

POUŽITÍ SEKVENČNÍHO EXTRAČNÍHO POSTUPU PRO POSOUZENÍ VLIVU PŘÍDAVKU UPRAVENÉHO ČISTÍRENSKÉHO KALU NA MOBILITU Cd A Zn V PŮDĚ

JIŘINA SZÁKOVÁ, PAVEL TLUSTOŠ, JIŘÍ BALÍK, DANIELA PAVLÍKOVÁ a MILUŠE BALÍKOVÁ

Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská univerzita, 165 21 Praha 6, e-mail: SZAKOVA@AF.CZU.CZ

Došlo dne 29.VII.2001

Klíčová slova: Cd, Zn, půda, sekvenční extrakce, frakcionace, upravené čistírenské kaly

Úvod

Při studiu pohybu esenciálních i toxických prvků v půdě a jejich transportu z půdy do rostlin získávají stále více na významu metody následné (sekvenční) extrakce vzorků půdy, kdy je možno přesně definovanými postupy stanovit podíly prvků vázané na jednotlivé složky půdy, a tím i odhadnout mobilitu či mobilizovatelnost těchto prvků. Již dříve jsme publikovali podrobné hodnocení zastoupení As, Cd a Zn v jednotlivých frakcích půdy¹ dle modifikované metodiky SM&T EUR 14763 EN (cit.²). Zjistili jsme, že popsaná metoda může velmi dobře charakterizovat rozdělení prvků do jednotlivých půdních frakcí, které je ovlivněno celým komplexem půdních vlastností, jako je půdní reakce, obsah organické hmoty či půdní sorpční kapacita. Všechny tyto vlastnosti může ovlivnit přídavek čistírenského kalu, který je v zemědělské praxi zpravidla využíván jako zdroj živin a organických látek. Zemědělské využití kalu je současně nejlevnějším a nejsnadnějším způsobem likvidace tohoto typu odpadu.

Vzhledem k relativně vysokým obsahům toxických prvků a organických polutantů v těchto kalech je před aplikací do půdy ověřována jejich předúprava, která má imobilizovat či rozložit přítomné toxické látky. Podobně jako je tomu v půdě, i v čistírenském kalu je stabilita vazeb toxických prvků ovlivněna řadou faktorů, mezi kterými je třeba zdůraznit původ kalu, pH, oxidačně-redukční podmínky, vlhkost a rozkladné procesy během předúpravy kalu³⁻⁵. V naší práci jsme studovali možnost podchytit pomocí sekvenčního extračního postupu změny mobility kadmia a zinku vyvolané přidáváním upravených čistírenských kalů a předpovědět jejich přístupnost rostlinám.

Materiál a metody

V nádobovém experimentu byly testovány tři půdy rozdílných fyzikálně-chemických vlastností (tab. I). Čistírenský kal byl nejprve inkubován po dobu 8 měsíců s přidáváním aditiva podle následujícího schématu:

1. za přístupu vzduchu,
 - A) bez přídatku aditiva,
 - B) s přidáváním vápence v dávce 18 % celkové sušiny kalu,

Tabulka I

Základní charakteristiky použitých půd a upraveného čistírenského kalu

Půda	Půdní typ	pH	C _{ox} ^a [%]	KVK ^b [mval.kg ⁻¹]	Σ [mg.kg ⁻¹] Cd Zn
Suchdol	černozem	7,2	2,3	255	0,403 70,9
Červený Újezd	hnědozem	6,0	1,5	158	0,194 47,2
Prerov n. L.	fluvizem	5,0	1,0	89	0,228 17,1

Čistírenský kal	Varianta	pH	C _{ox} ^a [%]	N [%]	Σ [mg.kg ⁻¹] Cd Zn
Aerobní	A	5,3	10	2,0	7,44 1890
	B	6,6	9	1,5	7,21 2623
	C	5,4	8	1,7	5,26 1287
	D	3,9	20	2,0	5,91 1296
Anaerobní	A	7,8	22	4,5	6,71 1399
	B	7,3	16	2,9	5,91 1379
	C	7,8	20	3,2	5,53 1125
	D	5,2	25	2,0	5,57 1182

^a C_{ox} – oxidovatelný uhlík, ^b KVK – kationtová výměnná kapacita

C) s přidáváním bentonitu v dávce 30 % celkové sušiny kalu, D) kompostován ve směsi sestávající z 50 % kalu, 5 % rašeliny a 45 % slámy.

2. v uzavřené nádobě za anaerobních podmínek, rovněž ve variantách A–D jako u aerobní inkubace.

Takto upravený kal byl dle jednotlivých variant přidán do nádob v množství ekvivalentním dávce 20 tun sušiny kalu na hektar. Celkové obsahy prvků v čistírenském kalu po inkubaci s přidáváním aditiv a základní fyzikálně-chemické vlastnosti tohoto kalu shrnuje rovněž tabulka I. V pokusných nádobách byl pěstován špenát a oves. Po sklizni byly odebrány vzorky půd, které byly vysušeny na vzduchu, přesáty a extrahovány metodou postupné extrakce dle metodiky SM&T EUR 14763 EN (cit.²), která byla modifikována zařazením extrakce půdy demineralizovanou vodou jako prvního stupně¹. Schéma extračního postupu bylo tedy následující: 0,5 g vzorku půdy bylo naváženo do centrifugačních zkumavek a extrahováno postupně následujícími médii:

1. vodorozpuštná frakce: H₂O v poměru 1:10,
 2. výměnná frakce: 0,11 mol.l⁻¹ CH₃COOH v poměru 1:40,
 3. frakce vázaná na oxidy: 0,1 mol.l⁻¹ NH₂OH.HCl v poměru 1:40, pH 2,
 4. frakce organicky vázaná: 8,8 mol.l⁻¹ H₂O₂ v poměru 1:40, po odpaření do sucha na teflonové horké desce při teplotě 80 °C následuje 1 mol.l⁻¹ CH₃COONH₄ v poměru 1:100, pH 5,
 5. reziduální frakce: vypočtena jako rozdíl celkového obsahu prvku a součtu předchozích frakcí.
- Reakční směs byla po skončení každého stupně centrifugována (Hettich Universal 30 RF) při 3000 otáčkách po dobu 10 min, supernatant byl slit a uložen při 6 °C až do doby měření.

Tabulka II

Zastoupení kadmia a zinku v jednotlivých půdních frakcích (% z celkového obsahu prvku) podle pokusných variant – průměrná hodnota představuje aritmetický průměr všech tří pokusných půd

Varianta	Arit. průměr		Minimum		Maximum	
	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
Vodorozpustná						
Kontrola	0,314	0,442	0,091	0,073	0,698	1,15
Aerobní	A	0,389	0,329	0,092	0,085	0,923
	B	0,278	0,190	0,076	0,117	0,639
	C	0,421	0,352	0,048	0,165	0,926
	D	0,443	0,373	0,103	0,056	0,890
Anaerobní	A	0,470	0,361	0,179	0,030	0,886
	B	0,242	0,174	0,049	0,048	0,492
	C	0,544	0,395	0,174	0,076	0,941
	D	0,349	0,334	0,083	0,062	0,603
Výměnná						
Kontrola	24,7	9,12	15,6	1,93	33,6	22,5
Aerobní	A	19,7	11,7	15,1	2,78	22,8
	B	18,9	10,1	14,1	2,75	22,6
	C	18,4	11,9	12,8	3,39	23,5
	D	21,8	12,0	15,2	3,14	25,3
Anaerobní	A	21,4	15,5	12,9	4,75	26,7
	B	20,0	14,6	12,6	4,68	25,0
	C	21,8	14,7	12,5	4,41	27,4
	D	22,4	12,5	13,4	3,66	32,2
Vázaná na oxidy Mn a Fe						
Kontrola	49,9	15,4	33,9	10,8	63,2	19,4
Aerobní	A	40,8	16,0	27,0	13,8	52,3
	B	40,1	14,5	31,4	11,0	51,4
	C	42,5	16,7	28,5	11,7	56,9
	D	43,3	17,2	26,2	14,2	53,6
Anaerobní	A	44,0	20,5	26,8	15,8	54,8
	B	43,3	19,4	30,4	14,8	50,6
	C	41,1	19,7	28,7	16,0	48,7
	D	41,8	17,2	26,0	13,7	51,3

Celkový obsah prvků v půdách byl stanoven v mineralizátech získaných předchozím dvoustupňovým rozkladem s přítomností HF v jeho mokré fázi podle následujícího postupu: 0,5 g vzorku půdy bylo spáleno na suché cestě ve směsi superoxidačních plynů v přístroji APION při teplotě 400 °C po dobu 10 hodin. Pevný zbytek po suchém rozkladu byl rozložen ve směsi HF konc. + HNO₃ konc. (1 + 2) na teflonové horké desce v teflonových kádinkách při 150 °C. Odparek byl rozpuštěn ve zředěné lučavce královské a uložen v kalibrovaných zkumavkách při teplotě místnosti až do doby měření¹.

Obsah prvků v připravených roztocích byl stanoven metodou atomové absorpční spektrometrie na přístrojích Varian SpectraAA-300 a Varian SpectraAA-400. Pro stanovení Cd pak byl použit grafitový bezplamenový atomizátor GTA-96 a Zn

Tabulka II – pokračování

Varianta	Arit. průměr		Minimum		Maximum	
	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
Organicky vázaná						
Kontrola	9,62	22,7	4,00	13,1	13,8	36,7
Aerobní	A	8,96	14,1	4,70	12,0	11,5
	B	8,57	14,8	4,74	13,5	11,1
	C	6,90	19,0	2,39	16,4	9,55
	D	6,86	19,1	2,15	14,8	10,4
Anaerobní	A	9,07	17,9	4,46	15,1	13,7
	B	10,9	18,6	6,53	16,6	14,3
	C	10,5	19,1	5,05	16,3	15,5
	D	8,23	17,1	4,79	13,9	10,8
Reziduální						
Kontrola	17,5	65,3	8,5	62,9	22,5	68,0
Aerobní	A	29,9	58,3	21,8	46,5	43,4
	B	27,7	53,3	10,4	31,0	49,3
	C	25,4	50,0	8,84	28,5	45,9
	D	26,6	47,3	9,92	21,2	43,3
Anaerobní	A	25,2	48,5	12,5	28,4	40,1
	B	27,3	47,7	17,6	20,0	37,9
	C	30,6	36,9	27,6	20,2	36,5
	D	23,9	49,3	10,0	18,5	34,2

byl atomizován v plameni acetylen–vzduch. Pro vyhodnocení signálu bylo použito metody standardního přidavku. Pro kontrolu správnosti výsledků byl v případě celkového obsahu prvků v půdě využit certifikovaný referenční materiál RM 7001 Light Sandy Soil s následujícím výsledkem: v materiálu obsahujícím 0,32 mg Cd.kg⁻¹ a 108 mg Zn.kg⁻¹ bylo nalezeno 0,31 mg Cd.kg⁻¹ a 101 mg Zn.kg⁻¹.

Výsledky a diskuse

Přídavek upraveného čistírenského kalu se odrazil jak na celkovém obsahu sledovaných prvků v půdě, tak i na úrovni fyzikálně-chemických parametrů testovaných půd. V průběhu inkubace došlo k významným přeměnám ve složení organické hmoty kalu, což vedlo i ke změně celkové koncentrace prvků v sušině kalu (tabulka I). Přídavek aditiv se vzhledem k nízkému obsahu prvků v těchto materiálech projevil nařazením koncentrace kadmia a zinku v čistírenském kalu po jejich aplikaci. Proces dlouhodobé předúpravy kalu však ovlivňuje zastoupení prvků v jednotlivých frakcích kalu a také mobilitu těchto prvků. Důležitou roli hraje přítomnost vzduchu během kultivace kalů, kdy aerobní kultivace vede k vyšší mobilitě prvků ve srovnání s anaerobní variantou⁶. Redistribuce prvků do nejmobilnějších frakcí, tj. vodorozpustné a výměnné, je způsobena rozkladem organické hmoty kalu, případně snížením pH u varianty s přídavkem rašeliny a slámy. V anaerobních podmínkách pak sledované prvky mohou tvořit pevné vazby se sloučeninami síry, což vede k jejich imobilizaci⁷.

Aplikace upraveného kalu do půdy vedla k významné změně celkových obsahů sledovaných prvků. Obsah Cd se v závislosti na celkovém obsahu kadmia v půdě zvýšil o 10–25 %, obsah zinku pak u některých variant až o 40 %. Rozdílné pH jednotlivých variant upraveného kalu ovlivnilo významně pH půdy pouze na kyselé fluvizemi, kde se po přidávku vyvápňeného kalu zvýšilo pH až na hodnotu 5,4. Vysoký obsah organické hmoty v čistírenském kalu zvýšil i celkový obsah oxidovatelného uhlíku v půdě po aplikaci upravených kalů o 6 % u černozemě a až o 15 % u fluvizemě.

Zastoupení kadmia a zinku v základních frakcích půdy podle jednotlivých variant upraveného kalu sumarizuje tabulka II. Je zřejmé, že došlo k posunu v podílech prvků v jednotlivých frakcích, a to v závislosti na způsobu úpravy aplikovaného čistírenského kalu. Chování prvků v jednotlivých půdních frakcích lze hodnotit následovně:

V případě vodorozpustné, tedy nejmobilitnější a rostlinám bezprostředně přístupné frakce, se jednoznačně projeví rozdíly v mobilitě obou prvků v aplikovaném kalu, způsobené zejména rozdílným pH tohoto materiálu. Bylo zaznamenáno snížení mobility prvků po aplikaci vyvápňeného kalu (varianta B) a naopak její zvýšení po aplikaci kompostovaného kalu s nízkým pH. Velmi těsná byla závislost mobility prvků na půdním pH zejména na kyselé fluvizemi, kde dosáhl lineární korelační koeficient hodnoty $-0,71$ u Cd a $-0,81$ u Zn ($\alpha = 0,05$) a koncentrace obou prvků byly v této frakci ze sledovaných půd nejvyšší. Vliv kompostovaného čistírenského kalu na zvýšení mobility zinku v souvislosti s nízkým pH publikovali i Planquart a spol.⁸, kteří v tomto případě upozorňují i na vyšší příjem zinku pokusnými rostlinami. Ve srovnání s kontrolou však relativní mobilita zinku ve všech pokusných variantách poklesla, jak konstatovali i Shuman a spol.⁹ v případě kompostu připraveného zpracováním biologického odpadu.

U frakce výměnné, stejně jako u dalších frakcí, se vliv rozdílného pH jednotlivých pokusných variant neprojevil, vystupuje však do popředí vliv obsahu organické hmoty přidávaného kalu. Z tohoto důvodu je také možno zaznamenat rozdíl v extrahovatelnosti prvků z půdy obohacené kalem inkubovaným za aerobních a anaerobních podmínek. V případě kadmia došlo k poklesu obsahu tohoto prvku ve výměnné frakci ve srovnání s kontrolou, přičemž menší pokles se projevil u variant s anaerobně inkubovaným kalem. U anaerobních variant dochází v půdě k rozkladu organické hmoty kalu, který u aerobních variant proběhl již v průběhu předúpravy tohoto kalu. Dochází tím i k uvolnění části prvku, která byla dosud pevně vázána v matici kalu. U zinku, jehož koncentrace v čistírenském kalu jsou ve srovnání s půdou velmi vysoké, se přítomnost upraveného kalu projeví vždy zvýšením koncentrace zinku ve výměnné frakci. Korelace obsahu zinku s obsahem oxidovatelného uhlíku v půdě byla vysoce významná a dosahovala dle jednotlivých půd hodnot $r = 0,62$ až $0,77$.

Podíl prvků vázaných na oxidy manganu a železa lze u obou prvků hodnotit zcela shodně jako u výměnné frakce. Korelace obsahu zinku v této frakci s obsahem oxidovatelného uhlíku se pohybovala v rozmezí $r = 0,53$ až $0,83$; obsah kadmia v této frakci s obsahem organické hmoty významně nekoreloval. Chování podílů prvků vázaných v organické hmotě půdy rovněž souvisí s již diskutovaným procesem rozkladu organické hmoty, který vedl k poklesu obsahu zinku v této frakci. V případě kadmia byl tento pokles patrný pouze u variant s přidávkou aerobně inkubovaných kalů, anaerobní varianty

naznačují existenci pevných vazeb kadmia v dosud nerozložené organické hmotě kalu. Teprve dlouhodobé sledování může dát odpověď na otázku, zda může dojít k mobilizaci takto vázaného kadmia. Reziduální podíl prvků pak doplňuje distribuci prvků do mobilních a potenciálně mobilizovatelných frakcí. Přítomnost kalu vedla ke zvýšení pevnosti vazeb kadmia, a tím i k jeho imobilizaci bez ohledu na způsob předúpravy kalu. Rozklad organické hmoty kalu vedl k významnému snížení reziduálního podílu zinku zejména u variant po aplikaci anaerobně inkubovaného kalu. Redistribuce zinku z reziduální frakce do výměnné a organické frakce stejně jako do frakce vázané na oxidy manganu a železa byla popsána po aplikaci průmyslových čistírenských kalů či kompostu s vysokým obsahem zinku¹⁰, zatímco přidavek organické hmoty s nízkým obsahem tohoto prvku vedl naopak k přesunu části výměnně vázaného zinku do méně mobilních frakcí^{9,10}.

Závěr

Lze konstatovat, že přidavek upraveného čistírenského kalu do půdy vede k významným změnám v distribuci kadmia a zinku v základních půdních frakcích v závislosti na způsobu předúpravy tohoto kalu. Zatímco rozdělení kadmia vykazovalo trend ke snížení mobility tohoto prvku a zvýšení jeho reziduálního podílu, zvýšil se potenciálně mobilizovatelný podíl zinku na úkor podílu reziduálního. Vodorozpustný (rostlinou bezprostředně přijímatelný) podíl prvků byl ovlivněn zejména hodnotou pH půdy i přidávaného kalu. Potenciálně mobilizovatelné frakce prvků pak ovlivňuje množství a složení organické hmoty přidávaného kalu. Je zřejmé, že metoda sekvenční extrakce půd může dobře zachytit změny v distribuci prvků, ke kterým dochází při významné změně fyzikálně-chemických vlastností půdy, a dovoluje tak odhadnout chování toxických prvků v půdě.

Problematika byla řešena v rámci interního výzkumného projektu ČZU číslo 204/10/44901/0 a výzkumného záměru MŠMT 412 100 005.

LITERATURA

1. Száková J., Tlustoš P., Balík J., Pavlíková D., Vaněk V.: Fresenius' J. Anal. Chem. 363, 594 (1999).
2. Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: *BCR information EUR 14763 EN*. Community Bureau of Science, Brussels 1993.
3. Mullins G. L., Sommers L. E.: J. Environ. Qual. 15, 382 (1986).
4. Canet R., Pomares F., Tarazona F.: Soil Use Manage. 13, 117 (1997).
5. Balík J., Tlustoš P., Száková J., Blahník R., Kaewrahn S.: Rostl. Vyr. 45, 511 (1999).
6. Kaewrahn S.: *Doctoral thesis*. Czech University of Agriculture, Prague 1999.
7. Bingham F. T., Page A. L., Mahler R. H., Ganje T. J.: Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 715 (1976).
8. Planquart P., Bonin G., Prone A., Massiani C.: Sci. Total. Environ. 241, 161 (1999).
9. Shuman L. M., Dudka S., Das K.: Water, Air, Soil Pollut. 128, 1 (2001).

10. Shuman L. M.: J. Environ. Qual. 28, 1442 (1999).

J. Száková, P. Tlustoš, J. Balík, D. Pavlíková, and M. Balíková (*Department of Agrochemistry and Plant Nutrition, Czech University of Agriculture, Prague*): **Application of Sequential Extraction Procedure to Evaluation of Influence of Sewage Sludge Amendment on Cd and Zn Mobility in Soil**

The modified SM&T EUR 14763 EN sequential extraction procedure was applied to evaluation of water-soluble, exchangeable, Fe/Mn oxide-bound, organic-bound, and residual cadmium and zinc in three soils differing in physicochemical properties. The soil parameters were altered by an addition of

sewage sludge pre-incubated under aerobic and/or anaerobic conditions. The addition led to significant changes in Cd and Zn separation into the main fractions. While cadmium distribution tended to lower mobility accompanied by increasing residual fraction, potentially mobilizable zinc fractions increased with decreasing residual fraction. The water-soluble (plant-available) fraction correlated with pH of the soil and/or sewage sludge added to the soil. The amount and composition of the soil and the organic matter in sludge were the dominant factors affecting the distribution of potentially mobilizable fractions of elements. The sequential extraction procedure can reasonably elucidate the changes in element distribution in soil fractions by changing physicochemical properties of the soil.

Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně

uspořádá

pod záštitou rektora Vysokého učení technického v Brně,

Prof. RNDr. Ing. Jana Vrbky, DrSc.

mezinárodní konferenci

2nd Meeting on Chemistry&Life

Konference se uskuteční v prostorách Vysokého učení technického v Brně, ve dnech **10.–11. září 2002**, při příležitosti 10. výročí znovuoobnovení fakulty. Organizační a vědecký výbor konference předpokládá plenární zasedání v prvním dni a v druhém dni jednání v sekcích:

- Fyzikální a spotřební chemie
- Potravinářská chemie a biotechnologie
- Chemie a technologie materiálů
- Chemie a technologie ochrany životního prostředí

Informace průběžně na <http://www.fch.vutbr.cz/fakultni.htm>