

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



Rizikové prvky v půdě, kontaminace a remediace

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Zuzana Michálková

Bakalant: Martina Umlaufová

© 2015 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Martina Umlaufová

Územní technická a správní služba

Název práce

Rizikové prvky v půdě, kontaminace a remediac

Název anglicky

Risk elements in soil, contamination and remediation

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se rizikových prvků a související půdní kontaminace. Bude pojednáno o základních vlastnostech rizikových prvků, jejich zdrojích, působení na živé organismy a chování v půdě. Budou též popsány remediační techniky používané pro ošetření takto kontaminovaných půd.

V experimentální části práce bude posouzena aktivita půdní dehydrogenázy (tj. nepřímý ukazatel kvantity mikrobiálního osazení půdy) v kontaminovaných půdách ošetřených nanomagnhemitem, nanomagnetitem a amorfním oxidem manganu.

Metodika

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

Doporučený rozsah práce

30-40 stran dle potřeby

Doporučené zdroje informací

- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266, 141 -166.
- 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.
- Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2006. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper and arsenic in soil. *Environmental Pollution* 144, 62-69.
- 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.
- Pulford, I. D., Watson, C., 2003. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees-a review. *Environment International* 29, 529 – 540.
- Rogers, J.E., Li, S.W., 1985. Effects of metals and other inorganic ions on soil microbial activity: soil DH assay as a simple toxicity test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 34, 858-865.

Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková

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 02. 04. 2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Zuzany Michákové, a že jsem všechny literární prameny a další informační zdroje, ze kterých jsem čerpala, uvedla v seznamu literatury.

V Kladně 2. 4. 2015

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí bakalářské práce, paní Ing. Zuzaně Michálkové, za odborné vedení, ochotu, trpělivost a vstřícnost při zpracování mé bakalářské práce.

Rizikové prvky v půdě, kontaminace a remediace

Risk elements in soil, contamination and remediation

Abstrakt

Životní prostředí se celosvětově potýká s problémem kontaminace rizikovými prvky. Existuje řada remediačních technologií využitelných pro remediaci kontaminované půdy. Výběr vhodné technologie závisí na místních podmínkách, rychlosti s jakou má být provedena a v neposlední řadě na finanční náročnosti dané techniky. Vhodným remediačním postupem při kontaminaci půdy rizikovými prvky je dlouhodobě využívaná stabilizace. Oproti jiným remediačním technologiím je využitelná pro řešení problému ploch kontaminovaných více prvky zároveň, přičemž nejsou narušeny fyzikální vlastnosti půdy. Umožňuje využití jak přirozených, tak chemicky syntetizovaných činidel v relativně krátkém čase při minimálních nákladech. Úspěšnost procesu a finanční náročnost je odvislá od správné volby příslušného stabilizačního činidla snižujícího mobilitu a biologickou dostupnost daného prvku.

V experimentální části práce byl proveden test určení dehydrogenázové aktivity, jejíž míra byla stanovena dle produkce formazanu. Byl posouzen vliv rizikových prvků a vybraných stabilizačních činidel (maghemit, magnetit, amorfní oxid manganu) na činnost půdních mikroorganismů. Maghemit a magnetit aktivitu dehydrogenázy zvýšily jen v jednom případě, u dvou zbylých půdních vzorků ji nikterak významně neovlivnily. V případě aplikace amorfního oxidu aktivita výrazně vzrostla u všech půdních vzorků, což značí možný úspěch stabilizačního procesu a obnovu půdního prostředí.

Klíčová slova: aktivita půdní dehydrogenázy, stabilizace, amorfní oxid manganu, maghemit, magnetit

Abstract

Environment worldwide faces with the problem of risk elements contamination. There are many remediation technologies usable for remediation of contaminated soil. Selection of appropriate technology depends on local conditions, the speed with which should be remediation done and not least financial cost of the technique. Preferred remediation technology for soil contaminated by risk element is in the long term used stabilization. Compared to other remediation technologies, stabilization is useful for solving the problem of multiple elements contaminated areas, while soil physical character is not changed. Stabilization is inexpensive and fast recovery process. Natural and synthetic amendments may be used. The success of the process and total costs depends on the correct choice of an appropriate stabilizing amendment decreasing mobility of the element.

For assessment of the influence of risk elements and stabilizing amendments (maghemite, magnetite, amorphous manganese oxide) on the activity of soil microorganisms was determined soil dehydrogenase activity, which was proved by test and defined by formazan production. The activity was influenced by maghemite and magnetite only in one case. Application of amorphous manganese oxide successfully increased dehydrogenase activity of all the samples. This can be possible proof of stabilization process and restoration of soil environment.

Key words: soil dehydrogenase activity, stabilization, amorphous manganese oxide, maghemite, magnetite

Obsah

1	Úvod	10
2	Cíle práce	11
3	Charakteristika vybraných rizikových prvků	12
3.1	Arzen	12
3.1.1	Antropogenní zdroje.....	12
3.1.2	Toxicita arzenu.....	12
3.2	Kadmium	13
3.2.1	Antropogenní zdroje.....	13
3.2.2	Toxicita kadmia.....	14
3.3	Chrom.....	14
3.3.1	Antropogenní zdroje.....	14
3.3.2	Toxicita chromu	15
3.4	Měď	15
3.4.1	Antropogenní zdroje.....	15
3.4.2	Toxicita mědi	15
3.5	Rtuť.....	15
3.5.1	Antropogenní zdroje.....	16
3.5.2	Toxicita	16
3.6	Nikl.....	17
3.6.1	Antropogenní zdroje.....	17
3.6.2	Toxicita	17
3.7	Olovo	17
3.7.1	Antropogenní zdroje.....	18
3.7.2	Toxicita	18
3.8	Vanad.....	19
3.8.1	Antropogenní zdroje.....	19
3.8.2	Toxicita	19
3.9	Zinek.....	19
3.9.1	Antropogenní zdroje.....	20
3.9.2	Toxicita	20
4	Kontaminace.....	21
4.1	Lokální kontaminace	21

4.2	Difúzní kontaminace	21
4.3	Stav v České republice	22
5	Remediace.....	24
5.1	In-situ remediace	24
5.1.1	Bioleaching	24
5.1.2	Fytoremediace	25
5.1.3	Fytoextrakce	25
5.1.4	Stabilizace	26
5.1.4.1	Arzen	27
5.1.4.2	Chrom	28
5.1.4.3	Měď	29
5.1.4.4	Olovo	29
5.1.4.5	Zinek	29
5.1.4.6	Víceprvková kontaminace	30
5.1.5	Elektrokinetická sanace.....	31
5.1.5.1	Metoda Lasagna™	32
5.2	Remediace Ex-Situ	32
5.2.1	Vymývání a praní	32
5.2.2	Chemická extrakce	34
6	Experimentální část	35
6.1	Materiál a metody.....	35
6.1.1	Vlastnosti testovaných (nano)oxidů a modelových půd	35
6.2	Test aktivity půdní dehydrogenázy	38
6.2.1	Výpočet	39
6.2.1.1	Stanovení sušiny	39
6.2.1.2	Statistická analýza	40
6.3	Výsledky.....	41
6.4	Diskuse	43
7	Závěr	45
8	Přehled literárních zdrojů.....	46

1 Úvod

Lidská společnost v posledních dekádách prošla obrovským technickým rozvojem. Tento pokrok významnou měrou člověku usnadnil život. Přinesl ovšem s sebou změny chemické, fyzikální, biologické a sociální.

Velký rozmach hutního a těžkého průmyslu ve 20. století negativně ovlivnil životní prostředí. Rizikové prvky, přirozeně se vyskytující v zemském obale, byly vlivem antropogenní činnosti distribuovány v nadlimitních koncentracích do všech složek životního prostředí. Došlo ke kontaminaci vod a půdy především v okolí dolů a průmyslových závodů.

Některé rizikové prvky jsou zároveň esenciálními stopovými prvky, jež jsou v nezbytném množství důležité pro správné fungování organismu. Přesto však ve zvýšeném množství představují nebezpečí pro živočichy, rostliny, ohrožují zdraví člověka. Prvky se hromadí v rostlinných částech, dostávají se do potravního řetězce.

Toxicitu rizikových prvků dokládají případy hromadných otrav z Japonska, kde vlivem konzumace rýže s vysokým obsahem kadmia propukla u obyvatel nemoc zvaná „itai-itai“. V Bangladéši spotřeba kontaminované vody arzenem zapříčila úmrtí několika tisíců obětí.

K odstranění kontaminantů z životního prostředí byl proto nutný vývoj vhodných remediačních technologií. Při sanaci rizikových prvků se nejčastěji užívá metod stabilizace, vymývání a praní, elektrokinetické metody, chemické extrakce či remediační schopnosti rostlin a mikroorganismů.

2 Cíle práce

1. Cílem bakalářské práce je literární rešerší přiblížit problematiku kontaminace půdy nejčastěji se vyskytujícími rizikovými prvky a popsat vhodné remediační technologie.
2. Cílem v experimentální části práce je posoudit vliv kontaminantu a aplikovaných stabilizačních činidel na aktivitu půdní dehydrogenázy.

3 Charakteristika vybraných rizikových prvků

3.1 Arzen

Arzen je esenciální polokov, který se vyskytuje ve třech alotropických modifikacích: žlutá, černá, šedá. Podobá se fosforu, může ho zastupovat v některých reakcích (Pertold, 1998).

Arzen vyskytující se přirozeně v životním prostředí pochází z litosféry (Pertold, 1998). Objevuje se ve více než 200 minerálech, nejčastěji je zastoupen v rudách (Selinus et al., 2013). Jeho průměrný obsah v zemské kůře se pohybuje okolo 3 mg/kg, procentuální zastoupení arzenu se však v různých horninách odlišuje. V žulách je to okolo 2mg/kg, v pískovcích a vápencích 1mg/kg, v břidlicích 10 mg/kg (Pertold, 1998).

Přítomnost arzenu lze pozorovat na nalezištích některých nerostných surovin. V České republice se arzen vyskytuje nejvíce v Mokrsku, kde je ložisko zlata. Koncentrace arzenu je až 1000mg/kg v rudní zóně (Pertold, 1998).

3.1.1 Antropogenní zdroje

Mezi nejvýznamnější zdroje arzenu podmíněné lidskou činností patří výroba přípravků sloužících ke konzervaci dřeva, při které se spotřebovává až 90% veškerého užívaného arzenu (MŽP, 2006). Další průmyslové využití nachází při výrobě pesticidů, herbicidů, rodenticidů, akumulátorů a polovodičů GaAs a InAs a ve sklářském průmyslu (Athar et Vohora, 1995).

Celkové množství arzenu vyprodukovaného na území České republiky za dobu těžby nerostných surovin se pohybuje v rozmezí 740 až 1200 tisíc tun (Pertold, 1998). Emise arzenu se v letech 2005 – 2011 pohybovaly mezi 2,6 – 4,6 tun, přičemž v roce 2011 to bylo 3,3 tuny vyprodukovaného arzenu (MŽP, 2013).

3.1.2 Toxicita arzenu

Arsen se přirozeně vyskytuje ve vysokých koncentracích v podzemních vodách v mnoha zemích světa. Kontaminovaná voda užívaná k denní spotřebě, přípravě a omývání jídla, představuje pro veřejnost největší hrozbu. Dlouhodobá spotřeba kontaminované vody způsobuje rakovinu, poleptání kůže, diabetes a kardiovaskulární onemocnění (WHO, 2012).

Elementární arzen toxický není, v organismu je však metabolizován na látky toxické. Všechny ostatní sloučeniny, ve kterých se arzen vyskytuje, jsou toxické. Sloučeniny As^{3+} jsou pětikrát až dvacetkrát toxičtější než As^{5+} (MŽP, 2006).

V roce 2001 bylo přisuzováno dlouhodobé spotřebě kontaminované vody v Bangladéši 9 100 mrtvých a 125 000 obětí s doživotními následky (Lokuge et al., 2004). Z historie českých zemí lze uvést příklad Těšínské nemoci včel z roku 1923, kdy došlo k vysokému úhynu v důsledku požití arzenu, který vzniká emisemi při spalování méně kvalitního uhlí (Pertold, 1998).

3.2 Kadmium

Tento měkký, poddajný, stříbrný nebo modravý kov, bez chuti a bez zápachu, svými vlastnostmi připomíná zinek, v jehož rudách ho lze v přírodě nalézt (ICDA, 2015). Například se vyskytuje ve sfaleritu (ZnS) s obsahem kadmia až 0,5% a smithsonitu (ZnCO_3) s až 5% kadmia. Zinkové rudy jsou proto i významným zdrojem kadmia (Mihaljevič et Šebek, 1995). Čisté kadmium se přirozeně nevyskytuje (Cobb, 2007).

Kadmium se do životního prostředí přirozeně dostává při procesech eroze a abraze hornin a půd, při požárech a vulkanické činnosti. V zemské kůře se jeho průměrný obsah pohybuje v rozmezí 0,1-0,5 mg/kg (ICDA, 2015). Nejběžnější oxidační stav je 2+ (MŽP, 2006).

3.2.1 Antropogenní zdroje

Množství kadmia prudce vzrostlo mezi lety 1800 – 1960 v návaznosti na průmyslovou revoluci a užívání fosilních paliv. Od roku 1960 procento kadmia v životním prostředí klesá díky emisním kontrolám a pokročilejším technologiím produkce, které přestaly užívat výrobky obsahující kadmium.

Největším zdrojem produkujícím emise kadmia v dnešní době je především spalování fosilních paliv, hnojení umělými hnojivy s obsahem kadmia, galvanické pokovování, cementářská produkce (ICDA, 2015), výroba solárních článků, telefonních sítí, nukleárních článků, baterií a pokovování (Athar et Vohora, 1995).

3.2.2 Toxicita kadmia

Pro lidskou populaci představuje nejvýznamnější zdroj kadmia strava (WHO, 2011). Jeho toxicita spočívá v inhibici sulfohydrolylových enzymů a kompetici s železem, zinkem, mědí, vápníkem. Snižuje vylučování inzulínu, vede k růstu krevního cukru a vylučování glukózy močí (Mihaljevič et Šebek, 1995), čímž těžce poškozuje ledviny, které nejsou schopny vázat důležité minerály (Athar et Vohora, 1995).

Kumulace kadmia v lidském organismu vede k rozvoji chronického onemocnění měknutí kostí, tzv. osteomalacii (WHO, 2011). Zvýšený výskyt tohoto onemocnění byl pozorován v Japonsku, kde hlavní složku stravy tvoří rýže. Pole zde byla často zavlažována znečištěnou povrchovou vodou, což umožnilo vstup kadmia do potravního řetězce (Mihaljevič et Šebek, 1995).

Závažnost kadmia spočívá i v tom, že zvyšuje účinky jiných toxických kovů jako je měď a zinek (Sigel et al., 2013), způsobuje rakovinu prostaty a je teratogenní (MŽP, 2006).

3.3 Chrom

Je to esenciální stříbrošedý kov vyskytující se ve všech oxidačních stavech, ale pouze stavy 0, 2+, 3+, 6+ jsou běžné. Ve sloučeninách je nejstabilnější ve stavu 3+ (MŽP, 2006). Přirozeně se vyskytuje v horninách, půdách, rostlinách, organismech, vulkanických vyvěřelinách a plynech (WHO, 2013a). Vyznačuje se vysokým bodem varu a tání. Čistý chrom je chemicky málo reaktivní, což ho činí resistantním vůči korozi (Lepora, 2006).

3.3.1 Antropogenní zdroje

Mezi hlavní zdroje emisí lze zařadit spalování fosilních paliv, při kterých se do ovzduší uvolňují prachové částice ve formě Cr^{3+} , výfukové plyny, odpadní vody ze strojírenství a metalurgie, chladicí vody s inhibitory koroze, cementárny a kožedělný průmysl (MŽP, 2006). Chrom se vyskytuje i v produktech denní spotřeby. Pigmenty oxidu chromitého jsou přidávány do barev, plastů, stavebních hmot, užívány k barvení keramiky a skla. Hydratovaný oxid chromitý je používán v dekorativní kosmetice k prodloužení doby její trvanlivosti (WHO, 2009).

3.3.2 Toxicita chromu

Sloučeniny Cr^{6+} jsou výrazně jedovatější než sloučeniny Cr^{3+} . Dlouhodobá expozice se projevuje vředy a nádory dutiny nosní, rakovinou plic, zažívacího traktu, poleptáním kůže, sliznice, je zde i riziko proděravění nosní přepážky (MŽP, 2006).

3.4 Měď

Měď je měkký, esenciální, oranžovohnědý kov, který výborně vede elektrický kov a teplo. Naleziště mědi a jejích rud se nacházejí po celém světě, nejvíce však v Severní a Jižní Americe, Africe, v pohoří Uralu (Richardson, 1996). Měď není velmi reaktivním prvkem, proto ji lze často najít jako čistý kov (Beatty, 2001). Vznikající vrstva na jejím povrchu ji velmi dobře chrání proti korozi. Ve sloučeninách se vyskytuje s oxidačním číslem 1+ a 2+ (MŽP, 2006).

3.4.1 Antropogenní zdroje

Při spalování fosilních paliv či při těžbě a následném zpracování rud mědi se měď uvolňuje do vzduchu. Atmosférickou depozicí se dostává ze vzduchu do všech složek životního prostředí. Příčinou výskytu v povrchových vodách mohou být odpadní vody z povrchových úprav kovů. Dalším zdrojem znečištění může být užívání algicidů a fungicidů s obsahem mědi (Athar et Vohora, 1995).

3.4.2 Toxicita mědi

Měď se široce využívá v domácnostech ve vodovodním potrubí, kdy se při jeho zkorodování uvolňuje do vody. Množství takto uvolněné mědi závisí na mineralizaci vody, její teplotě, pH a tom, jak dlouho voda v potrubí setrvává (EPA, 2013).

Krátkodobá denní spotřeba vody s nadlimitním množstvím mědi vyvolává gastrointestinální potíže (EPA, 2013). Dlouhodobé vystavení vyšším dávkám mědi může způsobit poškození jater, ledvin, anemii (MŽP, 2006) a oxidační stres, kterému však může zabránit dostatek vitamínu E a beta-karotenu (Gaetke et Chow, 2003).

3.5 Rtuť

Rtuť se přirozeně vyskytuje v zemské kůře. Byla známá už starým Řekům, Římanům a Číňanům. Stopy rtuti byly nalezeny i ve 3 500 let starých egyptských hrobkách. Je to jediný kov, který je při běžné pokojové teplotě tekutý (Lew, 2009). Vyskytuje se stejně vzácně jako stříbro, avšak není tolik ceněná. V přírodě ji lze

nalézt hlavně ve sloučeninách tvořících minerály. Nejrozšířenějším minerálem obsahujícím rtuť je sulfid rtuťnatý (HgS), známý jako rumělka (Watt, 2005). Lehce tvoří amalgámy s běžnými kovy kromě železa. Běžný oxidační stav, ve kterém se vyskytuje, je 1+, 2+ a výjimečně 3+ (MŽP, 2006).

3.5.1 Antropogenní zdroje

Okolo 80% rtuti produkované antropogenní činností je emitováno do vzduchu ve formě kovové rtuti (MŽP, 2015). Rtuť se používá k výrobě baterií, měřicích zařízení, elektrických přepínačů, žárovek, dentálních amalgámů, ve farmaceutickém, kosmetickém, chemickém průmyslu (Athar et Vohora, 1995).

Nejvýznamnějším zdrojem emitované rtuti je spalování fosilních paliv a zpracování rud s jejím obsahem. Zbylých 25% celkových emisí je uvolňováno do půdy a vody z umělých hnojiv, komunálního odpadu a průmyslových odpadních vod (MŽP, 2006).

3.5.2 Toxicita

Jedovatost sloučenin rtuti je dána zejména jejich schopností rozpouštět se ve vodě. Nejvíce rizikové jsou v tomto případě sloučeniny Hg^{2+} (MŽP, 2006).

Páry rtuti (WHO, 2013b) jsou těžší než vzduch a hromadí se na těžko odvětrávaných a níže položených místech (MŽP, 2006). Vdechování výparů může mít ničující dopad na nervovou a zažívací soustavu, imunitní systém, plíce a játra. Anorganické soli rtuti ve styku s kůží způsobují její poleptání. V případě inhalace, požití nebo styku s pokožkou mohou nastat neurologické potíže a poruchy chování (WHO, 2013b).

Organické sloučeniny rtuti jako methylртуť mohou vstupovat do potravního řetězce, kde se z nižší úrovně dostávají do vyšší skrze saturovanou rybí potravu. Konzumace ryb vystavených masivnímu vypouštění sloučenin rtuti může vést k otravě jednotlivců, která je mnohem častější než otrava při práci v průmyslu s anorganickými sloučeninami rtuti. Otrava se projevuje jako poruchy centrálního nervového systému. Dochází k ataxii-poruše koordinace pohybů, dysarthrii – poruše řeči, změnám na očním pozadí a dásních (Kaufman, 2007).

3.6 Nikl

Nikl je stříbrobílý, kujný, tažný kov. Je esenciální pro rostliny, pravděpodobně i pro živočichy i člověka (Siegel, 2002). Přirozeně se vyskytuje v půdě, vodě a atmosféře. Jeho obsah v zemské kůře je 0,008% (Ebdon et al., 2001). Největší naleziště rud niklu se nacházejí na území Kanady, Filipín, Kuby a v severní části Sibíře (Crundwell et al., 2011). Nejčastěji se vyskytuje s oxidačním číslem +2, v komplexních sloučeninách i ve stavu 0, +1, +3 (MŽP, 2006).

3.6.1 Antropogenní zdroje

Primárním zdrojem niklu v ovzduší je spalování fosilních paliv. V menší míře je uvolňován při těžbě, zpracování a výrobě. Přes 90% veškerého v průmyslu spotřebovaného niklu se používá na výrobu nerezové oceli. Zbytek se objevuje v elektrických zařízeních, bateriích, mincích, špercích, jako katalyzátor při chemických reakcích. Nesprávné nakládání s odpadními kaly může způsobit kontaminaci vod (Ebdon et al., 2001).

3.6.2 Toxicita

Nikl svou jedovatostí představuje velké riziko. Jeho velikost je závislá na délce expozice a přijatém množství. Vdechování niklového prachu může zpříčít rozvoj karcinomu plic, nosní přepážky. Zvýšený výskyt těchto onemocnění se objevuje u dělníků v továrnách, kde se nikl zpracovává (Ebdon et al., 2001). Nikl je nejčastější globální příčinou kontaktní alergie postihující především ženy. Při styku pokožky s niklem vzniká kožní dermatitida, projevuje se svěděním a zrudnutím (Grammer et Greenberger, 2012). Může se objevit orální alergie, protože nikl je přijímán i stravou. Nikl se přirozeně vyskytuje v živočišných i rostlinných potravinách, které ho obsahují více. Z toho důvodu ho nelze z potravy zcela vyloučit (Suková, 2003).

3.7 Olovo

Olovo je měkký, šedý, lesklý, tažný a kujný kov tvořící zemskou kůru. Má jedenáctkrát větší hustotu než voda (Watt, 2002) – 11, 34 kg/m³. Čisté olovo v přírodě lze nalézt jen extrémně vzácně, nejčastěji se objevují sloučeniny s mocenstvím 2+, které jsou nejstálejší, a 4+ (MŽP, 2006).

Mezi běžně nacházené minerály s obsahem olova patří galenit (PbS) a cerrusit (PbCO₃). Olovnaté rudy často obsahují jako doprovodný prvek stříbro (Navrátil et Rohovec, 2006).

3.7.1 Antropogenní zdroje

Rozvoj automobilového průmyslu ve 20. století přinesl další využití olova. Do benzínu bylo přidáváno tetraethylolovo, které zvýšilo oktanové číslo a zpomalilo spalování. Do benzínu byl přidáván 1,2-dibromethan, který převedl olovo během spalování na těkavý bromid olovnatý. Protože ale proces spalování v motorech nebyl dokonalý, nacházelo se ve výfukových plynech i tetraethylolovo.

Bromid olovnatý vstupoval do atmosféry v podobě aerosolu, jež je při styku s dešťovými a povrchovými vodami dobře rozpustný. Prostřednictvím srážek aerosoly kontaminovaly půdu, kde se olovo hromadilo v půdních horizontech bohatých na organickou hmotu.

Rostliny mohou přijímat olovo kořenovou soustavou, ale také i respiračními orgány. Vegetace rostoucí u komunikací obsahovala množství nespáleného tetraethylolova, plodiny vykazovaly červené zabarvení, které poukazovalo na obsah olova. Spolu s rostlinnou stravou přecházelo olovo do těl živočichů a lidské populace.

V roce 2001 byl zákonem zakázán prodej olovnatého benzínu (Navrátil et Rohovec, 2006).

Navzdory tomu, že se technologie stále vyvíjejí, těžba olova s sebou stále přináší negativní dopady na životní prostředí a usiluje se tedy o snížení jeho použití. Největší využití nachází olovo při výrobě elektrických akumulátorů. V roce 2004 tvořilo z celosvětové spotřeby olova 71% olovo použité právě na jejich výrobu (Casas et Sordo, 2006).

3.7.2 Toxicita

Olovo je už mnoho století známé jako jed. O otravách olovem se zachovaly důkazy. Ve starověkém Římě se skladovalo víno v olověných sudech, přičemž reagovalo s olovem obsažených na jejich stěnách a dostávalo se tak do nápoje. Bohatí Římané trpěli poruchami chování, psychickými poruchami, ztrátou libida. Tyto projevy byly popsány u císařů Nerona a Kaliguly (Navrátil et Rohovec, 2006).

Expozice olovem může vyvolat neurologické problémy, poškození ledvin, jater, červených krvinek a pokles inteligenčního kvocietu. Olovo je klasifikováno jako potenciální karcinogen (Ebdon et al., 2001).

3.8 Vanad

Vanad je velmi tvrdý, šedý, kujný kov. Hojně se vyskytuje v biosféře, kde má svoji nezastupitelnou roli v biologických systémech. Je uvolňován ze zemské kůry, v malých koncentracích ho lze nalézt ve sladkovodních vodách i oceánech (Perk, 2007). Nejčastěji se vyskytuje v oxidačních stavech +2, +3 a +6 (MŽP, 2006).

3.8.1 Antropogenní zdroje

Spalováním fosilních paliv vznikají oxidy vanadu (V_2O_4 a V_2O_5), které jsou emitovány do atmosféry, kde reagují s oxidem siřičitým a oxidem sírovým za vzniku kyseliny sírové, která je jednou z příčin kyselých dešťů. Další emise vanadu z lidské činnosti pocházejí z jeho těžby a zpracování. Znečištění životního prostředí vanadem nepředstavuje globální problém, může se však vyskytovat v průmyslových oblastech a okolí velkoměst (Rehned, 2008).

3.8.2 Toxicita

Inhalace prachu vanadu a styk oxidu vanadičného s pokožkou má vysoce dráždivé účinky. Oxid vanadičný je nejčastější sloučenina vanadu způsobující průmyslové otravy. Objevuje se slzení, pálení očí, bronchitida. Může přejít v akutní zánět plic, který může zapříčinit při nadměrné expozici smrt (Tarradellas et al., 1997).

3.9 Zinek

Zinek je snadno tavitelný vodivý kov s vysokým redukčním potenciálem, který je při normálních teplotách křehký, kujný při teplotách 100 až 150 °C. Při teplotě 210 °C je znovu křehký, za vysokých teplot opět kujný a měkký. Ve sloučeninách se vyskytuje ve formě Zn^{2+} (MŽP, 2006).

Obsah zinku v zemské kůře se pohybuje mezi 52 až 80 mg/kg v suchém stavu (Bini et Bech, 2014).

Rudy zinku se nacházejí ve většině částí světa (Gray, 2006) a těží se ve více než padesáti zemích světa. Hlavním producentem zinku je Čína, následovaná Austrálií, Peru, Kanadou a Spojenými státy (Lew, 2008).

Ložiska zinku se nacházejí hlouběji pod zemským povrchem, kde se těží 80% rud zinku (Lew, 2008). Nejběžnější rudou zinku je sulfid zinečnatý (ZnS), známý jako sfalerit. Přes 95% celosvětově vytěženého zinku se získává právě z této rudy (Gray, 2006).

3.9.1 Antropogenní zdroje

Zdrojem emisí zinku z lidské činnosti je primárně spalování fosilních paliv, jeho těžba a úprava, průmyslové vody z jeho zpracování a aplikace hnojiv s jeho obsahem. Používá se jako ochranná vrstva proti korozi pro další kovy, na fotografický papír, díky luminiscenci v televizorech (Bini et Bech, 2014). Znečištění přírodních vod a půd zinkem je zapříčiněno především atmosférickou depozicí (MŽP, 2006).

3.9.2 Toxicita

Akutní intoxikace zinkem se projevuje gastrointestinálními potížemi. Po několika hodinách nebo dnech však organismus dokáže přebytečný zinek vyloučit (Bini et Bech, 2014).

4 Kontaminace

Zlepšení sociálního a ekonomického statutu lidské společnosti v posledních několika dekádách vede k rozvoji zemědělské a průmyslové produkce. Některé z aktivit spojené s tímto rozvojem mají však nepříznivý vliv na kvalitu půdy, což má dopad na lidské zdraví, kvalitu životního prostředí (Perk, 2007) a ekonomické hledisko – výnosnost půdy. Při posuzování míry kontaminace se nejčastěji používá humanotoxikologického hlediska (MŽP, 2014).

Výrazy znečištění a kontaminace jsou shodně užívány v případech, kdy jsou lidskou činností produkovány škodlivé látky. Tyto látky, označované jako polutanty nebo kontaminanty, vzniklé antropogenní činností nemusí však být pouze syntetického původu. Příkladem může být třeba plutonium, chemický prvek, který se přirozeně vyskytuje v životním prostředí. Mezi nejrozšířenější polutanty patří přirozeně se vyskytující sloučeniny a hnojiva.

Někteří z expertů rozlišují mezi výrazy znečištění a kontaminace. Kontaminace je označení pro situaci, kdy je znečišťující látka přítomna v životním prostředí, ale nezpůsobuje žádnou újmu, zatímco výraz znečištění je užíván v situaci, kdy má látka negativní vliv (Perk, 2007).

Dle způsobu, podle kterého ke kontaminaci došlo, ji dělíme na lokální a difúzní (Tarradellas et al., 1997).

4.1 Lokální kontaminace

Je důsledkem hlavně industriálních činností jako těžba a následné zpracování nerostů, ukládání odpadů, případně haváriemi, při nichž unikly toxické látky. Hlavní příčinou lokální kontaminace zemědělské půdy je užití hnojiv a kalů z čistíren odpadních vod, případně skládky odpadů. V zemích Evropské unie se odhaduje existence 300 000 až 1 500 000 lokálně kontaminovaných míst. Nejednotnost v definování kontaminovaných míst způsobuje tak velký odhadní rozsah (Tarradellas et al., 1997).

4.2 Difúzní kontaminace

Je zapříčiněna atmosférickou depozicí látek podléhajících dálkovému přenosu a zemědělskou či průmyslovou činností, jako užití kalů, hnojiv, pesticidů (Tarradellas et al., 1997). Některé látky tak lze nalézt ve všech částech světa, jako např. DDT. Studie realizovaná ve Švýcarsku na zemědělských půdách ukázala, že ve

všech případech atmosférická depozice zapříčinila výskyt polyaromatických uhlovodíků v půdě. Těsná blízkost průmyslových závodů a měst je nejčastější příčinou difuzní kontaminace na regionální úrovni, především v případě rizikových prvků a polyaromatických uhlovodíků (Tarradellas et al., 1997).

4.3 Stav v České republice

V České republice je několik oblastí, kde se vyskytují zvýšené koncentrace rizikových prvků v půdě. Maximální přípustné hodnoty jsou zobrazeny v tabulce (Tab. 1). V místech se zvýšenou koncentrací rizikových prvků může dojít k proniknutí kontaminantu do zemědělské půdy, čímž hrozí nebezpečí pro lidskou populaci. Vlivem větrné eroze a podzemních vod na místech bývalých dolů lze nalézt zvýšené koncentrace rizikových prvků v oblasti Kutné Hory. Hlavní půdní kontaminanty zde představují arsen, kadmium, olovo, zinek.

V severních Čechách se především kvůli těžbě uhlí a jeho spalování v půdě objevují prvky chrom, kadmium, olovo. Jsou rozšířeny zejména na Žatecku, Chomutovsku, Sokolovku.

Vlivem atmosférické depozice patří okolí Příbrami mezi nejhůře postižené oblasti České republiky. V minulosti zde probíhala těžba a zpracování olova, první písemné zmínky se datují do roku 1311. Působením větrného proudění je největší kontaminace půdy zaznamenána 1,5 km od komína kovohutě. Všechny koncentrace převyšují zákonem povolený obsah.

Zvýšený obsah rizikových prvků se nachází i v naplaveninách řeky Litavky. V blízkosti jejího povodí se proplachovaly vytěžené rudy (Tlustoš et al., 2007).

Prvek	Výluh 2 M HNO ₃		Výluh lučavkou	
	Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy
As	4,5	4,5	30	30
Be	2,0	2,0	7,0	7,0
Cd	0,4	1,0	0,4	1,0
Co	10,0	25,0	25,0	50,0
Cr	40,0	40,0	100,0	200,0
Cu	30,0	50,0	60,0	100,0
Hg	-	-	0,6	0,8
Mo	5,0	5,0	5,0	5,0
Ni	15,0	25,0	60,0	80,0
Pb	50,0	70,0	100,0	140,0
V	20,0	50,0	150,0	220,0
Zn	50,0	100,0	130,0	200,0

Tab. 1: Maximální přípustné obsahy rizikových prvků v půdě (mg.kg⁻¹) podle vyhlášky č. 13/94 Sb, Příloha č. 1, (Převzato z: MŽP, 2014)

5 Remediace

Technik remediace se v České republice začalo užívat především až v posledních dvou dekádách k odstranění škodlivých látek z životního prostředí, které se vyskytují především jako důsledek ekologických zátěží. Pro výběr vhodného postupu je potřeba zohlednit několik podmínek jako ekonomickou stránku, charakteristiku lokality, typ a vlastnosti kontaminující látky. V praxi se často využívá kombinace několika postupů, jelikož jediná zvolená technika není často dostačující k tomu, aby se došlo k limitním hodnotám (Matějů et al., 2006).

5.1 In-situ remediace

Je zaměřena na odstranění kontaminantů z půdy, bez toho aniž by půda byla přemísťována (Frankovská et al., 2010).

5.1.1 Bioleaching

Bioleaching je jednoduchá efektivní metoda sloužící k extrakci kovů chemilitotrofními bakteriemi. Hrál významnou roli v těžebním průmyslu již před stovkami let při těžbě mědi, zlata, uranu. V současné době se také používá k extrakci rizikových prvků.

Zdrojem energie je pro chemilitotrofní organismy oxidace anorganických látek. V tabulce 2 jsou uvedeny různé druhy odpadu, z nichž se za pomoci bioleachingu extrahují kovy. Při odstraňování rizikových prvků jsou využívány především *Thiobacillus thiooxidans* a *Thiobacillus ferrooxidans*, které mění nerozpustné sulfidy kovů na ve vodě snadno rozpustné kovové sírany.

Typ zpracovávaného odpadu	Získávaný kov	Mikroorganismus
Galvanický kal	Cu, Cr, Zn	<i>Th. thioox.</i>
Červený kal z alkalické extrakce Al	Al	<i>Thiobacily, Aspergillus niger</i>
Popílek ze spalování TKO	Zn	<i>Th. thioox.</i>
	Těžké kovy	<i>Aspergillus niger</i>
Oxidický popílek z pražení pyritu	Cu	<i>Th. ferroox., Th. thioox.</i>
Zbytky z elektrolyzy zinku	Zn	<i>Th. ferroox., Th. thioox.</i>
Tuhý odpad z koželužen	Cr	<i>Penicilium simplicissimum</i>
Elektronický odpad	Cu, Pb, Sn	<i>Bacillus sp.</i>

Tab. 2: Průmyslové odpady jako substrát pro mikroorganismy (Převzato z: Krebs, 1997)

Vhodná hodnota pH je nezbytnou podmínkou pro růst bakterií a úspěšné loužení kovu. Optimální pH je v rozmezí 2-2,5. Proces loužení probíhá nejlépe při teplotách 28 až 30°C (Bosecker, 1997).

V porovnání s konvenčními metodami extrakce kovů a užitím chemického loužení se bioleaching jeví jako ekonomicky výhodný. Bakterie však začínají reagovat až za delší dobu, proto je nutné počítat s celkově delší dobou trvání (Bosecker 1997).

5.1.2 Fytoremediace

Tento obecný termín označuje techniky, při nichž jsou živé rostliny používány pro remediaci kontaminovaných půd a vod. Rostliny mají schopnost rozkládat organické polutanty nebo látky a stabilizovat kovy tím, že tyto látky kumulují nebo je filtrují. Mezi hlavní fytoremediační techniky patří fytodegradace, rhizodegradace, fytostabilizace, fytoakumulace, rhizofiltrace, fytovolatilizace (EPA, 1999).

Jelikož je to časově náročná metoda trvající často několik let až desetiletí, je vhodné fytoremediaci využívat spolu v kombinaci s jinými sanačními technologiemi, případně ji využít jakožto metodu doplňkovou na dočištění zbytkové kontaminace (Frankovská et al., 2010).

V případě fytoremediace představuje hlavní výhodou ekonomické hledisko. Obsluha je nenáročná, kromě prvotního osázení a ošetření není pro provoz zapotřebí lidského personálu. Energie je získávána ze slunečního záření. Oproti vytěžení kontaminované půdy vzniká minimum kontaminovaného materiálu.

Mezi negativa patří potřeba zřízení speciálních skládek pro posečené rostliny, hrozí riziko transportu kontaminantu do potravního řetězce. Proces remediace trvá několik let, je podmíněn střídáním ročních období. Na našem území chybí vhodné rostlinné druhy (Soudek et al., 2008). Efektivní čištění půdy je podmíněno hloubkou ložení kořenových systémů rostlin, maximálně pět metrů (Frankovská et al., 2010).

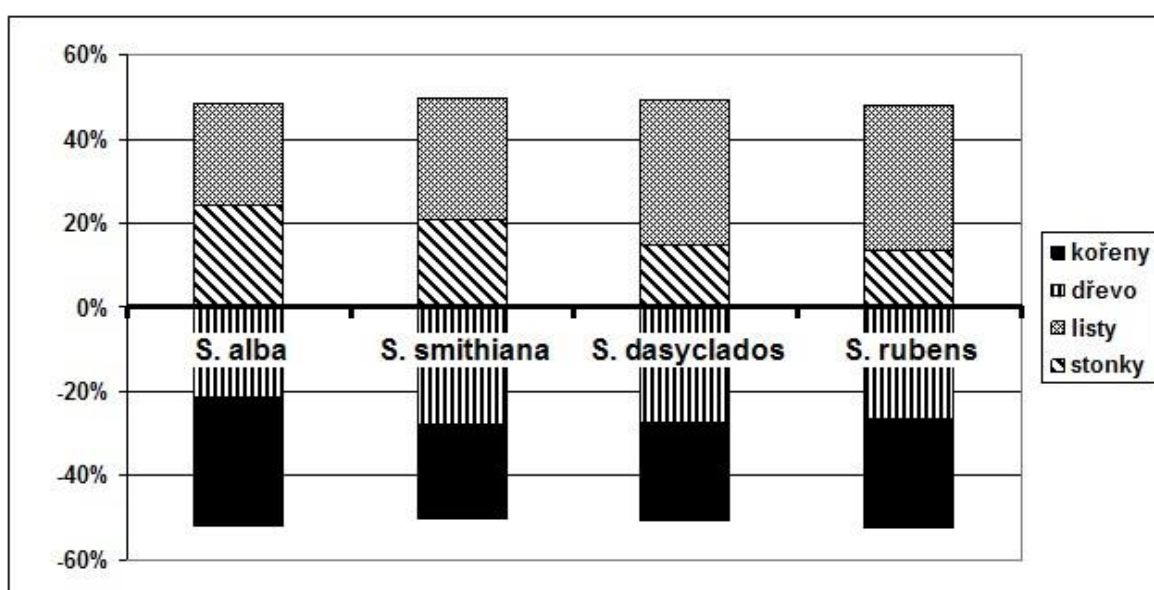
5.1.3 Fytoextrakce

Při postupu odstraňování rizikových prvků je kontaminovaná plocha osázena rostlinami s remediační schopností, které prvky kumulují ve svých částech. Rostliny se poté sklídí a místo je opětovně osázeno. V tomto procesu se pokračuje do doby, než jsou v půdě obnoveny přijatelné hodnoty prvků (Soudek et al., 2008).

Pro úspěšné odstranění rizikových prvků je třeba užívat rostlin schopných akumulovat vysoké koncentrace prvků. Zároveň je požadavek na vysokou produkci biomasy, aby mohlo být odstraněno co největší množství kovu.

Významnou roli při fytoextrakci představuje rozložení kontaminantu v těle rostliny. Bez znalosti této informace lze těžko určit rostlinný cyklus a sklizeň jejích částí (Tlustoš et Habart, 2009).

Při výzkumu fytoextrakční schopnosti klonů vrby při odstraňování kadmia se 50% prvku vyskytovalo v nadzemních částech rostliny. Ve dřevě a kořenech, jež nebyly sklizeny, bylo téměř stejné množství nahromaděného kadmia jako v nadzemních částech rostliny. Listy vykazovaly vyšší koncentraci než stonky. Proto je nutné listí sklídit spolu s odstraňováním biomasy z plochy. Koncentrace prvku v jednotlivých částech a klonech jsou patrné na obrázku 1.



Obrázek 1: Podíl kadmia nahromaděného v jednotlivých částech rostlin (Převzato z: Tlustoš et Habart, 2009)

Kadmium se vyznačuje relativně dobrou mobilitou, avšak horší situace nastává při transportu méně mobilních prvků. Jsou to například rtuť nebo olovo. Rostliny byly schopny kumulovat v nadzemní hmotě jen 5% z celkového příjmu olova.

Schopnost odstranění kovu udává remediační faktor. Lze ho popsat poměrem mezi rostlinným odběrem a množstvím kontaminantu v odpovídajícím půdním objemu. Nejčastěji je vyjádřen procentech (Tlustoš et Habart, 2009).

5.1.4 Stabilizace

Stabilizace je remediační technologie používaná ke snížení mobility prvků v půdě přidáním imobilizačních činidel. Činidla snižují vyluhovatelnost a

biologickou dostupnost kontaminantů různými sorpčními procesy: adsorpcí na povrch minerálů, tvorbou stabilních komplexů s organickými ligandy, povrchovým srážením a iontovou výměnou. Procesy jsou ovlivněny mnoha faktory: pH, kationtovou výměnnou kapacitou, redoxním potenciálem a půdním složením. Obvykle je nutné použít více mechanismů k imobilizaci prvku v půdě (Kumpiene et al., 2008).

Při výběru imobilizačního činidla pro příslušný kontaminant je nutné zohlednit i jeho afinitu vůči jednotlivým půdním složkám jako jsou oxidy kovů, fosfáty a sulfidy (Kumpiene et al., 2008).

Stabilizace je dlouhodobě známou metodou využívanou pro zlepšení růstu rostlin. Přidáváním organické hmoty, vápna a fosfátů se snižuje fytotoxicita a biologická dostupnost toxických prvků (Bolan et al., 2003)

Nebezpečnost anorganických kontaminantů spočívá v jejich biologické dostupnosti pro živé organismy. Chrom, měď a zinek jsou základními stopovými prvky, jejichž malé množství je vyžadováno pro správné fungování organismu. Naopak olovo a arsen nemají žádnou známou fyziologickou funkci pro rostliny ani člověka. I malé množství těchto prvků může způsobit vážné poškození organismu (Adriano et al., 2004).

5.1.4.1 Arzen

Při stabilizaci arzenu v půdě se nejčastěji využívá jeho schopnosti tvořit sloučeniny s oxidy kovů. V imobilizačním procesu jsou nejvíce zkoumanými činidly oxidy železa, méně pak oxidy hliníku a manganu (Kumpiene et al., 2008).

Často jsou využívány železnaté sloučeniny. Síran železnatý úspěšně redukuje mobilitu arzenu. Reaguje však za vzniku kyseliny sírové, čemuž se obvykle předchází přidáním vápna. Síran železitý a síran železnatý spolu se simultánní aplikací vápna byly pozorovány jako účinnější prostředek pro snížení koncentrace labilního arzenu v porovnání s nulamocným železem (Hartley et al., 2004).

Částice nulamocného železa jsou oproti solím železa trojnásobně reaktivnější. Přestože oxidace neprobíhá tak rychle, jejich využití může být přínosné z dlouhodobého hlediska. Pomalé uvolňování dvojmocného železa při korozi vytváří ideální podmínky pro oxidaci arzenu (III) na formu arzen (V), jež se snadněji adsorbuje a tvoří hydroxidy železa (Leupin et Hug, 2005).

Mench et al. (2000) uvádí, že spolu s přidávaným množstvím železa se zvyšuje i retence arzenu. Aplikace více než 5% hmotnosti nulamocného železa může vyvolat problémy s půdní strukturou jako je změna pórovitosti. Aplikace více než 1% hmotnosti může mít negativní dopad na rostliny.

Protože půdy vykazují různé úrovně znečištění, vyžadují i různé množství reaktivního železa. K tomu se používá aplikačního poměru, založeném na molárním poměru arzenu a železa. Moore et al. (2000) při výzkumu zjistili, že nejúčinnějších výsledků se dosáhne při poměru (arzen/železo) 2 a výše, v závislosti na typu půdy.

V porovnání s výzkumy využití železa je menší pozornost věnována sloučeninám manganu. Oxidy manganu mohou adsorbovat velké množství arzenu. V kombinaci s oxidy železa výrazně snižují mobilitu a toxicitu arzenu v půdě (Mench et al., 2000). Oxidy manganu efektivně oxidují arzen (III) na arzen (V) (Tournassat et al., 2002), čímž dojde k významnému snížení toxicity. U oxidů manganu může docházet k redukci při vyšších hodnotách oxidačně-redukční potenciálu ve srovnání s oxidy železa. Arzen adsorbovaný tímto oxidem tak může uvolněn dříve, než se oxidy železa rozpustí (Stuben et al., 2003). Mangan imobilizuje zinek vytvářením sloučenin jako $MnHAsO_4 \cdot 8H_2O$ (Tournassat et al., 2002) nebo vysoce nerozpustné minerální fáze $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ s nejnižší rozpustností okolo pH 6 a pE 6 (Porter et al., 2004).

5.1.4.2 Chrom

Mobilita chromu v půdě závisí na jeho oxidačním čísle. Proto se obvykle při stabilizaci redukuje z toxické hexavaletní formy chromu na stabilní přirozeně se vyskytující trivalentní chrom. Účinky činidel nebyly při stabilizaci chromu primárně zkoumány. Jejich účinek byl zjištěn ve spojitosti s jinými kontaminanty. I v případě, že je do půdy přidána toxická hexavaletní forma chromu, v kontaktu s přirozeným prostředím má tendenci změny stavu na trivaletní formu (Barnhart, 1997).

Ke stabilizaci chromu se využívá železnatých sloučenin (Fendorf, 1995). Použití oxidů manganu a zásaditých materiálů (např. popílek, uhličitán vápenatý) může vyvolat nežádoucí oxidaci chromu na mobilnější hexavaletní formu (Pantsar – Kallio et al., 2001; Seaman et al., 2001; Rai et al., 2004), což může způsobit vyšší mobilitu a příjem vegetací (Rai et al., 2004).

5.1.4.3 Měď

Stabilita mědi je úzce spojená s pH půdy, s klesajícím pH mobilita roste. Uhličitaný, fosforečnaný a jíly mohou udržovat nízkou mobilitu mědi (Kabata-Pendias et Pendias, 2000). Aplikace popílku do půdy zvyšuje její pH a množství uhličitanů v půdě obsažených, je tudíž účinným způsobem kontroly mobility mědi (Jackson et Miller, 2000).

Přestože oxidy železa, hliníku, manganu bývají dobrými činidly v případě stabilizace mědi (Kabata-Pendias et Pendias, 2000), jejich aplikace nemusí být vždy účinná. Hartley et al. (2004) studovali účinnost několika různých forem železa při stabilizaci mědi: goethit, železnou drť, elementární železo, železo (II) / (III), sírany spolu s vápnem. Žádná z nich však nebyla úspěšná. Nedávné studie ukázaly, že mobilita mědi může být snížena aplikací organických látek, například kombinací čistírenského kalu a bavlňeného odpadu (Sanchez - Monedero et al., 2004).

5.1.4.4 Olovo

Většina studií zaměřených na stabilizaci olova využívala činidla a sloučeniny obsahující fosfor v různých formách. V půdě mají tato činidla schopnost snižovat mobilitu olova díky iontové výměně za vzniku pyromorfitu. Pyromorfit se vyznačuje velmi nízkou rozpustností (Kumpiene et al., 2008). Arnich et al. (2003) prokázali jeho biologickou nepřístupnost – neprochází buněčnou membránou. Během procesu je nutné přesné dávkování činidla obsahující fosfor, představuje totiž potenciální příčinu eutrofizace povrchových vod (Brown et al., 2005).

5.1.4.5 Zinek

Přítomnost mnoha sloučenin zinku v půdě umožňuje volbu vhodného činidla. Mobilita zinku se odvíjí od přítomnosti fosforu, vápníku, hliníku, oxidů železa a organických sloučenin v půdě. S nimi může za tvorby organických komplexních sloučenin reagovat (Kiekens, 1995). Při četných studiích stabilizace zinku byla použita činidla s obsahem fosforu. Výsledky ukázaly, že zinek byl imobilizován ve formě fosfátokovových precipitátů vyznačujících se s nízkou rozpustností a vysokou odolností k okyselení půdy (Kumpiene et al., 2008).

Pro vytvoření retenčního stavu zinku velmi dobře slouží silikátové jíly s obsahem hořčíku a hliníku jako attapulgit (Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez, 2003). Účinnost dalších činidel je popsána v tabulce 3.

čínidlo	As	Cu	Cr	Zn	Pb
čínidla s fosforem	-	+		+	++
organická čínidla	+/-	+/-	++	+/-	+/-
jíly	+	+		++	+
alkalický materiál	-	+	-	++	+/-
oxidy železa	++	+/-	++	+	+
oxidy manganu	++		-		

Tab. 3: Účinnost vybraných čínidel (Převzato z: Kumpiene et al., 2008)

Legenda: (++) = velmi dobrá účinnost, (+) = dobrá účinnost, (+/-) = rozdílné výsledky, (-) = prokázáný negativní efekt, () = nebylo doposud popsáno

5.1.4.6 Víceprvková kontaminace

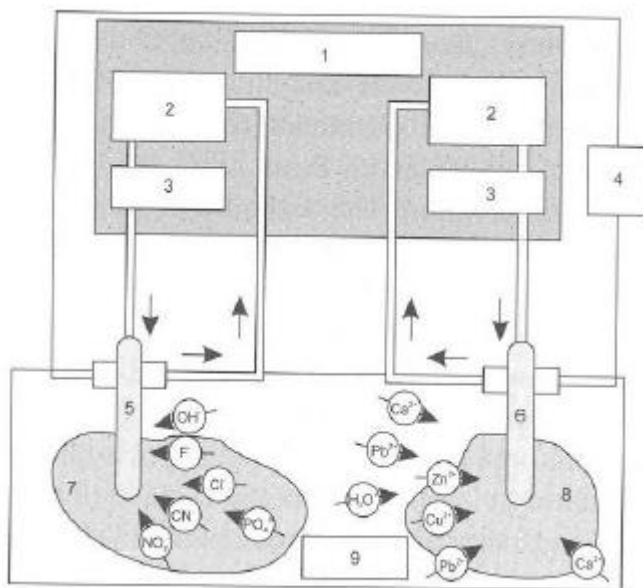
Řada kontaminovaných ploch vykazuje obsah více než jednoho rizikového prvku a je proto nutné nalézt ucelené řešení problému. Přítomnost jednoho kontaminantu může snížit úspěšnost stabilizace druhého. Naproti tomu několik kontaminantů s opačným nábojem může způsobit synergický efekt. Tím dojde ke zvýšení retenční schopnosti, vytváří se komplexní As-Zn precipiáty na oxy-hydroxidy železa (Grafe et al., 2002). Aplikace vápna na půdní povrch může snížit mobilitu mědi a olova tím, že se zvýší pH. Alkalické hodnoty pH však představují riziko vzniku nežádoucí toxické hexavaletní formy chromu a trivaletního arzenu.

Amfoterní ferihydrit představuje dobrý adsorbent aniontů i kationtů. Povrch částic může být kladně či záporně nabitý v závislosti na půdním pH (Cornell et Schwertmann, 2003). Nanoželezo významně redukuje koncentrace kontaminantů, což je však doprovázeno nežádoucí imobilizací makroprvků jako jsou vápník, hořčík, fosfor (Bleeker et al., 2002). Nejlepších výsledků lze dosáhnout kombinací několika různých čínidel. Například kyselina vzniklá použitím sulfátových čínidel může být neutralizovaná patřičným množstvím vápna (Warren et al., 2003). Okyselení půdy zapříčiněné kyselinou fosforečnou může být kontrolováno pomocí následné aplikace fosfátové horniny a fosforečnanu vápenatého (Melamed et al., 2003), stejně tak vápnem (McGowen et al., 2001). Matějů et al. (2006) uvádí, že se jedná se o poměrně rychlou metodu, jejíž doba trvání je odvislá od průběhu chemických reakcí. V řádech se délka pohybuje od několika dní do několika týdnů.

5.1.5 Elektrokinetická sanace

Odstraňování kontaminantů pomocí elektrokinetické sanace je založeno na přímé aplikaci elektrického proudu do půdy pomocí anody a katody. Lze ji úspěšně využít v pásmu provzdušnění a nasycení. Vytváří se jednosměrné elektrické pole, které způsobuje pohyb iontů a vody k elektrodám.

Základní vybavení tvoří voda, pumpa, elektroda umístěná ve vrtu. K zamezení úniku elektrolytu je vrt vybaven porézní přepážkou, například z keramiky. Voda je pod tlakem přiváděna ochranným pórovitým obalem. Ionty proudící skrz obal se odstraňují pomocí precipitace a adheze. Schéma dekontaminace je znázorněno na obrázku 2. Dobu trvání lze odhadnout za pomoci Faradayova zákona pro množství prvku vyloučeného na elektrodě a dle vztahu pro elektroosmotický tok (Matějíř et al., 2006; Frankovská et al., 2010).



Obr. 2: Schéma elektrokinetické dekontaminace (Převzato z: Matějíř et al., 2006)

Legenda: 1 – zpracování elektrolytu, 2 – extrakce/inotová výměna, 3 – zpracování, 4 – zdroj stejnoměrného napětí, 5 - anoda, 6 – katoda, 7 – kyselá vlna, 8 – alkalická vlna, 9 – kontaminovaná zemina

Van Cauwenberghe (1997) dělí elektrokinetické metody na několik základních:

- elektrokinetická biosanace,
- elektrokinetická oxidace,
- elektrokinetická fixace,
- elektrokinetická extrakce,
- střídavá změna polaritý pole,
- zvýšení mobility kontaminantu použitím surfaktantů a komplexotvorných reaktantů,
- zvýšení rychlosti čištění přidáním reaktantů do půdy pomocí elektrod.

Pomocí této sanační metody lze efektivně odstranit vysoké koncentrace kovů i v málo propustných půdách, nejlépe je uplatnitelná v jílovitých půdách. Úspěch může být ovlivněn desorpcí a rozpustností. Finanční stránka není známá do doby ukončení procesu. Výsledné náklady závisí na místních podmínkách (Frankovská et al., 2010).

5.1.5.1 Metoda Lasagna™

Tato metoda byla vyvinuta mezinárodním průmyslovým konsorciem ve spolupráci s Americkou agenturou životního prostředí (Frankovská et al., 2010). Kombinuje několik fyzikálně-chemických sanačních postupů, biologickou degradaci a elektroosmózu při odstraňování organických složek, paliv a rizikových prvků z půdy (Fuentes et al., 2002). Za pomoci Metody Lasagna lze snadno kontrolovat půdní pH, dosáhnout velké účinnosti při nízkých nákladech (Huang et al., 2012).

5.2 Remediaci Ex-Situ

Pokud je půda vytěžena, přemístěna a sanována mimo svojí původní lokalitu, pak se jedná o *ex-situ* remediaci (Frankovská et al., 2010).

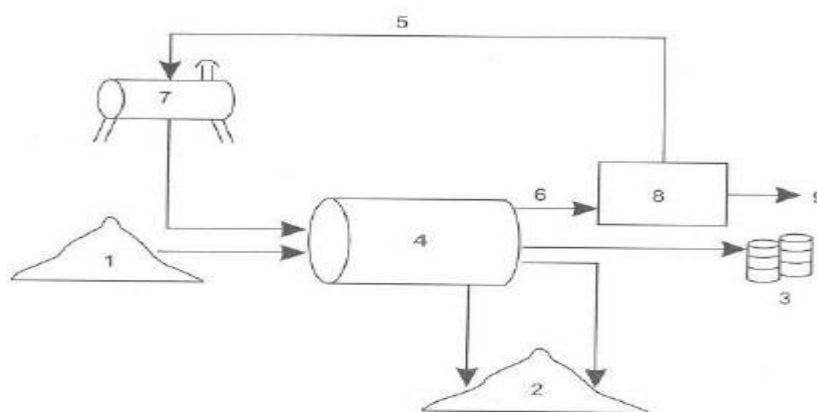
5.2.1 Vymývání a praní

Vymývání a praní je remediační technologie při níž se aplikují povrchově aktivní látky a rozpouštědla v kombinaci s mechanickým odstředěním (Matějů et al., 2006).

Frankovská et al. (2010) uvádí, že před vymýváním půdy je nutné analyzovat vzorky určené k dekontaminaci. Obvykle se zjišťují tyto hodnoty:

- velikost půdních částic (optimální velikost je v rozmezí 0,25 – 2 mm),
- sedimentační rychlost,
- specifická hmotnost,
- povrchové vlastnosti částic,
- rozpustnost kontaminantu v kyselých, alkalických a komplexotvorných rozpouštědlech,
- magnetické vlastnosti (bývají stanoveny zřídka).

Z vytěženého kontaminovaného materiálu se nejprve před pracím procesem odstraní větší částice zeminy. Prosetý materiál se umístí do pracího zařízení, kde se smíchá s vodou a potřebnými činidly. Voda hraje v celém procesu důležitou roli: rozděluje agregáty zeminy, homogenizuje materiál a rozpouští kontaminanty. Směs pracího roztoku a kontaminované zeminy prochází přes čerpadla a síta. Jejich účelem je oddělit jemnozrnnou frakci od hrubozrnného materiálu. Písčité a šterkové částice se abrazivními mechanizmy obrušují a vlivem gravitace v pracím zařízení sedimentují (FRTR, 2008). Materiál je obvykle inertní a může být uložen zpět na původní místo (EPA, 1995). Jemnozrná frakce se analyzuje na přítomnost kontaminantu a v případě potřeby vstupuje do další fáze praní (FRTR, 2008). Postup praní půdy je znázorněn na obrázku 3.



Obr. 3: Praní půdy a pevných materiálů (Převzato z: Matějů et al., 2006).

Legenda: 1 – znečištěná zemina, 2 – vyčištěná zemina, 3 – znečištěná zemina k dalšímu čištění nebo k odstranění, 4 – vypírací jednotka, 5 – recirkulovaná voda, 6 – prací voda, 7 – voda a povrchově aktivní látka, 8 – čištění prací vody, 9- vyčištěná voda

Tuto metodu lze použít i pro silně znečištěné půdy, nelze ji však využít u jílovitých půd. Pracích režimů musí být obvykle zvoleno několik. Případně je nutné užití dočišťovacích metod. Prací roztok musí být po ukončení procesu dekontaminován (FRTR, 2008).

Komerční využití nachází metoda již od roku 1982 (Pearl et Wood, 1994). V roce 1993 bylo této metody použito ve Spojených státech k odstranění rizikových prvků z lokality bývalého závodu zpracovávajícího průmyslový odpad. Celkem bylo dekontaminováno 19 200 tun půdy a sedimentů. Úspěšná sanace trvala 4 měsíce při celkových nákladech 1 700 000 \$ (EPA, 1995).

5.2.2 Chemická extrakce

Chemická extrakce značí oddělení kontaminantu od půdy, z kalu, sedimentů, redukcí objemu nebezpečného odpadu. Technologie užitá při chemické extrakci se od vymývání půdy liší v užití chemických látek. Při vymývání se primárně užívá vody a aditiv zvyšujících její vymývací schopnost. Při extrakci rizikových prvků se obvykle jako činidlo užívá kyselina chlorovodíková (Frankovská et al, 2010).

Rozlišujeme dva hlavní procesy chemické extrakce – kyselá extrakce a extrakce organickým rozpouštědlem (FRTR, 2008).

Nejvíce se užívá při velkých projektech v USA. Byla zde použita pro extrakci uranu ze zeminy. Účinnost se pohybuje v rozmezí 85 – 90%, přičemž redukce objemu kontaminovaného materiálu je až 90% (Frankovská et al., 2010).

6 Experimentální část

6.1 Materiál a metody

Ve studii byly použity tři různé oxidy železa a manganu pro vyhodnocení jejich vlivu na aktivitu půdní dehydrogenázy: nanočástice (i) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - maghemitu (Fe III) a (ii) Fe_3O_4 - magnetitu (Fe II, III), od firmy Sigma Aldrich (Německo), a (iii) amorfního oxidu manganu (AMO) syntetizovaného dle DellaPuppa et al. (2013). Dehydrogenázy tvoří esenciální složku enzymového systému mikroorganismů. Aktivita dehydrogenázy může být použita jako indikátor biologicko-redoxních systémů a k určení aktivity nesespecifických společenství mikroorganismů v půdách (Rogers et Li, 1985).

6.1.1 Vlastnosti testovaných (nano)oxidů a modelových půd

Vlastnosti testovaných činidel jsou shrnuty v tabulce 4. Velikost částic byla stanovena transmisním elektronovým mikroskopem (TEM, JEOL JEM 1230, USA). Hodnota pH studovaných oxidů byla měřena v deionizované vodě při 1:10 (w/v), pH_{zpc} bylo stanoveno pomocí imerzní techniky (Fiol et Villaescusa, 2009) v suspenzi o poměru 1,25:100 w/v. Specifický povrch byl stanoven metodou Brunauer-Emmett-Teller (BET) a Nova E-series analyzátoru (Quantachrome Instruments, USA).

Tabulka 4: Vlastnosti testovaných (nano)oxidů

	Chemický vzorec	Velikost částic (nm)	pH	pH_{zpc}	BET (m².g⁻¹)
AMO	MnO _{1,26} ^a	600-1200	8,1 ^a	8,3 ^a	14,8 (bez odplynění) 157 (po odplynění při 110°C) ^b
Fe III	γ-Fe ₂ O ₃	20-100	3,0	7,4	46,6
Fe II,III	Fe ₃ O ₄	20-100	4,9	6,9	36,6

^a Della Puppa et al. (2013)

^bEttler et al. (2015)

Pro test byly použity tři vzorky kontaminované půdy z různých stanovišť. První z půd (fluvisol) byla získaná v obci Trhové Dušníky z nivy řeky Litavky znečištěné aktivitou nedaleké huti. Druhý vzorek půdy (kambisol) pocházel z lokality západního Mokrška. Zde se arzen přirozeně vyskytuje na nalezišti zlata v minerálních formách, převážně jako arzenopyrit (FeAsS) (Drahota et al., 2009). Poslední půda (černozem) byla odebraná v Praze – Suchdole jako orná půda, která byla následně kontaminována roztokem arzenu (ve formě Na₂HAsO₄ . 7H₂O). V tabulce 5 jsou uvedeny základní vlastnosti vzorků půd.

Tabulka 5: Základní fyzikálně-chemické vlastnosti modelových půd

	Fluvisol	Kambisol	Černozem
pH _{H2O}	5,95	6,05	8,01
pH _{KCl}	4,97	4,43	7,05
CEC (cmol kg ⁻¹)	9,1 ± 0,5	35,9 ± 4,7	36,3 ± 9,1
TOC (%)	2,35	1,10	2,07
Rozložení velikosti částic (%)			
jíl (%)	5	2	17
kal (%)	20	26	75
písek (%)	75	72	18
Celková koncentrace kovu (mg.kg ⁻¹) (n = 3)			
As	332 ± 20	878 ± 26	1046 ± 9
Pb	4234 ± 429	12 ± 1.9	28 ± 0.1
Cd	42 ± 2.1	2.95 ± 0.3	2.04 ± 0.1
Zn	4107 ± 179	65 ± 7	86 ± 3
Cu	72 ± 3	21 ± 2	25 ± 0.5
Fe	36 563 ± 1120	40 104 ± 4381	24 991 ± 1117
Mn	4785 ± 581	690 ± 67	665 ± 18

6.2 Test aktivity půdní dehydrogenázy

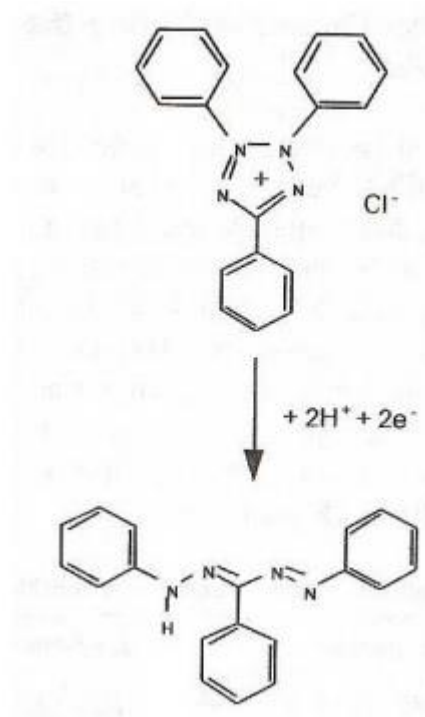
Přidáním trifenyltetrazolia chloridu (TTC) lze sledovat dehydrogenázovou aktivitu. Při hydrolytické reakci vzniká červeně zbarvený trifenylformazan (TPF), jež byl extrahován methanolem. Koncentrace formazanu byla stanovena s použitím spektrofotometru při vlnové délce 485 nm (Rogers et Li, 1985).

Před testem byla půda smíchána se stabilizačními činidly ve variantách: C (kontrolní vzorek bez přídavku činidel), AMO (1% w/w), Fe III (1% w/w), Fe II,III (1% w/w) a udržována po 2 měsíce při 60-70% vlhkosti. Všechny experimenty byly provedeny v triplikátu.

Ze zásobního roztoku (0,5 g TPF rozpuštěného v methanolu o celkovém objemu 50 ml) byl vytvořen roztok pracovní (zásobní roztok objemu 0,5 ml zředění v methanolu o celkovém objemu 50 ml). Pracovní roztok byl využit k přípravě kalibračních roztoků TPF v methanolu o objemu 10 ml v následujících koncentracích: 0 $\mu\text{g/ml}$, 3,33 $\mu\text{g/ml}$, 6,67 $\mu\text{g/ml}$, 16,7 $\mu\text{g/ml}$ a 33,3 $\mu\text{g/ml}$. Roztok pufru ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) byl vytvořen rozpuštěním 12,11 g tris(hydroxymethyl)aminomethanu v 600 ml destilované vody.

Pro stanovení dehydrogenázové aktivity byly do každé 20 ml zkumavky naváženy přibližně 2,00 gramy vlhké půdy (vzorku), včetně blanků (zkumavka bez přídavku TTC, pouze roztok pufru).

Hmotnost každého vzorku byla zaznamenána do protokolu. V dalším kroku byl nadávkován roztok substrátu v objemu 2 ml (1% roztok TTC), k blanku byly namísto roztoku substrátu přidány 2 ml pufru. Zkumavky byly uzavřeny zátkou, protřepány a inkubovány při $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ve tmě po dobu 20,5 hodiny. Probíhající hydrolytická reakce je znázorněna na obrázku 4.



Obr. 4: Hydrolýza TTC za vzniku formazanu

V druhém dni byl extrahován produkt hydrolytické reakce (formazan) s použitím 10 ml methanolu. Kapalná fáze byla odpipetována do centrifugačních zkumavek a centrifugována při 4500 otáček/minutu po dobu 10 minut. Následně se při vlnové délce 485 nm měřila absorbance jednotlivých vzorků, blanků a kalibračních roztoků.

6.2.1 Výpočet

Naměřená absorbance vzorků byla dle získaných dat kalibrace přepočítána na koncentrace TPF v jednotlivých měřených roztocích.

6.2.1.1 Stanovení sušiny

Na misky bylo naváženo 3 – 8 g půdy. Hmotnost jednotlivých vzorků i hmotnost váženek byla zaznamenána do protokolu. Vzorky byly následně sušeny v sušárně, po vysušení zváženy, hmotnost pečlivě zaznamenána. Odečtením hmotnosti vody od výchozí hmotnosti vzorku byla stanovena hmotnost a podíl sušiny.

Vzorky půd byly přepočteny na sušinu.

Výsledné výpočty experimentu byly vypočítány dle vzorce:

$$a = \frac{\rho \cdot V}{t \cdot m}$$

Kde je:

a dehydrogenázová aktivita [$\mu\text{g TPF} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]

\rho koncentrace TPF [$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$]

V objem extrakčního činidla + roztoku substrátu [ml]

t doba inkubace [h]

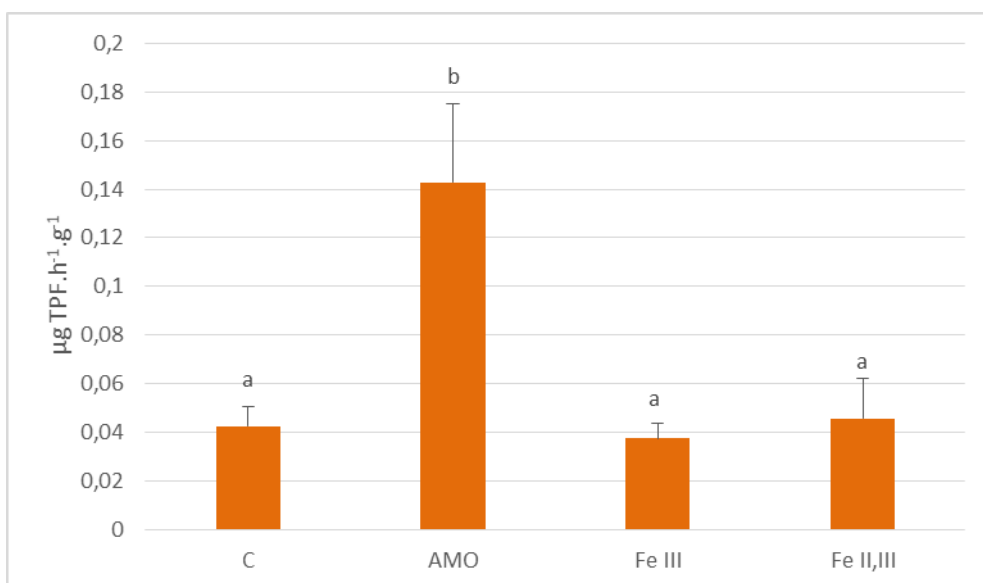
m hmotnost sušiny [g]

6.2.1.2 Statistická analýza

Veškeré statické zpracování dat bylo provedeno pomocí programu SigmaPlot 12.5 (StatSoft Inc., USA). Experimentální data byla posouzena pomocí analýzy rozptylu (ANOVA) při $P < 0.05$ pomocí Tukeyho testu.

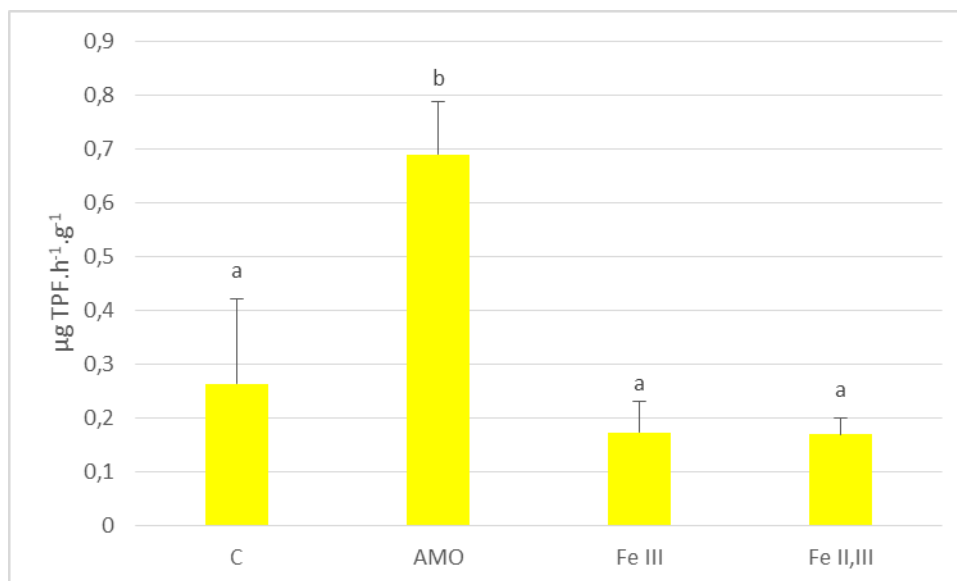
6.3 Výsledky

Na prvním grafu (Obr. 5) je zobrazena aktivita půdní dehydrogenázy ve vzorcích fluvisolu. Při použití stabilizačního činidla amorfního oxidu manganu (AMO) aktivita výrazně vzrostla na $0,14 \mu\text{g TPF} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. U kontrolního vzorku (C) byla hodnota dehydrogenázové aktivity $0,043 \mu\text{g TPF} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Ostatní činidla nijak významně aktivitu neovlivnila.



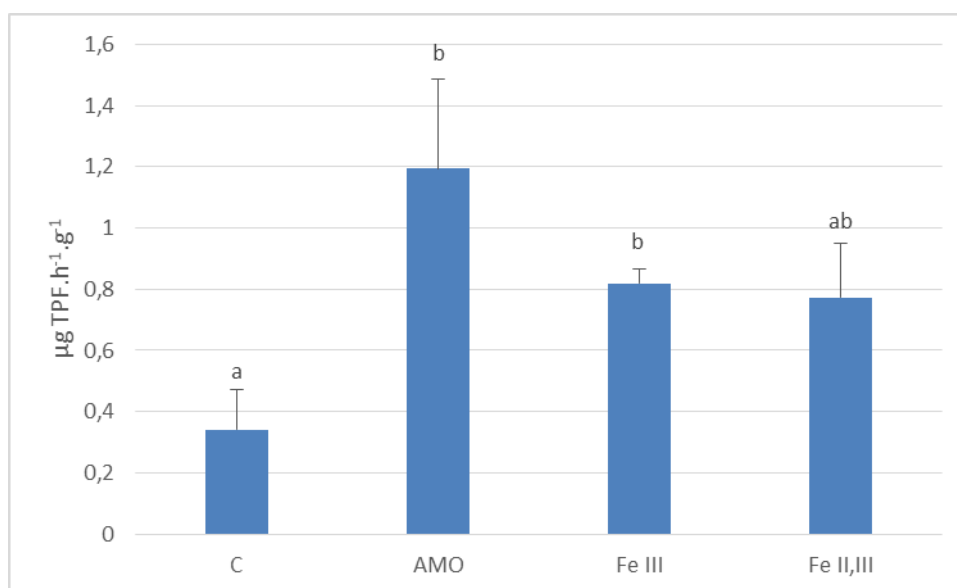
Obr. 5: Aktivita půdní dehydrogenázy ve vzorcích půdy z Litavky, C – kontrola, AMO – amorfní oxid manganu, Fe III – maghemit, Fe II, III – magnetit. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

Druhý graf (Obr. 6) zobrazuje dehydrogenázovou aktivitu ve vzorcích kambisolů. V porovnání s kontrolou činidla maghemit a magnetit vliv na aktivitu neměla. Při použití amorfního oxidu Mn byla aktivita nejvyšší – $0,69 \mu\text{g TPF} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.



Obr. 6: Aktivita půdní dehydrogenázy ve vzorcích půdy z Mokrska, C – kontrola, AMO – amorfní oxid manganu, Fe III – maghemit, Fe II, III – magnetit. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

Na třetím grafu (Obr. 7) je zaznamenána dehydrogenázová aktivita ve vzorcích černozemě. Všechna činidla ji ovlivnila, aktivita vzrostla. Nejvyšších hodnot aktivity bylo dosaženo použitím amorfního oxidu manganu – 1,19 µg TPF. h⁻¹.g⁻¹.



Obr. 7: Aktivita půdní dehydrogenázy ve vzorcích půdy ze Suchdola, C – kontrola, AMO – amorfní oxid manganu, Fe III – maghemit, Fe II, III magnetit. Sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ($P < 0,05$).

6.4 Diskuse

V provedeném testu k určení vlivu kontaminantu a vybraných stabilizačních činidel na půdní mikroorganismy došlo k výraznému vzrůstu aktivity u všech tří vzorků při aplikaci stabilizačního činidla amorfního oxidu manganu.

Maghemit a magnetit ovlivnily půdní aktivitu pouze u vzorku půdy ze Suchdola (obrázek 7), u vzorků z Litavky a Mokrska ke zvýšení aktivity nedošlo.

Dehydrogenázy jakožto enzymy dýchacího řetězce hrají hlavní úlohu v energetické produkci organismů. Dehydrogenázová aktivita je důležitým ukazatelem půdní kvality a indikátorem jejích změn (Dick et al., 1996). Zvýšená aktivita mikroorganismů ve vzorcích půdy po aplikaci amorfního oxidu manganu poukazuje na možnou úspěšnost stabilizace a obnovení půdního prostředí.

Je třeba brát v úvahu i fakt, že zvýšená činnost mikroorganismů, ve vzorcích po aplikaci AMO, může být ovlivněna vlivem rozpuštěné organické hmoty a organických zbytků ze syntézy amorfního oxidu manganu, jež mohou sloužit jako živný substrát pro půdní organismy (Della Puppa et al., 2013; Osadník et al., 2014).

Chandler et Brooks (1991) zjistili, že absorbance TPF může být ovlivněna obsahem mědi. V případě, že se koncentrace mědi pohybuje mezi 0 – 20 mg l⁻¹, pak se může objevit abiotická reakce mezi mědí a TPF. Je-li zaznamenána, hrozí, že aktivita může být chybně označena za nízkou či nulovou. Ve zkoumaných vzorcích byl obsah mědi v hodnotách normy, výsledky by tedy tímto jevem ovlivněny být neměly.

Sensitivita půdních organismů není pro rizikové prvky specifická a je ovlivněna mnoha dalšími faktory. Aktivita mikroorganismů nemusí vždy korespondovat se znečištěním, proto je použití biochemických testů při prokazování nebezpečnosti pro životní prostředí omezené (Morel et al., 2006).

Lee et al. (2009) však považují využití biochemických testů za důležité u půd kontaminovaných rizikovými prvky, jelikož mohou pomoci zvolit vhodnou remediační techniku a zhodnotit její efektivnost. Test dehydrogenázové aktivity byl proto zvolen při testování úspěšnosti strusky, kalu a vápence jakožto stabilizačních činidel. Přestože celková koncentrace rizikových prvků ve vzorcích příliš nezměnila, činidla výrazně snížila obsah rozpustných a extrahovatelných frakcí kovů, což bylo potvrzeno zvýšenou aktivitou dehydrogenázy a testem bazální respirace.

Tica et al. (2011) při zkoumání Slovačtiny a apatitu jako vhodných stabilizačních činidel poukázali (stejně jako Lee et al., 2009; Mora et al., 2005) na důležitý vztah mezi hodnotou pH a hodnotou dehydrogenázové aktivity, ve všech případech byla prokázán vztah pozitivní korelace. Zvýšení hodnoty pH může vyvolat sorpční proces a snížit biologickou dostupnost frakcí rizikových prvků, což vede k poklesu toxicity pro mikroorganismy a nárůstu dehydrogenázové aktivity. Dle Ellis et al. (2001) má pH největší vliv na zvýšení aktivity mikroorganismů u půd kontaminovaných zinkem.

Negativní korelace mezi aktivitou dehydrogenázy, jakožto intracelulárního enzymu, a rizikovými prvky obsaženými v půdě, spojená s inhibicí mikrobiálního růstu, byla prokázána již dříve ve studiích jiných autorů (Kandler et al., 2000; Obbard 2001).

7 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo shrnutí poznatků o rizikových prvcích, jimi kontaminovaných půdách a vybraných remediačních technologiích. Při remediaci půd kontaminovaných rizikovými prvky se užívá metod biologických, fyzikálních, chemických i jejich kombinací. Jednou z nejvyužívanějších remediačních metod pro ošetření půd kontaminovaných jedním nebo více rizikovými prvky je stabilizace. Přidáváním stabilizačních činidel se snižuje mobilita a biologická dostupnost rizikových prvků.

V experimentální části byl posuzován vliv kontaminantu a vybraných stabilizačních činidel (amorfní oxid manganu, magnetit, maghemit) na aktivitu půdních mikroorganismů ve třech různých vzorcích kontaminované půdy. Vliv byl posouzen za pomoci testu dehydrogenázové aktivity. Dehydrogenázy jakožto enzymy účastníci se dýchacího řetězce nepřímo značí míru mikrobiálního oživení půdy.

Z výsledku testu se jako nejlepší stabilizační činidlo jeví AMO. Jeho aplikací se dehydrogenázová aktivita u všech třech testovaných půd výrazně zvýšila oproti kontrole. To může být znakem obnovy půdního prostředí a úspěšné stabilizace. Magnetit a maghemit zvýšily aktivitu dehydrogenázy jen u vzorků půdy uměle kontaminované arzenem.

Přestože oxidy manganu mohou být vhodná stabilizační činidla, nebyly účinky dosud dopodrobna zkoumány a popsány natolik jako činidla na bázi oxidů železa.

Volba vhodného činidla závisí na místních podmínkách, množství kontaminantu a tom, kterými prvky je půda kontaminována. Kombinace některých činidel mohou mít nežádoucí dopad na proces stabilizace. Před samotným výběrem a použitím stabilizačního činidla je tedy velmi důležité všechny tyto faktory zvážit, aby stabilizační proces byl úspěšný.

8 Přehled literárních zdrojů

ADRIANO D. C., WENZEL W. W., VANGRONSVELD J., BOLAN N. S., 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122: 121–142.

ALVAREZ-AYUSO E. et GARCIA-SANCHEZ A., 2003: Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution* 125: 337–344.

ATHAR M. et VOHORA B. S., 1995: Heavy Metals and Environment. *New Age International, New Delhi*: 224 s.

BEATTY R., 2001: Copper. *Marshall Cavendish Corporation, China*: 32 s.

BINI C. et BECH J., 2014: Phe's, Environment and Human Health: Potentially Harmful Elements in the Environment and the Impact on Human Health. *Springer, Dodrecht*: 478 s.

BLEEKER P. M., ASSUNCAO A. G. L., TEIGA P. M., DE KOE T., VERKLEIJ J. A. C., 2002: Revegetation of the acidic, As contaminated Jales mine spoil tips using a combination of spoil amendments and tolerant grasses. *The Science of the Total Environment* 300: 1–13.

BOLAN N. S., ADRIANO D. C., CURTIN D., 2003: Soil acidification and limin interactions wiht nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Advances in Agronomy* 78: 215–272.

BOSECKER K., 1997: Bioremediation: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews* 20: 591–604.

BROWN S., CHRISTENSEN B., LOMBI E., MCLAUGHLIN M., MCGRATH S., CIPAERT J., VANGRONSVED J., 2005: An inter-laboratry study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn, in situ. *Environmental Pollution* 138: 34–35.

- CASAS S. J. et SORDO J., 2006:** Lead: Chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects. *Elsevier, Netherlands: 366 s.*
- COBB A., 2007:** Cadmium. *Marshall Cavendish Corporation, Malaysia: 32 s.*
- CORNELL R. M. et SCHWERTMANN U., 2003:** The Iron Oxides Structure: Properties, Reactions, Occurrences and Uses. *Wiley – VCH, Weinheim, Germany.*
- CRUNDWELL F., MOATS M., RAMACHNDRAN V., ROBINSON T., DAVENPORT G. W., 2011:** Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals. *Elsevier, United Kingdom: 622 s.*
- DELLA PUPPA L., KOMÁREK M., BORDAS F., BOLLINGER C. J., JOUSSEIN E., 2013:** Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid Interface Science, 399:99–106*
- 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.*
- DICK R. P., BREAKWELL D. P., TURCO R. F., 1996:** Soil enzyme activities and biodiversity measurements as integrative microbiological indicators. *In: Doran J. W., Jones A. J.: Methods for assessing soil quality. Soil Science Society of America, Inc., Madison.*
- DRAHOTA P., ROHOVEC J., FILIPPI M., MIHALJEVIČ M., RYCHLOVSKÝ P., ČERVENÝ V., PERTOLD Z., 2009:** Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. *Science of the Total Environment 407: 3372-3384.*
- EBDON L., PITTS L., CORNELIS R., CREWS H., DONARD X. F. O., 2001:** Trace Element Speciation for Environment, Food and Health. *Royal Society of Chemistry, Bodmin: 391 s.*

ELLIS J. R., NEISH M. W., BEST G. J., WEIGHTMAN J. A., MORGAN P., FRY J. C., 2001: Comparison of microbial and meiofaunal community analyses for determining impact of heavy metal contamination. *Journal of Microbiological Method* 45: 171–185.

EPA, 1995: Cost and Performance Report: Soil washing at the King of Prussia technical corporation superfund site. Winslow Townshi, New Jersey. U. S. Environmental Protection Agency, online: <http://clu-in.org/products/costperf/SOILWASH/Kop.htm>, cit. 22. 2. 2015.

EPA, 1999: Phytoremediation Resource Guide. U. S. Environmental Protection Agency, EPA 542-B-99-003, online: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/phytoresgude.pdf>, cit. 2. 12. 2014.

EPA, 2013: Basic Information about Copper in Drinkig Water. U. S. Environmental Protection Agency, online: [http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/copper.cfm#What is copper?](http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/copper.cfm#What%20is%20copper?), cit. 1. 12. 2014.

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.

ETTLER V., TOMÁŠOVÁ Z., KOMÁREK M., MIHALJEVIČ M., ŠEBEK O., MICHÁLKOVÁ Z., 2015: The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganeseoxide in smelter-polluted soils: Implication for chemicalstabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286: 386-394.

FENDORF S. E., 1995: Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 67: 55–71.

FIOL N. et VILLAESCUSA I., 2009: Determination of sorbent zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* 7: 79-84.

FRANKOVSKÁ J., KORDÍK J., SLANINKA L., JURKOVIČ L., GREIF V., ŠOTTÍK P., DANANAJ I., MIKITA S., DERCOVÁ K., JÁNOVÁ V., 2010: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. *Státny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava: 362 s.*

FRTR, 2008: Remediation technologies screening matrix and reference guide. *Federal Remediation Technologies Roundtable, version 4.0, online: http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html, cit. 22. 2. 2015.*

FUENTES A., BUITRAGO C., LODOLO A. A MIERTUS S., 2002: Survey of Soil Remediation. *ICS publications.*

GAETKE M. L. et CHOW K. C., 2003: Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology 189: 147-163.*

GRAFE M., EICK M. J., GROSSL P. R., SAUNDERS A. M., 2002: Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Quality 31: 1115–1123.*

GRAMMER C. L. et GREENBERGER A. P., 2012: Patterson's Allergic Diseases. *Lippincott Williams & Wilkins, China: 736 s.*

GRAY L., 2006: Zinc. *Marshall Cavendish Corporation, China: 32 s.*

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

HUANG D., XU Q., CHENG J., LU X., ZHANG H., 2012: Electrokinetic Remediation and Its Combined Technologies for Removal of Organic Pollutants from Contaminated Soils. *International Journal of Electrochemical Science 7: 4528–4544.*

CHANDER K., BROOKES C. P., 1991: Is the dehydrogenase assay invalid as a method to estimate microbial activity in copper-contaminated soils? *Soil Biology and Biochemistry, 23: 909–915.*

ICDA, 2015: Introduction. *International Cadmium Association, Bruxelles, online:* http://www.cadmium.org/pg_n.php?id_menu=15, cit. 4. 1. 2015.

JACKSON B. P. et MILLER W. P., 2000: Soil solution chemistry of fly ash, poultry litter, and sewage, sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality* 29: 430–436.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 2000: Trace Elements in Soils and Plants. *CRC Press, Florida, USA.*

KANDELER E., TSCHERKO D., BRUCE D. K., STEMMER M., HOBBS J. P., BARDGETT D. R., AMELUNG W., 2000: Structure and function of the soil microbial community in microhabitats of a heavy metal polluted soil. *Biology and Fertility of soils* 32: 390–400.

KAUFMAN M. D., 2007: Clinical Neurology for Psychiatrists. *Elsevier Health Sciences, Philadelphia: 662 s.*

KIEKENS L., 1995: Zinc. In: Allowa B. J. [ed]: Heavy metals in Soils. *Blackie Academic & Professional, Glasgow, United Kingdom.*

KREBS W., 1997: Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews* 20: 605–617.

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.

LEE H. S., LEE S. J., CHOI J. Y., KIM G. J., 2009: In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77: 1069-1075.

LEPORA N., 2005: Chromium. *Marshall Cavendish Corporation, China: 32 s.*

LEUPIN O. X., HUG S. J., 2005: Oxidation and removal of arsenic (III) from areated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research* 39: 1729–1740.

LEW K., 2008: Zinc. *The Rosen Publishing Group, New York, USA: 48 s.*

LEW K., 2009: Mercury. *The Rosen Publishing Group, New York: 48 s.*

LOKUGE K. M., SMITH W., CALDWELL K. B., DEAR K., MILTON H. A., 2004: The Effect of Arsenic Mitigation Interventions on Disease Burden in Bangladesh. *Environmental Health Perspectives 12/11: 1172-77.*

MATĚJŮ V. [ed.], BURKHARD J., ČERNÁ M., ČERNÍK M., DEMNEROVÁ K., DUBÁNEK V., HANUŠ P, HERČÍK F., HOCKE J., CHARVÁT T., KOUTSKÝ B., KUBAL M., KVAPIL T., KYCLT R., LOVECKÁ P., MACEK T., MACKOVÁ M., MALECHA J., MATIC N., PASTUSZEK F., PAVLÍKOVÁ D., POLENKA M., PŘIKRYLOVÁ V., RASHCMAN R., RŮŽIČKA M., ŘIČICA J., SLOUKA J., STRAKA M., VESELÁ L., ŽÁČKOVÁ P., 2006: Kompendium sanačních technologií. *Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim: 255 s.*

MCGOWEN S. L., BASTA N. T., BROWN G. O., 2001: Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter contaminated soil. *Journal of environmental Quality 30: 493–500.*

MELAMED R., CAO X., CHEN M., MA L. Q., 2003: Field assessment of lead immobilization in contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment 305: 117–127.*

MENCH M., VANGRONSVELD J., CLIJSTERS H., LEPP N. W., EDWARDS R., 2000: In situ metal immobilisation and phytostabilisation of contaminated soils. *In: TERRY N., BANUELOS G. [eds]: Phytoremediation of contaminated soil and water. Lewis Publishers, Florida, USA.*

MIHALJEVIČ M. et ŠEBEK O., 1995: Kadmium, Japonsko a syndrom „itai-itai“. *Vesmír 74: 444.*

MOORE T. J., RIGHTMIRE C. M., VEMPATI R. K., 2000: Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil & Sediment Contamination 9: 375–405.*

MOREL J. L., ECHEVARRIA G., GONCHAROVA N., 2006: Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils. *Springer, Netherlands.*

MŽP, 2006: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ. *Integrovaný registr znečišťování, Ministerstvo životního prostředí České republiky, online:*
<http://irz.cz/node/20>, cit. 15. 11. 2014.

MŽP, 2013: Statistická ročenka životního prostředí ČR. *Ministerstvo životního prostředí, Praha: 414 s.*

MŽP, 2014: Poškození půdy kontaminací. *Ministerstvo životního prostředí, Praha, online:*
[http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/poskozeni_pudy_kontaminaci/\\$FILE/OO_HPP-Poskozeni_%20pudy_kontaminaci-081119.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/poskozeni_pudy_kontaminaci/$FILE/OO_HPP-Poskozeni_%20pudy_kontaminaci-081119.pdf), cit., 20. 12. 2014.

NAVRÁTIL T. et ROHOVEC J., 2006: Olovo, těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír 85: 518.*

OBBARD P., 2001: Ecotoxicological assessment of heavy metals in sewage sludge amended soils. *Applied Geochemistry 16: 1405–1411.*

PANTSAR-KALLIO M., REINIKAINEN S. P., OKSANEN M., 2001: Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta 439: 9–17.*

PEARL M. et WOOD P., 1994: Review of pilot and full scale soil washing plants. *National Environmental Technology Centre, Oxfordshire.*

PERK M., 2007: Soil and Water Contamination: From Molecular to Catchment Scale. *Taylor & Francis Group, Netherlands: 389 s.*

PERTOLD Z., 1998: Arzen v životním prostředí. *Vesmír 77: 323.*

PORTER S. K., SCHECKEL K. G., IMPELLITTERI C. A., RYAN J. A., 2004: Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Environmental Science and Technology 34: 495–604.*

- RAI U. N., PANDEY S., SINHA S., SINGH A., SAXENA R., GUPTA D. K., 2004:** Revegetating fly ash landfills with *Prosopis juliflora* L.: impact of different amendments and Rhizobium inoculation. *Environment International* 30: 393–300.
- REHNED D., 2008:** Bioinorganic Vanadium Chemistry. *John Wiley & Sons, England*: 224 s.
- RICHARDSON W. H., 1997:** Handbook of Copper Compounds and Applications. *CRC Press, New York*: 448 s.
- ROGERS E. J., LI W. S., 1985:** Effects of metals and other inorganic ions on soil microbial activity: soil DH assay as a simple toxicity test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 34: 858–865.
- SANCHEZ-MONEDERO M. A., MONDINI C., DE NOBILI M., LEITA L., ROIG A., 2004:** Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter. *Waste Management* 24: 325–332.
- SEAMAN J. C., AREY J. S., BERTSCH P., M., 2001:** Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of environmental Quality* 30: 460–469.
- SELINUS O., ALLOWAY B., CENTENO J., FINKELMAN R., FURE R., LINDH U., SMEDLEY P., 2013:** Essentials of Medical Geology. *Springer Science & Business Media, Dodrecht*: 824 s.
- SIEGEL R. F., 2002:** Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. *Springer Science & Business Media, Germany*: 218 s.
- SIGEL A., SIGEL H., SIGEL O. K. R., 2013:** Cadmium: From Toxicity to Essentiality. *Springer Science & Business Media, Dodrecht*: 560 s.
- SOUDEK P., PETROVÁ Š., BENEŠOVÁ D., KOTYZA J., VANĚK T., 2008:** Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinností. *Chemické listy* 102: 346-352.

STUBEN D., BERNER Z., CHANDRASEKHARAM D., KARMAKAR J., 2003: Arsenic enrichment in groundwater of West Bengal, India: geochemical evidence for mobilization of As under reducing conditions. *Applied Geochemistry* 18: 1417–1434.

SUKOVÁ I., 2003: Alergie na nikl. *Fleischerei* 12: 44-46, 49.

TARRADELLAS J., BITTON G., ROSSEL D., 1997: Soil Ecotoxicology. *CRC PRESS, USA: 400 s.*

TICA D., UDOVIC M., LESTAN D., 2011: Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. *Chemosphere* 85: 577-583.

TLUSTOŠ P. et HABART J., 2009: Využití průmyslových rostlin k remediaci kontaminovaných půd. *České sdružení pro biomasu, online:*
<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-prumyslovych-rostlin-k-remediaci-kontaminovanych-pud>, cit. 20. 1. 2015.

TLUSTOŠ P., SZÁKOVÁ J., ŠICHOTOVÁ K., PAVLÍKOVÁ D., BALÍK J., 2007: Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. *Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha, online:*
http://www.phytosanitary.org/projekty/2007/VVF_08_2007.pdf, cit. 6. 1. 2015.

TOURNASSAT C., CHARLET L., BOSBACH D., MANCEAU A., 2002: Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. *Environmental Science and Technology* 36: 493–500.

VAN CAUWENBERGHE L., 1997: Electrokinetics. *Ground-waters remediation Technologies analysis centre, Pittsburg, USA.*

VYHLÁŠKA č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, v platném znění.

WARREN G. P., ALLOWA B. J., LEPP N. W., SINGH B., BOCHERAU F. J. M., PENNY C., 2003: Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *The Science of the Total Environment* 311: 19–33.

WATT S., 2002: Lead. *Marshall Cavendish Corporation, China: 32 s.*

WATT S., 2005: Mercury. *Marshall Cavendish Corporation, China: 32 s.*

WHO, 2009: Inorganic Chromium(III) Compounds. *WHO Press, Geneva, Switzerland: 91 s.*

WHO, 2011: Cadmium in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *World Health Organization, Geneva, Switzerland, online:*

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf, cit. 1. 12. 2014.

WHO, 2012: Arsenic. Fact sheet N°372. *World Health Organization, Geneva, Switzerland, online: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>, cit. 15. 11. 2014.*

WHO, 2013a: Inorganic Chromium(IV) Compounds. *World Health Organization, Geneva, Switzerland, online:*

http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad_78.pdf, cit. 1. 12. 2014.

WHO, 2013b: Mercury and health. Fact sheet N°361. *World Health Organization, Geneva, Switzerland, online: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/>, cit. 2. 12. 2014.*