

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí
Katedra geoenvironmentálních věd



Posouzení stability modifikovaných sorpčních materiálů v
laboratorních podmínkách

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Doc. Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

Konzultant: Ing. Petr Ouředníček

Autorka: Asijat Bagomedova

Rok vydání: 2020



Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Autorka práce: Asijat Bagomedova
Studijní program: Environmentální vědy
Obor: Aplikovaná ekologie
Vedoucí práce: doc. Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.
Garantující pracoviště: Katedra geoenvironmentálních věd
Jazyk práce: Čeština

Název práce: **Posouzení stability modifikovaných sorpčních materiálů v laboratorních podmínkách**

Název anglicky: **Stability evaluation of modified sorption materials under laboratory conditions**

Cíle práce: Provést rešerši současného stavu problematiky sorpčních materiálů a v laboratorních podmínkách syntetizovat amorfní oxidy Mn (AMO) podle optimalizované metodiky. Na základě vsádkových experimentů a totálního rozkladu vzorků odhadnout stabilitu materiálu v roztoku a pomocí jednoduchého modelu predikovat tuto stabilitu v dlouhodobějším horizontu.

Metodika: Provést rešerši literatury s obdobnou tematikou. Syntetizovat experimentální materiály. Testovat stabilitu materiálů v laboratorních podmínkách na základě vsádkových experimentů. Posoudit stabilitu materiálu na základě získaných dat a predikovat stabilitu pomocí jednoduchého modelu.

Doporučený rozsah práce: 30 stran

Klíčová slova: Stabilita materiálů, sorpce, AMO, biochar, model

Doporučené zdroje informací:

- ADRIANO, D C. Trace elements in terrestrial environments : biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. New York: Springer, 2001. ISBN 0-387-98678-2.
- BŘEZINOVÁ, T. -- VYMAZAL, J. -- ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE. FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Sezónní dynamika těžkých kovů ve vegetaci na kořenových čistírnách odpadních vod = Seasonal dynamics of heavy metals in vegetation in constructed wetlands for wastewater treatment : disertační práce. Disertační práce. Praha: 2015.
- ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE. FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, -- TRAKAL, L. Inovativní přístupy k odstraňování kovů a metaloidů z životního prostředí = Innovative approaches to remove metal(loid) from the environment : habilitační práce. Disertační práce. Praha: 2017.
- DILLON, H K. -- H. HO MAT. Biological monitoring of exposure to chemicals : metals. NEW YORK: John Wiley & Sons, 1991.
- SKANDAR, I K. Environmental restoration of metals-contaminated soils. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 2001. ISBN 156670457.
- SENGUPTA, A K. Environmental separation of heavy metals : engineering processes. Boca Raton: Lewis Publishers, 2002. ISBN 1566768845.
- SUCHAROVÁ, J. -- SUCHARA, I. Biomonitoring of the atmospheric deposition of metals and sulphur compounds using moss analysis in the czech republic. PRŮHONICE: VÚOZ, 1995. ISBN 80-901916-8-1.

Předběžný termín: 2019/20 LS - FŽP

obhajoby:

Konzultant: Ing. Petr Ouředníček

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Posouzení stability modifikovaných sorpčních materiálů v laboratorních podmínkách“ vypracovala samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

V Praze, dne

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu práce Doc. Mgr. Lukášovi Trakalovi, Ph.D za odborné vedení práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Petrovi Ouředníčkovi za věcné připomínky a odborné rady.

Abstrakt

Od počátku průmyslové revoluce má koncentrace rizikových kovů v biosféře vzrůstající tendenci. Jelikož se jedná o výrazný exponenciální nárůst, který ve velké míře ovlivňuje naše životy jak po ekonomické, tak i zdravotní stránce, začíná být ožehavým tématem remediace takto znečištěného prostředí, tedy odstranění těchto rizikových kovů z biosféry. Existuje několik způsobů, jak dekontaminovat půdu. Jedním z nich je použití účinných sorbentů¹ vyrobených z biocharu² a amorfních manganových oxidů (AMO). Tyto sorbenty již byly syntetizovány a publikovány v předchozích studiích. Jejich příprava v laboratoři však může představovat četná úskalí, pokud by se tyto materiály měly vyrábět ve větším množství, převážně jejich časová náročnost na výrobu a také finanční aspekt celého procesu. Bakalářská práce se zaměřuje především na posouzení stability amorfních oxidů Mn a jejich sloučení s biocharem za použití inovativního postupu syntézy, který spočívá v použití levnějších vstupních materiálů včetně optimalizace syntézy za účelem zvýšení výtěžnosti konečného produktu. Studií se prokázalo, že stabilita u většiny testovaných vzorků, připravených touto modifikací se zvýšila, respektive ztráta Mn se snížila v průměru o 5,4 %, ve srovnání s původními AMO.

Abstract

From the beginning of the industrial revolution, the concentration of hazardous metals in the biosphere has increased at an accelerated rate. This is a significant exponential increase, which greatly affects our lives, both economically and healthily. Due to that the remediation of such a polluted environment (the removal of these hazardous metals from the biosphere) has begun to be a serious issue. There are several ways how to decontaminate soil, such as the use effective sorbents made from biochar and/or amorphous manganese oxides (AMO). These sorbents have already been synthesized and published in previous studies. However, their preparation in the laboratory can present many difficulties if these materials will be produced in larger quantities, mainly from their time-difficulty and/or financial aspect of the whole process. The bachelor thesis focuses mainly to assess the stability of amorphous Mn oxides and

¹ Sorbent – materiál, který vstřebává jiné látky do sebe.

² Biochar – biologické uhlí.

their combination with biochar using an innovative synthesis procedure, which demonstrates the use of cheaper feedstock, including the optimization how to increase the yield of the final product. It's showed in the study that the stability of the most of all tested samples increased, whereas the loss of Mn decreased on average by 5.4 %, compared to the original AMO.

Klíčová slova

Stabilita materiálů, sorpce, AMO, biochar, model

Obsah

1. ÚVOD	10
2. REŠERŠE	12
2.1 PŮDA.....	12
2.1.1 Složení půdy.....	12
2.2 CHARAKTERISTIKA RIZIKOVÝCH KOVŮ A METALOIDŮ.....	15
2.2.1 Zinek (Zn).....	16
2.2.2 Arsen (As).....	18
2.2.3 Kadmium (Cd).....	20
2.2.4 Olovo (Pb).....	22
2.3 DYNAMIKA RIZIKOVÝCH KOVŮ V PŮDĚ.....	24
2.3.1 Zdroje znečištění.....	25
2.3.2 Hlavní zdroje antropogenního znečištění půd.....	25
2.3.3 Metody remediac.....	26
2.3.4 Rostliny a jejich schopnost akumulovat kovy a metaloidy.....	27
2.3.5 Rostlinami využívané procesy pro odstraňování kontaminujících látek z prostředí.....	29
2.4 SORPCE A DESORPCE/PRECIPITACE.....	30
2.5 DRUHY SORBENTŮ.....	31
2.6 MANGANOVÉ OXIDY.....	32
2.6.1 Amorfni manganové oxidy (AMO).....	33
2.6.2 AMOchar.....	34
2.6.3 Stabilizace kontaminantů.....	36
3. METODIKA	37
3.1 PŘÍPRAVA A SYNTÉZA EXPERIMENTÁLNÍCH MATERIÁLŮ.....	37
3.2 SYNTÉZA AMO.....	37
3.3 SYNTÉZA BIOCHARU ZE ZEMĚDĚLSKÉ ODPADNÍ BIOMASY.....	38
3.4 SYNTÉZA KOMPOZITŮ AMO/BIOCHAR.....	38
3.5 STABILITA MATERIÁLU.....	40
3.6 STATISTICKÉ ANALÝZY.....	41
4. VÝSLEDKY	42
4.1 MODELOVÁNÍ STABILITY MATERIÁLU A KRÁTKODOBÁ PŘEDPOVĚĎ.....	42
5. DISKUZE	45
6. ZÁVĚR A PŘÍNOS PRÁCE	47

Seznam zkratek:

AMO: amorfni oxidy manganu

Biochar: biouhel

1. Úvod

Vzhledem k negativním dopadům člověka a jeho činnosti na životní prostředí se stále více začíná zkoumat a řešit otázka, jak těmto negativním dopadům zabránit nebo je minimálně omezit. Z hlediska znečišťování planety můžeme mluvit o třech oblastech – kontaminace³ vzduchu, kontaminace vody a kontaminace půdy. Kontaminace vzduchu je definována jako introdukce částic polutantů⁴ do atmosféry. Vodní zdroje bývají zasaženy různými pesticidy, rozpouštědly nebo průmyslovými hnojivy a u půdy znečištění může být způsobeno právě imisemi z atmosféry nebo působením znečišťujících látek na povrchovou vrstvu, které může postupně proniknout až do podzemních vod. Kontaminaci podle původu dělíme na organickou a anorganickou. Do organických znečišťovatelů patří například čisticí prostředky, ropné deriváty a paliva, těžké sloučeniny, insekticidy, herbicidy nebo léky. Mezi anorganické znečišťovatele řadíme kyseliny používané při těžbě kovů, hnojiva obohacená o dusík a fosfor, rizikové kovy ze spalovacích motorů, odpad po výstavbách, chemický odpad z průmyslu apod. Samozřejmě většina výše vyjmenovaných kontaminantů, jsou především antropogenního⁵ původu. Následky na sebe nenechají dlouho čekat. Kontaminovaný vzduch dýcháme, znečišťováním vody se zmenšují zásoby pitné vody, na kontaminované půdě rostou kontaminované plodiny, u kterých ještě zcela jistě nevíme, jaké mají dopady na lidský organismus. Je však již známo, že se kovy a metaloidy ukládají v organismu, kde se kumulují a při přesáhnutí určité hranice mohou působit vážné zdravotní problémy. Z obav dopadů na lidský organismus a na zvířata, byly vyvinuty metody na odstraňování kovů ze životního prostředí. V této studii bude posuzována stabilita materiálů pro remediaci životního prostředí v laboratorních podmínkách. Jedná se o amorfní manganové oxidy s příměsí biocharu syntetizované z méně nákladných materiálů, odpadních materiálů (sláma, melasa).

³ Kontaminace – znečištění.

⁴ Polutant – znečišťující látka.

⁵ Antropogenní – vznikající činností člověka.

Cíle bakalářské práce

Cílem této práce je provést rešerši současného stavu problematiky sorpčních materiálů a v laboratorních podmínkách syntetizovat amorfní oxidy Mn (AMO) podle optimalizované metodiky. Na základě vsádkových experimentů a totálního rozkladu vzorků pak odhadnout stabilitu materiálu v roztoku a pomocí jednoduchého modelu predikovat tuto stabilitu v dlouhodobějším horizontu.

2. Rešerše

2.1 Půda

Půda je jednou ze základních složek Země, jedná se o nejsvrchnější vrstvu zemského povrchu. Je podkladem pro růst rostlin, které skrze ni čerpají vodu a potřebné živiny pro svůj růst a vývoj. Kvalitu půdy také ovlivňuje množství biomasy rostoucí na ní. Se zhoršením stavu půdy, jako například snížení úrodnosti, klesá její produktivita a tím je ohrožená lidská populace, protože je závislá na půdě jako na zdroji obživy (Mentlík 2004). Půdní organická hmota je tvořena převážně z odumřelých rostlin, které dále zpracovávají půdní organismy. Tyto organismy zkonsumovanou biomasu částečně zabudují do svých těl, částečně ji vyloučí v podobě metabolitů a částečně ji využijí jako zdroj energie. Do prostředí následně uvolňují oxid uhličitý (CO_2), ale také nitráty (NO_3^-), a jiné oxidy dusíku (NO_x) a metan (CH_4), v závislosti na tom, jaký typ energetického metabolismu využívají. Současně do půdy uvolňují přebytečné živiny, které nespotebují pro stavbu vlastního těla. Těmito cestami se rostlinný materiál přeměňuje buď na půdní organickou hmotu, nebo zpět na minerální látky a plyn (Šantrůčková 2014).

2.1.1 Složení půdy

Půda se skládá ze tří částí:

- pevná, dělí se na:
 - anorganickou
 - organickou
- kapalná
- plynná

Pevná anorganická část je složena převážně z různých zvětralých úlomků matečné horniny, např. kameny, šterk, písek a prach. Tyto úlomky nejsou z chemického hlediska aktivní, ale vytváří rezervu poskytující dalším zvětráváním jednoduché, již aktivní částice – minerální ionty a jílové minerály. Nejvíce se v půdě nachází křemenných zrn. Toto tvrzení je podloženo faktem, že křemen (SiO_2) nepodléhá

zvětrávání, díky své vysoce odolné krystalické struktuře. Obecně můžeme říct, že rozpadem matečné horniny vznikají tzv. primární minerály – oxidy, křemičitany (křemen SiO_2 , živce, slídy), uhličitany (kalcit – CaCO_3 , dolomit – $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$), fosforečnany (apatit, Ca_5/F , $\text{Cl}/(\text{PO}_4)_3$) a sírany (sádrovec – $\text{CaCO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), které jsou dále přeměňovány na sekundární minerály (především jílové minerály). Jílové minerály mají důležitý význam pro zadržování vláhy v půdě. Jsou tvořeny převážně maličkými krystalky křemičitanů, které mají svůj vnější povrch, ale voda se zachybuje i ve vnitřní krystalické struktuře (Mentlík 2004).

Pevná organická složky půdy se dělí na živou a neživou. Obě mají klíčový význam pro tvorbu půdy, přispívají vytvářením humusu, který vzniká právě z odumřelých těl vyšších rostlin a živočichů. Zbytky viditelných částí těl rostlin po odumření vytváří na povrchu půdního podkladu vrstvu biomasy (tzv. opadanky), zbytky podzemních orgánů (kořeny) zůstávají uloženy pod půdním povrchem. Živou složku půdy nazýváme edafon. Do edafonu patří bakterie, aktinomycety⁶, houby, fytoedafon (sinice, řasy a lišejníky a zoedafon (mikro, mezo i makroformy). Tyto všechny organismy plní v půdě funkci rozkladačů (destruentů) a napomáhají různým rozkladným a syntetickým pochodům, které označujeme za humifikaci, při které vzniká humus. Humus v půdě je velmi významný tím, že zlepšuje fyzikálně-chemické vlastnosti a tím zvyšuje přístupnost některých živin a ovlivňuje vzdušný a vodní režim. Obsah humusu v půdě má tedy přímý vztah k úrodnosti půd (Mentlík 2004).

Kapalná složka zahrnuje různé druhy půdní vody. Půdní voda nikdy není chemicky čistá, neboť v ní jsou rozpuštěny různé chemické minerální a organické sloučeniny. Z tohoto důvodu se častěji používá označení půdní roztok. Lidskou činností v drenážních vodách se běžně nachází uhličitany Ca, Mg, K, Na, NH_4 , chloridy, sírany, méně dusičnany, fosforečnany a sesquioxidy⁷ Fe a Al. Z organických sloučenin bývají často přítomny huminové⁸ kyseliny, zvláště fulvokyseliny, aminokyseliny, amidy a podobně (Laník a Halada 1960).

⁶ Aktinomycety – grampozitivní bakterie podobné houbám (Scharfen 2010).

⁷ Sesquioxidy – oxidy s třemi atomy kyslíku a dvěma atomy jiného prvku (R_2O_3) (Dictionaries 2018).

⁸ Huminové kyseliny – produkt humifikačních procesů v půdě (Czasch 2011).

Voda v půdě v kapalném stavu je hlavním činitelem, který uvádí do pohybu fyzikální, chemické, biochemické a biologické pochody. Bez přítomnosti vody (aridní klima v polárních, velehorských a pouštních oblastech) probíhá téměř výhradně fyzikální zvětrávání a půdy se buď nevytváří, nebo mají jen velice málo humusu (Mentlík 2004).

Plynná složka půdy neboli půdní atmosféra je vzduch, který spolu s vodou tvoří stálou součást půdy, ve které vyplňuje všechny průliny neobsahující vodu. Obsahuje zhruba stejné látky jako atmosférický vzduch, ale v rozdílném poměru. Oxid uhličitý (CO_2) je v půdním vzduchu ornice obsažen ve množství 0,1 – 1 %, ve spodině 0,3 – 5 %. Je nejvýraznější složkou půdní atmosféry a jeho zdrojem je rozklad organických látek a normální dýchání mikroorganismů a kořenů v aerobních podmínkách. Ve splnutí s vodou tvoří kyselinu uhličitou, která je účinným rozpouštědlem všech minerálních sloučenin, z nichž se tímto procesem uvolňují živiny pro rostliny a látky účastníci se pedogenetických pochodů⁹. Kyslíku bývá v půdě 10 – 20 %. Je činidlem normálního dýchání půdních organismů a je nezbytný pro oxidaci organických a neorganických látek (např. železnaté sloučeniny převádí na železité). Při nedostatku kyslíku probíhají v půdě redukční pochody hlavně železitých sloučenin a hnilobné procesy. Půdní dusík je poután v elementární formě mikroorganismy žijícími v půdě volně i symbioticky a je uvolňovaný zpět jako elementární dusík denitrifikačním procesem pomocí bakterií (Laník a Halada 1960).

Obsah vzduchu v půdě závisí na pórovitosti půdy, aktuálním obsahem vody v půdě a na vodní jímavosti. Půdní atmosféra souvisí s živou organickou složkou půdy, je životně důležitá pro vývoj a růst rostlin. Výměna půdního vzduchu se zajišťuje různými vhodnými agrotechnickými zásahy jako například – podmítka, orba, drenáž, kypření a prohlubování půdy (Laník a Halada 1960).

Kontaminace půd se řadí spolu s vodní a větrnou erozí, zábořem půd, degradací půdy, úbytkem organické hmoty a narušením vodního režimu acidifikací¹⁰ k procesům, které nepříznivě ovlivňují funkce půdy. Na kontaminaci půd se podílí celá řada anorganických i organických látek, jejichž zdrojem v půdě mohou být jednak přirozené procesy a jednak antropogenní aktivita. Potenciální nebezpečnost těchto

⁹ Pedogenetické pochody – půdotvorné pochody.

¹⁰ Acidifikace – zakyselení.

látek je posuzována z hlediska ekotoxikologického (tedy působení na ostatní složky ekosystému), z hlediska humanotoxikologického (působení na organismus člověka) a z ekonomického hlediska (ve znamení snížení výnosnosti rostlinné produkce) (Lener 1993).

2.2 Charakteristika rizikových kovů a metaloidů

Rizikové kovy a metaloidy mohou být vysoce toxické pro životní prostředí a jedná se o jednu z nejrizikovějších znečišťujících skupin (Pýchová 2006). S rozvojem moderního průmyslu a techniky stoupá celosvětově i produkce a spotřeba kovů a metaloidů. To má za důsledek i zvyšování jejich koncentrace v životním prostředí člověka – v ovzduší, vodě, půdě i potravinách, což je vážný hygienický a ekologický problém. Význam tohoto problému stále narůstá, především v průmyslově rozvinutých zemích (Lener 1993). Mezi nejvíce sledované rizikové kovy a metaloidy patří: Cd, Cr, Co, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, As a Zn. Tato studie se však zabývá pouze vybranými prvky a to Zn, As, Cd a Pb. Některé prvky z řady nejvíce sledovaných rizikových kovů (Mn, Zn, Cu, Fe, Mo, (Ni)), jsou ve stopovém množství pro rostlinné organismy nezbytně nutné, jde o tzv. esenciální mikroprvky. Další se řadí mezi tzv. benefiční prvky (Co, (Ni)), které jsou esenciální pouze pro vybrané skupiny rostlin. Ve vyšších koncentracích ale také působí toxicky (Pýchová 2006).

Tyto kovy a metaloidy se v půdě mohou vyskytovat původem jak z matečných hornin, tak i ze sekundárně vzniklých minerálů. Jsou sorbovány většinou skupinami oxidů a hydroxidů, jílovými minerály anebo jsou rozpuštěné v půdním roztoku či tvoří komplexní sloučeniny s anorganickými či organickými ligandy¹¹. V neposlední řadě se vyskytují jako součást mikroorganismů, rostlin nebo živočichů. Tyto látky však mohou být introdukovány¹² do půdy i činností člověka (Pýchová 2006). Zatímco organické látky v životním prostředí podléhají nepřetržitou činnosti bakterií a plísní chemické degradaci¹³, kovy těmto pochodům odolávají. Jsou nedegradabilní. Dokonce v některých případech půdní mikroorganismy a bakterie ve vodách umožňují vstup

¹¹ Ligandy – atom, molekula, radikál nebo ion poskytující jeden nebo více elektronových párů centrálnímu atomu (Dictionaries 2018).

¹² Introdukce – proces zavlečení.

¹³ Degradace – rozklad.

toxických kovů do komplexů s organickými látkami a tím mění, nebo dokonce znásobují jejich toxicitu (např. alkylace¹⁴ arsenu) (Lener 1993).

Jedním z největších zdrojů znečištění životního prostředí kovy a metaloidy, je jejich výroba a zpracování. V těchto případech dochází obvykle ke kontaminaci ovzduší kolem těžebních a zpracovatelských závodů, významná množství toxických kovů se také dostávají prostřednictvím odpadů a odpadních vod do půdy a pitné vody, čímž ohrožují lidskou populaci. Odpady vypouštěné do jezer či moří pak prostřednictvím ryb putují rovnou do potravního řetězce (Lener 1993).

Dalším, a velmi důležitým zdrojem kontaminace životního prostředí rizikovými kovy je spalování fosilních paliv, především uhlí a nafty. Některé druhy uhlí v závislosti na lokalitě ložiska obsahují závažná množství toxických kovů a metaloidů. Při využívání takovýchto paliv, popílek obsahuje někdy i vysoký obsah kovů a kontaminuje poté jak ovzduší, tak i půdu. Kovové ionty jsou pak účinkem dešťů z půdy vymývány a vyplavovány a dochází tak sekundárně i ke kontaminaci povrchových a spodních vod (Lener 1993).

Rizikové kovy mají také negativní vliv na organismus člověk. Toxické účinky se bezprostředně odrážejí na metabolických pochodech spojených s jejich vstřebáváním, depozicí¹⁵ v organismu a vylučováním. Vstřebávání definujeme jako vstup kovu nebo jeho sloučeniny do organismu průnikem přes membrány. Ionty kovů mohou být zadrženy v místě vstřebávání po různě dlouhou dobu, nebo pronikají ihned do krve a jsou transportovány jejím prostřednictvím na jiná místa v organismu. Nejdůležitějšími branami vstupu kovů do organismu je trávicí ústrojí, plíce, za určitých okolností i kůže nebo transport přes placentu (Lener 1993).

2.2.1 Zinek (Zn)

Zinek je měkký kov patřící do 2b skupiny periodického systému. Jeho atomové číslo je 27, relativní hmotnost má 65,4, specifická hmotnost 7,13 g.m⁻³, bod tání 420 C°,

¹⁴ Alkylace – transfer alkylové skupiny mezi molekulami (Beard 2013).

¹⁵ Depozice – ukládání.

bod varu 907 C°. V krystalické formě má modravě bílou barvu. Možný oxidační stav je +2. Snadno reaguje jak s anorganickými kyselinami, tak s organickými látkami. V průmyslu je nejčastěji užíván ZnO, který je ve většině rozpouštědel málo rozpustný. Nejdůležitějšími materiály obsahujícími zinek jsou sfalerit (zinkové blejno, ZnS), zinkit (ZnO), smithsonit (kalamín, ZnCO₃), willemmit (ZnSiO₄) a hemimorfit [Zn₂(OH)₂SiO₃]. Při odstřelu a drcení těchto rud uniká zinek do životního prostředí jen velmi málo, při flotaci¹⁶ může zinek kontaminovat odpadní vody. Během tavby zinkové rudy často dochází k emisím¹⁷ zinku do ovzduší, doprovázenými emisemi kadmia, olova, arsenu a jiných kovů (Bencko a kol. 1995).

Významné znečištění půdy se objevuje v blízkém okolí zdrojů zinkových emisí. Zinek je v průmyslu nejčastěji užíván při výrobě nekorozivních slitin, mosazi, při výrobě železa, galvanizaci oceli a při pozinkování železných plechů a drátů k ochraně proti korozi. Oxid zinečnatý se užívá v gumárenství a jako zinková běloba při výrobě barev. V lékařství se podává ZnSO₄ při léčbě stavů spojených s deficitem zinku, opakovaně byl zkoušen i u cirhotiků. Zn-karbamát je používán jako pesticid. Sloučeniny zinku, i vysoce chemicky čisté, mohou obsahovat významná množství některých jiných více toxických kovů, jako jsou kadmium nebo olovo (Bencko a kol. 1995).

Zinek je nezbytný pro růst rostlin, nedostatečná koncentrace zinku v rostlinných tkáních se projevuje poruchou růstu. Toxický účinek vysokých koncentrací zinku se u rostlin projevuje jen zřídka, a to v oblastech s vysokou kontaminací půdy zinkem. Při průmyslové expozici je nejznámějším a nejčastějším toxickým projevem vdechování par nebo jemného prашného aerosolu zinku, horečka z kovů. Chronické otravy nebyly popsány (Bencko a kol. 1995).

Zinek v půdě

Zinek je v půdě obsažen v různých formách, jeho celkový obsah je značně rozdílný a závisí zejména na obsahu zinku v mateční hornině. V nevýměnné formě je zinek vázán

¹⁶ Flotace – proces koncentrace cenné rudy v rudách nízké kvality. Ruda se mele na jemný prášek, smísí se s vodou s povrchově aktivními chemikáliemi a intenzivně se provzdušňuje. Vzniklé bubliny zachycují potřebné fragmenty rudy a vedou je k povrchové pění, která se následně odebere a zpracuje (Dictionaries 2018).

¹⁷ Emise – uvolňování polutantů.

v mřížce různých minerálů (biotit, augit, amfibol aj.) (Richter 2004b). Na obsah zinku v půdách má významný vliv obsah zinku v matečných horninách (Bencko a kol. 1995). Více zinku obsahují horniny bazické než kyselé, neboť v kyselém prostředí jsou sloučeniny rozpustnější. Kromě uvedených hornin tvoří část nevýměnného zinku také nerozpustné sloučeniny, jako např. Zn_2SiO_4 , $Zn_3(PO_4)_2$ včetně jeho vodnatých forem, $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ aj. Uvedené nevýměnné formy zinku včetně organických sloučenin tvoří v půdě převážnou část celkového obsahu Zn. Zvětráváním se uvolňuje iont Zn^{2+} , zvláště v kyselém prostředí. Zinek se hromadí hlavně ve vrchní humózní vrstvě půdy a v rašelině, díky organickým látkám, které jsou schopny vázat tento prvek do stabilnějších forem (Richter 2004b).

Průměrný obsah výměnného zinku v našich půdách je 0,2-2,0 ppm, z čehož vodorozpustný podíl je pouze 1-10%. Půdní obsah zinku ve výměnné formě závisí na obsahu koloidů, aktivních fosforečných iontů, ale také na hodnotě pH. Mobilita zinku v půdě je ovlivněná jeho amfoterním charakterem. V kyselém prostředí (pH = 4) vytváří zinek vysoce polarizované kationty Zn^{2+} , které se při zvyšování pH sráží ve formě nepatrně rozpustného hydroxidu zinečnatého. Při dalším zvyšování pH vznikají zinečnatany (nejvíce zastoupen zinečnatan vápenatý), které jsou velmi málo rozpustné. Z tohoto důvodu obsahují kyselé půdy až 10x více výměnného a rozpustného zinku než půdy neutrální a rovněž jeho vertikální pohyb je v takových půdách rychlejší. Při pH 5,5-6,9 byla zjištěna nejmenší rozpustnost zinku. V alkalických půdách s vysokým obsahem Na^+ se v důsledku tvorby rozpustnějších zinečnatanů sodných (typu $Zn(ONa)_2$) obsah přijatelného zinku opět zvyšuje. Na sorpční komplex může být zinek poután jako Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$ nebo $ZnCl^+$. Všechny takto poutané ionty však nejsou výměnné. Nepatrné množství zinku se v půdě nachází ve formě vodorozpustných solí. Nejvíce rozpustný je chlorid zinečnatý - $ZnCl_2 \cdot 11/2 H_2O$, dusičnan zinečnatý - $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a síran zinečnatý - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Richter 2004b).

2.2.2 Arsen (As)

Arsen se řadí mezi metaloidy neboli polokovy. Jeho atomové číslo je 33, atomová hmotnost 74,11 a specifická hmotnost $5,727 \text{ g.cm}^{-3}$. Možné oxidační stavy jsou +3 a

+5. Arsen je běžně rozšířený prvek. Obsah v půdě kolísá od stopových (mikrogramy) k hodnotám 40 mg.kg^{-1} . V nízkých koncentracích se vyskytuje ve vulkanických plynech, pramenité i mořské vodě, v nepatrných koncentracích je prakticky vždy přítomen ve všech živočišných a rostlinných tkáních a tekutinách. V přírodě se vyskytuje převážně ve formě sulfidů, nejrozšířenější je arsenopyrit (FeAsS). Tyto sulfidy doprovázejí sulfidy jiných kovů, především rudy olova, stříbra, mědi, niklu, antimonu, kobaltu a železa. Arsen se získává jako vedlejší produkt při zpracování těchto rud. Část arsenu je v půdě i ve vodním prostředí metylována¹⁸ a ve formě mono-, di- a trimetylarsenu se nachází v ovzduší i v oblastech dosud neznečištěných (Bencko a kol. 1995).

Arsen je součástí prostředků pro konzervaci dřeva proti houbám (Wolmanova sůl, obsahující 25 % arsenitanu sodného N_2HAsO_3). Menší množství se používá ve farmaceutickém průmyslu, ve sklářství, pro veterinární účely, konzervační prostředky na kůži, výroba herbicidů, bojové chemické látky. Spektrum využití arsenu a jeho sloučenin je však mnohem širší, uvedeny jsou pouze základní příklady využití. Toxicita tohoto kovu se projevuje u lidí akutní otravou, chronickými otravami, kožními změnami, neurologickými změnami, dále má karcinogenní, mutagenní a teratogenní¹⁹ účinky (Bencko a kol. 1995).

Arsen v půdě

V půdách se arsen vyskytuje hlavně ve formě arsenitanů a arseničnanů železa a hliníku, které jsou málo rozpustné, zvláště na kyselých půdách. Jsou silně sorbovány hydratovanými oxidy Fe, Al, hydroxidy, půdním humusem, jílovými minerály i kationty těžkých kovů (Richter 2004b).

Průměrný obsah arsenu v půdách se pohybuje od 2-20 mg.kg^{-1} zeminy. Obzvláště vysoký obsah je v jílových sedimentech. Nejvíce arsenu však bylo nalezeno v horninách, které obsahují sulfidy a uhelnou příměs. Zdrojem kontaminace půd je především popílek a odsiřovací produkty z kotelen, které byly aplikovány do půdy, nebo se tam dostávají ve formě imisí. V suchém klimatu jsou sloučeniny arsenu

¹⁸ Metylace – přidání methylové skupiny $-\text{CH}_3$ do molekuly (Beard 2013).

¹⁹ Teratogenní účinek – způsobení špatného vývoje plodu v těle matky (Dictionaries 2018).

prakticky nepohyblivé. Pokud As není sorbován, dochází k biologické metylaci. Metylovaný As může volatilizací uvolňovat do atmosféry. Detoxikace půd obsahujících arsen je možná síranem železnatým, vápencem, vysokými (melioračními) dávkami fosforu (Richter 2004b).

2.2.3 Kadmium (Cd)

Kadmium je kovový prvek, s atomovým číslem 48. Jeho atomová hmotnost je 112,4, bod tání 320 C° a bod varu 765 C°. Ve formě dvojmocných kationtů se vyskytuje v řadě anorganických a organických sloučenin. Chemicky je velmi podobný zinku, spolu s ním a olovem se přirozeně vyskytuje v rudách obsahujících sulfidy těchto kovů. Pro své vlastnosti chránit železo před korozí je používáno při výrobě plechů, zejména v automobilovém průmyslu. Je také přidáváno jako stabilizátor plastů a sulfid kademnatý je součástí barevných pigmentů přidávaných do plastů a barviv. Pro svou schopnost zlepšovat mechanochemické vlastnosti dalších kovů je přidáváno zejména do slitin na bázi mědi. Důležité je jeho využití jako součásti elektrod v alkalických akumulátorech (Bencko a kol. 1995).

Kontaminace životního prostředí kadmiiem je v poslední době vyvolána zejména jeho rostoucím používáním v průmyslu. Na tomto procesu se podílejí slévárny kovů a průmyslu barviv, výroba plastů a výroba akumulátorů. Důležitým zdrojem znečištění prostředí kadmiiem je také spalování pohonných hmot a olejů, v zemědělství používání fosfátů přirozeného původu a pesticidů obsahujících tento prvek (Bencko a kol. 1995).

Kadmium emitované do ovzduší se nakonec hromadí v půdě a ve vodě a vstupuje takto do potravinových řetězců. Kontaminace pitné vody je nejčastěji způsobena kadmiiem obsaženým v pozinkovaných trubkách nebo pokadmiovaných vodovodních kohoutech a trubkách. Kadmium ve vodě i z ovzduší může zvyšovat koncentraci tohoto prvku v půdě. Požití potravy nebo nápoje kontaminovaného kadmiiem vyvolává akutní poruchy trávicího ústrojí. Hlavními symptomy jsou nauzea²⁰, vomitus²¹, diarea, křeče trávicího

²⁰ Nauzea – stav nevolnosti (Dictionaries 2018).

²¹ Vomitus – zvracení (Dictionaries 2018).

ústrojí, bolesti hlavy a intenzivní salivace²². Letální dávka²³ při perorálním příjmu je pro člověka 350 až 8900 mg. Chronická expozice parám nebo dýmům kadmia poškozuje rovněž plicní funkce, nejčastěji se vyskytuje u dělníků v průmyslu. Dlouhodobé expozice kadmiu inhalační nebo perorální cestou se obvykle nejprve projeví v poškození ledvin jako kritickém orgánu. Akutní intoxikace kadmiem vzniká obvykle v průmyslu. K tomuto typu intoxikace dochází nejčastěji při sváření nebo slévání materiálu obsahující kadmium, a to při pracích vykonávaných ve špatně větraných prostorách. Koncentrace 5mg Cd.m⁻³ v ovzduší vdechovaná po dobu osmi hodinové směny může být letální (Bencko a kol. 1995).

Kadmium v půdě

Při zvětrávání hornin, kde jeho obsah nepřesahuje 0,3 mg Cd.kg⁻¹, snadno přechází do roztoku a vyskytuje se jako kationt Cd²⁺. Může tvořit také komplexní ionty - CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl⁻, Cd(OH)₃⁻ aj. a organické cheláty. Biologická dostupnost kadmia v půdě závisí na druhu rostliny, pH půdy, redox potenciálu a složení půdního roztoku. V silně oxidačních podmínkách je kadmium schopno tvořit stálé minerály (CdO, CdCO₃) a hromadit se ve fosfátech a biogenních usazeninách. S klesající hodnotou pH v půdě, silně stoupá rozpustnost Cd a jeho pohyblivost. Nejpohyblivější je při pH 4,5-5,5. Naopak v zásaditém prostředí je poměrně málo pohyblivý. Při pH nad 7,5 přestává být kadmium rozpustné. Snížení rozpustnosti může být také způsobeno přítomností síranů, kdy dochází k vysrážení Cd. Chloridové ionty způsobují zvýšení mobility Cd v půdě a zvýšení množství Cd vázaného na montmorillonit. S huminovými kyselinami vytváří Cd komplexy, které jsou však méně stabilní jako komplexy těchto kyselin s Cu a Pb. Koncentrace Cd v půdním roztoku je poměrně nízká a podle dostupných údajů tvoří 0,2-6 µg.l⁻¹. Hodnoty kolem 300 µg.l⁻¹ pravděpodobně ukazují na otravu půdy (Richter 2004b).

Průměrný obsah kadmia v půdě v přirozených podmínkách se nejčastěji pohybuje v rozmezí 0,01-1,1 mg.kg⁻¹. V půdách ČR je (mimo zdroje kontaminace) běžný obsah 0,2-1,5 mg Cd na 1 kg půdy. Za posledních 150 let se zvýšil obsah kadmia v půdách

²² Salivace – slinění.

²³ Letální dávka – smrtelná dávka.

o 27-55 %. Kadmium se v půdě kumuluje nejvíce ve vrchní 50 mm a s přibývajícím hloubkou jeho koncentrace klesá (Richter 2004b).

2.2.4 Olovo (Pb)

Olovo je měkký kov ze skupiny IVb periodického systému. Jeho atomové číslo je 82, má relativní atomovou hmotnost 207,19, specifickou hmotnost $11,34 \text{ g.cm}^{-3}$, bod tání $327,5 \text{ C}^\circ$ a bod varu 1740 C° . V krystalické formě je modrostříbrně bílé barvy. Možné oxidační stavy jsou 0, +2, +4. Ve většině anorganických sloučenin se olovo vyskytuje ve dvojmocné formě. Anorganické soli jsou většinou špatně rozpustné s výjimkou octanu, dusičnanu, chlorečnanu, chloristanu a do určité míry chloridu. Tetrametylolovo a tetraetylolovo jsou nejvýznamnější z organických sloučenin olova pro jejich široké použití. Obě látky jsou bezbarvé kapaliny s teplotou varu 110 C° , respektive 200 C° (Bencko a kol. 1995).

Olovo je nejrozšířenější z těžkých kovů. Vyskytuje se v půdě, vodách i atmosférických komponentách biosféry. Předpokládá se, že v oblastech dosud nekontaminovaných lidskou činností by neměla koncentrace olova přesahovat 1 ng.m^{-3} . některá měření provedená v Grónsku a na Nové Zemi tento předpoklad potvrdila. Mezi nejdůležitější minerály obsahující olovo patří galenit (sulfid olovnatý), cerusit (uhličitan olovnatý) a anglesit (síran olovnatý). Ve světě je největší těžba olova v zemích bývalého SSSR, v Austrálii, Kanadě, Mexiku, Chile, na území bývalé Jugoslávie a v Bulharsku. Těžba v těchto zemích pokrývá asi 70 % celosvětové produkce. Produkce olova neustále stoupá. Olovo získané ze šrotu představuje asi 35 % z celkové produkce, která dosáhla již více než 5 milionů tun ročně. Největší spotřeba olova je při výrobě baterií, při výrobě alkylsloučenin olova (antidetonačních sloučenin v benzínu), při výrobě kabelů, barviv, slitin, broků apod. (Bencko a kol. 1995).

Nejčastější formou akutní otravy olovem je postižení trávicího ústrojí. Počátečními příznaky jsou anorexie, dyspepsie²⁴, zácpa, kolikovitě záchvaty, kolikovitě bolesti břicha. Anémie²⁵ je častá v případech profesionální expozice olovu. Také při

²⁴ Dyspepsie – zažívací potíže, způsobené obtížemi při trávení potravy (Dictionaries 2018).

²⁵ Anémie – chudokrevnost (Dictionaries 2018).

zvýšeném vstřebávání olova může docházet k postižení jak centrálního, tak i periferního nervového systému. Postižení centrálního nervového systému projevující se jako encefalopatie²⁶ je častější u dětí. Dále se jedná o polyneuropatii²⁷, zpomalení rychlosti vedení motorickými i senzitivními nervovými vlákny. Olovo může vyvolat spastické kontrakce střev (Bencko a kol. 1995).

Olovo v půdě

V půdě se olovo nachází zejména ve formě Pb^{2+} , je však známa i jeho čtyřmocná forma. Tvoří celou řadu různých minerálů, které jsou poměrně špatně rozpustné ve vodě. Nejvíce je zastoupeno v kyselých vyvřelých horninách ($10-30 \text{ mg.kg}^{-1}$), směrem k ultrabazickým horninám jeho obsah klesá. V půdě je olovo velmi málo pohyblivé. Je to dáno tím, že soli olova jsou většinou málo rozpustné a kromě toho také proto, že olovo je dobře poutáno jílovými minerály i humusovými látkami. Přesto je upozorňováno na to, že imobilitu olova nelze přeceňovat, protože za přítomnosti chelátů jako transportních systémů může pohyblivost olova překvapivě narůstat. Na sloučeniny olova je nejbohatší vrchní 50 mm vrstva půdy (humus) a s přibývajícím hloubkou obsah Pb klesá. Sorpce olova humusem je pevnější než jílovými minerály. Fulvokyseliny mohou naopak olovo chelatizovat²⁸ a zvyšovat tak jeho pohyblivost v půdě a přijatelnost rostlinami. Olovo se váže převážně na jílové minerály, oxidy manganu, hydroxidy Fe a Al a organickou hmotu. V některých půdách se může koncentrovat v částicích uhličitanu vápenatého nebo ve fosforečných sloučeninách. Olovo je rozpustné v kyselém prostředí, při zvyšování pH (po vápnění) se jeho rozpustnost snižuje, protože se sráží ve formě hydroxidu, fosforečnanu nebo uhličitanu. V těchto podmínkách olovo také tvoří organické komplexy (Richter 2004b).

Průměrný obsah olova v půdách je $5-50 \text{ mg Pb.kg}^{-1}$. Běžně se vyskytuje v rozmezí $10-20 \text{ mg.kg}^{-1}$. Olovo se vyznačuje výraznými chalkofilními vlastnostmi, a proto se v přírodních podmínkách vyskytuje zejména v galenitu - PbS . Protože má podobný iontový poloměr jako křemík a draslík, nachází se také v krystalových mřížkách různých draselných nerostů, jako jsou živce a slídy (Richter 2004b).

²⁶ Encefalopatie – disfunkce mozku (Dictionaries 2018).

²⁷ Polyneuropatie – poškození periferních nervů.

²⁸ Chelatace – vazba organické sloučeniny na kovový kationt.

2.3 Dynamika rizikových kovů v půdě

Kontaminace půdy obecně znamená její znečištění, přičemž zdrojem kontaminace jsou zpravidla antropogenní chemické látky, se kterými se půdní systém nedokáže vypořádat přirozenou cestou. Obdobně jako u jiných složek prostředí, kontaminace znamená narušení fyzikálně-chemické rovnováhy půdního systému, které je zdrojem změny a většinou i zhoršení kvality půdy. Negativní vlivy se mohou projevit degradací půdního povrchu nebo intoxikací a často i ovlivní vodní režim krajiny (Doušová a Bůzek 2016).

Za předpokladu přirozených podmínek se rizikové kovy v přírodě nevyskytují ve velkém množství, ale kvůli antropogenním vlivům se jejich obsah v půdě zvyšuje, a to hlavně v povrchové vrstvě humózního horizontu. S tím souvisí i toxicita rizikových kovů, která je závislá na jejich setrvání v půdě. Kumulace rizikových kovů v půdě má výrazný ekologický dopad, protože v orniční vrstvě probíhá aktivita nejen mikroorganismů, která reguluje rychlost koloběhu prvků, ale i jejich vazba na primární produkty, kterými jsou zapojovány do potravinového řetězce (Richter 2004b).

Forma a množství těžkých kovů v půdách závisí na:

- přirozeném mineralogickém složení půd,
- intenzitě zvětrávacích procesů,
- obsah jílových minerálů,
- množství organických látek a humusu.

Každá půda se vyznačuje určitou koncentrací rizikových kovů, která vyjadřuje jejich přirozený obsah. V důsledku antropogenní činnosti dochází k pronikání rizikových kovů do půdního prostředí a zvyšování jejich hladiny nad přijatelnou úroveň. Jedná se zejména o produkty průmyslové činnosti, dopravy a energetiky. Za nejzávažnější zdroj kontaminace jsou považovány imise, které zasahují celou biosféru, a přitom dlouhodobě negativně ovlivňují faktory půdní úrodnosti (Richter 2004b).

Ionty kovů nebo polokovů mohou být zadržovány v půdě sorpcí, precipitací a komplexními reakcemi. Odstraněny mohou být pomocí vzlínání do rostlin, loužením

a těkavostí. Ačkoliv většina kovů nebo metaloidů nepodléhá odstranění pomocí těkavosti, některé kovy jako As, Hg a Se mají tendenci tvořit plynné sloučeniny. Dynamika kovů v půdním prostředí však závisí na vlastnostech půdy i na okolních faktorech (Bolan a kol. 2014).

Půda má díky heterogenní struktuře a rozmanitému složení vysokou samočistící a regenerační schopnost, která je dána:

- filtrací – zadržováním pevných částic póry;
- adsorpcí a srážením – záchytem a akumulací částic roztoků;
- oxidací a redukcí – změnou oxidačního stavu, a tím i toxicity kontaminantu;
- fixací a mikrobiálním odbouráváním v aerobní zóně-mineralizací, humifikací, nitrifikací, denitrifikací atd;
- biologickými procesy v anaerobní zóně – vznikem redukčních produktů (např. metan, amoniak) (Doušová a Bůzek 2016).

2.3.1 Zdroje znečištění

Zvýšený obsah kovů v půdách je často spojován s výskytem rudních ložisek, obvykle je však důsledkem antropogenní činnosti. Každá půda, i nekontaminovaná, obsahuje stopová množství toxických kovů a polokovů, která se dostanou do půdy zpravidla zvětráváním matečné horniny. Dalšími zdroji mohou být atmosférický aerosol, který je vymýván srážkovou vodou, poléťavý prach, vulkanický prach, těkavé a pevné organické látky a průmyslové emise (Doušová a Bůzek 2016).

2.3.2 Hlavní zdroje antropogenního znečištění půd

Atmosférická depozice obsahuje kontaminující produkty spalování fosilních paliv (např. S, N, As), automobilové dopravy (např. Pt, PAH²⁹, méně Pb), zpracování kovů a chemického průmyslu (převážně oxidy kovů, organické polutanty, halogenderiváty), spalování odpadů (např. SO_x, NO_x, těžké kovy, HF, TOC³⁰, popílek), lesních a préríjních požárů (např. N₂O, Hg) nebo antropogenních požárů (především PAH,

²⁹ PAH - polyaromatické uhlovodíky řazené mezi karcinogeny (Doušová a Bůzek 2016)

³⁰ TOC – total organic carbon (celkový organický uhlík).

popílek). Zemědělské aktivity vnášejí do půd především herbicidy, insekticidy, fungicidy, akaricidy a toxické prvky obsažené v hnojivech (U, Cd) (Doušová a Bůzek 2016).

Kontaminanty ve vodách zahrnují kaly z čistíren odpadních vod (např. dioxiny, furany, PAH, PCB³¹), důlní vody (těžké kovy, metaloidy, sírany), průmyslové a komunální odpadní vody (velká variabilita kontaminantů) (Doušová a Bůzek 2016).

2.3.3 Metody remediace

Odstranění znečištění rizikovými kovy je poměrně náročné, a to především z toho důvodu, že v ŽP nedegradují. Při znečištění zeminy se často půda jen vytěží a převeze na vyhrazenou skládku, v jiných případech se pro dekontaminaci používá kyselé vyluhování, fyzikální separace kontaminantů, nebo elektrochemické procesy. Náklady spojené s remediací se velmi liší a závisí především na podstatě kontaminující látky. Samozřejmě nejnákladnější jsou procesy spojené s odstraňováním kontaminované půdy a jejím odvážením na jiné místo. Levnější jsou pak procesy, které se používají in situ³². Kromě vyšších náklad mají výše zmiňované způsoby čištění také tu nevýhodu, že mohou vést k drastickým zásahům do krajiny (Káš 2000).

Jako velice slibná alternativa chemických a fyzikálních způsobů remediace se v určitých případech jeví bioremediace, která využívá metabolický potenciál živých organismů (především mikroorganismů, ale i rostlin), které jsou za určitých podmínek schopné akumulovat ve svých buňkách anorganické polutanty (Káš 2000). Principem bioremediace je, že v kořenových čističkách se vysazují druhy se zvýšenou tolerancí k těžkým kovům. Jedná se o druhy rákosu obecného, rostliny kterého disponují funkcí absorbování těžkých kovů pomocí kořenů (Březinová 2015).

Problémem ale je, že na rozdíl od organických polutantů, které jsou v řadě případů mikroorganismy mineralizovány, anorganické látky zůstávají v buňkách a v případě mikroorganismů neexistuje žádný, dostatečně efektivní a levný způsob, jak malé

³¹ PCB – polychlorované bifenylly, řadí se mezi karcinogeny a napadají imunitní systém.

³² In situ – na místě.

buňky mikroorganismů získat a odstranit. Z tohoto hlediska je výhodnější využití rostlin, které lze snadno sklídit, a tím eliminovat kontaminaci z daného místa (Káš 2000).

2.3.4 Rostliny a jejich schopnost akumulovat kovy a metaloidy

Všechny rostliny jsou schopné akumulovat z půdy kovy, které jsou esenciální pro jejich růst a vývoj. Mnoho anorganických látek, považovaných za kontaminanty prostředí jsou fakticky důležitou živinou, která je absorbována kořenovým systémem. Mezi tyto kovy patří železo, mangan, zinek, měď, hořčík, molybden a pravděpodobně i nikl. Některé rostliny však dokáží akumulovat i takové těžké kovy, u nichž není prokázána žádná biologická funkce. Do této skupiny lze zařadit kadmium, chrom, olovo, kobalt, stříbro, selen a rtuť (Káš 2000).

Rostliny během svého růstu akumulují esenciální živiny v koncentracích 1 – 3 %, vyšší akumulaci lze zaznamenat i u některých neesenciálních látek, které však nejsou pro rostliny nebezpečné, schopnost akumulace těžkých kovů je však mnohem nižší a u většiny rostlin představuje hodnoty 0,1 – 100 mg/kg sušiny (Káš 2000).

Vyšší schopnost akumulovat těžké kovy byla zaznamenána u rostlin, tzv. hyperakumulátorů. Tyto rostliny jsou z taxonomického hlediska v rostlinné říši značně rozšířeny. Příklady některých rostlin – hyperakumulátorů u nichž byla zjištěná schopnost hyperakumulovat těžké kovy z půdy uvádí tabulka č.1 (Káš 2000).

Tabulka 1: Příklady rostlinných hyperakumulátorů těžkých kovů (Káš 2000)

Příklady rostlinných hyperakumulátorů těžkých kovů		
Těžký kov	Rostlinný druh	Koncentrace kovu po sklizni (mg/kg sušiny)
kadmium	<i>Thlaspi caerulescens</i>	1800 ve výhoncích
měď	<i>Ipomoea alpina</i>	12300 ve výhoncích
kobalt	<i>Haumaniastrum robertii</i>	10200 ve výhoncích
olovo	<i>Thlaspi rotundifolium</i>	8200 ve výhoncích
mangan	<i>Macadamia neurophylla</i>	51800 ve výhoncích
nikl	<i>Psychotria douarrei</i>	47500 ve výhoncích
	<i>Sebertia acuminata</i>	25 % hm. sušiny dřeva
zinek	<i>Thlaspi caerulescens</i>	51600 ve výhoncích

Kromě druhů uvedených v tabulce č. 1 patří mezi hyperakumulující rostlinné druhy, které rostou a jsou schopné akumulovat těžké kovy z vody – vodní hyacint (*Eichhornia crassipes*), *Hydrocotyle umbellata*, okřehek (*Lemna minor*) a *Azolla pinnata*. U těchto druhů byla zjištěna zvýšená schopnost akumulovat olovo, měď, kadmium, železo a rtuť (Káš 2000).

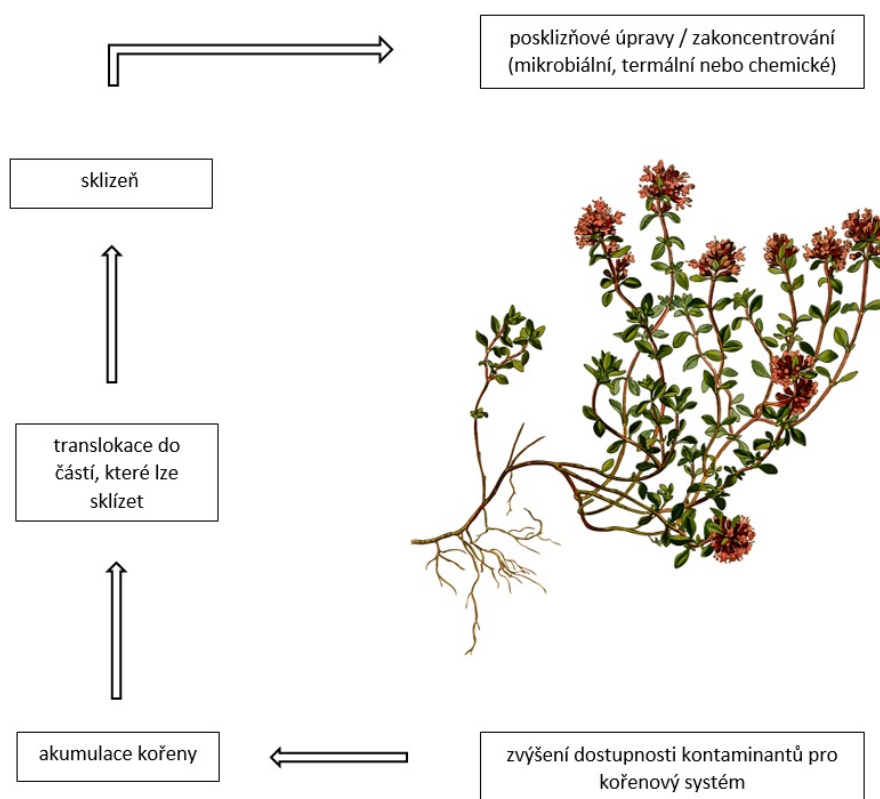
Nevýhodou hyperakumulujících rostlin, která v řadě případů téměř vylučuje jejich použití při fytoremediaci, je malá schopnost růstu a tvorby biomasy (např. *Thlaspi rotundifolium* akumulující 8200 mg Pb/kg sušiny má velmi nízký přírůstek 50 g sušiny za pět měsíců) (Káš 2000).

Další nevýhodou hyperakumulujících rostlin je pak specifická schopnost akumulace pouze určitého prvku. Přes tyto nevýhody, hyperakumulující rostliny představují zásobárnu významných genetických a fyziologických vlastností. Přenos, rozšíření těchto vlastností, zvýšení schopnosti translokace a toleranční kapacity u rostlin s lepšími agronomickými vlastnostmi než mají samotné hyperakumulující rostliny, může znamenat řešení pro použití a zvýšení účinnosti fytoremediace v kontaminovaných místech těžkými kovy (Káš 2000).

2.3.5 Rostlinami využívané procesy pro odstraňování kontaminujících látek z prostředí

Fytoremediace je definována jako využití rostlin pro dekontaminaci znečištěného prostředí. V principu lze jako fytoremediaci označit tři základní procesy, jimiž rostliny k dekontaminaci znečištění přispívají jsou to:

- 1) fytoextrakce – kdy rostliny dekontaminují prostředí tím, že transportují a koncentrují kovy z půdy do těch částí, které lze později sklídit (části kořenů, výhonky). Procesy spojené s fytoextrakcí jsou uvedené na obr. 1,
- 2) rhizofiltrace – představuje procesy, kdy rostlinné kořeny absorbují těžké kovy, dochází k precipitaci a zakoncentrování,
- 3) fytostabilizace – kdy rostliny tolerující vyšší koncentrace těžkých kovů jsou používány pro snižování jejich mobility, čímž se snižuje riziko další kontaminace např. spodní vody (Káš 2000).



Obrázek 1: Princip fytoremediace (Káš 2000)

2.4 Sorpce a desorpce/precipitace

Sorpce je pojem, který zahrnuje adsorpci a absorpci. U adsorpce se jedná o děj, který probíhá na fázovém rozhraní tekutiny a tuhé fáze. Při tomto ději se na povrchu tuhé fáze koncentruje jedna nebo více složek tekuté fáze. Mluvíme pak o adsorbentu a adsorbátu. Proces absorpce probíhá na fázovém rozhraní, při kterém dochází k nahromadění látky nebo látek uvnitř kondenzované fáze. Zde mluvíme pak o adsorbentu a adsorbátu. Jedná se o proces rozpouštění (Štulík 2004).

Sorpce je široce používaná technika pro izolaci kovů, čištění vodních toků a ochranu před uvolňováním rizikových kovů v prostředí. Implementace selektivnějších a snadněji použitelných sorbentů může vést ke zjednodušení výše uvedených činností a ke snížení rizika kontaminace (Fuks a Herdzik-Koniecko 2020).

Desorpce je definována jako opak adsorpčního procesu. Adsorbované látky tedy mohou být desorbovány z povrchu třemi způsoby:

- přidání druhé složky se silnou afinitou k povrchu a mohou vytlačit adsorbent z povrchu,
- snížení hnací síly pro adsorpci,
- změna rozpustnosti adsorbentu.

Desorpční proces se tedy provádí přidáním povrchově aktivních látek. Povrchově aktivní látky jsou látky používané ke snížení povrchového napětí nebo mezifázového napětí. To dále vede k rozpouštění adsorbentu v kapalně fázi s následnou desorpcí a odstraněním z povrchu (Michael a kol. 2017).

Precipitací označujeme proces srážení. Jedná se o jednu ze základních metod izolace biologických makromolekul. Konkrétněji provádí se tak, že do roztoku obsahující požadovanou makromolekulu, se přidá určité množství precipitačního činidla (síran amonný, ethanol, aceton apod.). Sloučenina požadované makromolekuly se vysráží, aniž by došlo k obvyklé denaturaci³³. Může se proto následně znovu rozpustit na použit ve své nativní, biologicky aktivní podobě (Štulík 2004).

³³ Denaturace – znehodnocení.

Retence³⁴ nabitých kovových (metaloidových) rozpuštěných iontů pomocí nabitých povrchů půdních složek je seskupena do specifické a nespecifické retence. Obecně je nespecifická adsorpce proces, při kterém náboj na iontech vyrovnává náboj na půdních částicích prostřednictvím elektrostatické přitažlivosti, zatímco specifická adsorpce zahrnuje chemickou vazbu mezi ionty v roztoku a ionty na povrchu půdy. Vlastnosti půdy i složení půdního roztoku určují dynamickou rovnováhu mezi kovem (metaloidem) v roztoku a pevnou fází půdy. Koncentrace kovů (metaloidů) v půdním roztoku je ovlivněna povahou organických i anorganických iontů ligandů a pH půdy prostřednictvím jejich vlivu na procesy kovového (metaloidu) sorpce (Bolan a kol. 2014).

2.5 Druhy sorbentů

V současnosti se testuje více druhů sorbentů. Jejich rozmanitost je určena právě tím, jaké druhy kontaminantů ochotněji sorbují a na jakých místech se vyplatí, vzhledem k finanční nákladnosti a rozloze plochy, aplikovat. Existují sorbenty na bázi Fe, výsledky testování kterých, ukázaly že úspěšně imobilizovaly antimon (Sb) a olovo (Pb) v půdě střelnice. Aplikace prášku oxidu železitého (CFH-12) (2 %) v kombinaci s vápencem (1 %) do půdy mělo za následek průměrné snížení koncentrace antimonu (Sb) a olova (Pb) o 66 % a 97 % v půdní vodě. Podobné redukce bylo dosaženo aplikací 2 % nulamocného železa (Fe⁰) do půdy. Účinek této aplikace byl stabilní během čtyřletého experimentálního období, což naznačuje, že nedošlo k remobilizaci. Tyto sorbenty jsou tedy schůdnou možností pro sanaci in situ oblastí střelnice. Je však třeba více zkoumat dlouhodobou účinnost a vlivy na biologické a chemické vlastnosti půdy. Účelem sanace je tedy příprava půdy na skládku, sorbenty na bázi Fe řeší pouze problém vyluhování metaloidů do podzemních vod. Aplikace těchto druhů sorbentů vyžaduje další zaměření na jejich stabilitu v podmínkách specifických pro skládky, které by mohly spustit redukční procesy vedoucí k mobilizaci železa (Okkenhaug a kol. 2016).

Dalším objevem v remediaci půdy se jeví minerály jakožto sorbenty napomáhající fytostabilizaci. Konkrétně se jedná o minerály dolomit, halloysit a chalcedon. Jako

³⁴ Retence – zadržování (Dictionaries 2018).

fyto-stabilizační rostlinu Radziemska (2016) ve své studii použila kostřavu červenou (*Festuca rubra* L.). Zjistila, že aplikace dolomitu, halloysitu a chalcedonu významně snížila příjem rostlin Pb, Cd a Zn ve srovnání s kontrolním vzorkem o 25 % - 40 %, 45 % - 58 % a 2 % - 11 %. Přidání dolomitu výrazně zvýšilo pH půdy ve srovnání s neupravenou půdou kontaminovanou metaloidy. Ukázalo se, že aplikace halloysitu a chalcedonu je nejúčinnější a ve srovnání s kontrolním vzorkem a snížila průměrný obsah Pb, Cd a Zn v půdě o 22%, 14% a 12%, v tomto pořadí (Radziemska 2018).

Zkouší se také různé druhy uhlí, například studie Anemana a kol. 2019 testovala granulované aktivní uhlí z arašídové skořápky (Anemana a kol. 2019). Studie Mitchell a kol. 2020 naopak zkoušela popílek z kontaminovaného metaloidy dřeva, konkrétně jeho stabilizované agregáty (Mitchell a kol. 2020).

2.6 Manganové oxidy

Oxidy kovů, jako jsou Fe, Al a Mn, hrají důležitou roli v geochemii kovů v půdách. Velké aktivní povrchové plochy a amfoterní³⁵ povaha oxidů je činí vhodnými pro sorpci a imobilizaci³⁶ širokého spektra kontaminantů v půdě (Bolan a kol. 2014). Jejich sorpční vlastnosti napomáhají dekontaminaci půdy a zamezují průniku do biosféry půdy. V porovnání sorpčních účinků oxidu železa a oxidu manganu, oxidy manganu projevují lepší výsledky pro některé rizikové kovy (např. olovo) než oxidy železa. Avšak manganové oxidy, díky své snadné rozpustnosti, mohou měnit redoxní potenciál kontaminantů, konkrétně měnit jejich oxidační stav. Což se nevyplatí například u chromu, kdy z Cr^{III} se přemění na více toxický a mobilnější Cr^{VI} , ale naopak u arsenu prokáže lepší službu, As^{III} totiž oxiduje na As^{V} formu, která je méně mobilní a toxická (Ettler a kol. 2015). Oxidy železa (hematit, maghemit a magnetit), oxyhydroxidy (ferrihydrit, goethit, akaganeit, lepidocrocit a feroxyhit) a oxidy Mn (fylomanganáty a birnessity skupiny minerálů) jsou běžné v půdách (Bolan a kol. 2014). Manganové oxidy jsou však nejdůležitějším mezi oxidy přechodných kovů. Využívají se pro výrobu nabíjecích baterií, superkondenzátorů, palivových článků a senzorů (Shen a kol. 2019).

³⁵ Amfoterní – obojaká.

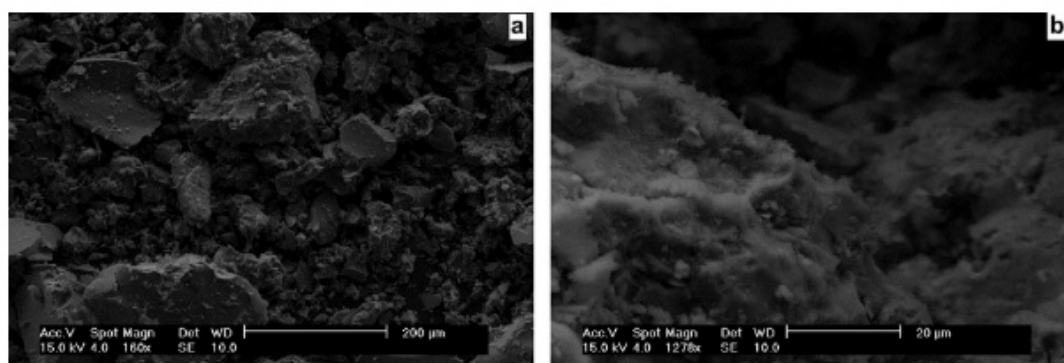
³⁶ Imobilizace – znehybnění, stabilizace.

Minerály oxidu manganického se vyskytují v půdách, mezi něž patří birnessit, todorokit, kryptomelan a hausmannit. Z těchto minerálů oxidu manganického vykazuje birnessit největší adsorpční kapacitu na Pb, Cu, Co, Cd a Zn. Pořadí maximální sorpční kapacity vybraných rizikových kovů pomocí birnessitu bylo Pb (II) > Cu (II) > Zn (II) > Co (II) > Cd (II). Maximální adsorpce kovů (metaloidů) birnessity souvisí s konstantami hydrolyzy, což naznačuje, že k adsorpci kovů (metaloidů) oxidem Mn dochází hlavně ve formě hydroxylačních kationtů (Feng a kol. 2007). Oxidy manganu (IV) jsou známy tím, že specificky adsorbují Pb. Ve studii, kde byl kryptomelan použit jako reprezentativní oxid Mn, se ukázalo že snížil množství biologicky dostupného Pb (Hettiarachchi a kol. 2000).

Biogenní oxidy manganu mají vysokou sorpční kapacitu pro kovy (metaloidy) a také mohou způsobovat jejich oxidaci. Bakterie a houby enzymaticky oxidují Mn (II) a produkují nerozpustné oxidy Mn (III, IV). Byla zaznamenána sorpce Pb, Zn, Ni a As (V) a oxidace As (III) a Cr (III) biogenním oxidem Mn produkovaným bakteriemi (Miyata a kol. 2007).

2.6.1 Amorfnní manganové oxidy (AMO)

Moderní amorfnní manganové oxidy byly připraveny pomocí upravené sol-gel metody, která se převážně používá pro syntézu birnesstu (Ettler a kol. 2015). Sol-gel proces spočívá v přeměně koloidní suspenze, nebo-li solu, na viskózní gel a jeho následným žíháním za vysoké teploty, kdy vzniká vysoce čistý oxidický materiál (Hench a West 1990). Změna v postupu výroby moderních AMO spočívala ve vynechání zahřívací fáze tohoto procesu. Vzniklý materiál byl testován jako sorbent pro široké spektrum kovů a projevil se jako slibný materiál k redukci a sorpci kontaminantů v půdě (Ettler a kol. 2015).



Obrázek 2: SEM fotografie AMO (Della Puppa a kol. 2013)

SEM³⁷ fotografie amorfních oxidů manganu ve dvou různých měřítkách jsou zobrazeny na obrázku 2. Na první fotografii (a) je možné pozorovat, že částice jsou aglomeráty³⁸ o velikosti několika mikrometrů a dále jsou zde patrné konvidální zlomeniny³⁹. V případě druhé fotografie můžeme pozorovat vrstvu pokrývající povrch, která je charakteristická pro pevnou látku vyprodukovanou sol-gel procesem (Della Puppa a kol. 2013).

2.6.2 AMOchar

Jedná se o kompozit, který vzniká impregnací biocharu amorfními manganovými oxidy. Biochar je uhlíkatý materiál používaný i k adsorpci kovů nebo polokovů v půdě a vodním prostředí. Přestože studiem byla prokázána účinnost biocharu jako přírodního sorbentu pro znečištěné životní prostředí, nemusí být jeden typ biocharu vhodný pro všechny druhy dekontaminace. Při určování účinnosti biocharu pro environmentální management je třeba dát pozor na řadu parametrů. Hlavními faktory ovlivňujícími sorpční vlastnosti biocharu jsou parametry jako stav pyrolýzy a druh suroviny, z něž je biochar vyroben. Ačkoliv některé studie prokázaly pokles kovů a polokovů jako jsou Cd, Cr a Pb v půdách upravených biochary, na základě dalších výzkumů bylo odhaleno, že by mobilita některých toxických kovů a polokovů v půdách mohla být i přesto zvýšena. Z tohoto důvodu je doporučeno opakovaně přezkoumat stabilizační nebo mobilizační účinek biocharu na kontaminanty v půdách znečištěných více prvky (Bolan a kol. 2014).

³⁷ SEM – skenovací elektronový mikroskop.

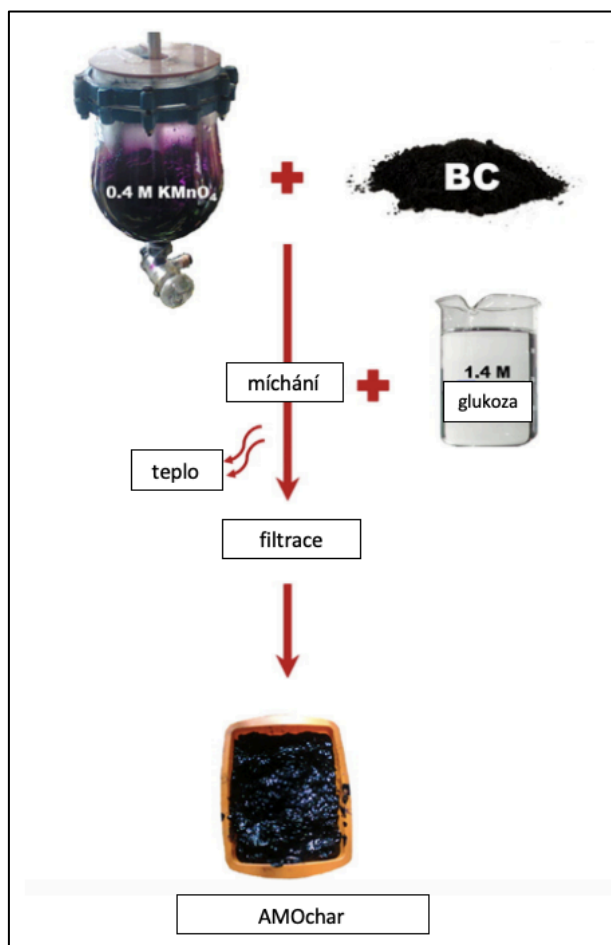
³⁸ Aglomerát – spečenec.

³⁹ Konvidální zlomeniny – zlomeniny, které vytváří zakřivené povrchy.

Při aplikaci biocharu vyrobeného z tvrdého dřeva na půdu kontaminovanou více prvky (As, Cu, Cd a Zn) bylo zjištěno, že zatímco Cd a Zn byly imobilizovány, tak Cu a As byly naopak mobilizovány. Vyluhování mědi bylo spojeno s vysokým obsahem DOC (dissolved organic carbon)⁴⁰ při zvýšeném pH indukovaném biocharem, zatímco vyluhování arsenu bylo způsobeno zvýšením pH půdy na 7,56. Naproti tomu vysoké pH indukované biocharem vede ke snížené rozpustnosti Cd a Zn. Mobilita / imobilita Cu je vysoce ovlivněna obsahem organického uhlíku v organickém uhlíku. Obecně mají biochary vyráběné při <500 °C vysoký obsah DOC, což by mohlo usnadnit tvorbu rozpustných komplexů Cu s DOC (Beesley a kol. 2010).

Pro zlepšení účinnosti sorpce kovů, může být biochar různě modifikován. Modifikace se provádí před, během a/nebo po pyrolýze. Jedná se o povrchovou modifikaci, která může být provedena aktivací párou, tepelným zpracováním, chemickou modifikací (alkalická/kyselá) a impregnací amorfními manganovými oxidy (AMOchar). AMOchar se syntetizuje v laboratoři pomocí reakce KMnO_4 s redukčním činidlem, např. glukózou (obrázek č.3). Amorfní manganové oxidy obalují biochar a vyplňují jeho póry. Trakal a kol. 2018 ve své studii prokázali, že AMOchar byl ze všech testovaných sorbentů (biochar, AMO, AMO + biochar mix a biochar + birnessitový kompozit) nejúčinnější a odstranil téměř 99% Pb, 91% As a 51 % Cd. Navíc směs AMOchar a AMO + biochar mnohem méně vyluhovala Mn ve srovnání s čistým AMO. A také bylo zjištěno, že čím větší je obsah AMO v AMOcharu, tím větší je sorpční účinnost tohoto sorbentu (Trakal a kol. 2018).

⁴⁰ Po stanovení celkového obsahu uhlíku (TOC – total organic carbon) se vzorek okyselí, čímž se uvolní anorganický uhlík CO_2 , organický uhlík (DOC – dissolved organic carbon) zůstává v roztoku (Doušová a Bůžek 2016).



Obrázek 3: syntéza AMOchar (Trakal a kol. 2018).

2.6.3 Stabilizace kontaminantů

Stabilita a distribuce každého prvku ve vodní fázi půdy závisí na rozpustnosti jeho sloučenin, pH a redox potenciálu daného systému. Dalším faktorem je teplota a iontová síla roztoku půdy nebo druhu pevné fáze (např. horninové podloží nebo dnový a břehový sediment) (Bolan a kol. 2014).

Stabilizaci znečišťujících látek lze dosáhnout hlavně adsorpcí a precipitací. Tyto reakce vedou k tomu, že se kontaminanty přemístí z vodní fáze (půdního roztoku) do pevné fáze půdy. Tím se snižuje jejich biologická dostupnost a průnik do řetězce ekosystému biosféry (Bolan a kol. 2014).

3. Metodika

3.1 Příprava a syntéza experimentálních materiálů

Všechny chemikálie použité v této studii byly analytické kvality (Lach-Ner, s.r.o, Česká republika) a byly použité bez jakékoliv modifikace. Všechny roztoky byly připraveny za použití deionizované vody (0,01 $\mu\text{S} / \text{cm}$). Hodnoty pH v průběhu v experimentů byly upraveny pomocí HNO_3 a NaOH .

3.2 Syntéza AMO

Syntéza AMO byla provedena podle metod popsaných Chingem a kol. (1995) a Della Puppa a kol. (2013), tj. jednoduché reakce mezi KMnO_4 a redukčním činidlem (glukózou). Syntéza však byla modifikována za účelem: (1) maximalizovat výtěžek konečného produktu (maximum rozpustné koncentrace chemických činidel); (2) minimalizovat množství zbytkových vedlejších produktů (vhodný molární poměr chemických činidel); a (3) učinit syntézu ekonomičtější (využití levných cukrů jako redukčních činidel). Celkem bylo připraveno šest různých vzorků AMO (viz tabulka 3). Molární koncentrace KMnO_4 a cukrů byly vypočteny jako jejich teoretické maximální rozpustnosti na základě daných podmínek. Finální koncentrace všech sloučenin byla o něco nižší než jejich maximální rozpustnost (o cca 12,5 %), aby bylo zabráněno přítomnosti potenciálních nerozpuštěných zbytků. Kromě toho, teplota roztoku KMnO_4 byla zvýšena na 40 °C před reakcí s redukčním činidlem (cukrem) pro navýšení rozpustnosti. Konkrétněji, byly připraveny jednotlivé cukerné roztoky o koncentraci 3,2 M (glukóza monohydrát) a 5 M (sacharóza v přepočtu na obsah uhlíků glukózy v sacharóze). Množství melasy bylo přepočítáno pomocí její hustoty a obsahu sacharózy (viz tabulka 2). V jednotlivých syntetických procesech, vypočtené množství glukózy, sacharózy, nebo melasy se pomalu přidávalo do předeřátého roztoku, který obsahoval 0,7 M (90 ml) KMnO_4 . Výsledný gel byl potom filtrován s použitím vakuové pumpy a byl usušen při pokojové teplotě (25 ± 2 °C) do konstantní hmotnosti, umla ko homogenizován ($<250 \mu\text{m}$).

Tabulka 2: Fyzikálně chemické parametry melasy

Rozklad melasy		
CHARAKTERISTIKA	JEDNOTKY	HODNOTA
Fyzikální parametry		
Hustota	g.ml ⁻¹	1,34 ± 5,0%
pH	–	8,7 ± 1,7%
Poměr C:N	–	24.VI
Hořlavé látky	%	70,7 ± 5,0%
Obsah vlhkosti (105°)	%	27,0 ± 6,1%
Sušina (105°)	%	72,9 ± 6,0%
Amorganické parametry		
Celkový obsah dusíku	mg.kg ⁻¹	14300 ± 20,0%
Chlorid	mg.kg ⁻¹	1310 ± 10,2%
Organické parametry		
Celkový obsah sacharózy	%	54,08 ± 5%
Hlavní ionty		
As	mg.kg ⁻¹	< 5
Ca	mg.L ⁻¹	273 ± 10,0%
Cd	mg.kg ⁻¹	< 0,40
Cr	mg.kg ⁻¹	< 0,50
Cu	mg.kg ⁻¹	0,79 ± 33,6%
Hg	mg.kg ⁻¹	< 0,300
K	mg.L ⁻¹	27500 ± 10,0%
Mg	mg.L ⁻¹	50,2 ± 10,0%
Na	mg.L ⁻¹	10400 ± 10,0%
Ni	mg.kg ⁻¹	1,86 ± 23,1%
Pb	mg.kg ⁻¹	< 5
Zn	mg.kg ⁻¹	14,3 ± 20%

3.3 Syntéza biocharu ze zemědělské odpadní biomasy

Zdrojový materiál (pelety z řepky, pšenice, ječmene a slámy/trávy/sena) pro pyrolýzu biocharu byl získány z Bropel Biopaliva Ltd. (Česká republika). Proces pyrolýzy byl prováděn v reaktoru s pevnou podložkou pod dusíkovým proudem s rychlostí 1 m.3 h⁻¹, při atmosférickém tlaku a na dobu expozice 120 minut při konečné určené teplotě 550 °C. Počáteční obsah vlhkosti byl 5 %. Pyrolyzovaný produkt se pak ochladil přes noc (pod stejným proudem dusíku), umlel, homogenizoval a prosál (< 250 μm).

3.4 Syntéza kompozitů AMO/biochar

Kompozity AMO/biochar byly připraveny za použití AMO/biochar v poměru 2:1, podle metody popsané Trakalem a kol. (2018). Ve stručnosti, biochar byl přidán k

KMnO_4 před syntézou AMO (viz kapitola 3.2). Příslušný molární poměr Mn/cukru k syntéze kompozitu AMO / BC byl vybrán na základě předchozích získaných výsledků, tedy charakterizace syntetizovaného AMO a jejich sorpční účinností. Molární poměr na základě těchto výsledků byl zvolen 1:1, a takto byly připraveny směsi AMO-I, AMO-II, a AMO-III (kde I, II, a III jsou glukóza, sacharóza a melasa, v tomto pořadí). Tyto směsi byly dále použity pro syntézu kompozitních materiálů. Výsledné AMO / BC kompozitní gely, tedy AMO-I-BC, AMO-II-BC, a AMO-III-BC, byly filtrovány za použití na vakuové pumpy, sušeny při pokojové teplotě ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) do konstantní hmotnosti, umlety a homogenizovány ($<250 \text{ }\mu\text{m}$) (obrázky č. 4, 5 a 6) (Ouředníček a kol. 2019).



Obrázek 4: filtrace materiálu (AMO)



Obrázek 5: sušení materiálu po syntéze (AMOchar)



Obrázek 6: sušení materiálu po syntéze (AMO, AMOchar)

3.5 Stabilita materiálu

Stabilita a data pro model vybraných materiálů (AMO-I, AMO-II, AMO-III, AMO-I-BC, AMO-II-BC, a AMO-III-BC) byly stanoveny za použití hodnot koncentrací Mn uvolňovaného základního elektrolytického roztoku (0,01 M NaNO₃) při pH 5 a 7 (v poměru pevná látka / kapalina v poměru 1 g na L⁻¹) v různých časových intervalech (1–180 min). Množství uvolněného Mn bylo přepočítáno na procentuální ztrátu každého prvku, podle rovnice 1:

$$\text{měřená ztráta Mn (\%)} = 10 \cdot \left(\frac{c_e}{r_e} \right)$$

kde c_e je uvolněné množství vybraného prvku (mg.g⁻¹) a r_e je relativní zastoupení prvku (Mn) podle celkového rozkladu materiálu. Totální rozklad byl proveden za použití mikrovlnného extrakčního procesu s lučavkou královskou pomocí Multiwave PRO SOLV mikrovlnného reakčního systému (Anton Paar, Německo). Rozklad každého materiálu byl proveden ve dvou opakováních a vypočten průměr hodnot. Hodnoty absolutní ztráty (%) byly vypočítané pomocí jednoduchého modelu časové závislosti ztráty Mn, podle rovnice 2:

$$\text{simulovaná ztráta Mn (\%)} = a \ln(t) + b$$

kde t je doba (min) a a b jsou parametry modelu. Jednotlivé modelovací parametry a množství jednotlivých prvků (%) byly založené na celkovém rozkladu na jednotlivé materiály a jsou uvedeny v tabulce 3 a 4.

Tabulka 3: Totální rozklady

Totální rozklady						
	Ca	K	Mn	Mg	Na	ostatní
AMO-I	0,30352748	33,388023	66,0377359	0,02461034	0,13945857	0,10664479
AMO-II	0,1178352	36,6972477	62,9576635	0,0252504	0,084168	0,1178352
AMO-III	0,16148877	32,5284528	63,9034143	0,03844971	3,11442633	0,25376807
AMO-I-BC	1,85722577	15,0899594	82,2983169	0,24376088	0,18572258	0,32501451
AMO-II-BC	1,77706898	18,7389645	78,7719998	0,27909096	0,18795922	0,24491656
AMO-III-BC	1,72685341	19,8560018	76,0490494	0,26999663	1,73247834	0,36562043

Tabulka 4: Parametry modelu stability

Parametry modelu						
	pH 5			pH 7		
	a	b	R	a	b	R
AMO-I	2,912	6,4034	0,9749	0,6042	8,5699	0,6
AMO-II	0,498	1,2644	0,8722	0,037	-0,0466	0,785
AMO-III	0,768	-0,441	0,9106	0,0265	-0,0114	0,8553
AMO-I-BC	1,6874	-0,1319	0,9423	0,5142	2,7165	0,9189
AMO-II-BC	0,5782	-0,5109	0,9074	0,0345	-0,0206	0,7524
AMO-III-BC	0,5693	-0,3347	0,8875	0,0292	-0,0142	0,7137

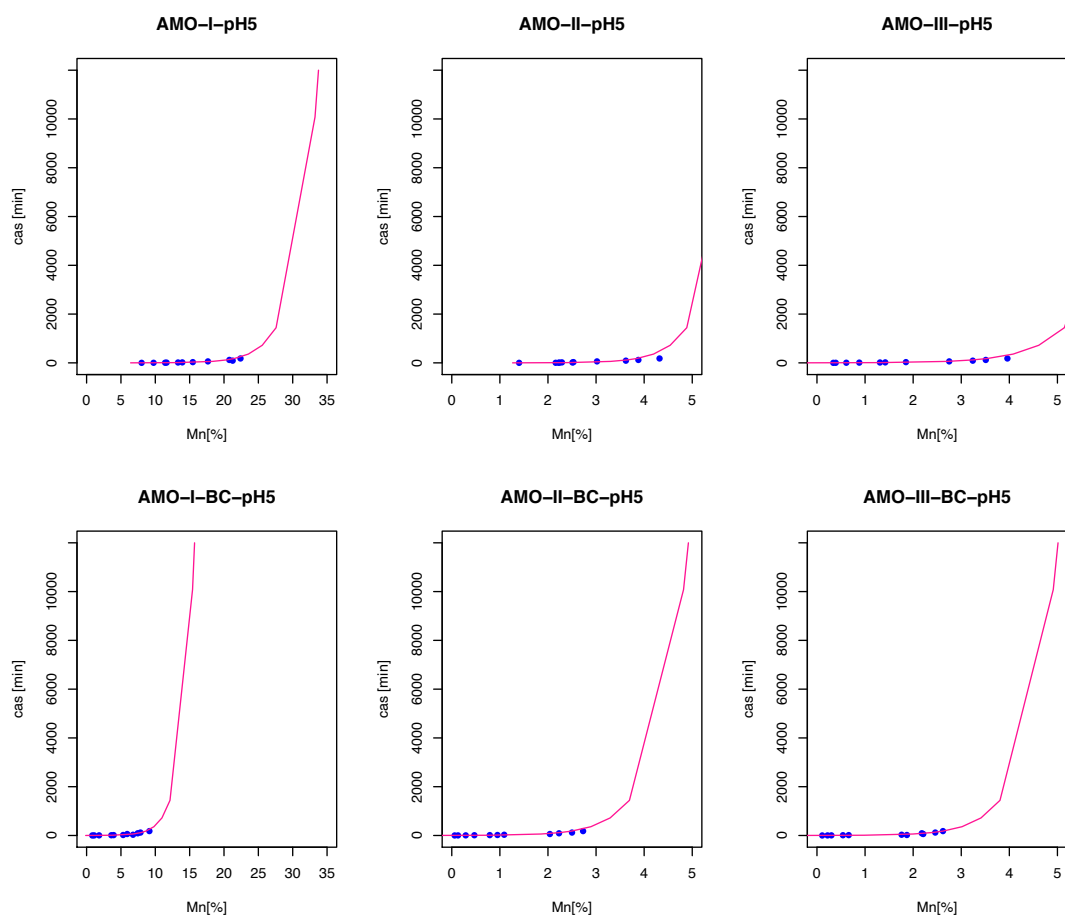
3.6 Statistické analýzy

Všechny experimentální údaje byly normalizovány (Tufféry, 2011) a předem ošetřeny pomocí Shapiro – Wilkova testu normality na hladině významnosti 0,05. Pokud data byla normálně distribuovaná, analýza rozptylu (ANOVA) včetně post-hoc statistické analýzy (Tukey`s honestly significant difference a Fisher`s least significant difference) byly provedeny za použití programu Statistica 13 software (TIBCO Software Inc.).

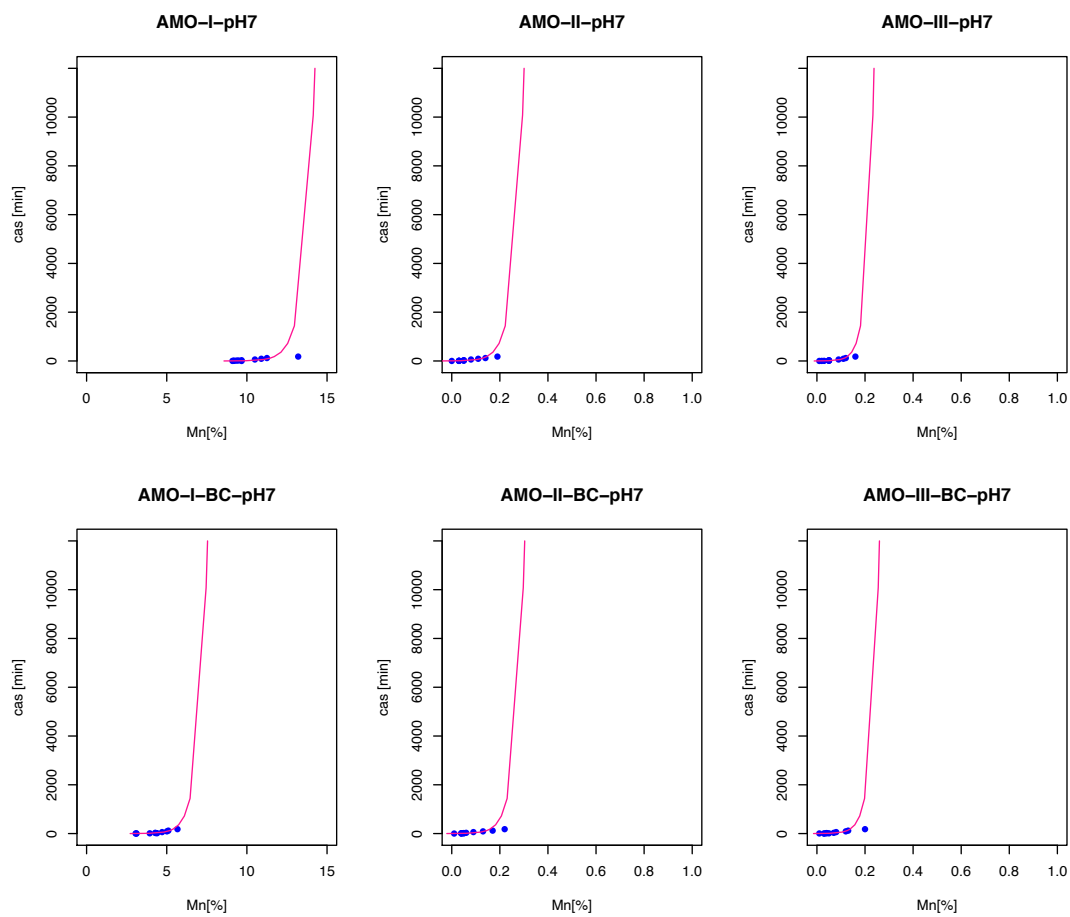
4. Výsledky

4.1 Modelování stability materiálu a krátkodobá předpověď

Stabilita jednotlivých materiálů byla testována v souladu s absolutní ztrátou Mn (%) při pH 5 (obrázek č.7) a při pH 7 (obrázek č.8).



Obrázek 7: grafy měřených dat stability materiálů (modře) a simulovaných dat stability materiálů (růžově) při pH 5



Obrázek 8: grafy měřených dat stability materiálů (modře) a simulovaných dat stability materiálů (růžově) při pH 7

Významné rozdíly byly pozorovány pro všechny materiály, při různých hodnotách pH, tj. pH 5 ve srovnání s 7 (s výjimkou pro AMO-I-BC). Významně vyšší uvolňování Mn bylo pozorováno pro AMO-I ve srovnání s jinými materiály. Celková ztráta Mn AMO-I dosáhla 21,5 a 11,7 % při hodnotě pH 5 a 7, v tomto pořadí, po 180 minutách (to odpovídá době rovnováhy, viz bod 3.6). AMO-I-BC kompozit vykazoval podstatně vyšší stabilitu, než čistý AMO-I. Pokles ztráty Mn byl přibližně 13 a 6 % při pH 5 a 7, v tomto pořadí, po 180 min. Nicméně, jeho účinek nebyl významný pro jiné materiály (AMO-I, AMO-I-BC, AMO-III, a AMO-III-BC). Jak již bylo uvedeno výše, syntéza AMO na modifikovaném sol-gel podle postupu použitého v této studii, využívající sacharózu nebo melasu jako redukční činidla pro KMnO_4 , výrazně zvýšila stabilitu výsledného materiálu, a nebylo zapotřebí stabilizovat strukturu biocharu. Ve srovnání s AMO-I, ztráta Mn AMO-II a AMO-III se snížila o 17,6 a 17,9 %, v tomto pořadí, při pH 5 a 11,5 % pro oba materiály při pH 7.

Získané výsledky byly porovnány s výsledky publikovanými Della Puppa a kol. (2013), která testovala stabilitu AMO syntetizovaných za použití glukózy v čisté vodě při pH blízkému 7 a po dobu 200 hodin, což vedlo k Mn uvolňování, které odpovídalo 5,7 % celkovému obsahu AMO. Ve srovnání modelových výsledků po hlášených 200 hodin v této studii, ztráta Mn (%) musela být přepočítána podle celkové ztráty obsahu materiálu (viz rovnice 1). Proto, jak je vidět na obr. 7 a obr. 8, AMO-I a AMO-I-BC se zdálo být méně stabilní, protože jejich příslušné materiální ztráty hodnoty se zvýšily o 3,7 a 0,5 %, v daném pořadí.

Nicméně stabilita na základě ostatních sledovaných látek byla významně vyšší ve srovnání s AMO a AMO / BC kompozitů syntetizovaných pomocí glukózy. Přesněji řečeno, ztráta Mn u těchto materiálů byla snížena o přibližně 5,4 % (tedy byly pozorovány jen 0,2 - 0,3% ztráty materiálu), ve srovnání s původními AMO. Výše uvedené výsledky indikují slibnou stabilitu nově syntetizovaných AMO ve srovnání se standardně syntetizovanými AMO pomocí glukózy.

5. Diskuze

V této studii byly pozorovány značné rozdíly (porovnání stability materiálu při pH 5 a pH 7) pro všechny materiály, nejvíce však pro AMO-I. Ve srovnání s ostatními materiály, AMO-I vykazovalo nejvyšší uvolňování Mn. Můžeme předpokládat, že tato nestabilita materiálu je dána původem, tedy redukčním činidlem – glukózou. Glukóza je totiž jednoduchý cukr, a proto se AMO (Mn oxaláty) snadněji rozpouští. Mn oxaláty, vznikají jako vedlejší stopový produkt při transformaci glukózy. Uvolňování Mn do roztoku je doprovodným jevem redukčního rozpouštění Mn oxidů, které může způsobit změny redoxního stavu kontaminantů (Ettler a kol. 2014).

Další faktor, který ovlivňuje stabilitu látek, je redox potenciál půdy (Eh) . Hodnoty Eh se mění podle druhu a typu půdy, ale i podle ročního období. Záleží na provlhlosti nebo provzdušnění půdy, její struktuře a na přítomnosti rozkládající se organické hmoty. Rovnováha se stanovuje podle toho, zda v systému převažuje redukce nebo oxidace (Richter 2004a). Při vyšší saturaci (např. vlivem dočasného zaplavení), kdy se půda nasytí dusíkem, se mění Eh a půdní prostředí se acidifikuje. V redukčním prostředí stabilita prvků klesá. Například chemická speciace arsenu závisí hlavně na pH a redoxním potenciálu (Eh). Arsen (As III) převládá v alkalickém prostředí (pH > 7,5) v redukčních podmínkách, zatímco As (V) existuje v kyselém pH v oxidačním prostředí. Ve srovnání s As (V) je As (III) 60krát toxičtější než As (V) (Amen a kol. 2020). V této studii se však sorpční účinky testovaly pouze laboratorně, a proto je potřeba provést testování v přirozených podmínkách prostředí, kde budou zahrnuty vlivy měnící se Eh, pH a mikrobiální procesy v půdě.

Dále byla u ostatních redukčních činidel (sacharóza a melasa) vyzkoušena vyšší stabilita výsledných AMO, a to i díky pozměněnému postupu sol-gel. AMO-I však po přidání biocharu (AMO-I-BC) vykazovalo vyšší stabilitu, ztráta Mn se v průměru snížila o necelou desetinu (pro pH5 a pH7). AMO na bázi sacharózy (AMO-II) a AMO na bázi melasy (AMO-III) vykazovaly menší ztrátu Mn oproti AMO-I, v průměru o 17,7 % při pH5 a 11,5 % při pH7. Tato studie potvrdila, že amorfní manganové oxidy vyrobené na základě melasy jsou prokazatelně lepší než AMO na bázi glukózy a jsou

srovnatelné s AMO na bázi sacharózy. Vykazují menší ztrátu Mn, tedy vyšší stabilitu materiálu.

Vyšší stabilita byla v jiných studiích také zaznamenána u povrchově modifikovaných AMO (SM-AMO). Michálková a kol. (2016) ve své studii stability sorpčních materiálů porovnávali původní a povrchově modifikované AMO. Experiment byl proveden totožně jako v této studii, porovnávání dvou materiálů v deionizované vodě na základě množství Mn uvolněného do roztoku. Maximální zaznamenaná množství uvolněného Mn odpovídala 7,6 % a 5,7 % z celkového Mn obsaženého v AMO a SM-AMO a 21,8 % a 17,5 %, při hodnotách pH v rozmezí 6,6 až 7,1 (Michálková a kol. 2016).

Studie Della Puppa a kol. (2013), se kterou byla porovnávaná tato práce, zkoumala stabilitu částic AMO v čisté vodě po dobu 400 h a pozorovala dva kroky rozpouštění. První byl dosažen během 20 hodin, který by mohl odpovídat vyluhování slabě sorbovaného Mn. Druhý krok byl dosažen po 200 hodinách a mohl by odpovídat rozpouštění částic AMO. Výsledkem bylo uvolnění Mn, které odpovídalo 5,7 % celkovému obsahu AMO. Také bylo zjištěno, že AMO je efektivní sorbent pro kovy jako je měď a olovo, velmi ochotně je váže při pH blízké 5. V porovnání s touto studií, byla vyzkoušena menší ztráta Mn, o 6 % u AMO-I a jen o 0,3 % u AMO-I-BC. Naopak sorbenty vyrobené na bázi melasy a sacharózy se jeví jako nejstabilnější ze všech zmíněných sorpčních materiálů, jejich Mn ztráta byla naměřena pouze 0,2 - 0,3%.

Ze všech výše uvedených studií vyplývá to, že v praxi stabilnější AMO z melasy a sacharózy mají potenciál v aplikaci na velké plochy půd, jelikož jejich výroba je výrazně levnější. Oproti tomu AMO z glukózy je méně stabilní a syntéza z glukózy je finančně mnohem náročnější, tedy nepředpokládá se, že by tento sorbent mohl mít v budoucnu využití při dekontaminaci půd. Výroba AMO z melasy, odpadního produktu z výroby cukru, je nejlevnější variantou, a proto by byla i smysluplná výroba tohoto druhu sorbentu ve velkém objemu. Jak již bylo zmíněno výše, studie probíhala pouze v laboratoři, tedy sorpční účinky by ještě měly být otestované v přirozených podmínkách prostředí.

6. Závěr a přínos práce

Stejně jako v předchozích studiích, tato práce potvrzuje že množství uvolňovaného Mn (II) ze struktury moderních AMO bylo zanedbatelné ve srovnání s pozorovanými AMO vyrobených na základě glukózy. Dalším zjištěním je, že použití melasy jako redukčního činidla při syntéze AMO (AMO-III) snížilo celkové finanční náklady na konečný materiál. Jako nejstabilnější sorpční materiály se ukázaly AMO-II a AMO-III vyrobené na bázi sacharózy a melasy, v porovnání s AMO-I vykázaly ztráty Mn pouze 17,6 % (AMO-II) a 17,9 % (AMO-III), při pH 5 a 11,5 % pro oba kompozity při pH 7. Nejméně stabilním se projevil AMO-I, vyrobený na bázi glukózy, při pH 5 vykázal nejvyšší hodnotu ztráty materiálu, 21,5 % a mírně vyšší než ostatní kompozity při pH 7 11,7 %. U posledního jmenovaného se však po přidání biocharu (AMO-I-BC) zvýšila stabilita, ztráta Mn činila 13% při pH 5 a 6 % při pH 7. Tedy můžeme předpokládat, že by tyto nové AMO mohly představovat zajímavou alternativu pro standardní sanační technologie. A proto by tyto materiály mohly být doporučeny jako slibné sorbenty, zejména pro kovové kationty. Nicméně tyto sorpční materiály byly testované pouze laboratorně a je třeba je aplikovat a otestovat v reálných podmínkách prostředí, kde na stabilitu látek mají vliv různé faktory (saturace vodou, změny pH a Eh).

Přehled literatury a použitých zdrojů

AMEN, Rabia, Hamna BASHIR, Irshad BIBI, Sabry M. SHAHEEN, Nabeel Khan NIAZI, Muhammad SHAHID, Muhammad Mahroz HUSSAIN, Vasileios ANTONIADIS, Muhammad Bilal SHAKOOR, Samir G. AL-SOLAIMANI, Hailong WANG, Jochen BUNDSCHUH a Jörg RINKLEBE, 2020. A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: The significance of modification and redox reactions. *Chemical Engineering Journal* [online]. **396**(November 2019). ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.125195

ANEMANA, Timothy, Mihály ÓVÁRI, Margit VARGA, Judith MIHÁLY, Nikolett UZINGER, Márk RÉKÁSI, Jun YAO, Enikő TATÁR, Christina STRELI, Gyula ZÁRAY a Victor G. MIHUCZ, 2019. Granular activated charcoal from peanut (*Arachis hypogea*) shell as a new candidate for stabilization of arsenic in soil. *Microchemical Journal* [online]. B.m.: Elsevier, **149**(June), 104030. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2019.104030

BEARD, James M., 2013. *Environmental Chemistry in Society*. B.m.: CRC Press. ISBN 978-1-4398-9267-1.

BESLEY, Luke, Eduardo MORENO-JIMÉNEZ a Jose L. GOMEZ-EYLES, 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution* [online]. **158**(6), 2282–2287. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2010.02.003

BENCKO, Vladimír, Miroslav CIKRT a Jaroslav LENER, 1995. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha: Grada. ISBN 80-7169-150-X.

BOLAN, Nanthi, Anitha KUNHIKRISHNAN, Ramya THANGARAJAN, Jurate KUMPIENE, Jinhee PARK, Tomoyuki MAKINO, Mary Beth KIRKHAM a Kirk SCHECKEL, 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* [online]. B.m.: Elsevier B.V., **266**, 141–166. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.018

BŘEZINOVÁ, Tereza, 2015. *Sezónní dynamika těžkých kovů ve vegetaci na kořenových čistírnách odpadních vod*. B.m. Česká zemědělská univerzita v Praze.

CZASCH, Adam, 2011. Charakteristika humínových kyselin v průběhu dlouhodobého experimentu. 47.

DELLA PUPPA, Loïc, Michael KOMÁREK, François BORDAS, Jean Claude

- BOLLINGER a Emmanuel JOUSSEIN, 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2013.02.029
- DICTIONARIES, Collins, 2018. *Collins English Dictionary Complete and unbridged*. ISBN 978-0-00-828437-4.
- DOUŠOVÁ, Barbora a František BŮZEK, 2016. *Chemie životního prostředí*. 1. edice. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7080-979-2.
- ETTLER, Vojtěch, Vladislav KNYTL, Michael KOMÁREK, Loïc Della PUPPA, François BORDAS, Martin MIHALJEVIČ, Mariana KLEMENTOVÁ a Ondřej ŠEBEK, 2014. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* [online]. **214–215**, 2–9. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2013.10.011
- ETTLER, Vojtěch, Zdeňka TOMÁŠOVÁ, Michael KOMÁREK, Martin MIHALJEVIČ, Ondřej ŠEBEK a Zuzana MICHÁLKOVÁ, 2015. The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **286**, 386–394. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2015.01.018
- FENG, Xiong Han, Li Mei ZHAI, Wen Feng TAN, Fan LIU a Ji Zheng HE, 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* [online]. **147(2)**, 366–373. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2006.05.028
- FUKS, Leon a Irena HERDZIK-KONIECKO, 2020. *Solid-phase extraction* [online]. ISBN 978-0-12-816906-3. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/C2018-0-00617-9
- HENCH, Larry L. a Jon K. WEST, 1990. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72.
- HETTIARACHCHI, G.M., G.M. PIERZYNSKI a M.D. RANSOM, 2000. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science and Technology* [online]. **34(21)**, 4614–4619. Dostupné z: doi:10.1021/es001228p
- KÁŠ, Jan, 2000. *Biotechnologie životního prostředí : vysokoškolský učební text pro posluchače MU Brno, UP Olomouc, VŠCHT Praha*. Praha: VŠCHT. ISBN 80-7080-376-2.
- LANÍK, Josef a Jan HALADA, 1960. *Kniha o půdě*. Praha: Státní zemědělské nakladatelství.

- LENER, Jaroslav, 1993. Hygienické a toxikologické aspekty těžkých kovů. In: *Aktuální ekologické otázky E`92*.
- MENTLÍK, Pavel, 2004. *Stručný úvod do pedologie a pedografie pro geografu* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Katedra geologie. Dostupné z: https://kge.zcu.cz/vyuka2/pudy_uvod.pdf
- MICHAEL, Feven M., Mohammad KHALID, Rashmi WALVEKAR, Humaira SIDDIQUI a Anand B. BALAJI, 2017. *Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers* [online]. ISBN 9780081009703. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100970-3.00002-X
- MICHÁLKOVÁ, Zuzana, Michael KOMÁREK, Martina VÍTKOVÁ, Magdalena ŘEČÍNSKÁ a Vojtěch ETTLER, 2016. Stability, transformations and stabilizing potential of an amorphous manganese oxide and its surface-modified form in contaminated soils. *Applied Geochemistry* [online]. **75**, 125–136. ISSN 18729134. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2016.10.020
- MITCHELL, Kerry, Eduardo MORENO-JIMENEZ, Rod JONES, Li ZHENG, Lukas TRAKAL, Rupert HOUGH a Luke BEESLEY, 2020. Mobility of arsenic, chromium and copper arising from soil application of stabilised aggregates made from contaminated wood ash. *Journal of Hazardous Materials* [online]. B.m.: Elsevier, **393**(June 2019), 122479. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122479
- MIYATA, Naoyuki, Yukinori TANI, Masahiro SAKATA a Keisuke IWAHORI, 2007. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. **104**(1), 1–8. ISSN 13891723. Dostupné z: doi:10.1263/jbb.104.1
- OKKENHAUG, Gudny, Karl Alexander GRASSHORN GEBHARDT, Katja AMSTAETTER, Helga LASSEN BUE, Hannes HERZEL, Espen MARIUSSEN, Åsgeir ROSSEBØ ALMÅS, Gerard CORNELISSEN, Gijs D. BREEDVELD, Grete RASMUSSEN a Jan MULDER, 2016. Antimony (Sb) and lead (Pb) in contaminated shooting range soils: Sb and Pb mobility and immobilization by iron based sorbents, a field study. *Journal of Hazardous Materials* [online]. B.m.: Elsevier B.V., **307**, 336–343. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.01.005
- OUŘEDNÍČEK, Petr, Barbora HUDCOVÁ, Lukáš TRAKAL, Micheal POHOŘELÝ a Michael KOMÁREK, 2019. Synthesis of modified amorphous manganese oxide using low-cost sugars and biochars: Material characterization and metal(loid) sorption

properties. *Science of the Total Environment* [online]. **670**, 1159–1169. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.300

PÝCHOVÁ, Lucie, 2006. *Mikrofróra půd zatížených těžkými kovy*. B.m. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně.

RADZIEMSKA, Maja, 2018. Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite halloysite, chalcedonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals. *Catena* [online]. B.m.: Elsevier, **163**(April 2017), 123–129. ISSN 03418162. Dostupné z: doi:10.1016/j.catena.2017.12.015

RICHTER, Rostislav, 2004a. Redukčně oxidační procesy v půdě. *Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU v Brně* [online]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/redux.htm

RICHTER, Rostislav, 2004b. *Živinný režim půd. Multimediální učební text*. [online]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm#arsen

ŠANTRŮČKOVÁ, Hana, 2014. *Základy ekologie půdy*. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.

SCHARFEN, Josef, 2010. *Mikroaerofilní aktinomycety a aktinomykóza*. B.m.: Nucleus HK. ISBN 978-80-87009-69-7.

SHEN, Yu Kang, You Yin LV, Zhao Jie HUANG, Hong Zhong CHI, Feng YAN a Xing DUAN, 2019. Electrocrystallization process of manganese oxide in graphene hydrogel. *Electrochimica Acta* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, **321**, 134661. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.134661

ŠTULÍK, Karel, 2004. *Analytické separační metody*. Praha: Karolinum. ISBN 80-246-0852-9.

TRAKAL, Lukáš, Zuzana MICHÁLKOVÁ, Luke BEESLEY, Martina VÍTKOVÁ, Petr OUŘEDNÍČEK, Andreu Piqueras BARCELÓ, Vojtěch ETTLER, Sylva ČÍHALOVÁ a Michael KOMÁREK, 2018. AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal(loid)s from aqueous solutions. *Science of the Total Environment* [online]. **625**, 71–78. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.267

Seznam obrázků:

Obrázek 1: Princip fytořemediace (Káš 2000)	29
Obrázek 2: SEM fotografie AMO (Della Puppa a kol. 2013)	34
Obrázek 3: syntéza AMOchar (Trakal a kol. 2018).....	36
Obrázek 4: filtrace materiálu (AMO)	39
Obrázek 5: sušení materiálu po syntéze (AMOchar).....	39
Obrázek 6: sušení materiálu po syntéze (AMO, AMOchar)	40
Obrázek 7: grafy měřených dat stability materiálů (modře) a simulovaných dat stability materiálů (růžově) při pH 5	42
Obrázek 8: grafy měřených dat stability materiálů (modře) a simulovaných dat stability materiálů (růžově) při pH 7	43