

Technologie MetalRem As – Aplikace sulfidovaného nanoželeza pro imobilizaci arzenu v kontaminované půdě

Z_{tech} – Ověřená technologie

AUTOŘI: Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D., prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.,
Ing. Ondřej Lhotský, PhD., RNDr. Jaroslav Semerád, Ph.D., prof. Steinar Raaen,
Kuria Ndungu, Ph.D.

Název v anglickém jazyce:	MetalRem As Technology - Application of sulfidated nano zerovalent iron for immobilization of arsenic in contaminated soil
Interní identifikační číslo:	TO01000170 – V2
Rok uplatnění výsledku:	2023
Evidenční číslo projektu:	TO01000170 20701 (dle Frascati manuálu)
Kód oboru:	
Klíčová slova:	remediation, stabilization, metalloid, in-situ, nanoremediation, mobility, extractability, soil solution
Rozdělení práv k výsledku:	Česká zemědělská univerzita v Praze 20 % DEKONTA, a.s. 20 % Univerzita Karlova 20 % Norwegian University of Science and Technology 20 % Norwegian Institute for Water Research 20 %
Datum:	7. 12. 2023

Anotace v českém jazyce:

Technologie MetalRem As je určena k imobilizaci arzenu v kontaminovaných půdách s využitím aplikace sulfidovaného elementárního nanoželeza (SnZVI). Díky aplikaci SnZVI dochází ke vzniku amorfních a jemně krystalických oxidů železa, které fungují jako efektivní sorbent pro arzen. Zároveň aplikace materiálu samotného nevede ke zvýšené mobilizaci antimonu v půdě, což může být problém u jiných činidel na bázi železa, neboť antimon se vyskytuje často spolu s arzenem na půdách kontaminovaných hutní a těžební činností. Aplikace SnZVI na alkalické půdě bohaté na půdní organickou hmotu se prokázala z testovaných činidel na bázi železa jako nejefektivnější pro snížení extraktability arzenu a jeho obsahu v půdním roztoku, zároveň bylo toto činidlo také nejmenším stresorem pro půdní mikrobiotu.

Anotace v anglickém jazyce:

The MetalRem As technology is designed to immobilize metalloids, mainly arsenic, in contaminated soils using the application of sulfidated nano zerovalent iron (SnZVI). The application of SnZVI results in the formation of amorphous and finely crystalline iron oxides that act as an effective sorbent for arsenic. At the same time, the application of the material itself does not lead to increased mobilization of antimony in the soil, which can be a problem with other iron-based amendments, as antimony is often found together with arsenic in soils contaminated by smelting and mining activities. Application of SnZVI on alkaline soil rich in soil organic matter proved to be the most effective from the iron-based amendments tested for decreasing arsenic extractability and content in the soil solution. At the same time, it was also the least stressor to soil microbiota.

Technické parametry:

Ověřená technologie spočívá v aplikaci suspenze SnZVI přímo do kontaminované půdy, a to především svrchních půdních horizontů, které jsou v případě antropogenního znečištění polokovy také nejčastěji kontaminovány. V tom případě, pokud to hloubka kontaminace dovolí, je zapravení suspenze SnZVI možné pouhým zaoráním a zhomogenizováním v orniční vrstvě. Pokud by to charakter lokality či hloubka znečištění neumožňovaly, je též možné provést výkop kontaminované půdy, její promísení s SnZVI (např. pomocí pásového rypadla, míchačky apod.), a následně uložení ošetřené půdy zpět. Optimální dávku SnZVI pro aplikaci na dané lokalitě je doporučeno stanovit pomocí předběžných laboratorních a pilotních testů. Ověření technologie proběhlo na lokalitě v areálu dlouho fungující hutě.

Ekonomické parametry:

Vzhledem k ceně SnZVI (přibližně 3000 Kč/kg) je zamýšleným účelem technologie primárně remediace menších ploch či hotspotů, např. silně kontaminovaných brownfieldů v husté městské zástavbě, kde zásadní omezení sanačních prací často představuje doprava. V takových případech je ošetření lokalit odtěžením a odvozem zeminy problematické, podobně jako dovoz

T A
Č R

dekonta

většího množství sanačních činidel, které by bylo nutné zajistit v případě využití jiných sanačních činidel s nižší účinností. Vyšší ekonomickou náročnost materiálu samotného vyvažuje možnost aplikovat technologii v plném rozsahu *in situ* jednoduchým zapravením bez nutnosti instalace a dlouhodobého provozování složitější techniky. Během použití technologie nedochází k významným negativním změnám půdní struktury a funkcí, do půdy nejsou vnášeny látky významně měnící fyzikálně-chemické vlastnosti prostředí. Umožňuje též individuální nastavení optimálního dávkování imobilizačního činidla a poskytuje základ pro pokračující remediaci lokality pomocí fytostabilizace.

Uplatnění ověřené technologie v praxi:

Technologie MetalRem Cr bude uplatněna v praxi společností DEKONTA, a.s. Dřetovice 109, 273 42, IČ: 25006096, DIČ: CZ25006096

T A
Č R

dekonta

Razítko, datum, podpis statutárního zástupce organizace

Mgr. Karel Petrželka
Digitálně podepsal
Mgr. Karel Petrželka
Datum: 2023.12.12
15:58:15 +01'00'

Přílohy:

Zpráva z provedení pilotního testu technologie MetalRem As pro imobilizaci arzenu v kontaminované půdě, TO01000170

Podpisy autorů:

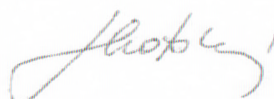
Ing. Zuzana Vaňková Ph.D.



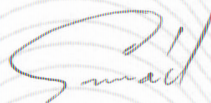
prof. Michael



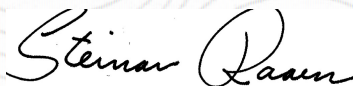
Ing. Ondřej Lhotský, Ph.D.



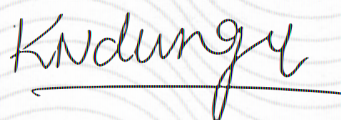
RNDr. Jaroslav Semerád, Ph.D.



prof. Steinar Raaen



Kuria Ndungu Ph.D.





Zpráva z provedeného pilotního testu imobilizace arzenu v půdě kontaminované hutní činností

Protokol o ověření technologie

Identifikační a kontaktní údaje zhotovitele:	Česká zemědělská univerzita v Praze Kamýcká 129, 165 00, Praha 6 – Suchbát IČ: 60460709
Název:	Zpráva z provedení pilotního testu technologie MetalRem As pro imobilizaci arzenu v kontaminované půdě, TO01000170
Zakázka:	Nanoremediace kontaminovaných půd: Implementace technologie s ohledem na ekotoxikologické aspekty
Typ zprávy:	Protokol o ověření technologie
Zpracovala:	Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.
Schválil:	prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.
Kontroloval:	Ing. Ondřej Lhotský, Ph.D. DEKONTA a.s.
Datum zpracování:	13. 11. 2023

1. Úvod	4
2. Přípravné práce	5
2.1 Modelová kontaminovaná lokalita	5
3. Pilotní polní test	6
3.1 Založení experimentálních ploch	6
3.2 Vzorkování a sběr dat	8
3.3 Výsledky – pH a Eh	9
3.4 Výsledky – Arzen - Extrakce pomocí 0,01 M CaCl ₂ a deionizované vody (DW)	10
3.5 Výsledky – Antimon - Extrakce pomocí 0,01 M CaCl ₂ a deionizované vody (DW)	11
3.6 Výsledky – Obsah As v půdním roztoku	11
3.7 Výsledky – Analýza půdní mikrobioty	12
4. Závěr	13
5. Reference	13
Přílohy:	
Příloha č. 1 - Obsah prvků v sušině termicky stabilizovaného čistírenského kalu	15

Česká zemědělská univerzita v Praze (ČZU) se sídlem Kamýcká 129, 165 00 Praha 6 - Suchdol předkládá tuto zpráva jako přílohu protokolu pro účel ověření technologie aplikace sulfidovaného elementárního nanoželeza (nZVI) pro imobilizaci As v kontaminované půdě, MetalRem As. Tato technologie byla vyvinuta společně s dalšími partnery: společností DEKONTA, a.s., Univerzitou Karlovou, Norwegian University of Science and Technology a Norwegian Institute for Water Research v rámci projektu Nanoremediace kontaminovaných půd: Implementace technologie s ohledem na ekotoxikologické aspekty, TO01000170, realizovaným s podporou programu KAPPA pod patronací TA ČR.

Oxidy Fe se přirozeně vyskytují ve všech typech půd, kde tvoří spolu s oxidy Mn důležitou součást půdního sorpčního komplexu, kde se však oproti oxidům Mn vyskytují obvykle v mnohem větších množstvích. Známým faktem je vysoká afinita oxidů Fe vůči As, díky které jsou oxidy Fe také obvykle hlavní půdní fází poutající As. Díky tomu se řada studií soustředila na imobilizaci As v kontaminovaných půdách pomocí oxidů železa či jejich prekurzorů, tj. různých forem elementárního železa (Bleeker et al., 2002; Komárek et al., 2013; Kumpiene et al., 2006; Sanchez et al., 2002). Efektivita vazby je odvislá též od specifického povrchu a stupně krystalinity. Jako zajímavé se tak v tomto kontextu jeví použití elementárního nanoželeza (nZVI). Tento materiál byl původně vyvinut pro redukci kontaminantů v podzemních vodách (např. Cr(VI) či chlorovaných rozpouštědel), potenciál jeho využití je však pro široké spektrum organických i anorganických kontaminantů jak v horninovém prostředí, tak i svrchních půdních horizontech a byl navržen, jakožto vhodný pro stabilizaci kovů a metaloidů v kontaminovaných půdách (Mueller & Nowack, 2010).

Částice nZVI (velikostně pod 100 nm) mají při aplikaci základní obecnou strukturu sestávající z jádra tvořeného Fe(0), které nese redukční schopnost, a tenké svrchní vrstvy oxidů fungující jako sorbent. Po přidání do prostředí pak dochází k rychlé oxidaci aplikovaných nanočástic a vzniku amorfních a jemně krystalických oxidů Fe. Pro další optimalizaci vlastností částic na bázi nZVI se pak využívá různých povrchových úprav (např. CMC-karboxymethylcelulóza, PA-polyakrylová kyselina), které mají za cíl snížit agregaci aplikovaných částic, prodloužit jejich stabilitu a reaktivitu, zvýšit efektivitu vůči cílovým kontaminantům, či snížit toxicitu vůči přítomným organismům. Pro optimální výkon ověřované technologie bylo na základě předběžných testů a rešerše odborné literatury zvolené tzv. sulfidované nZVI, konkrétně komerční produkt Nanofer DS25 od společnosti NANO IRON, s.r.o. Tento produkt je ve srovnání s povrchově neupraveným nZVI pro As účinnější, stabilnější, a má méně negativní vliv na půdní biotu.

2.1 MODELOVÁ KONTAMINOVANÁ LOKALITA

Pro účely pilotních terénních experimentů byla zvolena lokalita kontaminovaná v důsledku hutního průmyslu, která se nachází přímo v areálu huti. Díky ochotě vedení společnosti zde bylo možné odebrat vzorky půdy a později také založit pokusné pilotní testovací plochy, což bylo potvrzeno smlouvou mezi ČZU a společností. Smlouva zároveň neumožňuje zveřejnění (ani jakoukoli veřejnou prezentaci) údajů spojených s lokalitami na pozemcích této společnosti bez jejího souhlasu. První odběr půdních vzorků proběhl koncem ledna 2021. Vzorky půdy byly analyzovány v Laboratořích environmentální geochemie ČZU (zde pak v souladu s projektem probíhaly i další analýzy spojené s pilotním testem) s ohledem na jejich základní fyzikálně chemické charakteristiky, jako je pH či obsah kovů (Tab. 1).

Tab. 1: Vybrané základní charakteristiky použité modelové půdy.

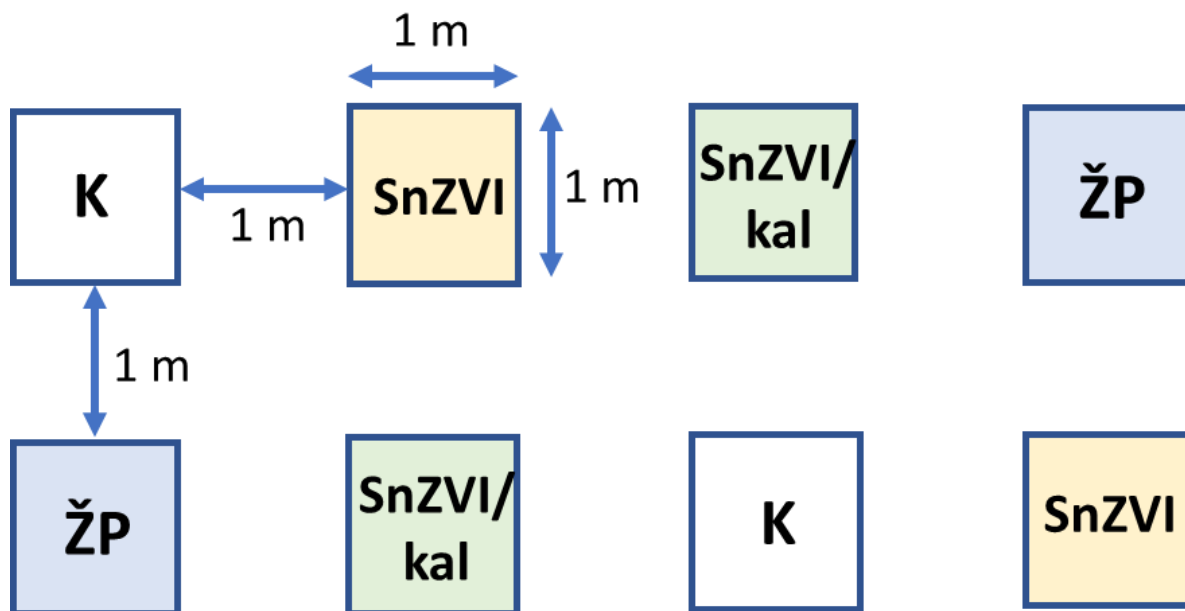
Půdní vlastnosti	
pH _{KCl}	6.7
pH _{H₂O}	7.5
TOC (%)	12.7 ± 2.7
Zrnitostní složení	
Písek (%)	81
Prach (%)	11
Jíl (%)	8
Půdní druh	
Technozem	
Extrakt lučavkou královskou (mg/kg)	
As	205 ± 17
Cd	39,5 ± 6,6
Co	21,3 ± 1,3
Cr	25,8 ± 1,2
Cu	363 ± 75
Fe	22 980 ± 948
Mn	1 520 ± 30
Ni	29,6 ± 2,3
Pb	9 357 ± 802
S	2 265 ± 518
Sb	94,8 ± 31,6
Zn	2 771 ± 370

S ohledem na půdní klasifikaci se jedná o technozem vzniklou v průběhu let přeskupováním, promícháváním a vrstvením původní půdy a odpadních materiálů různého druhu včetně odpadních stavebních materiálů a organického opadu ze stromů, které se na lokalitě nacházejí. Z pohledu tzv. pseudocelkových obsahů prvků získaných extrakcí lučavkou královskou je patrné, že se jedná o lokalitu vysoce kontaminovanou jak kovy (Cd kolem 40 mg/kg), Pb (až 9 400 mg/kg) a Zn (až kolem 3 000 mg/kg), tak i polokovy As (přes 200 mg/kg) a Sb (přes 100 mg/kg). Stanovené pH bylo lehce alkalické, což je hodnota obecně snižující mobilitu kovových kontaminantů vyskytujících se ve formě kationů (např. Cd, Pb, Zn), ale naopak zvyšující mobilitu polokovů, jako např. As. Ověřovaná technologie pak byla zaměřena na imobilizaci polokovů, převážně As, s přihlédnutím k Sb, který se obvykle vyskytuje spolu s As na lokalitách kontaminovaných hutní a těžební činností.

3. PILOTNÍ POLNÍ TEST

3.1 ZALOŽENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH PLOCH

Pilotní polní pokusné plochy byly založeny v únoru 2022. Na lokalitě bylo založeno 8 experimentálních ploch (každá o ploše 1 m²) (Obr. 1).



Obr. 1: Schématické zobrazení polních experimentálních ploch. K: kontrola, SnZVI: sulfidované elementární nanoželezo, SnZVI/kal: kombinace sulfidovaného elementárního nanoželeza s termicky stabilizovaných čistírenským kalem, ŽP: železné piliny.

Na pokusných plochách byla aplikována tato činidla:

i) Kontrola - původní půda bez přidaných činidel,

ii) SnZVI – suspenze sulfidovaného elementárního nanoželeza od společnosti NANO IRON, s.r.o. (produkt Nanofer 25DS) v dávce 1 % hm. Fe(0) na sušinu půdy,

iii) ŽP - jemné piliny z odpadní litiny (označované jako železné piliny - ŽP) v dávce 1 % hm. Fe(0) na sušinu půdy,

iv) SnZVI/kal - SnZVI (1 % hm.) v kombinaci s tepelně stabilizovaným čistírenským kalem (v dávce 3 % hm. na sušinu půdy).

Na základě předchozích laboratorních testů a dalších studií byla pro polní aplikaci upřednostněna aplikace SnZVI před nZVI z důvodu jeho delší reaktivity, vyšší stability a nižší toxicity vůči půdním mikroorganismům. Ve snaze dále snížit běžně pozorované negativní účinky materiálů na bázi nZVI na půdní mikrobiální společenstva (které obvykle následují po jejich aplikaci a s postupem času odeznívají) byla použita kombinace SnZVI s tepelně stabilizovaným (vysušeným při 90 °C) čistírenským kalem. Pro tento účel byl zvolen čistírenský kal z malé čistírny odpadních vod (ČOV si přála zůstat v anonymitě) s nízkým obsahem kovových kontaminantů, který s velkou rezervou naplňoval limity na maximální obsah kontaminujících (polo)kovů dle Vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady (prvkové složení a porovnání s limity je uvedeno v Příloze č. 1).

Při aplikaci stabilizačních činidel byla odstraněna svrchní vrstva zeminy (cca 15 cm), která byla důkladně promíchána s testovanými materiály a vrácena zpět na původní místo (Obr. 2). Na pokusných plochách nebyly uměle vysazovány žádné rostliny a tyto plochy byly ponechány přirozené sukcesi.



Obr. 2: Založení polních experimentálních ploch na lokalitě Huť – a) založení experimentálních ploch, b) suspenze SnZVI, c) železné piliny.

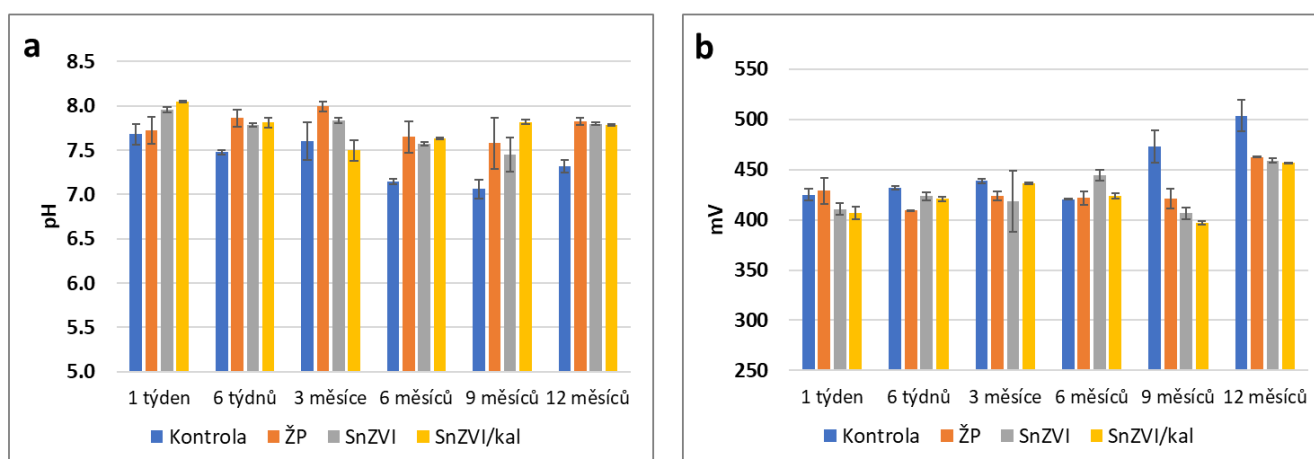
3.2 VZORKOVÁNÍ A SBĚR DAT

Po založení experimentálních ploch byly z lokality ve stanovených intervalech (1 týden, 6 týdnů, 3 měsíce, 6 měsíců, 9 měsíců, 12 měsíců) odebírány vzorky půdy, které pak byly dále analyzovány vzhledem k pH a Eh půdního roztoku. Po aplikaci každého imobilizačního činidla dochází v půdních podmínkách k jeho postupné ekvilibraci, takže výsledky těsně po přidání se

mohou významně lišit od těch v delším časovém horizontu. Vzhledem k pozitivnímu dlouhodobému účinku remediačního opatření tak jako hodnocený parameter pro minimální účinnost technologie MetalRem As cíleně využíváme data ze vzorků odebraných po nejdelším čase inkubace, tj. po 12 měsících od přidání testovaných imobilizačních činidel. Tyto vzorky byly zároveň použity pro doplňkovou analýzu hodnocení unikavého chování žížal (ISO 17512-1, 2008) a kvalitativní/kvantitativní analýzu půdního mikrobiomu, jakožto parametru půdního zdraví.

3.3 VÝSLEDKY – pH a Eh

Hodnota pH je jedním z klíčových parametrů řídících rozpustnost, mobilitu a biologickou dostupnost kovů a polokovů v půdě, čímž ovlivňuje i rizika spojená s jejich vyluhováním do podzemních a povrchových vod, či příjem rostlinami a živými organismy. Arzen, konkrétně ve své pětimocné formě As(V), je méně rozpustný v podmínkách kyselého pH, přičemž s rostoucím pH jeho rozpustnost vzrůstá. Krom pH hraje roli i hodnota redox potenciálu (Eh), která může jak přímo ovlivňovat speciaci (tj. i mobilitu a rozpustnost) tohoto redox-senzitivního prvku samotného, tak i rozpustnost a stabilitu půdních fází (např. oxidy Fe a Mn), na kterých je tento kontaminant dominantně navázán. Vzhledem k tomu, že všechny materiály aplikované v rámci experimentu jsou alkalické povahy a mají vlastnosti redukčního činidla (především materiály na bázi nZVI), byly hodnoty pH a Eh půdního roztoku jedním z důležitých sledovaných parametrů, protože zvýšení pH či chemická redukce by teoreticky mohly mobilitu As spíše zvýšit.

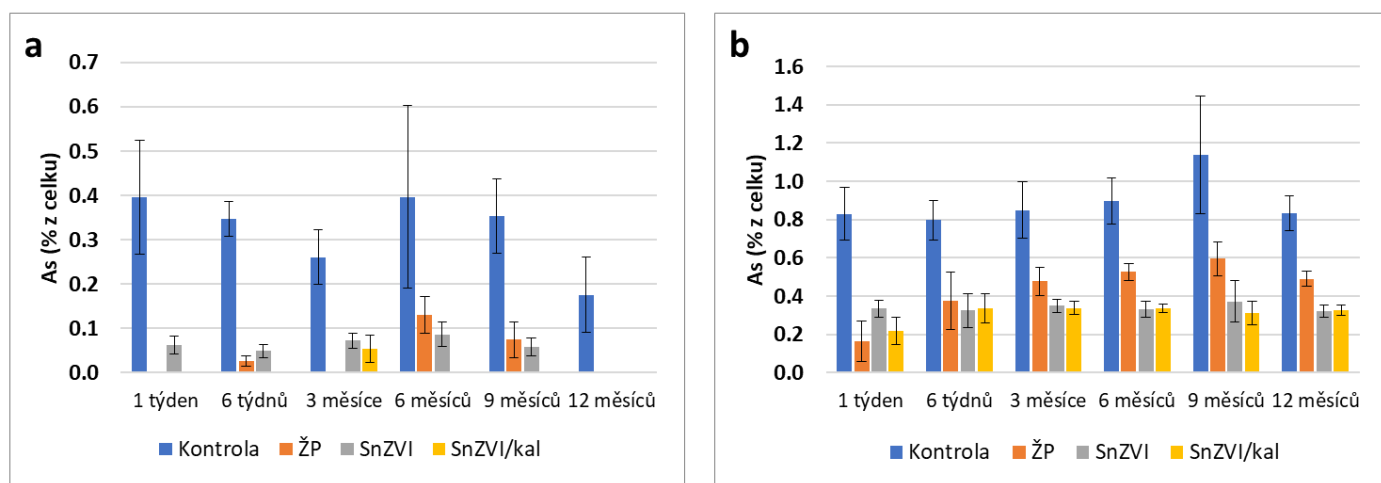


Obr. 3: Hodnota pH (a) a Eh (b) půdního roztoku z lokality. Varianty Kontrola, ŽP: železné piliny, SnZVI: sulfidované elementární nanoželezo, SnZVI/kal: kombinace SnZVI a termicky stabilizovaného čistírenského kalu.

Na základě získaných výsledků (Obr. 3) je patrné, že aplikace všech testovaných materiálů vedla v horizontu 12 měsíců k trvalému zvýšení hodnoty pH půdy o přibližně půl jednotky pH. Vzhledem k použití v horním oxickém půdním horizontu probíhala oxidace aplikovaných činidel obsahujících SnZVI pravděpodobně velice rychle. U žádných z variant nebyl už ani 1 týden po aplikaci rozeznatelný pokles Eh, který obvykle doprovází aplikaci nZVI.

3.4 VÝSLEDKY – Arzen - Extrakce pomocí 0,01 M CaCl₂ a deionizované vody (DW)

Pro zhodnocení výsledků účinnosti imobilizace As byly použity dvě jednokrokové extrakce první z nich byla standardizovaná extrakce pomocí 0,01 M CaCl₂ (Quevauviller, 1998), která je široce využívána jako proxy půdního roztoku, koreluje s frakcí kovů dostupnou rostlinám (tzv. fytodostupnou frakcí) a bývá často využívána v remediačních studiích pro zhodnocení efektivity imobilizace (polo)kovových kontaminantů (Fang et al., 2022; Houba et al., 2000; Sánchez-Alcalá et al., 2014; Zhu et al., 2012). Jako druhá extrakce byla provedena jednorázová extrakce pomocí deionizované vody (DW; 1:10 w/v, 3 hod třepání), která je také často využívána pro zhodnocení mobility As (Manning & Martens, 1997; Pizarro et al., 2003). Jako hlavní parametr byly stanoveny výsledky získané po 12 měsících od aplikace imobilizačních činidel, což je dostatečně dlouhá doba pro ustanovení rovnováhy. Na Obr. 4 jsou zobrazeny výsledky pro As extrahovatelný pomocí 0,01 M CaCl₂ a DW. Vzhledem k velké heterogenitě kontaminace na lokalitě, kdy se celkové výchozí obsahy As na jednotlivých experimentálních plochách mezi sebou lehce lišily, jsou výsledky pro lepší výpovědní hodnotu vyjádřeny v % z celkového množství (měřeno extrakcí lučavkou královskou).



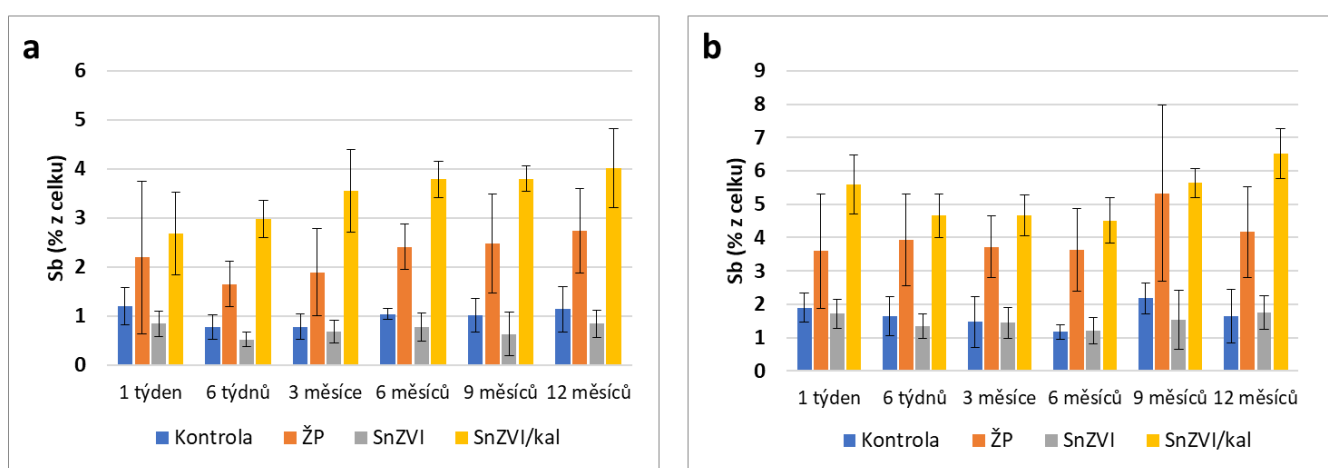
Obr. 4: Množství As extrahovaného pomocí 0,01 M CaCl₂ (a) a DW (b). Extrahované množství je vyjádřeno jako procentuální podíl vůči extraktu lučavkou královskou. Varianty Kontrola, ŽP: železné piliny, SnZVI: sulfidované elementární nanoželezo, SnZVI/kal: kombinace SnZVI a termicky stabilizovaného čistírenského kalu.

Jak je patrné, relativní extrahovatelnost As byla vyšší v případě DW než 0,01 M CaCl₂, kde se koncentrace v extraktu dostávaly pod mez detekce a extrakce DW se tak ukázala jako vhodnější srovnávací parametr. Zde byla aplikace SnZVI po 12 měsících schopna snížit množství extrahovaného As o 61 % oproti kontrole. Velmi podobných výsledků bylo dosaženo i u varianty kombinace SnZVI se stabilizovaným čistírenským kalem, která byla ale prokázána jako nevhodná pro současně se vyskytující kontaminaci Sb, jak bude ukázáno níže. Pozitivním znakem je, že aplikovaná činidla byla efektivní pro snížení extrahovatelného množství As i

navzdory indukovanému vzestupu pH, což svědčí o vzniku stabilních komplexů As s nově vzniklými oxidy Fe.

3.5 VÝSLEDKY – Antimon - Extrakce pomocí 0,01 M CaCl₂ a deionizované vody (DW)

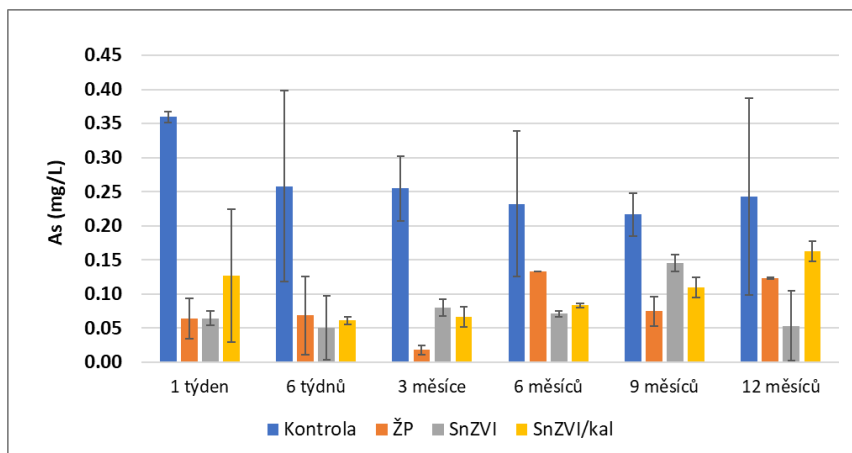
Obdobně jako u As byly zhodnoceny výsledky extrakcí pro Sb (Obr. 5). I zde byly uvolněny vyšší koncentrace v případě DW než 0,01 M CaCl₂. Sb byl také relativně mobilnější než As, vliv aplikovaných činidel byl ale oproti As výrazně rozdílný. Zatímco u As byla všechna aplikovaná činidla účinná pro snížení mobility tohoto prvku, v případě Sb měla jejich aplikace úplně opačný efekt, a to s jedinou výjimkou – SnZVI. Aplikace železných pilin a obzvláště SnZVI s kalem výrazně zvýšila množství uvolněného Sb, v případě varianty SnZVI/kal až 4x oproti kontrole. Naproti tomu samotné SnZVI bylo schopno udržet koncentrace uvolněného Sb na úrovni kontroly.



Obr. 5: Množství Sb extrahovaného pomocí 0,01 M CaCl₂ (a) a DW (b). Extrahované množství je vyjádřeno jako procentuální podíl vůči extraktu lučavkou královskou. Varianty Kontrola, ŽP: železné piliny, SnZVI: sulfidované elementární nanoželezo, SnZVI/kal: kombinace SnZVI a termicky stabilizovaného čistírenského kalu.

3.6 VÝSLEDKY – Obsah As v půdním roztoku

Pro doplnění extrakčních testů byla koncentrace As monitorována také přímo v půdním roztoku. Jeho odběr probíhal za standardizovaných podmínek tak, aby byly jednotlivé časové intervaly mezi sebou porovnatelné. Čerstvá vlhká půda byla odebrána na lokalitě, umístěna do dobře těsnícího plastového sáčku a vlhkost byla stanovena okamžitě po přepravě do laboratoře. Poté bylo alikvotní množství čerstvé půdy odpovídající 150 g suché půdy vloženo do plastové nádoby, navlhčeno demineralizovanou vodou na maximální vodní kapacitu a ponecháno 24 hodin při pokojové teplotě. Půdní roztok byl následně odebrán pomocí rhizonových (Rhizosphere Research Products, Wageningen, Nizozemsko) vzorkovačů půdního roztoku a koncentrace kovů a polokovů byly stanoveny pomocí ICP-OES.

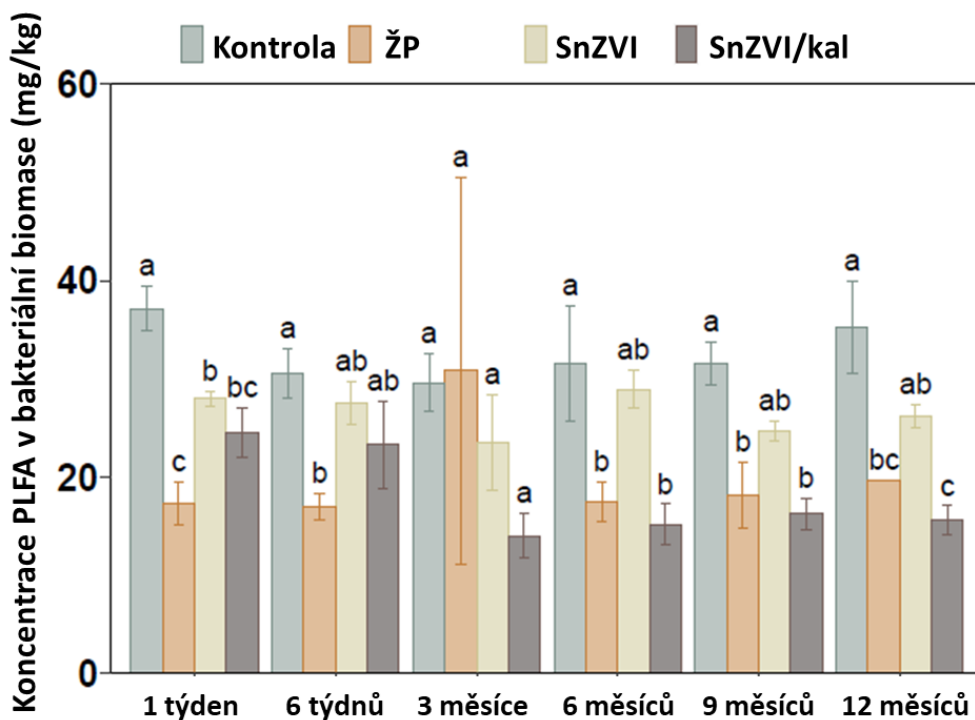


Obr. 6: Množství As v půdním roztoku. Varianty Kontrola, ŽP: železné piliny, SnZVI: sulfidované elementární nanoželezo, SnZVI/kal: kombinace SnZVI a termicky stabilizovaného čistírenského kalu.

Aplikace SnZVI vedla i v tomto případě k okamžitému a trvalému poklesu koncentrace As v půdním roztoku (Obr. 6). Po 12 měsících od aplikace dosahovala tato varianta nejvyšší efektivity z aplikovaných činidel, kdy byla schopna snížit koncentraci As v půdním roztoku asi o 78 % oproti kontrole.

3.7 VÝSLEDKY – ANALÝZA PŮDNÍ MIKROBIOTY

Kromě půdní makrofauny je jedním z dalších klíčových ukazatelů půdního zdraví také složení půdních mikrobiálních společenstev a jejich kvantita. Mikroby citlivě reagují na celou řadu stresorů, kterými mohou být jak půdní kontaminanty, tak i činidla přidaná za účelem imobilizace těchto kontaminantů. Pro zhodnocení vlivu přidaných činidel na kvantitu a kvalitu půdních mikrobiálních společenstev tak byly půdní vzorky podrobeny analýze fosfolipidových mastných kyselin (PLFA analýza), která umožňuje identifikaci a kvantifikaci jednotlivých mikrobiálních skupin (Lewe et al., 2021). Jak je z výsledků patrné (Obr. 7), původní půda na lokalitě má relativně vysokou bakteriální biomasu (koncentrace specifických PLFA až 37 mg/kg), což koreluje s celkově vysokým obsahem půdní organické hmoty na lokalitě. Aplikace všech činidel zde vedla v krátkodobém i dlouhodobém horizontu k poklesu koncentrací specifických bakteriálních PLFA oproti kontrolním variantám, což ukazuje, že v případě půdy bohaté na mikrobiální aktivitu aplikované materiály působily jako stresor půdních mikroorganismů. Nejnižší pokles koncentrací specifických bakteriálních PLFA byl zaznamenán v případě přídavku samotného SnZVI. Naproti tomu ve variantě s přidaným kalem přetrvával negativní vliv na koncentraci specifických PLFA překvapivě i po 12 měsících navzdory organické hmotě a substrátu přidaného ve formě kalu.



Obr. 7: Zaznamenaná koncentrace PLFA pro celkovou bakteriální biomasu. Varianty Kontrola, ŽP: železné piliny, SnZVI: sulfidované elementární nanoželezo, SnZVI/kal: kombinace SnZVI a termicky stabilizovaného čistírenského kalu.

4. ZÁVĚR

Z činidel na bázi Fe testovaných pro imobilizaci As v alkalické půdě kontaminované hutním průmyslem bylo jako nejvhodnější činidlo ověřeno SnZVI. Tento materiál byl schopen významně snižovat mobilitu As v kontaminovaných půdách a současně nezpůsobil výrazné zvýšení mobility Sb, dalšího rizikového polokovu vyskytujícího se často spolu s As. Dále také vykazoval výrazně nižší toxicitu pro půdní mikroorganismy než ostatní materiály.

5. REFERENCE

- Bleeker, P. M., Assunção, A. G. L., Teiga, P. M., De Koe, T., & Verkleij, J. A. C. (2002). Revegetation of the acidic, As contaminated Jales mine spoil tips using a combination of spoil amendments and tolerant grasses. *Science of The Total Environment*, 300(1–3), 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00081-5)
- Fang, X., Muntwyler, A., Schneider, P., Christl, I., Wang, P., Zhao, F. J., & Kretzschmar, R. (2022). Exploring Key Soil Parameters Relevant to Arsenic and Cadmium Accumulation in Rice

- Grain in Southern China. *Soil Systems*, 6(2), 36. <https://doi.org/10.3390/SOILSYSTEMS6020036/S1>
- Houba, V. J. G., Temminghoff, E. J. M., Gaikhorst, G. A., & van Vark, W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(9–10), 1299–1396. <https://doi.org/10.1080/00103620009370514>
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2012.07.045>
- 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(1), 62–69. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2006.01.010>
- Manning, B. A., & Martens, D. A. (1997). Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) in sediment extracts by high- performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Environmental Science and Technology*, 31(1), 171–177. <https://doi.org/10.1021/ES9602556/ASSET/IMAGES/LARGE/ES9602556F00008.JPEG>
- Mueller, N. C., & Nowack, B. (2010). Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles. *Elements*, 6(6), 395–400. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.6.6.395>
- Pizarro, I., Gómez, M., Cámara, C., & Palacios, M. A. (2003). Arsenic speciation in environmental and biological samples: Extraction and stability studies. *Analytica Chimica Acta*, 495(1–2), 85–98. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2003.08.009>
- Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(5), 289–298. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(97\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(97)00119-2)
- Sanchez, A. G., Alvarez-Ayuso, E., & Rodriguez-Martin, F. (2002). Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals*, 37(1), 187–194. <https://doi.org/10.1180/0009855023710027>
- Sánchez-Alcalá, I., del Campillo, M. C., & Torrent, J. (2014). Extraction with 0.01 m CaCl₂ underestimates the concentration of phosphorus in the soil solution. *Soil Use and Management*, 30(2), 297–302. <https://doi.org/10.1111/SUM.12116>
- Zhu, Q. H., Huang, D. Y., Liu, S. L., Luo, Z. C., Zhu, H. H., Zhou, B., Lei, M., Rao, Z. X., & Cao, X. L. (2012). Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil. *Plant, Soil and Environment*, 58(2), 98–103. <https://doi.org/10.17221/358/2011-PSE>

Příloha č. 1 Obsah prvků v sušině termicky stabilizovaného čistírenského kalu.

Chemické složení stanoveno po rozkladu v lučavce královské pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), v případě Hg jako celkový obsah pomocí analyzátoru rtuti AMA 254. Pro porovnání jsou zobrazeny maximální mezní hodnoty koncentrace rizikových prvků v kalech.

Prvek	Jednotka	Průměr	± SD	Limit
Al	g/kg	6.04	0.00	-
As	mg/kg	p.m.d.	-	30
B	mg/kg	67.20	0.35	-
Ba	mg/kg	217.31	0.62	-
Be	mg/kg	0.45	0.17	-
Ca	g/kg	28.97	0.31	-
Cd	mg/kg	1.36	0.06	5
Co	mg/kg	14.50	0.90	-
Cr	mg/kg	34.07	0.07	200
Cu	mg/kg	155.01	1.99	500
Fe	g/kg	6.77	0.06	-
Hg	mg/kg	1.05	0.06	4
K	g/kg	4.63	0.01	-
Li	mg/kg	3.82	0.29	-
Mg	g/kg	3.92	0.01	-
Mn	mg/kg	179.71	1.51	-
Mo	mg/kg	4.36	0.83	-
Na	g/kg	1.34	0.01	-
Ni	mg/kg	25.93	0.66	100
P	mg/kg	19.47	0.18	-
Pb	mg/kg	25.86	1.78	200
S	g/kg	12.31	0.20	-
Sb	mg/kg	3.12	3.12	-
Se	mg/kg	3.77	0.86	-
Si	mg/kg	85.73	1.44	-
Sr	mg/kg	167.54	1.01	-
Ti	mg/kg	65.72	12.41	-
Tl	mg/kg	p.m.d.	-	-
V	mg/kg	10.09	0.01	-
Zn	mg/kg	803.56	14.51	2500

SD: směrodatná odchylka (n=3), p.m.d.:
data pod mezí detekce