

**ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE**

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd

**Stabilizace rizikových prvků v kontaminovaných půdách  
a interakce s rostlinami**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Zuzana Michálková

AUTOR: Libuše Hrdinová

2015

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Libuše Hrdinová

Územní technická a správní služba

Název práce

Stabilizace rizikových prvků v kontaminovaných půdách a interakce s rostlinami

Název anglicky

Stabilization of risk elements in contaminated soils and interactions with plants

---

### Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky důležité pro přiblížení problematiky kontaminace rizikovými prvky a stabilizace těchto prvků v postižených půdách se zaměřením na interakce s rostlinami. V práci budou shrnuty základní vlastnosti a zdroje nejobvyklejších kontaminantů, bude popsáno jejich působení na živé organismy a rostliny a chování v půdě. Pozornost bude dále věnována technikám stabilizace rizikových prvků v kontaminovaných půdách, tj. chemické stabilizaci, fytostabilizaci a kombinaci těchto metod, se zaměřením na využití rostlin. V experimentální části práce bude posouzen vliv simulovaných kořenových exudátů na vlastnosti kontaminované půdy ošetřené amorfním oxidem manganu. Porovnány budou podmínky v simulované rhizosféře a volné půdě.

### Metodika

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

#### Doporučený rozsah práce

30-40 stran dle potřeby

---

#### Doporučené zdroje informací

- 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.
- Michálková, Z., Komárek, M., Šíllerová, 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.
- Vásquez, S., Agha, R., Granado, A., Sarro, M.J., Esteban, E., Penalosa, J.M., Carpena, R.O., 2006. Use of white lupin plant for phytostabilization of Cd and As polluted acid soil. *Water Air and Soil Pollution* 177, 349–365.
- Wenzel, W. W., Wieshammer, G., Fitz, W. J., Puschenreiter, M., 2001b. Novel rhizobox design to assess rhizosphere characteristics at high spatial resolution. *Plant and Soil* 237, 37-45.

---

#### Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

#### Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková

Elektronicky schváleno dne 24. 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 15. 04. 2015

### Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Stabilizace rizikových prvků v kontaminovaných půdách a interakce s rostlinami vypracovala samostatně pod vedením Ing. Zuzany Michálkové, a že jsem uvedla všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala.

V Mostě dne 13. dubna 2015

.....

Libuše Hrdinová

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Zuzaně Micháلكové za odborné vedení mé bakalářské práce, podnětnou kritiku, poskytnuté rady a trpělivost při spolupráci.

V Mostě dne 13. dubna 2015

.....

Libuše Hrdinová

# Abstrakt

Bakalářská práce je rozdělena na dvě části, rešeršní a experimentální. Rešeršní část se zabývá rizikovými prvky, kterými je kontaminovaná půda nejvíce ovlivněna. Vliv některých rizikových prvků může mít velmi negativní dopad na životní prostředí. Dále je pozornost věnována technologiím, které snižují obsah rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Fytoremediace je technologie využívající zelené rostliny a s nimi asociované organismy k ovlivnění mobility rizikových prvků. Druhou technologií je chemická stabilizace, která k ovlivnění mobility rizikových prvků využívá působení stabilizačních činidel. Experimentální část je věnována posouzení chování amorfního oxidu Mn (AMO) v kontaminované půdě. U zkoumaného AMO byl posuzován jeho vliv na mobilitu rizikových prvků, fyzikálně-chemické vlastnosti rhizosféry a volné půdy pod vlivem simulovaných kořenových exudátů. Porovnávání obsahu vybraných rizikových prvků probíhalo mezi půdou s AMO a kontrolní půdou, pro každou variantu byly sledovány parametry rhizosféry a volné půdy neovlivněné kořenovými exudáty. Bylo zjištěno, že stabilita AMO je závislá na půdním pH. Statistickým vyhodnocením extrakcí  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  a deionizovanou vodou se zjistilo, že obsah rizikových prvků klesá po aplikaci AMO, přičemž však bylo po aplikaci tohoto činidla zaznamenáno zvýšené uvolňování Mn. Činidla  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{CaCl}_2$  jsou schopna extrahovat větší frakci rizikových prvků, než extrakce deionizovanou vodou.

## **Klíčová slova**

Kovy, polokovy, fytoremediace, kontaminace

# Abstract

The bachelor thesis is divided into two parts – literature review and experimental part. The review deals with risk elements with the highest influence on contaminated soil, as some elements can affect the environment very negatively. Besides, the thesis reviews also technologies developed to reduce the content of risk elements in contaminated soils. The phytoremediation is technology using green plants and associated microorganisms to change the mobility of risk elements. Chemical stabilization is another method that use various stabilizing agents to decrease the mobility of risk elements. Experimental part deals with assessment of behaviour of amorphous Mn oxide (AMO) in contaminated soil. The impact of AMO on mobility of risk elements and physico-chemical properties of rhizosphere and of bulk soil in rhizoboxes under exposition of simulated root exudates were evaluated. The content of selected risk elements was compared between the soil with AMO and control soil; in each variant, differences between rhizosphere and bulk soil were also evaluated. It was recorded that the stability of the AMO is dependent on soil pH. Statistical evaluation of extractions with  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  and deionized water indicates that the content of extractable risk elements decreases after AMO but also releases considerable amount of Mn. Reagents  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{CaCl}_2$  are able to extract higher fraction of studied risk elements than deionized water is.

## **Key words**

Metals, metalloids, phytoremediation, contamination

# Obsah

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Úvod.....  | 9  |
| 2     | Cíle práce .....   | 10 |
| 3     | Kontaminanty.....  | 11 |
| 3.1   | Vlastnosti.....  | 11 |
| 3.2   | Zdroje kontaminantů .....                                  | 14 |
| 3.3   | Působení na živé organismy, rostliny a lidské zdraví ..... | 14 |
| 4     | Fytoremediace.....   | 14 |
| 4.1   | Úvod do fytoremediačních technologií .....                 | 14 |
| 4.2   | Schopnost rostlin akumulovat rizikové prvky.....           | 16 |
| 4.3   | Výhody a nevýhody využití rostlin pro fytoremediaci.....   | 17 |
| 4.3.1 | Výhody fytoremediace .....                                 | 17 |
| 4.3.2 | Nevýhody fytoremediace .....                               | 17 |
| 5     | Chemická stabilizace .....                                 | 18 |
| 5.1   | Oxidy železa .....   | 18 |
| 5.2   | Oxidy manganu .....  | 20 |
| 5.3   | Oxidy hliníku .....  | 20 |
| 6     | Experimentální část .....                                  | 21 |
| 6.1   | Vlastnosti půdy a testovaného činidla .....                | 21 |
| 6.2   | Experiment v rhizoboxech .....                             | 22 |
| 6.3   | Výsledky práce .....                                       | 23 |
| 7     | Diskuse.....   | 32 |
| 8     | Závěr .....  | 33 |
| 9     | Seznam použité literatury .....                            | 36 |



# 1 Úvod

Životní prostředí (dále jen ŽP) je znečišťováno různými organickými a anorganickými látkami. Zdroje znečištění mohou být přirozeného nebo antropogenního původu. Nejčastěji ŽP bývá znečištěno antropogenním způsobem. Kontaminace a degradace půd, acidifikace, zábor půd, úbytek organické hmoty a větrná eroze jsou nejrozšířenějšími procesy, které mají negativní vliv na půdu a její ekologickou funkci (Alloway 1990).

Rizikové prvky vstupují do půdy různými cestami a velmi jednoduše. Těžším úkolem je rizikové prvky z půdy dostávat ven. Snížení obsahu rizikových prvků v půdě nebo jejich eliminace je často velmi dlouhý proces. Za tu dobu mohou rizikové prvky v půdě udělat takové škody, že často už není možné znečištěné půdy zachránit. Některé vlastnosti rizikových prvků výrazně pomáhají dekontaminaci urychlit (Pavlíková & kol. 2008).

Jednou z možností, jak lze řešit problém s kontaminací půd, je fytoremediace. Jde o proces, který pomocí zelených rostlin dokáže snížit nebo odstranit rizikové prvky v půdě. Ve fytoremediace probíhá mnoho procesů. Základním principem je transport rizikových prvků z půdního prostředí do jednotlivých částí rostlin (kořenu, stonku, listů). Poté se rostliny sklízí a znovu zasévají do kontaminované půdy do té doby, dokud koncentrace rizikových prvků neklesne na přijatelnou hladinu (Soudek & kol. 2008). Fytoremediace se využívá hlavně z důvodu její šetrnosti k ŽP a nižším nákladům, než jsou u ostatních technologií.

Dalším způsobem, jak ovlivnit mobilitu a biologickou dostupnost rizikových prvků, je chemická stabilizace (Mench & kol. 2003, 2006a, b, 2009; 2010; Adriano & kol. 2004; Vangronsveld & kol 1995, 2009). Technologie chemické stabilizace může využívat půdních oxidů (nejčastěji oxidů Mn, Fe a Al) k dekontaminaci znečištěných půd rizikovými prvky. Tato technologie je velmi účinná na snížení rizikových prvků v kontaminovaných půdách, ale díky dlouholetým výzkumům se objevují spekulace, že tato metoda působí negativně na další složky ŽP (znečištění hydrosféry a atmosféry). Negativní účinek na ŽP nebyl doposud prokázán (Puschenreiter & kol. 2006; Mench & kol. 2006b; Kumpiene & kol. 2008; Vangronsveld & kol. 2009).

## 2 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je v rešeršní části popsat nejvýznamnější zdroje kontaminace půd, zaměřit se na snížení rizikových prvků pomocí speciálních technologií a porovnat jejich účinnost a efektivnost. V experimentální části je cílem této bakalářské práce prostudovat chování amorfního oxidu Mn (AMO) v rhizosferním prostředí a jeho vliv na pohyblivost rizikových prvků. Dále se práce zajímá o fyzikálně - chemické vlastnosti rhizosféry a volné půdy za působení simulovaných kořenových exudátů.

## 3 Kontaminanty

Půda patří spolu s atmosférou a vodou mezi základní složky ŽP. Půda je důležitá z hlediska její úrodnosti, aby produkovala nezávadné potraviny a krmiva. Cizorodé látky se mohou do půdy dostávat polnohospodářskou činností nebo ze zdrojů, které působí nezávisle na ní. Mezi škodlivé látky, které se do půdy dostávají, patří hlavně toxické prvky a pesticidy. Z toxických prvků jsou z ekologického hlediska nejnebezpečnější olovo, kadmium, rtuť a arzen (Cibulka 1991).

Rizikové prvky vstupují do půdy různými cestami, z nichž některé jsou používání chemikálií, čistírenských kalů a dalších hnojivových substancí (Cibulka 1991; Greenwood 1993).

### 3.1 Vlastnosti

Mezi nejčastější kontaminanty půdy patří toxické kovy a polokovy. Do půdy se dostávají jednoduše, ale eliminovat jejich účinky na rostliny a úrodnost půdy je pro nás velmi obtížné. Proto jsou pro půdy stanovené povolené limity obsahů rizikových prvků. Povolené limity jsou uvedeny v legislativních předpisech Ministerstva životního prostředí ČR: vyhláška č. 13/1994 Sb. a vyhláška č. 382/2001 Sb. Tyto vyhlášky definují úroveň znečištění půd v ČR. Vyšší obsahy rizikových prvků v půdách mají negativní účinky na biologické a fyzikálně – chemické procesy v půdách, dostávají se do potravinového řetězce a negativně působí na zdraví člověka (Pavlíková & kol. 2008).

#### Hg (rtuť)

Rtuť je jediný kov, který má při normální teplotě tekutou formu. Inhalací par Hg dochází k chronické otravě, která je mnohonásobně horší než akutní otrava. K akutní otravě dochází otravou Hg solemi. Rtuť působí na nervový systém, ledviny, plíce a kůži. Dokonce bylo prokázáno, že účinek  $\text{CH}_3\text{Hg}$  je karcinogenní. Zdrojem Hg, která se dostává do půdy, je například hutnictví, spalování fosilních paliv a produkce kalů v čistírnách odpadních vod. Půda obsahuje  $0,002 - 0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  Hg a její transformaci v půdě ovlivňuje mikrobiální činnost (Pavlíková & kol. 2008).

#### Cd (kadmium)

Kov Cd je nejvíce nebezpečný při inhalaci prachu a dýmu, pro člověka se může stát i smrtelný při inhalaci vzduchu o koncentraci  $40 - 50 \text{ mg/m}^3$  Cd. Nejvíce ohroženými orgány jsou varlata, plíce, ledviny a játra. Kadmium je toxické pro rostlinné buňky i v malých koncentracích (obr. 1). Kadmium přichází do půdy z odpadů,

energetického, metalurgického a chemického průmyslu, dále pak z fosforečných hnojiv, kalů z čistíren odpadních vod a některých průmyslových kompostů (Pavlíková & kol. 2008).



Obr. 1 Toxické působení Cd u Inu (URL 1)

#### Pb (olovo)

Olovo vstupuje do organismu člověka trávicím ústrojím, plícemi a placentou a způsobuje postižení krvetvorného systému, nervového systému, trávicího ústrojí a ledvin, zvýšení krevního tlaku, hladiny cholesterolu v krvi a poškození srdečního svalu. Smrtelná dávka pro člověka je 10 g. Karcinogenní jsou olovnaté ionty. Zdrojem Pb v půdě jsou emise benzínových motorů, metalurgie, energetika. Je obsaženo ve velkém počtu nerostů (biotit, muskovit, živce, křemičitany), z hornin nejvíce v kyselých vyvřelých horninách, dále v jílech a břidlicích. U rostlin najdeme Pb obsažené nejvíce v kořenech. Z celé skupiny toxických kovů má Pb nejmenší toxické účinky (Pavlíková & kol. 2008).

#### As (arsen)

Naopak As oproti Pb patří mezi nejtoxičtější polokovy. Nejznámějším jodem je  $As_2O_3$ , jehož smrtelná dávka je 60 – 200 mg. Arsen nejvíce poškozuje imunitní systém člověka. Vysoký obsah As byl prokázán v uhlí, v ČR až  $1500 \text{ mg As.kg}^{-1}$ . Hlavním zdrojem kontaminace půd As je spalování uhlí a tavení kovů. Kontaminované půdy v ČR obsahují  $550 \text{ mg.kg}^{-1}$  As (Pavlíková & kol. 2008).

#### Cu (měď)

Měď se řadí mezi biogenní prvky. Její nedostatek se projevuje anémií. Nedostatek Cu způsobuje neurologické poruchy. Denní potřeba pro člověka je 2 – 5 mg.

Smrtelná dávka mědi (rozpuštěných měďnatých solí) je 10 g. V nejtoxičtější formě se vyskytuje v parách při sváření. Měďnaté ionty se vyznačují adstringentními a fungicidními účinky. Měď je akumulací xenobiotikum, hromadí se především v játrech a kostní dřeni. S chronickou akumulací mědi v játrech, ledvinách, mozku a oční rohovce je spojována Wilsonova nemoc, při které dochází k poškození a funkční nedostatečnosti orgánů (Pavlíková & kol. 2008).

#### Zn (zinek)

Zinek je součástí více než 200 enzymů a insulínu. Člověk potřebuje denně dávku 25 mg Zn. Zinečnaté ionty mají adstringentní a dezinfekční účinek, ale jsou toxické, smrtelná dávka pro člověka je 10 g ZnSO<sub>4</sub>. Páry Zn jsou nejvíce toxické. Nedostatek Zn má také své následky jako jsou kožní poruchy a zpomalení růstu. Hutnictví, městské aglomerace a kaly z čistíren odpadních vod jsou hlavním zdrojem kontaminace půdy Zn. Přijatelnost Zn pro rostliny se zvyšuje se snižujícím se pH půdy a při nadbytku Fe v půdě. Kumulace Zn u rostlin probíhá zejména v kořenech. Pokud dosahuje Zn vyšších koncentrací v půdě, působí fytotoxicky (Pavlíková & kol. 2008).

#### Cr (chrom)

Chrom jako kov je málo toxický. Chrom je prvek biogenní, což pro člověka znamená denní potřebu Cr 20 mg. Sloučeniny Cr<sup>6+</sup> jsou klasifikovány jako jeden z nejvýznamnějších kontaminantů ŽP. Vysoký obsah sloučeniny Cr<sup>6+</sup> v půdě snižuje její úrodnost (Pavlíková & kol. 2008).

#### Se (selen)

Z chemického hlediska je Se velmi podobný S, proto v přírodě mohou být zaměněny při využití těchto polokovů některými organismy. Selen je mikrobiální prvek a v živých organismech při nižších koncentracích působí jako antioxidant. Ve vyšších dávkách je toxický. Selen je esenciální polokov (Pavlíková & kol. 2008).

#### Ni (nikl)

Nikl je toxický prvek, u kterého jsou také toxické veškeré jeho soli. Hutnictví, galvanické pokovování, výroba nikl – kadmiových článků, spalovny komunálního odpadu a kouření jsou zdrojem znečištění Ni v půdě. Znečištění půdy Ni je oproti vodám významnější. Jde o lokality v blízkosti hutí a rafinerií Ni, kde dochází často k úplné devastaci přirozené vegetace (Pavlíková & kol. 2008).

## 3.2 Zdroje kontaminantů

Zdroje kontaminantů jsou dvojího původu, a to přírodní nebo antropogenní. Mezi nejvýznamnější přírodní zdroje řadíme erozi, zvětrávání minerálů a vulkanickou činnost. Oproti tomu hornictví, tavení rud, používání pesticidů (fosfátů) a hnojiv, skládkování, spalování odpadků a čistírenských kalů atd. jsou zdroje, které nazýváme jako antropogenní (Modaihsh & kol. 2004; Chehregani & Malayeri 2007; Fulekar & kol. 2009; Sabiha-Javied & kol. 2009; Wuana & Okieimen 2011).

## 3.3 Působení na živé organismy, rostliny a lidské zdraví

Rizikové prvky obsažené v půdě mají nepříznivé vlivy na živé organismy a rostliny. Z velké části dokáží velmi ovlivnit potravní řetězec a to se může odrazit i na lidském zdraví. Mnoho kovů je toxických a i nízká koncentrace těchto prvků v půdě může způsobit velké škody v živých ekosystémech a vážné problémy s lidským zdravím. Rizikové prvky mohou způsobit člověku oxidační stres, který je zapříčiněn zvýšenou tvorbou reaktivních forem kyslíku. Tyto reaktivní formy kyslíku narušují vnitřní antioxidační obranyschopnost buněk, což může vést k jejich poškození nebo dokonce i zničení. Oxidační stres může způsobit mnoho závažných onemocnění, která jsou mnohdy nevléčitelná. K nejproblematictějším toxickým kovům patří Hg, Cd, Pb, As, Cu, Zn, Sn, a Cr. Rtuť, Cd, Pb a As. Nazývají se kovy neesenciální. Cu a Zn jsou esenciálními prvky nebo se jim také říká stopové prvky. Rizikové prvky mohou způsobovat mnoho zdravotních problémů. Závažnost těchto problémů závisí na koncentraci, oxidačních vlastnostech apod. (Hazrat & kol. 2013).

# 4 Fytoremediace

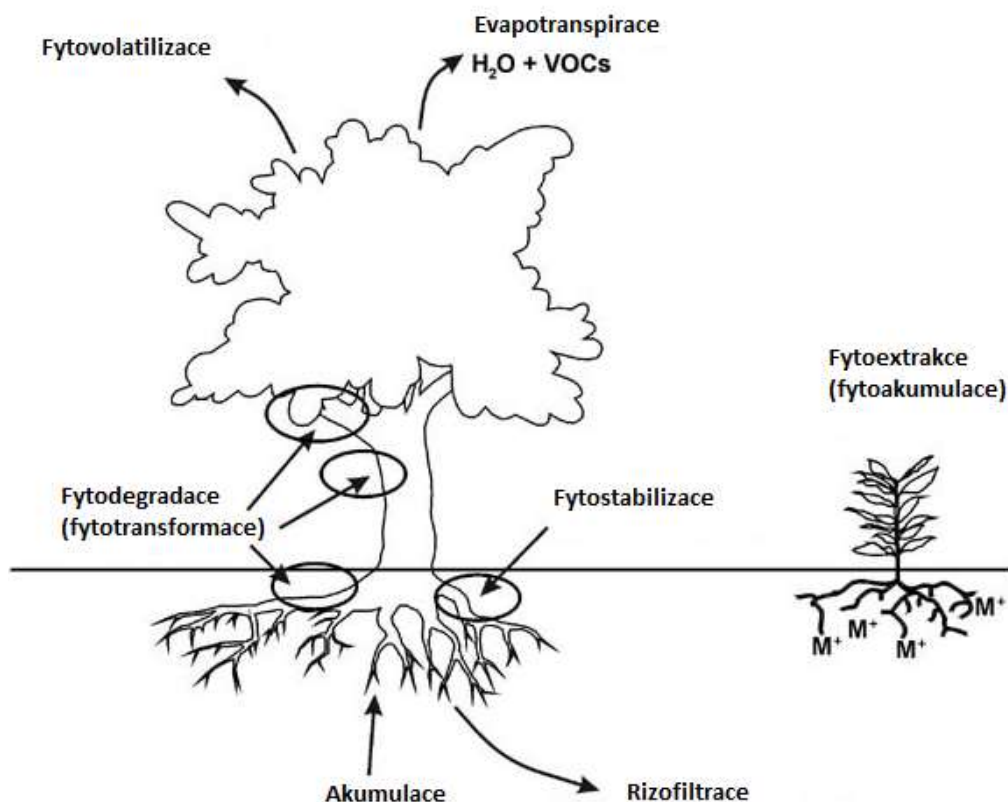
## 4.1 Úvod do fytoremediačních technologií

Mechanismy odstraňování anorganických látek se liší od odstraňování organických látek. Organické látky totiž mohou být metabolickými cestami degradované úplně až na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, ale anorganické látky musí být ze systému odstraněné buď fyzicky, nebo musí být přeměněné na biologicky inertní formu. Odstranění anorganických látek musí být dokončené buď odstraněním biomasy s navázanou anorganickou látkou, například kovem, nebo její přeměnou na prchavou formu a následným uvolněním do prostředí (Cunningham 1996). Výběr rostlin vhodných pro fytoremediaci kovů závisí na konkrétním místě a metodě (Schnoor 1997).

Rostliny akumulující toxické kovy je možné pěstovat a sklízet s minimálními náklady, přičemž dojde k podstatnému snížení kontaminace. Suché, zpopelněné nebo kompostované rostlinné zbytky s vysokým obsahem kovů mohou být skládkované jako nebezpečné odpady nebo znovu využité jako suroviny na získávání kovů (Raskin & kol. 1994; Koppolu & kol. 2003).

Metody patřící do skupiny fytoimediačních technologií (obr. 2) jsou:

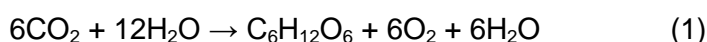
- fytoextrakce (fytoakumulace) – použití rostlin schopných akumulovat znečišťující látky ve svých nadzemních částech, čímž umožňují jejich odstranění z půdy,
- fytotransformace – částečná nebo úplná degradace komplexních organických molekul nebo jejich inkorporace do rostlinných pletiv,
- fytostimulace nebo-li bioremediace usnadněná rostlinami (někdy označována také jako fytodegradace) – stimulace degradace organických látek mikroorganismy nebo houbami pomocí látek (např. enzymů), které rostlina uvolňuje do své kořenové zóny (rizosféry),
- fytovolatilizace – přeměna znečišťujících látek na plynné látky během rostlinného metabolismu,
- rizofiltrace – použití rostlinných kořenů na absorpci nebo adsorpci znečišťujících látek, nejčastěji kovů, ale i organických látek z vod a jejich následné zkoncentrování a vysrážení,
- „stromové čerpadlo“ – použití stromů na odpařování velkých objemů vody z půdy, což zároveň umožní extrakci kovů obsažených v přečerpané vodě,
- fytostabilizace – použití rostlin na snížení pohyblivosti a biologické dostupnosti znečišťujících látek s cílem zabránit jejich vstupu do podzemních vod a potravinového řetězce,
- hydraulická kontrola – kontrola hladiny spodních vod pomocí kořenového systému rostlin (Kaduková & kol. 2006).



Obr. 2 Rozdělení fytoremediačních technologií (Kaduková & kol. 2006)

## 4.2 Schopnost rostlin akumulovat rizikové prvky

Rostliny jsou schopny umožňovat výměnu látek a energie s okolním prostředím. K tomu, aby rostliny mohly provádět výměnu látek a energie, potřebují dostatečné množství  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  a minerální látky. Proces výměny látek a energie s okolním prostředím se nazývá fotosyntéza (Kubát & kol. 2003):



Živou hmotu z 90% tvoří organické látky a voda. Převážná část živé hmoty obsahuje chemické prvky C, O, H, N. Tyto chemické prvky jsou důležité pro růst, vývoj a zdraví živých organismů (Kabata-Pendias 2011). Prvky, které jsou k životu nezbytně nutné, se nazývají biogenní prvky. Biogenní prvky se dělí na makrobiální (vyskytují se ve všech rostlinách a plní stavební funkci - C, O, H, N, P, S, K, Mg a Ca) a mikrobiální (plní katalytickou funkci - Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B, Cl, aj.) (Romanovský & kol. 1985). Jestliže rostlina není schopna růst a zdravě se vyvíjet, říká se jí prvek esenciální (nezbytný). Příklady esenciálních prvků jsou Mn, Fe, Zn, Cr, Cl, Cu, Co, Ni, Br, I, aj. Naopak neesenciální mohou být toxické, tudíž velmi nebezpečné pro



živé organismy. Mezi neesenciální prvky se řadí As, Cd, Sn, Pb, Hg, Al, Rb, Sr, aj. (Desideri & kol. 2010). Velmi těžko rozpustné v půdním roztoku a obtížně přijímané rostlinami jsou prvky Ag, Cr, Sn, Ti. Prvky As, Hg, Pb, F jsou pohlcovány půdními částicemi a hůře transportovány do rostlin. Naproti tomu B, Co, Cu, Mn, Mo, Ni jsou rostlinami přijímány snadno. Kadmium, Se, Zn jsou v půdě velmi pohyblivé a lehce se bioakumulují v rostlinách (Kabata-Pendias 2011). Fytoextrakce Pb vyžaduje aplikaci syntetických chelátorů (látku užívanou k vázání a následnému vylučování některých kovů z organismu) do půdy. Chelátory zvyšují rozpustnost Pb, a tím umožňují lepší příjem kořenovým systémem, dochází také k jeho transportu do výhonků (Ghnaya & kol. 2013).

### 4.3 Výhody a nevýhody využití rostlin pro fytoremediaci

#### 4.3.1 Výhody fytoremediace

Fytoremediace může být aplikována na tuhý substrát např. půdy, haldy, sedimenty (nejčastěji se znečištěný tuhý substrát odváží na skládky). Patří mezi *in situ* (tj. na místě, v oblasti výskytu) metody, proto není potřeba znečištěnou půdu přemísťovat na jinou lokalitu, ale může se uskutečnit přímo na místě znečištění. Fytoremediace je pozitivní metoda – funguje s minimálním zásahem člověka. Je ekonomicky výhodná – náklady jsou mnohem nižší než jednotlivé kroky klasické remediace prostředím jinými metodami (jen 10 - 20% oproti fyzikálním a chemickým metodám). Fytoremediace je přátelská k ŽP, neškodí ŽP tak, jako jiné remediační technologie. Další ekologicky výhodná vlastnost je využití sluneční energie. U fytoremediace je možný pravidelný monitoring rostlin (Kaduková & kol. 2006).

#### 4.3.2 Nevýhody fytoremediace

Některé rostliny nejsou schopné tolerovat vysoké koncentrace znečišťujících látek. Je stanoven pouze omezený počet druhů rostlin, které mohou transportovat kontaminanty z kořenů do nadzemních částí. Fytoremediace je sezóně i klimaticky omezená a časově náročnější než fyzikálně-chemické metody. Klasickými metodami je možné odstranit pouze nadzemní části rostlin a plodin. Fytoremediace je způsob dekontaminace, který není stoprocentní. Fytoremediace je omezená rozlohou znečištěného území a dosahem kořenů rostlin. Existuje možnost proniknutí znečišťujících látek z rostlin do potravinového řetězce přes primární konzumenty do dalších stupňů. V naší oblasti je málo rostlinných hyperakumulátorů (více se jich vyskytuje v subtropické a tropické oblasti). Další negativní vlastností je

neobeznámenost kompetentních orgánů s touto metodou. Momentálně se fytoremediace nachází ve fázi výzkumu (Kaduková & kol. 2006).

## 5 Chemická stabilizace

ŽP je z velké části ovlivňováno obsahem kovů a polokovů v různých složkách ŽP (půda, podzemní a povrchové voda, vzduch, rostlinná a živočišná společenstva aj.) Obsah rizikových prvků může mít velmi nepříznivé účinky na jednotlivé biologické příjemce a populace. Ke snížení nebo případně úplné eliminaci těchto nepříznivých účinků nám slouží jedna ze stabilizačních technologií, chemická stabilizace.

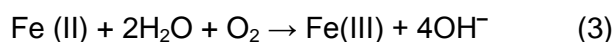
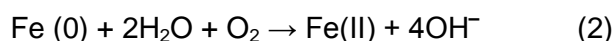
Chemická stabilizace používá různá stabilizační činidla, která chemickými prostředky snižují pohyblivost a biologickou dostupnost rizikových prvků (Mench & kol. 2003, 2006a, 2006b, 2009; 2010; Adriano & kol. 2004; Vangronsveld & kol. 1995, 2009). Cílem chemické stabilizace je snížit mobilitu rizikových prvků v půdách, vyhnout se toxickým rizikům a nepoškodit žádnou ze složek ŽP (Kumpiene & kol. 2008). Půdní oxidy jsou přirozeně se vyskytující půdní komponenty, které jsou obsaženy ve všech půdních typech (Sparks 2003). Jejich charakteristickými vlastnostmi jsou nízká rozpustnost v půdě a malá velikost částic (Sposito 2008). Díky provedeným studiím bylo zjištěno, že tyto oxidy stabilizují rizikové prvky v půdě a snižují mobilitu a biologickou dostupnost rizikových prvků (kovů a As) v kontaminovaných půdách. Oxidy se aplikují přímo, nepřímo nebo použitím jejich prekursorů. Navzdory tomu, že oxidy a jejich prekursory byly prostudovány tak, že snižují mobilitu a biologickou dostupnost rizikových prvků v půdě, objevují se v posledním desetiletí diskuse o možných negativních dopadech na ŽP (znečištění hydrosféry a atmosféry), ale v žádné z těchto diskuzí dosud nebyla prokázána její pravdivost (Puschenreiter & kol. 2006; Mench & kol. 2006b; Kumpiene & kol. 2008; Vangronsveld & kol. 2009). Nejčastější stabilní oxidy jsou oxidy Fe, oxidy Mn, oxidy Al.

### 5.1 Oxidy železa

Hlavní typy oxidů Fe jsou ferrihydrit, goethit, lepidokrokrit a hematit. Nejčastější stabilní oxid Fe v půdě je goethit, který je stabilní pro všechny typy půd a najdeme ho nejčastěji ve vlhkých klimatických podmínkách. Naopak hematit je typický pro teplé klimatické oblasti. Oba dva jsou polymorfní oxidy Fe (Sposito 2008).

Krystalizaci oxidů Fe může omezovat přítomnost LMWOA (nízkomolekulární organické kyseliny) v půdách. Omezení stabilizačních účinků oxidů Fe závisí na

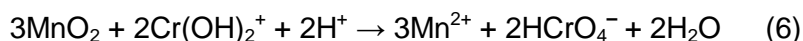
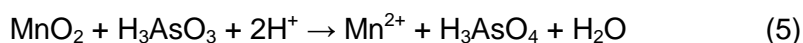
koncentraci LMWOA a pH půdního roztoku, tj. zvyšující se koncentrace LMWOA a klesající hodnota pH snižují proces krystalizace oxidů Fe. Úloha LMWOA během tvorby ferrihydritu závisí na tom, jak silně kyselina adsorbuje na povrchu oxidu a jak silně komplexuje s  $\text{Fe}^{3+}$  (Cornell & Schwertmann 1979). Dalším důležitým faktorem, který působí negativně na účinnost oxidů Fe, je přítomnost anorganických látek (např. sulfátů) a rozpuštěných humusových látek kompetujících o ionty Fe (Kodoma & Schnitzer 1977). Pro účely chemické stabilizace, tedy zvýšení koncentrace oxidů Fe v půdě, lze dosáhnout prostřednictvím aplikace jejich prekurzorů (sulfátů Fe) a elementárního Fe (0) (dále jen Fe (0)) (Warren & Alloway 2003). Ačkoliv použití železitých sulfátů je efektivní pro imobilizaci As v kontaminovaných půdách a sedimentech (Moore & kol. 2000; Warren & kol. 2003), jejich použitím se půdy okyselují a ke kontrole pH půdy se používá vápno. Železité sulfáty mohou jednoduše remobilizovat kovové kationty, jako jsou Cd, Cu, Mn, Zn, a vytvářet tak nepříznivé podmínky pro růst rostlin (Moore & kol. 2000; Warren & Alloway 2003; Hartley & kol. 2004). Použití Fe (0) se ukázalo jako efektivní a levná metoda pro snížení mobility a biologické dostupnosti různých kovů v kontaminovaných půdách (Kumpiene & kol. 2006). Když se Fe (0) přidá do půdy, tak se oxiduje do formy amorfního oxidu Fe, což popisují rovnice:



I když oxidační reakce Fe (0) nejsou tak rychlé jako ty, kde Fe je železo dodáváno ve formě síranové soli, Fe (0) obsahuje více Fe z hlediska hmotnosti a vypadá, že je vhodnější co se týče dlouhodobé perspektivy (Kumpiene & kol. 2008). Červený kal (alkalický průmyslový vedlejší produkt z bauxitové rafinérie) představuje další oxid Fe / Al, který je bohatý na Al. Tento materiál se testuje pro stabilizaci kovů a polokovů v půdách (Lombi & kol. 2002a, b, 2003; Friesl & kol. 2003, 2004, 2006; Brown & kol. 2005; Gray & kol. 2006). Tento materiál se využívá nejen pro převedení kovů do méně rozpustných forem, ale větší význam má pro úpravu hodnoty pH, která se zvyšuje a podporuje tak sorpci kovových kationtů (Lombi & kol. 2002a; Friesl & kol. 2003; Gray & kol. 2006). Kromě imobilizace kovů a zvýšení pH se také červený kal vyznačuje tím, že podporuje růst rostlin a mikrobiálních populací (Lombi & kol. 2002b).

## 5.2 Oxidy manganu

V půdě se oxidy Mn (birnessit, manganit, pyrolusit) vyskytují běžně a představují významný zachycovač kovů a polokovů (Manceau & kol. 2002). Oxidy Mn jsou většinou amorfní (Sparks, 2003) a nejběžnějším oxidem Mn je birnessit. Oxidy Mn se nejvíce využívají při adsorpci některých kovů (zejména Pb) (Dong & kol. 2000). birnessit byl identifikován jako efektivní adsorbent pro Pb, Co, Cu, Zn a Cd (McKenzie 1980). Ačkoliv oxidy Fe jsou v přírodě hojnější, oxidy Mn jsou pro kovy v kontaminovaných půdách důležitější, protože mají významné sorpční schopnosti a umí ovlivňovat jejich koncentraci ve vodě a půdním roztoku (Manning & kol. 2002a). Oxidy Mn silně oxidují Cr (III) při nižších hodnotách pH (Feng & kol. 2006) a As (III) a Cr (III) snadno rozpouštějí oxidy Mn přes oxidační / redukční procesy (Tournassat & kol. 2002). Tyto procesy mohou být popsány jako oxidace As (III) / Cr (III) a redukce oxidů Mn při nízkém pH (Manning & kol. 2002a; Feng & kol. 2006):



Aplikací oxidů Mn do půdy se zvyšuje pH půdy, které podporuje sorpci kovových kationtů, ale také může vést rozpuštění půdní organické hmoty a následné remobilizaci rizikových prvků (McBride & Martínez 2000; Martínez-Villegas & Martínez 2008). Hydratovaný oxid Mn byl úspěšně testován jako stabilizátor pro Cd, Pb a Zn v kontaminovaných půdách, dokonce i v těch, které mají nízké pH. Přidávání hydratovaného oxidu Mn výrazně snížilo mobilitu kovů a příjem rostlinami pěstovaných na kontaminovaných půdách (Hettiarachchi & kol. 2000; Hettiarachchi & Pierzynski 2002). Birnessit je schopen snížit koncentraci volných iontů  $\text{Cu}^{2+}$  ve vysoce kontaminovaných půdách. Po aplikaci birnessitu (0,5%, w/w) byly oxidy Mn schopny účinně převést Tl ze snadno mobilizovatelné do redukovatelné frakce. Došlo ke snížení biologické dostupnosti Tl v půdách a následnému poklesu příjmu Tl bílou hořčicí (*Sinapis alba* L.) o 50% (Vaněk & kol. 2011). To ukazuje důležitost oxidů Mn – zachycovačů Tl v kontaminovaných půdách (Jacobson & kol. 2005).

## 5.3 Oxidy hliníku

Nejdůležitější oxidy Al jsou gibbsit, boehmit a diaspor. Gibbsit je nejvíce rozšířeným oxidem Al. Nachází se ve vysoce zvětralých a kyselých půdách a jeho povrch je obvykle mezi 20 a 50  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Essington 2004). Hliník (jeden z největších zdrojů odpadu v úpravnách pitných vod) byl navržen jako sorbent pro As a Hg

v remediovaných půdách (Sarkar & kol. 2007; Hovsepyan & Bonzongo 2009). Jako oxid Al se používá také červený kal, stejně jako to bylo u oxidu Fe. Adsorpce As (V) na amorfni a krystalické (např. gibbsit) oxidy Al je nejvíce významná v rozmezí pH 3 - 4. Amorfni oxidy Al jsou účinnější sorbenty (Moore & kol. 2000).

## 6 Experimentální část

### 6.1 Vlastnosti půdy a testovaného činidla

Amorfni oxid Mn (AMO) byl použit v naší studii k tomu, aby mohl být posouzen jeho vliv na pohyblivost rizikových prvků, fyzikálně-chemické vlastnosti rhizosféry a volné půdy za působení simulovaných kořenových exudátů. Amorfni oxid Mn byl syntetizovaný dle Della Puppa et al. (2013). Vlastnosti testovaného činidla jsou zobrazeny v tabulce 1. Velikost částic byla určena pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM, JEOL JEM 1230, USA). Hodnota pH studovaného oxidu byla měřena v deionizované vodě o poměru 1:10 w/v,  $pH_{zpc}$  bylo určeno pomocí imerzí techniky (Fiol and Villaescusa, 2009) při 1,25:100 w/v. Měrný povrch byl stanoven za použití Brunauer-Emmett-Teller (BET) metody a Nova e-Series analyzátoru (Quantachrome Instruments, USA).

|     | Chemický vzorec | Velikost částic (nm) | pH               | $pH_{zpc}$       | BET ( $m^2 g^{-1}$ )  |
|-----|-----------------|----------------------|------------------|------------------|---|
| AMO | $MnO_{1,26}^a$  | 600-1200             | 8,1 <sup>a</sup> | 8,3 <sup>a</sup> | 14,8 (bez odplynění)<br>157 (po odplynění při 110°C) <sup>b</sup> |

Tabulka 1 Vlastnosti testovaného oxidu

<sup>a</sup> (Della Puppa & kol. 2013)

<sup>b</sup> (Ettler & kol. 2015)

Půda použitá v našem experimentu (Fluvizem) byla odebrána ve vesnici Trhové Dušníky v povodí řeky Litavky, kde jsou říční sedimenty znečištěny aktivitou z blízké hutě. Půdní vzorky byly odebrány z povrchové vrstvy (0 – 20 cm), usušené na vzduchu, homogenizované a proseté přes 2-mm nerezové síto. Zrnitostní složení bylo stanoveno v souladu s Gee and Or (2002). Půdní pH byla měřena v suspenzi při použitém množství 1:2,5 (w/v), poměr půdy a deionizované vody a 1 M KCl (ISO 10390: 1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Půdní kationtová výměnná kapacita byla stanovena v souladu s metodou dle Carter a Gregorich (2008). Pseudocelkové koncentrace prvků byly stanoveny rozkladem v obrácené lučavce

královské za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA), obsah prvků v extraktu byl stanoven metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Standardní referenční materiál 2710a Montana Soil I (NIST, USA) byl použit pro ověření přesnosti analýz. Všechny použité chemikálie byly v analytické čistotě.

|   | <b>Fluvizem</b> |
|---|-----------------|
| pH <sub>H2O</sub>   | 5,95            |
| pH <sub>KCl</sub>   | 4,97            |
| CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )                                  | 9,1 ± 0,5       |
| TOC (mg kg <sup>-1</sup> )                                    | 2,35            |
| <b>Distribuovaná velikost částic (%)</b>                      |                 |
| Jíl (%)   | 5               |
| Prach (%)   | 20              |
| Písek (%)   | 75              |
| <b>Celkové koncentrace prvků (mg kg<sup>-1</sup>) (n = 3)</b> |                 |
| As  | 332 ± 20        |
| Pb  | 4234 ± 429      |
| Cd  | 42 ± 2,1        |
| Zn  | 4107 ± 179      |
| Cu  | 72 ± 3          |
| Fe  | 36 563 ± 1120   |
| Mn  | 4785 ± 581      |
| As  | 332 ± 20        |

Tabulka 2 Základní fyzikálně-chemické charakteristiky použité půdy

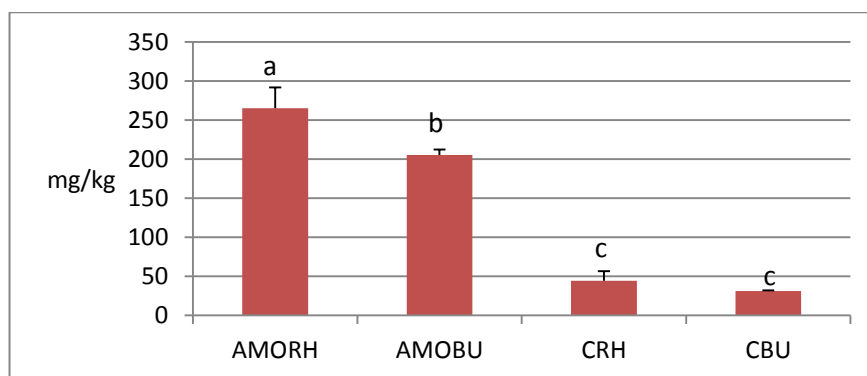
## 6.2 Experiment v rhizoboxech

Experiment v rhizoboxech byl proveden, neboť rhizoboxy představují účinný nástroj pro studium procesů rhizosféry, díky možnosti jednoduchého oddělení kořenů od

rhizosferní půdy (Wenzel & kol. 2001). Ještě před samotným experimentem byl AMO (1%, w/w) smíchán se studovanou půdou, směs byla udržována při 60-70% vlhkosti po dobu 2 měsíců. Vzorky neošetřené půdy (tj. kontrolní) byly testovány současně. Všechny experimenty byly provedeny ve třech vyhotoveních. Kořenový prostor rhizoboxu je od půdy oddělen porézními membránami, které umožňují výměnu rozpuštěných látek, ale neumožňují průnik kořenů z půdního kořenového prostoru do půdního prostředí (Wenzel & kol. 2001). Po 2 měsících byla připravena směs simulující přirozené kořenové exudáty o poměru 4:2:1:1:1 kyseliny octové, mléčné, citronové, jablečné a mravenčí o celkové koncentraci 10 mM (Feng et al., 2005). Množství 10 ml směsi bylo aplikováno na rhizoboxovou membránu, tj. do prostoru, kde kořeny obvykle rostou. Po 1 hodině byla odebrána rhizosferní půda (tedy 1 mm tenká vrstva pod membránou) a také volná půda z rhizoboxu neovlivněná kořenovými exudáty. Vzorky půdy byly vysušeny na vzduchu. Poté byly vzorky půdy extrahovány za použití 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  (Qeuvauviller & kol. 1998) a deionizované vody o poměru (L/S) 10/1 (3 hodiny, 200 rpm). Po extrakci byly vzorky zcentrifugovány (5000 rpm, 10 min) a přefiltrovány přes 0,45- $\mu\text{m}$  stříkačkový filtr. Hodnota pH byla měřena ve vzorcích extrahovaných deionizovanou vodou před centrifugací. Obsah prvků a DOC v extraktech byly stanoveny pomocí ICP-OES a TOC / DOC analyzátoru.

### 6.3 Výsledky práce

Z provedeného experimentu v rhizoboxech se zjistilo, že aplikací AMO v rhizosferním prostředí extraktu 0,01M  $\text{NaNO}_3$  výrazně vzrostl obsah Mn oproti obsahu Mn v kontrolní půd neovlivněné kořenovými exudáty (obr. 3). V půdě, kde bylo aplikované AMO, je obsah Mn v rhizosferním prostředí vyšší, než ve volné půdě. Vzorky kontrolních půd, jak v rhizosferním prostředí, tak ve volné půdě, se od sebe neliší (obr. 3).



Obrázek 3 Obsah manganu v extraktu 0,1M  $\text{NaNO}_3$

AMOR<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

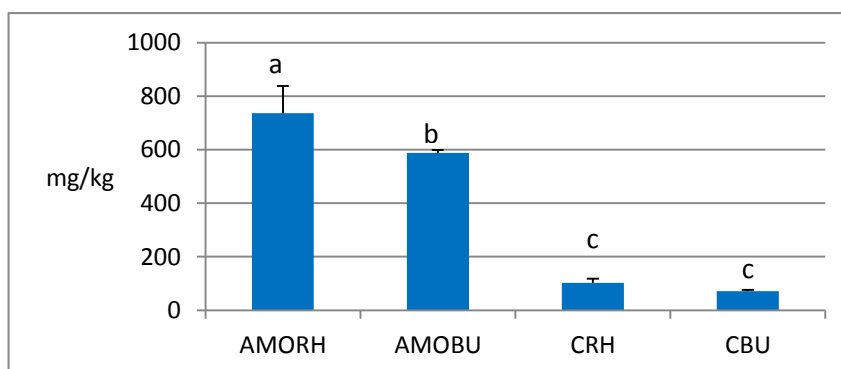
AMOB<sub>U</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

CR<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

CB<sub>U</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

Použitím AMO výrazně vzrostl obsah Mn v extraktu 0,01M CaCl<sub>2</sub> v rhizosferním prostředí oproti obsahu Mn v kontrolní půd neovlivněné kořenovými exudáty (obr. 4). V půdě, po aplikaci AMO, je obsah Mn v rhizosferním prostředí vyšší, než ve volné půdě a vzorky kontrolních půd v obou typech kontrolního prostředí se od sebe neliší (obr. 4).



Obrázek 4 Obsah manganu v extraktu 0,01M CaCl<sub>2</sub>

AMOR<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

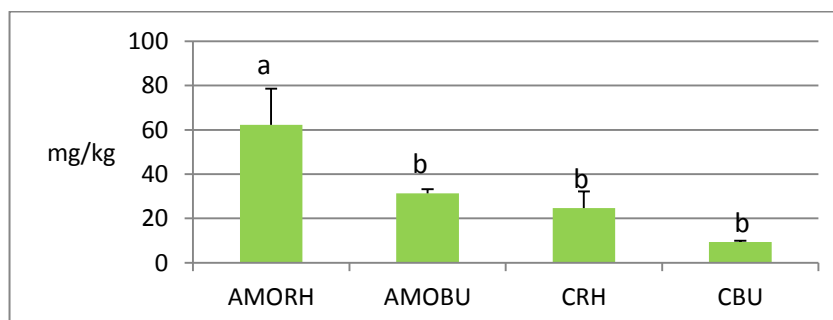
AMOB<sub>U</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

CR<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

CB<sub>U</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

Obsah Mn v extraktu deionizovanou vodou v rhizosferním prostředí je vyšší v půdě s AMO než v kontrolní půdě a obsah Mn ve volné půdě s AMO je vyšší než v kontrolní volné půdě (obr. 5). Obsah Mn v půdě, kde bylo aplikované AMO, je v rhizosferním prostředí vyšší než ve volné půdě. Vzorky kontrolních půd, jak v rhizosferním prostředí, tak ve volné půdě, se od sebe neliší (obr. 5).



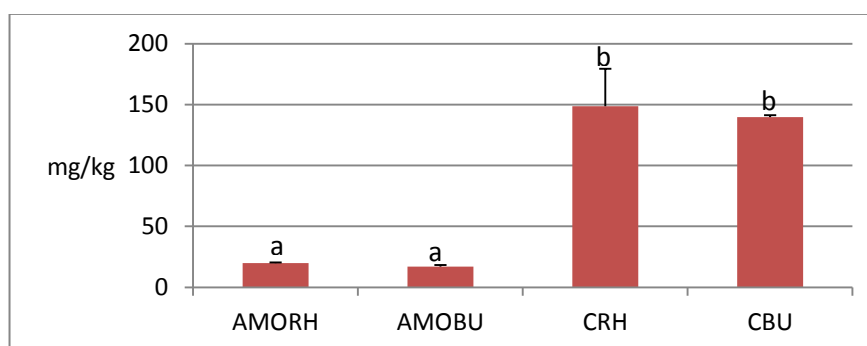
Obrázek 5 Obsah manganu v extraktu deionizovanou vodou



$AMO_{RH}$  = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů  
 $AMO_{BU}$  = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty  
 $C_{RH}$  = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů  
 $C_{BU}$  = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty  
 a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

Při porovnání všech tří extrakcí půdy je zřetelné, že obsah Mn vzrostl po aplikaci AMO do půdy. Při použití činidel  $NaNO_3$  a  $CaCl_2$  obsah Mn vzrostl více, než při extrakci deionizovanou vodou.

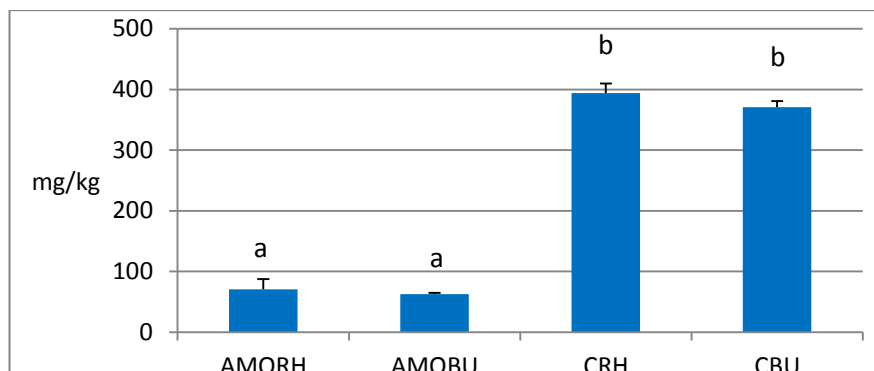
Dalším zkoumaným rizikovým prvkem je Zn, u kterého je patrné, že obsah Zn v extraktu  $NaNO_3$  je nižší v půdě, ve které je aplikovaný AMO, než v kontrolní půdě (obr. 6). Dále na obrázku 6 je vidět, že obsah Zn v kontrolní půdě se neliší jak v rhizosferním prostředí tak ve volné půdě a to stejné platí u obou prostředí v půdě ovlivněné AMO.



Obrázek 6 Obsah zinku v extraktu 0,1M  $NaNO_3$

$AMO_{RH}$  = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů  
 $AMO_{BU}$  = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty  
 $C_{RH}$  = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů  
 $C_{BU}$  = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty  
 a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

Obsah Zn v extraktu  $CaCl_2$  z půd ošetřené AMO je nižší než v kontrolní půdě (obr. 7). Dále na obrázku 7 je vidět, že obsah Zn v kontrolní půdě se neliší jak v rhizosferním prostředí tak ve volné půdě a to stejné platí u obou prostředí v půdě ovlivněné AMO.



Obrázek 7 Obsah zinku v extraktu 0,01M CaCl<sub>2</sub>

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

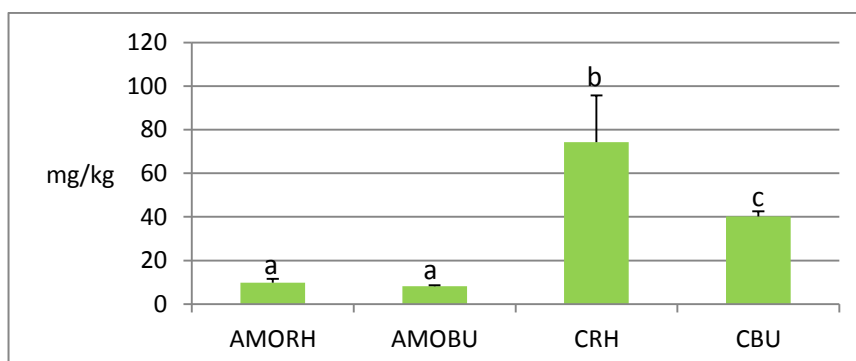
AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

C<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty (P < 0,05).

Množství Zn v extraktu deionizovanou vodou v půdě ošetřené AMO je nižší než v kontrolní půdě (obr. 8). Obsah Zn v kontrolní půdě je vyšší v rhizosferním prostředí oproti kontrolní volné půdě. Obě prostředí v půdě ovlivněné AMO mají přibližně stejný obsah Zn.



Obrázek 8 Obsah zinku v extraktu deionizovanou vodou

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

C<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

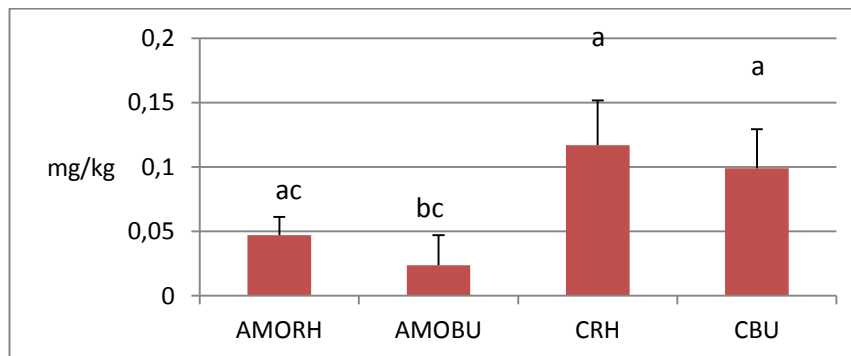
a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty (P < 0,05).

Z obrázků 6, 7, 8 je zřejmé, že obsah Zn v půdě má klesající charakter ve všech třech extrakcích a činidla NaNO<sub>3</sub> a CaCl<sub>2</sub> jsou účinnější extraktanty než deionizovaná voda.

Obsah As v extraktu NaNO<sub>3</sub> je nižší pouze ve volené rhizosferní půdě s v porovnání s kontrolní rhizosferní půdou. V rhizosferní půdě je obsah As stejný jako u kontrolní

půdy (obr. 9). V kontrolní půdě se obsah As neliší, jak v rhizosferním prostředí, tak ve volné půdě. V půdě, kde je aplikované AMO se obsah As také neliší v porovnání rhizosferního prostředí a volné půdy.

As (arsen)



Obrázek 9 Obsah arsenu v extraktu 0,1M NaNO<sub>3</sub>

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

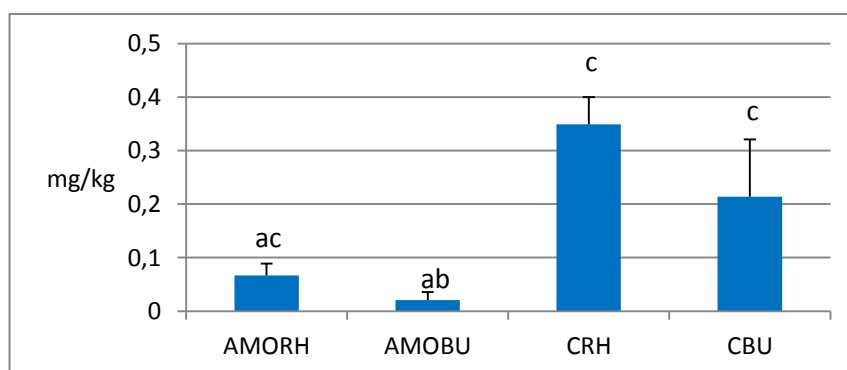
AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněn kořenovými exudáty

C<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněn kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty (P < 0,05).

Obsah As v extraktu CaCl<sub>2</sub> má klesající charakter pouze ve volné půdě v porovnání s kontrolní půdou. V rhizosferní půdě je obsah As stejný jako u kontrolní rhizosferní půdy (obr. 10). V kontrolní půdě se obsah As neliší, jak v rhizosferním prostředí, tak ve volné půdě. V půdě, kde je aplikované AMO se obsah As také neliší v porovnání rhizosferního prostředí a volné půdy.



Obrázek 10 Obsah arsenu v extraktu 0,01M CaCl<sub>2</sub>

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

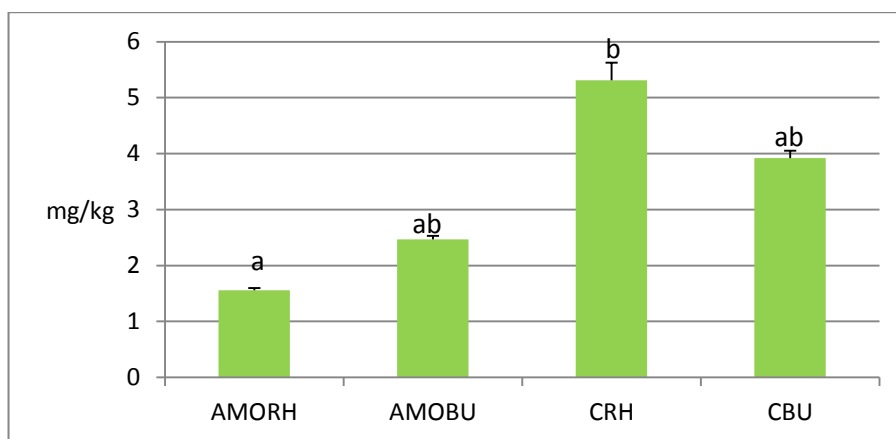
AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněn kořenovými exudáty

C<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněn kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty (P < 0,05).

Obsah As v extraktu deionizovanou vodou, je v rhizosferním prostředí v půdě s AMO nižší, než obsah v půdě kontrolní. Ve volné půdě je obsah As stejný jako u kontrolní půdy (obr. 11). V kontrolní půdě se obsah As neliší v rhizosferním prostředí a ve volné půdě. V půdě, kde je aplikované AMO, se obsah As také neliší v porovnání rhizosferního prostředí a volné půdy.



Obrázek 11 Obsah arsenu v extraktu deionizovanou vodou

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

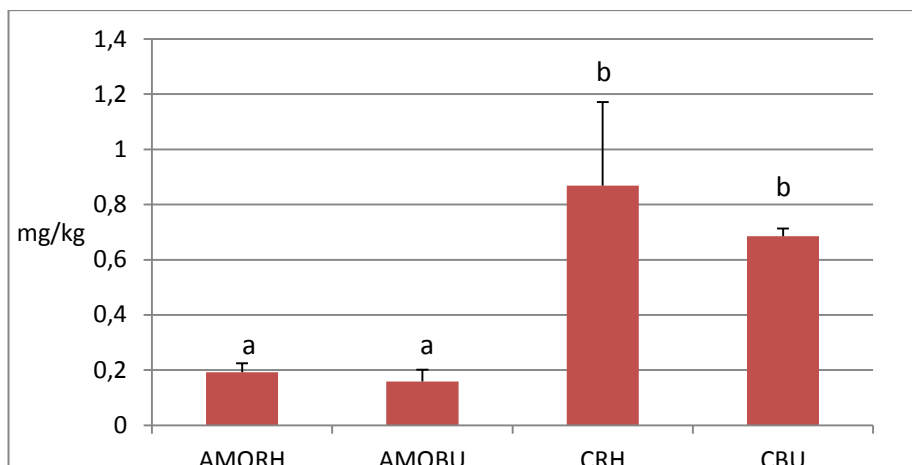
CR<sub>H</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

Porovnání všech tří extrakcí půdy, ve které je As, je nejúčinnější extrakce NaNO<sub>3</sub>, protože po aplikaci AMO do půdy je charakter rhizosferního prostředí i volné půdy klesající vzhledem ke kontrolní půdě. U extrakce CaCl<sub>2</sub> a deionizovanou vodou to tak není.

Dalším zkoumaným rizikovým prvkem je Pb, u kterého je patrné, že obsah Pb v extraktu NaNO<sub>3</sub> je nižší v půdě s AMO, než v kontrolní půdě (obr. 12). Dále na obrázku 12 je vidět, že obsah Pb v kontrolní půdě se neliší jak v rhizosferním prostředí tak ve volné půdě a to stejné platí u obou prostředí v půdě ovlivněné AMO.



Obrázek 12 Obsah olova v extraktu 0,1M NaNO<sub>3</sub>

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

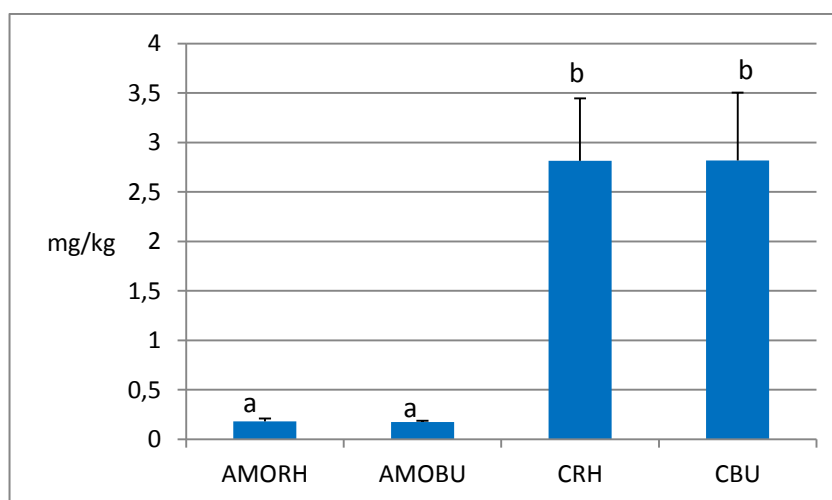
AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

C<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty (P < 0,05)

Obsah Pb v extraktu CaCl<sub>2</sub>, je výrazně nižší v půdě s AMO v porovnání s kontrolní půdou (obr. 13). Na obrázku 13 je také vidět, že obsah Pb v kontrolní půdě se neliší v rhizosferním prostředí a volné půdě. To stejné platí u obou prostředí v půdě ovlivněné AMO.



Obrázek 13 Obsah olova v extraktu 0,01M CaCl<sub>2</sub>

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

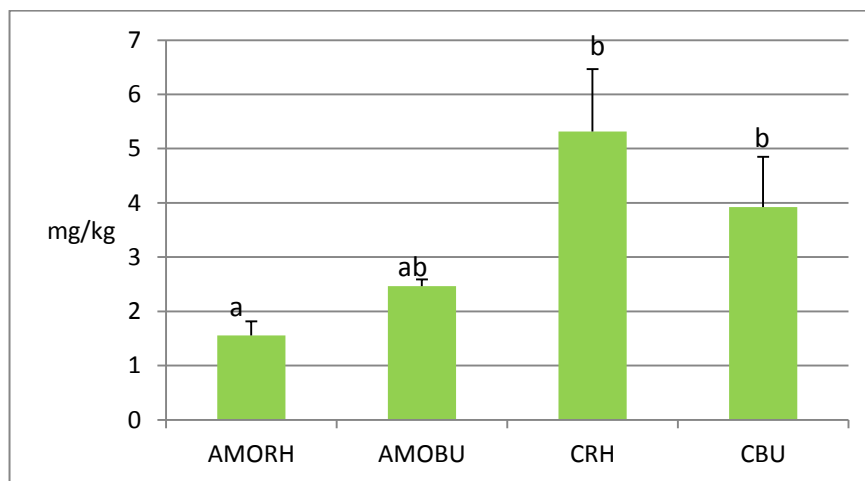
AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

C<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty (P < 0,05).

Obsah Pb v extraktu deionizovanou v půdě s AMO, je nižší pouze v rhizosferním prostředí v porovnání s kontrolní půdou (obr. 14). Z obrázku 14 je zřetelné, že obsah Pb v kontrolní půdě se neliší v rhizosferním prostředí a volné půdě. To stejné platí u obou prostředí v půdě ovlivněné AMO.



Obrázek 14 Obsah olova v extraktu deionizovanou vodou

AMOR<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

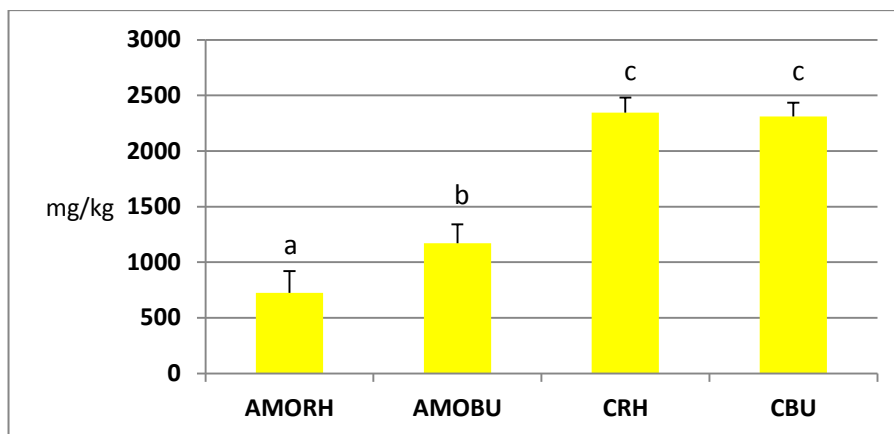
C<sub>RH</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

C<sub>BU</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty ( $P < 0,05$ ).

Porovnání všech tří extrakcí půdy, ve které je obsaženo Pb, jsou neúčinnější extrakce NaNO<sub>3</sub> a CaCl<sub>2</sub>, protože po aplikaci AMO do půdy je charakter rhizosferního prostředí i volné půdy klesající vzhledem ke kontrolní půdě. U extrakce deionizovanou vodou to tak není, protože obsah Pb ve volné půdě ovlivněné AMO se neliší od obsahu Pb v kontrolní volné půdě.

Posledním parametrem je DOC (rozpuštěný organický uhlík), který byl vyhodnocen v extraktu deionizovanou vodou. Bylo zjištěno, že obsah DOC v půdě s AMO klesl vzhledem ke kontrolní půdě (obr. 15). Dále je z obrázku 15 patrné, že obsah C v rhizosferním prostředí a volné kontrolní půdě se neliší a obsah C v půdě s AMO v rhizosferním prostředí je nižší než obsah C ve volné půdě s AMO.



Obrázek 15 Obsah rozpuštěného organického uhlíku v extraktu deionizovanou vodou

AMO<sub>RH</sub> = půdní vzorek s obsahem amorfního oxidu Mn pod vlivem kořenových exudátů

AMO<sub>BU</sub> = vzorek volné půdy s obsahem amorfního oxidu Mn, který není ovlivněný kořenovými exudáty

CR<sub>H</sub> = kontrolní vzorek (bez činidla) pod vlivem kořenových exudátů

CB<sub>U</sub> = kontrolní vzorek volné půdy z rhizoboxu, který není ovlivněný kořenovými exudáty

a, b, c, d = statistické vyhodnocení, sloupce označené stejným písmenem označují statisticky identické hodnoty (P < 0,05)

## 7 Diskuse

V dnešní době kontaminace půd a obecně znečišťování všech složek ŽP patří mezi největší problémy v celosvětovém měřítku. Důležité je si uvědomit, že všechny složky ŽP jsou propojené a kontaminace půd může ovlivnit vodní síť, vzduch a hlavně zdraví, růst a vývoj živých organismů.

Díky speciálnímu systému rhizoboxů mohl být proveden experiment, kde kořenový prostor rhizoboxu je od půdy oddělen porézními membránami, které mohou vyměňovat rozpuštěné látky, ale neumožňují průnik kořenů z půdního kořenového prostoru do půdního prostředí (Wenzel & kol. 2001). Do rhizoboxů byla aplikována směs simulující přirozené kořenové exudáty. Do kontaminované půdy byl aplikován AMO pro zjištění jeho účinnosti na rizikové prvky. Pro přesnější účinnost AMO by měla být použita směs přirozených kořenových exudátů. Před použitím samotných chemických činidel je nutné zjistit, jak AMO ovlivňuje půdu, za jakých podmínek je jeho účinek na rizikové prvky nejefektivnější a jestli je vhodný pro dlouhodobé použití (Komárek & kol, 2013). Na výzkum chování AMO se jako první zaměřili Della Puppa & kol. (2013). Hlavními zkoumanými vlastnostmi AMO v naší práci byl jeho vliv na stabilizaci a působení na mobilitu rizikových prvků. Díky experimentu se zjistilo, že AMO je v půdě závislé na pH, vliv pH na rozpustnost v půdě ukazuje i porovnání se studií Della Puppa & kol. (2013). Z tohoto poznatku lze usuzovat, že AMO je vhodnější pro zásadité prostředí půd. Účinnost AMO v extraktu deionizovanou vodou se od účinnosti vesměs lišila od činidel  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{CaCl}_2$ . Výběr vhodného činidla pro remediaci kontaminovaných půd je všeobecný problém, ve kterém hraje roli adsorpce na činidlo, ale také interakce činidla s půdním prostředím, biotou a jeho dlouhodobá stabilita v půdách. Není jednoduché najít takový půdní přípravek, který imobilizuje všechny rizikové prvky v půdách, a proto je vhodné hledat účinné kombinace chemických činidel, či zkombinovat chemickou stabilizaci s jinou remediační metodou. V odborné literatuře je prokázáno, že přípravek do půdy jednu nežádoucí látku imobilizuje a jiný kontaminant se díky jeho působení může stát mobilním (Hartley & kol 2004; Kumpiene & kol. 2008). Při dalším studiu AMO je proto nutné brát v potaz vyjmenované aspekty.

Většina výzkumů je prováděna ve sklenicích a laboratořích, proto výzkumy mohou být ovlivněné nasimulovaným prostředím. Kolísání teplot a živin, typ půdy, její pH a struktura, rozložení kontaminantů, kolísání srážkové činnosti a vlhkosti, rostlinné patogeny a herbivorie jsou faktory, které mohou ovlivnit remediační technologie (Vangronsveld & kol. 2009). Účinnost technologií by měla být zkoumána za



aktuálních podmínek prostředí s použitím různých druhů rostlin, aby aplikaci dané technologie bylo možné posoudit nejpřesněji.

## 8 Závěr

Rešeršní část práce shromažďuje informace o vlivu rizikových prvků v kontaminovaných půdách na živé organismy. Byly vybrány nejrizikovější kovy a polokovy (Hg, Cd, Pb, As, Cu, Zn, Cr, Se, Ni) a popsány jejich vlastnosti. Následně práce popisuje technologie, které slouží k částečné či úplné dekontaminaci půdy. Mechanismus příjmu, transportu a akumulace prvků v rostlinách zajišťuje fytoimediační technologie. Druhou technologií byla vybrána chemická stabilizace, ve které byl popsán vliv oxidů půdy (oxidy Mn, Fe, Al) na mobilitu a biologickou dostupnost kontaminovaných půd. Ačkoliv jsou neustále objevovány nové a efektivnější cesty k dekontaminaci půdy, musí se brát v potaz, že lidská populace a její spotřeba stále roste a antropogenní znečišťování půdy (i ostatních složek ŽP) stává rok od roku aktuálnějším globálním problémem. Míra kontaminace ŽP je ovlivňována hlavně lidskou populací a její spotřebou, proto je nezbytně nutné věnovat se výzkumu této problematiky a informovat společnost nejen o technologiích, které slouží k dekontaminaci, ale také o možnostech, jak lze znečišťování ŽP omezit.

Experimentální část práce byla zaměřena na studium vlivu amorfního oxidu Mn (AMO) na mobilitu rizikových prvků v rhizosferním prostředí v porovnání s kontrolní půdou (neovlivněnou kořenovými exudáty). Kořenové exudáty obecně snižují půdní pH a přispěly tak větší mobilitě rizikových prvků. Po statistickém vyhodnocení extrakcí  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  a deionizovanou vodou se zjistilo, že u studovaných rizikových prvků (Zn, Pb, As) jejich obsah obecně klesá v půdě s AMO v porovnání s kontrolní půdou. Velikost poklesu obsahu prvků v půdě je u každého prvku individuální. Dále se experimentem zjistilo, že činidla  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{CaCl}_2$  mají mnohem větší účinek na mobilitu rizikových prvků, než extrakce deionizovanou vodou. Po aplikaci AMO bylo však zaznamenáno zvýšené uvolňování Mn. Speciální pozornost byla věnována DOC (rozpuštěnému organickému uhlíku), který byl vyhodnocen pouze v extraktu deionizovanou vodou. Byl zjištěn pokles obsahu DOC v extraktu půdy ošetřené AMO.

## 9 Seznam použité literatury

- ADRIANO D.C., WENZEL W.W., VANGRONSVEL J., BOLAN N.S., 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122: 121-142.
- ALLOWAY B. J., 1990: *Heavy Metals in Soils*. Blackie and Son Ltd., Glasgow and London.
- BROWN S., CHRISTENSEN B., LOMBI E., McLAUGHLIN M., McGRATH S., COLPAERT J., VANGRONSVELD J., 2005: An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution* 138: 34-45.
- CIBULKA J., 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. *Academia, Praha*, 427 s.
- CORNELL R.M., SCHWERMANN U., 1979: Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 27: 402-410.
- CUNNINGHAM S. D., OW D. W., 1996: Promises and Prospects of Phytoremediation. *Plant Physiology* 110: 715 – 719.
- DEJMAL I., 2000: Údolí Litavky jako jedinečný přírodní fenomén. In: Němec, J. (ed) *Modelové území povodí Litavky: Krajnotvorné programy, MŽP, Příbram*, s. 36-38.
- DELLA PUPPA L., KOMÁREK M., BORDAS F., JOUSSEIN E., 2013: Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  onto a synthetic Mn oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399: 99 - 106.
- DESIDERI D., MELI A. M. & ROSELLI C., 2010: Determination of essential and nonessential elements in some medicinal plants by polarised X ray fluorescence spectrometer (EDPXRF). *Microchemical Journal* 95: 174–180.
- DONG D.M., NELSON Y.M., LION L.W., SHULER M.L., GHIORSE W.C., 2000: Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research* 34: 427-436.
- ESSINGTON M.E., 2004: *Soil and Water Chemistry, an Integrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- FRIESL W., LOMBI E., HORAK O., WENZEL W.W., 2003: Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166: 191-196.

- FRIESL W., HORAK O., WENZEL W.W., 2004: Immobilization of heavy metals in soils by the application of bauxite residues: pot experiments under field conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 16: 54-59.
- FRIESL W., FRIEDL J., PLATZER K., HORAK O., GERZABEK M.H., 2006: Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: batch, pot and field experiments. *Environmental Pollution* 144: 40-50.
- FULEKAR M., SINGH A., BHADURI A.M., 2009: Genetic engineering strategies for enhancing phytoremediation of heavy metals. *Afr. J. Biotechnol.* 8: 529-535.
- GHNAYA T., ZAIER H., BAIYOU R., SGHAIER S., LUCCHINI G., SACCHI A. G., LUTTS S., ABDELLY Ch., 2013: Implication of organic acids in the long-distance transport and the accumulation of lead in *Sesuvium portulacastrum* and *Brassica juncea*. *Chemosphere* 90: 1449–1454.
- GREENWOOD N. N., 1993: *Chemie prvků: Svazek I. Informatorium*, Praha, 793 s.
- GRAY, C.W., DUNHAM S.J., DENNIS P.G., ZHAO F.J., McGRATH S.P., 2006: Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and redmud. *Environmental Pollution* 142: 530-539.
- 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.
- HAZRAT A., EZZAT K., MUHAMMAD A. S., 2013: Phytoremediation of heavy metals–Concepts and applications. *Chemosphere* 91: 869-881.
- HETTIARACHCHI G.M., PIERZYNSKI G.M., 2002: In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality* 31: 564-572.
- HETTIARACHCHI G.M., PIERZYNSKI G.M., RANSOM M.D., 2000: In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science & Technology* 34: 4614-4619.
- HORECKÝ J., 2003: Zhodnocení vlivu kyselé atmosférické depozice na chemizmus a oživení horských potoků v ČR, doktorandská dizertační práce, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, 69 s.
- HOVSEPYAN A., BONZONGO J.C.J., 2009: Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as sorbent for mercury: implications for soil remediation. *Journal of Hazardous Materials* 164: 73-80.

- CHEHREGANI A., MALAYERI B.E., 2007: Removal of heavy metals by native accumulator plants. *Int. J. Agri. Biol.* 9: 462-465.
- JACOBSON A.R., McBRIDE M.B., BAVEYE P., STEENHUIS T.S., 2005: Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment* 345: 191-205.
- JANDA J., NEKUT B., 2000: Charakteristika povodí Litavky a přítoků. In: Němec, J. (ed) *Modelové území povodí Litavky: Krajinotvorné programy, MŽP, Příbram*, s. 41-42.
- KABATA-PENDIAS A., 2011: *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition.* CRC Press, London.
- KADUKOVÁ J., MIŠKUFOVÁ A., ŠTOFKO M., 2006: Využitie rastlín na stabilizáciu a čistenie pôdy a vody kontaminovanej kovmi. In *Acta Montanistica Slovaca* 11/2: 130 – 136.
- KODOMA H., SCHNITZER M., 1977: Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe(III) oxides. *Geoderma* 19: 279-291.
- KOMÁREK M., VANĚK A., ETTLER V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides. *Environmental Pollution* 172: 9-22.
- KOPPOLU L., AGBLEVOR F. A., CLEMENTS L. D., 2003: Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: Lab-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass and Bioenergy* 25: 651 – 663.
- KUBÁT K., KALINA T., KOVÁČ J., KUBÁTOVÁ D., PRACH K., URBAN Z., 2003: *Botanika. Scientia, spol. s r.o., pedagogické nakladatelství, Praha.*
- 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.
- KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE C., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments e a review. *Waste Management* 28: 215-225.
- LOMBI E., ZHAO F.J., ZHANG G.Y., SUN B., FITZ W., ZHANG H., McGRATH S.P., 2002a: In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution* 118: 435-443.
- LOMBI E., ZHAO F.J., WIESHAMMER G., ZHANG G.Y., McGRATH S.P., 2002b: In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. *Environmental Pollution* 118: 445-452.

- LOMBI E., HAMON R.E., McGRATH S.P., McLAUGHLIN M.J., 2003: Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environmental Science & Technology* 37: 979-984.
- MANCEAU A., LANSON B., DRITS V.A., 2002: Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2639-2663.
- MANNING B.A., FENDORF S.E., BOSTICK B., SUAREZ D.L., 2002a: Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology* 36: 976-981.
- MARTÍNEZ-VILLEGAS N., MARTÍNEZ C.E., 2008: Solid- and solution-phase organics dictate copper distribution and speciation in multicomponent systems containing ferrihydrite, organic matter, and montmorillonite. *Environmental Science & Technology* 42: 2833-2838.
- MENCH M., BUSSIÈRE S., BOISSON J., CASTAIGN E., VANGRONSVELD J., RUTTENS A., DE KOE T., BLEEKER P., ASSUNÇÃO A., MANCEAU A., 2003: Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plant and Soil* 249: 187-202.
- MENCH M., VANGRONSVELD J., BECKX C., RUTTENS A., 2006a: Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution* 144: 51-61.
- MENCH M., VANGRONSVELD J., LEPP N., RUTTENS A., BLEEKER P., GEEBELEN W., 2006b: Use of soil amendments to attenuate trace element exposure: sustainability, side effects, and failures. In: Hamon, R., McLaughlin, M., Lombi, E. (Eds.), *Natural Attenuation of Trace Element Availability in Soils*. CRC Taylor & Francis, Boca Raton, USA, pp: 197-228.
- MENCH M., SCHWITZGUÉBEL J.P., SCHRÖDER P., BERT V., GAWRONSKI S., GUPTA S., 2009: Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety. *Environmental Science and Pollution Research* 16: 876-900.
- MENCH M., BERT V., SCHWITZGUÉBEL J.P., LEPP N., SCHRÖDER P., GAWRONSKI S., VANGRONSVELD J., 2010: Successes and limitations of

- phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments* 10: 1039-1070.
- McBRIDE M.B., MARTÍNEZ C.E., 2000: Copper phytotoxicity in a contaminated soil: remediation tests with adsorptive materials. *Environmental Science & Technology* 34: 4386-4391.
- McKENZIE R.M., 1980: The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research* 18: 61-73.
- MODAIHSH A., AI-SWAILEM M., MAHJOUR M., 2004: Heavy metal contents of commercial inorganic fertilizer used in the Kingdom of Saudi Arabia. *Agri. Mar. Sci.* 9: 21-25.
- MOORE T.J., RIGHTMIRE C.M., VEMPATI R.K., 2000: Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil and Sediment Contamination* 9: 375-405.
- NOVOTNÁ I., 2000: Vyhodnocení kvality vody ve vodním toku Litavka, diplomová práce, Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, s. 2–11.
- PAVLÍKOVÁ D., PAVLÍK M., MATĚJŮ L., BALÍK J., 2008: *Ekotoxikologie*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha, 171 s.
- PUSCHENREITER M., HORAK O., FRIESL W., HARTL W., 2006: Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain e a review. *Plant, Soil and Environment* 51: 1-11.
- QUEVAUVILLER Ph., Rauret G., LÓPEZ-SÁNCHEZ J. F., RUBIO R., URE A.M., MUNTAU H., 1997: Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* 205(2-3): 223-234.
- RASKIN I., KUMAR P. B. A. N., DUSHENKOV S., SALT D. E., 1994: Bioconcentration of heavy metals by plants. *Current Opinion in Biotechnology* 5: 285 – 290.
- ROMANOVSKÝ A., ČÍŽEK F., KAPRÁLEK F., NEDVÍDEK J., PAZOUREK J., SEIFERT J., VÁŇA J., 1985: *Obecná biologie*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha.
- SABIHA-JAVIED, MEHMOOD T., TUFAI M., IRFAN N., 2009: Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchem. J.*

91: 94-99.

SARKAR D., MARKIS K.C., VANDANAPU V., DATTA R., 2007: Arsenic immobilization in soils amended with drinking-water treatment residuals. *Environmental Pollution* 146: 414-419.

SCHNOOR J. L., 1997: Phytoremediation, Technology evaluation report. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Iowa.

SOUDEK P., PETROVÁ Š., BENEŠOVÁ D., KOTYZA J., VANĚK T., 2008: Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy* 102: 346–352.

SPARKS D. L., 2003: *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, California, USA.

SPOSITO G., 2008: *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford, UK.

STUHLÍK E., HORECKÝ J., KULINA J., 2000: Vliv kyselé atmosférické depozice na chemismus a oživení pramenného úseku řeky Litavky. In: Němec, J. (ed) *Modelové území povodí Litavky: Krajinotvorné programy, MŽP, Příbram*, s. 130-133.

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

VANĚK A., KOMÁREK M., VOKURKOVÁ P., MIHALJEVIČ M., ŠEBEK O., PANUŠKOVÁ G., CHRASTNÝ V., DRÁBEK O., 2011: Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 191: 170-176.

VANGRONSVELD J., VAN ASSCHE F., CLIJSTERS H., 1995: Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution* 87: 51-59.

VANGRONSVELD J., HERZIG R., WEYENS N., BOULET J., ADRIAENSEN K., RUTTENS A., THEWYS T., VASSILEV A., MEERS E., NEHNEVAJOVA E., VAN DER LELIE D., MENCH M., 2009: Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research* 16: 765-794.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. k Zákonu č. 334/1992 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb. k Zákonu č. 185/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

WARREN G.P., ALLOWAY B.J., 2003: Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 32: 767-772.

WARREN G.P., ALLOWAY B.J., LEPP N.W., SINGH B., BOCHEREAU 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. *Science of the Total Environment* 311: 19-33.

WENZEL W.W., KIRCHBAUMER N., PROHASKA T., STINGEDER G., LOMBI E., ADRIANO D.C., 2001: Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436 (2): 309–323.

WUANA R.A., OKIEIMEN F.E., 2011: Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology* 2011: 1-20.

Seznam obrázků:

URL 1:

<[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/biogenni\\_prvky/cizoro\\_de\\_prvky.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/biogenni_prvky/cizoro_de_prvky.htm)>