



Česká zemědělská univerzita v Praze
**Fakulta životního
prostředí**

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd

Možnosti remediace chromu ze složek životního prostředí

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová

Autor: Lišková Nikol

2017

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Nikol Lišková

Územní technická a správní služba

Název práce

Možnosti remediacce chromu ze složek životního prostředí

Název anglicky

Possibilities of chromium remediation from the environment

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na remediaci Cr ze složek životního prostředí (voda, půda). Úvodní část práce bude obsahovat obecné informace o Cr, hlavní zdroje Cr a rizika spojená se zvýšenou koncentrací Cr v životním prostředí s důrazem na negativní účinky na lidské zdraví. Následující část práce bude věnována standardním technikám remediacce kovů. Bude provedeno jejich základní dělení a vysvětleny principy jednotlivých metod. Významná část práce bude věnována remediaci Cr s využitím pevných sorbentů či fotokatalyzátorů. V této části práce budou popsány principy a mechanismy odstraňování Cr a v neposlední řadě také vhodné typy materiálů. Získané výsledky budou shrnuty formou Diskuze.

Metodika

Na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané) bude zpracována komplexní literární rešerše týkající se remediacce Cr ze složek životního prostředí. Postup bude rozdělen do následujících kroků: 1) Vlastnosti, zdroje a mobilita Cr, 2) Standardní postupy remediacce Cr – rozdělení metod, popis, 3) Remediacce Cr pomocí pevných sorbentů a fotokatalyzátorů – vysvětlení pojmů, principy a materiály. Diskuze se bude věnovat zhodnocení standardních a inovativních postupů při remediaci Cr. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

Doporučený rozsah práce

30 – 40 stran

Klíčová slova

chrom, remedlace, sorpce, fotokatalýza

Doporučené zdroje informací

- Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeuc, B., 2012. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials* 223 – 224, 1 – 12.
- Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., Sengupta, B., 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management* 92, 2355 – 2388.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997 – 3027.
- 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.
- Madhavi, V., Reddy, A. V. B., Reddy, K. G., Madhavi, G., Prasad, T. N. K. V., 2013. An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium. *Research Journal of Recent Sciences* 2 (1), 71 – 83
-

Předložení termín obhajoby

2016/17 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 9. 3. 2017

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 9. 3. 2017

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 21. 04. 2017

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a uvedla jsem veškeré literární prameny a zdroje informací, ze kterých jsem čerpala.

V Praze 25. dubna 2017

.....

Nikol Lišková

Poděkování

Ráda bych poděkovala především vedoucí mé bakalářské práce Ing. Barboře Hudcové za cenné rady a připomínky, za odborné vedení, trpělivost a ochotu v průběhu zpracování této bakalářské práce.

ABSTRAKT

Hlavním cílem této bakalářské práce je shrnout a zhodnotit poznatky o způsobu odstraňování chromů ze životního prostředí. V této práci jsou rovněž uvedeny základní informace o chromu a jeho sloučeninách. Trojmocný chrom slouží jako stopový prvek a v prostředí je málo mobilní, avšak hlavní riziko představuje šestimocný chrom, který má toxické a karcinogenní účinky, a proto je nezbytné jeho množství v životním prostředí eliminovat. Chrom se do prostředí dostává jak vlivem průmyslové činnosti (sklářství, textilní průmysl), tak i využíváním jeho sloučenin v zemědělství. V posledních letech roste význam remediace půd i vod kontaminovaných rizikovými kovy i polokovy včetně chromu, protože koncentrace těchto látek v půdě mnohokrát překračují povolené limity a mohou tak negativně ovlivňovat lidské zdraví i životní prostředí. Z tohoto důvodu se významná část práce zabývá remediací chromu pomocí standardních i inovativních metod. V práci jsou popsány základní fyzikálně-chemické a biologické remediační technologie. Do fyzikálně-chemické remediace patří například srážení pomocí hydroxidů či sulfidů, iontová výměna, redoxní reakce, adsorpční procesy, elektrochemická remediace a membránová filtrace. Z biologických metod je v práci detailněji popsána bioremediace a fytoremediace. Na závěr bakalářské práce je popsána fotokatalýza, což je inovativní metoda, která je stále ve stádiu vývoje. Výše zmíněné metody jsou v bakalářské práci popsány jak z principiálního hlediska, tak i jejich výhody a nevýhody při reálných aplikacích.

Klíčová slova: chrom, remediace, sorpce, fotokatalýza

ABSTRACT

The main aim of this bachelor is thesis is to summarize and evaluate knowledge of the processes of chromium removal from the environment. This thesis also provides basic information on chromium and its compounds. Trivalent chromium is used as a trace element and is not very mobile in the environment. However, hexavalent chromium has toxic and carcinogenic effects. Therefore, hexavalent chromium presents a major risk and needs to be removed from the environment. Chromium gets into the environment due to industrial activity (glass and textile industry) and the use of its compounds in agriculture. In recent years, the importance of remediation of soil and water contaminated by hazardous metals and metalloids, including chromium, is increasing, because the concentration of these substances is several times above the allowed limits and can negatively affect human health and the environment. For this reason, a significant part of this thesis deals with the remediation of chromium using standard and innovative methods. The thesis describes the fundamental physicochemical and biological remediation technology. The physicochemical remediation includes precipitation using hydroxides or sulfides, ion exchange, redox reactions, adsorption processes, electrochemical remediation and membrane filtration. From the biological methods, bioremediation and phytoremediation are described in greater detail. In the thesis conclusion, photocatalysis is described, which is an innovative method and is still in the development stage. The principles of above methods are described in the thesis together with their advantages and disadvantages in real applications.

Keywords: chromium, remediation, sorption, photocatalysis

Obsah

1. ÚVOD	10
2. CÍLE PRÁCE	11
3. LITERÁRNÍ REŠERŠE	12
3.1 Rizikové kovy a polokovy	12
3.1.2 Vybrané rizikové kovy a polokovy	13
3.1.3 Mobilita kovů a polokovů v životním prostředí.....	14
3.2 Chrom.....	16
3.2.1 Základní vlastnosti chromu	16
3.2.2 Výroba chromu.....	17
3.2.3 Použití chromu	17
3.2.4 Sloučeniny chromu a jejich toxicita	18
3.2.5 Mobilita chromu v životním prostředí	20
3.2.6 Výskyt v životním prostředí.....	20
3.2.7 Toxicita chromu	22
3.2.8 Kontaminovaná místa v ČR	22
3.3 Standardně využívané techniky pro remediaci kovů a polokovů ze životního prostředí.....	24
3.3.1 Remediací kovů a polokovů	24
3.3.2 Fyzikálně-chemické metody	25
3.3.3 Biologické metody	31
3.4. Vybrané metody odstraňování chromu	35
3.4.1. Záchyt chromu na pevné sorbenty	35
3.4.2. Fotokatalytické odstraňování chromu	35
4. DISKUSE	38
5. ZÁVĚR	40

6. POUŽITÁ LITERATURA.....	41
7. SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ	48

1. ÚVOD

Životní prostředí je silně znečištěné rizikovými kovy a polokovy, a to z důsledku industrializace, těžební činnosti a intenzivního zemědělství, ve kterém se užívají různé druhy pesticidů a insekticidů. Rizikové kovy a polokovy představují hrozbu hlavně kvůli jejich toxicitě a karcinogenním vlastnostem. V malém množství jsou některé rizikové kovy a polokovy nezbytné pro náš organismus. Například chrom podporuje metabolismus a spalování cukrů, zinek napomáhá správné funkci enzymatických systémů a nikl podporuje růst. Pokud se ale zvýšené koncentrace těchto rizikových kovů dostanou do životního prostředí, začnou se hromadit a usazovat v půdě. Na rozdíl od organických škodlivých látek, které postupně degradují, se však tyto rizikové kovy biologicky nerozkládají a v životním prostředí přetrvávají. Hlavním důvodem kontaminace vod je vypouštění odpadní vody ze zemědělských a průmyslových zón, což může následně vést i ke kontaminaci půd (Arunakumara a kol., 2013). Rizikové kovy se do lidského organismu mohou dostat například přes plodiny, které jsou pěstovány na kontaminované půdě, nebo skrz kontaminovanou vodu. Mohou pak způsobovat řadu onemocnění až selhání orgánů. Tyto kovy ale představují riziko i pro rostliny, vodní organismy a zvířata. Z tohoto důvodu bychom měli používat šetrnější technologie jak v průmyslu, tak v zemědělství (Giripunje a kol., 2015). V mnoha lokalitách překračují koncentrace rizikových kovů v půdě maximální povolenou hodnotu (viz. tab. č. 1), a proto se stále zpřísňují maximální únosné hodnoty pro rizikové kovy v půdě a povrchových i podzemních vodách. Pro odstranění kovů i polokovů existuje mnoha fyzikálně-chemických i biologických způsobů (Havelcová a kol., 2011). Kontaminace kovy a polokovy je rozšířená po celém světě, a proto se metody pro remediaci stále vyvíjí a inovují. Vědci stále zkoušejí přijít na nové materiály a látky, které by pomohly odstranit rizikové kovy ze životního prostředí.

2. CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem práce bude zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na remediaci Cr ze složek životního prostředí (voda, půda). Úvodní část práce bude obsahovat obecné informace o Cr, hlavní zdroje Cr a rizika spojená se zvýšenou koncentrací Cr v životním prostředí s důrazem na negativní účinky na lidské zdraví. Následující část práce bude věnována standardním technikám remedice kovů. Bude provedeno jejich základní dělení a vysvětleny principy jednotlivých metod. Významná část práce bude věnována remediaci Cr s využitím pevných sorbentů či fotokatalyzátorů. V této části práce budou popsány principy a mechanismy odstraňování Cr a v neposlední řadě také vhodné typy materiálů. Získané výsledky budou shrnuty formou Diskuze.

3. LITERÁRNÍ REŠERŠE

3.1 Rizikové kovy a polokovy

Rizikové kovy a polokovy patří mezi významné kontaminanty půd a vod, které jsou na rozdíl od organických kontaminantů perzistentní (zůstávají v životním prostředí), a proto vykazují pro životní prostředí veliké riziko (Kumpiene a kol., 2008). Dříve byl používán obecný termín „těžké kovy“, který se vztahuje ke skupině kovů o atomové hustotě vyšší než $4000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, nebo o hustotě 5 krát větší než má voda. Tyto kovy a polokovy jsou přirozenou součástí zemské kůry. I když některé z nich působí jako esenciální stopové prvky pro lidský organismus, při vyšších koncentracích mohou vést k vážným zdravotním obtížím, např. způsobovat závažné otravy. Mezi rizikové kovy a polokovy řadíme např., kadmium, arsen nebo rtuť. Toxicita rizikových kovů a polokovů závisí na formě, ve které se kovy a polokovy vyskytují, tzn., více rizikové jsou kovy (např. Cd, Hg) a polokovy (např. As) ve formě kationtů (např. ve formě dvojmocných kovů), popř. aniontů (např. ve formě oxyaniontů) (Hashim a kol., 2011). Rizikové kovy a polokovy se do životního prostředí (do podzemních vod a půdy) dostávají prostřednictvím odpadů, spalováním pohonných hmot, nebo únikem z průmyslových zón. Je mnoho způsobů jak rizikové kovy a polokovy dostat ze životního prostředí, ale ne každou technologii lze použít na daném kontaminovaném místě, např. při odstraňování rizikových kovů z vod je vhodné zvolit srážecí postupy, adsorpci nebo membránové procesy (Hashim a kol., 2011). Přehled maximálního obsahu rizikových prvků v zemědělských půdách v ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) podle vyhlášky č. 13/1994 Sb. je uveden v tab. č. 1. Proto, aby rizikové kovy nepředstavovaly žádnou hrozbu, je nezbytné snížit jejich obsah v životním prostředí pod tyto limity.

Tab. č. 1: Obsah rizikových prvků v zemědělských půdách ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Kubík, 2010)

Celkový obsah (rozklad lučavkou královskou)		
Maximálně přípustné hodnoty ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
Prvky	Lehké půdy	Ostatní půdy
Cr	100	200
As	30	30
Cd	0,4	1
Hg	0,6	0,8

3.1.2 Vybrané rizikové kovy a polokovy

Mezi významné rizikové kovy a polokovy, které kontaminují životní prostředí, řadíme např. chrom, arsen, rtuť nebo kadmium. Většina těchto rizikových kovů se využívá v průmyslu, ale tyto rizikové kovy a polokovy mají negativní účinky na lidský organismus, proto je nutné snižovat jejich množství v půdě a vodě.

Chrom

V přírodě se chrom nejčastěji vyskytuje jako krokoit (PbCrO_4) a chromit (FeCr_2O_4). Je to však také stopový prvek, který se nachází v lidském organismu (v malém množství je nezbytný pro jeho funkci). V tomto případě se jedná se o trojmocný chrom. Naopak šestimocný chrom je karcinogenní a toxický pro lidi i zvířata. Šestimocný chrom je také na rozdíl od trojmocného chromu v prostředí více mobilní. Využití chromu nalezneme v textilním, kožedělném a sklenářském průmyslu (IRZ, 2012).

Arsen

V přírodě se arsen vyskytuje ve velkém množství minerálů, např. jako lolingit (FeAs_2), lautit (CuAsS) nebo auripigment (As_2S_3). Největší obsah arsenu má ale minerál duranusit (As_4S). V České republice je velké naleziště minerálu s obsahem arsenu v Krušných horách. Kovový arsen není příliš toxický, ale v lidském organismu je metabolizován na toxické látky, a to zejména na oxid arsenitý As_2O_3 , který je znám jako účinný jed. Smrtelná dávka As_2O_3 pro člověka je již 0,2 g (Miloň, 1998). Na druhou stranu se však arsen využívá ve veterinární

medicině, používá se jako ochranný prostředek na dřevo a naležeme ho také v zemědělských hnojivech (Kafka a kol., 2002).

Rtuť

Rtuť je lesklý kapalný kov, který se v přírodě vyskytuje ve formě minerálů, např. livingstonit (HgSb_4S_8), laffittit (AgHgAsS_3), coloradoit (HgTe). Na suchém vzduchu je rtuť stálá, ale vlivem vlhkosti rychle oxiduje na HgO . Páry rtuti jsou i v malých dávkách pro člověka prudce jedovaté (Straka, 2017). Rtuť se využívá v teploměrech dalších měřicích přístrojích. Rtuť je obsažena v hnojivech, např. v herbicidech nebo fungicidech. Do ovzduší se rtuť dostává spalováním fosilních paliv (Kafka a kol., 2002).

Kadmium

Kadmium je jedním z rizikových kovů, který vniká do životního prostředí z průmyslové činnosti a z různých chemických procesů. Kadmium se snadno dostává do potravního řetězce, protože je jen slabě vázán na půdní složky. Vzhledem k tomu, že je kadmium spjato s řadou lidských onemocnění, např. způsobuje vážné onemocnění ledvin, byl projeven značný zájem o studium chování kadmia v půdním prostředí (Greenwood a kol., 1984). Kadmium se do životního prostředí dostává převážně spalováním fosilních paliv. Dále se kadmium využívá jako pigment při barvení plastů nebo jako pigment do barev. Kadmium je také obsaženo v bateriích (Kafka a kol., 2002).

3.1.3 Mobilita kovů a polokovů v životním prostředí

Mobilita kovů a polokovů v prostředí je ovlivněna mnoha faktory. Mezi nejvýznamnější patří hodnota pH v daném prostředí. Hodnota pH půdy ovlivňuje rozpustnost solí a chování sorpčního komplexu, který je rozhodující pro dostupnost kovů a polokovů v daném prostředí. Obecně jsou téměř všechny kovy dobře rozpustné a biologicky dostupné při nízkém pH, problém toxicity je tak aktuální hlavně v kyselém prostředí. Přítomnost sulfidů tento proces ještě umocňuje, jelikož dochází ke vzniku kyseliny sírové, což napomáhá k acidifikaci půd (Nriagu a kol., 1988). Na mobilitu kovů v půdním prostředí má velký vliv pH přítomné podzemní vody. V momentě, kdy zemina obsahující zvýšené koncentrace kovů přijde do kontaktu s podzemní vodou, jejíž pH je neutrální, rozpustnost kovů v tomto prostředí bude velmi nízká. V okamžiku, kdy se ovšem pH podzemní vody začne snižovat,

začnou se přítomné kovy rozpouštět. Příkladem takového chování může být zvyšující se rozpustnost kadmia a zinku již při neutrálním a slabě kyselém pH, tzn., často je pozorováno stejné chování u odlišných kovů. Opačné chování lze pozorovat v případě aniontů, kde rozpustnost naopak klesá s klesající hodnotou pH. Příkladem může být snižující se rozpustnost chromu a arsenu při nízké hodnotě pH (Hrdý, 2015).

3.2 Chrom

3.2.1 Základní vlastnosti chromu

Chrom se v přírodě vyskytuje přirozeně jako lesklý a světlý kov, který je tvrdý (na stupnici tvrdosti dosahuje hodnoty až 8,5), avšak zároveň je velmi křehký. Čistý chrom je nestálý a při styku se vzduchem vytváří ochrannou vrstvičku, která ho chrání před kyslíkem. Chrom patří do skupiny přechodných kovů a byl objeven v roce 1771 LouiSEM NicolaseM Vauquelinem. Jeho latinský název je Chrominium. Hlavní využití chromu je v průmyslu, a to hlavně v metalurgickém, kde je využívám k výrobě nerezové oceli a dalších sloučenin. Ve sloučeninách se vyskytuje hlavně jako CrCl_3 , CrO_3 , CrO_7^{2-} . U sloučenin není znatelný žádný zápach a ani chuť. Vyskytuje se ve všech oxidačních stavech od -2 do +6, ale běžné jsou pouze stavy 0, 2+, 3+ a 6+. V tab. č. 2 je přehled dalších vlastností chromu. Expoziční limity pro chrom v ovzduší pracovišť dle nařízení vlády č. 178/2001 Sb. se nachází v tab. č. 3. (Barnhart, 1997, Greenwood a kol., 1984, IRZ, 2012).

Tab. č. 2: Přehled vlastností chromu (Greenwood a kol., 1984)

Český název	Chrom
Chemická značka	Cr
Relativní atomová hmotnost	51,9961
Protonové číslo	24
Perioda	4
Skupina	VI. B
Teplota tání [°C]	1857
Teplota varu [°C]	2672
Elektronegativita	1,66

Tab. č. 3: Expoziční limity pro pracoviště ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) (Petrлік a kol., 2014)

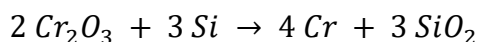
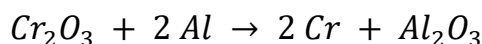
Expoziční limity pro pracoviště ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)		
Prvky	PEL	NPK-P
Cr III a II	0,05	0,1
Cr IV	0,5	1,5

3.2.2 Výroba chromu

Chrom je možné vyrobit pomocí dvou základních postupů, kdy je získán buď ve formě ferrochromu, nebo jako čistý chrom (Greenwood a kol., 1984).

První způsob výroby - jako ferrochrom redukcí chromitu koksem v elektrické peci. Jestliže se k redukcí místo koksu použije ferrosilicium, získá se ferrochrom s nízkým obsahem uhlíku (Greenwood a kol., 1984).

Druhý způsob výroby - jako kovový chrom redukcí Cr_2O_3 . V prvním kroku je tavením chromitu s alkalickým hydroxidem připraven Na_2CrO_4 . Ten se z vychladlé taveniny vylouží vodou a následně je uhlíkem redukován na Cr_2O_3 . Z oxidu se chrom vyrábí redukcí buď hliníkem, nebo křemíkem (Greenwood a kol., 1984).



3.2.3 Použití chromu

Veliký význam má chrom v metalurgii, kdy se přidává do oceli a tím ovlivňuje žáruvzdornost, odolnost a tvrdost proti chemické korozi. Oxid chromitý se používá jako pigment při tisknutí bankovek a také jako katalyzátor při chemické výrobě. Chromany a chromité soli se používá k obarvování textilu a v kožedělném průmyslu při vyčiňování kůží nebo ve sklářství. Na obr. č. 1 jsou vyznačena místa v České republice, na kterých se chrom vyrábí a zpracovává (IRZ, 2012).

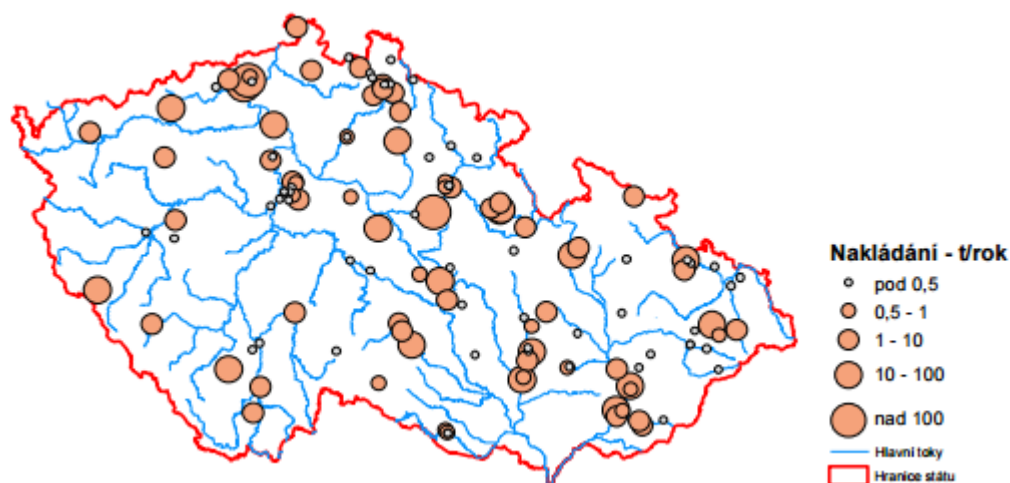
Kožedělný průmysl. I když je tato průmyslová činnost tvořena pouze menším množstvím podniků, má velký podíl na celkové spotřebě sloučenin chromu. Obecně je v České republice pouze pár podniků, které provozují chromčinění. Každý z těchto podniků spotřebuje chrom v desítkách tun za rok. Chrom se v tomto průmyslu používá proto, aby useň byla více odolná vůči vlhkosti a vyšším teplotám. Hlavní surovinou pro činění kůže je kamenec chromito-draselný, dichroman sodný ($Na_2Cr_2O_7$) nebo dichroman draselný ($K_2Cr_2O_7$). Vlivem této činnosti dochází k tvorbě odpadních vod, které jsou významně kontaminované chromem (Chrom a jeho sloučeniny, 2010).

Sklářský průmysl. Sloučeniny chromu se používají k barvení skla. Toto barvení skla závisí na tavicích podmínkách, tzn., v oxidační atmosféře žlutozeleně a v redukční atmosféře modrozeleně. Pokud je atmosféra neutrální, sklo se zbarví do zelena. Sloučeniny chromu se vnášejí do skla ve formě oxidu chromitého (Cr_2O_3),

chromanu draselného (K_2CrO_4), anebo jako jiné sloučeniny chromu (Hložánek, 2012).

Textilní průmysl. Chromová barviva se spolu s dichromanem draselným ($K_2Cr_2O_7$) využívají hlavně k barvení vlny. Dichroman draselný při barvení textilu fixuje barvivo na materiálu. Celkově však textilní průmysl spotřebuje pouze malé množství chromu (v desítkách kg). Po dokončení barvení odtéká roztok, ve kterém se materiál barvil, na čistírnu odpadních vod (Chrom a jeho sloučeniny, 2010).

Obr. č. 1: Místa výroby a zpracování chromu v České republice k roku 1998 (Chrom a jeho sloučeniny, 2010)



3.2.4 Sloučeniny chromu a jejich toxicita

Ve sloučeninách se nejčastěji vyskytuje chrom jako dvoumocný, trojmocný a šestimocný. Naopak výjimečně se vyskytuje jako čtyřmocný a pětímocný. Nejvíce toxická forma je šestimocný chrom, který má silné karcinogenní a toxické účinky (Straka, 2017).

Dvoumocný chrom

Sloučeniny dvoumocného chromu jsou silná redukční činidla. Dvoumocný chrom působením vzdušného kyslíku oxiduje na trojmocný. Dvoumocný chrom se vyskytuje ve sloučeninách jako je chlorid chromnatý $CrCl_2$ nebo síran chromnatý $CrSO_4$ (Straka, 2017).

Trojmocný chrom

Trojmocný chrom je na rozdíl od šestimocného chromu netoxický a nezpůsobuje rakovinu. Trojmocný chrom je esenciální stopový prvek, který ovlivňuje metabolismus lipidů, sacharidů a bílkovin. Pro lidské tělo stačí malé množství chromu, ale i to hraje velkou roli při tvorbě inzulínu v těle. Pomáhá také stabilizovat krevní tlak a potlačuje chuť na sladké. Nedostatek chromu v těle může způsobovat stres. Chrom se do těla dostává z potravin, jako jsou např. obiloviny, ovoce, zelenina nebo mléko. Z kravského mléka se chrom v těle lépe využívá. Další procesy, které chrom v lidském těle ovlivňuje, jsou např. stav energie, tělesná váha, hladina cholesterolu v krvi a správná funkce srdce (Patočka, 2006, Vitalion, 2017). Využití trojmocného chromu je hlavně ve sklenářském průmyslu, kde se trojmocný chrom využívá k barvení skla (díky jeho zelené barvě). Dále se s jeho použitím setkáme v kožedělném průmyslu při činění kůže (Straka, 2017).

Oxid chromitý- Cr_2O_3 . Pro tuto sloučeninu se také používá název „chromová zeleň“ nebo „chromoxid tupý“, a to díky jeho zelenému pigmentu. Oxid chromitý je zelený prášek, který se používá v malířství. V umělecké malbě se využívá už od roku 1862 (Hoňáková, 2008).

Šestimocný chrom

Šestimocný chrom se do životního prostředí dostává z průmyslu (rafinace ropy, výroba slitin, apod.). Nachází se jak na povrchu půdy, tak i v podzemních vodách. Může způsobit řadu zdravotních problémů pro lidi a také pro zvířata, protože je silně toxický a také karcinogenní. Způsobuje zdravotní problémy, např. rakovinu zažívacího traktu, anémii, neurologické poškození, ale i smrt. Šestimocný chrom je více mobilní, a je také považován za silné oxidační činidlo. Za přítomnosti jakékoliv organické hmoty se velmi rychle redukuje na trojmocný chrom (Patočka, 2006).

Chlorid chromitý (CrCl_3). Tato sloučenina může způsobovat podráždění sliznice. Projevy mohou být kašel, bolesti hlavy, horečka a otok plic. Při kontaktu s kůží může způsobit poleptání pokožky. Velká orální dávka způsobuje nevolnosti (Patočka, 2006).

Oxid chromový (CrO_3). Při požití usmrcuje dávka od 1 do 10 g. Při inhalaci dráždí již koncentrace $0,015 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Od koncentrace 0,1 až $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ vznikají perforace

přepážky nosní a koncentrace přes $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ vede k prudkým zánětům respiračního traktu (Patočka, 2006).

Dichromany (CrO_7^{2-}). Tyto sloučeniny mají všechny výše zmíněné účinky rozpustných sloučenin šestimocného chromu. Dráždivý účinek na sliznice i karcinogenní účinky dichromanů alkalických kovů je větší než účinek obdobných chromanů. Při požití usmrcuje dávka 1 až 8 g (Patočka, 2006).

3.2.5 Mobilita chromu v životním prostředí

Mobilita chromu v půdním profilu závisí na jeho oxidačním čísle, půdní reakci a na obsahu jílových minerálů. Proto se při stabilizaci redukuje z toxické šestimocné formy na stabilní přirozeně se vyskytující trojmocný chrom. I v případě, že je do půdy přidána toxická šestimocná forma chromu, v kontaktu s přirozeným prostředím má tendenci změny stavu na trojmocnou formu (Barnhart, 1997). V půdě se tedy chrom většinou nachází v méně pohyblivé formě jako trojmocný, který se váže na oxidy železa a hliníku. Jak již bylo řečeno, šestimocný chrom je tedy mnohem mobilnější, a pokud se v prostředí vyskytuje, představuje větší riziko (Richter, 2004).

3.2.6 Výskyt v životním prostředí

Chrom se vyskytuje v půdě, vodě ve vzduchu a dokonce i v lidském organismu. V přírodě ho však nalezneme hlavně ve formě sloučenin. Nejčastější se chrom vyskytuje ve sloučeninách jako dvojmocný, trojmocný a šestimocný. Mezi rudy, ve kterých se chrom přirozeně vyskytuje, patří kroit (PbCrO₄) a chromit (FeCr₂O₄). Do přírody se chrom dostává antropologickou činností jako je spalování fosilních paliv, nebo odpadními vody v průmyslu. Nalezneme ho také v odpadovém hospodářství, neboť chrom je součástí mnoha produktů, které lidstvo používá (IRZ, 2012).

Výskyt v ovzduší

Chrom se do ovzduší dostává prachovými částicemi, které se uvolňují ze spalování fosilních paliv. Významným producentem chromu je automobilová doprava, kde dochází k úniku chromu do ovzduší vlivem spalování fosilních paliv, ale i jako polétavý azbest z opotřebovaných brzdových obložení automobilů. Dále se do ovzduší může dostávat spalováním odpadů (Kubík, 2010). Chrom se může dále do

ovzduší dostávat při úpravě a zpracování kůže ze zvířat, při nichž se chrom využívá. Kůže je následně termicky upravována, což zvyšuje její kvalitu, avšak spalováním látek s obsahem chromu může docházet k oxidaci trojmocného chromu na chrom šestimocný. Bylo však zjištěno, že volbou vhodné teploty spalování se dá této oxidaci zabránit. Při teplotě 800°C se totiž optimalizuje množství kyslíku, které je potřebné ke spalování, a tím se zamezí přechodu trojmocného chromu na šestimocný chrom (Swarnalathan a kol., 2008).

V ovzduší se uvolněné části rizikových kovů, včetně chromu, vážou na částice atmosférických aerosolů. Aerosolové částice, které jsou menší, než 10 μm jsou pro lidi nebezpečné tím, že je mohou snadno vdechnout. Množství kovů, které jsou vázány na aerosolové částice, se liší ročním obdobím. V letním období a na podzim roste produkce aerosolu, a to například tím, že se tvoří mořský aerosol. Tím se roste také množství kovových částic ve vzduchu (Vojtěšek a kol., 2009).

Výskyt v půdě

Chrom je běžně obsažen ve spotřebním zboží, a proto se může do půdy dostat přes odpadové hospodářství vlivem netěsnosti skládek. V odpadovém hospodářství tento kov nalezneme v komunálních odpadech, kalovém hospodářství nebo v odpadech z průmyslu. Ve spotřebním zboží ho nalezneme například ve svíčkách, papírech, barvivech nebo v některých podlahových krytinách (IRZ, 2012).

Výskyt ve vodě

Výskyt chromu ve sladkých vodách je obvykle v rozmezí 1 - 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. U slaných vod je tato hodnota menší. V odpadních vodách z měst a obcí dosahují hodnoty až 700 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Trojmocný chrom má tendenci se vázat na suspendované částice, a tak se dostává do sedimentů. Šestimocný chrom je ve vodě přítomen ve formě oxyaniontů (CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a delší dobu přetrvává ve vodě jen tehdy, jestliže voda neobsahuje při daném pH látky, které se mohou oxidovat. V nadbytku organických látek dochází k poměrně rychlé redukci šestimocného chromu, který je toxický pro ryby a prvoky, na chrom trojmocný. Ačkoli většina chromu nacházejícího se ve vodě se váže na pevné látky a usazuje se na dně, může se i jeho malé množství ve vodě rozpustit. Rozpustné sloučeniny chromu mohou ve vodě přetrvat po celá léta, než se usadí na dně (Bencko, 1995). Do vody se chrom dostává podobně jako do půdy, tzn., přes netěsnosti skládek nebo z metalurgického průmyslu, kde je součástí barvicích lázní. Do vody se sloučeniny chromu dostávají také při čištění kotlů nebo z průsaku

průmyslových lagun. Dále se může chrom do vody dostávat v důsledku přírodních procesů nebo změnou pH půdy (Madhavi a kol., 2013).

3.2.7 Toxicita chromu

Sloučeniny šestimocného chromu jsou vysoce toxické (např. dichromany), ale soli trojmocného a dvojmocného chromu akutně toxické nejsou. Některé sloučeniny chromu jsou karcinogenní. Kovový chrom, který se používá např. u příborů, je považován za netoxický, ale může způsobit alergii. Jak již bylo zmíněno, toxické jsou soli šestimocného chromu, které při orální expozici mohou vyvolat šok nebo smrt. Při střetu s kůží se mohou vytvořit vředy a po inhalaci může dojít k obtížím s dýcháním a poleptání nosní sliznice. Při inhalaci prachu dichromanu draselného dochází k podráždění nosní přepážky, tvorbě vředů nebo k proděravění nosní přepážky. Chrom ovlivňuje hlavně funkci plic a jater. Do plic se chrom dostává například přes cigaretový kouř (Kafka a kol., 2002). Vědci zkoumali také účinky šestimocného chromu na zvířatech. Vypozorovali, že při kontaminaci chromem jsou zvířata slabá a vyhublá. Až v roce 1970 však vědci zjistili, že chrom účinkuje na zvířata také karcinogenně (Patočka, 2006).

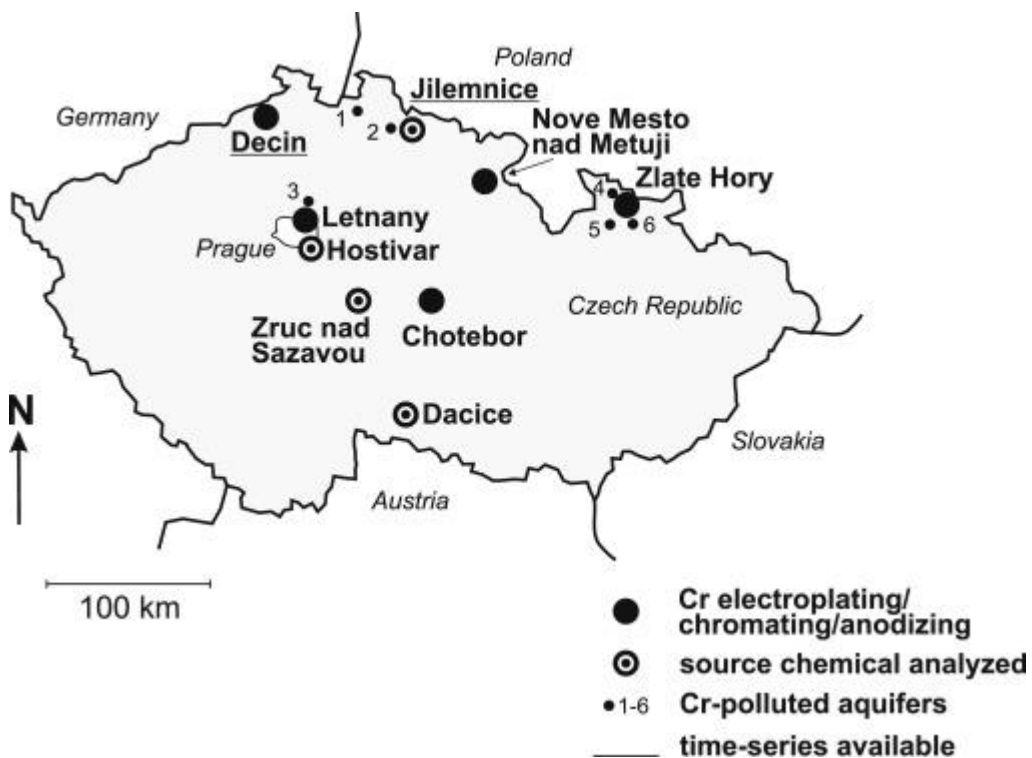
3.2.8 Kontaminovaná místa v ČR

Kontaminované plochy se nachází v blízkosti průmyslových aglomerací, které byly zatíženy imisemi rizikových kovů a polokovů. Na zvýšení koncentrace rizikových kovů a polokovů v zemědělských půdách se podílela i aplikace čistírenských kalů, především těch, které pocházely z průmyslových závodů nebo byly produkty společného čištění odpadních vod z průmyslu a domácností. Zdrojem kontaminace zemědělských půd mohla být i aplikace fosforečných hnojiv, nebo aplikace pesticidů obsahujících anorganické prvky či sloučeniny. Kontaminovaná půda má řadu omezení, a to nejen pro pěstování zemědělské produkce, ale i její další využití může být rizikové jak pro zvířata a člověka, tak i pro okolní životní prostředí (Hrdý, 2015).

Na obr. č. 2 jsou vidět místa v ČR kontaminovaná chromem. Ve všech městech, která jsou na obrázku, se chrom používá v průmyslu. Pokování kovů chromem se provádí na pěti místech (Jilemnice, Hostivař, Nové Město nad Metují, Dačice a

Chotěboř). Dekorativní chromování se provádí na třech místech (Děčín, Chotěboře a Zruč nad Sázavou) (Novak a kol., 2017).

Obr. č. 2: Místa se zvýšenou koncentrací šestimocného chromu (Novak a kol., 2017)



3.3 Standardně využívané techniky pro remediaci kovů a polokovů ze životního prostředí

3.3.1 Remediacce kovů a polokovů

Remediace je proces odstraňování polutantů ze složek životního prostředí. Pochází z latinského slova *remedy*, což znamená „napravit“ nebo „dát do pořádku“. Remediacce se v České republice začala hojně využívat teprve až na konci minulého století, a to kvůli odstraňování rizikových kovů a polokovů, které se nacházejí v půdách. V některých případech jsou povolené limity až desetkrát překračovány (Matějů, 2006). Přehled maximálního obsahu rizikových prvků v zemědělských půdách ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) se nachází v tabulce č. 1. Pomocí remediačních technologií jsou rizikové kovy a polokovy ze životního prostředí odstraňovány. Při výběru vhodné technologie musíme zohlednit parametry jako např. typ kontaminovaných látek, intenzita kontaminace, lokální podmínky, klima, geologické podmínky, existence dalších faktorů (stavby, vedení) nebo ekonomická náročnost technologie. Jelikož většinou jedna technologie nestačí, dochází k použití více technologií na jedné lokalitě. Tím se proces zintenzivní a zkrátí se doba remediacce (Hashim a kol., 2011).

Výsledkem některých technologií je buď úplné odstranění rizikových kovů a polokovů, nebo alespoň jejich částečné odstranění. To může být realizováno omezením dalšího znečišťování separací nekontaminované půdy od kontaminované, extrakcí znečišťujících látek nebo dalšími procesy (Madhavi a kol., 2013).

Remediaci lze rozdělit do dvou základních typů, a to na přímou a nepřímou. Přímá remediacce (*in-situ*) se provádí přímo na místě, kde je půda kontaminovaná. Naopak v případě nepřímé remediacce (*ex-situ*) se jedná se o vytěžení kontaminované půdy a její sanace probíhá na jiném místě. *Ex-situ* fyzikální odstranění kontaminované půdy je nejspíš tím nejstarším způsobem remediacce. Tato metoda se využívá na mnoha místech, včetně obydlených oblastí zamořených rizikovými kovy. Mezi výhody odstranění kontaminované půdy patří úplné odstranění nečistot a relativně rychlé vyčištění kontaminované půdy. Nevýhodou je skutečnost, že nečistoty jsou jednoduše přesunuty na jiné místo. Během přesouvání zeminy musí být kontrolováno riziko šíření kontaminované zeminy a prachových částic během vyjímání a přepravy. Jelikož remediacce probíhá metodou *ex-situ*, může být i značně nákladná, hlavně pokud se jedná o velké množství zeminy, které musí být odstraněno nebo likvidováno (Lambert a kol., 2016). Dle způsobu provedení jsou metody remediacce

děleny na fyzikální, chemické nebo biologické. Mezi fyzikální metody patří např. odtěžení, překrytí, spalování, tavení nebo separace. Do chemické metody patří extrakce nebo chemická degradace a mezi biologickou remediací řadíme fytoremediaci, fytostabilizace a bioremediaci (Madhavi a kol., 2013).

3.3.2 Fyzikálně-chemické metody

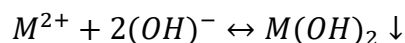
Chemická oxidace in-situ

Nejčastěji je k chemické oxidaci využíván manganistan draselný. Jako vysoce koncentrovaný roztok je vsakován do půdy pomocí speciálního vrtu. Cílem této metody je oxidace organických látek, např. chlorovaných uhlovodíků, v půdě a v podzemní vodě (Madhavi a kol., 2013).

Srážení rizikových kovů

Srážení je efektivní a zdaleka nejrozšířenější proces využívaný v průmyslu, protože to je relativně jednoduchý a jeho provoz je levný. Příkladem může být srážení chromu, které probíhá ve dvoustupňovém procesu. Tento proces zahrnuje redukcí šestimocného chromu v kyselém prostředí (obvykle při pH 2 až 3) a vysrážení trojmocného chromu. Nejběžněji používané redukčními činidly jsou siřičitan sodný, disiřičitan sodný nebo síran železnatý (Madhavi a kol., 2013).

- a) **Srážení hydroxidy.** Mezi běžně používané srážecí činidlo patří vápno, a to vzhledem k jeho dostupnosti a nízkým nákladům. Vápno se může používat pro účinnou remediaci půd a vod kontaminovaných anorganickými kontaminanty s koncentrací vyšší než $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Madhavi a kol., 2013). Rovnice popisující proces srážení:



- b) **Srážení sulfidem.** Z různých technologií bylo prakticky zkoušeno sulfidické srážení chromu a niklu, které je založeno na imobilizaci rizikových kovů a provádí se pomocí gravitačního zasakování chemických přípravků do vrtů (v daném případě jde o sulfid sodný, resp. produkty na jeho bázi). Následně vzniklá sraženina přetrvává v zemině, aniž by představovala jakoukoli ekologickou zátěž (Ekosystem, 2012). Srážení sulfidem je výhodnější než srážení hydroxidy. Výhodou srážení sulfidem je, že se může snížit koncentrace šestimocného chromu na trojmocný za stejných procesních

podmínek vyžadovaných pro srážení kovů. Pokud jsou současně přítomna i chelatační činidla, je možné snížit koncentraci přítomných kovů na téměř nulovou hodnotu při jedné hodnotě pH. K optimálnímu odstranění rizikových kovů je možné kombinovat srážení sulfidem a srážení hydroxidy (Madhavi a kol., 2013).

Iontový výměna

Iontová výměna je fyzikálně-chemická metoda, která byla hojně používána pro odstraňování chromu z odpadních vod, a to hlavně kvůli její vysoké kapacitě pro zpracování rizikových kovů a vysoké účinnosti při jejich odstraňování. Nejvýhodnějším materiálem pro iontovou výměnu je syntetická pryskyřice, protože účinně odstraňuje rizikové kovy z roztoků. Tato technika je založena hlavně na adsorpci a následné výměně kationtů a aniontů syntetických pryskyřic. Nejběžnější katexy (měniče kationtů) jsou silně kyselé pryskyřice se sulfonovými skupinami ($-\text{SO}_3\text{H}$) a slabě kyselé pryskyřice s karboxylovými skupinami ($-\text{COOH}$). Kovové ionty jsou během tohoto procesu vyměněny za ionty vodíku na pryskyřici (Madhavi a kol., 2013).

Oxidačně-redukční procesy

Obecně platí, že šestimocný chrom je silné oxidační činidlo, a proto může být v přítomnosti elektronů snadno redukován. Mezi nejčastější formy chromu rozpuštěné v přírodních vodách při neutrálním pH jsou CrO_4^{2-} , HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. V těchto sloučeninách se chrom nachází v šestimocném stavu, tzn., mohou být snadno redukovány na trojmocný chrom. Šestimocný chrom je také možné redukovat za pomoci biologických a chemických (abiotických) procesů. Jelikož je redukce chromu obecně způsobena více procesy, je obtížné určit, které z nich jsou přímo zodpovědné za jeho redukcí (Madhavi a kol., 2013). Chemická redukce se příliš často nepoužívá v in-situ metodách, jelikož by po zaústění takto vyčištěné vody do recipientu mohlo docházet vlivem ve vodě rozpouštěného kyslíku k zpětné oxidaci zbytkových forem na formy s vyšším oxidačním stupněm. Příkladem využití redukčních procesů je odstraňování těžkých kovů z odpadních vod (např., chromu). Proces se skládá ze dvou částí. V první části probíhá redukce šestimocného chromu na trojmocný a ve druhé části dochází k vysrážení ve formě nerozpustného hydroxidu chromitého. V případě jiných typů kontaminace (např. organickými látkami) je využívána oxidace, kdy se aplikují různá oxidační činidla, např. chlor,

chlorové vápno, chlornan vápenatý nebo sodný, anebo vzdušný kyslík (Strnadová, 1997).

Adsorpční procesy

Adsorpce je proces zachycování rozpuštěných nebo koloidních látek na povrchu tuhých látek (Bulánek, 2014). Je to proces, který je v poslední době často používán, a to díky tomu, že je málo nákladný, dostupný, snadno ovladatelný a má dobrou účinnost. V praxi se adsorpční proces využívá na úpravách vod k odstranění zbytkových nečistot z vody. Voda je po vyčištění vhodná k znovupoužití, je bez barvy a bez zápachu. Mezi nejčastější používané sorbenty patří hydratované oxidy železa nebo uhlíku, aktivní uhlí, koks, zeolity nebo rašelina. Vědci testovali i různé druhy levných či odpadních materiálů jako např. automobilové pneumatiky nebo mořské řasy. Účinnost adsorpčních procesů v půdních podmínkách závisí na vlastnostech dané půdy, na obsahu jílových látek a obsahu oxidu železitého. Pokud má půda vyšší obsah organických látek, zvyšuje se tak schopnost adsorpce. Schopnost záchytu kovů se také zvyšuje s rostoucím pH (Hawley a kol., 2005). Pro adsorpci chromu, u kterého na rozdíl od kovů dochází k vyššímu záchytu při nižší hodnotě pH, bylo vyvinuto několik metod. Nevýhodou je však, že současné způsoby odstraňování chromu jsou většinou velmi finančně náročné (Rosales-Landeros a kol., 2013). Obecně můžeme adsorpci rozdělit na fyzikální a chemickou.

Fyzikální adsorpce je proces, při kterém pevná látka poutána k povrchu elektrostatickými silami (Bulánek, 2014).

Chemická adsorpce je adsorpční proces, při kterém se absorbát váže k povrchu adsorbentu silami, které jsou stejné jako síly odpovědné za vytvoření chemických vazeb. Při této adsorpci dochází mezi pevnou látkou a absorbátem k výměně nebo sdílení elektronu, neboli k chemické reakci. Někdy je nutné při chemické adsorpci dodat energii (např. zvýšením teploty) (Bulánek, 2014).

Absorpce je proces rozpouštění jedné látky v jiné látce. Jedná se o proniknutí látky z jedné fáze objemu do druhé fáze (Rosales-Landeros a kol., 2013).

Příklady běžně využívaných adsorbentů

- a) **Aktivní uhlí** je pevná látka, které se vyrábí z černého uhlí, kokosových skořápek nebo ze dřeva, a je vysoce porézní. Ve vodárenství se ale využívá spíše aktivní uhlí, které je vyrobeno z černého uhlí. Aktivní uhlí, které se vyrábí z koksových skořápek má totiž menší životnost a také účinnost. Aktivní uhlí dělíme podle jeho tvaru, a to na zrněné, tkaninové a válečkové. Aktivní uhlí se také hojně využívá v lékařství, ve vodárenství (např. při odbarvování vod), při výrobě nealkoholického piva nebo při skládkování různých plynů (Kopecký, 2003). Aktivní uhlí obsahuje karboxylové, karbonylové a hydroxylové funkční skupiny. Díky těmto skupinám se aktivní uhlí osvědčilo jako vhodný materiál pro adsorpci řady látek, mezi které patří i šestimocný chrom (Hashim a kol., 2011).
- b) **Koks** je pevná látka, které vzniká pyrolýzou černého uhlí při vysokých teplotách. Teplota se pohybuje nad 1000°C a výroba probíhá bez přístupu kyslíku. Koks se vyrábí z černého uhlí, které má nízký obsah síry (OKK, 2015).
- c) **Rašelina** vzniká na rašeliništích, kde je nahromaděno mnoho rozložených nebo částečně rozložených rostlin v anaerobních podmínkách. Rašelina obsahuje mnoho organických látek (např. celulózu) a může být jílovitá, vláknitá nebo sypká. (Hashim a kol., 2011).
- d) **Zeolit** je to vulkanický hlinitokřemičitý minerál, který svou strukturou připomíná včelí plást, a právě díky jeho sktruktuře se využívá k odstraňování rizikových kovů ze životního prostředí. Využívá se také v medicíně nebo v zemědělství, kde výrazně ovlivňuje kvalitu půdy (Madhavi a kol., 2013). Používají se jak přírodní, tak i synteticky připravené zeolity. Zeolity jsou hydratované minerály, které mají jednotnou velikost pórů, což je považováno za jednu z jejich velkých výhod. Z hlediska mechanismu zachytu hraje významnou roli iontová výměna, která je jedním z hlavních mechanismů zachytu látek na povrchu zeolitů. Celkově existuje přes 30 přírodních zeolitů (např. mordenit, klinoptilolit, chabazit, erionitu, ferrierit, phillipsite nebo analcim) (Rosales-Landeros a kol., 2013).

- e) **Chitosan** je také znám jako dobrý adsorbent a je ho možné také použít pro odstranění rizikových kovů, jelikož obsahuje velké množství aktivních hydroxylových skupin (Madhavi a kol., 2013).
- f) **Jíly** jsou minerály, které se skládají z oxidu hlinitého a oxidu křemičitého. Jíly jsou tvořeny vrstvami tetraedrů a nalezneme je ve všech typech půd, jelikož se jedná o jedny z nerozšířenějších minerálů, které se vyskytují ve většině usazených hornin. Jíly mají schopnost adsorbovat neutrální, aniontové i kationtové formy kovů a polokovů. Jílové materiály je možné použít také při procesech iontové výměny (Rosales-Landeros a kol., 2013).
- g) **Oxid křemičitý (SiO_2)** nalezneme v přírodě např. ve formě žuly nebo pískovce. Nejběžnější forma výskytu je křemen. Oxid křemičitý se vyrábí v laboratoři jako polymer kyseliny křemičité (Rosales-Landeros a kol., 2013).
- h) **Oxid hlinitý (Al_2O_3)** je nejčastější oxid hliníku, který se vyskytuje hlavně v kyselých a zvětralých půdách. Rovněž je ho možné využít v adsorpčních procesech, a to hlavně pro adsorpci arsenu a rtuti. Adsorpce pětimocného arsenu na amorfni a krystalický oxid hlinitý je nejefektivnější při pH půdy 3-4. Bohužel v některých případech vykazoval oxid hlinitý po přidání do půdy kromě imobilizace arsenu i negativní jevy jako např. změny typu půdy, pH nebo kvality půdních organických hmot (Komárek a kol., 2013).

Elektrochemická remediace

Elektrochemické metody zahrnují záchyt iontů kovů na povrchu katody a následně dochází k zisku kovů v elementárním kovovém stavu. Elektrochemické čištění odpadních vod je technologie, které zahrnuje poměrně velké finanční investice a velkou spotřebu elektřiny. Z tohoto důvodu nebyla tato metoda tak široce využívána. Bylo zkoumáno elektrochemického odstraňování šestimocného chromu z průmyslových odpadních vod za použití uhlíkatých elektrod na bázi aerogelu. Bylo zjištěno, že může být koncentrace kovu v odpadní vodě snížena až o 98% za použití vysokého napětí (0,8 Ah) a kyselých podmínek (pH 2) (Madhavi a kol., 2013).

Elektrokoagulace zahrnuje vytvoření in-situ koagulátů s ionty železa nebo hliníku, které se uvolňují z příslušných elektrod. Tvorba kovových iontů probíhá na anodě a z katody se uvolňuje plynný vodík. Vodík umožňuje odnos výsledných flokulovaných částic z vody. Během procesu elektrokoagulace chromu jsou ionty chromu hydrolyzovány a sráží se ve formě hydroxidů. Dřívější laboratorní studie prokázaly,

že aplikace elektroremediace šestimocného chromu v zeminách se slabou pufrací kapacitou (např. obsahujících kaolin) vede ke snížení pH půdy na hodnotu 2-3 v blízkosti anody a zvýšení na hodnotu 8-12 v blízkosti katod vlivem elektrolýzy vody. Dochází k migraci šestimocného chromu směrem k anodě, nicméně šestimocný chrom je během tohoto procesu adsorbován na částice půdy, což znemožňuje jeho odstranění z půdy. Hodnoty pH tedy hraje klíčovou roli pro úspěšnou sanaci (Madhavi a kol., 2013).

Membránová filtrace

Membrána představuje polopropustnou bariéru mezi vodou a látkami, které je nutno z vody odstranit. Jedná se fyzikální čištění vody, a proto je tato technologie využívána především na úpravách vod. V membránové filtraci platí, že se tlak při membránové filtraci zvyšuje se snižující se velikostí pórů membrán, a to kvůli vyššímu odporu membrán při dané filtrační rychlosti (Hashim a kol., 2011). Jednotlivé membrány mohou být tvořeny z přírodních látek, např. z acetátu celulózy. Membrány tvořené z přírodních materiálů jsou vhodné pro pH 4-8 a jsou citlivé vůči biodegradaci. Přírodní materiály se využívají například u nanofiltrace nebo reverzní osmózy. Membrány mohou být tvořeny i ze syntetického materiálu, např. z organického polymeru. Syntetické materiály jsou biologicky nerozložitelné. Membrány jsou pak biologicky stabilní a zároveň mají výborné separační účinky. Výhodou membrán je jejich šetrnost k životnímu prostředí, dlouhá životnost a jejich nenáročná výroba. Nevýhodou této technologie je však její vysoká energetická náročnost, vysoké investiční a provozní náklady a také náročná údržba jednotlivých membrán, jelikož dochází často k jejich zanášení (Musil, 2011). Membránová filtrace se také využívá při „praní půdy“ nebo při jiných proplachovacích technikách (Hashim a kol., 2011).

Typy membránových filtrů:

- a) **Mikrofiltrace** umožňuje odstranit heterogenní látky, jako jsou bakterie, řasy nebo prvoci. Tento filtr může být tvořen z keramiky, slitutého kovu nebo z polypropylenu. Hnací silou tohoto filtru je, tzv., transmembránový tlak, který se pohybuje v rozmezí 0,05 MPa až 0,35 MPa (Musil, 2011).

- b) **Ultrafiltrace** může být využita jako náhrada klasického způsobu primární dezinfekce vody chlorem a zároveň umožňuje zachytit makromolekul a organických sloučenin. Ultrafiltrační membrány jsou tvořena z keramiky, slinutého kovu, celulózy, polysulfonu nebo z polyetersulfonu. Stejně jako u mikrofitrace je ultrafiltrace poháněna transmembránovým tlakem, který se pohybuje v rozmezí -0,5 bar až 3,5 bar (Musil, 2011).
- c) **Nanofiltrace** umožňuje při tlaku 0,5-0,7 MPa odstranit organické látky s relativní molekulovou hmotností 500-1000. Dále umožňuje i odstraňování anorganických látek, např. Ca^{2+} nebo SO_4^{2-} . Pro nanofiltraci se používá tenký film celulózy. Nanofiltrace umožňuje zachytit 20-85% rozpuštěných antropogenních látek z vody jako jsou např. bílkoviny, tuky, sacharidy, fenoly, tenzidy, pesticidy, ropné látky nebo polyaromáty (Musil, 2011).
- d) **Reverzní osmóza** umožňuje při tlacích vyšších než 5 MPa zbavit kontaminovanou vodu veškerých rozpuštěných solí i organických látek s částicemi menšími než 0,001 μm . Technologie je schopna zachytit i jednomocné ionty (Na^+ , Cl^- , atd.). Principem reverzní osmózy je transport molekul rozpouštědla (např. vody) přes semipermeabilní membránu proti osmotické rovnováze. Stejně jako nanofiltr je membrána pro reverzní osmózu tvořena tenkým filmem celulózy. Reverzní osmóza umožňuje zachytit až 99% rozpuštěných antropogenních látek (Musil, 2011).

3.3.3 Biologické metody

Biologické metody využívají přirozených biologických procesů za pomoci různých rostlin a mikroorganismů. Při odstraňování rizikových kovů biologickými procesy dochází k řadě procesů, např. k adsorpci či k redoxním reakcím (Madhavi a kol., 2013).

Bioremediace

Bioremediace je proces, ve kterém se zbavujeme rizikových kovů z půdy pomocí mikroorganismů. Pro tuto metodu se využívají mikroorganismy, houby a bakterie. Využívají se aerobní i anaerobní bakterie. Je dokázáno, že živé mikroorganismy mohou aktivně akumulovat rizikové kovy a tento proces je označován jako bioakumulace (Horáková, 2006). V osmdesátých letech se vědci snažili nalézt nové mikroorganismy, ale bohužel bez úspěchu. V současné době se používají 3 skupiny mikroorganismů, a to bakterie, aktinomycety (vláknité jednobuněčné organismy,

kteří mají vlastnosti hub i bakterií) a houby (kvasinky nebo plísně) (Hrdý, 2015). Mikroorganismy nabízejí potenciál pro vysoce selektivní odstraňování toxických kovů. Tato metoda může být použita in-situ nebo ex-situ. Bakteriální chromanové reduktázy mohou převést rozpustný a toxický šestimocný chrom na nerozpustný a méně toxický trojmocný chrom. Za aerobních a vlhkých podmínek, kdy je půda bohatá na organické látky, je možné snížit koncentraci šestimocného chromu až o 96%, což dokazuje, že je důležitá přítomnost půdních mikroorganismů ve spojení s přímo dostupnými zdroji uhlíku v půdách. Vzhledem k tomu, že je trojmocný chrom méně rizikový (nemobilní), představuje biotransformace šestimocného chromu na chrom trojmocný alternativní způsob remediac chromu ze znečištěných půd. Aby remediac proběhla úspěšně, musí být brány v potaz tyto podmínky: dostatečně velká populace mikroorganismů nebo hub, dostatečné množství dusíku a fosforu, ale i dostatečné množství uhlíku, aby mohly mikroorganismy růst (Madhavi a kol., 2013). Mezi mikroorganismy, které redukuje šestimocný chrom, patří např. někteří zástupci rodu *Pseudomonas* (*Pseudomonas dechromaticans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas chromatophila*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida*, aj.), rodu *Bacillus* (*Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*), rodu *Corynebacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Micrococcus*, *Vibrio* a další (Horáková, 2006).

Fytoremediace

Fytoremediace je proces využívající zelených rostlin k odstranění kontaminantů z životního prostředí (Smrček, 2003). Je to technologie pro čištění kontaminovaných míst, která kombinuje obory týkající se fyziologie rostlin, chemie půdy a půdní mikrobiologie (Madhavi a kol., 2013). Fytoremediaci lze nejlépe uplatnit na místech, kde je povrchové znečištění a je velmi účinná hlavně pro hydrofobní polutanty, např. chlorovaná rozpouštědla nebo aromatické uhlovodíky. Proces fytoremediace rovněž přispívá k odstraňování xenobiotik ze životního prostředí (Smrček, 2003). Xenobiotika, jsou látky, které se v lidském organismu normálně nevyskytují. Do lidského organismu se dostávají ve formě jídla nebo léků. Producentem xenobiotik jsou například plasty, barviva nebo pesticidy (Biotransformace xenobiotik, 2006).

Fytoremediace funguje tak, že se rizikové kovy transportují a navážou na kořenový systém rostlin. Rostliny se poté sklídí a místo nich se vysází opět nové rostliny. Tento proces se provádí tak dlouho, dokud nedojde k snížení koncentrace rizikových

kovů na přijatelnou hladinu (Soudek a kol., 2008). Nevýhodou fytořemediace je však dlouhý dekontaminační proces, který nelze uskutečnit v průběhu jednoho vegetačního období. Dekontaminace je většinou úměrná množství vyprodukované biomasy. Proces produkce biomasy závisí na klimatických podmínkách a na obsahu živin v půdě a její povaze. Naopak výhodou jsou nízké náklady. Bylo zjištěno, že pro dekontaminaci mají nejlepší účinky stromy z rodu Salicaceae (vrby a topoly). Rostliny jsou v určité druhové závislosti schopny absorbovat kovové ionty a ukládat je ve svých tkáních. Rostliny, které jsou takzvaným hyperakumulátorem, mají mimořádnou schopnost akumulace kovů, a to v koncentraci 1-10 mg·g⁻¹. Tyto rostliny jsou ale malého vzrůstu a jsou náročné na klimatické podmínky, proto se většinou volí rostliny s větším nárůstem biomasy (Smrček, 2003). Fytořemediační metody dělíme na následující techniky:

- a) **Fytodegradace.** Tento proces probíhá uvnitř rostliny, kdy rostlina absorbuje látku, která půdu kontaminuje a odbourává jí. Při tomto procesu je třeba dbát na to, aby nedocházelo k přeměnám na metabolity, které jsou toxické. Tento proces se používá hlavně na odbourání organických polutantů z půdy (Soudek a kol., 2008).
- b) **Rhizodegradace.** Tento proces pracuje na základě toho, že rostliny do půdy vypouští určité množství půdních bakterií, které snižuje množství kontaminantu v půdě (Soudek a kol., 2008).
- c) **Fytostabilizace.** Tento proces vede k zastavení šíření kontaminantu do okolí za pomoci kořenového systému, tzn., kořeny mohou omezit pohyb polutantů do širšího okolí (Smrček, 2003). Při fytořtabilizaci se také uplatňuje vliv produkce huminových látek, které vážou kontaminant v půdě. Fytostabilizací se také zabraňuje větrné a vodní erozi, což omezuje pohybu kontaminantů do okolí (Soudek a kol., 2008).
- d) **Fytoakumulace.** Tato technika umožňuje navázat kontaminant na kořenový systém rostliny a následně ho akumulovat v nadzemní části rostliny. Po sklizni je nutno s rostlinami zacházet jako s odpadem (Soudek a kol., 2008).
- e) **Fytotransformace.** Jedná se o metabolický proces, který díky enzymovému systému převádí původní extrahované molekuly polutantů na molekuly odpovídajících metabolitů (Smrček, 2003).

Biologického srážení (ISBP)

In-situ biologické srážení (ISBP) zahrnuje imobilizaci rizikových kovů v podzemních vodách ve formě sraženiny (např. jako sulfidů). Uhlíkové zdroje, jako je melasa, laktát a acetát, jsou injekčně vpraveny do kontaminovaného prostředí, kde pak dochází ke kvašení a záchytu do organické matrice. Proces biologického srážení byl zkoumán kvůli stabilizaci rizikových kovů, jako jsou Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Cr, a bylo prokázáno, že touto metodou lze zvýšit kvalitu pitné vody. Nicméně tato metoda vykazuje nevýhodu z hlediska stability vzniklých sraženin rizikových kovů v prostředí, kdy může docházet k jejich rozpuštění a tím zpětné kontaminace prostředí (Hashim a kol., 2011).

3.4. Vybrané metody odstraňování chromu

3.4.1. Záchyt chromu na pevné sorbenty

Pokud se jedná o záchyt chromu na pevné sorbenty, hraje velikou roli pH půdy (nižší adsorpce chromu při vyšší hodnotě pH). Hlavním důvodem je, že při nižším pH získávají sorbenty na svém povrchu kladný náboj, což umožňuje záchyt chromu, který se nejčastěji vyskytuje ve formě aniontu (Rosales-Landeros a kol., 2013). Sorpce chromu je ovlivněna i dalšími vlastnostmi daného půdního prostředí, např. na složení půdy (množství jílových materiálů aj.). Přírodní jílové minerály nacházejí využití i v odstraňování chromu z vodných roztoků, kdy mohou být upraveny pomocí polymerního materiálu, což výrazně zlepšuje jejich efektivitu při odstraňování kovů. Příkladem může být potažení zrn jílovitých materiálů pomocí Fe a Al hydratovaných oxidů. Přírodní jíly nacházejí své využití i imobilizaci TiO_2 , který se používá při fotokatalytickém odstraňování chromu, což bude popsáno v následující kapitole (Chong a kol., 2010). Dalšími přírodními materiály, který lze použít jako vhodné sorbenty, jsou např. chlévský hnůj nebo některé odpadní produkty z průmyslu např. piliny nebo rýžové slupky, což jsou zároveň i velmi levné sorbenty (Singh a kol., 2015).

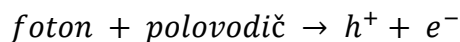
3.4.2. Fotokatalytické odstraňování chromu

Fotokatalýza patří mezi inovativní remediační technologie (Hashim a kol., 2011). V posledních letech ale získala tato technologie velkou pozornost, protože dokáže rychle a velmi účinně odstranit znečišťující látky ze životního prostředí. Používá se zejména při dekontaminaci znečištěných vod (Chong a kol., 2010).

Fotokatalýza je definován jako zrychlení fotochemické reakce v přítomnosti katalyzátoru. Pro průběh fotochemické reakce je nutné světlo nebo ionizující záření. Rychlost reakce se určuje podle rychlosti absorpce světla, která dodává reakci potřebnou energii. K fotochemické reakci může docházet u kapalných, pevných i plyných látek (Malijejská a kol., 2004). Fotokatalytická aktivita fotokatalyzátoru závisí ve velké míře na schopnosti vytvářet elektronové páry, které generují volné radikály, které pak degradují organické a anorganické látky (Hashim a kol., 2011). Pro úspěšnou reakci je nutná intenzivní expozice světla o vlnové délce, na kterou je fotokatalyzátor citlivý (Přidal a kol., 2006).

Princip fotokatalytické reakce:

Celý proces fotokatalýzy závisí na osvětlení polovodičového katalyzátoru. Tím dojde k přesunu elektronu z energeticky nižší valenční hladiny na vyšší vodivostní hladinu, tzn., k jeho excitaci, což je znázorněno v uvedené reakci.



V rovnici znamená e^- excitovaný elektron a h^+ znamená kladně nabitě centrum. Daný polovodič se stává jak donorem, tak akceptorem elektronu. Uvolněný elektron tedy způsobuje redukci, a tím pádem na straně kladného centra dochází k oxidaci. Po proběhnutí fotokatalytické reakce se systém navrácí do původního stavu vyzářením energie ve formě tepla (Al-Rasheed, 2005).

Mechanismus fotokatalýzy

Fotokatalýza umožňuje eliminovat škodlivé látky ze životního prostředí pomocí fotoredoxních reakcí (Yue a kol., 2015). Z hlediska remediace chromu dochází k jeho redukcí z toxické šestimocné formy na méně toxickou trojmocnou formu pomocí elektronů, které se během fotokatalytické reakce generují z povrchu fotokatalyzátoru (např. TiO_2). Tato reakce probíhá nejčastěji za přítomnosti organických látek, které se během této reakce oxidují (Madhavi a kol., 2013). Průběh fotokatalýzy je tedy ovlivněn i strukturou přítomných organických sloučenin (Barrera-Díaz a kol., 2012).

Fotokatalytické materiály

Mezi vhodné fotokatalytické materiály patří polovodiče např. TiO_2 , ZnO nebo MgO .

Ideální fotokatalytický materiál by měl mít následujících vlastností:

1. vysokou účinnost při přeměňování slunečního záření na energii
2. musí být netoxický a stabilní po dlouhou dobu
3. musí být cenově dostupný (Hashim a kol., 2011)

TiO_2 -oxid titaničitý

Oxid titaničitý je bílý prášek bez zápachu, který se vyskytuje v různých krystalických formách. Nejčastější formy TiO_2 jsou anatas a rutil (Hashim a kol., 2011). Anatas je křehký minerál, který je však odolný proti zvětrávání. V České Republice se vyskytuje v okolí Kutné Hory nebo Písku. Rutil je rovněž křehký minerál. Je to

významný zdroj titanu, ale najde využití také ve výrobě šperků nebo jako tavidlo. V České republice se vyskytuje v okolí Soběslavi. (Dud'a a kol, 2008) Oxid titaničitý se vyskytuje také jako brookit, ale tato krystalická forma je neobvyklá a nestabilní. Pro fotokatalytické účely je nejvhodnější anatas, protože je mnohem účinnějším fotoatalyzátorem než rutil (Hashim a kol., 2011). Při využívání TiO_2 při fotokatalýze je nutné UV záření s maximální intenzitou pod $\lambda = 388 \text{ nm}$, avšak sluneční záření má $\lambda = 380 \text{ nm}$, to znamená, že při použití TiO_2 není možné účinně použít pouze sluneční záření (Přidal a kol., 2006).

Fotokatalytické reaktory

Existuje mnoho typů reaktorů, které mohou být ve fotokatalýze použity. Obecně však lze reaktory dělit na dva základní typy reaktorů. První typ využívá katalyzátor ve formě suspenze. Naopak druhý typ využívá fotokatalyzátoru ve formě tenkého filmu. Oba typy fotokatalyzátorů lze aplikovat jak u vsádkových, tak i u průtočných reaktorů. Reaktor se suspendovaným katalyzátorem má reakční část, která je vnitřně osvětlena a obsahuje kapalinu spolu se suspendovaným fotokatalyzátorem. Další možností je reaktor skládající se z průtočných panelů. Reaktor s imobilizovaným katalyzátorem má různě upravený vnitřní prostor, kde je přímo nanesen fotokatalyzátor. (Al-Rasheed, 2005)

Využití

Fotokatalýza nachází své uplatnění při čištění odpadních vod, které jsou kontaminované chromem, ale i dalšími rizikovými kovy (Hg, Pb). Současně umožňuje rovněž odstranit nebezpečné organické látky jejich oxidací na jednodušší sloučeniny, případně až na oxid uhličitý a vodu. Využívá se i k degradaci složitějších organických molekul (pesticidů, herbicidů). Umožňuje odstraňovat širokou škálu anorganických látek (bromáty, chloráty) a podporuje i dezinfekci vod od různých typů bakterií a virů (Al-Rasheed, 2005, Yue a kol., 2015). Dezinfekce pitné vody fotokatalýzou zmenšuje výskyt sinic a dalších zelených řas. V budoucnu by tato metoda mohla být používána pro předúpravu při odsolování mořské vody (Al-Rasheed, 2005).

4. DISKUSE

Remediace chromu z půd nebo vod je velmi důležitá, protože chrom má karcinogenní účinky na lidský organismus. Je však nezbytné používat takové metody, které budou jak vysoce efektivní, tak i co nejméně nákladné. Mezi nejvyužívanější metody patří srážení, redoxní reakce a iontová výměna (Madhavi a kol., 2013). K procesu srážení lze použít např. sulfidy, díky kterým se v půdě vytvoří nerozpustná sraženina, která dále nepředstavuje žádnou ekologickou zátěž pro okolí. Výhodou je, že srážením lze snížit šestimocný chrom na trojmocný chrom, který je stabilní. Na druhou stranu, nevýhodou je, že sraženina v půdě přetrvává i nadále a vlivem změn podmínek v prostředí (např. změna hodnoty pH) může dojít ke zpětnému uvolnění kontaminace chromem do prostředí (Ekosystem, 2012). U iontové výměny dochází k fyzikálnímu odstranění rizikových kovů z půdy. Výhodou této metody je, že je to jedna z nejstarších metod odstraňování rizikových kovů, tudíž je dobře popsána a vykazuje také vysokou efektivitu, kdy dochází až k úplnému odstranění kontaminantů během krátkého časového úseku (vysoká rychlost čištění). Tato metoda je však finančně nákladná a další nevýhodou je, že rizikové kovy jsou ve výsledku pouze přesunuty na jiné místo (Lambert a kol., 2016). U redoxních reakcí platí, že šestimocný chrom je silné oxidační činidlo, a proto může být redukován v přítomnosti elektronů. Mezi nejčastější formy chromu rozpuštěné v přírodních vodách při neutrálním pH, jsou CrO_4^{2-} , HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. V těchto sloučeninách se chrom nachází v šestimocném stavu, tzn., mohou být snadno redukovány na trojmocný chrom (Madhavi a kol., 2013). Chemická redukce se příliš často nepoužívá v in-situ metodách, jelikož by po zaústění takto vyčištěné vody do recipientu mohlo docházet vlivem ve vodě rozpouštěného kyslíku k zpětné oxidaci zbytkových forem na formy s vyšším oxidačním číslem (Strnadová, 1997).

Poslední dobou jsou velmi využívány adsorpční procesy. Adsorpce je proces, při kterém se zachycují rozpuštěné látky na povrchu tuhých látek. Tato metoda je dobře dostupná, má obecně vysokou účinnost (v závislosti na aplikovaných materiálech) a je v principu snadně ovladatelná. Adsorpční procesy se používají jak k remediaci rizikových kovů z půdy, tak i při úpravě kontaminované vody (Bulánek, 2014). K adsorpci se používá například aktivní uhlí, jíl, koks nebo oxidy hliníku (Madhavi a kol., 2013). Pro remediaci chromu se často využívají jíly, jelikož mají dobrou schopnost adsorbovat aniontové i kationtové druhy kovů (Rosales-Landeros a kol.,

2013). Vědci se ale stále stačí nalézt nové sorbety, s kterými mi proces adsorpce byl účinnější a cenově přijatelnější (Madhavi a kol., 2013).

V posledních letech se také rozšířila membránová filtrace, a to hlavně na úpravách vod. Membránová filtrace je šetrná k životnímu prostředí a dokáže odstranit mikroorganismy, anorganické a organické látky z vody. V budoucnu by se membránová filtrace mohla rozšířit na více úpraven vod. Její instalace na stávající úpravnu vod je snadná, ale finančně je membránová filtrace velmi nákladná (Musil, 2011). Na druhou stranu jsou tyto metody vysoce efektivní, např. ultrafiltrace, kterou je možné využít pro separaci chromu z vodného roztoku, vykazuje za daných podmínek až 98% účinnost (Hashim a kol., 2011, Madhavi a kol., 2013).

Biologickou metodou pro remediaci rizikových kovů z půdy je například bioremeriace, kdy se rizikových kovů lze zbavit za pomoci mikroorganismů. Pro tuto metodu se využívají hlavně houby a bakterie. Za vhodných podmínek se může snížit obsah šestimocného chromu až o 96%. Nevýhodou této metody jsou její vyšší finanční náklady na sanaci půdy, avšak tato metoda je velmi efektivní (Madhavi a kol., 2013). Další biologickou metodou remediace půd kontaminovaných chromem je fytoremediace, která využívá zelené rostliny pro snížení jeho koncentrace v půdě. Rizikové kovy včetně chromu se navážou na kořenový systém zelených rostlin a tím dochází k dekontaminaci půdy. Velkou nevýhodou této biologické metody je její časová náročnost. Dekontaminaci půdy nelze uskutečnit za jedno vegetační období a se sklizenou biomasou se musí zacházet jako s nebezpečným odpadem. Výhodou fytoremediace jsou nízké náklady na celý proces (Smrček, 2003).

Novějším způsobem odstraňování rizikových kovů je fotokatalýza. Fotokatalýza je metoda která se stále vyvíjí, ale již dnes je známo, že dokáže rychle a efektivně odstranit rizikové kovy ze životního prostředí (Chong a kol., 2010). Nevýhodou této metody je pomalá rychlost oproti ostatním metodám. Výhodou je, že tato metoda nemá vedlejší toxické produkty. Z hlediska remediace chromu dochází k jeho redukci z toxické šestimocné formy na méně toxickou trojmocnou formu. Tato reakce probíhá nejčastěji za přítomnosti organických látek, které se během této reakce oxidují (Madhavi a kol., 2013).

5. ZÁVĚR

V této bakalářské práci byly shrnuty základní poznatky o chromu, a to v jakých sloučeninách se nejčastěji vyskytuje, jak jsou tyto sloučeniny důležité, nebo naopak jaké mají toxické a někdy až karcinogenní účinky. Nejnebezpečnější je v tomto případě šestimocný chrom a jeho sloučeniny, které jsou toxické a karcinogenní. Jejich velkým producentem je textilní, kožedělný a sklářský průmysl. Pro odstranění chromu ze složek životního prostředí se používají různé metody remediací. V bakalářské práci byly popsány fyzikálně-chemické i biologické remediační metody. Z biologických metod byla detailněji popsána například bioremediace nebo fytozemčiace a z fyzikálně-chemických metod byla popsána například adsorpce. Závěr práce se zabýval fotokatalýzou, což je inovativní metoda odstraňování řady kontaminantů včetně chromu, která je ve stádiu vývoje. Jelikož jsou povolené limity rizikových kovů na řadě lokalit mnohokrát překračovány a chrom se stále využívá v průmyslu a zemědělství, je zapotřebí provádět sanaci kontaminované půdy a povrchových i podzemních vod. Zároveň je však nezbytné vyvíjet nové a šetrné remediační technologie.

6. POUŽITÁ LITERATURA

AL-RASHEED, R.A., 2005. *Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview* [online]. Saline Water Desalination Research Institute, 14 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Radwan_Al-rasheed/publication/228638241_Water_treatment_by_heterogeneous_photocatalysis_An_overview/links/0912f50e119ea4bf60000000.pdf

ARUNAKUMARA, K.K.I.U, B.C. WALPOLA a M. YOON, 2013. Current status of heavy metal contamination in Asia's rice lands. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* [online]. (12), 355-377 [cit. 2017-04-11]. DOI: 10.1007/s11157-013-9323-1. Dostupné z: <https://link-springer-com.infozdroje.czu.cz/article/10.1007%2Fs11157-013-9323-1>

BARNHART, J., 1997. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *Journal of soil contamination* [online]. 561-568 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=z-3aAwMhrf4C&pg=PA563&lpg=PA563&dq=Barnhart,+1997&source=bl&ots=JG0MxGKmw8&sig=tKi4jdui7eMR8bYRC7dltWaJGgg&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwjA1uLh-pvTAhUJJ5oKHSN2DbsQ6AEIMjAG#v=onepage&q=Barnhart%2C%201997&f=false>

BENCKO, V., 1995. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. 2.* Praha. ISBN 9788071691501.

Biotransformace xenobiotik [online], 2006. [cit. 2017-04-10]. Biochemický ústav LF MU (J.D.). Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1411/jaro2006/BVBC0322p/xenobiotika.06.pdf>

BULÁNEK, Ph.D., 2014. *Povrchové jevy na pevných látkách*. První. Pardubice: Univerzita Pardubice. ISBN 978-80-7395-908-1 (pdf).

ĎUŘA, R., L. REJL a D. SLIVKA, 2008. *Velká encyklopedie Minerály*. ISBN 978-80-8685-844-9.

Ekosystem: Metody sanací [online], 2012. [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.ekosystem.cz/sanacni-prace/dokumentace>

GIRIPUNJE, M.D., A.B. FULKE a P.U. MESHARAM, 2015. Remediation Techniques for Heavy-Metals Contamination in Lakes: A Mini-Review. *Clean: Soil air water* [online]. (43), 1350-1354 [cit. 2017-04-11]. DOI: 10.1002/clen.201400419. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/infodroje.czu.cz/doi/10.1002/clen.201400419/full>

GREENWOOD, N.N. a A. EARNSHAW, 1984. *Chemie prvků: svazek II*. První. Oxford: Pergamon Press Plc, Headington Hill Hall. ISBN 80-85427-38-9.

HASHIM, M.A., S. MUKHOPADHYAY, J. NARAYAN SAHU a B. SENGUOTA, 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management* [online]. 2355-2388 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878029612006378>

HAVELCOVÁ, M., J. MIZERA, V. MACHOVIČ, O. PŘIBYL, L. BORECKÁ a I. KRAUSOVÁ, 2011. Sorbenty na bázi huminových látek a chitosanu. *Chemické listy* [online]. (105), 913-917 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_12_913-917.pdf

HAWLEY, E.L., R.A. DEEB, M.C. KAVANAUGH a J.A. JACOBS, 2005. *Chromium (VI) handbook: Treatment technologies for chromium(VI)*. První. Guertin J, Jacobs JA, Avakian CP, editors, 273–308.

HLOŽÁNEK, R., 2012. *Modernizace výuky nově zařízeného ateliéru desugnu skla: Materiály technologie skla a Technická dokumentace materiálů* [online]. [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/3079008-Technologicke-discipliny-materialy-technologie-skla-a-technicka-dokumentace-materialu.html>

HOŇÁKOVÁ, I., 2008. *Iva Hoňková: Zeleň* [online]. [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://ivahonkova.webnode.cz/olejove-barvy/zelene/>

HORÁKOVÁ, CSc., 2006. *Bioremediace*. Masarykova univerzita.

HRDÝ, M., 2015. *Dekontaminační technologie: Vymezení pojmu bioremediace* [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/8-nejcasteji/3-1.html>

CHONG, M.N., B. JIN, C.W.K. CHOW a C. SAINT, 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research* [online]. 2997-3027 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410001739>

Chrom a jeho sloučeniny [online], 2010. [cit. 2017-04-10]. Programy pro jednotlivé relevantní nebezpečné látky. Dostupné z: <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Chrom.pdf>

IRZ: Chrom a jeho sloučeniny (jako Cr) [online], 2012. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: https://www.irz.cz/repository/látky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf

KAFKA, Z. a J. PUNČOCHÁŘOVÁ, 2002. Těžké kovy a jejich toxicita. *Chemické listy* [online]. (96), 611-617 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_07_05.pdf

KOMÁREK, M., A. VANĚK a V. ETTLER, 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* [online]. (172), 9-22 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749112003818>

KUBÍK, L., 2010. *Hodnocení obsahů rizikových prvků v půdách BMP od roku 1992* [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/243015/_7._Hodnoceni_obsahu_rizikovych_prvku_v_pudach_.pdf

KUMPIENE, J., A. LAGERKVIST a C. MAURICE, 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* [online]. (28), 215-225 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X07000165>

LAMBERT, M., B.A. LEVEN a R.M. GREEN, 2016. *New methods of cleaning up heavy metal in soils and water: Innovative solutions to an environmental problem* [online]. Hazardous Substance Research Centers, 3 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: : https://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.files/fileID/14295

MADHAVI, V., A.V. BHASKAR REDDY, K.G. REDDY, G. MADHAVI a T.N.V.K. VARA PRASAD, 2013. An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium. *Research Journal of Recent Sciences* [online]. 71-83 [cit. 2017-04-10]. ISSN 2277-2502. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/234079293_An_Overview_on_Research_Trends_in_Remediation_of_Chromium

MALIJEVSKÁ, I., A. MALIJEVSKÁ a J. NOVÁK, 2004. *Záhady, klíče, zajímavosti- Očima fyzikální chemie*. První. Praha: VŠCHT, Praha. ISBN 80-7080-535-8.

MATĚJŮ, V., ed., 2006. *Kompendium sanačních technologií*. První. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor. ISBN 80-868-3215-5.

MUSIL, P., 2011. *ASIO čistění a úprava vod: Membránová filtrace pro úpravu pitné vody* [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.asio.cz/cz/52.membranova-filtrace-pro-upravu-pitne-vody>

NOVAK, M., V. CHRASTNY, O. SEBEK et al., 2017. Chromium isotope fractionations resulting from electroplating, chromating and anodizing: Implications for groundwater pollution studies. *Applied Geochemistry* [online]. 134–142 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.infozdroje.czu.cz/science/article/pii/S0883292716305790>

NRIAGU, J.O. a J. M. PACYNA, 1988. *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals* [online]. 134-139 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://faculty.rmu.edu/~short/research/msc-environmental-chemistry-1995/heavy-metals/Nriagu-JO-and-Pacyna-JM-1988.pdf>

OKK: OKK koksovny, a.s. *evropská špička ve výrobě kvalitního koku* [online], 2015. [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.koksovny.cz/cz/uvodem-o-koku>

PATOČKA, DrSc, 2006. *Toxicology: Toxicita chrómu a jeho sloučenin* [online]. [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.toxicology.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=29>

PETRLÍK, RNDr., Mgr. PŘIBYLOVÁ a Ing. VÁLEK, 2014. *Arnika: Chrom* [online]. Praha [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://arnika.org/chrom>

PŘIDAL, J., J. PŘIDAL a A. URBAN, 2006. Fotokatalyticky aktivní membránová separace- vývoj procesu a laboratorní techniky. *Chemické listy* [online]. 722729 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_722-729.pdf

RICHTER, DrSc, 2004. *Živinný režim půd: Těžké kovy v půdě* [online]. Brno: Ústav agrochemie a výživy rostlin [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/pud_a_tk.htm

ROSALES-LANDEROS, C., C. BARRERA-DÍAZ, B. BILYEU, V. GUERRERO a F. URENA NÚÑEZ, 2013. A Review on Cr(VI) Adsorption Using Inorganic Materials. *American Journal of Analytical Chemistry* [online]. 8-16 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: http://file.scirp.org/pdf/AJAC_2013070217041420.pdf

SINGH, A. a S.M. PRASAD, 2015. Remediation of heavy metal contaminated ecosystem: an overview on technology advancement. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* [online]. 353–366 [cit. 2017-04-20]. DOI: 10.1007/s13762-014-0542-y. Dostupné z: <http://www.bioline.org.br/pdf?st15032>

SMRČEK, CSc., 2003. *Fytoremediace- metoda dekontaminace půd a vod znečištěných organickými látkami, kovy a radionuklidy*. První. Praha: České vysoké učení technické v Praze. ISBN 80-01-02845-3.

SOUDEK, P., Š. PETROVÁ, D. BENEŠOVÁ, J. KOTYZA a T. VAŇEK, 2008. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy* [online]. 346352

[cit. 2017-04-10]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_05_346-352.pdf

STRAKA, J., 2017. *Periodická tabulka: Chrom* [online]. [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=24>

STRNADOVÁ, CSc., 1997. *Odstranění těžkých kovů z vod srážením*. Praha. Habilitační práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

SWARNALATHAN, S., T. SRINIVASULU a G. SEKARAN, 2008. Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries. *Journal of Hazardous Materials* [online]. (150), 290-299 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407005997>

Vitalion: Chrom [online], 2017. Praha [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://doplňky.vitalion.cz/chrom/>

VOJTĚŠEK, M., P. MIKUŠKA a Z. VEČEŘA, 2009. Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší. *Chemické listy* [online]. 136144 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009_02_136-144.pdf

YUE, D., X. QIAN a Y. ZHAO, 2015. Photocatalytic remediation of ionic pollutant. *Science Bulletin* [online]. 1791-1806 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095927316302808>

7. SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ

TABULKY:

Tab. č. 1: Obsah rizikových prvků v zemědělských půdách ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Kubík, 2010)	13
Tab. č. 2: Přehled vlastností chromu (Greenwood a kol., 1984).....	16
Tab. č. 3: Expoziční limity pro pracoviště ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) (Petrлік a kol., 2014)	16

OBRÁZKY:

Obr. č. 1: Místa výroby a zpracování chromu v České republice k roku 1998 (Chrom a jeho sloučeniny, 2010)	18
Obr. č. 2: Místa se zvýšenou koncentrací šestimocného chromu (Novak a kol., 2017)	23