

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta životního prostředí
Územní technická a správní služba



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Olovo v životním prostředí a metody remediacce
Lead in environment and methods of remediation

Bakalant: Monika Slováčková
Vedoucí práce: Ing. Zuzana Michálková

2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Monika Slováčková

Územní technická a správní služba

Název práce

Olovo v životním prostředí a metody remediacce

Název anglicky

Lead in environment and methods of remediation

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se olova v životním prostředí, především jeho vlastnosti, zdroje, výskyt a chování v jednotlivých složkách ŽP. Pozornost bude též věnována technikám remediacce se zaměřením na kontaminované půdy.

V experimentální části práce bude posouzen vliv nanomaghemitu, nanomagnetitu a amorfního oxidu manganu na mobilitu olova a dalších rizikových prvků v kontaminované půdě. Sledovány budou též další charakteristiky půdy a půdního roztoku. Experiment bude proveden metodou inkubačního vsádkového testu.

Metodika

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

Doporučený rozsah práce

30-40 stran dle potřeby

Klíčová slova

olovo, kontaminace, remediace, stabilizace, mangan, železo

Doporučené zdroje informací

- Adriano, D. C. 2001. Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag. New York. Berlin. Heidelberg. 867 p. ISBN: 0-387-98678-2
- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid & Interface Science* 399, 99-106.
- Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevič, M., Klementová, M., Šebek, O., 2014. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214-215, 2-9
- Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172, 9-22.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, 215-225.
- Liphadzi, M. S., Kirkham, M. B., 2005. Phytoremediation of soil contaminated with heavy metals: a technology for rehabilitation of the environment – A review. *South African Journal of Botany* 71(1), 24 – 37.
- Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146, 226-234.
-

Předběžný termín obhajoby

2015/16 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 23. 3. 2015

doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 26. 3. 2015

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 10. 04. 2016

Prohlášení

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

V Praze 10.4.2016

.....

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Zuzaně Michálkové za její cenné rady a informace, které mi poskytla v průběhu vzniku a vypracování této bakalářské práce. Dále děkuji svým blízkým za jejich morální podporu a nekonečnou trpělivost.

Abstrakt

Práce se zaměřuje na shrnutí technologií vhodných k remediaci olova v půdách. Velmi účinnou technologií remediace olova se na základě provedeného experimentu ukázala chemická stabilizace kontaminovaných půd použitím oxidů železa a především manganu. Oxidy manganu se v půdách vyskytují přirozeně a díky svým vlastnostem, jako je nízký bod nulového náboje, velký specifický povrch a struktura, umožňují snadné přijetí iontů, díky čemuž se ukazují jako dobré sorbenty toxických kovů a polokovů.

Předmětem experimentální části práce bylo zjištění efektivity chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí amorfního oxidu manganu (AMO), nano-maghemitu (Fe III) a nano-magnetitu (Fe II, III). Při experimentu byla použita kontaminovaná půda z oblasti Příbramska z aluvia řeky Litavky s koncentracemi Pb 4234 ± 429 mg/kg, Zn 4107 ± 179 mg/kg, Cd 42 ± 2 mg/kg a As 332 ± 20 mg/kg. V rámci experimentu byl proveden inkubační vsádkový test v časových intervalech 1, 4 a 8 týdnů.

Jako nejúčinnější pro stabilizaci kovů v půdě bylo stanoveno stabilizační činidlo AMO. Přítomnost AMO způsobila v půdě zvýšení pH z původní hodnoty 5,96 na 6,04 v 1. týdnu, z 5,6 na 6,08 ve 4. týdnu a z 5,51 na 6,02 v 8. týdnu. AMO vykazuje vynikající adsorpční kapacitu pro Pb. V průběhu experimentu byla u AMO prokázána i velmi efektivní sorpce Zn a Cd, kdy došlo ke snížení jejich koncentrace v půdním roztoku 10 – 15 krát. AMO se tak provedeným experimentem ukázalo jako slibné stabilizační činidlo pro remediaci půd kontaminovaných toxickými kovy a polokovy.

Klíčová slova

chemická stabilizace, kovy, polokovy, toxicita, oxidy

Abstract

This barchelor thesis focuses on the summary of technologies suitable for remediation of lead in soils. A very effective technology for remediation of lead, has on the basis of the experiment showed a chemical stabilization of contaminated soils using iron and especially manganese oxides. Manganese oxides occur naturally in soils, and due to their properties, such as the low point of zero charge, high specific surface and structure, they are able to accept ions easily. For these reasons, they seem as a good sorbents of toxic metals and metalloids.

The subject of the experimental part of this thesis was to determine the effectiveness of chemical stabilization of contaminated soil using amorphous manganese oxide (AMO), nano-maghemite (Fe III) and nano-magnetite (Fe II, III). Model contaminated soil from the Litavka River alluvium near Příbram, with concentrations of Pb 4234 ± 429 mg/kg, Zn 4107 ± 179 mg/kg, Cd 42 ± 2 mg/kg and As 332 ± 20 mg/kg was used for our experiment. Incubation batch test was performed at time intervals of 1, 4 and 8 weeks.

The AMO approved as the most efficient agent for the stabilization of metals in soil. Presence of AMO increasead the soil pH from its initial value of 5.96 to 6.04 in 1 week, from 5.6 to 6.08 in 4 weeks and from 5.51 to 6.02 in 8 weeks. The AMO also exhibits an excellent adsorption capacity for Pb. During the experiment, very effective sorption of Zn and Cd was also demonstrated, reducing their concentrations in soil solution by 10 to 15 times. The AMO thus appears as promising stabilizing agent for remediation of soils contaminated with toxic metals and metalloids.

Keywords

chemical stabilization, metals, metalloids, toxicity, oxides

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Cíle práce	10
3. Vymezení pojmů.....	11
3.1 Olovo.....	11
3.1.1 Vlastnosti olova	12
3.1.2 Olovo v historii.....	12
3.1.3 Využití olova a jeho sloučenin v současnosti	14
3.2 Toxikologie olova	16
3.3 Vliv olova na člověka a rostliny.....	17
3.3.1 Vliv olova na člověka	17
3.3.2 Vliv olova na rostliny	18
3.4 Olovo v životním prostředí	19
3.4.1 Přírodní zdroje	19
3.4.2 Antropogenní zdroje.....	20
3.4.3 Kontaminace jednotlivých složek životního prostředí olovem v ČR.....	20
3.5 Remediacce	24
3.5.1 Chemicko-fyzikální metody remediacce	25
3.5.1.1 Proplachování půdy.....	25
3.5.1.2 Elektrokinetická sanace půdy.....	25
3.5.1.3 Stabilizace olova	26
3.5.2 Bioremediace	30
3.5.2.1 Bioremediace in situ	32
4. Experimentální část.....	37
4.1 Metodika	37
4.1.1 Charakteristika půd a studovaných materiálů	37
4.1.2 Inkubační experiment	38
4.1.3 Statistické vyhodnocení.....	39
4.2 Výsledky	39
4.2.1 Charakteristika modelové půdy	39
4.2.2 Inkubační vsádkový experiment.....	40
4.3 Diskuze.....	45
5. Závěr	48
6. Zdroje literatury	49

1. Úvod

V současné době je v popředí problematika kontaminace životního prostředí. Jedná se především o pesticidy, kovy a polokovy, ropu, detergenty a jiné organické sloučeniny. Jelikož určité kovy a polokovy patří díky svým vlastnostem mezi potenciálně nejnebezpečnější látky, které se v životním prostředí vyskytují, je třeba tuto tematiku řešit. Olovo patří též mezi kovy toxické a již ve velmi malém množství je devastující pro životní prostředí i živé organismy. Příčinou toxicity olova je schopnost vázat se na biologické struktury, přičemž dochází k přeměně biologické struktury a tím i její funkce. Celkový toxický účinek je závislý na množství, formě, ale i způsobu vstupu do organismu. Olovo se hromadí v půdě, vodě i atmosféře, odkud může dojít ke styku s kontaminantem buď přímo, nebo zprostředkovaně skrz potravní řetězec. Největším zdrojem olova jsou zdroje antropogenní, tedy vytvořené člověkem. Především se jedná o průmysl. Dříve to byl převážně průmysl automobilový (v roce 2008 byla celosvětově zakázána výroba olovnatého benzínu), dnes se jedná převážně o průmysl vyrábějící elektrické akumulátory.

Celosvětově dochází ke snaze o eliminaci úniku kovů do životního prostředí tak, aby se docílilo co nejmenšího dopadu na zdraví a minimalizovaly se ekonomické a společenské škody. Dochází i ke zpřísnování legislativy týkající se vstupu kovů do životního prostředí. Hledají se stále účinnější metody ke zmírnění či úplnému odstranění kontaminace životního prostředí. Metody, které se v současné době používají, jsou metody fyzikální, chemické a biologické, či jejich kombinace. Fyzikální a chemické postupy jsou časově i finančně velmi náročné a v odstranění kovů často neefektivní. Mezi nové inovativní chemické metody se však řadí chemická stabilizace, která je založena na aplikaci minerálních či organických aditiv, která snižují mobilitu a následnou dostupnost rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Metody biologické se ukázaly jako mnohem šetrnější a přirozenější pro životní prostředí a finančně méně náročná. V případě kovů se jedná především o metodu fytoremediace. Tato metoda využívá zelené rostliny k odstranění škodlivých látek z půdy nebo omezení jejich nepříznivého vlivu.

2. Cíle práce

Cílem bakalářské práce je shrnout poznatky týkající se olova a jeho působení v životním prostředí. Především jeho výskyt, zdroje a chování ve vztahu k živým organismům a životnímu prostředí. Část práce se zabývá i technikami remediace půd a vod kontaminovaných kovy, především olovem.

V experimentální části je v průběhu inkubačního vsádkového testu posuzován vliv aplikace nanomagnetitu, nanomagnetitu a amorfního oxidu manganu na mobilitu olova v kontaminované půdě. V průběhu experimentu budou sledovány i vlastnosti půdy a půdního roztoku.

3. Vymezení pojmů

3.1 Olovo

Tento prvek se považuje za nejrozšířenější z potenciálně toxických kovů, který se vyskytuje ve všech částech Země, tedy ve vodě, půdě i atmosféře (Bencko et al., 1995). A ač provází lidstvo již po staletí, nemůže být považován za dobrého společníka, jelikož už jeho stopové množství dokáže poškodit jak lidské zdraví, tak i životní prostředí (Navrátil et Rohovec, 2006).

Nejvyšší produkci olova vykazuje Čína, a to až polovinu světové produkce vytěženého olova. Celková produkce za rok 2011 byla 4,5 mil. tun. Dalšími významnými světovými producenty jsou Austrálie, USA a Peru. V Evropě jsou největšími producenty Švédsko a Irsko (USGS, 2012). Průměrnými hodnotami produkce olova v Evropě v letech 2006 – 2010 bylo 273 tis. tun/rok, což představuje asi jen 6 % z celkové produkce (Brown, 2005).

Spotřeba olova ve světě stále stoupá a již dosáhla hranice 5 mil. tun/rok. Olovo lze do jisté míry i recyklovat, asi 35 – 40 % z celkové produkce. Jedná se zejména o recyklaci šrotu, především olovnatých baterií. V roce 1972 byly odhady celkové zásoby olova stanoveny na 92 mil. tun (Bencko et al., 1995). V roce 2008 jsou již odhady nižší, přesněji se odhaduje celková zásoba na 79 mil. tun.

V České republice je evidováno 8 ložisek s nebilanční zásobou olova 152 tis. tun, z nichž nejvýznamnější jsou zaznamenána na obrázku č. 1 (Starý et al., 2009).



Obrázek č. 1: Ložiska olova v České republice (Starý et al., 2009)

3.1.1 Vlastnosti olova

Olovo je měkký kov šedomodré barvy. V periodickém systému se nalézá ve IV.A skupině nepřechodných kovů (Bencko et al., 1995). Fyzikálními vlastnosti kovového olova jsou atomová hmotnost $207,2 \text{ g mol}^{-1}$, bod varu 1740°C , bod tání $327,4^\circ\text{C}$ a velmi vysoká hustota (IRZ, 2015).

Elementární olovo se v přírodních podmínkách vyskytuje jen ojediněle a to buď volně jako meteorické, kterého je minimum, nebo pozemské. Průměrná koncentrace olova v horninách i půdě se udává kolem 20 ug/g . Do ovzduší proniká toto olovo v koncentracích $5\text{-}6 \text{ ng/m}^3$. Přírodními zdroji emisí olova do prostředí jsou především vulkanické erupce a geologické zvětrávání. Roční emise z přírodních zdrojů se odhadují na 19 000 tun olova. (Piskač et Čermák., 2004). Převážně však lze olovo najít vázané ve sloučeninách, které jsou obsaženy v minerálech jako je galenit (PbS), cerussit (PbCO_3) či anglezit (PbSO_4) (Navrátil et Rohovec, 2006). V přírodě se olovo vyskytuje ve formě směsi 4 stabilních izotopů, které jsou doplňovány stopovým množstvím radioaktivních izotopů a nejčastěji ve dvojmocné formě (Greenwood et Earnshaw, 1993).

Průmyslově se tento prvek připravuje právě ze zmíněného galenitu. Proces výroby je založen na reakci, tzn. pražení sulfidu olovnatého za omezení přístupu vzduchu na oxid olovnatý, který je poté redukován uhlíkem za vzniku elementárního olova (Greenwood et Earnshaw, 1993).

3.1.2 Olovo v historii

Rizikové prvky provázejí lidstvo již od dávnověku. Nejstarší nálezy dokládající zpracování a užívání olova byly nalezeny na archeologickém nalezišti Çatal Hüyük na území dnešního Turecka. Jednalo se především o různé druhy šperků. Podle nálezů je patrné, že obyvatelé oblasti ovládali získávání a zpracování olova, protože v přírodě se vyskytují především olovené rudy. Jejich tavení a další zpracování již tehdy nevyžadovaly zvláštní péči (Pařízek, 2009).

Olovo bylo v historii využíváno různým typem lidí, od zlodějů přes lékaře, stavebníky až po alchymisty.

Babylóňané a Asyřané využívali roztavené olovo ke spojení rozličných stavebních prvků. Pro asyrský Aššur bylo olovo a obilí nejcennějšími směnnými komoditami, kterou dopravovali před 4000 lety karavany do obchodního centra chetitské Anotalie – Kaniše (Pařízek, 2009). Alchymisty bylo olovo považováno za zázračné a přidávalo se do receptur „elixíru mládí“ a na přeměnu olova ve zlato či stříbro. Není se čemu divit, že právě z té doby pocházejí první popisy otravy olovem (Navrátil et Rohovec, 2006). O nebezpečném vlivu olova na lidské zdraví se zmiňuje již Hippokratés z Kóu (Pařízek, 2009).

Ne vždy bylo však olovo použito pro dobré úmysly. Olovo bylo využíváno i padělateli různých zlatých předmětů a mincí a vrahy. Využitelnost olova pro vytváření padělků vedla především jeho slévateľnost a specifická hmotnost. Praktiky, které se používaly pro tuto činnost, byly sepsány na papyrovém svitku nazývajícím se Leyden X. Tento dokument obsahuje 111 různých návodů, z toho 75 o kovech, včetně padělání zlata. Dle receptu se smíchají dva díly olova a jeden díl zlata. Tento prášek se spojí s lepem a nanese se na padělaný předmět, který se následně několikrát po sobě vypaluje. Vrahům sloužily kyslíkaté sloučeniny olova jako součást pomalu působících jedů. Nikander Kolofonský (185 – 135 př. n.l.) je považován za nejznámějšího starověkého znalce oboru jedů. Studoval účinky těchto jedů a protijedů. Svoji práci uveřejnil ve spisech Alexipharmace a Theriace (Pařízek, 2009).

Největšího rozmachu se olovo dočkalo za dob Římské říše. Staří Římané využívali olovo a jeho sloučeniny i přes jeho toxicitu (Navrátil et Rohovec, 2006). Z olova odlévali především vodovodní roury, s nimiž budovali důmyslné potrubní systémy k dopravě pitné vody (Pařízek, 2009). Nebezpečnosti využívání tohoto kovu si byli Římané vědomi, avšak podcenili dlouhodobé vystavení organismu malým dávkám a docházelo tak k hromadným chronickým otravám. K otravám docházelo ve všech vrstvách společnosti. Otroci přicházeli do styku s jedovatým prachem v hutích. Střední vrstva přicházela do kontaktu s olovem skrz vodu, která byla rozváděna olověným potrubím. Aristokraté a nejbohatší obyvatelé Říma doplatili na zálibu ve víně, které se skladovalo v olověných nádobách. Pozvolna víno, které je kyselé reakce, rozpouštělo stěny těchto nádob a olovo se dostávalo do nápoje (Navrátil et

Rohovec, 2006). Římský přírodovědec a filosof Plinius popisuje otravu olovem jako běžnou a velmi rozšířenou nemoc (Pařízek, 2009).

Na našem území historicky olovo zasahuje do středověku, kde se váže na těžbu stříbra a olova především v okolí Příbrami, Kutné Hory a Jáchymova (Navrátil et Rohovec, 2006). Nejstarším písemným dokladem o existenci huti na Příbramsku je dokument z roku 1311 (Rieuwerts et al., 1999). I zde byl znám toxický účinek olova, avšak poptávka zastínila důsledky. Postupem času však byly nalezeny nové materiály, které předčily tento kov a až do 19. století byla těžba na ústupu. Nový zájem však přišel záhy ze strany chemického průmyslu, kde bylo potřeba látky, která odolá kyselině sírové. Postupem času se přidala i potřeba ochrany před radioaktivitou a v neposlední řadě využití v automobilovém průmyslu, ať se již jedná o olovnaté baterie či olovnatý benzin (Navrátil et Rohovec, 2006). Do roku 1973 se olovo vyrábělo z domácích olovených koncentrátů, poté již výhradě z olovených odpadů, především automobilových baterií (Rieuwerts et al., 1999).

3.1.3 Využití olova a jeho sloučenin v současnosti

Ve 20. století se hledalo levné palivo do benzínových motorů. Nejpodstatnější sloučeninou olova, která se pro to využívala, bylo tetraethylolovo. Nespornou výhodou tetraethylolova bylo, že radikálová oxidace vzdušného kyslíku není ani rychlá ani pomalá a větvené uhlovodíky, které se vyskytovali v palivu, se tak spalovali vhodným způsobem. V motoru tetraethylolovo shořelo na oxidy olova, které se v něm však usazovaly, proto se do benzínu přidával i 1,2-dibromethan. Ten způsobil, že se olovo přeměnilo na bromid olovnatý a odcházelo výfukem. Bromid olovnatý se dostával do atmosféry ve formě aerosolu, kde reagoval se vzdušným oxidem uhličitým a vzdušnou vlhkostí. Touto cestou se dostával zpět do ovzduší a spolu se srážkami i do půdy. Nic není bezchybné, a ve výfukových plynech se nacházely i nezreagované částice tetraethylolova, které se usazovaly v životní prostředí (Navrátil et Rohovec, 2006). V nedávné minulosti to byl jeden z hlavních kontaminantů a pozůstatky zůstanou v životním prostředí ještě dlouhou dobu. Podle odhadů se olovo, které bylo přítomné ve výfukových plynech, dostávalo do prostředí z 8 – 80 % (záleželo na kvalitě práce motoru) (Bencko et al., 1995).

Mezi další využívané sloučeniny olova se řadí:

Oxid olovnatý (PbO), který se využívá při výrobě těžkého olovnatého skla, křišťálu a přidává se do keramických glazur.

Oxid olovnato-olovníčitý sloužící jako příměs do antikoročních nátěrů, železných a ocelových konstrukcí.

Sulfid olovnatý se pro jeho citlivost na ultrafialové záření a fotoelektrickou vodivost využívá při výrobě fotografických expozimetrů a fotočlánků.

Uhličitan olovnatý se používá smíšený s olejovými látkami v malířských barvách a to díky svému krycímu pigmentu (Navrátil et Rohovec, 2006).

Využíváním olova v běžně dostupném spotřebním zboží a jeho omezováním se zabývá i legislativa EU. Avšak tato legislativa na ochranu lidského zdraví a životního prostředí se zaměřuje jen na konkrétní spotřební zboží. Odhad hmotnosti olova ve spotřebním zboží je uveden v tabulce č. 1. Pod zvláštní právní předpisy omezující obsah a uvolňování olova patří konkrétně hračky, elektronika a elektronická zařízení, kosmetické výrobky, obaly, materiály určené pro styk s potravinami, automobily, paliva a barvy (ECHA, 2014).

Tabulka č. 1: Odhad hmotnosti olova ve spotřebním zboží využívaném v EU na podzim 2012 (ECHA, 2014).

(Tuny)	Hmotnost olova v materiálech			
	Pigmenty	Stabilizátory	Kovy	Celkem
Oblečení	14	7	81	102
Trička	0	11	0	11
Boty	19	12	5	36
Doplňky - peněženky, tašky, kovové kroužky na klíče,..	130	0	18	148
Papírnické zboží - kovové konce propisek a tužek	0	0	7	7
Interiérové dekorace	16	6	31	53
Výrobky pro péči o dítě	0	6	5	11
Celkem	179	42	146	368
Zboží z dovozu	149	35	99	284
Zboží vyrobeno v EU	30	7	47	84

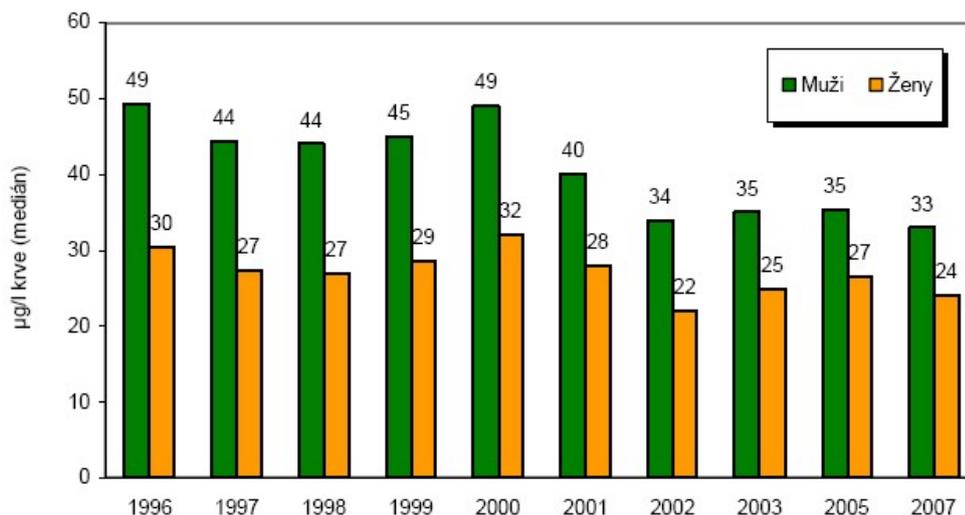
V tabulce č. 1 je uvedeno spotřební zboží, ve kterém se nachází stopy olova, které by měly být po schválení omezeny a nahrazeny jinou méně toxickou látkou. V dané studii bylo předmětem zjistit, jakou celkovou odhadovanou hmotnost olova obsahuje uvedené zboží a jeho poměr ve zboží dováženém do EU a vyráběného v EU. Z tabulky jasně vyplývá, že zboží vyrobené v EU obsahuje skoro 5x méně olova než zboží dovážené.

3.2 Toxikologie olova

Živé organismy přicházejí do kontaktu s různými látkami. Tento dynamický proces lze popsat obousměrně – organismus působí na látku, látka působí na organismus. Toto působení může být pozitivní i negativní. U rizikových prvků, olovo nevyjímaje, obecně platí, že látky na organismus působí neutrálně až negativně. Vždy záleží na mnoha faktorech, především ale na koncentraci dané látky (Kočí et Mocová, 2009).

Samotnou toxicitu lze definovat jako schopnost látek poškodit organismus při reálných koncentracích. Důležitá je i doba, tedy expozice, po kterou je organismus vystaven dané látce. Expozice se dělí na akutní, subchronickou a chronickou (Kočí et Mocová, 2009). Akutními otravami je postižen nejčastěji trávicí trakt. Nejběžněji k němu docházelo u dětí v důsledku požití olovnatých barev (Bencko et al., 1995). Akutní otrava se může v počátcích projevovat jako anorexie, dyslepsie, zácpa či kolikové záchvaty. Mezi příznaky patří zvracení, apatie, ospalost či u některých jedinců hyperaktivita. U chronických otrav dochází k nástupu velmi pomalu a subjektivně, proto se otrava špatně určuje. Mezi příznaky se může objevit malátnost, únava, nespavost, nechutenství, zácpa, bledost s charakteristickým šedým lemem kolem dásní. Vstřebání olova do organismu je ovlivňováno celkovým zdravotním stavem i stavem samotných orgánů, ale i věkem, pohlavím a fyzickou zátěží (Bencko et al., 1995).

Olovo se vyskytuje v lidském organismu celkem běžně, jak je uvedeno na obrázku č. 2. Dle odhadů se do těla dostane asi 30 % olova dýchacími cestami. Přibližně 60 % olova se dostane do těla s potravinami a dalších 10 % s pitnou vodou. V trávicím traktu u zdravého dospělého člověka dochází ke vstřebání až 20 % celkového přijatého olova (IRZ, 2015).



Obrázek č. 2: Obsah olova v krvi mužů a žen v České republice (Černá et al., 2001)

Z hodnot uvedených v grafu vyplývá, že obsah olova v krvi dospělé populace se v průběhu let 1996 – 1998 a 2000 – 2002 začal snižovat. V ostatních letech postupné snižování obsahu stagnovalo. Jak lze vidět v grafu, obsah olova nepřekročil zdravotně významnou koncentraci 150 µg/l u mužů a 100 µg/l u žen. Měření bylo prováděno v letech 1996 – 2003 v lokalitách Benešova, Plzně, Ústí nad Labem a Žďáru nad Sázavou. V letech 2005 a 2007 se měření uskutečnilo v lokalitách Prahy, Liberce, Ostravy a Zlína. V každém z uvedených měst bylo testu podrobena přibližně 100 dobrovolných dárců krve (Černá et al., 2009).

3.3 Vliv olova na člověka a rostliny

3.3.1 Vliv olova na člověka

V organismu je olovo transportováno do různých tkání krve, kde je vázáno až z 98 % v červených krvinkách a pouze ze 2 % je navázáno na plazmatické bílkoviny, které jsou zastoupeny mnoha druhy proteinů nacházejících se v krevním séru a plazmě. Přirozeně je olovo vylučováno především močí, to až z 80 %, dále pak trávicím ústrojím a ostatními cestami jako jsou vlasy, nehty a pot. Pokud se v organismu nahromadí velká koncentrace olova, ukládá se především v kostech a ledvinách. V krvi olovo zůstává 28 -36 dní, v kostech řádově desítky let (Bencko et al., 1995). Depozice v kostech je potenciálním zdrojem nebezpečí, protože z kostí olovo snadno přechází zpět do krve – zejména při změně fyziologického stavu. Dospělý člověk je

schopen vyloučit 50 - 60% vstřebaného olova za dobu řádově týdnů a z dlouhodobého hlediska může vyloučit až 99%. U dětí je schopnost vylučování olova výrazně snížena (IRZ, 2015).

Olovo však působí na celý organismus:

Krvetvorný systém – olovo způsobuje chudokrevnost, čili snížení koncentrace krevního barviva hemoglobinu, a to především inhibicí syntézy hemu (Bencko et al., 1995).

Nervový systém - při zvýšeném vstřebání olova dochází k postižení centrálního (pátevní mícha, mozek), ale i periferního nervového systému (nervy, nervová ganglia). Postižení centrálního nervového systému se projevuje jako encefalitida (zánět mozku). U periferního nervového systému patří k nejzávažnějším poruchám polyneuropatie, při které se zpomalí rychlost vedení motorických i senzitivních nervových vláken (Bencko et al., 1995).

Vylučovací soustava – z vylučovací soustavy jsou nejvíce postiženy ledviny. U četných případů jsou zaznamenány poruchy tubulárních funkcí (vylučování odpadních produktů a nežádoucích látek, regulace hydratace organismu, regulace pH a další) a snížení průtoku krve ledvinami (Bencko et al., 1995).

Trávicí ústrojí – je ovlivňováno olovem již při velmi nízkých koncentracích v krvi. Vyvolává spastické kontrakce střev, které vedou až ke střevní kolice, která může způsobit ztrátu živin a zácpu (Bencko et al., 1995).

3.3.2 Vliv olova na rostliny

Rostlina je prostředníkem mezi kontaminovanou půdou a možností ohrožení zdraví člověka (Gupta et Gupta, 1998). O tom, zda rostlina přijme rizikový prvek, rozhoduje mnoho činitelů. Mezi nejvýznamnější patří půdní vlastnosti a samotná rostlina. Chemické složení rostlin odráží složení růstového média. Přijatelnost rizikových prvků rostlinami je dána vazbou na půdní složku. Obecně rostliny nejčastěji přijímají ionty nebo organické sloučeniny. Nejvíce živin rostliny přijímají kořeny, ale mohou využít i jiných částí, především listů (Harrison et Chirgawi, 1989).

Místo, kde dochází ke kontaktu půdy s kořeny rostlin, se nazývá rhizosféra, což je tenká vrstva půdy vzdálená několik milimetrů od kořenů. Vlastnosti rhizosféry jsou ovlivněny kořenovou aktivitou rostlin a velice se liší od okolní půdy (Gobran et al., 2001). Do rhizosféry jsou uvolňovány zejména odumřelé buňky, vč. lyzátů, slizovitých látek s vysokou molekulovou hmotností (polysacharidy a polygalakturonová kyselina) a organické látky s nízkou molekulovou hmotností (cukry, organické kyseliny, aminokyseliny, fenolické látky) (Marschner et Römheld, 1996). Kořenový příjem rizikového prvku může být pasivní i aktivní (metabolický) a je v pozitivní korelaci s jeho přístupným množstvím na povrchu kořenů. Koncentrace prvků na povrchu kořenů je ovlivněna i aktivitou mykorrhizy, která má také schopnost zpřístupňovat prvky rostlinám (Salisbury et Ross, 1992).

Rostliny s velkým počtem jemných kořenových vláken akumulují kovy lépe než rostliny s několika silnými kořeny (Das et al., 1997). Mimokořenový příjem, a to hlavně prostřednictvím listů, může být významným v kontaminaci rostlin imisemi např. u olova. Rizikové prvky přijaté listy mohou být dále transportovány do dalších pletiv včetně kořene (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

Mezi prvky v rostlinách nejméně pohyblivé patří právě olovo (Alloway, 1990). Hodnota pH a redox potenciál mají vliv na příjem olova a ovlivňují i transport tohoto prvku v rostlině. Při nízkém redox potenciálu a vysoké hodnotě pH je olovo akumulováno především v kořenech. Dochází k tvorbě Pb-komplexů v kořenech nebo v transportních cestách a tím dochází k omezení mobility (Baker et al., 2000).

3.4 Olovo v životním prostředí

3.4.1 Přírodní zdroje

Olovo do životního prostředí proniká i přírodními zdroji, avšak jen ve stopových množstvích. Přírodními zdroji olova jsou především horniny, ze kterých se v důsledku zvětrávání uvolňuje olovo do půdy. Průměrná koncentrace v horninách i půdě se udává kolem 20 µg/g. Koncentrace olova v půdě se přímo odráží na koncentraci i v podzemních vodách. V povrchových vodách se koncentrace snižuje na 10 µg/l a méně (Piskač et Čermák, 2004).

Do ovzduší proniká olovo v koncentracích 5-6 ng/m³, a to především vulkanickými erupcemi a geologickým zvětráváním formou silikátového prachu, kouře z lesních požárů a aerosolu z mořské vody (Patterson, 1965). Celkové uvolňování olova z přírodních zdrojů se odhaduje na 1900 tun za rok (Piskač et Čermák, 2004).

3.4.2 Antropogenní zdroje

Největším zdrojem kontaminace olovem je průmysl, a to dříve především hutní (30%) a automobilový (60%). V současné době je největším zpracovatelem olova průmysl vyrábějící elektrické akumulátory. Nelze opomíjet ani výrobu střeliva, u které je stále převažujícím materiálem právě olovo.

Od roku 2001 je v ČR zakázán prodej benzínu s příměsí tetraethylolova a bylo tak výrazně sníženo znečišťování životního prostředí olovem. Ve světě je tento zákaz platný od 31. 12. 2008 (Loučka, 2014).

V současnosti převažuje u antropogenních vstupů emisí olova do životního prostředí:

- těžba a zpracování olova
- výroba a zpracování akumulátorů
- spalování odpadů
- aplikace čistírenských kalů a průmyslových kompostů do půdy (IRZ, 2015)

3.4.3 Kontaminace jednotlivých složek životního prostředí olovem v ČR

Mezi nejčastější a nejdéle působící kontaminanty životního prostředí patří rizikové prvky pocházející z antropogenních zdrojů. Pokud se rizikové prvky do životního prostředí dostanou, mají různou dobu setrvačnosti. V půdě olovo zůstává staletí až tisíciletí a odstranění jeho účinků je velmi obtížné (Alloway, 1990). Setrvání olova v atmosféře je stanoveno přibližně na 10 dní. V neznečištěných vodách jsou koncentrace olova poměrně nízké a obvykle nejsou hlavním expozičním zdrojem (IRZ, 2015). V České republice se nachází několik oblastí charakteristických zvýšeným obsahem rizikových prvků, u kterých reálně hrozí kontaminace zemědělské produkce, odkud se mohou dostat do potravního řetězce a ohrozit zdraví lidí (Tlustoš et al., 2006).

- **Půda**

Většina sledovaných míst v ČR nepřesahuje povolené limity na obsahy rizikových prvků v půdě (Vostal et Mutinský, 1995). Povolené limity rizikových prvků v půdě jsou upravovány vyhláškou č. 13/1994 Sb. a vyhláškou č. 382/2001 Sb.

Mezi nejpoškozenější oblasti ČR patří Příbramsko, kde docházelo k těžbě a zpracování olova. Ke kontaminaci území došlo především atmosférickou depozicí, čili přenosem rizikových látek z atmosféry k zemskému povrchu (Rieuwerts et al., 1999). Nejvýraznější kontaminace půd je patrná ve vzdálenosti 1,5 km od zdroje a obsahy rizikových prvků jsou zde extrémně vysoké (Tlustoš et al., 2006). Kontaminovaná půda se vyskytuje zejména v místech starých ekologických zátěží, např. půdy severozápadního kvadrantu města včetně přilehlého okolí až po Obecnici a Bratkovice jsou silně kontaminovány kovy z minulého provozu Kovohutí Příbram, které do roku 1983 neměly žádné čištění kouřových spalin. Kontaminace půdy silně překračuje doporučené limity obsahu olova a kadmia pro zemědělské půdy. Limity pro olovo jsou stanoveny ve výši 70 mg/kg. Půdy kontaminované oblasti obsahují 400 - 5000 mg/kg půdní sušiny (Dejmal, 2009).

Další oblastí velmi zatíženou kontaminací půdy je Kutná Hora. Půda je zde ovlivněna především důlní činností a mezi hlavní rizikové prvky obsažené v půdě patří olovo, arsen, kadmium a zinek. Do půdy se rizikové prvky dostávají především zvětráváním zbytků rudnin a hutních strusek starých hald (Tlustoš et al., 2006). V okolí Kutné Hory je evidováno celkem 64 starých i novějších hald o různém stupni zachování o celkové ploše 689 320 m² (Malec, 1999).

Mezi oblastí s kontaminací půdy především chromem, olovem a kadmium patří severní Čechy, a to především oblastí s vysokou koncentrací těžebního a hutního průmyslu. Ty jsou nejvíce ohrožené atmosférickými depozicemi převážně lithogenních prvků (Petříková et al., 1995).

- **Voda**

Obsah olova ve vodě určuje kvalita vody, tedy stupeň agresivity vůči olověným materiálům, kterou lze charakterizovat např. pomocí pH, tvrdosti vody, obsahu CO₂, ale i teploty. Dále jde i o kvalitu materiálu potrubí, ze kterého byla vyrobena

vodovodní přípojka a domovní instalace. Přehled o umístění olovených přípojek nebo domovních rozvodů v ČR neexistuje, avšak dle odhadů jsou mezi městy značné rozdíly, např. v Praze a Brně provozovatelé vodovodů odhadují méně než 3 % olovených přípojek, ale v Olomouci to bylo v roce 2004 až 25 %. U objektů je odhadováno, že pouze 5% má dosud olovené domovní rozvody (Kožíšek et al., 2008).

Ve zprávě o kvalitě pitné vody z roku 2014 se uvádí, že nebyly překročeny limity koncentrace olova v pitné vodě (<1). Tento závěr byl stanoven pro expozici obyvatelstva, dle výpočtu mediánu, v lokalitách do 5000 obyvatel a v lokalitách nad 5000 obyvatel. Dále z průzkumu vyplývá, že expozici <1 je vystaveno přibližně 83 % obyvatelstva v lokalitách nad 5000 obyvatel. V lokalitách pod 5000 obyvatel je to o 2,3 % méně (SZÚ, 2013).

V období od roku 1994 do roku 2006 bylo zkontrolováno 39 698 vzorků pitné vody na obsah olova. Výsledky ukazují, že méně než 1 % odebraných vzorků překročilo limitní hodnotu platnou do roku 2013 (25 µg/l). Pokud nedošlo ke změnám, tak současnou limitní hodnotu (10 µg/l) překračuje téměř 4 % vzorků (Kožíšek et al., 2008).

Dle průzkumů Ministerstva životního prostředí o jakosti vody podle ČSN 75 7221 je na stupni znečištěná až velmi silně znečištěná dlouhodobě voda v řece Litavce a Labi v Lysé nad Labem (Středočeský kraj). Silně znečištěná olovem je také řeka Lučina-Slezská Ostrava (Moravskoslezský kraj), Litava-Židlichovice (Jihomoravský kraj), Mže-Stříbro (Plzeňský kraj) (Cenia, 2008).

- **Ovzduší**

Koncentrace olova v ovzduší jsou velmi nízké na celém území ČR a nedosahují ani poloviny imisního limitu (tj. hodnoty dolní meze pro posuzování) 250 ng/m³. Oproti roku 2012 došlo v roce 2013 k poklesu koncentrací olova na 60 % lokalit (ČHMÚ, 2013).

V roce 2013 nebyly překročeny imisní limit olova v žádné lokalitě. K dispozici byly údaje z 55 lokalit, přičemž ty s největší koncentrací olova jsou uvedeny v tabulce č. 2. Ze všech 55 lokalit byly k dispozici potřebné údaje pro výpočet ročního průměru

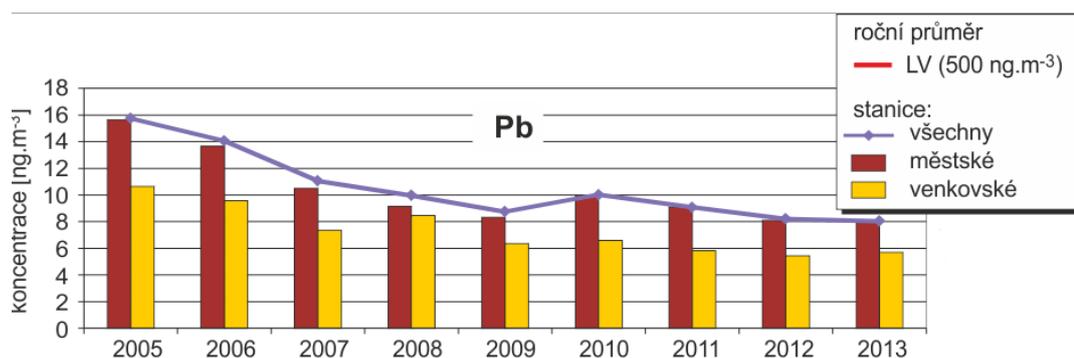
koncentrace olova. Nejvyšší roční průměr byl naměřen na lokalitě Ostrava-Mariánské Hory. S výjimkou roku 2011, kdy byla nejvyšší koncentrace zaznamenána na lokalitě Příbram I-nemocnice, jsou nejvyšší koncentrace olova opakovaně měřeny v oblasti Ostravsko-Karvinska (ČHMÚ, 2013).

Tabulka č. 2: Sedm stanic s nejvyššími hodnotami ročních průměrných koncentrací olova v ovzduší v roce 2013 (ČHMÚ, 2013).

Lokalita	Okres	Metoda měření	Roční koncentrace
			[ng.m ⁻³]
Ostrava-Mariánské Hory	Ostrava-město	ICP-MS	76
Ostrava-Radvanice ZÚ	Ostrava-město	ICP-MS	59,6
Ostrava-Radvanice OZO	Ostrava-město	ICP-MS	38,2
Český Těšín	Karviná	ICP-MS	32,5
Ostrava-Přívoz	Ostrava-město	ICP-MS	26,4
Karviná-ZÚ	Karviná	AAS	25,1
Ostrava-Přívoz	Ostrava-město	ICP-MS	24,5

Z obrázku č. 3 uvedeného níže je patrné, že průměrná roční koncentrace olova v letech 2005 – 2013 klesla, a to nejvýrazněji ze všech sledovaných rizikových prvků. U olova byla naměřena v roce 2010 zvýšená roční koncentrace (ČHMÚ, 2013).

Ve městech je koncentrace olova vyšší než na venkově. To je dáno především soustředěním průmyslové výroby ve městech a vyšší intenzitou dopravy. Ve městech je patrný výrazný pokles koncentrace olova po celé sledované období. Na venkovských lokalitách došlo v letech 2005 – 2006 k poklesu koncentrace olova, ale v dalších letech je již patrná spíše stagnace stávajícího stavu (ČHMÚ, 2013).



Obrázek č. 3: Průměrná roční koncentrace olova (ČHMÚ, 2013)

3.5 Remediacce

Remediační technologie jsou známy již celá staletí, intenzivně se však začaly objevovat zmínky až v posledních dvou desetiletích. Otázka efektivního odstraňování nebo alespoň snížení negativního vlivu rizikových prvků a látek znečišťujících životní prostředí se stává prioritou z hlediska ekologického i ekonomického (Kafka et Vošický, 1998).

Remediační technologie se využívají k odstraňování škodlivých látek ze vzduchu, vody, půdy a horninového prostředí. Vhodnost typu zvolené technologie závisí na určitých parametrech jako dekontaminovaná lokalita a prostředí, typ a účinnost technologie, typ a koncentrace kontaminující látky a její chování a v neposlední řadě i ekonomická náročnost. Při výběru technologie je v některých případech nutné zkombinovat více druhů, jelikož jedna technologie nemusí dostatečně vyčistit kontaminované prostředí (Matějů, 2006).

V minulosti do půdy unikaly miliony tun škodlivých látek, čímž docházelo ke kontaminaci rizikovými prvky, především v důsledku neefektivního nakládání s nebezpečnými odpady. Během posledních desetiletí dochází k inovativním výzkumům v této oblasti, avšak nebylo nalezeno mnoho remediačních technologií in situ, které by byly spolehlivé. Mezi existující zkoumané techniky, které jsou nejvhodnější na odstranění či snížení mobility toxických kovů v půdě, patří především proplachování půdy, elektrokinetická sanace půdy a stabilizace olova v půdě za využití různých činidel, např. oxidů či fosfátů (Virkutyte et al., 2002).

3.5.1 Chemicko-fyzikální metody remediace

3.5.1.1 Proplachování půdy

Princip této metody spočívá v zavádění vody do půdy, kde dochází ke zvýšení hladiny podzemní vody. Voda je obohacena o aditiva pro zvýšení rozpustnosti polutantů, které jsou vylouhované do podzemní vody. Voda je odtud čerpána a upravována. Extrakční roztok obohacený o desorbované polutanty a vyčerpaná podzemní voda se recyklují nebo se vypouští do recipientu, případně do kanalizace, a proto musí být upravena tak, aby vyhovovala legislativním předpisům. Při aplikaci této technologie je snaha o maximální recyklaci čerpané vody, zařízení na úpravu vody vyžaduje největší finanční náklady. Při úpravě vody vznikají kaly a další tuhé odpadní produkty, které musí být obvykle ještě upraveny před skládkováním. Technologie se používá hlavně pro anorganické polutanty. Použití této technologie k odstranění kovů a polokovů i organických polutantů z hrubozrnných půd je velmi efektivní (Dermont et al., 2008).

3.5.1.2 Elektrokinetická sanace půdy

Elektrokinetická remediace poskytuje výhody ve využití u málo propustných půd, vykazuje vysokou účinnost a časovou efektivitu. Proces využívá elektrického proudu k odstraňování radionuklidů, kovů, různých organických sloučenin nebo směsných anorganických látek a organických odpadů z půd a kalů (Acar et Alshwabkeh, 1993).

Elektrokinetický přístup vyžaduje nízké úrovně stejnosměrného proudu, v řádech několika mA/cm², vloženého mezi vhodně umístěné elektrody nebo rozdíl elektrického potenciálu v řádu několika málo voltů na centimetr napříč elektrodám umístěným v zemi v otevřeném průtokovém systému. Podzemní voda nebo externě dodaná kapalina (provozní kapalina) je využita jako vodivostní médium. Otevřené uspořádání toku v elektrodách umožňuje zpracování nebo tok průlinové vody do nebo ven z porézního média. Nízké úrovně stejnosměrného napětí mají za následek fyzikálně-chemické a hydrologické změny v mase půdy, což vede k transportu kontaminantů vodivostními jevy (Acar et Alshwabkeh, 1993).

Dle studie zaměřené na elektro-kinetickou remediaci bylo zjištěno, že přírodní olovo v rýžových půdách v deltách řeky Mississippi je méně biologicky dostupné než např. arsen a cesium. Také přidané olovo v rýžových půdách vykazuje nižší rozpustnost a biologickou dostupnost. Uvedené vlastnosti přidaného olova bylo možné výrazně zvýšit za použití elektro-kinetického pole (EFK). Při použití EFK bylo také dosaženo snížení pH půdy v blízkosti anody. Toto snížení pH je velice vhodné pro rozpouštění kovů a polokovů. Acidifikaci v půdě kolem anody efektivně navýšilo ve vodě rozpustné (SOL) a nahraditelné (EXC) olovo zahrnující zvýšenou rozpustnost a navýšení celkového potenciálu biologické dostupnosti v oblasti anody oproti nižší rozpustnosti v oblasti katody. Bioakumulace přidaného olova byla také významně zvýšena pomocí EFK. S nárůstem forem SOL a EXC bylo více kovů (polokovů) akumulováno v kořenech a výhoncích rostlin. Indikace EKF by mohla být dobrou alternativou pro zvýšení efektivity fytoextrakce olova. Další studie vyžadují zaměření na udržení pH půdy v blízkosti katody za použití organických kyselin (Mao et al., 2016).

3.5.1.3 Stabilizace olova

Obecně je stabilizace kovů definována jako přeměna polutantů na chemicky, popř. fyzikálně-chemicky stabilnější formu. Nejedná se tedy o odstranění rizikových prvků, ale o snižování mobility a biologické dostupnosti při zachování stejné koncentrace v půdě (Kafka et Vošický, 1998).

- **Stabilizace olova za použití sloučenin fosforu**

Mnoho studií zabývajících se stabilizací olova se provádělo s využitím různých sloučenin obsahujících fosfor, jako jsou např. syntetický a přírodní apatit a hydroxyapatit, fosfát, fosfátové soli, hydrogen-fosforečnan, kyselina fosforečná a jejich kombinace (Kumpiene et al., 2008).

Rychlost a efektivita imobilizace olova závisí na rozpustnosti olova a sloučenin fosforu. Soli fosfátů a kyseliny fosforečné, jsou více rozpustné ve srovnání s fosfátovými horninami, a proto účinnější (Brown et al., 2005). Snadno rozpustný fosforečnan snižuje pH půdy a zvýšená koncentraci olova v roztoku pak vede k

okamžité tvorbě minerálů typu pyromorfitu (Chen et al., 2003; Melamed et al., 2003).

K rozpuštění dalších sloučenin fosforu, např. fosfátu, může být zapotřebí okyselení půdy. Avšak zvýšená kyselost půdy může mít negativní vliv na vyplavování stopových prvků a zvýšení toxicity půdy (Ownby et al., 2005).

Obecně platí, že stabilizace olova v půdě pomocí sloučenin fosforu má velmi vysokou účinnost. Vyluhovatelnost olova tak může být v praxi zredukována o > 99% (Wang et al., 2001).

- **Stabilizace olova za použití oxidů**

Oxidy, hydroxidy a popř. hydratované oxidy kovů, především železa, manganu a hliníku, jsou v půdní chemii velmi důležité (Appelo et Postma, 2005). K chemické stabilizaci se používají především pro své adsorpční a oxidačně-redukční vlastnosti. S adsorpčními mechanismy souvisí důležité parametry oxidů, mezi které patří specifický povrch těchto oxidů, který udává rozsah plochy sorbentu, na který se mohou stopové prvky vázat. Dalším důležitým parametrem je pH nulového náboje, tzn. hodnota pH, kdy je koncentrace kladných i záporných sorpčních míst na povrchu sorbentu stejná (Bradl, 2004).

Adsorpční mechanismy lze rozdělit na dvě základní skupiny. První z nich je specifická adsorpce. Tento proces je selektivnější a méně vratnou reakcí, při které se vytváří stabilnější komplexy vnitřní sféry. Druhou je nespecifická adsorpce, která je oproti předešlé méně selektivní a vytváří méně stabilní komplexy ve vnější sféře (Bradl, 2004).

- **Oxidy a hydroxidy železa**

Za účelem remediace pomocí oxidů jsou nejvíce zkoumány oxidy železa. Mezi nejpoužívanější oxidy železa patří goethit (α -FeOOH), hematit (α -Fe₂O₃), lepidokrokrit (γ -FeOOH) a ferrihydrit (obecně Fe(OH)₃). Za účelem zvýšení obsahu oxidů železa v půdách se setkáváme s použitím prekurzorů těchto oxidů. Jedná se především o sulfáty železa, elementární železo Fe(0) a směsi obsahující tyto prekurzory (železný šrot, železné piliny, různé odpadní produkty) (Komárek et al., 2013). Při použití sulfátů železa je však nutná kontrola pH, sulfáty způsobují

okyselení půdy, které je pak nutno pufrovat alkalickým přídatkem (například vápněním), aby nedošlo k vytváření nepříznivých podmínek pro růst rostlin (Hartley et al., 2004).

- **Nanooxidy**

Jsou to materiály nebo látky, jejichž jeden z rozměrů má velikost menší než 100 nm. S jistým prostorovým uspořádáním mohou vytvářet nanotrubicе, nanokompozity, nanodrátky, tenké filmy nebo vrstvy. Důležitou vlastností těchto materiálů je zvýšení poměru plochy reakčního povrchu k objemu částic nanomateriálů. Velká část reaktivních atomů se nachází na povrchu, na němž dochází k chemické reakci, což vede k vyšší reaktivitě nanočástic ve srovnání s materiálem vyrobeným z částic větších. Další výhodou nanočástic je, že díky svým rozměrům by měly být schopny migrace porézním prostředím spolu s vodou. Oblast dekontaminačních technologií za využití nanomateriálů prošla v posledních letech značný vývoj vedoucí jak k narůstající intenzitě stávajících procesů, tak k inovaci těchto metod.

Tyto technologie jsou založené na chemickém rozkladu organických kontaminantů nebo imobilizaci/detoxikaci anorganických kontaminantů aplikací vhodných činidel přímo do horninového prostředí. Využívaným typem rozkladu je buď chemická oxidace, nebo redukce (Nováková et al., 2009).

Pro účely této bakalářské práce jsou blíže popsány především nanooxidy železa, a to zejména nanomaghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a nanomagnetit (Fe_3O_4) a amorfní oxid Mn (AMO), které byly dále použity v experimentální části práce.

- **Oxidy hliníku**

Pro chemickou stabilizaci pomocí oxidů hliníku se používají především v půdách nejběžnější gibbsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), boehmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) a diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$) (Komárek et al., 2013). Studií chemické stabilizace za použití oxidů hliníku bohužel není mnoho. Efektivitu oxidů Al a oxidů Fe porovnává např. studie García-Sánchez et al. (2002), kde však obě skupiny oxidů vykazovaly podobnou imobilizační efektivitu.

- **Oxidy a hydroxidy manganu**

Mezi potenciálně účinná činidla pro remediaci půd patří materiály na bázi oxidů a hydroxidů manganu. Díky adsorpčním vlastnostem je řadíme mezi nejdůležitější látky určující koncentraci kovů a stopových prvků v půdě (Manceau et al., 2002; Post, 1999). Ačkoli obsah oxidů a hydroxidů manganu v půdě je nižší v porovnání s oxidy železa, jejich retenční schopnost pro některé kovy (např. olovo) je daleko vyšší. To je způsobeno především jejich vlastnostmi – velkému specifickému povrchu, nízkému pH_{ZPC} a tím zápornému povrchovému náboji (Feng et al., 2007).

Hlavními místy ve struktuře oxidů manganu, které hrají při adsorpci kovů důležitou roli, jsou tzv. vakance, kdy se kovy váží právě na tato místa. Oxidy manganu, které se ve výsledcích sorpčních studií jeví jako nejefektivnější, jsou zejména oxidy ze skupiny birnessitu ((Na, Ca)Mn₇O₁₄·2,8H₂O) (Manceau et al. 2002).

Zhao et al. (2009) uvádějí, že při adsorpci Pb²⁺ na povrch birnessitu hraje důležitou roli průměrný oxidační stav manganu v tomto minerálu (average oxidation state, AOS). Množství adsorbovaného Pb²⁺ vzrůstalo s vyšší hodnotou AOS. Toto množství také pozitivně korelovalo s množstvím vylučovaných kationtů Mn²⁺, H⁺ a K⁺, které se uvolňovaly z vakantních oblastí, kam se kationt Pb²⁺ převážně vázal. Množství navázaného Pb²⁺ je tak závislé na množství vakantních oblastí v birnessitu (Zhao et al., 2010).

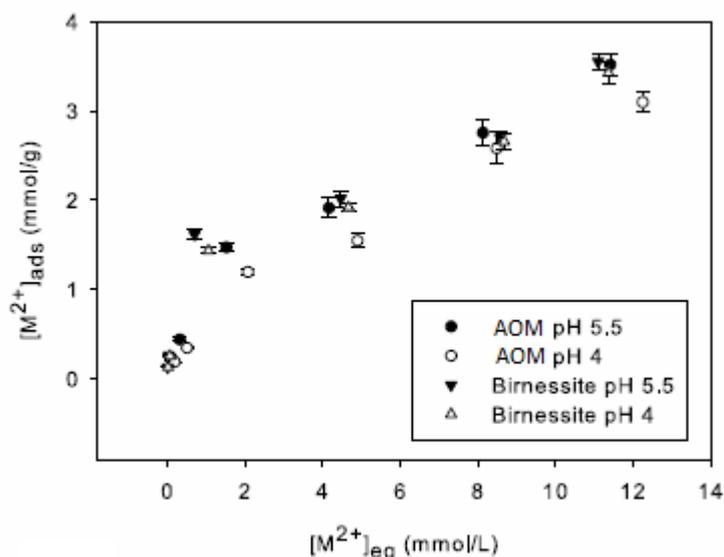
Jedny z prvních pokusů zabývajících se chemickou stabilizací za pomoci oxidu manganu provedli Mench et al. (1997). Po aplikaci hydratovaného oxidu manganu byla snížena jak mobilita některých kovů (Cd, Pb a Zn), tak jejich dostupnost pro rostliny. Obsah olova ve zkoumaných rostlinách byl dokonce při použití oxidu manganu nejnižší. Cheng a Hseu (2002) úspěšně použili směs oxidu Mn a přísadu písčité půdní frakce (tzv. Penghu soil) na snížení mobility a biologické dostupnosti Cd a Pb.

- **Amorfní oxid manganu**

Amorfním oxid manganu (AMO) je synteticky vyráběný oxid. Della Puppa a kol. (2013) provedli úvodní experiment, který se týkal sorpčních schopností tohoto oxidu. Zjistili, že v roztoku destilované vody (pH 7) je rozpustnost AMO malá (L/S 10 –

0,24 %; L/S 500 – 5,7 %). Co se týká sorpčních schopností pro Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} a Pb^{2+} uvádějí, že AMO vykazuje téměř podobné výsledky jako birnessit, jak lze vidět na obrázku č. 6, a to navzdory odlišným fyzikálně - chemickým vlastnostem. Na rozdíl od birnessitu je sorpce na AMO výrazně ovlivněna pH, při rostoucí hodnotě byla zaznamenána vyšší sorpční schopnost. Sorpce probíhá pomaleji, ale při větším maximálním adsorbovaném množství kovů než je tomu u nanooxidů železa (Michálková et al., 2014).

Amorfní oxid Mn se prokázal jako velmi efektivní činidlo pro stabilizaci kovů a polokovů díky svým významným sorpčním schopnostem. Avšak použití AMO je závislé na hodnotě pH půdy. K nejvyššímu rozpouštění AMO dochází v kyselých půdách, kdy také dochází k uvolňování velkého množství Mn (Ettler et al., 2014). Testy prokázaly, že mobilní ionty Mn^{2+} mohou být toxické pro rostliny. U rostlin tak může dojít ke změnám fyziologických, biochemických i molekulárních procesů na buněčné úrovni (Millaleo et al, 2010).



Obrázek č. 6: Celkové množství Cu, Cd, Zn a Pb adsorbovaného na povrch AMO a birnessitu jako funkce celkové koncentrace v roztocích o hodnotách 4 a 5,5 pH (Della Puppa et al., 2013).

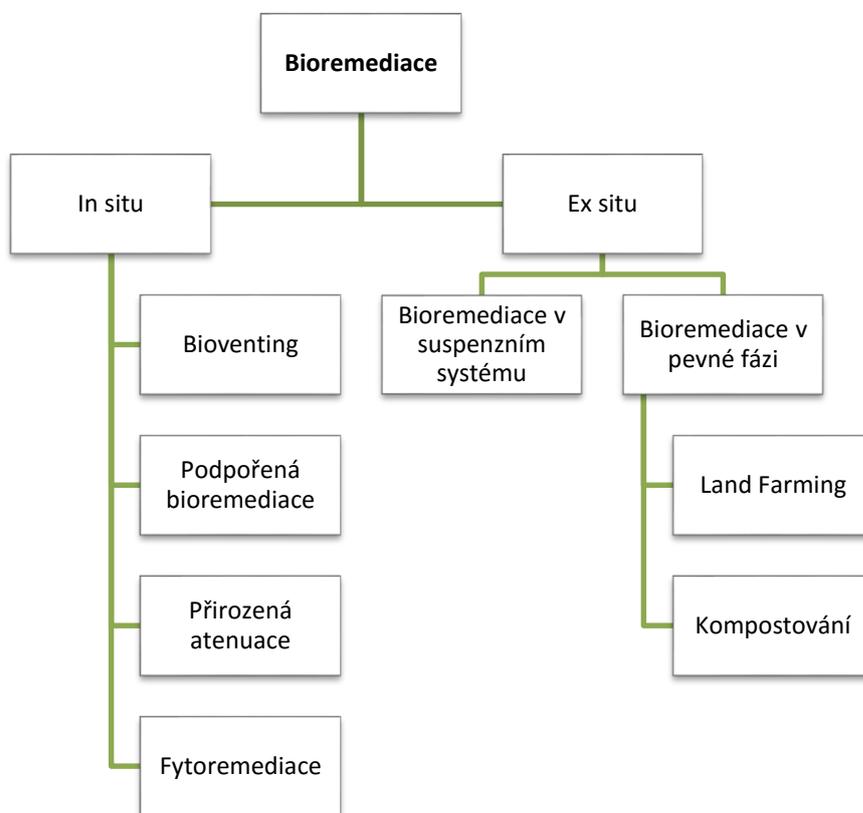
3.5.2 Bioremediace

Bioremediace je definována jako využívání živých organismů nebo jejich částí (enzymy) na odstranění či snížení toxicity nebezpečných látek. Mezi nepoužívanější organismy patří bakterie, plísně a kvasinky, řasy, plankton a v neposlední řadě

rostliny. U jednotlivých technologií lze použít organismy přirozeně se vyskytující v prostředí nebo geneticky modifikované (Dercová et al., 2006).

Bioremediaci lze využít pro čištění půdy, podzemních vod, odpadních vod, kalů a plynů. Vzhledem k závažnosti účinků některých polutantů na zdraví nebo ekologické riziko se bioremediační technologie v současnosti soustřeďují zejména na degradaci ropy a ropných produktů, polycyklických aromatických uhlovodíků, chlorovaných aromatických a alifatických uhlovodíků (Kafka et Vošický, 1998).

Bioremediační technologie lze dělit podle místa aplikace na in situ a ex situ. Toto rozdělení je znázorněno na obrázku č. 7. In situ technologie jsou aplikovány přímo na kontaminované lokalitě, jsou relativně levné, ale jejich průběh je obtížně kontrolovatelný. Oproti tomu technologie ex situ vychází z metod odstranění kontaminovaného materiálu z původní lokality a k degradaci dochází buď na místě odstranění – on site, nebo je odstraněna kontaminovaná matrice a převezena na jiné místo, kde probíhá vlastní biodegradační proces na dekontaminační ploše nebo v bioreaktoru – off site (Demnerová, 2003).



Obrázek č. 7: Popis dělení bioremediačních technologií (Demnerová, 2003)

3.5.2.1 Bioremediace in situ

Mezi bioremediační metody in situ se řadí bioventing, podpořená bioremediace, přirozená atenuace a fytořemediace. Mimo fytořemediaci se tyto metody používají především pro odstranění organických polutantů z půdy. Fytořemediace se naopak velmi osvědčila při odstraňování kovů a polokovů z půdy, a to především metodami fytoextrakce a rhizofiltrace. Fytostabilizace se využívá pouze na snížení mobility olova v půdě. Přehled metod a jednotlivých využívaných rostlin je uveden v tabulce č. 3 (Demnerová, 2003).

- **Fytořemediace**

Tato metoda využívá schopnosti rostlin odstranit kontaminanty či snížit jejich působení v životním prostředí. Cílem tohoto procesu je odstranit tyto látky z vody, půdy či sedimentů a kalů nebo omezit jejich mobilitu. Mezi hlavní klady této metody patří šetrný přístup k životnímu prostředí a nízké náklady.

Největší uplatnění tato metoda nalézá v oblastech s povrchovým znečištěním a je velmi účinná zejména pro hydrofobní polutanty, např. aromatické uhlovodíky, chlorovaná rozpouštědla a nitrosloučeniny. Účinná je rovněž pro ionty kovů a radionuklidů (Smrček, 2003).

Tabulka č. 3: Typické rostliny využitě při různých fytoředičních aplikacích (Soudek et al. 2007).

Aplikace	Médium	Kontaminanty	Typické rostliny
Fytotransformace	půda, podzemní voda, výluhy ze skládek, aplikace odpadních vod na půdy	herbicidy, chlorované alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, explořiva, živiny	freatofytické stromy (topol, vrba), trávy (žito, kostřava, čirok, proso, rákos), Fabaceae (jetel, vojtěška)
Rhizosferní bioremediace	půda, sedimenty, aplikace na půdy, omezené skládky	biodegradovatelné organické látky	traviny s vláknitými kořeny (troskut prstnatý, žito) uvolňovače fenolických látek (moruše, jabloň) freatofytické stromy
Fytostabilizace	půda	kovy (Pb, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Se, U); hydrofobní organické sloučeniny, které nejsou degradovatelné	freatofytické stromy pro hydraulickou kontrolu; trávy s vláknitými kořeny pro kontrolu eroze
Fytoextrakce	půda, sedimenty, brownfields	kovy (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu)	hořčice sareptská, slunečnice
Rhizofiltrace	podzemní voda, odpadní voda přes umělé mokřady	kovy (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu), radionuklidy, hydrofobní organické sloučeniny	vodní rostliny: mokřadní (orobinec, růžkatec), vodní (řasy, stolístek vodní)
Fytovolatilizace	půda, sedimenty	Se, As, Hg, těkavé organické sloučeniny	mokřadní rostliny, freatofytické stromy pro zachycení podzemních vod

• Fytostabilizace

Metoda je založena na mechanické stabilizaci půdy na základě imobilizace kontaminantů v půdě a podzemní vodě. Rostliny zabraňují mobilizaci kontaminantů pomocí absorpce, akumulace kořeny a navázání nebo vysrážení kontaminantu v kořenové zóně. Tím se zabrání možnému transportu a znečištění okolí (Certini, 2005).

Fytostabilizace je vhodná především pro řediaci půd obsahujících vysokou koncentraci kovových iontů či radionuklidů. Metoda má uplatnění například i na místech, kde je absence přirozené vegetace z důvodu vysoké kontaminace kovů. Je známa celá řada druhů rostlin, které jsou tolerantní k vysokým koncentracím kovů a

polokovů v půdě (Baker et Brooks, 1989). Do této skupiny se řadí především trávy, jako například kostřava ovčí (*Festuca ovina* L.), kostřava červená (*Festuca rubra* L.), psineček obecný (*Agrostis capillaris* L.) a psineček výběžkatý (*Agrostis stolonifera* L.), které lze využít i pro osazení kontaminovaných půd (Ernst, 1996).

- **Fytoextrakce**

Mechanismus fytoextrakce půd kontaminovaných kovy lze definovat jako odstranění kovů z půdy jejich transportem do kořenů, stonků a listů. Rostliny jsou následně sklizeny a odstraněny jako nebezpečný odpad (chemicky, tepelně, mikrobiálně). Na odkryté ploše jsou rostliny znovu vysázeny. Tento proces se opakuje do doby, než se koncentrace kovů v půdě sníží na přijatelnou hladinu (Soudek et al., 2007).

- **Chemicky podporovaná fytoextrakce**

U silně vázaného olova nemusí být samotná fytoextrakce příliš úspěšná, ale za použití syntetických chelatačních činidel může být zvýšena přijatelnost olova rostlinami a tím urychlena extrakce prvku z půdy (Nowack et al., 2001; Kos et Leštan, 2004). Cheláty desorbují kovy z půdní pevné fáze vytvořením silných vodorozpustných komplexů, které mohou být odstraněny z půdy rostlinami prostřednictvím indukované fytoextrakce (Leštan et al., 2007).

Pro vyřešení problémů s vazbou olova a mírou extrakce, která je snížena nízkou rozpustností a pozvolnou difuzí na povrch kořenů, byla vyvinuta metoda chemicky podporované fytoextrakce (Shah et Nongkynrih, 2007). Principem této metody je aplikace chelátu do půdy nebo na její povrch. Z půdní matrice je chelátem kov desorbován a mobilizované kovy se postupně přemísťují do rhizosféry, kde jsou přijímány kořeny rostlin.

Olovo není pro chelatační činidlo zcela dostupné, proto je indukovanou fytoextrakcí odstraněna pouze část z celkového množství kovu v půdě, zejména v jílovitých půdách a půdách bohatých na organickou hmotu. Cheláty zvyšují fytoextrakci olova z kontaminovaných půd. Vysokou úspěšnost při mobilizaci olova v půdě vykazuje především použití ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA). Ve srovnání s ostatními cheláty, které mají podobné konstanty stability s olovem, jako DTPA

(diethyltrinitrilopentaoctová kyselina), N, N'-di (2-hydroxybenzyl) ethylendiamin a N,N'-dioctová kyselina, byla EDTA nejúčinnější v uvolňování Pb z vazeb v půdě do roztoku (Luo et al., 2006).

Před používáním EDTA ve velkém množství však varuje více autorů. Např. Leštan et al. (2007), upozorňují na nízkou biologickou rozložitelnost. Schmidt (2003) uvádí, že při zkoumání extrahovatelnosti olova z jednotlivých půd bylo zdokumentováno, že koncentrace extrahovatelného olova je přímo úměrná množství EDTA či příbuzných chelatačních činidel. Aplikace chelátu v několika menších dávkách, oproti jednorázové aplikaci, může vést k vystupňované akumulaci olova v rostlinné biomase.

Ze všech provedených studií vyplynulo, že aplikace EDTA na zemědělskou půdu je velmi riziková, jelikož dochází k vyššímu příjmu jinak téměř imobilního olova zemědělskými plodinami. S tím souvisí i vyšší příjem ostatních rizikových prvků rostlinami. Toxicita EDTA se projevila snížením tvorby biomasy za aplikace všech použitých dávek EDTA (Tlustoš et al., 2012).

Kombinovaná aplikace různých chemických látek může také výrazně zlepšit účinnost fytoextrakce kovu (Leštan et al., 2007).

Dalším velkým rizikem využívání EDTA je, že pokud nedochází k rovnoměrné aplikaci, dochází ke snížení úspěšné extrakce. V místech s vyšší koncentrací EDTA by mohlo docházet k vyplavení EDTA do podzemních vod (Tlustoš et al., 2012).

- **Rhizofiltrace**

Tato metoda je vhodná převážně k vyčištění povrchových i podzemních vod. Slouží především k odstranění nízkých koncentrací kovů z velkého objemu vody.

Rostliny vhodné pro rhizofiltraci by měli disponovat především rozsáhlým kořenovým systémem, protože tato metoda cílí na akumulaci kontaminantu kořeny. Jako nejúčinnější rostliny pro rhizofiltraci se ukázaly být slunečnice roční (*Helianthus annuus* L.) a brukev sítinovitá (*Brassica juncea* L.), pro svůj bohatý kořenový systém a vysokou rychlost růstu. Slunečnice efektivně odstraňuje Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn z vod, kdežto hořčice absorbuje Pb a U. Využití nacházejí i vodní rostliny, ale jejich nevýhodou je malý vzrůst. Uplatňuje se vodní hyacint (*Eichhornia crassipes* Mart.), okřehek menší (*Lemna minor* L.), stolítek klasnatý (*Myriophyllum*

spicatum L.), či vodní kapradina azola americká (*Azolla filiculoides* Lam.)
(Dushenkov et al., 1995).

4. Experimentální část

4.1 Metodika

4.1.1 Charakteristika půd a studovaných materiálů

Pro experiment byla použita kontaminovaná půda (fluvizem) odebraná z aluvia řeky Litavky silně kontaminovaného různými druhy kovů. Tato kontaminace je důsledek sezonních povodní, neboť přilehlá řeka je silně kontaminována především v důsledku pronikání srážkové vody z historických hald z blízké huti Příbram, která se orientovala na zpracování olova. Vzorky byly odebrány z povrchové vrstvy půdy (0 – 20 cm), vysušeny na vzduchu, zhomogenizovány a přesítovány přes 2-mm nerezové síto.

Zrnitost půdy byla stanovena dle Gee et Or (2002). Hodnota půdního pH byla měřena v suspenzi o poměru 1: 2,5 (hmotnost / objem), v poměru půda / deionizovaná voda nebo 1 M KCl (ISO 10390: 1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven za použití analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Kationtová výměna kapacity půdy (CEC) byla stanovena dle Carter et Gregorich (2008). Pseudocelkové koncentrace prvků byly stanoveny rozkladem v lučavce královské (metoda US EPA 3051a) za použití mikrovlnného záření (SPD-Discovery, CEM, USA). Obsah prvků v digestátu byl stanoven metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Frakcionace kovů byla stanovena s použitím modifikované sekvenční extrakce dle Rauret et al. (2000). Standardní referenční materiál 2710a Montana Soil I (NIST, USA) a CRM 483 (Ústav pro referenční materiály a měření, EU) byl použit pro kontrolu přesnosti analýz. Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě. Studie se zabývá použitím tří různých oxidů železa a manganu a vyhodnocením jejich vlivu na mobilitu olova a dalších rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Nanočástice γ -Fe₂O₃ - maghemitu a Fe₃O₄ – magnetitu byly zakoupeny od firmy Sigma Aldrich (Německo), amorfni oxid manganu (AMO) byl připraven dle Della Puppa et al. (2013). Specifický povrch AMO byl stanoven za použití Brunauer-Emmett-Teller (BET) metody a přístroje

ASAP 2050 (Micrometrics Instrument Corporation, USA). Hodnota pH studovaných oxidů byla měřena v deionizované vodě při poměru 1:10 (hmotnost / objem), pH_{zpc} bylo určeno pomocí imerzní techniky (Fiol et Villaescusa, 2009) při poměru 1:10 (hmotnost / objem). Vlastnosti testovaných oxidů jsou shrnuty v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4: Základní vlastnosti oxidů.

	Chemický vzorec	Velikost částic (nm)	pH	pH_{zpc}	BET (m² g⁻¹)
AMO^a	MnO _{1,26}	600-1200	8,1	8,3	134,9 ^a
Fe III^b	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20-100	3,0	7,4	46,6
Fe II, III^b	Fe ₃ O ₄	20-100	4,9	6,9	36,6
^a Della Puppa et al. (2013)					
^b Michálková et al. (2014)					

4.1.2 Inkubační experiment

Testy byly provedeny s cílem zjistit změny v charakteristikách půdního roztoku a mobility As a kovů v modelové kontaminované půdě po přidání testovaných činidel.

Pokus byl proveden ve třech variantách: C (kontrola), AMO, Fe III (nanomaghemit) a Fe II, III (nanomagnetit) v koncentraci 1% (w/w) (Michálková et al. 2014). Vzduchem vysušená půda v množství 125 g byla umístěna do květináčů a průběžně zavlažována deionizovanou vodou tak, aby byla zachována ~ 60-70% vlhkost půdy a nedocházelo během experimentu k žádnému odtoku vlhkosti. Inkubační experiment byl prováděn v oddělených nádobách po dobu inkubace 1, 4 a 8 týdnů. Po uplynutí této doby byl půdní roztok odebrán pomocí rhizonů – sběračů půdního roztoku (střední velikost pórů 0,15 μm ; Rhizosphere Research Products, Nizozemsko). Koncentrace kovů, As a rozpuštěného organického uhlíku (DOC), byly stanoveny pomocí ICP-OES a TOC/DOC analyzátoru. Hodnota pH půdního roztoku byla monitorována po celou dobu experimentu.

4.1.3 Statistické vyhodnocení

Všechny statistické analýzy byly provedeny pomocí programu SigmaPlot 12,5 (StatSoft Inc., USA). Experimentální data byla vyhodnocena pomocí analýzy rozptylu (ANOVA) při $p < 0,05$ za použití Tukeyho testu.

4.2 Výsledky

4.2.1 Charakteristika modelové půdy

V tabulce č. 5 jsou shrnuty základní vlastnosti půdy, která byla použita při experimentu v této bakalářské práci.

Tabulka č. 5: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti půdy

pH _{H2O}	5,95
pH _{KCl}	4,97
CEC (cmol/kg)	9,10 ± 0,49
TOC (%)	2,35
Zrnitostní složení (%)	
Jíl (%)	5
Prach (%)	20
Písek (%)	75

Tabulka č. 6: Porovnání hodnot odebrané půdy s limitními hodnotami vyhlášky ministerstva životního prostředí 13/1994 Sb.

Prvky	Pseudocelkový obsah prvků v půdě (mg/kg)	Maximální přípustné hodnoty obsahu prvků v půdě (mg/kg)
As	332 ± 20	30
Pb	4234 ± 429	140
Cd	42 ± 2	1
Zn	4107 ± 179	200

Při porovnání pseudocelkového obsahu prvků v půdě s maximální přípustnou hodnotou dle vyhlášky Ministerstva životního prostředí (13/1994 Sb.), viz tabulka

č. 6., lze zjistit, že obsah všech uvedených prvků překračuje maximální přípustnou hodnotu. Hodnoty jsou překročeny přibližně u arsenu desetinásobně, olova třicetinásobně, kadmia dvaadvacetinásobně a zinku dvacetinásobně. Z toho vyplývá, že nejvíce je překročena maximální přípustná hodnota u olova a kadmia.

- **Sekvenční extrakce**

Sekvenční extrakce je využívána pro zkoumání pevných matric, jako jsou půdy, sedimenty, kaly, aj. Výsledky extrakce popisují informace o rozdělení prvků mezi jednotlivé složky půdy, pevnosti jejich vazeb, potencionální mobilitě, biologické dostupnosti, transportu prvků atd. Podíly mohou být rozloženy do vyměnitelné frakce (labilní), frakce vázané na organickou hmotu, hydroxidy železa a manganu a reziduální podíl. Sekvenční extrakce se provádí aplikací po sobě následujících specifických extrakčních činidel o rostoucí účinnosti (Koplík et al, 1997; Rauret, 1998). V případě této práce byla u frakcionace kovů použita modifikovaná sekvenční extrakce dle Rauret et al. (2000), výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Tabulka č. 7: Frakcionace kovů Cd, Pb a Zn (sekvenční analýza provedena dle Rauret et al., 2000) (mg/kg) (n=3)

	FA: vyměnitelná frakce	FB: redukovatelná frakce	FC: oxidovatelná frakce	FD: reziduální frakce
Cd	24,0 ± 0,3	8,0 ± 1,1	1,3 ± 0,2	9
Pb	281 ± 11	2165 ± 176	705 ± 93	1083
Zn	705 ± 93	816 ± 45	298 ± 32	1171

4.2.2 Inkubační vsádkový experiment

Cílem experimentu bylo sledování vlivu přidaných činidel na mobilitu rizikových prvků (Pb, As, Cd, Zn), stabilitu činidel v půdě, především jejich rozpustnost a další vlastnosti půdy.

Z tabulky č. 8 je patrné, že při aplikaci činidla AMO dochází oproti kontrole k výraznému nárůstu pH. Tento vzrůstající trend je patrný i v čase. Naopak je tomu při použití činidla Fe III a Fe II, III, u kterých dle provedené statistické analýzy nedošlo ke změně vůči kontrolnímu vzorku.

Tabulka č. 8: pH půdy v půdním roztoku při inkubačních vsádkových testech.

	C	AMO	Fe III	Fe II, III
1 týden	5,9575 ± 0,0375	6,041 ± 0,077	5,836 ± 0,184	5,9515 ± 0,0015
4 týden	5,6 ± 0,01	6,081 ± 0,103	5,7245 ± 0,0445	5,79 ± 0,15
8 týden	5,506 ± 0,097	6,0205 ± 0,0295	5,443 ± 0,052	5,598 ± 0,08

Olovo se ukázalo jako velmi málo mobilní prvek a výsledky byly zaznamenány pod mezí detekce.

Pro stabilizaci zinku bylo nejlepších výsledků dosaženo za použití stabilizačního činidla AMO, jak je vidět na obrázku č. 8. Zinek se ukázal jako nejmobilnější prvek a při porovnání výsledků s kontrolním vzorkem je patrné, že dochází k výraznému poklesu koncentrace zinku, a to opět o přibližně 1200 %. Při aplikaci stabilizačních činidel Fe III a Fe II, III se výsledky, v porovnání s kontrolním vzorkem, dle statistické analýzy neliší.

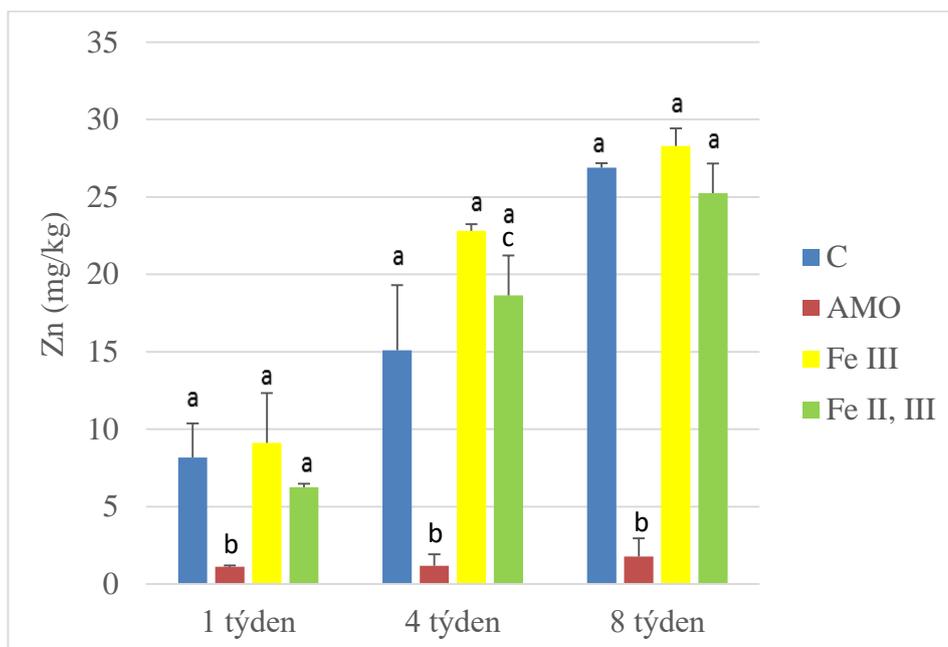
Oproti kontrole došlo ke snížení koncentrace kadmia v půdě za použití činidla AMO, jak je vidět na obrázku č. 9. Klesající trend je patrný i v čase. Avšak dochází k opětovnému nárůstu hodnot průměrně o 12 %. Tento jev se projevuje oproti činidlům Fe III a Fe II, III, kde došlo k nárůstu koncentrace kadmia v půdě.

Na obrázku č. 10 je vidět porovnání hodnot koncentrace DOC. Z výsledků a dle provedené statistické analýzy, lze vyvodit, že k nárůstu koncentrace DOC došlo pouze při aplikaci stabilizačního činidla AMO ve 4 a 8 týdnů. U činidel Fe III a Fe II, III nedošlo vůči kontrolnímu vzorku k patrné změně.

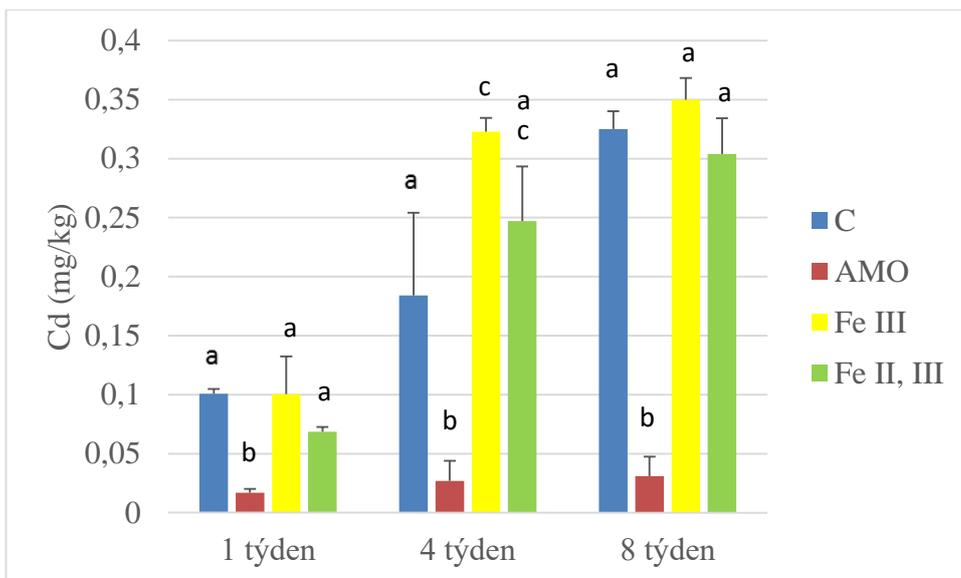
Obsah železa a manganu byl v půdním roztoku sledován z důvodu přidání činidel na bázi Fe a Mn a jejich potenciálního rozpouštění, které by bylo indikováno zvýšením koncentrace Fe a Mn v půdním roztoku. Výsledky pro obsah železa v půdním roztoku při inkubačních vsádkových testech byly zaznamenány na hraně limitu detekce, popř. pod ní. Z toho vyplývá, že po aplikaci činidel na bázi Fe pravděpodobně nedošlo k rozpouštění Fe fází.

Průměrná koncentrace manganu v půdním roztoku je znázorněna na obrázku č. 11. Především u činidla AMO je zaznamenána vzrůstající koncentrace manganu

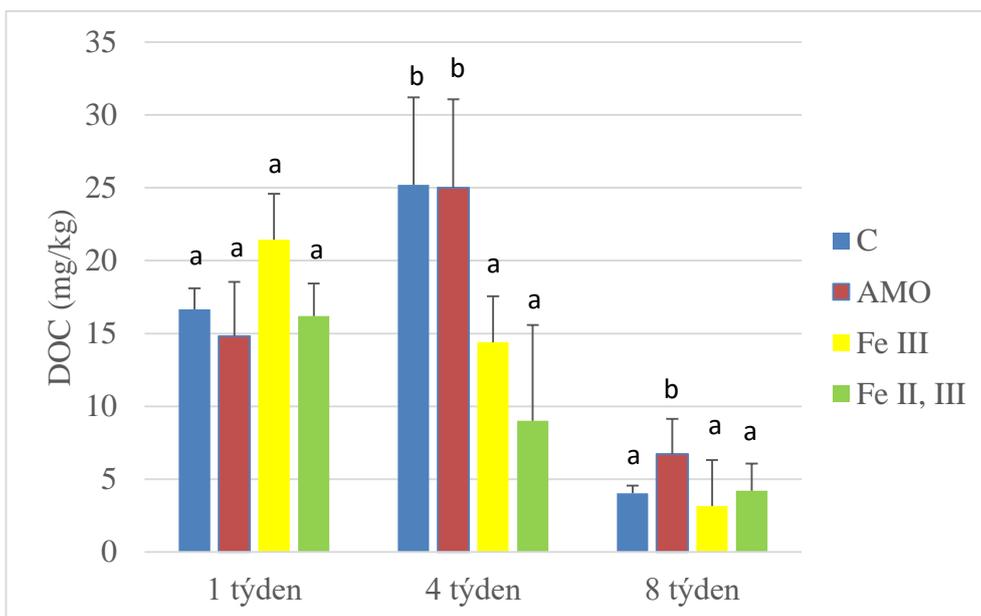
v půdním roztoku přibližně o 1200 % oproti kontrolnímu vzorku a činidlům na bázi Fe. Tuto tendenci je možné zaznamenat i v čase. U činidel Fe III a Fe II, III v porovnání s kontrolním vzorkem neměla aplikace uvedených činidel vliv na změnu v půdním roztoku, což dokazuje i provedená statistická analýza.



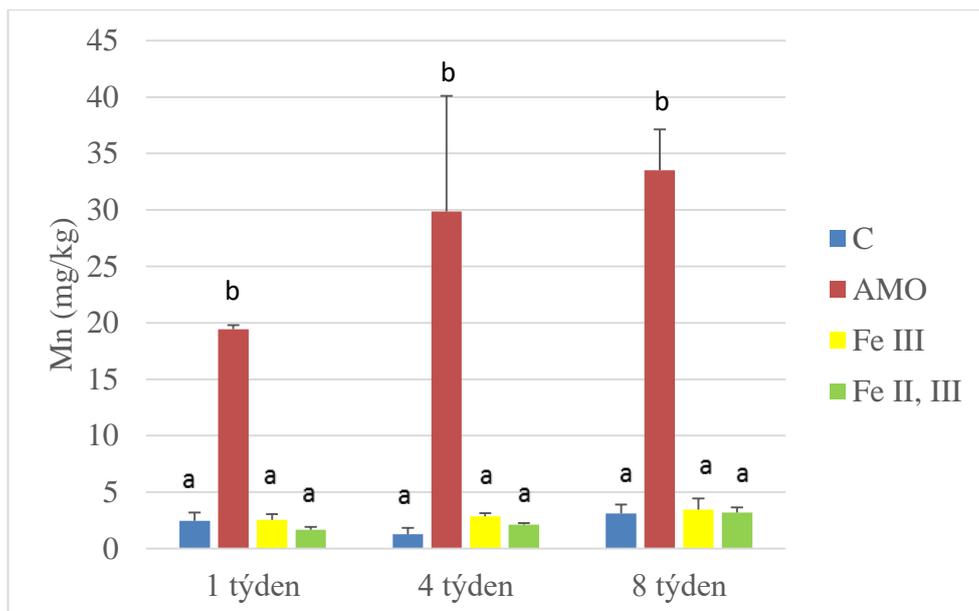
Obrázek č. 8: Obsah zinku v půdním roztoku odebraného při inkubačních vsádkových testech. Kontrolní vzorek (C), AMO (amorfní oxid manganu - 1%, w / w), Fe III (maghemit - 1%, w / w), Fe II, III (magnetit - 1%, w / w). Statistická analýza byla provedena jednotlivě pro každý časový interval; Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky totožné hodnoty ($P < 0,05$) ($n = 3$).



Obrázek č. 9: Obsah kadmia v půdním roztoku odebraného při inkubačních vsádkových testech. Kontrolní vzorek (C), AMO (amorfní oxid manganu - 1%, w / w), Fe III (maghemit - 1%, w / w), Fe II, III (magnetit - 1%, w / w). Statistická analýza byla provedena jednotlivě pro každý časový interval; Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky totožné hodnoty (P < 0,05) (n = 3).



Obrázek č. 10: Obsah rozpuštěného organického uhlíku v půdním roztoku odebraného při inkubačních vsádkových testech. Kontrolní vzorek (C), AMO (amorfní oxid manganu - 1%, w / w), Fe III (maghemit - 1%, w / w), Fe II, III (magnetit - 1%, w / w). Statistická analýza byla provedena jednotlivě pro každý časový interval; Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky totožné hodnoty (P < 0,05) (n = 3).



Obrázek č. 11: Obsah manganu v půdním roztoku při inkubačních vsádkových testech. Kontrolní vzorek (C), AMO (amorfní oxid manganu - 1%, w / w), Fe III (maghemit - 1%, w / w), Fe II, III (magnetit - 1%, w / w). Statistická analýza byla provedena jednotlivě pro každý časový interval; Údaje se stejným písmenem reprezentují statisticky totožné hodnoty ($P < 0,05$) ($n = 3$).

4.3 Diskuze

Jako nejefektivnější stabilizační činidlo se v provedeném experimentu v rámci této práce osvědčil amorfní oxid manganu (AMO), jak dokazují i další studie provedené Della Puppu et al. (2013) a Michálkovou et al. (2014), kdy byla prokázána lepší účinnost při stabilizaci rizikových prvků než u některých nanooxidů železa (maghemit, magnetit). Avšak oproti nanooxidům železa, byla v uvedených studiích prokázána závislost AMO na půdním pH. S klesající hodnotou pH se snižuje i adsorpce prvků na AMO. Adsorpční kapacita AMO u prvků Pb, Zn a Cd se ukázala jako neúčinnější v porovnání s většinou Mn a Fe oxidů (hydroxidů) (Michálková et al., 2016). Dle Della Puppu et al. (2013) je to pravděpodobně v důsledku neobvykle zásaditého pH_{zpc} AMO.

Hodnota pH půdy patří mezi nejvýznamnější faktory ovlivňující rozpustnost a přístupnost rizikových prvků v půdě (Pb, Cd, Zn). Výsledky této práce ukazují, že přidání AMO do půdy zapříčinilo zvýšení pH půdního roztoku (pH_{H_2O}) z původní hodnoty 5,96 na 6,04 po 1 týdnu, ve 4 týdnu z 5,6 na 6,08 a v 8 týdnu z 5,51 na 6,8. Michálková et al. (2014) popsali zvýšení pH půdy při aplikaci 1% AMO z hodnoty 4,25 na 5,54 a při aplikaci 2% AMO až na 6,46. Ve studii provedené Ettlerem et al. (2014) byla popsána inkubace AMO v kyselé lesní půdě (pH 4,2), kde došlo ke zvýšení pH půdního roztoku přibližně o 0,5. V případě lehce kyselých (pH 5,4) a neutrálních (pH 7,2) půd nebyl prokázán patrný nárůst pH.

Určitou nejasností je působení inkubace AMO na půdní organickou hmotu. Z výsledků této studie je patrné, že v 1. a 4. týdnu došlo ke snížení koncentrace rozpuštěného organického uhlíku DOC (viz obrázek č. 11). Ve studii Michálkové et al. (2014) je popsáno zvýšení koncentrace DOC v roztoku vlivem přítomnosti AMO v půdě (2% w/w), tuto teorii podporuje i studie Ettlera et al. (2014), kteří popisují pětinasobné zvýšení koncentrace DOC po aplikaci AMO v perforovaných sáčcích. Zvýšení koncentrace DOC v roztoku může být způsobeno oxidací a rozpuštěním půdní organické hmoty nebo přítomností reziduí ze syntézy, které jsou přítomny na povrchu AMO (Della Puppa, 2014; Ettler et al., 2014; Michálková et al., 2014).

Hlavními kontaminanty v použité půdě bylo olovo, zinek a kadmium (viz tabulka č. 6). Z této práce vyplývá, že olovo je v půdě přítomné převážně v redukovatelné frakci (51 %), která zhruba odpovídá množství kovu vázaného na oxidy železa, manganu a hliníku. Závislost sorpce olova na pH je diskutovaným tématem. Zaman et al. (2009) popisují nejefektivnější sorpci olova na MnO₂ při pH 5 a 6 a zároveň desorpci při pH 3 a 4. Della Puppa et al. (2013) nepozorovali výrazný vliv pH na sorpční hrany olova při vazbě na AMO. Michálková et al. (2016) popisují nejnižší vyluhovatelnost olova při pH 5 a s rostoucím pH 6 a pH 7 se zvyšuje i vyluhovatelnost olova. Důvodem zvýšeného množství uvolněného olova při pH 6 a pH 7 je rozpuštění půdní organické hmoty, kdy ~750 mg kg⁻¹ (~17%) olova v původní půdě bylo vázáno v oxidovatelné frakci, tj. frakci vázané na půdní organickou hmotu.

Hlavní část Cd (57 %) a Zn (44 %) v půdě byla přítomna v nejvíce mobilní vyměnitelné frakci. V experimentu provedeném v této práci je patrné, že schopnost sorpce AMO Zn²⁺ a Cd²⁺ je velmi vysoká a v průběhu experimentu došlo vůči kontrolnímu vzorku ke snížení koncentrace u zinku i kadmia o téměř 90 %. Tímto tématem se zabývali i Della Puppa et al. (2013), kteří prokázali vysokou schopnost sorpce těchto prvků. Toto tvrzení bylo potvrzeno i studií provedenou Michálkovou et al. (2016), ze které vyplývá, že u kadmia a zinku po aplikaci AMO došlo ke snížení prvků v půdním roztoku 10 – 15 krát ve srovnání s kontrolním vzorkem (viz obrázek č. 8 a obrázek č. 9).

Součástí této studie bylo i měření koncentrace manganu v půdním roztoku. Z těchto výsledků je patrné, že po aplikaci AMO dochází k vysokému nárůstu koncentrace manganu v půdním roztoku. To může být způsobeno částečným rozpuštěním AMO, avšak vliv na zvýšenou koncentraci železa v půdě není pozorován v případě činidel Fe III a Fe II, III (Michálková et al., 2016). V porovnání s loužením v čisté vodě je AMO inkubované v půdách méně rozpustné (Ettler et al., 2014; Ettler et al., 2015). Mangan uvolňovaný z AMO do půdy může být při vyšších koncentracích toxický. Ve studiích Della Puppa et al. (2013) a Michálková et al. (2014), které se zabývaly syntetickým AMO, nebyla však toxicita pro mikroorganismy pomocí enzymatických a respiračních testů potvrzena. Naopak bylo popsáno zvýšení mikrobiální aktivity.

To mohlo být způsobeno zvýšeným obsahem rozpuštěného organického uhlíku v roztoku, který mohl fungovat jako dodatečný substrát pro mikroorganismy.

Z výše uvedeného vyplývá, že účinnost AMO pro kationtové (Cd, Pb, Zn) a pro aniontové (As) kontaminující látky je vysoká. Toto tvrzení je potvrzeno i provedeným experimentem, který je součástí této práce (viz obrázky 9 – 12). Nevýhodou aplikace tohoto stabilizačního činidla je možná rozpustnost v kyselém prostředí spolu s oxidací půdní organické hmoty s potenciálem k remobilizaci adsorbovaných kovů. Tento jev by mohl být, jak naznačují již provedené studie Ettlera et al. (2014) a Michálkové et al. (2014), zmírněn povrchovou úpravou AMO částic vrstvou MnCO_3 . V průběhu stárnutí v půdních podmínkách se na povrchu částic AMO přirozeně vytváří povlak uhličitanu MnCO_3 , což snižuje jeho rozpustnost a oxidační vlastnosti vůči půdní organické hmotě (Michálková et al., 2016).

5. Závěr

Olovo je kovem, který velmi závažně poškozuje všechny složky životní prostředí i zdraví živých organismů. Jeho zdroje jsou především antropogenního původu (průmyslová výroba). Olovo patří mezi velmi málo mobilní kovy.

Olovo lze remediovat pomocí chemicko-fyzikálních metod, chemických či biologických. Především metody chemicko-fyzikální jsou velmi finančně i časově náročné. Pro remediaci olova se ukazují jako nejvhodnější metody chemické, tedy chemická stabilizace a některé metody biologické remediace, především fytostabilizace, fytoextrakce a rhizofiltrace. Vhodná je i kombinace uvedených metod.

Experiment byl proveden s použitím půdy silně kontaminované olovem a dalšími rizikovými prvky pocházejícími z hutní činnosti na Příbramsku. Do této půdy byly přidány stabilizační činidla AMO, maghemit a magnetit a byly sledovány změny v čase po inkubační dobu 1, 4 a 8 týdnů.

Velmi účinnou je metoda chemické stabilizace pomocí oxidu manganu a železa, jak dokazují provedené studie. Nejvhodnější se ukazuje stabilizace olova pomocí amorfního oxidu manganu, který je schopen silné a efektivní sorpce olova. AMO se ukázalo i jako velice efektivní stabilizační činidlo u zinku a kadmia, kde došlo ke snížení koncentrace prvků v půdním roztoku na 10 % z původních hodnot. Pro využití AMO je třeba dalšího výzkumu. Především zkoumání závislosti pH půdy a AMO. Po aplikaci činidla AMO dochází k nárůstu pH půdy. Tento nárůst ovlivňuje sorpci kovů na AMO. Se zvýšeným nárůstem pH se zvyšuje i efektivita sorpce.

Data získaná v průběhu tohoto experimentu byla použita v článku Selected Fe and Mn (nano)oxides as perspective amendments for the stabilization of As in contaminated soils (Michálková et al., 2016).

6. Zdroje literatury

1. Acar Y. B., Alshawabkeh A. N., 1993: Principles of Electrokinetic Remediation. *Environmental Science & Technology*, 27(13), s. 2638-2647.
2. Alloway B. J., 1990: *Heavy Metals in Soil*. Blackie and Son Ltd., Glasgow and London, s. 339.
3. Appelo C. A. J., Postma D., 2005: *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A. A. Balkema Publishers, Leiden, Holandsko, s. 649.
4. Baker A. J. M. et Brooks R. R., 1989: Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - A review of their distribution ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1(2), s. 81-126.
5. Baker A. J. M., McGrath S. P., Reeves R. D., Smith J. A. C., 2000: Metal Hyperaccumulator Plants: Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal-Polluted Soils. (In: Terry N., Bañuelos G. 2000): *Phytoremediation of Contaminated Soils and Water*, Lewis Publishers CRC, Boca Raton, Florida, USA, s. 85-108.
6. Bencko V., Cikrt M., Lener J., 1995: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Publishing, Praha, s. 217 – 234.
7. Bradl H. B., 2004: Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), s. 1–18.
8. Brown S., Christensen B., Lombi E., McLaughlin M., McGrath S., Colpaert J., Vangronsveld J., 2005: An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution*, 138(1), s. 34–45.

9. Carter M. R. et Gregorich E. G., 2008: Soil sampling and methods of analysis. 2nd edition. Canadian Society of Soil Science, CRC Press, Boca Raton.
10. Certini G., 2005: Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia*, 143(1), s. 1-10.
11. Černá M., Krsková - Batáříová A., Puklová V., 2009: Obsah olova v krvi dětí a dospělých. Státní zdravotní ústav, online: <http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/obsah-olova-v-krvi-deti-a-dospelych>, cit. 7.10.2015.
12. Chen M., Ma L. Q., Singh S. P., Cao R. X., Melamed R., 2003: Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Advances in Environmental Research*, 8(1), s. 93–102.
13. Cheng S., Hseu Z., 2002: In-Situ Immobilization of Cadmium and Lead by Different Amendments in Two Contaminated Soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 140(1), s. 73–84.
14. Das P., Samantaray S., Rout G. R., 1997: Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environmental Pollution*, 98(1), s. 29-36.
15. Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J., Joussein E., 2013: Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} onto a synthetic Mn oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399(1), s. 99-106.
16. Della Puppa L., 2014: Stabilisation of Cu, Cd, Pb and Zn using a novel manganese oxide in contaminated soil. Dizertační práce, Katedra geoenvironmentálních věd FŽP ČZU, Praha, s. 174.
17. Demnerová K., 2003: Bioremediační technologie k odstranění polychlorovaných bifenylů ze životního prostředí. Národní implementační plán pro implementaci Stockholmské úmluvy v České republice, online: http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni_centrum/2003/POPsINV_cast_V

18. Dercová K., Sejáková Z., Skokanová M., Barančíková G., Makovníková J., 2006: Potential use of organomineral complex (OMC) for bioremediation of pentachlorophenol (PCP) in soil. *International biodeterioration & biodegradation*, 58(3), s. 248-253.
19. Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafleche M., 2008: Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), s. 1-31.
20. Dushenkov V., Kumar P. N., Motto H., & Raskin I., 1995: Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environmental science & technology*, 29(5), s. 1239-1245.
21. ECHA, 2014: Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on lead and its compounds in articles intended for consumer use. European Chemicals Agency.
22. Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas S., Mihaljevič M., Klementová M., Šebek O., 2014: Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma*, s. 214 – 215.
23. Ettler V., Tomašova Z., Komarek M., Mihaljevič M., Šebek O., Michalkova Z., 2015. The pHdependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286(1), s. 386–394.
24. Ernst W. H. O., 1996: Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry*, 11(1), s. 163-167.
25. Feng X. H., Zhai L. M., Tan W. F., Liu F., He J. Z., 2007: Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution*, 147(2), s. 366–373.

26. Gobran G. R., Wenzel W. W., Lombi E., 2001: Trace Elements in the Rhizosphere. CRC Press, USA, s. 334.
27. Greenwood N. N., Earnshaw A., 1993: Chemie prvků I. Praha: Informatorium.
28. Gupta U. C., Gupta S. C., 1998: Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health: Implications for management. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 29(11-14), s. 1491-1522.
29. García-Sánchez A., Alvarez-Ayuso E., Rodríguez-Martin F., 2002: Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted soils. Clay Minerals 37, s. 187–194.
30. Harrison R. M., Chirgawi M. B., 1989: The assessment of air and soil as contributors of some trace metals to vegetable plants. I. Use of filtered air growth cabinet, Science of the Total Environment 83(1-2), s. 13-34.
31. Hartley W., Edwards R., Lepp N. W., 2004: Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. Environmental Pollution 131(3), s. 495–504.
32. Kabata-Pendias A., Pendias H., 2001: Trace Elements in Soils and Plants. 3. ed., CRC Press, USA, s. 432.
33. Kafka Z., Vošický J., 1998: Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. Chemické listy 92, s. 789 – 793.
34. Kočí V., Mocová K., 2009: Ekotoxikologie pro chemiky. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, s. 19 – 24.
35. Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. Environmental

Pollution, 172, s. 9–22.

36. Koplík R., Čurdová E., Mestek O., 1997: Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy*, 91(38), s. 38-47.
37. Kožíšek F., Nešpůrková L., Gari W. D., Pomykačová I., Tomášková H., Němcová V., 2008: Olovo a pitná voda: stav v České republice. *Vodní hospodářství*, 58(1), s. 1-4.
38. Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management*, 28, s. 215–225.
39. Leštan D., Luo Ch., Li X., 2007: The use of chelating agents in the remediation of metal contaminated soils: A review, *Environmental Pollution*, 153, s. 3-13.
40. Loučka T., 2014: *Chemie životního prostředí*. Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Fakulta životního prostředí, Ústí nad Labem, s. 8.
41. Luo C. L., Shen Z. G., Li X. D., Baker A. J. M., 2006: Enhanced phytoextraction of Pb and other metals from artificially contaminated soils through the combined application of EDTA and EDDS, *Chemosphere* 63, s. 1773-1784.
42. Malec J., 1999: *Komplexní zhodnocení starých hald po těžbě na Kutnohorsku*. ÚNS-Výzkum, Kutná Hora.
43. Mao X., Han F. X., Shao X., Guo K., McComb J., Arslan Z., Zhang Z., 2016: Electro-kinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead, arsenic and cesium from contaminated paddy soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, 125, 16-24.

44. Manceau A., Lanson B., Drits V. A., 2002: Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(15), s. 2639–2663.
45. Marschner H., Römheld V., 1996: "Root-induced changes in the availability of micronutrients in the rhizosphere." *Plant Roots: The Hidden Half*, second ed. Marcel Dekker, New York, s. 557-579.
46. Matějů V., 2006: *Kompendium Sanačnických Technologíí*. 1 vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor.
47. Melamed R., Cao X., Chen M., Ma L. Q., 2003: Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment* 305(1–3), s. 117–127.
48. Mench M., Amans V., Sappin-Didier V., Fargues S., Gomez A., Löffler M., Masson P., Arrouays D., 1997: A study of additives to reduce availability of Pb in soil to plants. In: Iskandar, I.K., Adriano, D.C. (Eds.), *Remediation of Soils Contaminated with Metals*. Science Reviews, Northwood, UK, s. 185–202.
49. Michálková Z., Komárek M., Šillerová H., Della Puppa L., Joussein E., Bordas F., Vaněk A., 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, s. 226–234.
50. Michálková Z., Komárek M., Veselksá V., Číhanová S., 2016: Selected Fe and Mn (nano)oxides as perspective amendments for the stabilization of As in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, s. 1-14.
51. Millaleo R., Reyes-Díaz M., Ivanov A. G., Mora M. L., Alberdi M., 2010: Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation

- and resistance mechanisms. *Journal of soil science and plant nutrition*, 10(4), s. 470-481.
52. Navrátil T., Rohovec J., 2006: Olovo, těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír*. Online <http://casopis.vesmir.cz/clanek/olovo>, cit. 7.10.2015.
53. Nováková T., Šváb M., Švábová M., 2009: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chemické Listy*, 103(7), s. 524-532.
54. Nowack B., Kari F. G., Krüger H. G., 2001: The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 125(1), s. 243-257.
55. Ownby D. R., Galvan K. A., Lydy M. J., 2005: Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. *Environmental Pollution*, 136(2), s. 315-321.
56. Pařízek J., 2009: Olovo – plíživá smrt. *Minerální suroviny* 3/2009, online: <http://www.svet-kamenu.cz/gallery/images/pdf/Olovo.pdf>, cit. 8.10.2015.
57. Petříková V., Ustjak S., Roth J., 1995: Heavy-metals contamination of agricultural crops and soils in 5 regions of the czech-republic with different immission pollution load. *Rostlinná Výroba*, 41(1), s. 17-23.
58. Post J. E., 1999: Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 96(7), s. 3447-3454.
59. Rauret G., 1998: Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), s. 449-455.
60. Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A. M., Davidson C. M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau

- H., Quevauviller P., 2000: Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environment Monitoring*, 2(3), s. 228-233.
61. Rieuwerts J., Farago M., Cikrt M., Bencko V., 1999: Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 58(3), s. 317-335.
62. Salisbury F. B., Ross C. W., 1992: *Plant Physiology*. 4th ed., Wadsworth Publishing.
63. Shah K. et Nongkynrih J. M., 2007: Metal hyperaccumulation and bioremediation, *Biologia Plantarum*, 51(4), s. 618-634.
64. Schmidt U., 2003: Enhancing phytoextraction: The effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation, and leaching of heavy metals, *Journal of Environmental Quality*, 32(6), s. 1939-1954.
65. Smrček S., 2003: Fytoremediace – metoda dekontaminace půd a vod znečištěných organickými látkami, kovy a radionuklidy. České vysoké učení technické, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.
66. Soudek P., Petrová Š., Benešová D., Kotyza J., Vaněk T., 2007: Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické Listy* 102, s. 346 – 352.
67. Státní zdravotní ústav, 2013: Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2014, online: [documents/chzp/voda/pdf/monit/voda_2014.pdf](https://documents.chzp/voda/pdf/monit/voda_2014.pdf), cit. 14.10.2015.
68. Starý, J., Kavina, P., Vaněček, M., Sitenský, I., Kotková, J., Hodková, T.,

- 2009: Surovinové zdroje České republiky. Nerostné suroviny (stav 2008). Praha: Ministerstvo životního prostředí České republiky.
69. Tlustoš P., Száková J., Mühlbachová G., Neughschvandtner R., Habart J., 2012: Fytoremediační technologie podporované fytoextrakce, certifikovaná metodika. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.
70. Geological Survey (USGS), 2012: Mineral Commodity Summaries: 2012. Government Printing Office.
71. Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P., 2002: Electrokinetic soil remediation — critical overview. *The Science of the Total Environment*, 289(1), s. 97 - 121.
72. Vostal J., Mutinský J., 1995: Obsah rizikových prvků v zemědělských půdách na imisně zatíženém území severozápadní části ČR. *Rostlinná Výroba-UZPI (Česká Republika)*, 41, s. 297-302.
73. Vyhláška č. 13/1994 Sb., Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
74. Tlustoš P., Száková C. D. I. J., Šichorová C. I. K., Pavlíková D., Balík, J., 2006: Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. Vědecký výbor fytosanitární a životního prostředí. VÚRV, v.v.i., Praha-Ruzyně.
75. Wang Y. M., Chen T. C., Yeh K. J., Shue M. F., 2001: Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials*, 88 (1), s. 63–74.
76. Wenzel W. W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E., Adriano D.C., 2001: Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica chimica acta*, 436(2), s. 309-323.

77. Zaman M. I., Mustafa S., Khan S., Xing B., 2009: Heavy metal desorption kinetic as affected by of anions complexation onto manganese dioxide surfaces. *Chemosphere*, 77(6), s.747–755.
78. Zhao W., Feng X., Tan W., Liu F., Ding S., 2009: Relation of lead adsorption on birnessites with different average oxidation states of manganese and release of $Mn^{2+}/H^+/K^+$. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4): s. 520–526.
79. Zhao W., Wang Q. Q., Liu F., Qiu G. H., Wen Feng Tan W. F., Xiong Han Feng X. H., 2010: Pb^{2+} adsorption on birnessite affected by Zn^{2+} and Mn^{2+} pretreatments. *Journal of Soils and Sediments*, 10(5), s. 870–878.

Internetové zdroje

80. Cenia, 2008: Stav životního prostředí v jednotlivých krajích ČR, online: <http://www1.cenia.cz/www/node/238>, cit. 14.10.2015.
81. Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ), 2013: Grafická ročenka, online: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/13groc/gr13cz/IV6_TK_CZ.html, cit. 13.10.2015.
82. Dejmal I., 2009: Návrh územního plánu města Příbram. Ivan Plicka Studio, online: <http://pribram.eu/zivot-ve-meste/zivotni-prostredi/prirodni-podminky-pribrami.html>, cit. 12.10.2015.
83. Integrovaný registr znečišťování, 2015: Olovo a sloučeniny. Online: <http://www.irz.cz/node/74>, cit. 14.10.2015.
84. Piskač P., Čermák V., 2004: Olovo. Ekotoxikologická databáze, online: <http://www.piskac.cz/ETD/>, cit. 9.10.2015.