

ZMĚNA POHYBLIVOSTI KADMIA A ZINKU V ČISTÍRENSKÝCH KALECH PO JEJICH ÚPRAVĚ

ALEŠ HANČ, PAVEL TLUSTOŠ, JIŘINA
SZÁKOVÁ a JIŘÍ BALÍK

Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská
univerzita, 165 21 Praha 6
hanc@af.czu.cz

Došlo 30.6.06, přijato 1.8.07.

Klíčová slova: čistírenský kal, kadmium, zinek, mobilita,
frakcionace, vápenc, vápno, bentonit, zeolit

Úvod

S rostoucím úsilím o zlepšení kvality povrchových vod v naší republice se v posledních letech prudce zvyšuje počet čistíren odpadních vod a tím pádem i produkce kalů z těchto čistíren, pro které je nutno hledat vhodné způsoby využití nebo odstranění. Nejčastěji se kaly využívají v zemědělství¹, skládají se² nebo se spalují³. K přednostem využívání kalů v zemědělství (kompostované s jinými surovinami nebo aplikované přímo na zemědělskou půdu) patří zejména významný přísun makroprvků (dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík) a organické hmoty do půdy. Čistírenské kaly jsou vhodným hnojivem vzhledem k poklesu používání statkových a minerálních hnojiv. Aplikace čistírenských kalů do zemědělské půdy je obecně ekonomicky nejefektivnějším využitím kalů⁴ a je prioritním směrem využívání tohoto odpadu v Evropské unii. V České republice je aplikace stabilizovaných čistírenských kalů na zemědělskou půdu upravena vyhláškou⁵.

Hlavním omezením pro masovou a nekontrolovatelnou aplikaci kalů do půdy je výskyt rizikových prvků (zejména těžkých kovů)⁶, organických polutantů⁷ a patogenních mikroorganismů⁸. Působení jednotlivých skupin je odlišné jak ve vztahu k prostředí, tak i v délce působení a nákladům na likvidaci.

K nejsledovanějším rizikovým prvkům v čistírenských kalech se řadí As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn. Podle povahy sloučenin patří k toxickým popř. karcinogenním látkám, jejichž vliv se zpravidla projevuje až v delším časovém období (kumulativní efekt). Největším nebezpečím je jejich dlouhý poločas rozpadu, a tudíž i velice nesnadná detoxikace. Především v dlouhodobém horizontu patří tato skupina sloučenin mezi nejvíce nebezpečné.

Mezi hlavní faktory ovlivňující mobilitu rizikových prvků v půdě a v kalech se řadí hodnota pH (cit.⁹), oxidač-

ně-redukční podmínky¹⁰, obsah a kvalita organické hmoty a jílovitých minerálů^{11–13} a také délka skladování čistírenských kalů¹⁴.

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit vliv úpravy čistírenského kalu vápencem, vápnem, bentonitem a zeolitem během skladování za aerobních a anaerobních podmínek na změnu jednotlivých frakcí kadmia a zinku v takto ošetřeném čistírenském kalu.

Materiál a metody

V inkubačních pokusech se sledovala změna chování kadmia a zinku v ošetřených kalech za přesně daných podmínek. Inkubační pokus byl založen s kaly ze 3 čistíren odpadních vod, jejichž charakteristika je uvedena v tabulce I, v aerobní a anaerobní variantě podle následujícího schématu:

- kal,
- kal + vápenc (v dávce 19,6 % CaCO₃ z hmotnosti sušiny kalu, t. j. 7 % Ca z hmotnosti sušiny kalu),
- kal + pálené vápno (v dávce 10 % CaO z hmotnosti sušiny kalu, t. j. 7 % Ca z hmotnosti sušiny kalu),
- kal + bentonit (v dávce 30 % z hmotnosti sušiny kalu),
- kal + zeolit (v dávce 30 % z hmotnosti sušiny kalu).

Všechny varianty byly založeny ve třech opakováních. Vzorky z každé nádoby byly odebrány v čase 1, 2, 4 a 8 měsíců od založení pokusu.

V každém odběru byl stanoven obsah sušiny, hodnota pH, celkový obsah dusíku a obsah organického uhlíku. Před inkubací, ve 4. a 8. měsíci byl zjištěn obsah Cd a Zn v pěti frakcích dle modifikované metodiky SM&T EUR 14763 EN (cit.¹⁵) – vodorozpuštěná (H₂O), výměnná

Tabulka I
Charakteristika jednotlivých kalů (I, II a III) před inkubací

Ukazatel	I	II	III
Obsah sušiny, %	28	17	18
pH/CaCl ₂	8,0	8,2	8,0
Obsah celkového N, % v sušině	3,8	5,1	4,8
Obsah C _{org} , % v sušině	42	42	36
Obsah C ve výluhu 0,01M CaCl ₂ , mg kg ⁻¹ sušiny	2418	2593	3448
Celkový obsah Cd, mg kg ⁻¹ sušiny	3,23	5,20	2,42
Celkový obsah Zn, mg kg ⁻¹ sušiny	1554	984	1653
Obsah Cd ve výluhu 0,01M CaCl ₂ , mg kg ⁻¹ sušiny	0,0011	0,0015	0,0010
Obsah Zn ve výluhu 0,01M CaCl ₂ , mg kg ⁻¹ sušiny	0,515	0,883	1,35

(0,1 mol l⁻¹ CH₃COOH), frakce vázaná na oxidy Mn a Fe (0,1 mol l⁻¹ NH₂OH.HCl), organická (8,8 mol l⁻¹ H₂O₂ + 1 mol l⁻¹ CH₃COONH₄) a reziduální frakce (rozdíl mezi celkovým obsahem a součtem obsahů prvku v jednotlivých frakcích).

Kvůli přesnějšímu sledování vazeb kadmia a zinku v čistírenských kalech byla provedena frakcionace humusových látek. Byla použita metoda určená pro půdy¹⁶, avšak vzhledem k rozdílným vlastnostem půdy a kalů musela být upravena¹⁷. Byl získán alkalický výluh (AV) a výluh huminových kyselin (HK), ve kterých byl stanoven obsah Cd a Zn. Obsah těchto prvků ve frakci fulvokyselin (FK) byl dopočítán jako rozdíl mezi obsahem v AV a HK.

Obsah Cd a Zn v jednotlivých frakcích byl stanoven metodou bezplamenové a plamenové AAS na přístroji Varian Spectr AA300. Pro kontrolu správnosti výsledků byl použit certifikovaný referenční materiál RM 12-03-12 Sludge s následujícím výsledkem: v materiálu obsahujícím 1,97 ± 0,21 mg Cd kg⁻¹ a 1310 ± 40 mg Zn kg⁻¹ bylo nalezeno 1,83 ± 0,09 mg Cd kg⁻¹ a 1454 ± 88 mg Zn kg⁻¹.

Výsledky a diskuse

Dostatečné množství vzduchu vedlo ke zvyšování obsahu Cd v nejmobilnějších frakcích (vodorozpustná a výměnná) u neošetřeného kalu. V těchto podmínkách bylo zaznamenáno zvýšení obsahu Cd v oxidové frakci (6,5 krát ve druhé polovině inkubace ve srovnání s časem 0). Naopak obsah Cd v organické a reziduální frakci se snížil (v organické z 29 % a v reziduální z 63 % před inkubací, na 21 % v organické a 34 % v reziduální frakci na konci inkubace). Pokles obsahu Cd v organické frakci souvisel s intenzivnějším rozkladem organické hmoty při dostatku vzduchu a jeho translokací do labilnějších forem. Stejná zjištění byla nalezena při aerobní inkubaci čistírenských kalů z 5 čistíren odpadních vod¹⁸. U kalů ošetřených vápenatými hmotami došlo v našem pokusu na konci inkubace ke snížení obsahu Cd ve vodorozpustné, výměnné i oxidové formě. Nejvyšší vzestup byl zaznamenán u reziduální (rostlinám nepřístupné) frakce. Větší vliv na transformaci Cd do nepřístupných forem mělo vápno než vápennec. Kaly ošetřené bentonitem a zeolitem vykazaly ze všech variant nejvyšší obsah kadmia v přístupných formách (v průměru 14 % z celkového obsahu Cd) a ve formě oxidové. U kalu se zeolitem tvořil podíl oxidové frakce Cd na konci inkubace polovinu z jeho celkového obsahu. Nejmenší podíl v této variantě zaujímal reziduální frakce (14 % z celkového obsahu Cd), což je nejméně ze všech zkoumaných variant.

U anaerobně skladovaných neošetřených čistírenských kalů se kadmium v přístupné formě téměř nevyskytovalo (0,17 % ve vodorozpustné a 0,59 % ve výměnné formě z celkového obsahu). V průběhu skladování došlo také ke snížení koncentrace kadmia v oxidové frakci (u všech variant). Většina kadmia v anaerobních podmínkách byla tedy vázána v organické a reziduální frakci.

V případě organické frakce to bylo způsobeno patrně vyšší hodnotou pH kalu (o 1,5 jednotky vyšší ve srovnání s aerobní variantou), která přispěla k disociaci karboxylových kyselin, což mohlo vést ke zvýšení množství adsorpčních míst. Vysoký obsah Cd v reziduální frakci byl patrně způsoben jeho precipitací ve formě CdS při nedostatku vzduchu. Vazba kadmia se sulfidy je nejvýznamnější formou pevně imobilizace v anaerobním prostředí¹⁹. Vlivem ošetření čistírenského kalu vápencem a vápnem došlo v našem experimentu na konci skladování ke snížení obsahu Cd v organické frakci (na 24 % z celkového obsahu kadmia). V těchto variantách jednoznačně převažovala reziduální frakce tohoto prvku (po osmiměsíční inkubaci tvořila 73 % z celkového obsahu). Kal ošetřený bentonitem se vyznačoval ustáleným obsahem Cd v organické frakci (40 %). Nejvyšší podíl prvku v této frakci byl u kalu ošetřeného zeolitem (52 %).

Obecně byly u zinku přístupné podíly prvků zastoupeny ve větší míře než u kadmia. Podíl Zn ve vodorozpustné frakci u neošetřeného kalu skladovaného za aerobních podmínek se za celou dobu inkubace nezměnil. Ve výměnné a oxidové frakci se s časem zvýšil (o 439 %, resp. o 100 % na konci inkubace ve srovnání s jejím počátkem). Výsledky naznačují trend ke snižování podílu Zn v organické a reziduální frakci při zvyšující se délce aerobní inkubace. U kalů ošetřených vápenatými hmotami došlo v aerobních podmínkách ke snížení přístupného podílu Zn (zvláště v výměnné frakci), u kalů s bentonitem a zeolitem byla situace opačná. V pokusech jiných autorů²⁰ se v odpadních kalech ošetřených vápnem po 100 dnech inkubace průkazně snížily obsahy Zn, Cu, Mn a Ni ve vodorozpustné a výměnné frakci. U zinku byl zaznamenán pokles jeho zastoupení v těchto frakcích z 55 % na počátku skladování na 10 % na jeho konci. U ošetřených kalů došlo v našem experimentu v průběhu inkubace ke zvyšování organické frakce zinku, s výjimkou kalu ošetřeného zeolitem, ve kterém se tento podíl ustálil na 18 %. S tím souviselo snížení obsahu zinku v reziduální frakci.

Při nedostatku vzduchu se podíl Zn v jednotlivých frakcích změnil až ve druhé polovině inkubace. K výraznějšímu zvýšení došlo na rozdíl od kadmia u oxidové (o 36 %) a organické frakce (o 26 % ve srovnání s počátkem inkubace), naopak 2,5 krát snížený obsah zinku byl nalezen v reziduální frakci. McLaren a Clucas²¹ zjistili, že se po šestiměsíční anaerobní inkubaci čistírenských kalů většina Zn nacházela v oxidové frakci (60 %). Dále se zinek vyskytoval v organické frakci (25 %) a specificky sorbovaný podíl Zn byl zastoupen v 7 % z jeho celkového obsahu. Reziduální a přístupná frakce (stanovená ve výluhu Mg(NO₃)₂) byly zastoupeny minimálně. Ve všech anaerobních variantách našeho experimentu převažoval podíl Zn vázaný v organické frakci. Zinek vstupuje ochotně do chelátových vazeb, a proto podíl Zn v organických komplexech (v půdách) může činit až 60 % z celkového množství rozpustných forem²². Nejvyšší podíly v této formě byly zjištěny u kalu ošetřeného vápencem (69 % z jeho celkového obsahu). Kaly ošetřené bentonitem a zeolitem vázaly větší množství Zn ve výměnné frakci

oproti ostatním variantám, což je způsobeno větší kationtovou výměnnou kapacitou na povrchu těchto hornin. Největší vliv na snížení přístupných forem Zn při aerobním i anaerobním způsobu skladování vykázal přírůstek vápna a vápence.

Před inkubací bylo kadmium poutáno více ve frakci huminových kyselin (55 % z alkalického výluhu). Fulvokyseliny obvykle tvoří mobilnější komplexy s těžkými kovy ve srovnání s huminovými kyselinami²³. U neošetřeného aerobně inkubovaného kalu došlo v polovině inkubace ke zvýšení podílu Cd ve frakci fulvokyselin a ke konci inkubace k jeho následnému úbytku v této frakci na 56 %. Podobný vývoj lze sledovat i u ošetřených kalů inkubovaných za přístupu vzduchu.

U neošetřených kalů skladovaných bez přístupu vzduchu došlo v polovině inkubace ke zvýšení obsahu Cd ve frakci fulvokyselin a následně k jeho mírnému poklesu v této frakci. V ošetřených anaerobních variantách se obsah kadmia ve frakci huminových kyselin zvýšil mnohem výrazněji ve srovnání s aerobními variantami. Riffaldi a spol.²⁴ zjistili, že při nízkých koncentracích kadmia v kalcích byl tento prvek vázán zejména ve frakci fulvokyselin. Při vyšších koncentracích byly tyto vazby slabší. To odpovídá i našim zjištěním. Nejvyšší obsah Cd ve frakci fulvokyselin byl zaznamenán v kalu III (143 ppb), který obsahoval ze 3 testovaných kalů nejméně celkového kadmia (2,42 mg kg⁻¹). Dále následoval kal I (120 ppb Cd ve FK z celkového obsahu 3,23 mg Cd kg⁻¹) a kal II (113 ppb Cd v FK z celkového obsahu 5,2 mg Cd kg⁻¹). Ve všech sledovaných variantách našeho pokusu převažoval podíl Zn ve fulvokyselinách (82 %). K podobným výsledkům došli Borůvka a Drábek²⁵, kteří zkoumali rozdělení zinku, kadmia a olova mezi frakcemi humusu v silně kontaminované půdě. Zjistili, že zinek a kadmium byly zadržovány nejvíce ve frakci fulvokyselin. Podíl těchto prvků ve frakci huminových kyselin byl nízký. Pouze olovo vykázalo významnější zastoupení ve frakci huminových kyselin. Tyto výsledky naznačují vyšší pohyblivost organicky vázaných forem Cd a Zn ve srovnání s Pb.

V neošetřené variantě našeho pokusu se při skladování za přístupu vzduchu, v první polovině inkubace, mírně zvýšil podíl zinku ve frakci fulvokyselin. Ve druhé polovině skladování zůstal tento podíl na stejné úrovni. V kalcích ošetřených vápencem a bentonitem se ve druhé polovině inkubace podíl Zn ve fulvokyselinách zvýšil. Naopak v kalcích ošetřených vápnem došlo k mírnému poklesu obsahu prvku v této frakci (z 82 % na 78 %). Ve variantě ošetřené zeolitem byl sledovaný podíl zinku neměnný (89 % Zn se nacházelo ve fulvokyselinách, 11 % ve frakci huminových kyselin). Nejnížší absolutní obsahy zinku byly zjištěny ve 4. měsíci v kalu ošetřeném bentonitem (v alkalickém výluhu 96 ppm Zn, v huminových kyselinách 14 ppm Zn). Na konci inkubace byl nejnižší obsah Zn nalezen v alkalickém výluhu kalu ošetřeného vápnem (104 ppm Zn) a ve frakci huminových kyselin v kalu s bentonitem (13 ppm Zn).

V kalcích skladovaných bez přístupu vzduchu byl zaznamenán větší podíl zinku ve frakci huminových kysel-

lin (20 %) než v aerobních podmínkách. U neošetřeného kalu došlo v průběhu inkubace ke snížení podílu Zn ve fulvokyselinách a tedy ke zvýšení jeho obsahu ve frakci huminových kyselin. V kalu ošetřeném vápencem se obsah zinku v huminových kyselinách snížil. Naopak v kalu se zeolitem došlo k jeho nárůstu v této frakci (ze 16 % na 22 %). Ve zbývajících dvou variantách ke změnám nedošlo. Ve 4. měsíci byl nejvyšší obsah Zn v alkalickém výluhu zjištěn v neošetřeném kalu (292 ppm Zn). V 8. měsíci byl nejvyšší obsah Zn při anaerobním způsobu skladování čistírenských kalů naměřen u varianty s vápencem (v alkalickém výluhu 241 ppm Zn, t. j. 122 % neošetřeného kalu).

Závěr

U zinku byly přístupné frakce (vodorozpustná a výměnná) zastoupeny ve větší míře než u kadmia. U kalů ošetřených vápenatými hmotami se obsah Cd a Zn v přístupných frakcích na konci aerobní inkubace snížil. Většina kadmia a zinku byla v anaerobních podmínkách vázána v organické a reziduální frakci. Nedostatek vzduchu při skladování kalů vedl k vyššímu podílu kadmia a zinku vázaného ve frakci huminových kyselin ve srovnání s aerobními podmínkami. Přírůstek vápence při aerobním skladování a přírůstek vápna při anaerobním skladování kalů měl výraznější vliv na zvýšení podílu kadmia ve frakci huminových kyselin než přírůstek bentonitu a zeolitu. Zinek byl v kalcích ve srovnání s kadmíem více vázán ve frakci fulvokyselin. Mezi jednotlivými kaly byly zjištěny rozdíly v zastoupení Cd a Zn ve frakcích.

Autoři děkují za finanční podporu získanou v rámci výzkumného záměru MSM 6046070901.

LITERATURA

- O'Connor G. A., Elliott H. A., Basta N. T., Bastian R. K., Pierzynski G. M., Sims R. C., Smith J. E.: *J. Environ. Qual.* 34, 7 (2005).
- O'Kelly B. C.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55, 765 (2005).
- Hartman M., Svoboda K., Veselý V., Trnka O., Chour J.: *Chem. Listy* 97, 976 (2003).
- Smith S. R.: *Agricultural Recycling of Sewage Sludge and the Environment*. CAB International, Wallingford 1996.
- Vyhláška MŽP č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, ve znění pozdějších předpisů.*
- Bencko V., Cikrt M., Lener J.: *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí*. Avicenum, Praha 1984.
- Brändli R. C., Bucheli T. D., Kupper T., Furrer R., Stadelmann F. X., Tarradellas J.: *J. Environ. Qual.* 34,

- 735 (2005).
8. Gerba C. P., Smith J. E.: *J. Environ. Qual.* 34, 42 (2005).
 9. Hanč A., Tlustoš P., Száková J., Balík J.: *Plant Soil Environ.* 52, 64 (2006).
 10. Chuan M. C., Shu G. Z., Liu J. C.: *Water Air Soil Pollut.* 90, 543 (1996).
 11. Alloway B.: *Heavy Metals in Soils*. John Wiley & Sons, New York 1990.
 12. Kabata – Pendias A., Pendias H.: *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton 1986.
 13. Hanus R., Kolaříková I., Brabec L., Kočířík, M., Příkryl R., Jelínek E., Zikánová A.: *Chem. Listy* 99, 246 (2005).
 14. Lake D. L., Kirk P. W.W., Lester J. N.: *J. Environ. Qual.* 13, 175 (1984).
 15. Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135 (1993).
 16. Apfenthaler R., Nováková, J., Kubát J.: *Výběr metod pro stanovení základních chemických a biologických charakteristik půdy*. Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha 2000.
 17. Hanč A.: *Doktorská disertační práce*. Česká zemědělská univerzita, Praha 2004.
 18. Tlustoš P., Kaewrahn S., Balík J., Száková J., Hanč A., Pavlíková D.: *Rostl. Výr.* 47, 554 (2001).
 19. Bingham F. T., Page A. L., Strong J. E.: *Soil Sci.* 130, 32 (1980).
 20. Fang M., Wong J. W. C.: *Environm. Pollut.* 106, 83 (1999).
 21. McLaren R. G., Clucas L. M.: *J. Environ. Qual.* 30, 1968 (2001).
 22. Tesař S., Vaněk V.: *Výživa rostlin a hnojení*. VŠZ, Praha 1992.
 23. Borůvka L., Drábek O., Martinez V. M.: *Sborník z konference Macro and Trace Elements: Distribution of heavy metals between fractions of humic substances in soil*. Friedrich Schiller University, Jena 2002.
 24. Riffaldi R., Levi-Minzi R., Saviozzi A., Tropea M.: *J. Environ. Qual.* 12, 253 (1983).
 25. Borůvka L., Drábek O.: *Sborník z konference Mikroelementy 2002: Rozdělení těžkých kovů mezi frakcemi humusu v silně kontaminované půdě*. Nová Rabyň 2002.

A. Hanč, P. Tlustoš, J. Száková, and J. Balík
(*Department of Agrochemistry and Plant Nutrition, Czech University of Agriculture, Prague*): **The Changes of Cadmium and Zinc Mobility in Sewage Sludges after Their Treatment**

Background and objectives

Major limitation of the sewage sludge use in agriculture is a potential release of heavy metals from the sludge and their accumulation to toxic levels in the topsoil. The total content of the metals can be important for long-term assessment of sewage sludge application, but only an available portion of the metal can immediately affect its accumulation in plant biomass. The influence of materials affecting pH (limestone, lime) and sorption capacity (bentonite, zeolite), added to sewage sludges of various origin and incubated under aerobic and anaerobic conditions for eight months, on the distribution of Cd and Zn was studied.

Materials and Methods

The modified SM&T EUR 14763 EN sequential extraction procedure was applied to evaluate water-soluble, exchangeable, Fe/Mn oxide-bound, organic-bound, and residual cadmium and zinc in the treated sewage sludge. In alkaline solution (AS) and humic acid solution (HA), obtained by fractionation of humic substances, Cd and Zn contents were determined. The content of fulvic acids (FA) was calculated as $FA = AS - HA$.

Results

The Zn proportion in water-soluble and exchangeable fractions was greater than that of Cd. Limestone and lime addition to sludge decreased the Cd and Zn contents in available fraction at the end of aerobic incubation. Most Cd and Zn was bound in sludge incubated under anaerobic conditions in organic and residual fractions. Lack of air caused a higher portion of organic Cd and Zn in humic acid fraction compared with aerobic conditions. The limestone addition to sludge and aerobic or anaerobic incubation strongly enhanced the Cd proportion in humic acid fraction compared with bentonite and zeolite addition. A greater cadmium proportion was bound in humic acid fraction compared with zinc.