

THE INFLUENCE OF SOIL CHEMICAL PROPERTIES ON HEAVY METALS MOBILITY

Radovan Stanovič, Július Árvay, Juraj Tóth

ABSTRACT

The subjective of our work was to show the influence of changeable soil reaction and the content of organic substances presented by the content of humus, mobility and bioavailability of monitored heavy metals by agricultural crops on real samples of agricultural soil from two geochemically a level-differing contamination of various localities. Our results suggest that soil environment typical by its low level of changeable soil reaction and content of humus form suitable conditions on higher transfer of risky elements by root barriers, what could be manifested by higher cumulating of heavy metals in plant tissues.

Keywords: heavy metals, soil, humus, mobility, quality,

ÚVOD

Ťažké kovy sú všadeprítomné zložky životného prostredia ako dôsledok vzájomných prírodných a antropogénnych aktivít, čo zapríčiňuje zvýšenú expozíciu ľudskej populácie ich účinkom prostredníctvom rôznych ciest (Wilson - Pyatt, 2007). Zvyšujúca sa koncentrácia určitých stopových prvkov, najmä ich mobilných foriem, môžu spôsobiť závažné environmentálne znepokojenie, týkajúce sa kontaminácie a akumulácie v pôde, vegetácii, živočíchoch, resp. povrchových a podzemných vodách (Chopin – Alloway, 2007).

Od počiatku priemyselnej revolúcie dochádzalo k dramatickému zvyšovaniu úrovne kontaminácie biosféry ťažkými kovmi (Zhenli et al., 2005). S pomedzi množstva zdrojov sa v najväčšej miere na kontaminácii pôdy podieľa metalurgický priemysel. Vo väčšine vyspelých krajín je v súčasnosti prvoradou úlohou starostlivosť o kontaminovanú pôdu z dôvodu perzistencie ťažkých kovov v životnom prostredí a negatívneho pôsobenia na prostredie a ľudské zdravie (Cui et al., 2005). Environmentálna politika Európskej únie sa za posledné roky výrazne zmenila v smere zlepšenia prístupu ku kontaminácii pôdy a zdrojom jej znečistenia. V záverečnej správe z roku 2006 si vytýčila základné odvetvia priemyslu, v ktorých chce znížiť dopad negatívnych vplyvov na životné prostredie a ľudské zdravie (doprava, priemyselné emisie, odpadová politika a stavebníctvo). Všetky tieto aktivity majú za cieľ eliminovať degradáciu pôdy a zahájiť ozdravovacie procesy, ktoré majú viesť k zníženiu úrovne kontaminácie poľnohospodársky využívanej pôdy (European Commision, 2006). Pôda je štartovacím miestom vstupu chemických prvkov do poľnohospodárskych plodín a cez krmoviny do živočíšnych produktov. Nadlimitné obsahy týchto elementov v potravinách znižujú ich výživovú a senzorickú hodnotu a spôsobujú ich zdravotnú škodlivosť, vyvolávajú chronickú a v niektorých prípadoch až akútnu toxicitu (Hronec et al., 2002).

Medzi najviac vplyvajúce faktory na správanie sa ťažkých kovov v pôde patrí pôdna reakcia. Je hlavným faktorom umožňujúcim charakterizovať a modelovať fyzikálno-chemické a biochemické procesy v pôdach. Vplýva na variabilný náboj sorpčného komplexu pôd.

Najmä premenlivé pH závislé povrchové náboje koloidov sú príčinou toho, že tie isté zložky pôd môžu v závislosti od pôdnej reakcie sorbovať kationy alebo anióny. Pôdna reakcia vplýva na bioprístupnosť makro- a mikro-živín, na migráciu a akumuláciu rizikových stopových prvkov v pôdach. Na základe rozdielov medzi aktívnou a výmennou pôdnou reakciou sa zisťuje tzv. Δ pH; (Δ pH = pH/H₂O – pH/KCl). Pomocou tejto hodnoty sa dá odhadnúť prítomnosť prevládajúcich nábojov ílových koloidov v pôdach. Kladná hodnota znamená prítomnosť negatívne nabitých, a záporná naopak, pozitívne nabitých koloidov. Podobne ako vo všetkých zložkách biosféry, aj v pôde dochádza ku výmenným reakciám medzi pôdnymi koloidmi a zložkami, ktoré sa na koloidy viažu. Väčšina pôdných koloidov má negatívny náboj, a z toho dôvodu dochádza ku viazaniu najmä kladne nabitých zložiek pôdy. Meradlom schopnosti pútania a výmeny kationov je kationová výmenná kapacita, pričom jej sila alebo úroveň závisí od typu koloidu (tab. 1). Hlavnú úlohu pri tomto jave hrajú humusové látky a ílové minerály. Pôdy, ktoré sú chudobné na tieto zložky, majú vo všeobecnosti nízku sorpčnú kapacitu a kontaminanty ľahko prenikajú pôdnym profilom do podlažia a následne do spodných vôd. Schopnosť výmeny určitých iónov je závislá na ich valencii, na priemere (veľkosti v hydratovanej forme) a na zložení okolitého pôdneho roztoku. Väčšie hydratované ióny majú menšiu schopnosť výmeny ako menšie ióny s rovnakou valenčnou schopnosťou. Poradie výmeny kationov na povrchu rôznych látok v pôde je uvedené v tabuľke 1.

Table 1 Kationová výmenná kapacita a poradie výmeny kationov na povrchu pôdných koloidov

Koloid	KVK (cmol _c · kg ⁻¹)	Poradie kationov pri väzbe
Organická hmota	150 – 300	Pb > Cu > Cd ≈ Zn > Ca
Kaolinit	2 – 5	–
Illit	15 – 40	–
Montmorinollit	80 – 100	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn
Vermikulit	150	–
Hydratované oxidy Fe, Al a Mn	4	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg

MATERIAL AND METHODOLOGY

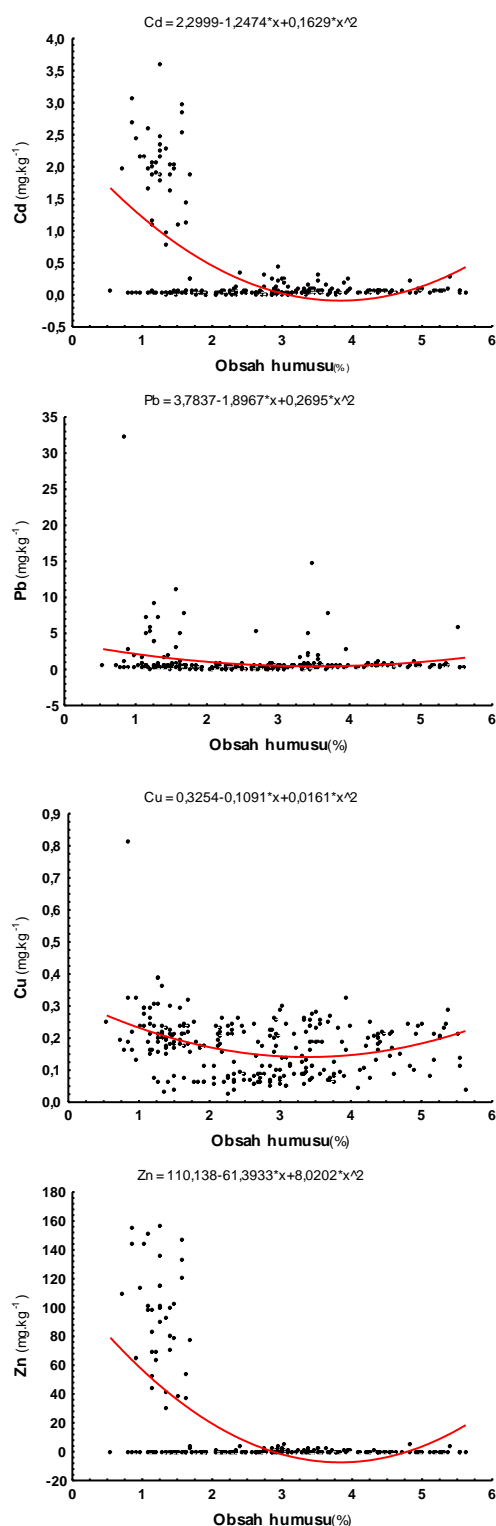
Vzorky pôdy pochádzali z dvoch lokalít, ktoré sa od seba odlišovali úrovňou a pôvodom kontaminácie. Väčšina vzoriek bola odobratá z pozemkov v okrese Komárno, ktoré sú charakteristické nízkou úrovňou kontaminácie a obsahy sledovaných prvkov sa pohybovali na úrovni klarkových obsahov a sledované faktory boli v priaznivých hodnotách. Naproti tomu, zvyšné vzorky pôdy pochádzali z lokality Dudince, ktorá je charakteristická vysokou úrovňou kontaminácie pôdneho profilu najmä sledovanými prvkami, pričom sledované parametre boli na úrovni, ktoré zvyšovali riziko mobilizácie ťažkých kovov. Vo všetkých vzorkách pôdy ($n = 256$) sme vykonali analýzy na zistenie výmennej pôdnej reakcie, ako hlavného faktora vplývajúceho na mobilitu a správanie sa rizikových prvkov v systéme pôda – rastlina (Quartacci et al., 2006; Abbas et al., 2007). Následne sme vykonali aj analýzu na zistenie obsahu oxidovateľného uhlíka, z ktorého sme následne prepočtom získali obsah humusových látok v percentách. Obsahy mobilných frakcií sledovaných rizikových prvkov sme získali pôsobením $50 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \text{ s c} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$ na 20 g vzorky pôdy po dobu 2 hodín na trepačke. Všetky získané údaje výmennej pôdnej reakcie a obsahu humusu (%) v pôde sme štatisticky vyhodnotili na úrovni regresných analýz, formou bodových grafov, ktoré sme následne preložili polynómom. Všetky štatistické analýzy sme vykonali v prostredí programu STATISTICA 6.0 cz.

RESULTS AND DISCUSSION

Úroveň prechodu rizikových prvkov systémom pôda – rastlina je vo veľkej miere ovplyvnená reakciou pôdneho prostredia, presnejšie jeho kvapalnej fázy. Reakcia pôdneho roztoku je ovplyvňovaná veľkým množstvom faktorov, tak zo strany pôdy, ako aj zo strany rastliny (produkcia exudátov koreňov pestovaných plodín) (Gerendas – Ratcliffe, 2002). Všetky získané výsledky hodnôt výmennej pôdnej reakcie sme porovnávali s obsahom mobilných foriem sledovaných rizikových prvkov v oboch horizontoch, pričom výpovednou hodnotou mala byť závislosť obsahu ťažkých kovov v pôde od výmennej pôdnej reakcie. Vo všetkých štyroch prípadoch sme zaznamenali negatívnu koreláciu medzi porovnávanými parametrami, čo korešponduje z výsledkami Huynh et al. (2008) a Pehlivan et al. (2009), ktorí zistili, že fytoxicita, resp. mobilita rizikových prvkov je nepriamoúmerne závislá od pH pôdneho roztoku. Zo získaných údajov je možné vyvodit', že všetky prvky vykazujú vyššiu fytoxicitu, resp. sú ľahšie prijateľné rastlinami pri nízkej hodnote výmennej pôdnej reakcie (Cd: 4,4 – 5,7; Pb: 4,4 – 5,6; Cu: 4,4 – 5,7; Zn: 4,4 – 5,6). Závislosť obsahu mobilných frakcií sledovaných rizikových prvkov od výmennej pôdnej reakcie na sledovaných pozemkoch v oboch pôdnych horizontoch znázorňujú bodové grafy preložené polynómom s regresnou rovnicou na obrázku 1.

Obrázok 1 Koncentrácia mobilných foriem Cd, Pb, Cu a Zn v pôde sledovaných pozemkov v závislosti od výmennej pôdnej reakcie na všetkých sledovaných pozemkoch a vo všetkých horizontoch ($n = 256$)

Na mobilizáciu a príjem ťažkých kovov rastlinami je potrebné, aby boli pre plodiny prijateľné, teda aby sa nachádzali v pôdnom roztoku v prijateľnej forme. Na to, aby takáto situácia mohla vzniknúť je potrebné, aby boli splnené určité kritéria, ktorých kombinácia zvyšuje riziko prechodu ťažkých kovov systémom pôda – rastlina. Podobne ako v prípade vplyvu výmennej pôdnej reakcie na mobilizáciu sledovaných rizikových prvkov, aj v tomto prípade sme sledovali závislosť vplyvu obsahu organickej hmoty – humusu na zvyšovanie obsahu prijateľných foriem rizikových prvkov v pôdnom roztoku. Pre potreby tejto analýzy sme použili údaje o obsahu humusu v oboch sledovaných horizontoch a obsahu mobilných frakcií rizikových prvkov na všetkých pozemkoch ($n = 256$). Zo získaných výsledkov vyplývajú závery, ktoré potvrdzujú všeobecne známe pravidlo, že pri nízkom obsahu organických látok v pôde dochádza k vyššej mobilizácii, čo je spôsobené nedostatočnou sorpciou rizikových prvkov na voľné väzbové miesta v molekulovej štruktúre humínových a fulvo- kyselín, ktoré sú základnou stavebnou jednotkou pôdneho humusu (Madejon et al., 2006), avšak dochádza k zvyšovaniu celkového množstva obsahu rizikových látok z dôvodu nárastu množstva biomasy (Pitchel – Bradway, 2008). Z grafov na obr. 4.10 je vidieť, že pri všetkých sledovaných prvkoch došlo k výraznému pozitívnemu vplyvu znižovania obsahu mobilných foriem ťažkých kovov v pôde pri obsahu humusu 3 – 4 %. Radikálne zvyšovanie obsahu kovov sme zaznamenali pri obsahu humusu < 2 % (Cd a Zn) a relatívne vyrovnaný priebeh vplyvu obsahu humusu na mobilizáciu Pb a Cu, čo je pravdepodobne spôsobené väčšou schopnosťou humusu viazať a uprednostňovať Cd a Zn pred Pb a Cu. Túto skutočnosť potvrdzujú aj výsledky výskumu Moreno et al., (2009), ktorí zistili, že zvýšený obsah organickej hmoty v pôde má pozitívny vplyv na rast a rozmnožovanie pôdnej mikroflóry na pôde kontaminovanej ťažkými kovmi. Z viacerých výskumov vyplýva, že organickú hmotu v akejkoľvek forme je možné použiť ako biosorbent z dôvodu jej vysokej sorpčnej kapacity a tvorby nerozpustných komplexov, ktoré bránia príjmu ťažkých kovov, ale i iných kontaminantov rastlinami (Wang et al., 2007; Bose – Bhattacharyya, 2008), z čoho vyplýva, že pôdna organická hmota kumuluje nielen organické, ale i anorganické kontaminanty a zabraňuje ich prechodu systémom pôda - rastlina.



Obrázok 2 Koncentrácia mobilných foriem Cd, Pb, Cu a Zn v pôde sledovaných pozemkov v závislosti od obsahu humusu (%) na všetkých sledovaných pozemkoch a vo všetkých horizontoch (n = 256)

CONCLUSION

Schopnosť mobility rizikových prvkov v pôde, resp. v pôdnom roztoku a ich následná prístupnosť pre poľnohospodárske plodiny je závislá od veľkého počtu faktorov, ktoré či už vo veľkej miere alebo v menšej vplývajú na ich vlastnosti. V tejto práci sme sa zamerali

na teoretické vyvodenie záverov mobility rizikových prvkov v závislosti od dvoch najviac vplývajúcich faktorov. Nami dosiahnuté výsledky úzko korelujú s výsledkami mnohých autorov, čo nás utvrdilo v nasledovných záveroch. Pôdna reakcia (najmä výmenná – pH_{KCl}) extrémne vplýva na bioprístupnosť takmer väčšiny rizikových prvkov. So znižujúcou sa reakciou sa zvyšuje prístupnosť ťažkých kovov. Podobne je to aj pri vplyve obsahu humusových látok na mobilitu ťažkých kovov, kde so znižujúcim sa obsahom, klesá schopnosť pôdy sorbovať katióny, najmä kadmia a zinku, čo sa následne prejaví na ich ľahkom prechode z pevnej fázy pôdy do fázy kvapalnej a teda do poľnohospodárskych plodín.

REFERENCES

- ABBAS, S. T., SARFRAS, M., MEHDI, S. M., HASSAN, G., REHMAN, O. U. 2007. Trace element accumulation in soil and rice plants irrigated with the contaminated water. In: Soil Tillage resources 94, 2007, s. 503 – 509,
- ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. 1997. Chemical principles of environmental pollution. Blackie Academic and Professional, London 1997, 395 s.,
- BOSE, S., BHATTACHARYYA, A. K. 2008. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. In: Chemosphere 70, 2008, s. 1264 – 1272,
- CUI, Y. J., ZHU, Y. G., ZHAI, R. H., HUANG, Y., QIU, Y., LIANG, J. Z. 2005. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China, In: Environment International 31, 2005, s. 784–790,
- EUROPEAN COMMISSION. 2006. Impact assessment of the thematic strategy on soil protection. Document accompanying the thematic strategy for soil protection, communication from the commission to the council, to the European parliament, the economic and social committee and he committee of the regions, European Commission, Brussels,
- CHOPIN, E.I.B., ALLOWAY, B.J. 2007. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. Water, Air & Soil Pollution 182, 2007, s. 245–261,
- GERENDAS, J., RATCLIFFE, G. R. 2002. Root pH regulation – Plant roots: the hidden half. Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, s. 553 – 570,
- HRONEC, O., TÓTH, J., TOMÁŠ, J. 2002. Cudzorodé látky a ich riziká. Košice, 2002. 200 s.. ISBN 80-968824-0-4,
- HUYNH, T. T., LAIDLAW, W. S., SINGH, B., GREGORY, D., BAKER, A. J. M 2008. Effect of phytoextraction on heavy metal concentration and pH of pore-water of biosolids determined using an *in situ* sampling technique. In: Environmental pollution (2008), doi. 10.1016/j.envpol.2008.05.021,
- MADEJON, E., de MORA, A. P., FELIPE, E., BURGOS, P., CABRERA, F. 2006. Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation. In: Environmental Pollution 139, 2006, s. 40 – 52,
- MORENO, J. L., BASTIDA, F., ROS, M., HERNÁNDEZ, T., GARCÍA, C. 2009. Soil organic carbon buffers heavy metal contamination on semiarid soil: Effects of different metal threshold levels on soil microbial activity. In: European Journal of Soil Biology (2009), doi: 10.1016/j.ejsobi.2009.02.004,
- PEHLIVAN, E., ALTUN, T., PARLAYICI, S. 2009. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. In: Journal of Hazardous Materials 164, 2009, s. 982 – 986,

PITCHEL, J., BRADWAY, D. J. 2008. Conventional crops and organic amendments for Pb, Cd and Zn treatment at a severely contaminated site. In: *Bioresource Technology* 99, 2008, s. 1242 – 1251,

QUARTACCI, M. F., ARGILLA, A., BAKER, A. J. M., NAVARI-IZZO, F. 2006. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by indian mustard. In: *Chemosphere* 63, 2006, s. 918 – 925,

WANG, Y., SOLBERG, S., YU, P., MYKING, T., VOGT, R. D., DU, S. 2007. Assessment of tree crown condition of two Masson pine forests in the acid rain region in south China. In: *Forest ecology and management* 242, 2007, s. 530 – 540,

WILSON, B., PYATT, F.B. 2007. Heavy metal dispersion, persistence, and bioaccumulation around an ancient copper mine situated in Anglesey. UK. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66, 2007, s. 224 – 231,

ZHENLI, L. HE., XIAOE, E. Y., STOFFELLA, P. J. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. In: *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 2-3, 2005, s. 125-140,

Acknowledgments:

This article was part of the international project VEGA 1/0030/09.

Contact address:

Radovan Stanovič, Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra Slovakia, Email: radovan.stanovic@uniag.sk.

Július Árvay, Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra Slovakia, Email: julius.arvay@gmail.com.

Juraj Tóth, Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra Slovakia, Email: juraj.toth@uniag.sk.

