

Kumulácia ťažkých kovov v pôdach po aplikácii čistiarenských kalov

Terézia Szabová¹, Andrea Gondová² a Marcela Leščinská¹

Heavy metals cumulation in soils after the sewage sludge application

During 1995-1996 the soil samples after the sewage sludges application were collected. The heavy metals cumulation in soil samples from Bardejov increased in order: Pb > Zn > Cu > Ni > Cr > Cd and Banská Bystrica: Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Cd. The heavy metals contents after the sewage sludge application were increased in comparison with the highest admissible concentration in soils.

Key words: heavy metals, sewage sludge, contamination of soil, heavy metals cumulation in soils.

Úvod

V Slovenskej republike sa ročne vyprodukuje 340 tisíc ton kalu v 164 čistiarniach odpadových vôd. Podľa zákona č. 238/1991 Zb. o odpadoch a z neho vyplývajúcej kategorizácie a katalógu odpadov sú tieto kaly podľa ich vplyvu na životné prostredie zaradené do kategórie zvláštnych odpadov. Na jednej strane zo zákona o odpadoch vyplýva pre prevádzkovateľov čistiarní komunálnych odpadových vôd povinnosť zneškodňovať stabilizované kaly v súlade s prevádzkovým poriadkom týchto zariadení, alebo ich zúžitkovať ako suroviny na výrobu priemyselných kompostov, pretože sú zdrojom hnojivých látok. Tieto kaly, okrem organickej hmoty môžu obsahovať v jednej tоне sušiny 40 kg dusíka, 70 kg oxidu fosforečného a 3 kg oxidu draselného (Kolář, 1988; Ilka, 1995; Beneš 1989). Napriek tomu treba riešiť problémy so zabezpečovaním organických hnojív. Kvalitatívne a kvantitatívne zloženie stabilizovaných kalov závisí od kvality odpadových vôd, najmä kvality odpadových vôd vy-púšťaných do kanalizácie z priemyselných prevádzok a od použitej technológie ich čistenia. V dôsledku toho obsahy ťažkých kovov v kaloch často prekračujú limitné koncentrácie.

Čistiarenské kaly sa veľmi často využívajú v poľnohospodárskej praxi alebo u záhradkárov priamou aplikáciou, pretože zvyšujú obsah organických látok v pôde. Ťažké kovy patria v súčasnosti k závažným problémom v kalovom hospodárstve, sú nedegradabilné a preto predstavujú priame ohrozenie životného prostredia a zdravia človeka cez reťazec pôda - rastlina.

Cieľom príspevku bolo stanovenie obsahu ťažkých kovov v pôdach po aplikácii čistiarenských kalov.

Materiál a metodika

V rokoch 1995 a 1996 boli odobraté vzorky pôd po aplikácii čistiarenských kalov v záhradkárskych osadách v okrese Bardejov a Banská Bystrica, ako aj vzorky pôd bez aplikácie kalov, ktoré slúžili ako kontrolné vzorky pre porovnanie obsahov ťažkých kovov v pôdach (údaje uvádzajú tab.1 a 2).

Vzorky pôd boli odobraté podľa platnej metodiky, boli vysušené pri laboratórnej teplote a preosiate cez sito s okatosťou 2 mm. Takto pripravená jemnozerná bola použitá na stanovenie základných agrochemických charakteristík: pH / KCl, obsah humusu podľa Tjurina, celkovú sorpčnú kapacitu (T), množstvo výmenných bázičských katiónov (S, stupeň nasýtenia sorpčného komplexu bázičskými katiónmi (V) podľa Kappena.

Obsahy ťažkých kovov v pôdach boli stanovené podľa platnej metodiky. K 10 g pôdnej vzorky bolo pridaných 100 ml 2M HNO₃. Suspenzia sa trepala šesť hodín pri laboratórnej teplote. Po pre-

¹ Doc.Ing. Terézia Szabová, CSc. a Ing. Marcela Leščinská, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií F BERG Technickej univerzity, 043 84 Košice, Park Komenského 19.

² Ing. Andrea Gondová, Slovenská agentúra životného prostredia, Tajovského 10, Banská Bystrica.

(Recenzovali: Doc.Ing. Natália Pliešovská, CSc. a Doc.Ing. Ondrej Hronec, CSc. Revidovaná verzia doručená 4.1.1999).

filtrovaný vo filtráte boli atómovou adsorpčnou spektrometriou stanovené obsahy mobilných foriem chrómu, niklu, kadmia, medi, olova a zinku v mg.kg^{-1} .

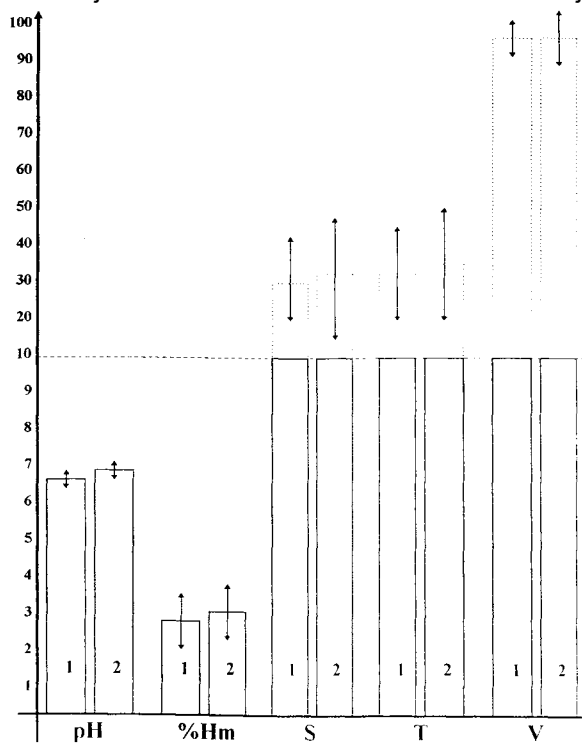
Tab.1 a 2.

Bardejov		
Odberové miesto	Rok aplikácie	Množstvo [t.ha^{-1}]
1	bez kalu	-
	s kalom	1994
2	bez kalu	-
	s kalom	1994
3	bez kalu	-
	s kalom	1994
4	bez kalu	-
	s kalom	1994
	s kalom	1994
5	bez kalu	-
	s kalom	1987
		1989
		1992
	s kalom	1989
		1992
1994		

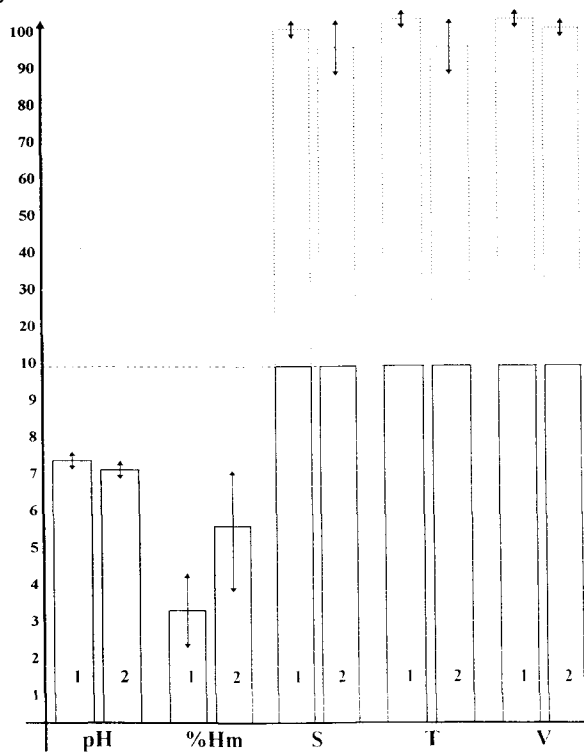
Banská Bystrica		
Odberové miesto	Rok aplikácie	Množstvo [t.ha^{-1}]
1	bez kalu	-
	s kalom	1995
2	bez kalu	-
	s kalom	1994
3	bez kalu	-
	s kalom	1995
4	bez kalu	-
	s kalom	1994
		1995
5	bez kalu	-
	s kalom	1994
6	bez kalu	-
	s kalom	1995
7	bez kalu	-
	s kalom	1995

Výsledky

Stanovené agrochemické charakteristiky po aplikácii kalov v porovnaní s kontrolnou vzorkou z Bardejova uvádzame na obrázku 1 a z Banskej Bystrice na obrázku 2.



Obr.1. Vplyv aplikácie čistiarenských kalov na agrochemické charakteristiky pôd z Bardejova. 1-bez kalu, 2-s kalom, T-celková sorbčná kapacita (mol.kg^{-1}), S-množstvo výmenných bázických katiónov (mol.kg^{-1}), V-stupeň nasýtenia sorbčného komplexu bázických katiónov (%).

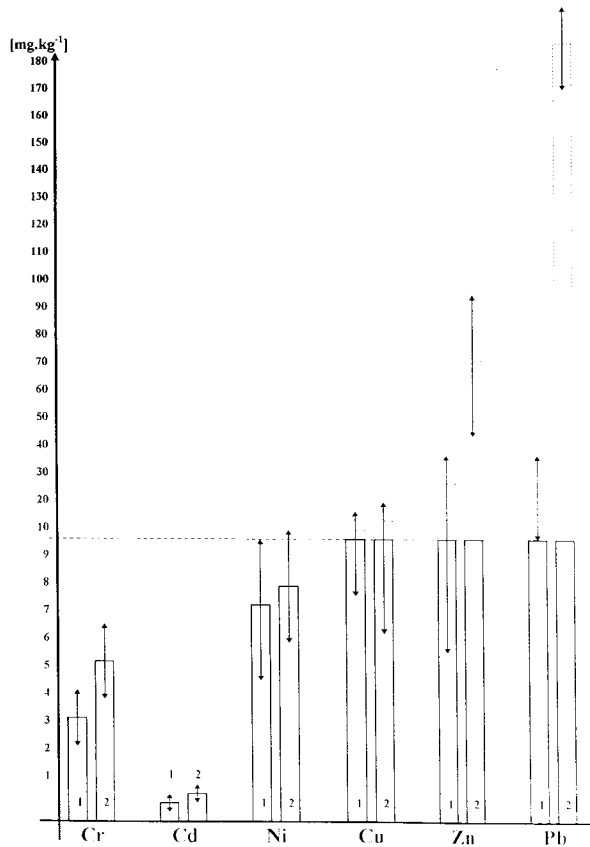


Obr.2. Vplyv aplikácie čistiarenských kalov na agrochemické charakteristiky pôd z Banskej Bystrice. 1-bez kalu, 2-s kalom, T-celková sorbčná kapacita (mol.kg^{-1}), S-množstvo výmenných bázických katiónov (mol.kg^{-1}), V-stupeň nasýtenia sorbčného komplexu bázických katiónov (%).

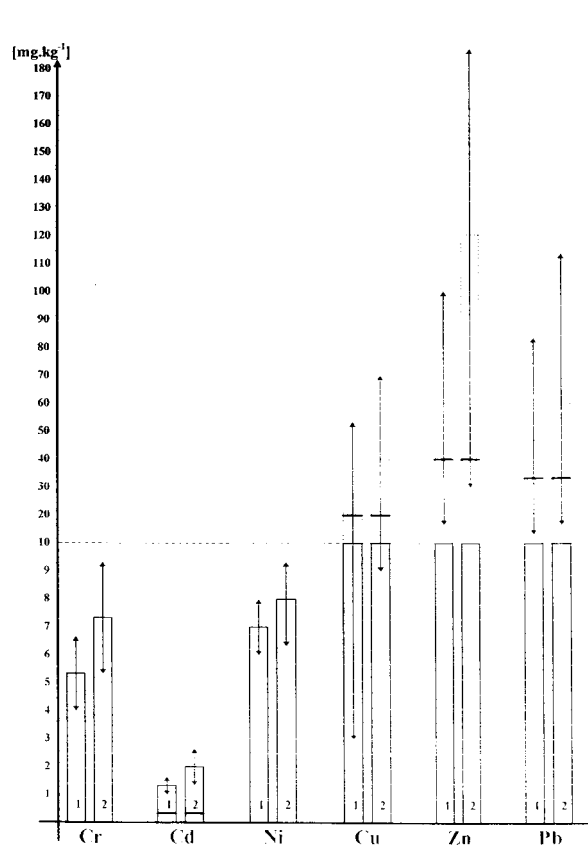
Obsahy ťažkých kovov v pôdach z Bardejova sú na obr.3 a z Banskej Bystrice na obr.4.

Pôdy zo záhradok z Bardejova sú slabokyslé až neutrálne, so stredným obsahom humusu, so stredne vysokou až vysokou sorpčnou kapacitou a plne nasýteným sorpčným komplexom.

Obsahy ťažkých kovov boli posudzované podľa Rozhodnutia MP SR č. 531/1994 a namerané hodnoty kadmia, zinku a olova dosahujú indikačné hodnoty (B) a u olova v niektorých prípadoch hodnoty pre asanáciu (C).



Obr.3. Vplyv aplikácie čistiarenských kalov na kumuláciu ťažkých kovov v pôdach z Bardejova. 1-bez kalu, 2-s kalom.



Obr.4. Vplyv aplikácie čistiarenských kalov na kumuláciu ťažkých kovov v pôdach z Banskej Bystrice. 1-bez kalu, 2-s kalom.

Vo vzorkách pôd boli analyzované obsahy ťažkých kovov a stanovené agrochemické charakteristiky. Cieľom štatistickej analýzy bolo odhaliť prípadnú koreláciu medzi obsahom ťažkých kovov v pôdach a agrochemickými charakteristikami. Pre hodnotenie korelácie boli vypočítané párové korelačné koeficienty a ich štatistická významnosť sa testovala t - testom.

U chrómu bola zistená korelácia na obsahu humusu, sume bázických pôsobiacich katiónov a sorpčnej kapacity na hladine významnosti $\alpha < 0,01$. Obsah medi koreloval s pH a sumou bázických pôsobiacich katiónov na hladine významnosti $\alpha < 0,01$ a sorpčnou kapacitou na hladine významnosti $\alpha < 0,05$. U zinku bola zistená korelácia medzi jeho obsahom a obsahom humusu, sumou bázických katiónov a sorpčnou kapacitou na hladine významnosti $\alpha < 0,01$. Na hladine významnosti $\alpha < 0,01$ bola zistená závislosť medzi obsahom olova a sumou bázicky pôsobiacich katiónov, sorpčnou kapacitou

a na hladine významnosti $\alpha < 0,05$ závislosť obsahu olova a pH a závislosť obsahu olova a humusu. U kadmia a niklu sa nezistila žiadna korelácia medzi obsahmi týchto prvkov a stanovovanými agrochemickými charakteristikami.

Vplyv aplikácie kalu na zmenu obsahu ťažkých kovov a agrochemických charakteristík sa testoval neparametrickým Mann - Whitneyho nepárovým testom o zhode dvoch výberov.

Pre odobraté vzorky sa vplyv aplikácie čistiarenských kalov na agrochemické vlastnosti pôdy štatisticky neprejavil a pri obsahu ťažkých kovov u všetkých došlo k štatisticky výraznému nárastu okrem niklu.

Na základe agrochemických charakteristík môžeme hodnotiť pôdy zo záhradok z Banskej Bystrice ako slabokyslé až slaboalkalické, s nízkym až veľmi vysokým obsahom humusu, plne nasýteným sorpčným komplexom a veľmi vysokými hodnotami sorpčnej kapacity.

Obsahy ťažkých kovov prevyšujú referenčné hodnoty, u kadmia a chrómu dosahujú indikačné hodnoty (B) a u olova, zinku a medi indikačné hodnoty pre asanáciu (C).

Korelačná závislosť bola zistená medzi množstvom chrómu a pH, ako aj obsahom humusu na hladine významnosti $\alpha < 0,01$. Obsah kadmia, medi, zinku a olova koreloval s obsahom humusu na hladine významnosti $\alpha < 0,05$. Pre nikel bola zistená korelačná závislosť so stupňom nasýtenia sorpčného komplexu bázickými kationmi na hladine významnosti $\alpha < 0,05$.

Po aplikácii kalov došlo k štatisticky významnému nárastu obsahu humusu a poklesla hodnota V (stupeň nasýtenia sorpčného komplexu bázickými kationmi). Súčasne štatisticky významne narástla koncentrácia všetkých ťažkých kovov, okrem niklu.

Diskusia

Hnojenie kalmi z čistiarní odpadových vôd z verejných kanalizácií sa v celosvetovom meradle pokladá za užitočné. Zmeny v poľnohospodárskej výrobe v našich podmienkach mali za následok znižovanie obsahu organických látok v pôde, a tým aj hľadanie náhradných zdrojov. Práve kaly z čistiarní odpadových vôd predstavujú v priaznivom prípade potenciálne významný zdroj organických látok. Treba si však uvedomiť, že na jednej strane sú to organické látky, živiny, stopové prvky a skupiny mikroorganizmov, ale na druhej strane sú to ťažké kovy, patogény a ďalšie toxické látky, hlavne tenzidy. Z týchto dôvodov sa neodporúča používať kaly z čistiarní odpadových vôd na priamu aplikáciu v poľnohospodárstve, pretože bol dokázaný transfer rizikových prvkov cez pôdu a rastliny do tkanív živočíchov.

Dufek (1992) uvádza, že na základe analýzy kanalizačných kalov sa zistilo, že ich obmedzená použiteľnosť je zapríčinená hlavne kontamináciou ťažkými kovmi. Z výsledkov prieskumu vyplýva, že z preverovaných čistiarní odpadových vôd sú pre výrobu kompostov, ale aj na priamu aplikáciu nevhodné kaly z čistiarne odpadových vôd Bardejov, pre obsah olova ($2\,960\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Za hlavný zdroj znečistenia kalov olovom sa považuje brusiareň skla. Aj napriek tomu, že tento podnik má regulovaný režim vypúšťania odpadových vôd, nedodržuje ho a opakovane bolo zistené vypúšťanie kontaminovaných vôd do čistiarne odpadových vôd, v dôsledku čoho dochádza k vysokej kumulácii olova v kaloch.

Čistiarenské kaly boli používané v záhradkách na zlepšenie biologických a fyzikálnych vlastností pôdy, ale aj na zvýšenie úrodnosti. Viacerí autori (Beneš, et al. 1993; McLean et al. 1981) odporúčajú dávku $20\text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ sušiny kalu, resp. $45\text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ vo vlhkom stave v závislosti na normovaných hodnotách ťažkých kovov. Vo viacerých prípadoch na oboch pokusných miestach bola aplikovaná dávka čistiarenských kalov niekoľkonásobne vyššia, čo síce zvyšovalo obsah humusu v pôdach a sorpčnú kapacitu pôd, ale zároveň aj pri dodržaní limitných obsahov ťažkých kovov v kaloch veľmi výrazne ovplyvnilo ich kumuláciu v pôdach (Banská Bystrica). Po aplikácii čistiarenských kalov v pôdach z Bardejova došlo k štatisticky významnému nárastu obsahu ťažkých kovov v pôdach okrem niklu. Kumulácia sledovaných prvkov v pôdach vzrastala v nasledovnom poradí: $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$.

Ťažké kovy v sledovaných pôdach z Banskej Bystrice sa kumulovali v nasledovnom poradí: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$.

Poradie kumulácie prvkov naznačuje aj absolútne množstvo ich mobilných foriem v pôde, je však opačné k poradiu fytoxicity daných kovov (Strnad, et al. 1990). Zinok a meď sa nezávisle na celkovom obsahu v pôde nachádzajú v mobilných formách, zatiaľ čo u olova a kadmia sa podiel mobilných foriem zvyšuje s rastom celkového obsahu. Autori uvádzajú, že sú významné rozdiely medzi jednotlivými kovmi v rámci mobilných foriem. Kadmium je rovnomerne rozdelené medzi dostupnými

a potenciálne dostupnými formami (len pri vysokom celkovom obsahu prevažujú dostupné formy), zatiaľ čo olovo a meď sa nachádzajú prevažne v potenciálne dostupnej forme. Bolo zistené, že toto rozdelenie ťažkých kovov v pôde zostávalo stabilné po celé vegetačné obdobie.

Aplikácia čistiarenských kalov v Bardejove neovplyvňovala sledované agrochemické vlastnosti pôd: pH/KCl, obsah humusu, sorpčnú kapacitu v porovnaní s kontrolou. Vo vzorkách pôd z Banskej Bystrice bol zaznamenaný nárast obsahu humusu v pôdach a zvýšila sa aj sorpčná kapacita pôd. Zvyšovaním obsahu organických látok v pôdach bude sa zvyšovať aj obsah dusíka (NH_4^+). Amoniakálny dusík sa síce sorbuje pôdou, ale súčasne podlieha oxidácii. Mineralizácia organického dusíka prostredníctvom produktu amonizácie a jeho ďalšia etapa premeny nitrifikácie prebieha veľmi intenzívne na jar (aplikácia kalov), kedy sa so zvýšením teploty v pôde zvyšuje obsah dusičnanov a dosahuje maximum.

Z hľadiska ochrany životného prostredia potenciálne nebezpečnými sú oxidované formy dusíka - dusitanový a dusičnanový. Neprimeranými dávkami čistiarenských kalov sa takto nebude

zvyšovať iba obsah ťažkých kovov v pôdach, ale aj obsah dusičnanov, ktoré okrem kontaminácie pôd a vôd môžu kontaminovať aj pestované plodiny.

Záver

1. Po aplikácii čistiarenských kalov došlo k štatisticky významnému nárastu olova, zinku, medi, chrómu, kadmia s výnimkou niklu v pôdach.
2. Obsahy ťažkých kovov v pôdach po aplikácii kalov prevyšujú normou stanovené najvyššie prípustné koncentrácie.
3. Kumulácia ťažkých kovov v pôdnych vzorkách z Bardejova vzrastala v nasledovnom poradí: Pb > Zn > Cu > Ni > Cr > Cd, vo vzorkách pôd z Banskej Bystrice bola kumulácia nasledovná: Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Cd.
4. Pre priamu aplikáciu čistiarenských kalov je vhodné dodržiavať odporúčanú dávku 20 t.ha⁻¹ sušiny kalu.

Literatúra

- Beneš, S.: Hodnocení těžkých kovů v odpadech v průmyslově vyráběných kompostech. *Konference ČSVTS „Kompostování odpadů a životní prostředí“*, Praha, 1989, s. 89-94.
- Beneš, S. a Benešová, J.: Bilance rizikových prvků ve sférah životního prostředí. *Rostlinná výroba*, 39, 1993 (10), s. 941-959.
- Dufek, J.: Likvidácia kalov kompostovaním. *Zborník „Likvidácia kalov a sedimentov vo vodnom hospodárstve“*, Banská Bystrica, 28.-29.4.1992.
- Ilka, P.: Možnosti priamej aplikácie kalov a sedimentov na poľnohospodársku pôdu. *Informačný list č.1/95 „Kalové hospodárenie a nakladanie s kalmi“*, Bratislava, 1995.
- Kolář, L.: Cesty k omezení vstupu těžkých kovů do zemědělské produkce. *Senimář ČSVTS, „Cizorodé látky v půdě a rostlině“*, Tábor, 1988.
- McLaen, K.S., Robinson, A.R. and McConnell, H.M.: The effect of sewage sludge on heavy metal content of soil chemical properties. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1981, 15, p. 739-744.
- Strnad, V., Zolotareva, B.N. a Lisovskij, A.J.: Vliv obsahu olova, kadmia a mědi v půdě na jejich kumulaci a výnos zemědělských plodin. *Rostlinná výroba*, 36, 1990, 4, s.411-416.