

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra aplikované ekologie



Využití zeolitů při remediaci půd a vod znečištěných kovy a
metaloidy

Bakalářská práce

Autor: Markéta Hlávková

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová

©2018 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Markéta Hlávková

Aplikovaná ekologie

Název práce

Využití zeolitů při remediaci půd a vod znečištěných kovy a metaloidy

Název anglicky

The use of zeolites in remediation of soil and water contaminated by metals and metalloids

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na remediaci půd a vod kontaminovaných vybranými rizikovými prvky pomocí zeolitů. První část práce bude zaměřena na popis vybraných kontaminantů (vlastnosti, mobilita v životním prostředí a kontaminované lokality) a metod jejich remediace. Následně bude popsána chemická stabilizace včetně mechanismů a vhodných materiálů. Významná část práce bude věnována zeolitům, kdy bude popsána jejich struktura, vlastnosti a využití. Závěrečná část práce bude věnována možnostem odstraňování kovů a metaloidů ze životního prostředí pomocí zeolitů. Získané poznatky z odborné literatury budou shrnuty v rámci Diskuze.

Metodika

Bakalářská práce bude zaměřena na komplexní literární rešerši týkající se remediace vybraných rizikových prvků pomocí zeolitů. Literární rešerše bude zpracována na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané). Práce bude rozdělena do několika částí: 1) Mobilita, výskyt a remediace vybraných rizikových prvků (kovů a As), 2) Chemická stabilizace včetně mechanismů a vhodných materiálů, 3) Zeolity – struktura, vlastnosti a využití, 4) Využití zeolitů při zachytu kovů a metaloidů. Diskuze bude zaměřena na zhodnocení výsledků získaných z odborné literatury. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

Doporučený rozsah práce
30-40

Klíčová slova

půda, remediace, kovy, zeolity

Doporučené zdroje informací

- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266, 141–166.
- Figueiredo, H., Quintelas, C., 2014. Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 274, 287–299.
- Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., Vignola, R., 2013. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* 166, 37–49.
- Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M., Du, S., 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1–6.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M., 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112, 247–270.
-

Předběžný termín obhajoby
2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 3. 3. 2018
prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 5. 3. 2018
prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 18. 04. 2018

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Využití zeolitů při remediaci půd a vod znečištěných kovy a metaloidy" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne _____

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá specifickými vlastnostmi zeolitů a jejich využití pro čištění vod, a tím zvyšování čistoty a kvality přírodního prostředí. V textu jsou podrobně popsány jednotlivé rizikové prvky, např. arsen, olovo, zinek a chrom, a jejich základní chemické vlastnosti, mobilita v prostředí a jednotlivá rizika pro životní prostředí. Hlavním cílem této práce bylo komplexně popsat chemickou stabilizaci pomocí pevných materiálů (sorbentů) včetně popisu zeolitů, převážně pak jejich aplikací při odstraňování kovů a metaloidů (např. arsen). Podrobně byla pak pozornost věnována právě mechanismu záchytu kovů a arsenu na zeolity. V neposlední radě byl také proveden průzkum vědeckých článků o realizovaných výzkumech a pokusech týkajících se remediace kovů a metaloidů pomocí zeolitů, který se zaměřoval jak na synteticky připravené zeolity, tak na přírodní zeolity. Výsledkem pak bylo zhodnocení standardních metod remediace vybraných rizikových prvků a inovativních metod, a také zhodnocení potenciálu zeolitů jako sorbentů pro kovy a metaloidy a jejich vhodné použití.

Klíčová slova: rizikové prvky, zeolity, remediace půd, chemická stabilizace

Abstract

The bachelor's thesis deals with the specific properties of zeolites and their use for water purification, and thus increasing the purity and quality of the natural environment. The text describes in detail the various risk elements, such as arsenic, lead, zinc and chromium, and their basic chemical properties, mobility in the environment and also individual risks to the environment. The main aim of this thesis was to complexly describe chemical stabilization using solid materials (sorbents) as well as characteristics of zeolites, especially their application for removal of metals and metalloids. More specifically, the attention was paid to the mechanism of metal and arsenic capture using zeolites. Last but not least, the research of scientific articles regarding current researches and experiments dealing with metal and metalloids remediation using zeolites, which was focused on both synthetically prepared zeolites and natural zeolites, was carried out.

Key words: risk elements, zeolites, soil remediation, chemical stabilization

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Cíl práce	11
3	Literární rešerše.....	12
3.1	Remediace kontaminovaných půd	12
3.1.1	Rozdělení remediačních metod.....	12
3.1.2	Metody remediace podle místa provedení	13
	Metody remediace podle způsobu provedení	15
3.1.3	Faktory pro správnou volbu typu remediace	16
3.2	Remediace vybraných rizikových prvků	17
3.2.1	Olovo.....	19
3.2.2	Chrom	21
3.2.3	Arsen	23
3.2.4	Zinek	26
3.3	Chemická stabilizace pomocí pevných materiálů.....	28
3.3.1	Fosfátové sloučeniny	28
3.3.2	Materiály způsobující vápnění.....	29
3.3.3	Organické komposty	30
3.3.4	Oxidy kovů.....	30
3.3.5	Biochar	31
3.4	Zeolity	32
3.4.1	Základní vlastnosti zeolitů	32
3.4.2	Typy zeolitů	33
3.4.3	Využití zeolitů.....	36
3.5	Odstraňování kovů a metaloidů pomocí zeolitů	37

3.5.1	Mechanismus záchytu kovů na zeolity	37
3.5.2	Mechanismus záchytu metaloidu arsenu na zeolity	39
4	Diskuze.....	40
5	Závěr	42
6	Použitá literatura	43
7	Seznam obrázků	48

1 Úvod

V současné době rychlého průmyslového rozvoje je kvalita vody a půdy velmi negativně ovlivňována řadou vlivů v důsledku velkého množství vypouštěných škodlivých látek včetně rizikových kovů a metaloidů do vodních systémů, čímž následně dochází ke znečišťování půd. Toto téma se proto dostává do popředí zájmu odborníků na čištění odpadních vod, kteří mají za úkol znečištěnou vodu převést na ekologicky přijatelnou úroveň. Rizikové kovy a metaloidy znečišťující přírodní prostředí jsou anorganické kontaminující látky, které jsou obecně neměnné, nerozložitelné a přetrvávající v půdě (na rozdíl od biologicky rozložitelných organických kontaminujících látek). Půdy mají přirozenou kapacitu k zeslabení biologické dostupnosti a pohybu kovů a metaloidů prostřednictvím různých mechanismů (srážení, adsorpční procesy a redoxní reakce). Ale v momentě, kdy je koncentrace kovů a metaloidů příliš vysoká, než aby byla sama půda schopna omezit jejich potenciální účinky, mohou být tyto kontaminanty mobilizovány, a v důsledku toho pak dochází k závažné kontaminaci vody, půdy, a následně i zemědělských produktů, které konzumujeme.

Jedním z efektivních postupů, který je v textu dále podrobněji rozebrán, je čištění půd a vod s využitím sorbentů – konkrétně zeolitů. Dnes jsou již k dispozici informace o pokročilých mechanismech pro čištění vody, a právě zeolity jsou jedním z revolučních objevů v této oblasti. Zeolity se při odstraňování rizikových kovů a metaloidů z půd a vod využívají jako chemická stabilizační činidla s cílem snížení rozpustnosti rizikových kovů a metaloidů přidáním těchto netoxických materiálů do kontaminované vody nebo půdy. Zeolity jsou krystalické hydratované alumosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, a jejich hlavní specifickou vlastností je prostorové uspořádání jejich atomů, které vytváří kanálky a dutiny, v nichž se mohou zachytávat látky tuhého, kapalného i plynného skupenství. Mají unikátní separační mechanismy a potenciál aplikace pro různé typy kontaminujících látek. Na rozdíl od mnoha jiných zkoumaných metod a materiálů bylo u zeolitů prokázáno, že mohou být vhodnější pro sanaci rizikových kovů a metaloidů z kontaminované půdy, protože jsou schopny přizpůsobit pH půdy a nezpůsobují další nová znečištění.

Technika remediace půd s pomocí zeolitů je využívána již po dlouhou dobu a může vést k imobilizaci kovů třemi způsoby. Za prvé, zeolity zvýší alkalinitu (míra bazických látek rozpuštěných ve vodě) v kyselých znečištěných půdách, což způsobuje srážení nerozpustných látek, kdy tyto nově formované látky obsahují kovy jako hlavní složky, nebo jako vedlejší součásti společně vysrážené v hydroxidech. Za druhé, nárůst alkalinity podporuje sorpci kovů povrchovými komplexačními procesy. Za třetí, retence (zadržování) kovu může také probíhat bez ohledu na hodnotu pH kvůli výměně kationtů v zeolitu. V případě záchytu metaloidů (např. arsen) je zeolity nezbytné upravit (modifikovat) pomocí vhodných postupů.

2 Cíl práce

Cílem tohoto textu bylo provést průzkum v oblasti využití zeolitů při remediaci půd a vod znečištěných kovy a metaloidy. V první fázi byl zjišťován význam remediace půd a vod a následně také prvků, které znečištění způsobují. Předmětem textu je představit podrobně jednotlivé rizikové prvky, mezi které patří např. arsen, olovo, zinek a chrom, a pro tyto prvky zjistit jejich základní chemické vlastnosti, mobilitu v prostředí a jednotlivá rizika pro životní prostředí a zdraví obyvatel. Významnou sledovanou charakteristikou byl také výskyt těchto prvků (lokality) a jejich zdroje. Byly zjištěny základní techniky pro remediaci půd a vod uvedenými prvky a jednotlivé metody byly podrobeny detailnějšímu hodnocení pozitiv a negativ. Významným cílem textu bylo komplexně popsat chemickou stabilizaci pomocí pevných materiálů (sorbentů). Tento způsob chemické úpravy látek byl dále více přiblížen s uvedením materiálů, které je možné k záchytu výše uvedených kovů a metaloidů použít. Nejvýznamnějším cílem tohoto textu bylo zkoumání a popis specifických vlastností zeolitů, které vedly vědce a odborníky k jejich využití pro čištění vod, a tím zvyšování čistoty a kvality přírodního prostředí. Mezi dílčí cíl byl zařazen průzkum stávajícího využití zeolitů a jejich možné aplikace, především odstraňování kovů a metaloidů pomocí zeolitů. Podrobně byla pak pozornost věnována mechanismu záchytu kovů a metaloidu arsen na zeolity. Zajímavostí je, že pro využití zeolitů pro remediaci arsenu je nutné zeolity pro efektivní použití upravit. Neposledním cílem bylo také provedení průzkumu výzkumných článků o realizovaných výzkumech a pokusech týkajících se remediace kovů a metaloidů pomocí zeolitů. Tento průzkum se zaměřoval jak na synteticky připravené zeolity, tak na přírodní zeolity. V rámci diskuze byly zhodnoceny standardní metody remediace vybraných rizikových prvků a inovativní metody – konkrétně chemická stabilizace pomocí pevných sorbentů – oxidů, hydroxidů, zeolitů apod. Byl také zhodnocen potenciál zeolitů jako sorbentů pro kovy a metaloidy a zkoumána vhodnost jejich použití.

3 Literární rešerše

3.1 Remediacie kontaminovaných půd

Remediacie je cesta k odstranění poškozené půdy a obnově jejích základních funkcí, především odstranění problému (prevence) a ošetření následků. Slovo remediacie pochází z anglického slova „remedy“, které znamená napravit a dát do pořádku, a také lék, léčebný prostředek, nápravu (do původního stavu) a pomoc. (Borůvka, 2005)

3.1.1 Rozdělení remediačních metod

Existují čtyři způsoby, jak můžeme remediační metody dělit: podle místa provedení, podle cíle, podle dopadu a podle způsobu provedení.

Podle místa provedení rozlišujeme remediaci buď na místě (in situ), kde se vyskytuje znečištěná půda či voda, nebo se provádí remediacie odtěžením zeminy a její následnou dekontaminací (ex situ). Tato druhá metoda je však finančně velmi náročná a je tedy omezena výměrou znečištěné oblasti.

Podle cíle remediacie dělíme metody na stabilizační (omezení nebezpečnosti) a dekontaminační, kdy dochází k odstranění kontaminantů z půdy, nebo je rozložen na jinou chemickou strukturu méně nebezpečnou pro životní prostředí a život organismů.

Podle dopadu se dělí remediacie na mírnou, kdy se základní funkce půdy zachovávají, a tvrdou, kdy dochází k výraznému zásahu do půdy.

Podle způsobu provedení rozdělujeme remediační metody na: fyzikální, chemické a biologické (bioremediace).

3.1.2 Metody remediace podle místa provedení

Způsoby remediace odtěžené zeminy (ex situ)

Postup při ex situ remediaci odtěžené zeminy má 6 základních typů: extrakce, chemicko-tepelný rozklad, separace, solidifikace, spalování a tavení (vitrifikace). Tyto typy mají několik fází, které jsou uvedeny níže.

Extrakce (vyluhování) probíhá ve třech fázích. Nejdříve je zemina smíchána s činidlem, následně je oddělen separát a finálně dochází k ošetření extraktu. Činidla pro ošetření extraktu jsou anorganické kyseliny a hydroxidy, organické kyseliny, organická rozpouštědla a komplexotvorná činidla. Tato metoda je vhodná pouze pro lehké půdy při poškození půdní struktury, organické hmoty v půdě, mikrobiálního života apod. Cena této metody se pohybuje okolo \$ 50-150/t půdy.

Chemicko-tepelný rozklad spočívá v zahřátí a následné oxidaci kontaminantů v plynné fázi. Chemicko-tepelný rozklad se používá pro těkavé organické látky při teplotě 200 – 700 °C (Hg, Se, případně také As, Cd, Pb, Zn při: $t > 800^{\circ}\text{C}$). Cena této metody je přibližně \$ 150/t půdy.

Separace (třídění) probíhá ve čtyřech fázích. Nejdříve dojde k odstředění (hydrocyklóny), následně ke gravimetrické separaci např. vytrásadly apod., pak následuje využití proudových systémů na principu sedimentace a finálně dojde k magnetické separaci rizikových kovů.

Principem **solidifikace** je smíchání s materiálem na bázi cementu, při které vznikne tvrdá neporézní hmota. Mezi další používané metody pak patří **spalování** při teplotách 870-1200 °C a **tavení** (vitrifikace). (Borůvka, 2005)

Způsoby provedení remediace na místě (in situ)

Postup při in situ remediaci je možné provést několika následujícími způsoby: přirozené zeslabení, ředění, extrakce promýváním, extrakce výparem, imobilizace, solidifikace, verifikace, izolace, elektrokinetické procesy, degradace a reaktivní bariéry.

Přírozené zeslabení je nejjednodušším způsobem, protože se jedná o přírozené ponechání půdy bez zásahu a následného postupného samovolného vyčištění (částečně), kdy dochází k rozkladu, sorpci, precipitaci a vypaření. Problémem u této metody může být pohyb polutantů, příp. toxické meziprodukty, změny podmínek a dlouhá délka trvání remediace.

Ředění je založeno na principu smíchání s nekontaminovanou zeminou, kdy dochází ke snižování obsahu rizikových kovů a metaloidů a zvyšování účinku přírozeného zeslabení.

Extrakce promýváním se používá s využitím činidla, nejčastěji vody (popř. ředěných kyselin, chelatačních činidel, přísadků povrchově aktivních látek apod.). Tato metoda se používá pro rizikové prvky, anionty, organické polutanty, radioaktivní látky, ale pouze pro lehké půdy s nepropustným podložím. Extrakce promýváním má 3 základní fáze: extrakce promýváním, zachycení a odčerpání extraktu a poslední fází dojde k ošetření extraktu.

Extrakce výparem se používá pro těkavé organické látky. Předpokladem pro využití této metody je těkavost polutantů, nízká rozpustnost vody nebo nízká vlhkost, kontaminace nad hladinou podzemní vody a propustnost vody (písečné půdy).

Imobilizace je metoda, při které se realizuje úprava půdních vlastností (např. úprava pH). K imobilizaci se využívají tyto půdní přípravky (aditiva): jednoduché sloučeniny - sulfidy, karbonáty, fosforečnany; anorganické sorbenty - zeolity, bentonity, jílové minerály, Thomasova struska, goethit, ocelové piliny, apatity aj. Dále je možné také využít organické sorbenty – statková hnojiva, komposty, slámu, kaly, aktivované uhlí, syntetické pryskyřice a komplexotvorná činidla (EDTA, tetren).

Solidifikace probíhá zapojením následujících prvků k remediaci: cement, sádra, silikáty, pryskyřice, asfalt aj. Metoda **vitrifikace** spočívá v přeměně kontaminované půdy přidáním speciálních činidel na skelnou hmotu. **Izolace** půdy spočívá v tom, že je vytvořena izolační vrstva bránící další kontaminaci, která je vytvořena jílovými vrstvami, bariérami, zdmi a zakrytím půdy. Mezi další méně

časté typy remediace na místě patří **degradace** a vytvoření **reaktivní bariéry**. (Borůvka, 2005)

3.1.3 Metody remediace podle způsobu provedení

Fyzikální metody

Mezi fyzikální metody patří např. elektrokinetická remediace, spalovací metody, injektáže, vitrifikace, promývání půdy, třídící metody, solidifikace, teplotní desorpce a parní odstraňování. Všechny uvedené metody mají různé způsoby použití pro různě znečištěné půdy a podle toho vykazují velmi odlišnou účinnost remediace. (Hamby, 2010)

Chemické metody

Mezi chemické metody používané pro remediaci půd patří sanace s využitím chelátových činidel, chemické imobilizace, extrakce kritických tekutin, oxidace, in-situ katalyzace peroxidem a fytoremediace s uranovou obnovou. (Hamby, 2010)

Mezi velmi efektivní metodu pro remediaci rizikových kovů a metaloidů patří **chemická imobilizace**, u které provedené testy prokázaly snížení obsahu rizikových kovů o 82-95 %. Výhodou této metody je její finanční dostupnost, která se pohybuje v desítkách dolarů za tunu půdy. (Czupyrna & kol., 1989)

Další velmi účinnou metodou je extrakce kritické kapaliny (metoda ex situ), která má efektivitu mezi 90 až 98 %. Její obrovskou nevýhodou je však její obrovská cena, která se pohybuje v milionech dolarů. Vhodné je tedy tuto metodu použít spíše u menších ploch, které jsou velmi znečištěné, a kde se tato metoda vyplatí. (Bellandi, 1995)

Biologické metody

Biodegradace (bioremediace) se obecně zakládá na rozkladu organických sloučenin živými organismy, což vede k tvorbě oxidu uhličitého a vody nebo metanu. Kompletní a rychlá biodegradace mnoha kontaminantů může vyžadovat nejen specifické, ale i měnící se podmínky pro uspokojení potřeb mikrobů pro

správný průběh bioremediace. (Hoeppel, Hinclee, 1994) Výhody této technologie zahrnují nízké nároky na půdu, nízké kapitálové a provozní náklady a dobré řízení procesu. Náklady na sanaci půdy závisí na objemu půdy a době ošetření Typicky se cena pohybuje od \$ 50 do \$ 90 za m³ půdy. (Hamby, 2010)

3.1.4 Faktory pro správnou volbu typu remediace

Výběr mezi různými možnostmi sanace kontaminovaného území se tradičně opírá o ekonomická, technická a regulační kritéria bez zohlednění dopadu samotného procesu sanace půdy na životní prostředí. Hlavním faktorem, který ovlivňuje rozhodnutí, je určitě to, že těžba zeminy a čištění mimo lokalitu (ex situ) mají výraznější dopad na životní prostředí než in situ sanace půdy např. pomocí odsávání páry. Je však potřeba brát v úvahu více dopadů a zohlednit více vstupních dat. Na volbu remediace má vliv několik faktorů. Každá z výše uvedených metod má svá specifika a je vždy nutné brát v úvahu výhody i nevýhody jednotlivých remediačních technik pro určitý typ znečištění, lokalitu apod. Jedná se především o následující vlivy:

- Druh znečištění
- Druh, množství a forma kontaminantu
- Původ – zdroj a stáří znečištění
- Závažnost znečištění
- Velikost plochy a její využití
- Účinnost a rychlost metod
- Proveditelnost, technická a finanční náročnost
- Možné důsledky použití metody
- Místní podmínky, půdní vlastnosti a přírodní podmínky
- Vlastnické a právní vztahy, zájmové skupiny (Suér & kol., 2010)

3.2 Remediacce vybraných rizikových prvků

Půda se může kontaminovat akumulací rizikových kovů a metaloidů prostřednictvím emisí z rychle se rozvíjejících průmyslových území, likvidací kovových odpadů, olovnatého benzinu a barev, půdní aplikace hnojiv, živočišných hnojiv, kalů z čistíren odpadních vod, pesticidů, zavlažování odpadních vod, zbytků spalovaného uhlí, rozlití petrochemie a dalších vlivů (Khan & kol., 2008) Půdy jsou hlavním místem, kam se rizikové kovy a metaloidy v životním prostředí ukládají, a na rozdíl od organických kontaminantů, které jsou mikrobiálním účinkem oxidovány na oxid uhličitý, většina kovů a metaloidů není schopna mikrobiální nebo chemické degradace (Kirpichtchikova & kol., 2006) a jejich celková koncentrace tak v půdě přetrvává i po dlouhou dobu (Adriano, 2003). Změny v jejich chemických formách jsou však možné.

Kontaminace půd rizikovými kovy a metaloidy může představovat riziko a nebezpečí pro lidi i celý ekosystém prostřednictvím přímého požití nebo kontaktu s kontaminovanými látkami půd, především v potravinovém řetězci (půda - rostlina - člověk nebo půda - rostlina - zvíře - člověk), pitím kontaminované podzemní vody, snížením kvality potravin (bezpečnost a prodejnost) prostřednictvím fytotoxicity, snížením využitelnosti půdy pro zemědělskou produkci a v dalších souvisejících oblastech. S ohledem na tyto faktory může nastat nejistota, zda bude dostatek vyprodukovaného jídla a problémy s držbou zasažené půdy, která ztrácí s vyšší kontaminací rizikovými kovy a metaloidy svou úrodnost, a tedy i svou hodnotu (McLaughlin & kol., 2000)

Rizikové kovy a metaloidy představují ne zatím zcela jasně vymezenou skupinu anorganických chemických nebezpečí. Těmi nejčastějšími prvky nalezenými na kontaminovaných místech jsou v pořadí podle hojnosti: olovo, chrom, arsen, zinek, kadmium, měď, rtuť a nikl (Cynthia, Dzombak, 1997). Tyto kovy a metaloidy jsou důležité, protože způsobují snižování objemu sklizně a mohou ohrozit celý potravní řetězec. Proto je důležité zaměřit se na znalost základní chemie těchto prvků, jejich vlastnosti, zdravotní účinky na živočichy a možné snižování obsahu těchto prvků v půdách a vodách. Zároveň bude v dalším textu u jednotlivých prvků uveden způsob, kterým se v současné době zajišťuje remediace půd a vod, tedy jejich

čištění, zvyšování kvality a snižování kontaminace těmito rizikovými kovy a metaloidy.

Nejvyskytovanější rizikové prvky v půdě

Mezi nejčastější čtyři rizikové kovy a metaloidy, které kontaminují půdy, jsou: olovo, chrom, arsen a zinek. Jejich hlavní formy výskytu jsou minerály, kationty a oxyanionty, které jsou vázané na organickou hmotu např. ve formě chalátů, organických komplexů nebo organokovových sloučenin. (Borůvka, 2005)

Převládající formy rizikových prvků v půdě a jejich vliv na rostliny a živočichy je následující:

Prvek	Vliv na rostliny a živočichy
Pb forma Pb^{2+}	Toxické pro rostliny i živočichy
Cr forma $Cr^{3+}; CrO_4^{2-}$	Živina pro živočichy, Cr(VI) karcinogenní
As forma AsO_4^{3-}	Toxické pro rostliny i živočichy
Zn forma Zn^{2+}	Živina pro rostliny i živočichy, Toxický pro rostliny i živočichy

S ohledem na velmi nízkou rychlost rozpadu těchto kontaminujících látek v přirozeném prostředí, kdy např. doba setrvání zinku a olova v půdě je 1000 – 3000 let v mírném klimatu (v tropech kratší dobu), je nutné řešit snížení množství těchto kontaminujících látek v životním prostředí, nebo alespoň snížit rizika vedoucí k jejich zvýšené mobilitě, a tím vyššího rizika pro životní prostředí.

3.2.1 Olovo

Charakteristika a základní vlastnosti

Olovo je kov s atomovým číslem 82 patřící do skupiny IV periodické tabulky, atomová hmotnost je 207,2, hmotnost 11,4 g cm⁻³, teplota tání 327,4 °C a teplota varu 1725 °C. Olovo je lesklý, kujný, stříbrošedý těžký kov přirozeně se vyskytující v zemské kůře, který se uplatňuje především v olověných akumulátorech, v ochranných slitinách před rentgenovými a gama paprsky, municí, pájkových slitinách a přesných váhách. Olovo v prostředí nedegraduje, je vysoce bioakumulativní a schopné procházet potravními řetězci. (Havel, Válek, 2010)

Vliv na zdraví člověka

Člověk je olovu vystaven především přes vdechování prachových částic, možná je i expozice přes trávicí soustavu. Olovo ovlivňuje krvetvorbu, nervovou soustavu, imunitní systém, trávení i reprodukci. Při vysokých dávkách dochází k nevratnému poškození nervové soustavy, křečím, v nejhorších případech může dojít i k úmrtí. V organismu je olovo ukládáno především v kostní, ledvinové a jaterní tkáni. Chronické vystavení nízkým dávkám olova může vést k poruchám chování. Olovo je považováno za možný lidský karcinogen. Olovo může způsobit vážné poškození mozku, nervového systému, červených krvinek a ledvin. Expozice olovem může mít za následek široký rozsah biologických účinků v závislosti na úrovni a trvání expozice. Různé účinky se vyskytují v širokém rozsahu dle velikosti dávky, přičemž vyvíjející se mláďata a kojenci jsou citlivější než dospělí. Otrava olovem je nyní velmi vzácná, ale i tak se jedná o obzvláště nebezpečnou chemickou látku, protože se může akumulovat v jednotlivých organismech, ale také v celých potravních řetězcích. (Baldwin, Marshall, 1999)

Výskyt

Elementární forma olova se v přírodě vyskytuje velmi vzácně, častěji se olovo nachází ve sloučeninách s ostatními prvky. Tou nejběžnější je sulfid olovnatý, neboli olověná ruda galenit (PbS). Množství olova v zemské kůře stále narůstá s ohledem na to, že se jedná o konečné stádium radioaktivního rozpadu uranu a thoria. Zdroje olova z lidské činnosti jsou především spalovací procesy, výroba

akumulátorů, těžba, metalurgický, chemický a sklářský průmysl. Z atmosféry se olovo do deseti dnů dostává zpět na zemský povrch, v půdě je nemobilní, a proto zůstává v povrchových vrstvách. Ve vodním prostředí dochází k vazbě na pevné částice a sedimenty. Do přírodního prostředí se olovo dostává z primárních zdrojů (olovnatý benzin, barvy, průmyslová výroba). Dále je půda kontaminována olovem hlavně ze vzduchu, do kterého se dostává ze spalovacích procesů, z domovních odpadů (ze špatně zabezpečených skládek) a hnojiv, která obsahují odpadní kaly. V půdě se olovo váže na půdní částice v povrchové vrstvě silné dva až pět centimetrů, orbou se mohou dostat hlouběji. (Havel, Válek, 2010)

Techniky pro remediaci půd a vod

V současné době se pro remediaci olova využívá několik technik, které je možné rozdělit na fyzické, chemické a biologické.

Fyzické sanace jsou využívány tyto metody: modifikovaná metoda a izolační metoda a elektrokinetická metoda nápravy. Společným prvkem těchto metod je fyzický zásah do půdy a zamezení dalšího šíření kontaminace s využitím pokročilých chemických a fyzických technologií (odnětí kontaminované půdy, použití oceli, elektrického pole).

Chemická obnova může být rozdělena na metody komplexního proplachování a metody úpravy (změny) půdy. Tyto metody jsou založeny na přidání speciálně vytvořených aktivních chemických látek s obsahem fosforu, které zajistí rozpustnost olovených iontů a dochází k jejich vyplavení společně s vodou. Díky tomu se snižuje biologická toxicita. Jedná se však o velmi drahou metodu.

Biologickou remediaci lze rozdělit na fytoremediaci a mikrobiální remediaci. Tento typ sanace je založen na využití speciálních rostlin, které jsou schopny absorbovat více než sto násobně více rizikových kovů než běžné rostliny. Nepřetržitá výsadba takovýchto rostlin na kontaminovaných půdách může časem zajistit ekologické obnovení kvality půd. (Hettiarahcchi, Pierzynski, 2004)

Tradiční metody pro extrakci olova z kontaminované půdy jsou velmi nákladné, existují u nich sekundární rizika pro životní prostředí a obtížně se rozšiřují. Pro nízkou koncentraci olova v kontaminované půdě může být použita bioremediace, tedy extrakce vyvolaná obohacením výsadby rostlin, aby se dosáhlo odstranění olova

z půdy a došlo k obnovení půdních zdrojů. Technologie bioremediace a fyto-remediace mají široké možnosti uplatnění. Lze očekávat, že způsob optimalizace a kombinace fyzikálně-chemické metody a technologie bioremediace bude zaměřením a trendem výzkumu technologie obnovy půdy kontaminované olovem i v následujících letech. (Wuana, Okieimen, 2011)

3.2.2 Chrom

Charakteristika a základní vlastnosti

Chrom je stříbrně bílý kov s atomovým číslem 24, atomovou hmotností 52, teplotou tání 1875 °C a bodem varu 2665 °C. Je to jeden z méně běžných prvků, který se nevyskytuje přirozeně ve své elementární formě, ale pouze ve sloučeninách. Chrom se těží především jako primární ruda – nejběžnějším minerálem je chromit FeCr_2O_4 . Hlavní zdroje chromu je uvolňování z procesů galvanizace a odstraňování odpadů obsahujících chrom. Chrom je běžným kontaminantem na místech znečištěných rizikovými prvky. (Smith & kol., 1995) Chrom se využívá v lékařské a dentální aplikaci pro výrobu nástrojů, implantátů a dalších kovových příslušenství, chrom je běžná složka legování. Hlavní přínos této chemické látky je v tom, že je schopen na povrchu výrobků vytvářet oxidační prostředí (Auerkari, Achmad, 2017). Čistý chrom je nestálý, proto se při kontaktu se vzduchem na povrchu velmi rychle vytvoří tenká vrstvička oxidu. Tato vrstva je pro kyslík nepropustná a kov tak chrání. (Havel, Válek, 2010)

Vliv na zdraví člověka

Při nízkých koncentracích se chrom podílí na přirozeném lidském metabolismu lipidů a bílkovin, takže pro normální lidský život je potřeba jen velmi malé množství. Velká část denního příjmu chromu, typicky asi 100 µg, pochází z potravin, jako jsou zrna, ovoce a zelenina, brambory, mořské plody, houby a žloutky.

Chromové ionty se v roztoku vyskytují ve dvou formách, relativně bezpečnější Cr(III) a toxičtější Cr(VI). Na rozdíl od Cr(III) není Cr(VI) tak biokompatibilní pro člověka jako jeho druhá forma. Za normálních okolností je

většina iontů Cr(III) vylučována močí, zatímco většina Cr(VI) bude zůstat v těle. Vystavení člověka vysokému obsahu chromu by mohlo způsobit toxické, genotoxické a karcinogenní účinky. Chrom je jedním z osmi kovů v seznamu top 50 toxických látek na světě dle údajů vydaných Agenturou pro sledování toxických látek a nemocí (ATSDR) a Světová zdravotnická organizace (WHO) klasifikovala chrom jako karcinogenní pro lidské tělo. (Havel, Válek, 2010) Chrom je také u lidí spojen s alergickou dermatitidou. (Auerkari, Achmad, 2017)

Výskyt

Chrom se v přírodě vyskytuje jako lesklý, tvrdý, ale křehký kov s nízkou reaktivitou a vysokou chemickou odolností. Tato látka je bez chuti i zápachu a využívá se při výrobě oceli, inhibitorů koroze a rzi, textilu a v tonerech do kopírovacích strojů. Chrom se dostává do životního prostředí jak v důsledku přírodních procesů, tak i vlivem lidské činnosti. Chrom se vyskytuje ve velkém množství v prachových částicích uvolňovaných při spalování fosilních paliv ve formě Cr(III). Dalšími zdroji chromu jsou cementárny (v cementu), spalovny odpadů, spalování uhlí a ropy, výfukové plyny z automobilů s katalyzátorem, emise z klimatizačních chladících věží používajících sloučeniny chromu jako inhibitory koroze, ze svařování nerez oceli, chemická výroba a další. (Havel, Válek, 2010)

Techniky pro remediaci půd a vod

V posledních letech je zde široká škála technologií pro remediaci chromu, jako je chemické srážení, výměna iontů, membránová filtrace, adsorpce, elektrochemické metody, fotokatalýza a bioremediace, které byly vyvinuty pro odstraňování rizikových kovů a metaloidů z kontaminovaných odpadních vod. Jako nejúčinnější byla zhodnocena metoda chemického srážení. Iontová výměna, adsorpce, membránové filtrační metody a elektrochemické úpravy jsou také často používané metody pro zpracování rizikových kovů a metaloidů v odpadních vodách, mezi které patří právě i chrom. Fotokatalýza také vypadá v tuto chvíli jako slibná inovativní technika pro sanaci chromu v kontaminovaných půdách. Účinné odstraňování Cr(VI) z průmyslových odpadních vod může být provedené materiály na bázi železa. Další nově vznikající technikou pro čištění chromů je bioremediace,

kteřá vypadá nadějně s ohledem na cenu a dlouhodobou použitelnost. (Madhavi, Reddy, 2013)

3.2.3 Arsen

Charakteristika a základní vlastnosti

Arsen je prvek s protonovým číslem 33 a atomovou hmotností 74,9 mající vlastnosti kovů i nekovů, tzv. metaloid. Elementární arsen je kovově šedivá tuhá látka, častěji se ale vyskytuje v sloučeninách s kyslíkem, železem a sírou. Kromě arsenu ve formě anorganických sloučenin, ho můžeme také najít i v organických sloučeninách s uhlíkem a vodíkem. Anorganické i organické sloučeniny jsou většinou bez chuti i zápachu. Elementární arsen není toxický. Velmi jedovaté jsou především některé jeho sloučeniny. Z toxikologického hlediska patří k nejvýznamnějším oxid arsenitý a arsenovodík. Nejdůležitější rudou je sulfid železa a arsenu, arsenopyrit. Výroba elementárního arsenu spočívá v oxidačním pražení arsenopyritu a následném zachytávání těkavého oxidu arsenitého. (Havel, Válek, 2010)

Arsen je dvacátý nejrozšířenější kontaminant vodních zdrojů na Zemi. Je známo, že se vyskytuje přirozeně, ale lidská aktivita také přispívá k uvolňování tohoto metaloidu do životního prostředí. Jedná se zejména o odvětví hornictví, sklářství, elektroniku, dřevařství a farmaceutiku. Arsen je znám jako karcinogenní prvek a jeho kontaminace, ať už přírodní nebo antropogenní, je známou příčinou obav, zejména proto, že jsou rozšířené zprávy o populacích v závislosti na zdrojích vod kontaminovaných arsenem.

Arsen je metaloid s podobnou chemií jako fosfor a antimon. V podmínkách prostředí se vyskytuje jako trojvazný nebo pětivazný s aniontovou vazbou na kyslík. Prostedí s přítomností kyslíku upřednostňuje vázat arsen As(V) jako anorganickou kyselinu (v závislosti na rozmezí pH) od $\text{H}_3\text{AsO}_4^{n-3}$ do nasycených kyselin $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ ($n \leq 2$), kde AsO_4^{3-} se nachází při pH vyšším než 10. Sloučeniny As(III) se běžně nacházejí v anoxickém a/nebo redukčním prostředí jako jsou podzemní vody, typicky jako H_3AsO_3 při pH pod 9, nebo tvoří arsenit $\text{H}_n\text{AsO}_3^{n-3}$ ($n \leq 2$) při vyšší hodnotě pH. Některé biologické procesy také ovlivňují způsob vázanosti arsenu, protože bakterie

mohou podporovat redukci a metylaci arsenu a ovlivňovat jeho toxicitu. Také intracelulární redukce arsenu As(V) na As(III) může vyvolat volné radikály, které podporují poškození celulárních struktur, a arsenit, o kterém je známo, že inhibuje několik enzymů.

Vliv na zdraví člověka

Toxicita a způsob absorpce sloučenin arsenu organismem závisí na rozpustnosti sloučeniny. Velmi málo rozpustný sulfid arsenitý je netoxický. Kovový arsen je nejedovatý, v organismu je však metabolizován na toxické látky. Všechny ostatní látky obsahující arsen jsou jedovaté. Arsen vázaný v organických látkách je obvykle méně toxický než arsen z anorganických sloučenin. Sloučeniny As(III) jsou asi pětkrát až dvacetkrát toxičtější než As(V). Člověk přijímá arsen ze 70 % v potravě, 29 % v pitné vodě a 1 % ze vzduchu. Arsen se v jídle vyskytuje především ve formě organických komplexů, které jsou méně toxické. Podle databáze Integrovaného informačního systému rizik (IRIS) Americké Agentury na ochranu životního prostředí (US EPA) je anorganický arsen označen jako lidský karcinogen. V důsledku vystavení organismu arsenu se zaznamenává zvýšená úmrtnost na rakovinu plic z expozice inhalací, zvýšená úmrtnost na rakovinu jater, ledvin a močového měchýře v důsledku požití anorganického arsenu v pitné vodě a také zvýšený výskyt rakoviny kůže. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (od roku 2012) stanovila, že arsen a anorganické sloučeniny arsenu jsou pro člověka rakovinotvorné. Vysoké expozice arsenu poškozují nervové buňky, buňky jater, ledvin, žaludku, střev a pokožky. Vdechování nebezpečného arsenu se projevuje bolestí v krku a podrážděním plic. Je pravděpodobné, že vysoký příjem arsenu během těhotenství má negativní vliv na dítě. Nižší dávky arsenu mohou způsobit podráždění trávicího traktu, sníženou tvorbu červených a bílých krvinek, nepravidelnou srdeční činnost, poškození cév aj. Pro chronickou orální expozici jsou charakteristické především změny pokožky, může dojít i k vypadávání vlasů a zhoršení kvality nehtů. (Havel, Válek, 2010)

Výskyt

Hlavním zdrojem arsenu v přírodě je sopečná činnost, půdní eroze a podobné procesy. Většina arsenu je ale do prostředí uvolňována především v důsledku lidské průmyslové činnosti. Takovým zdrojem arsenu je např. spalování fosilních paliv, hutní a rudný průmysl, výroba barviv, aplikace některých insekticidů a herbicidů, textilní a sklářský průmysl. Velké množství arsenu se vyskytuje v elektrárenských popílkách. Díky velmi dobrým vlastnostem arsenu jako polovodiče je hojně využíván v širokém spektru elektroniky, je součástí tranzistorů i procesorů. V přírodním prostředí nedochází k degradaci arsenu, arsen pouze mění svou chemickou formu. Arsen je velmi mobilní, jeho velká část je obsažena v půdě a vodních sedimentech. Arsen obsahují rostliny (listová zelenina, rýže aj.), ale i ryby, u nichž se někdy vyskytuje v organické, méně toxické formě. (Havel, Válek, 2010)

Ve světě je největší výskyt arsenu na jihovýchodě, jihozápadě a severovýchodě USA, v Mongolsku, v Thajvanu, Mexiku, Argentině, Indii a Chile. V těchto oblastech je čištění půd a vod jedinou možností, jak minimalizovat zdravotní rizika. Převzaté technologie pro remediaci arsenu mají některé nedostatky a jejich vedlejší produkty mohou být dalšími potenciálními zdroji znečištění arsenem. Proto je právě u arsenu nutné věnovat pozornost novým metodám s možnostmi nových hybridních technologií, které jsou potřeba, aby snížily množství arsenu v přírodním prostředí. (Singh & kol., 2014)

Techniky pro remediaci půd a vod

Mezi všemi možnými technikami, které se pro remediaci arsenu používají, působí v této době jako nejvhodnější způsob membránové technologie, elektrokinetické remediace a fytoremediace. Nicméně je určitě potřeba i nadále pokračovat ve výzkumu možných dalších metod, které by mohly být efektivnější a zamezily zvyšování množství arsenu v půdách a vodách po celém světě. (Madhavi, Reddy, 2013)

3.2.4 Zinek

Zinek je kov s atomovým číslem 30, atomovou hmotností 65,4, hustotou 7,14 g/cm³, teplotou tání 419,5 °C a teplotou varu 906 °C. Zinek je 24. nejčastější prvek zemské kůry a čtvrtým nejběžněji používaným kovem. Velká část elementárního zinku je použita na galvanizaci, tedy pozinkování jako protikorozní ochranu ne příliš mechanicky namáhavých kovových výrobků. Přirozeně se zinek vyskytuje jen v sloučeninách, nejběžnější a nejvíce těženou je minerál sfalerit a neznámější slitinou je mosaz (zinek a měď). Zinek obecně nachází uplatnění v nejrůznějších slitinách (mosaz, zelco aj.) pro nejrůznější domácí i průmyslové použití, v barvách a nátěrech, v gumárenství, ale i v potravinářství, kosmetice a farmacii jako nepostradatelný doplněk stravy. Zinek je schopen bioakumulace v rámci potravních řetězců. Pro živé organismy je zinek nezbytným prvkem, je součástí řady enzymů a účastní se mnoha důležitých biologických pochodů. Riziko představuje nedostatek zinku, ale i jeho nadbytek. (Havel, Válek, 2010)

Vliv na zdraví člověka

Člověk přijímá zinek převážně potravou. Zvýšený příjem zinku vede akutně k poruchám trávicí soustavy, chronicky pak k poškození krve, slinivky. Nízký příjem zinku pak vede k růstovým a vývojovým poruchám, kritický je dodatečný příjem zinku u těhotných žen. Dávka 1 až 2 g ZnSO₄ vyvolává zvracení. Při dávkách o koncentraci 135 mg Zn/den po dobu až půl roku nebyly zjištěny žádné toxické příznaky a při expozici 24 dělníků zinkem 3 až 15 mg/m³ v ovzduší nebyly za dobu dvou až třiceti pěti let nalezeny žádné známky chronického zdravotního poškození. Chronická otrava zinkem u člověka nebyla doposud popsána.

Zinek je nezbytným prvkem jako součást řady enzymů, významný je pro funkci imunitního systému a jako součást antioxidantních procesů. Velmi dobře jsou prostudovány zdravotní důsledky nedostatku zinku projevující se např. zpožděním růstu a pohlavního dozrávání, anorexie (hubnutí) atp. Vysoce popularizované pozitivní vlastnosti zinku vedou k rozšířenému zájmu o pravidelné používání zinku jako doplňku stravy. (Havel, Válek, 2010)

Výskyt zinku

Zinek se dostává přírodními procesy i lidskou činností do vzduchu, vody i půdy. V rámci lidské činnosti se jedná především o důlní činnosti, výroby oceli, spalování uhlí a odpadů. Do vodního oběhu se může dostávat zinek z továren, odpadními vodami z domácností, a tím neustále hodnoty zinku v půdě rostou. Ve vzduchu se zinek vyskytuje jako jemné prachové částice, které pak dopadají na zemi nebo na vodní plochy. Následně se zinek v jezerech a řekách většinou usazuje na dně a jen malé množství se rozpustí ve vodě a zvyšuje tak kyselost vody. Zinek se následně dostává do organismu živočichů (ryb a těch, co vodu pijí).

Zinek se v půdě běžně vyskytuje, ale v posledních letech jeho koncentrace roste nepřírodně rychle v důsledku průmyslových činností, spalování odpadů a zpracování oceli. Potraviny obsahují stále více zinku a pitná voda také, což ve více ohrožených místech může dosahovat již nadměrné hranice pro organismus. Ve vodě rozpustný zinek, který se nachází v půdách, může kontaminovat podzemní vody. Rostliny mají často mechanismus pro zachytávání rizikových kovů, ale nemohou zvládat již tak rychle rostoucí nárůst množství. V extrémním případě může zinek narušit mikroorganismy v půdě, jako jsou žížaly a zpomalit celkový rozpad organických látek. (Havel, Válek, 2010)

Techniky pro remediaci půd a vod

Pro remediaci zinku z půd byly prokázány jako účinné jak techniky imobilizační, tak techniky mobilizační. Imobilizační techniky spočívají v převedení roztoku do pevného stavu, a tím zajištění komplexních reakcí, které povedou ke snížení možnosti pohybu kontaminantů dál do přírodního prostředí. Z těchto technik se pro remediaci zinku ověřily např. fosfátové sloučeniny, vápenaté soli, oxidy kovů a živočišné uhlí. Mobilizační techniky naopak zajišťují převedení kontaminantů z pevného stavu na roztok tak, aby se zvýšila jejich biologická dostupnost a snížil se jejich škodlivý vliv v původní formě, která byla škodlivější. Z těchto technik se pro remediaci zinku ověřila chelátová činidla, organické přísady a slaná voda. (Madhavi, Reddy, 2013)

3.3 Chemická stabilizace pomocí pevných materiálů

Metoda chemické stabilizace je založena na aplikaci činidel, které jsou účinnými sorbenty snižující mobilitu a následnou biologickou dostupnost rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Imobilizace kontaminantů může být dosaženo několika fyzikálně-chemickými procesy, jako je např. adsorpce, komplexace, precipitace a koprecipitace. Dosavadní výzkumy se zabývaly zejména studiem mechanismů sorpce kovů a metaloidů na různá stabilizační činidla, zejména však na nanooxidy železa, manganu a biocharu. (Bolan & kol., 2013)

3.3.1 Fosfátové sloučeniny

Velké množství studií poskytlo přesvědčivé důkazy o tom, že jak fosfor ve vodě rozpustný, tak nerozpustný, je schopen zajistit zmírnění kontaminace půdy rizikovými kovy a metaloidy, a tím snížit jejich biologickou dostupnost. Fosfátové sloučeniny vylepšují vlastnosti půdy různými způsoby včetně přímé adsorpce/substituce kovu (metaloidu), adsorpcí kovu (metaloidu) indukovanou aniontem a srážením kovu (metaloidu) s fosfátovým roztokem.

Srážení rizikových kovů s fosfáty bylo prokázáno jako jeden z hlavních mechanismů pro imobilizaci kovů, především olova a zinku v půdě. Tyto poměrně stabilní sloučeniny kovu s fosforem mají extrémně nízkou rozpustnost v širokém rozsahu pH, což činí aplikaci fosforu atraktivní technologií pro dekontaminaci půd v přírodním prostředí. U orných půd je použití této metody srážení kovů (metaloidů) nepravděpodobné, ale v mírně kontaminovaných půdách může mít tento proces hlavní úlohu při imobilizaci rizikového kovu (metaloidu). Účinnost fosforem indukované kovové (metaloidové) imobilizace v půdě může být zlepšena zvýšením rozpustnosti sloučenin fosforu. Příkladem mohou být fosfátové solubilizující bakterie, které byly použity ke zvýšení imobilizace olova v půdě pomalým uvolňováním fosforu z nerozpustné fosfátové horniny. Tato technologie byla ověřena jako účinná metoda pro odstraňování olova. (Bolan & kol., 2013)

3.3.2 Materiály způsobující vápnění

Přestože vápnění je primárně zaměřeno na zlepšení (snížení) kyselosti půdy, je stále více uznáváno jako důležitý nástroj při snižování toxicity rizikovými kovy (metaloidy jsou při vyšším pH spíše mobilní). Dnes je k dispozici sortiment vápenných materiálů, které se liší svými schopnostmi neutralizovat kyselost. U vápna, které se často používá jako součást běžných kulturních postupů, bylo prokázáno, že snižuje koncentraci kadmia, olova a dalších kovů v jedlých částech plodin.

Vápnění zvyšuje sorpci rizikových kovů snížením koncentrace vodíku H^+ . Přidání alkalických materiálů, jako je například červené bahno a vápno, do kontaminované půdy snižuje biodostupnou koncentraci (frakci) olova a kadmia, protože zvýšení pH indukované červeným bahnem a vápnem vede k vysrážení rizikových kovů, tudíž se stávají imobilní. (Garau & kol., 2007) Podobně vápněné serpentínové půdy obsahující toxické úrovně niklu ukázaly, že tento způsob remediace zmírňuje fytotoxické účinky niklu. V těchto případech je účinek materiálů způsobujících vápnění takový, že zajišťuje mobilitu rizikových kovů mezi rostlinami a v půdě (prostřednictvím adsorpce/srážení) a konkurenci mezi vápníkem $Ca(II)$ a kovovými ionty na kořenovém povrchu. Průběžné testy in situ sanace půd kontaminovaných rizikovými kovy ukázaly, že přidávání vápna a červeného kalu zvyšuje pH půdy a snižuje dostupnost kovů tak, že se vytváří vegetativní vrstvu v kontaminované půdě obsahující různé rizikové kovy a metaloidy, jako je olovo, zinek, kadmium a měď.

Odstranění chromu $Cr(III)$ z průmyslových odpadních vod se dosahuje použitím vápna nebo oxidu hořečnatého, aby se $Cr(III)$ vysrážel jako hydroxid chromitý. Srážení je nejúčinnější při pH 8,5 - 9,5 kvůli nízké rozpustnosti hydroxidu chromitého v tomto rozsahu pH. (Gray & kol., 2006) Nicméně je třeba věnovat zvýšenou opatrnost při použití vápna v kontaminovaných vrstvách půdy chromem. Zvýšení pH půdy nad neutrální hodnotou totiž podporuje oxidaci $Cr(III)$ k mobilnějšímu a toxičtějšímu $Cr(VI)$, který může negativně ovlivnit vegetaci a zdraví ekosystémů. (Pantsar-Kallio & kol., 2001)

3.3.3 Organické komposty

Mezi hlavní zdroje organických kompostů patří přírodní odpad z ovoce, zeleniny a dalších rostlin (biosolidy) a živočišných hnojiv. Tradiční biosolidy jsou považovány za jeden z hlavních zdrojů hromadění kovů v půdě. Díky pokrokům v čištění odpadních vod a izolaci průmyslových odpadních vod v čistírnách odpadních vod byl zajištěn trvalý pokles obsahu kovů a metaloidů v půdě. Kombinovaná stabilizace s použitím alkalických materiálů rovněž vedla k imobilizaci kovů (metaloidů) v biosolidech. Příkladem může být použití zeolitů, které jsou také užitečné jako pohlcovače kovů a metaloidů v biosolidech. Přírodní zeolity imobilizují kadmium, měď, chrom, železo, mangan, nikl, olovo a zinek (Zorpas & kol., 2000). V posledním desetiletí je již k dispozici řada účinných metod, u nichž byla prokázána účinnost studiemi. Tyto metody umožňují účinné snížení obsahu mědi, zinku, arsenu, kadmia, manganu a chromu za použití biosolidů. (Bolan, 2013)

3.3.4 Oxidy kovů

Oxidy kovů, především železa, hliníku a manganu, hrají důležitou roli v kovové (metaloidové) geochemii v půdách. Velké, aktivní plochy a amfoterní charakter oxidů je činí vhodnými pro adsorpci/imobilizaci široké škály kontaminantů v půdě. Oxidy kovů mohou silně vázat kov (metaloid) přes specifickou adsorpci, koprecipitaci a vytvořením vnitřních komplexů. Přirozeně vyskytující se oxidy, syntetizované částice oxidu i průmyslové vedlejší produkty byly zkoumány pro jejich vhodnost k použití při sanaci půdy. (Kumpiene, 2010) Oxidy železa zajišťují snižování mobility zinku, kadmia a olova. Zároveň oxidy železa vytvářejí pozitivní náboj na povrchu, což přispívá k absorpci aniontů arsenu. Oxidy manganu vykazovaly největší adsorpční kapacitu na olovo, měď, kobalt, kadmium, zinek a chrom. Oxidy kovů, jako jsou oxidy železa, manganu, hliníku, titanu, hořčíku a oxidy ceru, jsou považovány za slibné adsorbenty kovů a metaloidů z přírodního prostředí díky jejich velkým povrchům a vysoké adsorpční aktivitě. (Bolan & kol., 2013)

3.3.5 Biochar

Biochar byl v nedávné době aplikován jako nový perspektivní uhlíkatý materiál se schopností adsorbovat kovy (metaloidy) v půdě a ve vodě. Ačkoli studie demonstrovala schopnost biocharů sloužit jako adsorbenty při zajištění ekologické prostředí, jeden typ tohoto materiálu nemusí být vhodný pro všechny případy remediace. Při určení správného typu biocharu musí být brána v úvahu celá řada proměnných, aby bylo dosaženo požadovaného účinku. Hlavními faktory ovlivňující adsorpční chování biocharů jsou stav pyrolýzy (teplota) a typ suroviny (zdroj biomasy). Přestože studie ukázaly pokles obsahu kovů jako je kadmium, chrom a olovo v upravených půdách s biocharem, šetření ukázalo, že by se mohl zvýšit pohyb některých jiných toxických kovů v půdách. (Bolan & kol., 2013)

Obecně platí, že biochary vyrobené při $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mohou usnadnit tvorbu rozpustných komplexů mědi, jak uvádí dosavadní průzkumy. Nicméně, biochary vyrobené při vysokých teplotách ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) jsou však obecně nefunkční, aby způsobily imobilizaci mědi z půdy. (Bolan & kol., 2013) Imobilizace olova je naopak podporována biochary produkovanými již při nízkých teplotách pyrolýzy. Zvýšené uvolnění dostupného fosforu, draslíku a vápníku z biocharů vyráběných při nízké teplotě je spojeno s vysokou stabilizací olova. Bylo zjištěno, že např. bavlníkový biochar vyrobený při $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ obsahuje vysoký obsah kyslíku, což vede k vysoké adsorpci mědi, niklu, kadmia a olova. (Cao & kol., 2011)

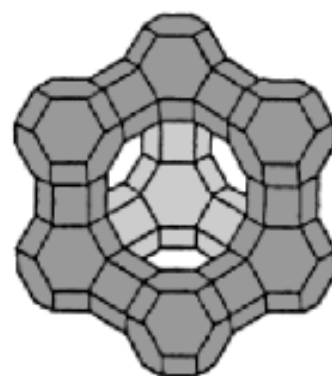
Biochar také ukázal potenciál zmírnit obsah chromu v kontaminované půdě, protože je vysoce reaktivní s mnoha funkčními skupinami a je schopen vázat elektrony. Také půdní mikroby mohou snížit rizikový chrom Cr(VI) s využitím uhlíku jako zdroje energie z biosystému. Kvůli nižší rozpustnosti Cr(III) než má Cr(VI) má tato redukce nakonec za následek imobilizaci chromu, čímž se snižuje jeho potenciální rizikovost. (Cchoppala & kol., 2013)

3.4 Zeolity

Zeolity jsou významnou skupinou tektosilikátů. V přírodě bylo identifikováno více než 40 odlišných minerálů a synteticky bylo vyrobeno minimálně 100 typů zeolitů pro průmyslové použití. (Jirát, 2017)

3.4.1 Základní vlastnosti zeolitů

Zeolity jsou minerály křemíku a hliníku s kyslíkem vázaným trojnou vazbou. Negativní náboj vyrovnávají kationty usazující se na jejich mřížkové struktuře (propojených dutinách/kanálcích). V chemickém složení zeolitů převažuje křemík a hliník, přičemž hliníku není ve struktuře nikdy více než křemíku. V závislosti na jejich poměru v tetraedrických pozicích jsou dutiny obsazeny ionty sodíku, vápníku, draslíku a baria. (Jirát, 2013)



Obr. 1: Kanálková struktura zeolitů (Jirát, 2017)

Zeolity jsou krystalické hydratované alumosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, mající mikroporézní pravidelnou strukturu připomínající včelí plást (viz Obr. 1). Voda a další látky tak mohou díky jejich struktuře vstupovat dovnitř a zase se uvolňovat bez poškození této mřížky. Při zahřívání je voda zeolitů snadno vypuzována a vysušený zeolit může absorbovat jiné molekuly, které jsou menší než jejich kanálky, kterými musí tyto látky projít. Tato unikátní vlastnost struktur zeolitů umožňuje jejich využití jako molekulárního síta. (Jirát, 2017)

Zeolity patří mezi unikátní minerály, které mohou díky negativnímu náboji a volným kationtům dosahovat jednoduché výměny látek s okolím, absorbovat do sebe látky pevného, plynného i kapalného skupenství a fungují jako magnet přitahující toxické látky, rizikové kovy a další škodlivé látky. Díky tomu se tedy často používají jako přírodní dezinfikátor. Mezi další vlastnosti zeolitů patří: snižování kyselosti prostředí, dodávání stopových prvků do půdy, odolávání vysokým teplotám i tlakům. (Jirát, 2017)

3.4.2 Typy zeolitů

Zeolity můžeme dělit podle vzniku na přírodní a syntetické. Dále je také můžeme rozdělit podle jejich typů na hydrofilní, modifikované, hydrofobní, mikro a mezoporézní a zeolitové membrány.

Přírodní zeolity

Zeolity se v přírodě vyskytují jako součást vulkanických tufů a sedimentů. Vznikají reakcí vulkanických skel a vody do hloubky až stovky metrů. Mezi příklady přírodních zeolitů patří klinoptilolit, chabazit, mordenit a phillipsit. Nejčastějším z uvedených je klinoptilolit, který někdy tvoří i přes 80 % sedimentu. (Jirát, 2017)



Obr. 2: Ukázka přírodního zeolitu, (Jirát, 2017)

Syntetické zeolity (upravené)

Existuje několik druhů syntetických zeolitů, které se vyrábějí průmyslově s ohledem na jejich velmi unikátní strukturu s mnoha-účelovým využitím. V posledních 70 letech se syntéza zeolitů stala významným vědeckým oborem a dnes jsou k dispozici již tisíce zeolitových materiálů různých typologií, kompozitů apod. K dispozici je dnes také řada metod přípravy syntetických zeolitů s různě velkými částicemi a morfologií. Počátek výroby syntetických zeolitů je již v roce 1756, kdy švédský mineralog Cronstedt objevil první přírodní zeolit stilbit, když zahřál neidentifikovaný křemičitý minerál a pozoroval, jak se minerál snadno roztavil v plamenu s viditelným záchvěvem. Postupem času se metody rozšiřovaly a vylepšovaly a dnes je k dispozici již několik pokročilých způsobů syntézy zeolitů.

Hydrotermální syntéza zeolitů je základním způsobem syntézy zeolitů. Hydrotermální syntéza se provádí u reakcí, které se vyskytují v podmínkách vysoké teploty ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) a vysokého tlaku ($> 1\text{ bar}$) ve vodných roztocích v uzavřeném systému. (Čejka & kol., 2007)

Hydrofilní zeolity

Vzhledem k tomu, že hydrofilní zeolity mají poměrně nízký molární poměr křemíku a hliníku, tak je většina přirozeně vzniklých zeolitů hydrofilních (např. těch, které se nacházejí v sedimentárním vulkanogenu horniny). Mezi nimi je nejrozšířenější klinoptilolit, který se obecně považuje za velmi levný sorbent. Klinoptilolitové minerály stojí méně než 1 USD/kg, 13X (syntetický zeolit nevyžadující žádné organické činidlo pro přípravu struktury) stojí asi 10 USD/kg a ZSM-5 (syntetický zeolit vyžadující organické činidlo pro přípravu struktury) stojí 10 USD/kg. Nedostatečná čistota přírodních zeolitů však brání jejich aplikaci ve většině katalytických a separačních procesů. Naopak, nestálost složení a přítomnosti nečistot jsou kompatibilní s jejich použitím v ochraně životního prostředí. Nejčastěji se při aplikaci zeolitů k odstraňování kovů jedná o systém založený na výměně kationtů při čištění znečištěné vody, což je jeden z nejstarších a stále nejslibnějších oblastí použití pro přírodní zeolity.

Účinnost těchto hydrofilních přírodních zeolitů byla prokázána u celé řady aplikací. Nicméně vzhledem k tomu, že se jedná o minerály, tak jejich účinnost a vlastnosti závisí na jejich původu a následném zpracování. Nedávné laboratorní výsledky ukazují, že syntetické krystalické mikroporézní titanosilikáty by mohly být příští generací vhodných materiálů vzhledem k jejich velkým specifickým sorpčním kapacitám a rychlé kinetice. Zároveň je také nutné brát v úvahu jejich nízkou stabilitu v kyselém prostředí, než dojde k implementaci těchto zeolitů do reálných aplikací. (Perego & kol., 2012)

Modifikované zeolity

Modifikované zeolity představují nejzajímavější třídu upravených zeolitů. Povrchová modifikace pomocí povrchově aktivních látek je činí účinnými sorbenty pro nedisociované sloučeniny a anionty, avšak stále ponechá většinu žádoucích vlastností typických pro zeolity. Anionty mohou reagovat na povrchově aktivních látkách, nebo na těch, které se přeměňují na nerozpustné povrchově aktivní soli, které jsou adsorbovány na vnějším povrchu zeolitu. Zeolitové minerály slouží pro přípravu levných modifikovaných zeolitů, což z nich dělá zároveň finančně výhodnou i účinnou metodu. Nevýhodou tohoto typu zeolitů je potřeba doplňování aktivních látek během doby životnosti, jelikož organické povrchově aktivní látky mají obecně nezanedbatelnou ekotoxicitu. (Perego & kol., 2012)

Hydrofobní zeolity

Hydrofobní syntetické křemičité zeolity jsou výrazně účinnější než modifikované zeolity pro odstraňování organických látek z odpadních vod. V poslední době je zjišťováno a identifikováno mnoho znečišťujících látek, které je obtížné odstranit. Technologie En-Z-Lite, založená na hydrofobních sorbentech, byla již úspěšně demonstrována a ověřena v plném rozsahu aplikace. Testované zeolity jsou zejména dlouhodobě stabilní v drsných podmínkách (tj. přítomnost poloslané vody a širokého spektra organických sloučenin) a regenerovatelné tepelným ošetřením. Tyto výjimečné vlastnosti dělají ze syntetických křemičitých zeolitů ekonomicky životaschopné sorbenty pro čištění vody, a to navzdory jejich vyšší ceně. (Perego & kol., 2012)

Mikro a mezoporézní zeolity

Přítomnost mezopórů činí amorfní hlinitany-křemičity (tj. zeolity) vhodnými sorbenty pro odstranění organických látek charakteristických objemnými molekulami (neschopnými difundovat přes zeolit mikropóry), které jsou rozpuštěné nebo dokonce dispergované ve znečištěné vodě jako jsou např. olejové kapičky. Dominantním mechanismem sorpce je v tomto případě fyzikální sorpce. (Perego & kol., 2012)

Zeolitové membrány

Očekává se, že zeolitové membrány budou technologickým průlomem oproti využívaným polymerům z hlediska vylepšené selektivity (pomocí laditelné velikosti pórů a hydrofobicity), vyšších toků (v důsledku otevřené porézní struktury) a odolnosti vůči náročným provozním podmínkám, ve kterých umožňují intenzivní čisticí operace. Velmi slibné jsou laboratorní výsledky týkající se použití při čištění odpadních vod. (Perego & kol., 2012)

3.4.3 Využití zeolitů

Zeolity se v dnešní době využívají pro velmi širokou řadu oblastí od zemědělství, chovatelství, filtrace vody, stavebnictví až po zdravotnictví. Běžný spotřebitel se s nimi může setkat např. v substrátech, změkčovačích vody, různých pohlcovačích pachů (lednice, boty, apod.) a pracích práscích. Dokonce je někdy najdeme i v přípravcích na detoxikaci organismu a prokázala se i účinná léčba několika komplexních chorob. V Asii se práškové formy specializovaných zeolitů používají jako tradiční prostředky pro podporu imunity, zdraví a dobré kondice člověka. Zároveň je pravděpodobné, že se vyskytují v té nejjemnější frakci i v pitné vodě, kterou řada z nás běžně pije. Dobře je také zdokumentována ruskou vládou schopnost zeolitů vázat a absorbovat radioaktivní chemikálie a jiné škodlivé toxiny po černobylské katastrofě a nedávno i japonskou vládou po katastrofě ve Fukushima. (Jirát, 2017) V této práci však bude hlavní pozornost dále směřována na využití zeolitů při remediaci půd a vod, což je předmětem následujících kapitol.

3.5 Odstraňování kovů a metaloidů pomocí zeolitů

Zeolity se při odstraňování rizikových kovů a metaloidů z kontaminovaných půd a vod využívají jako chemická stabilizační činidla s cílem snížení rozpustnosti rizikových kovů a metaloidů přidáním netoxických materiálů do půdy. Ke stabilizaci se běžně používají různé přísady (např. vápno, minerály, kompost, rašelina, létající popel, modifikace fosfátů atd.). Bylo prokázáno, že zeolit může být vhodnější pro sanaci půd kontaminovaných rizikovými kovy (případně metaloidy) než jiné možnosti, protože přizpůsobuje (upravuje) pH půdy a nezpůsobuje žádná další znečištění na rozdíl od fosforečnanů, které jsou potenciálním zdrojem eutrofizace povrchu. Alkalické sloučeniny (např. vápno) zase způsobují zvýšení pH půd a kompostové materiály obsahují mnoho dalších nebezpečných látek. Účinnost zeolitů při remediaci závisí na mikroporéznosti a reakční kapacitě konkrétního zeolitu. Tyto vlastnosti se liší v závislosti na původu materiálu. (Shi & kol., 2009)

3.5.1 Mechanismus zachytu kovů na zeolity

Technika sanace s využitím zeolitů se využívá již delší dobu, ale dlouho se nemohli vědci shodnout na jednotném stanovisku např. ohledně mechanismu zachytu kontaminantů. Nakonec shrnuli své poznatky tak, že zeolity mohou vést k imobilizaci kovů třemi způsoby.

Za prvé, zeolity umožní dodání alkalinity ke kyselým znečištěným půdám, což způsobí srážení nerozpustných fází. Za druhé, nárůst alkality podpoří sorpci kovů povrchovou komplexací. Tento proces je založen na tom, že minerální povrchy mají kladný náboj při nízkých hodnotách pH kvůli sorpci protonů a získávají záporný náboj, protože pH vzrůstá v důsledku deprotonace povrchu. Hodnota pH zvyšuje zachyt kationtů díky tvorbě stabilních komplexů s negativními radikály na povrchu, což se děje především u přírodních zeolitů. Zatřetí, retence kovu může také probíhat bez ohledu na hodnotu pH kvůli výměně kationtů v zeolitu.

Prakticky mohou být tři způsoby zobrazeny do dvou faktorů: hodnota pH a výměna kationtů. Výzkumníci dále uvádějí, že hodnota pH je důležitým faktorem

kvůli inteligentnímu louhování (smart leaching). (Querol, 2006) Jiní vědci argumentovali, že rekultivace půdy byla spíše ovlivněna kationtovou výměnnou kapacitou než hodnotou pH a zkoumali změny struktury zeolitu způsobené výměnou různých rizikových kovů pomocí metody rentgenové práškové difrakce (XRD). (Castaldi & kol., 2005; Castaldi & kol., 2008) Realizovaná studie, která nebyla zveřejněna, prý prokázala, že hodnota pH je důležitějším faktorem ve srovnání s kationtovou výměnnou kapacitou. Tato teorie dosáhla zlepšení, nedošlo však k vynesení žádného finálního prohlášení, proto je nezbytné vliv pH dále studovat. (Shi & kol., 2009)

Existují dva základní typy remediace kovů na zeolity: jednoduchá remediace (vyluhování) a ko-remediace.

Jednoduchá remediace s využitím zeolitů je široké téma a je realizována většinou ve dvou případech: kdy není zvažována ko-remediace a jiné metody nemohou být z nějakých důvodů použity. Bylo již realizováno několik studií zaměřených na výhody zeolitů při sanaci půd a omezování dostupnosti rizikových kovů. Jejich výsledkem je, že zeolit může výrazně snížit usazování kadmia a olova ve výhoncích pšenice a transformovat dostupné formy těchto kovů na nedostupné. Byly zjištěny také účinky chemických přísad (zeolit, kompost a hydroxid vápenatý), které měly vliv na rozpustnost olova, kadmia a zinku v kontaminované půdě. (Castaldi & kol., 2005)

Vyluhování (angl. leaching) je prvním typem jednoduché remediace, který spočívá v uvolnění kationtů rizikových kovů do vodné fáze („vyluhování“) a má vliv na mobilitu kovů. Nicméně pokud jsou kovy vázány v relativně inertním nerozpustném stavu sloučenin, tak nebezpečí, které představují, je podstatně sníženo. V některých studiích byla zeolitová přísada použita ke snížení koncentrace dostupných sloučenin zinku, niklu, olova, mědi, antimonu, kobaltu, thallia a kadmia z kontaminovaných vzorků půdy pomocí loužících experimentů. Při tomto procesu se kovové ionty přesunuly z částic půdy až do částic zeolitových aditiv, kde se jejich pohyb zastavil a byl stabilizován. Je také pravděpodobné, že použití syntetizovaného zeolitu je účinné pro snížení vyluhování rizikových kovů stejně jako pro přírodní zeolit. (Oste & kol., 2002)

Metoda ko-remediace spočívá v kombinování metod remediace. Například je možné použít zeolity při aplikaci metody bioremediace, přísadu zeolitů do kompostů apod. Stále však nebyla zcela stanovena jasná metoda a výstupy studií, přestože již bylo realizováno několik různých průzkumů a testů. (Shi & kol., 2009)

3.5.2 Mechanismus záchytu metaloidu arsenu na zeolity

Vzhledem k tomu, že oproti většině rizikových kovů a prvků se váže arsen aniontovou vazbou, je potřeba při remediaci zeolity upravit tak, aby byly schopny arsen v této podobě navázat. Vzhledem k tomu, že arsen As(V) je považován za méně toxický, protože se adsorbuje na více pevných površích než As(III), tak jsou typicky pro remediaci nebo pro in situ sanaci kontaminovaných půd využívány oxidační a precipitační nebo oxidační koagulační/vločkovací procesy. Další využívané procesy zahrnují iontovou výměnu ve specifických pryskyřicích, membránové procesy a adsorpci na materiálech na bázi železa.

Díky tomu, že jsou zeolity schopny měnit svou iontovou kapacitu, tak si zajistily rozšířené použití ve výzkumných studiích souvisejících s odstraňováním kovových kontaminantů. Byly také provedeny studie o odstraňování arsenu. Ionty arsenu vykazují určité rozdíly oproti jiným prvkům, protože zeolity mají určitou afinitu k aniontům kyslíku ve sloučeninách s arsenem. Nicméně studie o použití zeolitů pro odstranění aniontů arsenu obecně představují nepřímé metodologie, kde zeolity byly dříve modifikovány, aby překonaly své omezení pro negativní náboje. Z různých navržených metodologií je možné vymezit různé odlišné procesy: procesy, které zahrnují funkcionalizaci zeolitových povrchů pro přímou adsorpci aniontu kyslíku a procesy zahrnující redoxní reakce arsenu a následné zadržení systémem založeným na zeolitu.

Hlavní metodou remediace arsenu je využití zeolitů na míru pro přímou adsorpci aniontů kyslíku. Aby se umožnila tato adsorpce, je nutné přizpůsobení povrchu zeolitů, aby se změnil negativní náboj, který tyto sloučeniny mají. Byly úspěšně využity dva hlavní procesy: nanášení povrchově aktivních látek na povrch zeolitu a transplantace molekul s afinitou k negativnímu náboji na zeolit. Navíc byla navržena modifikace zeolitů s kovovými ionty, které tvoří nerozpustné arsenáty, k sanaci arsenu v půdách. (Figueiredo, Quintelas, 2014)

4 Diskuze

Byla realizována řada průzkumů a studií zaměřených na efekt a účinky použití přírodních zeolitů a synteticky připravených zeolitů na jednotlivé prvky, které způsobují kontaminaci půd a vod. Nejzajímavějším a zároveň velmi významným projektem, kde byly využity přírodní zeolity pro remediaci, byla sanace po události v Černobyli, kdy došlo k úniku velkého množství nebezpečných radionuklidů. Využití přírodních zeolitů v tomto případě bylo velmi úspěšné, jak popisuje studie (Borai & kol., 2009; Inglezakis & kol., 2005) uvádějí, že přírodní zeolity mají největší účinnost na remediaci olova, která dosahuje snížení hladiny dostupného olova v půdě až o 90 %. U několika dalších kovů bylo zlepšení také v desítkách procent a ověřila se tedy účinnost i při sanaci dalších kovů. Modifikované zeolity mají pak velmi významné účinky na remediaci arsenu s ohledem na jeho specifickou vázanost ve sloučeninách přes anionty kyslíku. Pro sanaci takovýchto sloučenin se zkoumal např. klinoptiolit s vázaným železem, který byl účinný natolik, že snížil rizikovost arsenu v testovaném vzorku o více než 90 %. (Dávila-Jiménez, 2008)

Bylo provedena ještě řada dalších průzkumů, které se ale vesměs shodují na tom, že zeolity jsou velmi účinným sorbentem pro použití při remediaci kontaminovaných půd a vod a dosahují velmi vysoké procentuální účinnosti za přijatelnou cenu. Na rozdíl od dalších metod, jako je např. extrakce a vyluhování, kde se cena pohybuje v rozmezí \$ 50-150/t půdy, nebo chemický tepelný rozklad, který je také velmi drahou volbou s cenou \$ 150/t půdy. (Borůvka, 2005) Další používanou metodou je bioremediace s účinností 80-95 %, jejíž cena se pohybuje v rozmezí \$ 50-90/t půdy. Z chemických typů remediace je to chemická imobilizace s účinností 82-95 %, která se pohybuje cenově v rozmezí \$ 15-35/t půdy a oxidační metody s poměrně vysokou účinností podle typů kovů (metaloidů) s cenou dokonce v rozmezí \$ 130-390/t půdy. Mezi fyzické typy sanace pak patří integrační metody s využitím různých technologií a integrovaných látek. Tyto metody jsou velmi efektivní, ale jejich cena se pohybuje ve stovkách dolarů. Metoda vitrifikace je také velmi drahou metodou a promývání půd je také finančně velmi náročné. (Hamby, 2010) Oproti vyjmenovaným metodám se jeví metoda stabilizace/solidifikace jako velmi účinná, trvalá a obecně velmi levná oproti všem ex situ metodám. Jedná se zatím o celkem novou metodu, která je využívána pouze několik desetiletí a určitě

bude v budoucnu ještě předmětem řady dalších studií a testovacích projektů. Přesná cena sanace zeolity není přesně stanovena, ale předpokládá se cena v jednotkách, maximálně desítkách dolarů. Dražší variantou jsou přírodní zeolity, které se těží. Některé uměle vytvořené zeolity mohou být až o desítky procent levnější.

5 Závěr

Tato bakalářská práce byla zaměřena na téma kontaminace půd a vod v přírodním prostředí různými vlivy a identifikovala nejrizikovější prvky, mezi které patří olovo, chrom, zinek a arsen. Tyto prvky byly charakterizovány a byl popsán stávající způsob jejich remediaci. V další části práce byla věnována pozornost různým remediačním technikám, které byly jednotlivě popsány podle místa realizace a podle způsobu provedení. Všechny remediační techniky mají své místo a je vždy důležité brát v úvahu okolnosti (specifika) daného místa, které je předmětem dané sanace. Důležité je zohlednit prvky, které se tam vyskytují, rozlohu, míru kontaminace a v neposlední řadě také cenu. Při zjišťování možností stabilizace pomocí pevných materiálů bylo zjištěno, že se jedná o velmi často využívanou techniku, která má však řadu podob podle toho, o jakou oblast remediaci se jedná. Jedním ze způsobů chemické stabilizace pomocí pevných materiálů je právě využití zeolitů, jejichž podrobnější charakteristika a využití bylo předmětem kapitoly 3.4, kde byly vlastnosti zeolitů detailně rozepsány, a kapitoly 3.5, kde byla věnována pozornost odstraňování kovů a metaloidů pomocí těchto materiálů. Specifickou oblastí je remediaci sloučenin arsenu, jelikož vytváří oxyaniont (anionty kyslíku s pětivazným arsenem), avšak povrch zeolitu bývá kladně nabit. Z toho důvodu je nezbytné zeolity upravit pro efektivní použití při remediaci tohoto metaloidu. Díky velmi flexibilní struktuře zeolitů však bylo dosaženo u přesně modifikovaných zeolitů vysoké účinnosti s efektivitou přes 90 %. Je tedy možné konstatovat, že zeolity patří mezi revoluční materiál, který bude ještě v budoucnu zřejmě hojně využíván s ohledem na potřebu remediaci stále větších rozloh půd a zeolity nabízejí velmi výhodnou alternativu při poměru cena a účinek.

6 Použitá literatura

Adriano, D. C., 2003: Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer, New York. 867.

Auerkari, I. E. Achmad, R., 2017: Effects of Chromium on Human Body. Annual Research & Review in Biology 13. 2-6.

Baldwin, D. R., Marshall, W. J., 1999: Heavy metal poisoning and its laboratory investigation. Annals of Clinical Biochemistry 36. 267-300.

Bellandi, R., 1995: Innovative engineering technologies for hazardous waste remediation. Van Nostrand Reinhold, New York. 352. ISBN: 0442011806

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

Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Hazard J., 2009: Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. Journal of Hazardous Materials 172. 416-422.

Borůvka, L., 2005: Pedogeochemie. Česká zemědělská univerzita v Praze. Praha. 187-238. ISBN 80-213-1309-9

Cao X., Ma L., Liang Y., Gao B., Harris W., 2011: Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. Environmental Science & Technology 45. 4884-4889.

Castaldi, C., Santona, L., Melis, P., 2005: Heavy metal immobilization by chemici amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. Chemosphere 60. 365-371.

Castaldi, C., Santona, L., Enzo, S., Melis, P., 2008: Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. Hazardous Materials 156. 428-434.

Cchoppala G.K., Bolan N.S., Kunhikrishnan A., Skinner W., Seshadri B., 2013: Contaminant reduction and immobilization of chromium in relation to its bioavailability in soils. *Environmental Science and Pollution Research* 22. 8969-8978.

Cotton, F. A., 1973: *Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé*. Academia, Praha.

Cynthis, R. E., Dzombak, D. A., 1997: Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. *Technology Evaluation Report 97-01*. 3-12.

Czupyrna, R., Levy, R.D., Maclean A.I., 1989: In situ immobilization of heavy-metal-contaminated soils. NDC, United States. 163. ISBN: 9780815512196

Čejka J., Bekkum, H. van, Corma, A., Schuth, F., 2007: *Introduction to zeolite science and practice 3rd Edition*. Elsevier Science & Technology. London. ISBN 978-0-444-53063-9.

Dávila-Jiménez, M. M., Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Morgenstern P., Pérez-Cruz, M. A., Reyes-Ortega, Y., Wennrich, R., Yee-Madeira, H., 2008: In situ ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 322. 527-536.

Figueiredo, H., Quintelas, C., 2014: Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 274. 287-299.

Garau, G., Castaldi, P., Santona, L., Deiana, P., Melis, P., 2007: Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 142. 47-57.

Gray, C. W., Dunham, S. J., Dennis, P. G., Zhao, F. J., McGrath, S. P., 2006: Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution* 142. 530-539.

Havel, M., Válek, P., 2010: Arnika (online)[Citace:6.Leden2018.] Dostupné z:<http://arnika.org/arsen>

Hamby, D.M., 1996: Site remediation techniques supporting environmental restoration activities: a review. *Science of The Environment* 91. 203-224 .

Hettiarahcchi, G. M., Pierzynski G. M., 2004: Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. *Environmental progress & sustainable* 23. 69.

Hoepfel, R.E., Hincbee R.E.,1994: Enhanced biodegradation for on-site remediation of contaminated soils and groundwater. In. Wilson D.J., Clarke A.N., *Hazardous Waste Site Soil Remediation: Theory and Application of Innovative Technologies*. New York. 311-394.

Inglezakis V. J., Zorpas A. A., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., 2005: The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals. *Separation and Purification Technology* 46. 202-207.

Jirát, P., 2017: Zeolit kámen (online). [cit. 2018-04-03]. Dostupné z: <http://www.zeolitekamen.cz/zeolit>

Khan, S., Cao, Q., Zheng, M., Huang, Y. Z., Zhu, Y. G., 2008: Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution* 152. 686-692.

Kirpichtchikova, T. A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, A., Jacquet, T., 2006: Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70. 2163-2190.

Kumpiene, J., 2010: Trace element immobilization in soil using amendments. In. Honda, P., *Trace Elements in soils*, John Wiley and Sons. UK. 257-365. ISBN: 978-1-4051-6037-7.

Losos, Z., Vávra, V., 2013: Masarykova Univerzita, Mineralogie (online). [cit. 2018-04-03]. Dostupné z:

http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_14_tektosil/kap7_14_tektosil.htm#7.14.3.

Madhavi, G. Reddy, V., 2013: An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium. *Research Journal of Recent Sciences* 2. 71-83.

McLaughlin, M. J., Zarcinas, B. A., Stevens, D. P., Cook, N., 2000: Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 32. 1661-1700.

Oste, L. A., Lexmond, T. M., Riemsdijk W.H. van, 2002: Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *Journal of Environmental Quality* 31. 813-821.

Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S. P., Oksanen, M., 2001: Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils, *Analytica Chimica Acta* 439. 9-17.

Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., Vignola, R., 2012: Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* 166. 37-49.

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., 2006: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62. 171-180.

Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M., Du, S., 2009: Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170. 1-6.

Singh, R., Singh, S., Singh, V. P., Parihar, P., Prasad, S. M., 2014: Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112. 247-270.

Smith, L. A., Means, J. L., Chen, A, 1995 : Remedial Options for Metals-Contaminated Sites, CRC Press. USA. 109-113 ISBN: 9781566701808

Suér, P., Nilsson-Palldal, S., Norrman, J., 2010: LCA for Site Remediation: a literature review. *Original Articles* 4. 415-425.

Wuana, R. A., Okieimen, F. E., 2011: Heavy Metals in Contaminated Soils: A review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Notices* 7. 8-10

Zorpas, A. A., Constantinides, T., Vlyssides, A. G., Haralambous, I., Loizidou, M., 2000: Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge kompost. *Bioresource Technology* 72. 113-119.

7 Seznam obrázků

OBR. 1: Kanálková struktura zeolitů (Jirát, 2017)	32
OBR. 2: Ukázka přírodního zeolitu (Jirát, 2017).....	33