

DOLOMITE LIMESTONE USING FOR REDUCING OF CADMIUM AND LEAD MOBILITY IN THE SOIL

VYUŽITÍ DOLOMITICKÉHO VÁPENCE JAKO SORBENTU PRO SNÍŽENÍ MOBILITY KADMIA A OLOVA V PŮDĚ

Lukáš Trakal, Pavel Tlustoš, Jiřina Száková, Jana Najmanová
ČZU v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 – Suchbátka, e-mail: trakal@af.czu.cz

Abstract:

Heavy metals can be considerable source of agricultural soil contamination, especially its mobile fraction moving through the soil profile. Dolomite limestone (DL) is able to decrease chosen heavy metals mobility in soil. From results we can see decreasing effect of applied DL on lead and cadmium mobility. Results demonstrate also, that 10x higher application of DL have not other positive effect on lead and cadmium mobility decreasing.

Keywords:

Heavy metals, leaching, lysimeter, limestone load, soil profile

Abstrakt

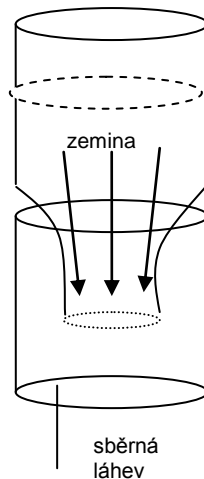
Těžké kovy řadíme do skupiny rizikových látek, které se mohou významným způsobem podílet na kontaminaci zemědělských půd. Jedním z velmi diskutovaných problémů je potom jejich mobilita půdním profilem, a právě dolomitický vápenec je jedním z možných faktorů, kterým lze mobilitu těžkých kovů snížit. Z předběžných výsledků vyplývá, že vápenec snižuje mobilitu obou sledovaných těžkých kovů. Důležitým poznatkem je také množství aplikovaného sorbentu, kde výsledky poukazují na skutečnost, že vyšší dávka vápence nemá další pozitivní účinek na inhibici kovů v půdě.

Literární přehled

Půda má velkou schopnost vázat různé chemické látky, mezi které bez pochyby patří i těžké kovy. Při vstupu do půdy mohou tyto kovy reagovat s různými půdními složkami a vytvářejí nejrůznější sloučeniny [4]. Vznikají tak rozpustné či nerozpustné látky anorganické a organické povahy. Těžké kovy jsou primárně vázány na organickou hmotu v půdě [8], dále na hydratované oxidy železa a manganu a pak také ve značné míře v reziduální frakci (nejvíce chrom a olovo [9]), která zabraňuje jejich výraznější mobilitě v půdě [1]. Transport těžkých kovů tudíž není závislý pouze na vlastnostech těžkých kovů, ale také na fyzikálních a chemických parametrech zkoumané půdy jako jsou pH, redox potenciál, kationtová výměnná kapacita, kvalita a kvantita organického materiálu, množství jílové komponenty, půdní vlhkost, provzdušnění půdy a mikrobiální aktivita. Mobilita prvků v půdě klesá v pořadí kadmium, nikl, zinek, měď a olovo [3]. Kadmium je v půdách z 20 % zastoupeno ve vodou rozpustné a výměnné frakci [14] a již z tohoto důvodu bude v půdním prostředí velmi mobilní. Mobilita olova je obvykle nízká, avšak některé půdní parametry, jako hlavně snižující se pH, urychlují tvorbu organických komplexů a tím se i zvyšuje jeho rozpustnost [5].

Mobilní podíl těžkých kovů je rozhodující z hlediska ochrany životního prostředí i kvality pěstované produkce. Koncentrace těžkých kovů v půdním roztoku rozhoduje významným způsobem o jejich dalším osudu, zejména o přijatelnosti pro rostliny, eventuálně o možném transportu do nižších vrstev půdního profilu. Půdní roztok tudíž hraje klíčovou roli při transportu těžkých kovů půdním profilem. Snížení koncentrace iontů kovů v půdním roztoku hraje rozhodující roli při regulaci jejich působení, proto se do půdy aplikuje celá řada látek ovlivňujících některou z uvedených vlastností. Po aplikaci mletého dolomitického vápence dochází ke zvýšení půdního pH a v konečném důsledku pak ke snížení mobility těžkých kovů (viz výše). Další důležitou vlastností sorbentu je jeho pufrací schopnost, což je aktivní výměna kationů hořčíku a vápníku za kationy kadmia a olova, které v konečném důsledku tvoří s uhličitanovým anionem stabilní nerozpustné sloučeniny [7]. Studium vlivu sorbentu na mobilitu těžkých kovů se například zabývali: [16], [12], [11], [13].

Obr. 1 Schéma lyzimetru



Metodika

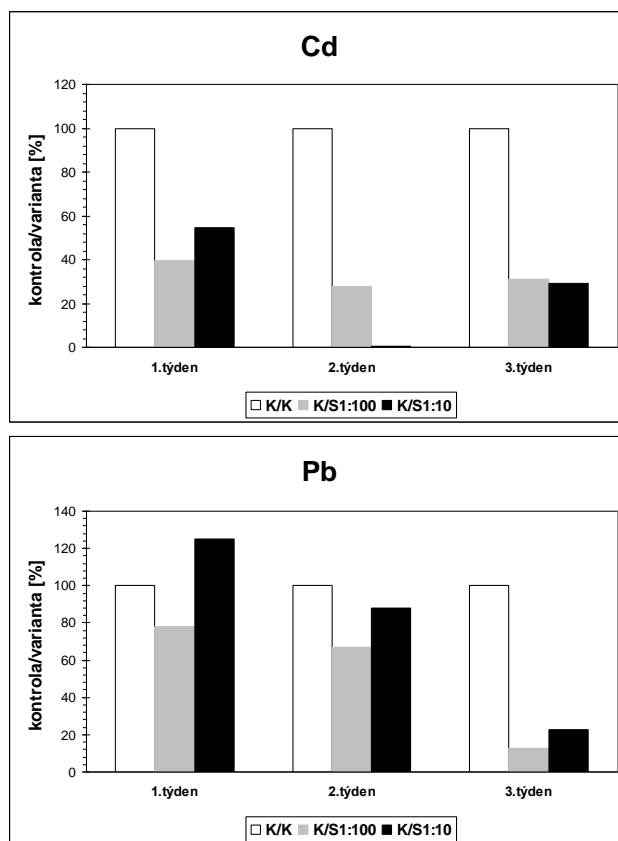
Pro sledování pohybu těžkých kovů je nezbytné získat půdní vodu (roztok), ze kterého se stanoví koncentrace rozpuštěných těžkých kovů. Půdní roztok se odebírá pomocí lyzimetrů a tento roztok se následně laboratorně analyzuje. Konkrétně pro tento experiment jde o lyzimetry umístěné v laboratorních podmínkách, které fungují na stejném principu jako lyzimetry gravitační. Jedná se o válcové nádoby (květináče - obr. 1) s perforovaným dnem (volná drenáž) o rozměrech (výška) 13 cm a (průměr) 5 cm, které jsou naplněny sterilovanou zemínou do výšky 10 cm (vždy 200 g půdy). Ošetření půdy se provádí gama sterilizací při standardní dávce 25 – 50 kGy. Tato půda je odebrána na lokalitě Příbram, kde jsou vysoké koncentrace sledovaných těžkých kovů. Takto naplněnou nádobu protéká půdní roztok, který je sveden do sběrných lahví. Pro tento pokus je zhotoveno 21 lyzimetrů, jedná se o tři různé varianty po 7 opakováních: kontrola, přidání sorbentu (dolomitický vápenec) v poměru 1:100 w/w a přidání sorbentu v poměru 1:10 w/w. Postup odběru půdního roztoku je koncipován tak, že lyzimetr bude zaléván vždy stejným množstvím demineralizované vody, aby byly zachovány stejné vlhkostní (resp. chemické) podmínky v půdě a odběr samotného půdního roztoku probíhá vždy v týdenním intervalu. Tyto půdní výluhy se posléze analyzují na obsahy těžkých kovů Cd a Pb. K tomuto účelu slouží optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Dále se analyzuje i samotná půda, kde se stanovují jednak celkové obsahy, ale také množství přístupného olova a kadmia pomocí sekvenční analýzy [6]. Také se stanovuje aktivní půdní reakce (pH půdy) a výměnná půdní reakce pro každou ze tří variant. Aktivní půdní reakce se stanoví potenciometricky v suspenzi 1 dílu zeminy a ve 2,5 dílech destilované vody. Pracovní postup při stanovení výměnné půdní reakce je stejný jako u stanovení aktivní půdní reakce s tím rozdílem, že k přípravě suspenze se použije roztok CaCl_2 ($c = 0,01 \text{ mol/l}$), který necháme působit na zeminu nejméně 2 hodiny (1 hodina třepání a 1 hodina ustálení) [10]. Všechny dosažené výsledky se statisticky zpracovávaly v programu Statistica Cz 6.

Výsledky

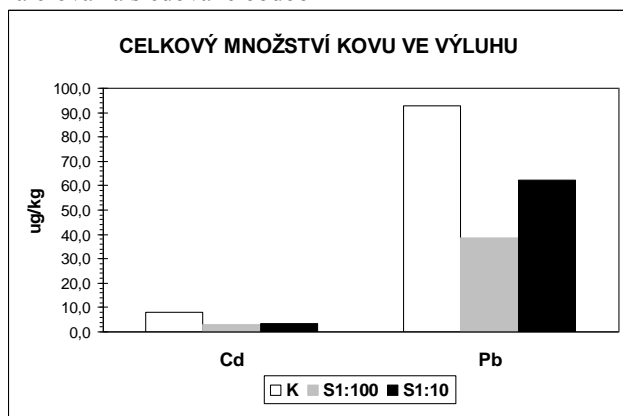
Po odběru reprezentativního vzorku zeminy a jeho následné sterilizaci byly stanoveny celkové obsahy sledovaných těžkých kovů (kadmium 8,6 mg/kg a olovo 1592 mg/kg), dále potom aktivní půdní reakce (varianta kontrola pH = 6,7; sorbent v poměru 1:100 w/w pH = 7,3 a sorbent v poměru 1:10 w/w pH = 7,5) a výměnná půdní reakce (varianta kontrola pH = 6,3; sorbent v poměru 1:100 w/w pH = 6,8 a sorbent v poměru 1:10 w/w pH = 7,1) viz obr. 4.

Z dílčích výsledků vyplývá, že v případě kadmia (obr. 2) se pozitivně projevuje přítomnost dolomitického vápence, který snižuje jeho mobilitu půdním profilem. Výsledky byly statisticky zpracovány neparametrickým Wilcoxonovým testem na hladině významnosti $p < 0,05$, a to i v případě odlišné dávky aplikovaného sorbentu.

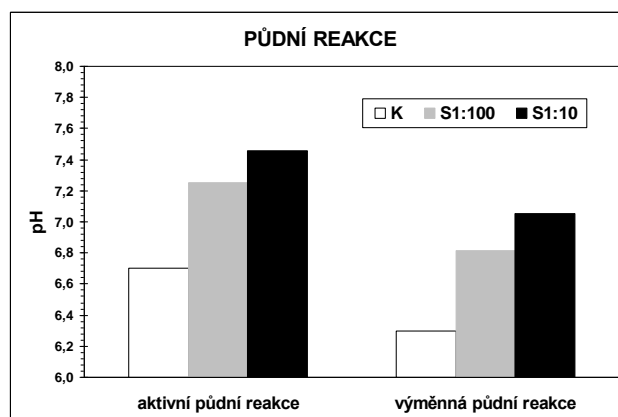
Obr. 2 Relativní poměr koncentrace kadmia a olova v půdním roztoku (vztaženo ke kontrolní variantě) v týdenním intervalu



Obr. 3 Celkové množství vyluhovaného kadmia a olova za sledované období



Obr. 4 Stanovení aktivní a výměnné půdní reakce



Tyto výsledky poukazují na pozitivní účinek vápence (inhibici kadmia) v půdě [2]. V případě olova se signifikantní rozdíl projevuje pouze v případě aplikace nižšího množství sorbentu 1:100 w/w (vyjma třetího odběru), dokonce se v případě prvního odběru uvolnilo větší množství olova u varianty sorbent 1:10 oproti variantě kontrolní (statisticky průkazné), což je nejspíše způsobeno vytěsněním olova (Pb^{2+}) právě navázaným kadmíem (Cd^{2+}), které ochotněji tvoří komplexy s CO_3^{2-} [15]. Také je z předběžných výsledků patrné, že účinnost větší dávky sorbentu začíná na inhibici působit až po jisté době (hlavně u olova). Další rozhodující fakt je ten, že vstupní koncentrace olova je několikanásobně vyšší než koncentrace kadmia, což má vliv na to, jaká je výsledná koncentrace v půdním roztoku.

Závěr

Z předběžných výsledků vyplývá, že dolomitický vápenec je vhodným inhibitorem pohybu kadmia v půdním profilu na rozdíl od olova, které je vytěšňováno kademnatými komplexy s uhličitanovým anionem. Účinek vápence na olovo se intenzivně projevuje až s časovým odstupem (obr. 2). Intenzivní dávka sorbentu (v poměru 1:10 w/w) nemá pozitivní vliv na další zvýšení inhibice kadmia a olova v půdě.

Tento pokus je dílčí částí experimentu založeného na sledování mobility těžkých kovů v polních a in situ podmínkách na lokalitě, kde se tyto kontaminanty odstraňují z půdy pomocí fytoextrakce rychle rostoucími dřevinami (vrba, topol) a pro zefektivnění tohoto procesu se do půdy přidávají různá aditiva jako například zde zmíněný a sledovaný dolomitický vápenec.

Poděkování

Pokus je součástí projektu hrazeného z norských fondů č. CZ0092 a výzkumného záměru č. MSM6046070901.

Použitá literatura

- [1] ADRIANO D.C. (2001). *Bioavailability and Risks of Metals*. 2. edition. Springer-Verlag. New York. 867 s.
- [2] BASTA N.T., MCGOWEN S.L. (2004). *Environmental Pollution*. 127. 73 – 82
- [3] HORNBERG V., BRÜMER G. (1993). *Heavy Metals in Soil*. 1. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 156. 467 – 477
- [4] KABATA – PENDIAS A., PENDIAS H. (1992): *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Boca Raton. 315 s.
- [5] KABATA – PENDIAS A., MUKHERJEE A. B. (2007): *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag. New York. 550 s.
- [6] KOMÁREK M., TLUSTOŠ P., SZÁKOVÁ J., CHRASTNÝ V. (2007). *Environmental Pollution*. 151. 27 – 38
- [7] KREUTZER K. (1995). *Plant and Soil*. 168-169. 447 – 470
- [8] LI, X., THORNTON, I. (2001). *Applied Geochemistry*. 16. 1693 – 1706
- [9] MAIZ I., ESNAOLA V., MILLÁN E. (1997). *Science of the Total Environment*. 206. 107 – 115
- [10] MATULA S., SEMOTÁN J., VESELÁ J. (1989). *Skriptum ČVUT*. 144 s
- [11] MELICHÁČKOVÁ S., VOLLMANNOVÁ A., TÓTH T. (2004). *Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat in Prague*
- [12] PAIKARAY S., BANERJEE S., MUKHERJI S. (2005). *Environmental Geology*. 47. 1162 – 1170
- [13] SÁNCHEZ A.G., AYUSO E.A. (2008). *Soil Remediation in Mining Polluted Areas*. 76 – 78
- [14] SZÁKOVÁ J., TLUSTOŠ P., BALÍK J., PAVLÍKOVÁ D., VANĚK V. (1999). *Analytical Chemistry*. 363. 594 – 595
- [15] TESORIERO A.J., PANKOW J.F. (1996). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60. 1053 – 1063
- [16] VÁCHA R., PODLEŠÁKOVÁ E., NĚMEČEK J., POLÁČEK O. (2002). *Rostlinná výroba*. 48. 335 – 342