (při neutrálním pH totiž vykazují kovy značně zhoršené rozpouštění, ovšem pokud začne být pH nižší, začnou se přítomné kovy rozpouštět v pořadí: 1. zinek, kadmium, 2. olovo, měď, 3. chrom, nikl) a vliv srážecích činidel (kovy se imobilizují, pokud dochází k navyšování pH a vznikají hydroxidy) (Hrdý, 2023).

3.8.1 Kadmium

Kadmium se v přírodní formě vyskytuje poměrně vzácně a je soustředěno hlavně v jílových a břidlicových ložiscích jako greenockit (CdS) nebo otavit (CdCO₃). Obecně bývá většinou spojeno s olovem, mědí nebo zinkem ve formě sulfidů. Při nízkém pH mezi hodnotami 4,5 až 5,5 se stává mobilnějším než zinek. Pokud vzroste hodnota pH nad 7,5, kadmium se stává velice nemobilním. Ve své dvojmocné formě je rozpustné, ale dokáže vytvářet komplexy s oxidy a organickými látkami. Přírodním zdrojem kadmia lze označit sopky, jež uvolňují kadmium do atmosféry. V minulosti se kadmium stalo problémem kvůli jeho využívání v průmyslu, jako je ocelové pokovení, nikl-kadmiové baterie nebo stabilizace pigmentu. V přirozených podmínkách se udává průměrných obsah kadmia v půdě v rozmezí 0,01-1,1 mg/kg.

V nekontaminovaných půdách v rámci České republiky je běžný obsah 0,2-1,5 mg kadmia na 1 kg půdy. Podle literárních údajů dochází ke zvýšení kadmia v půdách o 27-55 % za posledních 150 let. Kumulace kadmia v půdě je největší ve vrstvě 0-5 cm a s přibývajícím hloubkou jeho koncentrace klesá (Richter, 2004). Mezi zdroje kadmia lze zařadit polyvinylchloridový plast (PVC), slitiny, galvanické pokování, motorové oleje a ze zemědělství také fosfátová hnojiva. Do životního prostředí se dostává pomocí důlní těžby nebo z ukládacích míst nebezpečných odpadů (Mulligan, et al., 2001).

3.8.2 Zinek

Zinek není tolik toxický jako kadmium, i přesto je s tímto kovem hojně spojován. Obsahy zinku v půdě ovlivňují faktory typu pH půdy, textura, povaha matečné horniny a organický obsah. V kyselých podmínkách se zinek objevuje jako dvojmocný a stává se mobilním. Stejně tak při vysokém pH začíná být zinek opět biologicky dostupný. Děje se tak kvůli rozpustnosti jeho organických látek. Hydrolyzuje při pH mezi hodnotami 7 až 7,5 a tvoří hydroxid zinečnatý (ZnOH). Hladiny přirozeného výskytu zinku v půdě se pohybují od 30 do 150 ppm, v rostlinách je to ještě o trochu nižší (od 10 do 150 ppm). Toxickým se stává při hodnotě 400 ppm. Do zdrojů zinků lze zařadit slitiny mosazu a bronzu, pozinkované výrobky, kosmetiku, léčiva, baterie, pneumatiky a další. Vstupuje do prostředí pomocí galvanoven, spalování uhlí a odpadu či vypouštěním z čistíren (Mulligan, et al., 2001).

3.9 Dynamika rizikových kovů v půdě

Jak již bylo zmíněno v kapitole zaměřené na metody chemické stabilizace, zadržení kovových iontů v půdě je možné pomocí sorpčních, srážecích a komplexačních reakcí, což následně omezí jejich příjem rostlinami a další rizika spojená s jejich mobilitou v životním prostředí. Na rozdíl od organických kontaminantů totiž kovy nepodléhají rozkladu, takže je nutné volit jiné formy jejich sanace. Navíc většina kovů ani nepodléhá ztrátám těkání (výjimky tvoří rtuť). Jako hlavní faktory ovlivňující osud kovů v půdním prostředí lze uvést vlastnosti půdy a vliv podmínek prostředí, jako je hodnota pH nebo redoxní potenciál (Bolan, et al., 2014).

Proces sorpce/desorpce

Adsorpce je proces akumulování částic látky, které se uchyťávají na povrchu pevné fáze vlivem působení přitažlivých sil (Tomáš & Gholami, 2020). V obecném měřítku lze říci, že během specifické adsorpce dochází k tvorbě chemických vazeb mezi funkčními skupinami na povrchu pevných půdních částic a ionty v půdním roztoku, naopak během nespecifické adsorpce dochází k tvorbě slabších vazeb mezi ionty přítomnými v půdním roztoku a nabitými funkčními skupinami na částicích půdy prostřednictvím elektrostatické přitažlivosti. Dynamiku rovnováhy mezi pevnou

fázi a ionty kovů v roztoku ovlivňuje složení půdního roztoku a vlastnosti půdy, kde je koncentrace kovů v půdním roztoku ovlivněna hlavně povahou organických i anorganických ligandů a pH půdy. Vlivem rostoucí hodnoty pH (např. $\text{pH} > 6$ a výše) dochází ke snížení aktivity volných kovových iontů v půdě, což je ovlivněno dvěma faktory, a to změně povrchového náboje v závislosti na hodnotě pH u oxidů železa a hliníku, nebo vysrážení kovů ve formě hydroxidů a/nebo uhličitanů (Bolan, et al., 2014).

Komplexační reakce

Další reakcí přispívající k zadržování kovů v půdách je komplexace, která probíhá mezi ionty kovů a anorganickými i organickými ligandy v půdách. Právě organická složka půdy snadno interaguje s kationty rizikových kovů, jako jsou kadmium, olovo nebo měď, jelikož obsahují ligandy, které dokáží tvořit s kovy stabilní cheláty. Vlivem zvyšujícího se pH dochází k deprotonaci karboxylové, fenolické, karbonylové a alkoholové funkční skupiny, díky čemuž se zvyšuje afinita ligandových iontů k těmto kovovým kationtům. Mezi faktory ovlivňující tvorbu kov-organického komplexu se řadí teplota, koncentrace a sterické faktory (nevazebné interakce ovlivňující tvar a reaktivitu iontů a molekul). Všechny tyto faktory jsou řízeny pH roztoku, přítomnými anorganickými a organickými ligandy a povahou kovových iontů (Bolan, et al., 2014). Pro kadmium bylo dokázáno, že rozpuštěná organická hmota rozpouští kadmium v půdách prostřednictvím komplexace (tj. tvorbou komplexů kadmium-rozpuštěná organická hmota), kdy dochází k rozrušení pevných vazeb s (oxyhydr)oxidy za pomoci těchto organických ligandů. Prokázalo se také, že kvalita a kvantita rozpuštěné organické hmoty určuje, jaká bude případná rychlost disociace kadmia z takto vzniklých komplexů s rozpuštěnou organickou hmotou (Welikala, et al., 2021).

Proces srážení/rozpouštění

Chemické srážení je proces změny formy rozpuštěných látek v roztoku na pevné částice. Používá se pro odstranění kationtů kovů, aniontů různých prvků nebo k odstranění organických molekul (Wang, et al., 2005). Srážecí procesy iontů kovů v půdách hrají roli hlavně za vysokých hodnot pH a v přítomnosti aniontů typů SO_4^{2-} , CO_3^{2-} nebo OH^- , a také pokud je koncentrace iontů rizikových kovů vysoká. Imobilizaci rizikových kovů, jako je například kadmium a olovo, lze dosáhnout například srážením ve formě karbonátů či fosforečnanů (Bolan, et al., 2014). McGowen a další (2001) si například všimli, že fosfor výrazně snižuje vyluhování kadmia, olova a zinku z půd (McGowen, et al., 2001).

3.10 Způsoby studia mobility kovů v půdě

Studie mobility kovů v životním prostředí, respektive v půdě a sedimentech, jsou často založeny na použití různých typů extrakcí, které se liší využitými

chemikáliemi (různé chemikálie jsou schopny uvolnit určitou frakci kovů) a/nebo samotným procesem (například jednoduché nebo sekvenční extrakční postupy). Vhodně zvolený způsob extrakce poskytuje možnost zkoumání forem a fází kovů, které se v dané půdě/sedimentu vyskytují. Na základě získaných dat lze pak odhadnout „biologickou dostupnost“ zkoumaných kovů (Quevauviller, 1998).

3.10.1 Jednoduché extrakce a jejich základní postupy

Extrakční testy jsou používány pro hodnocení uvolňování kontaminantů z půd, kalů a sedimentů. Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) koordinuje pracovní skupiny pro určení kvality půdy s cílem vytvoření standardizovaných postupů. Jelikož se v některých studiích ukázalo, že použití jiných třepacích zařízení, jiné doby třepání a změny dalších faktorů mohou vést k odlišným výsledkům. Z tohoto důvodu odborné organizace zkoumající různé postupy určily několik metod, které jsou standardizované, a při jejich dodržení je získán správný (a zároveň porovnatelný) výsledek extrakce. Slabé extrakční látky (například chlorid vápenatý nebo 0,43 M kyselina dusičná) slouží hlavně pro určení nejvíce rizikové frakce kovů, které mohou být přijaty rostlinami, a zároveň mohou snadno napomoci při hodnocení sanačních postupů (Quevauviller, 1998).

Mezi postupy jednoduchých extrakcí lze zařadit:

- 1) Extrakce pomocí 0,01 M chloridu vápenatého (CaCl_2): standardně se při této extrakci naváží 10,0 g půdy do 250 ml polyethylenové láhve (případně menší množství při zachování stejného poměru pevné a kapalné fáze), přidá se 100,0 ml roztoku 0,01 M CaCl_2 a extrahuje se na třepacím zařízení po dobu 3 hodin. Asi 60 ml se opatrně přelije do centrifugační zkumavky a centrifuguje se 10 minut při 3000 otáčkách za minutu. Zároveň se musí změřit pH extraktu před centrifugací (Quevauviller, 1998).
- 2) Extrakce pomocí 0,43 M kyseliny dusičné (HNO_3): prosetý a vysušený vzorek půdy se extrahuje 0,43 M HNO_3 při pokojové teplotě. Roztok kyseliny dusičné získáme zředěním koncentrované HNO_3 (65%) v 1 l deionizované vody. Půdní materiál se ředí kyselinou v poměru 1:10 a třepe se po dobu 2 (standard), 4 nebo 48 hodin (Groenenberg, et al., 2017).

3.10.2 Sekvenční extrakce a jejich základní postupy

Teorii sekvenční extrakce je postupný popis mobility studovaného kovu, tj. od nejmobilnější frakce kovu, která je uvolněna v první fázi, až po další méně mobilní frakce kovů (tj. postupně v pořadí klesající mobility). Tessier a další (1979) pojmenovali jednotlivé frakce jako vyměnitelné, vázané na uhličitany, vázané na oxidy/hydroxidy železa a manganu, vázané na organickou hmotu a zbytkové (Tessier, et al., 1979). Kovy vznikající činností člověka mají obvykle tendenci se nacházet

v prvních čtyřech frakcích, kdež kovy nalezené ve zbytkových frakcích přirozeně pocházejí z matečné horniny (Zimmerman & Weindorf, 2010).

Výměnitelnou frakci lze odstranit změnou iontového složení vody. To vede ke snadnému uvolnění kovů poutaných slabou vazbou na povrchu půdních částic a/nebo sedimentů. Pro odstranění vyměnitelné frakce se běžně užívá solný roztok (např. octan sodný - CH_3COONa). Uhličitanová frakce je citlivá na změnu pH, proto se jako druhý používá kyselý roztok (např. hydroxylamin hydrochlorid $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Kovy navázané na oxidy manganu a železa jsou velice citlivé na redukční podmínky (např. kyselina dusičná HNO_3). Aby se dosáhlo odstranění kovů navázaných v organické fázi, musí být organický materiál oxidován (např. peroxidem vodíku). Zbylou frakci tvoří kovy v krystalových strukturách primárních a sekundárních minerálů. Tato poslední frakce je nejhůře odstranitelná a vyžaduje použití silných kyselin k rozbití silikátových struktur (např. kyselina fluorovodíková HF společně s kyselinou chloristou HClO_4) (Zimmerman & Weindorf, 2010).

Mezi postupy sekvenčních extrakcí lze zařadit: 1) Tessierův postup, 2) Postup referenčního úřadu Společenství (zkratka: BCR), 3) Galánův postup a 4) Postup Geologické společnosti Kanady (GCS).

- 1) Tessierův postup: 1 g vzorku se umístí do zkumavky o objemu 50 ml a postupně se nechají na vzorek působit činidla. Jednotlivé roztoky se vždy po určitou dobu nechají protřepat. Postupně se každá frakce oddělí od tekutiny s půdou/sedimentem centrifugací při 10 000 otáčkách za minutu po dobu půl hodiny. Tekutinu, která se takto odstředila nad půdou/sedimentem, lze následně využít pro laboratorní analýzu. Sediment se promyje 8 ml deionizované vody a znovu odstředí. Vzorek o hmotnosti 1 g (suchá hmotnost) se vystaví působení 12 ml směsi 5:1 $\text{HF}\text{-HClO}_4$ a odpaří se téměř do sucha. Ke vzorku se přidá kyselá směs 10:1 $\text{HF}\text{-HClO}_4$ a znovu se odpaří do sucha a dále se přidá 1 ml HClO_4 . Následně se odpařuje do bodu, kdy jsou viditelné bílé výpary. Konečné štěpení se provede 12 M HCl a zředí se na 25 ml (Tessier, et al., 1979).
- 2) Postup referenčního úřadu Společenství (BCR): velice podobný jako 1) postupu s rozdílem v první části, kdy namísto odděleného hodnocení výměnné a karbonátové vazby postup BCR kombinuje obojí v první frakci. 1 g vzorku se umístí do zkumavky o objemu 100 ml, opět se nechají vystavit činidlům a následně se nechá na určitou dobu třepat. Centrifugace probíhá při 5000 otáčkách za minutu v časovém horizontu 20 minut (Rauret, et al., 2000).
- 3) Galánův postup: tento postup je podobný sekvenčním extrakcím popsaných pod číslem 1) a 2). Tento postup byl využit pro analýzu frakcionace kovů v půdách silně kontaminovaných kyselou důlní drenáží. Amorfni

oxyhydroxidy železa mohou nést nečistoty, což je nedosažitelný údaj z běžně používaných technik, jako je rentgenová difrakce. Počáteční použití této metody se prokázalo zvýšenou přesností extrahovaných kovů v těchto půdách, než tomu bylo u Tessiera a BCR metody (Galán, et al., 1999).

- 4) Postup Geologické společnosti Kanady (GCS): 1 g vzorku je umístěn do 50 ml zkumavky, rovněž se nechají působit činidla a také se nechá vzorek vždy protřepat. Odstředění probíhá 10 minut při 2800 otáčkách za minutu (Zimmerman & Weindorf, 2010).

3.11 Vhodná stabilizační činidla

3.11.1 Biochar

Biochar (česky označován jako biouhel, zkratka: BC) je pevný materiál s vysokou aromaticitou a vysokým obsahem uhlíku (obsah uhlíku > 60 %). Výroba probíhá termochemickou přeměnou biomasy s omezeným přístupem kyslíku (tj. pyrolýzou). Možné suroviny, které mohou sloužit k jeho přípravě, jsou například zemědělský odpad, lesní odpad či odpad z hospodářských zvířat. V posledních letech začal být biochar oblíbený pro možnou úpravu půdních vlastností. Pro kontaminovanou půdu a sedimenty aplikace tohoto materiálu znamená velikou výhodu, a to nejen s ohledem na sekvestraci uhlíku, ale jeho aplikace ovlivňuje i mobilitu znečišťujících látek. Jeho výroba vede k eliminaci zbytečného odpadu a po aplikaci do půdy také zlepšuje úrodnost půdy, a tím přináší i agronomické výhody. Fyzikálně-chemické vlastnosti půdy biochar zlepšuje hlavně díky těmto aspektům: 1) biochar je vždy alkalický ($\text{pH} > 7$), 2) aplikací biocharu do půdy dochází k zadržování vlhkosti a živin, kterým brání v jejich vyluhování, a tím zvyšuje úrodnost půdy, 3) je schopen do jisté míry ovlivňovat mobilitu rizikových kovů (Wang, et al., 2018). Biochar sice pomáhá k imobilizaci znečišťujících látek, avšak je nutno zmínit, že dochází pouze ke změně stávající formy rizikových kovů v půdě, aniž by došlo ke snížení jejich celkového množství. Často jsou také výsledné vazby slabší v porovnání s jinými materiály (Wang, et al., 2021). Zhou a další (2013) studovali vliv biocharu na odstranění olova, kadmia a mědi z vodného roztoku obsahujícího vždy jeden kov. Použili k tomu čtyři různé typy biocharu. Výsledkem experimentu bylo snížení olova o 18-35 %, kadmia o 11-18 % a mědi o 4-16 %. Autoři se domnívají, že adsorpce kadmia a olova může být v tomto případě ovlivněna strukturou pórů, zatímco odstranění mědi lze přiřadit do souvislosti s povrchovými funkčními skupinami (Zhou, et al., 2013). V rámci jiné studie bylo zjištěno, že biochar dokázal v multi-kontaminovaném systému výrazně snížit pohyblivost zinku a kadmia a jejich koncentrace v půdním roztoku už během 60 dnů po jeho terénní aplikaci do půdy (Wang, et al., 2018). Obecně lze říci, že biochar lze široce použít k sanaci různých půd, ve kterých se vyskytují rizikové kovy. Imobilizační účinek biocharu je však ovlivněn

půdním prostředím. Abiotické faktory (např. pH půdy, redoxní potenciál a další) a biotické faktory (např. mikroorganismy, kořeny rostlin a další) mohou ovlivňovat skutečný imobilizační účinek biocharu. Navíc je efektivita biocharu ve srovnání s jinými stabilizačními činidly obecně nízká, proto se často přistupuje k přípravě různých kompozitních materiálů (Wang, et al., 2021).

3.11.2 Nanoželezo

Nanoželezo (také označováno jako nano nulamocné železo, zkratka: nZVI) je vysoce reaktivní materiál s velkým specifickým povrchem a silnými redukčními vlastnostmi s velikostí částic v rozmezí od 1 do 100nm. Tyto nanomateriály na bázi železa se využívají při sanacích životního prostředí hlavně i díky své vysoké reaktivitě hojnému výskytu sorpčních míst. Znečišťující látky tak dokáží imobilizovat prostřednictvím adsorpce na produktech alterace (oxidy železa nebo oxyhydroxidy) či změnou speciace díky oxidačně-redukčním reakcím. Obecně jde o princip, kdy během interakce s vodným roztokem Fe(0) „daruje“ v průběhu oxidace elektrony, roztok tyto elektrony přijímá a je redukován, což vede současně ke zvýšení pH (Vítková, et al., 2018). V celé řadě studií se potvrdilo, že má tento materiál skvělé adsorbční vlastnosti vůči celé řadě rizikových kovů, kterými jsou například rtuť, kadmium, nikl, olovo a měď (Liang, et al., 2022). Přímá interakce nanoželeza s půdními výluhy dokáže významně ovlivnit stabilizaci kovů, kdy dochází k významným záchytům kovů, čímž se výrazně snižuje jejich rozpustnost. Vítková a další (2017) uvádějí, že při použití nanoželeza se významně snížila rozpustnost zinku a kadmia, pokud bylo pH > 5. Mechanismus je vysvětlen jako adsorpce na povrchy oxidů železa vzniklých alterací tohoto materiálu, nebo i množnou tvorbou kov-uhličitanových fází na základně vyšší hodnoty pH (Vítková, et al., 2017).

3.11.3 Oxidy manganu

V přírodě nalezneme oxidy manganu jako povlaky nebo jemnozrná seskupení v půdách. Přirozeně se vyskytující oxidy manganu významně ovlivňují speciaci a mobilitu kovů. Oxidy manganu mohou být krystalického či amorfního charakteru. Právě amorfni oxid manganu (dále používaná zkratka AMO), který je poměrně snadno připravitelný, je zajímavým potenciálně využitelným sorbentem pro reálné sanace. Vysoce účinný není tento materiál jen při odstraňování zinku, olova, kadmia a mědi z vodných roztoků, ale také při imobilizaci těchto kovů v kontaminovaných půdách (Vaňková, et al., 2021). V jedné studii bylo například zjištěno, že se po adsorpci olova a kadmia ukázaly oxidy manganu jako lepší volba ve srovnání s oxidy železa (Michálková, et al., 2014). Příprava AMO spočívá ve využití modifikované metody syntézy birnessitu, kdy se využívá manganistan draselný a vhodné redukční činidlo, kterými mohou být jednoduché cukry, jako je glukóza, sacharóza nebo melasa. Syntetizované AMO, speciálně to připravené z levnějších cukrů, ukazuje svůj slibný

potenciál jako sanační činidlo pro chemické stabilizace kovů v půdách. Způsobeno je to převážně díky jeho výborným adsorpčním vlastnostem a jednoduché přípravě (Ouředníček, et al., 2019). Ačkoliv bylo sledováno, že má AMO pozitivní vliv na snížení příjmu kovů rostlinami, zvýšením koncentrace manganu po jeho aplikaci byly pozorovány toxické účinky na studované rostliny (Vaňková, et al., 2021). Z tohoto důvodu byly další výzkumy věnovány přípravě stabilních AMO a jejich kompozitů, aby byly tyto negativní jevy spjaté s jejich aplikací sníženy. Právě příprava kompozitů, například s biocharem, se jeví jako vhodná varianta s ohledem na pozitivní vlastnosti biocharu v půdním prostředí (Ouředníček, et al., 2019).

3.11.4 Potenciál kompozitních materiálů

V současné době jsou pro odstraňování kontaminantů často využívány různé kompozitní materiály, jejichž výsledné vlastnosti jsou lepší v porovnání s čistým výchozím materiálem, a to s ohledem na adsorpční schopnosti, stabilitu či obecné využití v půdních podmínkách. Mezi kompozitní materiály využitelné pro odstraňování kovů lze zařadit materiály složené z již zmíněných stabilizačních činidel, a to: 1) biochar modifikovaný oxidem manganu a 2) biochar modifikovaný nanoželezem.

1) Biochar modifikovaný oxidem manganu (zkratka: MnOBC, dále v bakalářské práci i AMO/BC pro amorfní oxidy manganu) je vhodným kompozitním materiálem, který je velmi slibný jako materiál využitelný k odstraňování kovů ze životního prostředí. Tento kompozit vzniká syntézou oxidu manganu na biochar, čímž se vytváří MnOBC. Díky zastoupení biocharu je výsledný materiál i levnější alternativou oproti pouhé aplikaci čistých syntetizovaných oxidů manganu, a navíc je i šetrnější po aplikaci do půd s ohledem na zvýšení stability výsledného produktu. Díky tomu je výsledný kompozit lépe využitelný pro reálné sanační postupy. MnOBC má oproti samotným oxidům manganu nebo biocharu lepší fyzikálně-chemické vlastnosti. Jednou z těchto vlastností je vyšší bod nulového náboje v porovnání se samotným biocharem, což má za následek kladně nabitý povrch při nižších hodnotách pH. Díky tomu jsou tyto materiály schopny v určitém rozsahu pH zachytit i anionty. Nanesením oxidu manganu na biochar se totiž vytváří amfoterní místa na uhlíkové mřížce biocharu, které vykazují změny náboje vlivem pH (negativně nabitě povrchy v zásaditých podmínkách a kladně nabitě povrchy v kyselých podmínkách). Oproti tomu samotný biochar nese záporný náboj v širokém rozsahu pH. Díky tomu lze MnOBC využít při imobilizaci celé řady kontaminantů včetně dvojmocných kovů (například Cd^{2+} , Pb^{2+} nebo Zn^{2+} a další), aniontů (například As), nebo i pro snížení některých organických znečišťujících látek. Existuje celá řada způsobů přípravy MnOBC, které se liší ve svých mechanismech a zvolených vstupních činidlech, což vede k zisku MnOBC s různými vlastnostmi (Shaheen, et al., 2022).

Tana a další (2020) zkoumali různé modifikační poměry pro biochar připravený z kukuřičných stébel a oxidy manganu (poměry byly 5:1, 10:1 a 20:1 pro BC:MnOx), kdy se autoři snažili odstranit dvojmocné kadmium (Cd^{2+}). Nejúčinnější poměr pro odstranění kadmia byl 5:1 s účinností 99,7 % (Tan, et al., 2020). V práci Yina a dalších (2020) autoři zjišťovali vliv pH na povrchový náboj MnOBC a účinnost odstranění kadmia (Cd^{2+}). Výsledky ukázaly, že při nízkých hodnotách pH (2-3) byla pozorována velmi nízká efektivita odbourávání kadmia kvůli výskytu kladného náboje na povrchu biocharu, ale i díky možnému rozpouštění MnOx do vodných roztoků vlivem snížené stability této fáze. Naopak při pH = 5 byl již pozorován větší záchyt kadmia, a to s ohledem na již významnější zastoupení záporně nabitých center (Yin, et al., 2020).

2) Biochar modifikovaný nanoželezem (zkratka nZVI/BC) představuje kombinaci levného, dnes již běžně používaného půdního hnojiva biocharu a vysoce reaktivního nanoželeza. Biochar svými vlastnostmi slouží jako nosič pro nanoželezo, které se díky němu stává stabilnějším, a jeho aktivní centra jsou tak více dostupná kvůli distribuci nanočástic na/v jeho struktuře (tj. je zabráněno aglomeraci částic nZVI). Takto vzniklý kompozit může následně sloužit jako vhodné půdní činidlo k záchytu kovů (Mitzia, et al., 2020). Další výhodou tohoto spojení je snížený sklon k oxidaci a vylepšený přenos elektronů, kdy díky přidání biocharu lze snížit povrchovou korozi a vyplavování železitých iontů z nanoželeza (Wang, et al., 2019).

Připravit kompozit biocharu a nanoželeza lze různými způsoby. Jedním z nich je „mokrou chemickou cestou“, kdy dochází k redukci rozpuštěných kationtů železa pomocí borohyridu (BH_4^-), což je obecně i nejčastější způsob přípravy nanoželeza ve vodných roztocích. Díky přidavku biocharu připraveného z různých surovin (například palma či rýžová sláma) za různých teplot (od 200-900 °C) do procesu syntézy nZVI dochází ke vzniku nanoželeza na jeho matici. Použití nZVI/BC si našlo široké uplatnění v rámci metod sanace kontaminované půdy a vody (Wang, et al., 2019).

Ve studii od Qiao a dalších (2018) byly provedeny pokusy zaměřené na odstraňování kadmia (Cd^{2+}) z kontaminované půdy užívané pro pěstování rýže (pH = 4,7). Zjistilo se, že společné použití biocharu a nanoželeza mělo synergické účinky na imobilizaci kadmia. Pokud autoři aplikovali samostatný biochar (1 %) nebo samostatné nanoželezo (0,05 %), koncentrace tohoto prvku v rostlinných tkáních se pouze mírně snížila. Když ale společně použili biochar (1 %) a nanoželezo (0,5-5 %), koncentrace kadmia a arsenu se výrazně snížila jak v rostlinných pletivech, tak v biologicky dostupné frakci půdy (Qiao, et al., 2018).

4 Experimentální část

Experimentální část práce byla zaměřena na studiu vyluhovatelnosti kovů z půd ošetřených vybranými činidly, kterými byl biochar, kompozit biocharu (BC) a nano nulamocného železa (nZVI/BC) a kompozit biocharu a amorfního oxidu manganu (AMO/BC). Experimentální práce probíhala v laboratořích KGEV (FŽP, ČZU). Pro přípravu roztoků byla využita deionizovaná voda a chemikálie pro přípravu jednotlivých roztoků byly použity bez jakýchkoliv předchozích úprav a předčištění.

4.1 Metodika

4.1.1 Studovaná půda a materiály

Pro účely experimentu byla využita půda z oblasti Příbramska (Trhové Dušníky), kde již v rámci KGEV dlouhodobě probíhají experimenty s ohledem na studium mobility kovů a testování vhodných sorpčních materiálů. Hlavním důvodem je, že je Příbramsko místem s výskytem rizikových kovů a zvláště jejich mobilních forem (Zn, Cd), takže tato půda dobře slouží právě pro zkoumání vlivu činidel na vyluhovatelnosti kovů. Samotná příprava experimentu nebyla součástí této bakalářské práce. Celkem bylo naváženo 84 vzorků půd (navážky půdy: 29,4 g) do plastových centrifugačních zkumavek o objemu 50 ml, které byly následně smíchány s jednotlivými stabilizačními činidly (množství přidaného činidla: 2 %), kterými bylo: aktivovaný a neaktivovaný BC, nZVI/BC a AMO/BC. Biochar (biomasa: dřevo) a nZVI/BC (množství nZVI fáze: 40 %) byly připraveny v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů v Olomouci. Kompozit AMO/BC (množství AMO fáze: 40 %) byl připraven v laboratořích KGEV technickými pracovníky s využitím stejného BC, tudíž syntéza materiálu nebyla rovněž součástí této bakalářské práce. Aktivace proběhla tak, že byla k jednotlivým materiálům (0,6 g) přidána deionizovaná voda (4,8 ml) a vzniklá suspenze byla promíchána pomocí vortex mixéru po dobu 3 min. Následně se suspenze nechala odstát po dobu jednoho týdne. Aktivace byla prováděna s ohledem na případné zvýšení aktivity nZVI fáze, jak bylo dříve pozorováno při experimentech s vodnými roztoky. Materiály byly následně smíchány s půdou a zality na 100 % vodní kapacity (WHC). Následně byla po dobu trvání experimentu udržována WHC na úrovni 70 %. Časové měřítko experimentů bylo 1 měsíc, 2. měsíce, 3. měsíce a půl roku. Pro každý časový interval to činilo 21 vzorků, které byly rozděleny do dalších 7 skupin po třech vzorcích (tj. experimenty byly provedeny v triplikátu) – 1. skupina tří vzorků obsahovala půdu bez jakýchkoliv přísad, 2. skupina tří vzorků půdy s aktivovaným BC, 3. skupina tří vzorků půdy s aktivovaným nZVI/BC, 4. skupina tří vzorků půdy s aktivovaným AMO/BC, 5. skupina tří vzorků půdy s neaktivovaným BC, 6. skupina tří vzorků půdy s neaktivovaným nZVI/BC a 7. skupina tří vzorků půdy s neaktivovaným AMO/BC. Vzorky byly po uplynutí jednotlivých časových intervalů sušeny po dobu 48 hodin za

atmosférických podmínek při teplotě 40 °C. Takto připravené vzorky byly následně podrobeny výzkumu na vyluhovatelnosti rizikových kovů a byla u nich měřena hodnota pH, což bylo již provedeno v rámci této bakalářské práce.

4.1.2 Stanovení pH půd

Hodnota pH byla stanovena v roztoku deionizované vody a 0,01 M CaCl₂ dle ISO normy 10390:2005. K měření pH byly potřeba: vzorky půdy, deionizovaná voda, připravený 0,01 M roztok CaCl₂, pH metry (pH 3310, WTW, Germany), pH sonda, která je příslušenstvím pH metrů (SenTix 41, WTW, Germany), třepací stroj, centrifugační zkumavky o objemu 15 ml, kádinky, pufrů pro kalibraci pH metrů, laboratorní lžice, pipety a buničina. Nejprve byly do zkumavek nasypány pomocí laboratorní lžice 2 ml vzorku dané půdy. Do zkumavek bylo následně napipetováno 10 ml deionizované vody nebo 0,01 M CaCl₂ dle typu experimentu (tj. pětinašobek objemu vzorku). Roztok CaCl₂ byl připraven pomocí deionizované vody, kdy se na analytické váze odvážilo na keramickou misku pomocí laboratorní lžice potřebné množství chloridu vápenatého (tj. na 1 litr deionizované vody bylo naváženo 1,01 g CaCl₂) a následně se pevná fáze přenesla do odměrné baňky o objemu 1 l, která byla doplněna po rysku deionizovanou vodou. Takto připravený roztok pak byl napipetován do jednotlivých zkumavek, jak již bylo uvedeno výše. Takto připravené vzorky byly vloženy do třepačky na 200 otáček za minutu a ponechány 1 hodinu třepat. Mezitím byly připraveny pH metry, které se nejdříve musely zkalibrovat pomocí pufrů o známé hodnotě pH. Pufrů mají různé hodnoty pH: kyselé hodnoty odpovídaly pH= 4,00, neutrální hodnoty byly pH= 7,00 a zásadité hodnoty dosahovaly pH= 10,00. Kalibrace probíhala postupným vkládáním sond do pufrů, kdy se ustanovovala hladina pH a následně po vložení sondy do všech pufrů se přístroj nakalibroval na potřebnou hodnotu. Po potřepání vzorků půd následovala další hodina, kdy se vzorky musely nechat odstát, a poté se již mohlo začít měřit pH. Do každé zkumavky se vložila sonda tak, aby byla dostatečně ponořená, nechalo se změřit pH (čekalo se vždy na ustálení hodnoty), sonda se následně opláchla deionizovanou vodou a otřela pomocí buničiny do sucha. Výsledná hodnota pH byla zapsána do předem připravené tabulky. Výsledné hodnoty pro jednotlivé triplikáty vzorků jsou dále v bakalářské práci prezentovány jako průměry se směrodatnou odchylkou.

4.1.3 Metodika provedených půdních extrakcí

Byly provedeny tři různé půdní extrakce. Každý z pokusů byl rozdělen podle chemikálie, která byla použita. V dalších odstavcích je uveden podrobný popis postupu jednotlivých pokusů.

Pokus č.1: použitá chemikálie: 0,01 M chlorid vápenatý (vzorec: CaCl₂, molární hmotnost: 110,99 g/mol). Jako první proběhla příprava vzorků půd, kdy byly jednotlivé vzorky nadrceny na co nejmenší částice a následně se vzorky navázily na

laboratorních vahách (předvážky s přesností 0,01 g). Aby bylo měření co nejpřesnější, byla použita skleněná kádinka, která přesně pasovala na zkumavku tak, aby se co nejméně pohybovala. Po každém vzorku se váha vynulovala, aby nedocházelo k chybě s ohledem na rozdílnou hmotnost jednotlivých zkumavek. Pomocí plastové lžičky se navážil vzorek půdy v rozmezí od 2,00 do 2,09 g do uzavíratelné centrifugační zkumavky Nalgene o objemu 50 ml. Dále se připravil roztok chemikálie a deionizované vody, kdy se na analytické váze odvážilo potřebné množství chloridu vápenatého (tj. na 2 litry deionizované vody bylo naváženo 2,22 g CaCl_2). Navážení bylo provedeno pomocí laboratorní lžice a keramické misky, jak již bylo uvedeno výše. Takto připravený roztok byl nejdříve řádně promíchána v odměrné baňce o objemu 2 l a následně přelita do nádoby s dispensorem. Nastavený objem na dispensoru byl pro tento pokus 20 ml. Následně byly naplněny jednotlivé zkumavky s naváženými vzorky půdy. Časový odstup mezi jednotlivými skupinami vzorků (časové intervaly) byl po půl hodině. Dalším krokem bylo vložení vzorků třepací přístroj. Třepací přístroj byl nastaven na 200 otáček za minutu a vzorky na něm byly ponechány se třepat po dobu 3 hodiny. Po dotřepání vzorků byla oddělena půda od roztoku pomocí centrifugy, která byla nastavena na 5500 otáček za minutu po dobu 5 minut. Následně byla provedena filtrace vzorků do menší centrifugační zkumavky (15 ml) pomocí stříkačky s filtrem z acetátu celulózy o velikosti pórů 0,20 μm . Následně byl vzorek 20x naředěn pomocí 2% HNO_3 . Ředění probíhalo pomocí pipet. Nejprve byly připraveny zkumavky (10 ml), do kterých se pipetoval zfiltrovaný roztok (0,5 ml). Poté se přidalo 9,5 ml 2% HNO_3 a takto hotová zkumavka byla uzavřena pomocí víčka. Tento výsledný vzorek byl poslán na podrobnou analýzu pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Thermo Scientific iCAP 7000). Výsledné hodnoty pro jednotlivé triplikáty vzorků jsou dále v bakalářské práci prezentovány jako průměry se směrodatnou odchylkou.

Pokus č. 2: použitá chemikálie: 0,43 M kyselina dusičná (vzorec: HNO_3 , molární hmotnost: 63,01 g/mol). Metodika druhého pokusu byla velice podobná jako u prvního pokusu. Nejprve se na laboratorních vahách (rovněž předvážky s přesností 0,01 g) stejným způsobem navážilo od 2,00 do 2,09 g studované půdy. Pro experiment byly zvoleny stejné zkumavky jako na minulém pokusu, jenž byly důkladně vyčištěné. Příprava roztoku 0,43 M HNO_3 byla provedena s využitím 65% HNO_3 a deionizované vody, kdy bylo pomocí pipety převedeno 59,5 ml 65% HNO_3 do 2 l odměrné baňky, která byla předem z větší míry naplněna deionizovanou vodou, následně byla přidána kyselina a odměrná baňka byla doplněna po rysku. Vzniklý roztok se opět naléval do nádoby sloužící pro práci s dispenserem. Na dispenseru bylo opět nastaveno 20 ml a pomocí tohoto nástroje byl následně roztok smíchán s připravenou půdou. Všechny vzorky se následně daly na třepací stroj (časový odstup se rovněž lišil po půl hodině). Třepací stroj byla nastavena na 200 otáček a zkumavky zde byly ponechány po dobu 3 hodin. Po uplynutí časového úseku dvou hodin byly vzorky přendány do centrifugy.

Centrifuga měla nastavených 5500 otáček za minutu po dobu 5 minut. Odcentrifugované zkumavky se opatrně přesunuly do stojanu a byly zfiltrvány stejně jako v předchozím případě s pomocí stříkačky s filtrem. Posledním krokem bylo naředění vzorků do plastových zkumavek. Ředilo se 100x pomocí pipety (0,1 ml vzorku a 9,9 ml 2% HNO₃). Finální vzorky byly následně podrobeny analýze pomocí ICP-OES. Výsledné hodnoty pro jednotlivé triplikáty vzorků jsou dále v bakalářské práci prezentovány jako průměry se směrodatnou odchylkou.

Pokus č. 3: použitá chemikálie: deionizovaná voda (vzorec: H₂O, molární hmotnost: 18,02 g/mol). Na začátku závěrečného pokusu bylo nutné opět odměřit na laboratorních vahách (rovněž předvážky s přesností 0,01 g) potřebné množství půdy (přesněji řečeno od 2,00 do 2,09 g). V tomto případě se chemikálie použitá pro poslední pokus nemusela nějak složitě připravovat – laboratoře disponují různými druhy vody (kohoutková, destilovaná a deionizovaná), proto stačilo naplnit baňku potřebným množstvím deionizované vody, která byla v tomto případě použita jako extrakční činidlo. Naplnění zkumavek půdou probíhalo rovněž pomocí dispenzeru a nádoby k němu určené, kdy bylo ke každému vzorku rovněž přidáno 20 ml deionizované vody. Vždy byly vzorky plněny těsně před přendáním do třepacích strojů (rovněž byl zvolen interval 30 min mezi jednotlivými skupinami vzorků). Třepací stroj byl nastaven na 200 otáček za minutu a vzorky byly ponechány se třepat po dobu dvou hodin. Protřepané vzorky byly přendány do centrifugy. U tohoto typu pokusu bylo nutné zvýšit otáčky centrifugy, jelikož se půda hůře usazovala. Nastavení centrifugy nakonec bylo 9000 otáček za minutu po dobu 5 minut. Po centrifugaci se zkumavky opatrně přendaly do stojanů, připravily se stříkačky s filtry a vzorky se přefiltrovaly. Zkumavky s finálním vzorkem se připravily třemi různými způsoby: 1) na analýzu kationtů (ICP-OES), kde se vzorky ředily 10x pomocí 2% HNO₃, 2) na analýzu aniontů pomocí iontové chromatografie (IC; Dionex ICS-2000), kde se vzorky ředily 10x pomocí deionizované vody, a 3) na analýzu organického a celkového uhlíku (TOC/TC, TOC-L CPH) pro zjištění koncentrace uhlíku ve vzorku, kde se vzorky ředily 10x pomocí deionizované vody. Plastové (ICP-OES a IC) i skleněné zkumavky (TOC/TC) byly popsány a adekvátně naředěny. Všechny takto finálně připravené vzorky byly poslány na jednotlivé analýzy. Výsledné hodnoty pro jednotlivé triplikáty vzorků jsou dále v bakalářské práci prezentovány jako průměry se směrodatnou odchylkou.

4.2 Výsledky

4.2.1 Výsledky měření pH

Jak bylo zmíněno výše, časové měřítko vzorků bylo 1 měsíc, 2 měsíce, 3 měsíce a 6 měsíců. Porovnání změny pH půdy a půdy s kompozitními materiály v roztoku CaCl₂ ukazovalo zajímavý rozdíl hlavně v čase 3 měsíce, kdy pH dosáhlo

největších hodnot u všech vzorků až na vzorek půdy s aktivním a neaktivním kompozitem AMO/BC. Zde byla největší hodnota pH naměřena již v čase 2 měsíce, proto mohlo být zřejmé, že při použití tohoto kompozitu došlo k větší stabilizaci kontaminantů již o měsíc dříve. Naopak nejnižší hodnota pH, a tedy i největší předpokládaná pohyblivost kontaminovaných kovů vycházela jak pro půdu bez kompozitů, tak i s kompozity, pro 6 měsíců. To mohlo vysvětlovat, že i při použití kompozitů docházelo v delším časovém intervalu k částečné ztrátě účinku kompozitů (jak bude uvedeno dále v práci). Přehled všech hodnot pH změřených v roztoku CaCl_2 je uveden v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 Hodnoty pH v roztoku CaCl_2

Materiál	Průměr	Směrodatná odchylka
Půda (1 měsíc)	5,966	0,028
Půda (2 měsíce)	6,074	0,197
Půda (3 měsíce)	6,109	0,137
Půda (6 měsíců)	5,377	0,017
Aktivní BC (1 měsíc)	6,022	0,070
Aktivní BC (2 měsíce)	6,233	0,100
Aktivní BC (3 měsíce)	6,245	0,060
Aktivní BC (6 měsíců)	5,855	0,145
Aktivní nZVI/BC (1 měsíc)	6,353	0,016
Aktivní nZVI/BC (2 měsíce)	6,691	0,063
Aktivní nZVI/BC (3 měsíce)	6,693	0,004
Aktivní nZVI/BC (6 měsíců)	6,285	0,052
Aktivní AMO/BC (1 měsíc)	6,369	0,031
Aktivní AMO/BC (2 měsíce)	6,680	0,044
Aktivní AMO/BC (3 měsíce)	6,524	0,128
Aktivní AMO/BC (6 měsíců)	6,271	0,152
Neaktivní BC (1 měsíc)	6,081	0,031
Neaktivní BC (2 měsíce)	5,943	0,090
Neaktivní BC (3 měsíce)	6,174	0,056
Neaktivní BC (6 měsíců)	5,977	0,110
Neaktivní nZVI/BC (1 měsíc)	6,429	0,066
Neaktivní nZVI/BC (2 měsíce)	6,164	0,049
Neaktivní nZVI/BC (3 měsíce)	6,558	0,053
Neaktivní nZVI/BC (6 měsíců)	6,067	0,083
Neaktivní AMO/BC (1 měsíc)	6,402	0,056
Neaktivní AMO/BC (2 měsíce)	6,529	0,136
Neaktivní AMO/BC (3 měsíce)	6,360	0,016
Neaktivní AMO/BC (6 měsíců)	6,274	0,141

Výsledky hodnot pH v roztoku deionizované H_2O , ukazovaly vyšší hodnoty v porovnání s roztokem CaCl_2 u aktivních i neaktivních kompozitů, a to hlavně v časovém měřítku 1 měsíc. Aktivní i neaktivní BC nevykazoval oproti samostatné půdě žádné větší rozdíly hodnoty pH. Z porovnání pH půdy a pH ostatních kompozitů

(kromě BC) lze předpokládat, že k největší imobilizaci rizikových kovů pravděpodobně docházelo v 1. měsíci a 3. měsíci, kdy byly hodnoty pH nejvyšší. Největší naměřené pH bylo u aktivního AMO/BC a dosahovalo hodnoty 7,440, což bylo oproti samostatné půdě (hodnota 6,634) výrazné zlepšení. Přehled všech hodnot pH změřených v roztoku deionizované H₂O je uveden v tabulce č.2.

Tabulka č. 2 Hodnoty pH v roztoku deionizované H₂O

Materiál	Průměr	Směrodatná odchylka
Půda (1 měsíc)	6,750	0,057
Půda (2 měsíce)	6,528	0,168
Půda (3 měsíce)	6,634	0,135
Půda (6 měsíců)	5,970	0,105
Aktivní BC (1 měsíc)	6,848	0,099
Aktivní BC (2 měsíce)	6,675	0,081
Aktivní BC (3 měsíce)	6,904	0,080
Aktivní BC (6 měsíců)	6,543	0,267
Aktivní nZVI/BC (1 měsíc)	7,179	0,072
Aktivní nZVI/BC (2 měsíce)	7,003	0,074
Aktivní nZVI/BC (3 měsíce)	7,174	0,027
Aktivní nZVI/BC (6 měsíců)	6,862	0,095
Aktivní AMO/BC (1 měsíc)	7,392	0,066
Aktivní AMO/BC (2 měsíce)	7,275	0,077
Aktivní AMO/BC (3 měsíce)	7,440	0,200
Aktivní AMO/BC (6 měsíců)	7,016	0,036
Neaktivní BC (1 měsíc)	6,794	0,059
Neaktivní BC (2 měsíce)	6,468	0,117
Neaktivní BC (3 měsíce)	6,568	0,007
Neaktivní BC (6 měsíců)	6,486	0,161
Neaktivní nZVI/BC (1 měsíc)	7,242	0,028
Neaktivní nZVI/BC (2 měsíce)	6,512	0,036
Neaktivní nZVI/BC (3 měsíce)	7,019	0,025
Neaktivní nZVI/BC (6 měsíců)	6,528	0,084
Neaktivní AMO/BC (1 měsíc)	7,274	0,035
Neaktivní AMO/BC (2 měsíce)	7,141	0,110
Neaktivní AMO/BC (3 měsíce)	6,864	0,022
Neaktivní AMO/BC (6 měsíců)	6,826	0,085

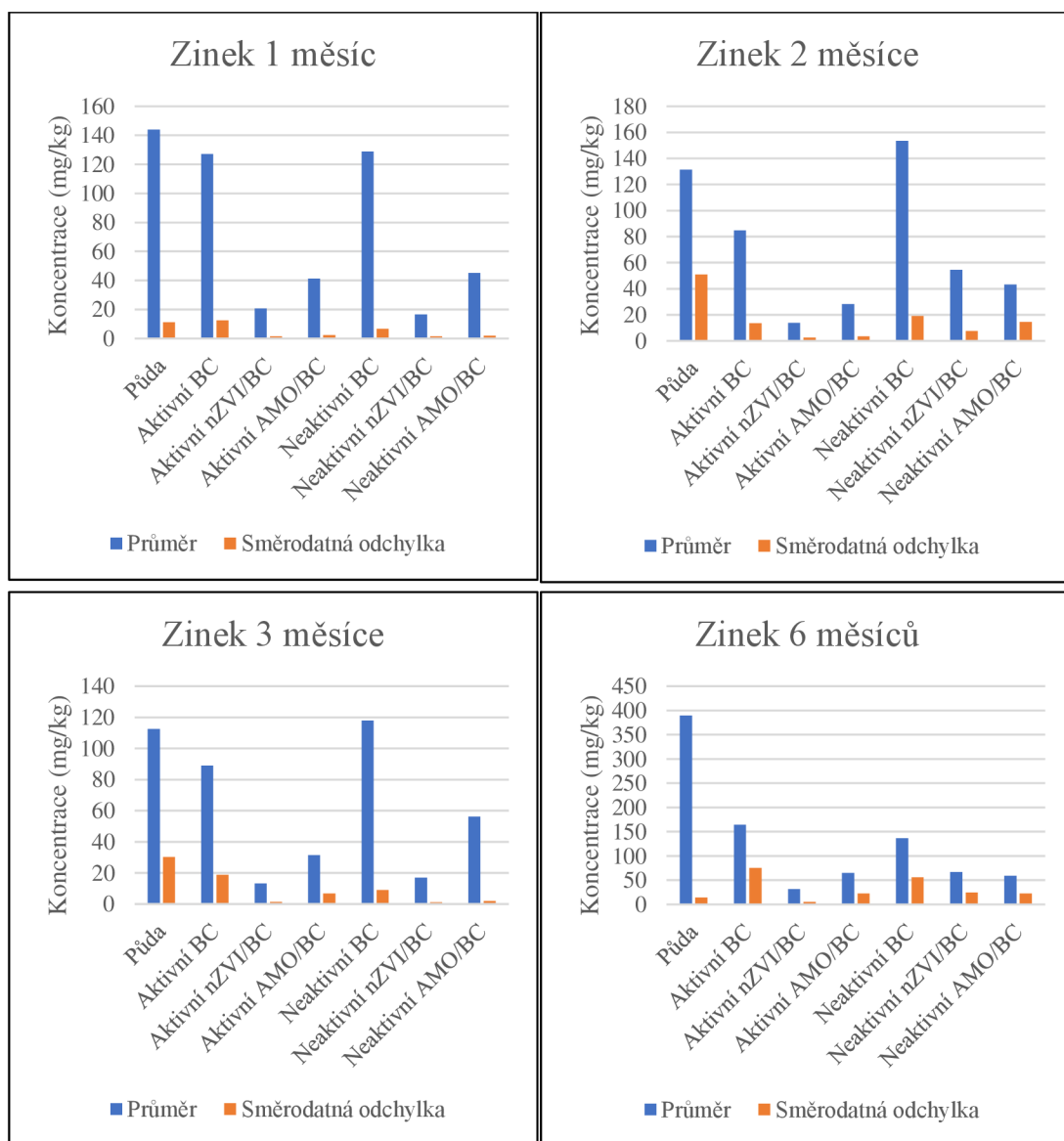
4.2.2 Výsledky extrakce v roztoku CaCl₂

Výsledky extrakce CaCl₂ byly zaměřeny na zinek a kadmium, protože ostatní prvky nevykazovaly ve výsledcích žádný významný trend.

Zinek: Uvolněné množství zinku z neošetřené půdy bylo ve všech časech významné (v porovnání s ošetřenými půdami). Zajímavé bylo pozorovat prudký nárůst hodnot uvolněného zinku hlavně u aktivního a neaktivního BC. U vzorků neaktivního

BC v době 3 měsíců byly zaznamenány výsledné hodnoty uvolněného zinku dokonce větší než u vzorků neošetřené půdy. V kratším časovém úseku (1 a 2 měsíce) vycházely nejlépe hodnoty pro aktivní i neaktivní kompozit nZVI/BC, jelikož ukazovaly nejmenší uvolněné množství oproti ostatním. Kompozit nZVI/BC dominoval i v pozdějších fázích měření, avšak se ukázalo, že v dlouhodobém měřítku by mohly fungovat všechny kompozity (až na BC) ať už aktivní, tak neaktivní. Detailní výsledky v (mg/kg) znázorňující uvolněný zinek v jednotlivých časových úsecích po extrakci roztokem CaCl₂ jsou uvedeny na Obrázku 1-4.

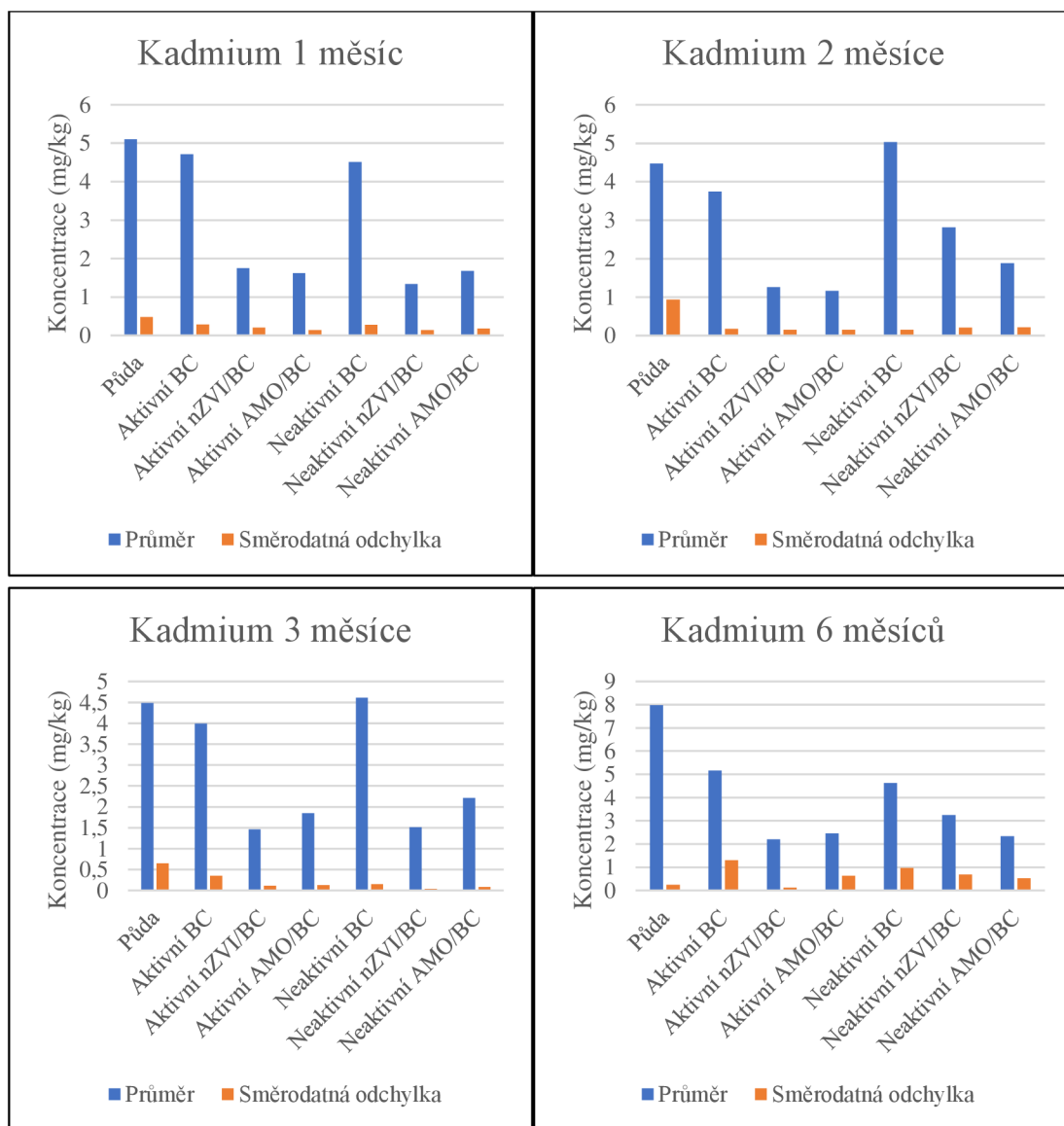
Obrázek 1-4 Koncentrace zinku po extrakci CaCl₂



Kadmium: Hodnoty uvolněného kadmia ukazovaly na fakt, že jeho množství s postupným časem roste. Výsledky také poukazyvaly na patrný trend, že každý kompozit působil jinak v jiných časových měřících. Bylo vidět, že kompozit aktivního nZVI/BC a AMO/BC vykazoval skoro totožné výsledky ve všech zkoumaných měsících. Tyto materiály tak dokázaly nejvíce snížit kontaminaci množství uvolněného

kadmia z půdy. Bylo vidět, že nejlépe si tyto kompozity vedly v druhém měsíci. Další měsíce již vykazovaly opět lehké zvýšení uvolněného množství kadmia. Samotný BC, ať už aktivovaný nebo neaktivovaný, dokázal viditelně snížit koncentraci kadmia až v 6. měsíci. Detailní výsledky (v mg/kg) znázorňující uvolněné kadmium v jednotlivých časových úsecích po extrakci roztokem CaCl_2 jsou uvedeny na Obrázku 5-8.

Obrázek 5-8 Koncentrace kadmia po extrakci CaCl_2

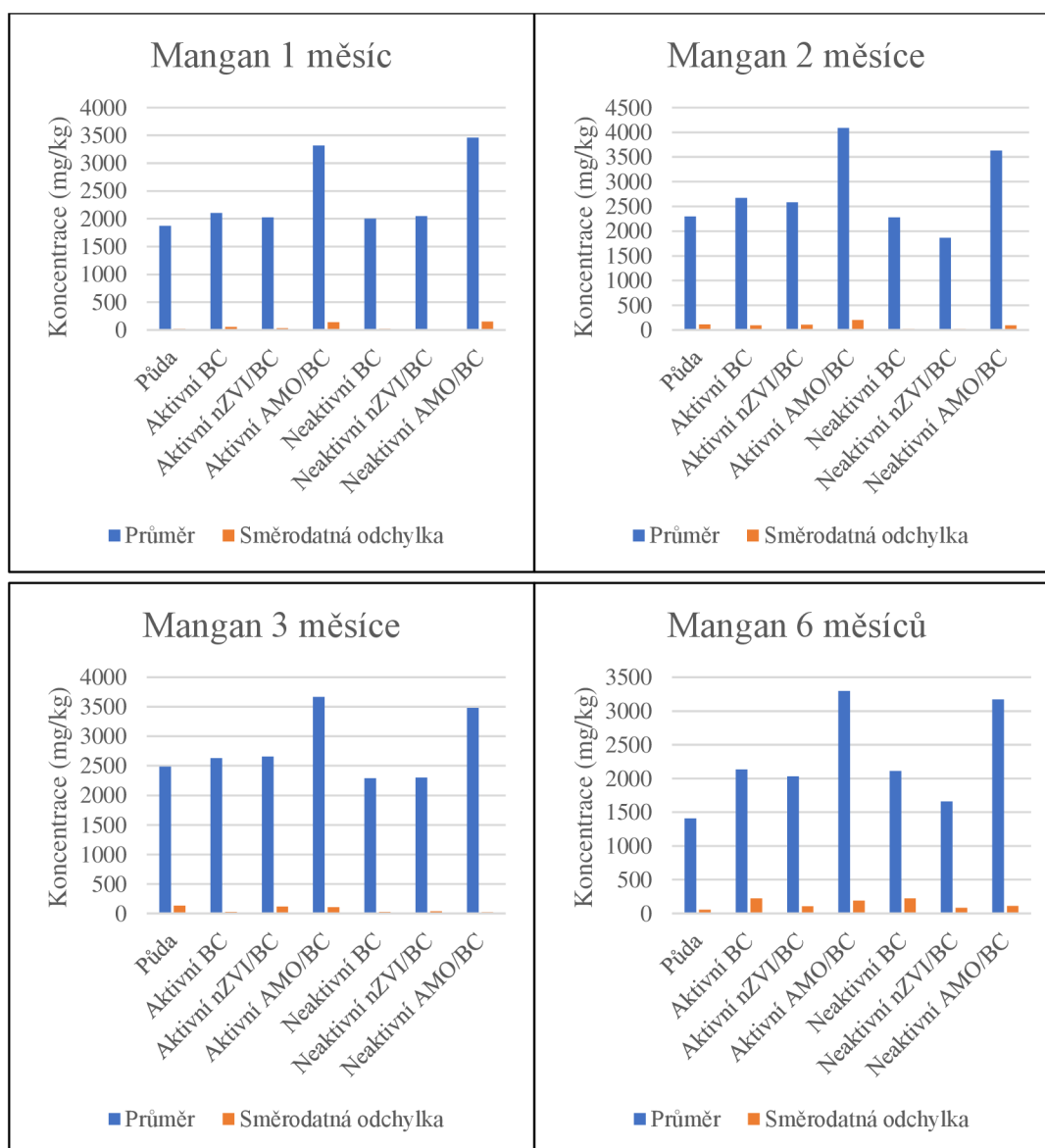


4.2.3 Výsledky extrakce v roztoku HNO_3

Vlivem nízké stability materiálů došlo při extrakci s využitím HNO_3 k navýšení železa a manganu ve finálních vzorcích, proto byla tato část výsledků zaměřena právě na tyto dva prvky. Koncentrace zinku i kadmia byly tak pro jednotlivá ošetření totožná s původní půdou.

Mangan: Vlivem extrakce HNO_3 bylo možné pozorovat navýšení manganu v půdách s kompozity AMO/BC zhruba o hodnotu 1000-1500 mg/kg. Nejlépe ze všech dopadla ve většině případů půda bez kompozitů, která vykazovala nejmenší hodnoty manganu. Bylo možné si také všimnout nízkých hodnot manganu u neaktivního nZVI/BC, který ve 2 a 3 měsíci dopadl lépe jak půda bez kompozitů. Koncentrace manganu po extrakci v roztoku HNO_3 jsou uvedeny na Obrázku 9-12.

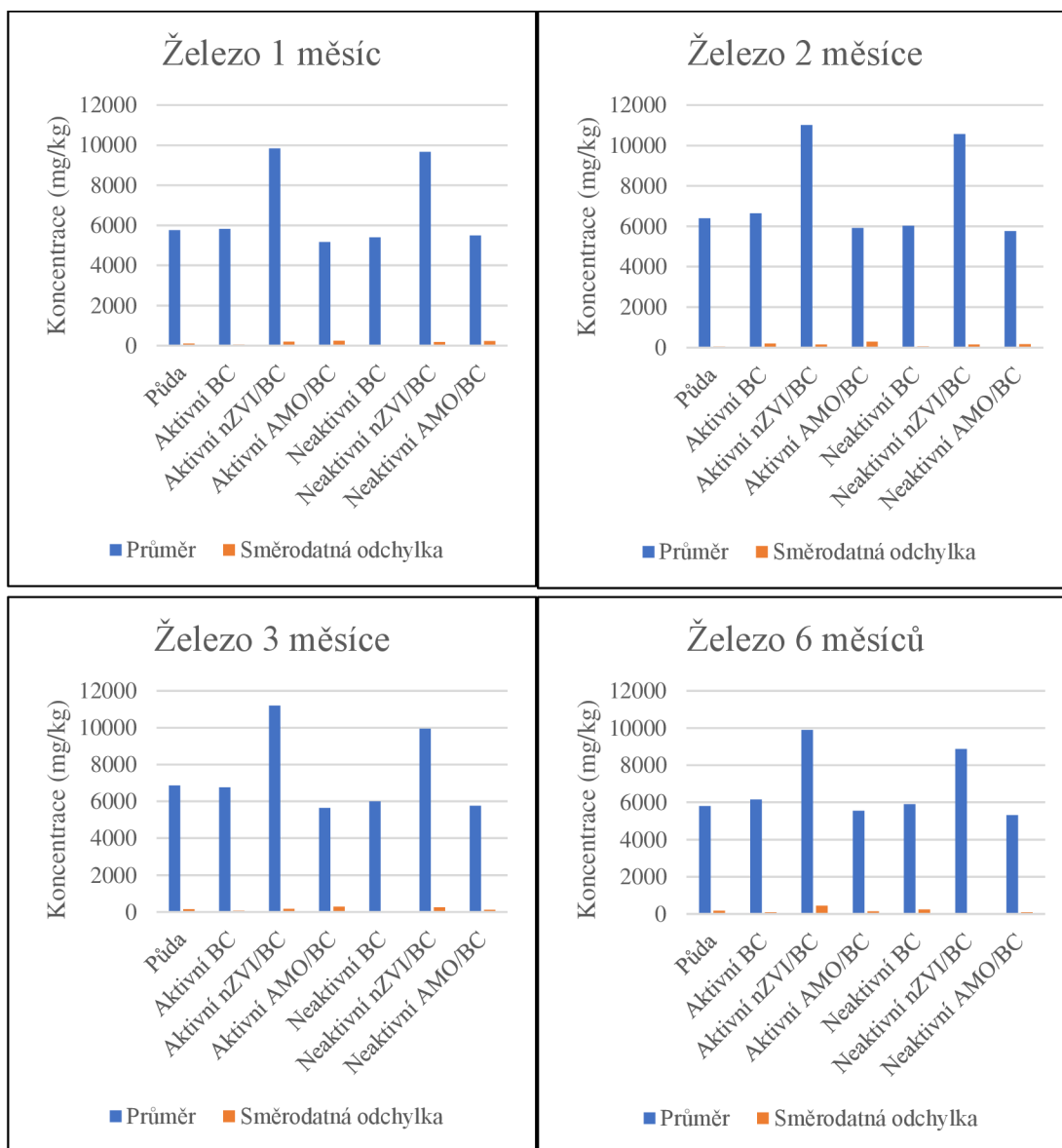
Obrázek 9-12 Koncentrace manganu po extrakci v roztoku HNO_3



Železo: Jak již tomu bylo u manganu výše i zde došlo ke stejnému efektu. Použití kompozitů nZVI/BC vedlo ke zvýšení železa o skoro dvojnásobek u všech časových intervalů měření. Zajímavé bylo sledovat snížení železa v 6. měsíci, kdy koncentrace dosahovala hodnoty kolem 10 000 mg/kg, ve 3. měsíci byla tato hodnota lehce přes 11 000 mg/kg u aktivního nZVI/BC. Nejlépe dopadl kompozit AMO/BC, kdy koncentrace železa byla nejnižší, ale všechny 3 typy (půda bez kompozitů,

kompozit BC i kompozit AMO/BC) dosahovaly skoro stejných hodnot. Porovnání koncentrace železa po extrakci v roztoku HNO₃ je uvedeno na Obrázku 13-16.

Obrázky 13-16 Koncentrace železa po extrakci v roztoku HNO₃



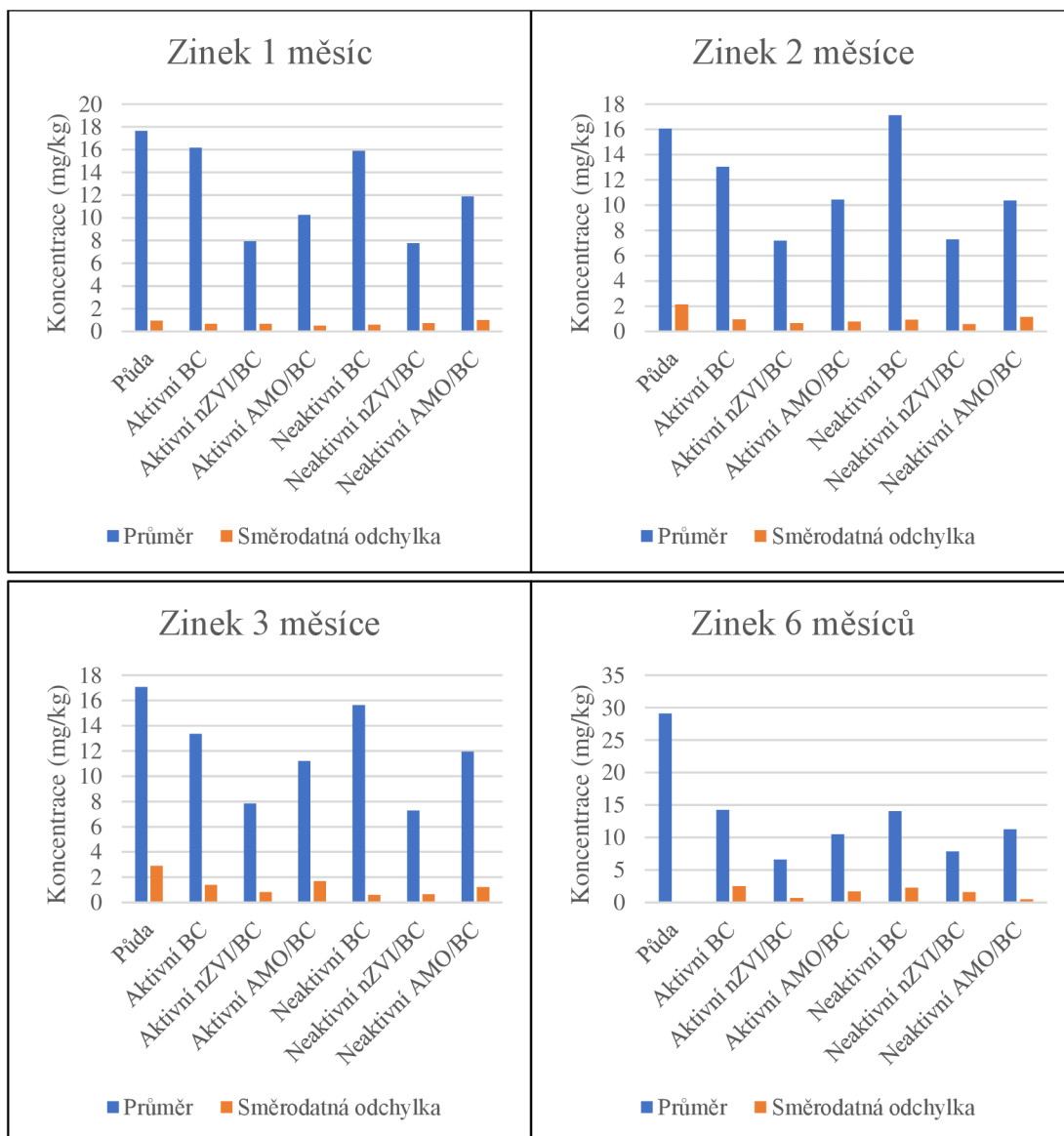
4.2.4 Výsledky extrakce v deionizované H₂O

Výsledky extrakce v deionizované H₂O vyšly pro kadmium pod mezí detekce, proto byly v této části shrnuty pouze výsledky pro zinek a dále pro organický uhlík. Ostatní prvky nevykazovaly žádný významný trend.

Zinek: Koncentrace zinku v půdě bez kompozitů vykazovala vyšší hodnoty v 6. měsíci než u půdy s kompozity. U menších časových intervalů bylo vidět, že samotný BC ještě neovlivňoval půdu natolik, aby byl vidět zásadní rozdíl. Dokonce ve 3. měsíci byla koncentrace zinku v případě neaktivního BC vyšší jak v půdě bez kompozitů. Nejlepší výsledky jasně vykazoval kompozit nZVI/BC ve všech časových mezích. S postupem času klesaly koncentrace uvolněného zinku při použití tohoto

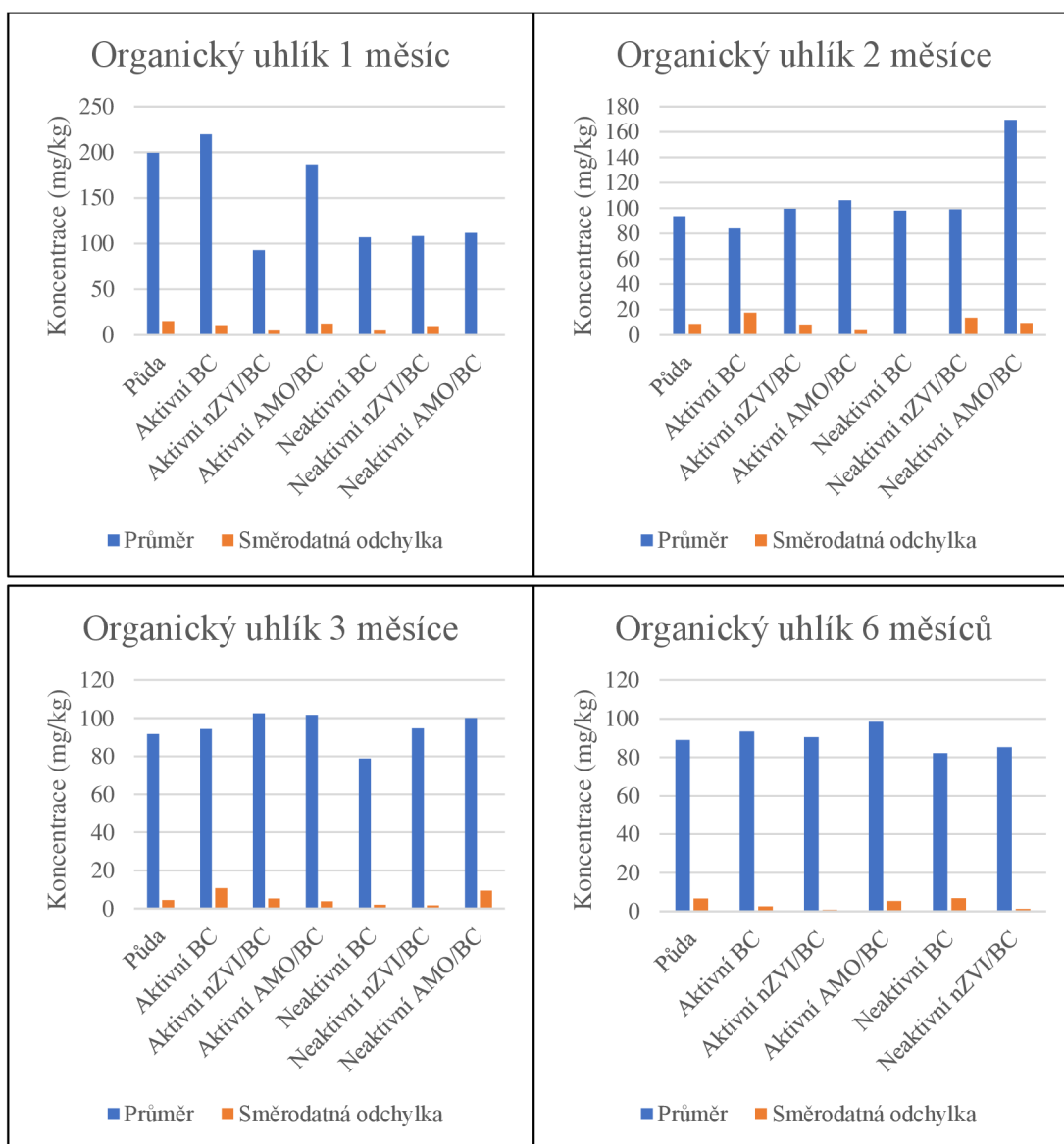
kompozitu ještě více, proto lze konstatovat, že kompozit nZVI/BC účinně imobilizoval zinek v kontaminované půdě. Výsledky potvrzující tato tvrzení jsou uvedena na Obrázcích 17-20.

Obrázek 17-20 Koncentrace zinku po extrakci v deionizované H₂O



Organický uhlík: Hodnoty organického uhlíku byly velice podobné ve 2., 3. a 6. měsících, hlavní rozdíly však byly patrné v 1. měsíci. Zde byl pozorován trend poukazující na snížení uhlíku za použití kompozitů nZVI/BC a neaktivních BC a AMO/BC zhruba o polovinu. Zajímavý byl případ nárůstu koncentrace organického uhlíku u kompozitu neaktivního AMO/BC, který vykazoval naopak dvojnásobnou hodnotu oproti ostatním druhům půd. Koncentrace organického uhlíku (v mg/kg) je znázorněna v příložených Obrázcích 21-24.

Obrázek 21-24 Koncentrace organického uhlíku po extrakci v deionizované H₂O



4.3 Diskuze výsledků

Z výsledků výše vyplývá, že použitím kompozitů nZVI/BC a AMO/BC lze dosáhnout menšího uvolnění zinku a kadmia z kontaminované půdy. Zajímavé je sledovat měnící se uvolnění v čase, které není konstantní. Například při extrakci CaCl₂ u kadmia lze vidět rozdíly hlavně v neaktivních a aktivních kompozitech, kdy se střídaly kompozity nZVI/BC a AMO/BC při každém časovém úseku, kdy jednou vykazoval menší uvolnění nZVI/BC kompozit a o měsíc později zase AMO/BC kompozit. Dále si lze všimnout při samostatném působení BC faktu, že začínal působit až v pozdějších měsících. Samostatná půda vykazovala hodnoty pH (kolem 6) v roztoku CaCl₂ a kolem 7 v deionizované H₂O kolem 7 (v prvních měsících). Později, hlavně u posledního intervalu (tzn. 6. měsíce), si lze všimnout výrazného poklesu až o hodnotu 1 pH stupně. Po přidání různých kompozitů (hlavně nZVI/BC a AMO/BC) ať

už v aktivní, či neaktivní formě, hodnoty pH rostly (částečně i u samostatného BC), což následně způsobilo účinnou imobilizaci kontaminantů, a to hlavně v případě obou kompozitních materiálů.

Hipólito dos Santos a další (2022) uvádějí ve své práci použití nZVI a nZVI/BC kompozitů na kontaminovanou půdu, aby porovnali účinnost při imobilizaci různých kovů. Biochar připravený v rámci jejich studie pocházel z dřevěných pilin. Z tohoto článku se lze také dočíst, že zkoumané místo bylo multi-kontaminované (arsen, zinek, olovo, kadmium, a další), což je podobný příklad jako půda studovaná v této bakalářské práci pocházející z Příbramska. Jako hlavní výsledky zde autoři uvádějí snížení zinku až o 81% za použití nZVI/BC (Hipólito dos Santos, et al., 2022). Zde si lze všimnout, že i přes testování podobných materiálů v půdách z jiné lokality (v porovnání s touto bakalářskou prací) byla rovněž pozorována významná účinnost tohoto typu materiálu k záchytu zinku, což odpovídá i výsledkům v této práci.

Mao a další (2021) zkoumali odstranění arsenitu a kadmia pomocí manganem zesíťovaného biouhlu modifikovaného alginátem sodným a kompozitem nulamocného železa ve vodných roztocích. Tento pokus byl sice použit pro kontaminovanou vodu, ale jeho výsledky jsou tak pozoruhodné, že je vhodné ho zde zmínit. Díky vylepšení základních stabilizačních činidel biocharu a nulamocného nanoželeza o manganistan dosáhla tato kombinace ještě lepších výsledků než kompozit AMO/BC nebo nZVI/BC v této bakalářské práci. Uváděné výsledky v této studii udávají, že došlo k odstranění >85% dvojmocného kadmia během 20 minut (Mao, et al., 2022). Při pohledu na tento výzkum s novým druhem kompozitů lze učinit závěr, že při důkladném dalším výzkumu lze dosáhnout ještě lepších výsledků, než je tomu nyní, např. modifikací stávající metody syntézy materiálů.

Ouředníček a další (2019) připravovali kompozit AMO/BC pomocí různých druhů cukrů. Přesněji řečeno: použili 3 druhy cukru (glukózu, sacharózu a melasu), kterými při vhodném molárním poměru mangan/cukr připravili kompozit AMO/BC, jenž dále testovali ohledně sorpční účinnosti na zinek, kadmium a arsen. Z této studie se lze dočíst, že použití levnějších cukrů (sacharóza, melasa) na přípravu kompozitu AMO/BC vedlo k zisku materiálů s podobnými (až lepšími) sorpčními účinky ve srovnání s dříve syntetizovaným modifikovaným AMO/BC pomocí glukózy, jak je uvedeno ve studii zaměřené na tento kompozit (Trakal, et al., 2018). Dále zde studovali míru vyluhování manganu z těchto nových AMO kompozitů oproti těm připraveným z glukózy. Uvádí, že vyluhování manganu z nově připravených AMO kompozitů pomocí sacharózy a melasy bylo zanedbatelné oproti glukózou připravených AMO kompozitů. Navíc se použitím melasy jako redukčního činidla během syntézy AMO dramaticky snížily celkové náklady spojené s přípravou finálních materiálů (Ouředníček, et al., 2019). Právě kompozit AMO/BC, kdy bylo AMO připraveno pomocí sacharózy, byl využit i v této bakalářské práci. V roztocích H₂O a CaCl₂ byly

materiály rovněž stabilní, avšak, jak již bylo uvedeno, v HNO_3 již k uvolňování manganu docházelo. Je tedy patrné, že za neutrálních hodnot pH (tj. kolem 7) jsou materiály stabilní, avšak při velkém poklesu pH již dochází k narušování jejich struktury. V této studii bylo dále uvedeno, že výsledné kompozity jsou vysoce efektivní vůči kovům v roztoku, což tato bakalářská práce potvrdila i s ohledem na půdy. Lze tedy konstatovat, že AMO/BC připravené i z jiných vstupních surovin (oproti klasické přípravě s využitím glukózy) může vést k finálnímu materiálu, který může úspěšně snížit i mobilitu kontaminantů v půdě.

Vliv pH kontaminované půdy souvisí také s mobilitou rizikových kovů, jak se lze dočíst výše. Tlustoš a další (2006) zkoumali vliv pH na kontaminanty zinku, kadmia a olova přidáním vápna a vápence do kontaminované půdy v květináčích. Obsah kadmia v půdě byl 7,14 mg/kg a 270 mg/kg byla počáteční hodnota zinku. Meliorační materiál byl následně přidán do květináčů, ve kterých bylo 5 kg půdy, v množství 3 g CaO a 5,36 g CaCO_3 na kg půdy. Autoři zjistili, že pH půdy dosáhlo hodnoty až 7,3 při ošetření vápnem oproti pH 5,7, které bylo naměřené u kontrolní půdy. Mobilita půdních prvků (0,01 M extrahovatelného CaCl_2) klesla u zinku o 80% a kadmia o 50% (Tlustoš, et al., 2006). Naše bakalářská práce pracuje s jinými stabilizačními činidly, ale pokud se podíváme na obě tabulky s hodnotami pH výše, vidíme nárůst pH a díky tomu snížení mobility rizikových kovů. Je tedy patrné, že samotné zvýšení pH hraje v případě imobilizace kovů významnou roli, jak již bylo uvedeno v rámci této bakalářské práce. Je však nutné zmínit, že ačkoliv se zdá efekt podobný, hlavní výhody materiálů na bázi biocharů, zvláště pak kompozitů, jak bylo potvrzeno v této bakalářské práci, jsou jejich dlouhodobé schopnosti imobilizace kovů díky dalším procesům, jako je například povrchová komplexace, v porovnání s pouhou aplikací vápna ovlivňující pouze hodnotu pH (Van Poucke, et al., 2018).

5 Závěr

Rizikové kovy se do půdy dostávají jak z přirozených procesů, tak antropogenními procesy. Z půdy se mohou dostat přes různé organismy, živočichy či vodu potravním řetězcem do života člověka. Dále se k nim lidé dostávají v pracovním prostředí. Obě tyto varianty jsou nebezpečné, neboť kadmium je silný karcinogen a způsobuje většinou rakovinu plic, prostaty nebo ledvin. Zinek s kadmíem úzce souvisí, neboť nejčastější výskyt kadmia je spojován se zinkovou rudou, jako je sfalerit (ZnS). V půdě existuje spousta faktorů, které ovlivňují osud rizikových prvků. Mezi ně patří třeba fyzikální vlastnosti půdy, půdní reakce nebo organická hmota. Půdní reakce také významně ovlivňují mobilitu kovů v půdě. Kadmium je jeden z velice mobilních prvků v půdě a pro jeho imobilizaci je potřeba zvýšení pH až nad hodnotu 7,5, zinku stačí zvýšení pH zhruba na 7. Proto se začalo s vývojem různých dekontamizačních technik, ať už na bázi fyzikálních procesů, chemických procesů nebo biologických procesů. Fyzikální procesy jsou většinou příliš nákladné nebo vyžaduje použití dalších sanačních technik, ať už chemických, tak biologických. Důležitou roli s ohledem na snížení rizika souvisejícího s výskytem kovů hraje chemická stabilizace pomocí pevných materiálů, které úspěšně dokáží imobilizovat rizikové prvky v půdě. Mezi stabilizační činidla, která dokázala snížit mobilitu kontaminantů v půdách, se dříve řadil hlavně biochar. Tento materiál má výhodu ve své jednoduché přípravě a nízké ceně, ale efektivnost se s rozvojem jiných stabilizačních činidel a hlavně jeho kompozitů, se ukázala být nízká, jak bylo potvrzeno i v této bakalářské práci. Kompozitem, který se ukazuje být na vzestupu, je oxid manganu spojený s biocharem. Má lepší fyzikální i chemické vlastnosti oproti samotnému biocharu a díky tomu dokazuje, že dokáže lépe zachytit dvojmocné kadmium i zinek v krátkém časovém intervalu jednoho až dvou měsíců, a to i ve srovnání s kompozitem na bázi nanonulamocného železa spojeného s biocharem, jak bylo pozorováno v této bakalářské práci. Tento druhý kompozit, tedy spojení biocharu – nosiče a aktivního činidla – nanonulamocného železa, se však jeví jako lepší pro odstranění kontaminovaných látek z půdy i v dlouhodobém měřítku, kdy působení spojení nanonulamocného železa a biocharu dokáže snížit mobilitu rizikových kovů v kontaminované půdě i v období několika měsíců. Na základě výsledků této bakalářské práce lze konstatovat, že tyto metody mohou být velice úspěšné a měly by se podrobit dalším výzkumům a testování v praxi.

6 Citovaná literatura

ATDSR, ©., 2005: Zinc. [Online]
Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp60-c1-b.pdf>

Azhar, U., Ahmad, H., Shafqat, H., Babar, M., Munir, H., Sagir, M., Afir, M., Hassan, A., Rachmadona, N., Rafendran, S., Mubashir, M., & Khoo, K., 2022: Remediation techniques for elimination of heavy metal pollutants from soil: A review. *Environmental Research* 214, 113918.

Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangaraja, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. & Scheckel, K., 2014: Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize?. *Journal of Hazardous Material* 266, 141-166.

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Molek, M., Grygar, T. & Zeman, J., 2005: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental pollution* 142, 409-417.

Galán, E.; Gómez, Ariza, JL.; González, I.; Fernández, Caliani, JC.; Morales, E. & Giráldez, I., 1999: Utilidad de las técnicas de extracción secuencial en la mejora de la caracterización mineralógica de la caracterización mineralógica por DRX de suelos y sedimentos con altos contenidos de óxidos de hierro. Libro de Conferencias y Resúmenes de la XV Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas, 68-69.

Groenenberg, J., Römkens, P., Zomeren, A., Rodrigues, S. & Comans, R.: 2017. Evaluation of the Single Dilute (0.43 M) Nitric Acid Extraction to Determine Geochemically Reactive Elements in Soil. *Environmental Science & Technology* 51(4), 2246-2253.

Havel, M., Vebr, V., Petrlík, J. & Válek, P., 2018: zinek. [Online]
Available at: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/zinek>

Heuter, G. F., 1978: Zinc. [Online]
Available at: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91013X3U.PDF?Dockkey=91013X3U.PDF>

Hipólito dos Santos, F., Soares, M. & Alleoni, L., 2022: Pristine and biochar-supported nano zero-valent iron to immobilizes As, Zn and Pb in soil contaminated by smelting activities. *Journal of Environmental Management* 321, 116017.

Hocaoglu-Ozyigit, A. & Genc, N. B., 2020: Cadmium in plants, humans and the environment. *Frontiers in Life Sciences and Related Technologies* 1(1), 12-21.

Hrdý, M., 2023: Dekontaminační technologie. [Online]
Available at: <https://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/3-kontaminanty/4-1.html>

- 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(1), 215-225.
- Liang, W., Wang, G., Peng, Ch., Tan, J., Wan, J., Sun, P., Li, Q., Ji, X., Zhang, Q., Wu, Y. & Zhang, W., 2022: Recent advances of carbon-based nano zero valent iron for heavy metals remediation in soil and water: A review. *Journal of Hazardous Materials* Volume 426, 127993.
- McGowen, S., Basta, N. & Brown, G., 2001: Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 30(2), 493-500.
- McLean, J. & Bledsoe, B., 1992: Behavior of Metals in Soils. *Ground Water Issue*, 1-25.
- Mao, W., Zhang, L. & Guan, Y., 2022: Simultaneous removal of arsenite and cadmium by a manganese-crosslinked sodium alginate modified biochar and zerovalent iron composite from aqueous solutions. *Environmental Science: Nano* 9, 214-228.
- Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Puppá, 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.
- Mitzia, A., Vítková, M. & Komárek, M., 2020: Assessment of biochar and/or nano zero-valent iron for the stabilisation of Zn, Pb and Cd: A temporal study of solid phase geochemistry under changing soil conditions. *Chemosphere* 242, 125248.
- Mulligan, C., Yong, R. & Gibbs, B., 2001: Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60(1), 193-206.
- Ouředníček, P., Hudcová, B., Trakal, L., Pohořelý, M. & Komárek, M., 2019: Synthesis of modified amorphous manganese oxide using low-cost sugars and biochars: Material characterization and metal(loid) sorption properties. *Science of The Total Environment* 670, 1159-1169.
- Qiao, J., Liu, T., Wang, X., Li, F., Lv, Y., Cui, J., Zeng, X., Yuan, Y. & Liu, Ch., 2018: Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and biochar to contaminated paddy soils. *Chemosphere* 195, 260-271.

Quevauviller, P., 1998: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis, I. Standardization. *TrAC Trends in Analytical chemistry* 17(5), 289-298.

Rauret, G., López-Sánchez, J., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A., Davidson, C., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H. & Quevauviller, Ph., 2000: Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sledge amended soil reference material (CRM 483), *Journal of Environmental Monitoring* 2, 228-233.

Richter, R., 2004: Živinný režim půd. [Online] Available at: https://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm

Ross, R., 2018: Facts About Cadmium. [Online] Available at: <https://www.livescience.com/37044-cadmium.html>

Shaheen, S., Natasha, Mosa, A., El-Naggar, A., Hossain, Md F., Abdelrahman, H., Niazi, N. K., Shahid, M., Zhang, T., Tsang, Y. F., Trakal, L., Shengsen, W. & Rinklebe, J., 2022: Manganese oxide-modified biochar: production, characterization and applications for the removal of pollutants from aqueous environments - a review. *Bioresource Technology* 346. 126581.

Singh, A., Kuhad, R.C. & Ward, O.P., 2009: Biological Remediation of Soil: An Overview of Global Market and Available Technologies. In: Singh, A., Kuhad, R., Ward, O. (eds): *Advances in Applied Bioremediation*, vol 17. Springer, Berlin, Heidelberg.

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

Stedeford, T., Donohue, J., Ingerman, L., Osier, M., Fransen, M. & MacDonald, R., 2005: Toxicological review of zinc and compounds. EPA, 1-75.

Šarapatka, B., 2021: Půda - přehlížené bohatství. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 63.

Tan, X., Wei, W., Xu, C., Meng, Y., Bai, W., Yang, W. & Lin, A., 2020: Manganese-modified biochar for highly efficient sorption of cadmium. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 9126-9134.

Tessier, A., Campbell, P. & Blsson, M., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7), 844-851.

- 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(1), 16-24.
- Tomáš, M. & Gholami, F., 2020. Adsorpce na povrchu materiálů. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* 65(3), 175-182.
- Trakal, L., Michálková, Z., Beesley, L., Vítková, M., Ouředníček, P., Barceló, A., Ettler, V., Číhalová, S. & Komárek, M., 2018: AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal(loid)s from aqueous solutions. *Science of The Total Environment* 625, 71-78.
- Van Poucke, R., Ainsworth, J., Maesele, M., Ok, Y.S., Meers, E. & Tack, F.M.G., 2018: Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using biochar. *Applied Geochemistry* 88, 122-130.
- Vaněk, A., Ettler, V., Grygar, T., Borůvka, L., Šebek, O. & Drábek, O., 2008: Combined Chemical and Mineralogical Evidence for Heavy Metal Binding in Mining- and Smelting-Affected Alluvial Soils. *Pedosphere* 18(4), 464-478.
- Vaňková, Z., Vítková, M., Trakal, L., Seyedsadr, S., Miller, O., Addo, K. & Komárek, M., 2021: Soil moisture influences performance of selected stabilizing amendments in soil remediation. *Geoderma* 402, 115307.
- Verma, S. & Kuila, A., 2019: Bioremediation of heavy metals by microbial process. *Environmental Technology and Innovation* 14, 100369.
- Vítková, M., Puschenreiter, M. & Komárek, M., 2018: Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils. *Chemosphere* 200, 217-226.
- Vítková, M., Rákosová, S., Michálková, Z. & Komárek, M., 2017: Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *Journal of Environmental Management* 186(2), 268-276.
- Vojtěch, D., 2006: *Kovové materiály*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 186.
- Waalkes, M., 2003. Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 533(1-2), 107-120.
- Wang, J., Shi, L., Zhai, L., Zhang, H., Wang, S., Zou, J., Shen, Z., Lian, Ch. & Chen, Y., 2021: Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. *Exotoxicology and Environmental Safety* 207, 111261.

Wang, L., 2005: Chemical Precipitation. In: Wang, L., Hung, Y., Shammam, N. (eds): Handbook of Environmental Engineering Volume 3, Humana Totowa, New Jersey. 141-197.

Wang, M., Zhu, Y., Cheng, L., Anderson, B., Zhao, X., Wang, D. & Ding, A., 2018: Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation. Journal of Environmental Sciences 63, 156-173.

Wang, S., Zhao, M., Zhou, M., Li, Y., Wang, J., Gao, B., Sato, S., Feng, K., Yin, W., Igalavithana, A., Oleszczuk, P., Wang, X. & Ok, Y. 2019: Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. Journal of Hazardous Materials 373, 820-834.

Welikala, D., Robinson, B., Moltchanova, E., Hartland, A. & Lehto, N., 2021: Soil cadmium mobilisation by dissolved organic matter from soil amendments. Chemosphere 271, 129536

Wojas, R., 2020: The Properties and Uses of Zinc Metal. [Online] Available at: https://www-thoughtco-com.translate.goog/what-is-zinc-2340039? x_tr_sl=en& x_tr_tl=cs& x_tr_hl=cs& x_tr_pto=wapp

Xu, D., Fu, R., Wang, J., Shi, Y. & Guo, X. 2021: Chemical stabilization remediation for heavy metals in contaminated soils on the latest decade: Available stabilizing materials and associated evaluation methods - A critical review. Journal of Cleaner Production 321, 128730.

Yin, G., Song, X., Tao, L., Sarkar, B., Sarmah, A., Zhang, W., Lin, Q., Xiao, R., Liu, Q. & Wang, H., 2020: Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd(II) from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal 389, 124465.

Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A., Fang, J., Sun, Y. & Cao, X., 2013: Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. Chemical Engineering Journal 231, 512-518.

Zima, J., 2015: Živá půda. Středisko společných činností AV ČR, Praha, 78.

Zimmerman, A. & Weindorf, D., 2010: Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. International Journal of Analytical Chemistry 2010, 1-7.