

Sunkiųjų metalų akumuliacija salotose (*Lactuca sativa* L.), užaugintose kalkių purvu stabilizuotame substrate

Eglė Barkauskaitė¹,

Alfreda Kasiulienė¹,

Valdas Paulauskas¹,

Giedrius Šlekys²

¹ Aleksandro Stulginskio universitetas,
Studentų g. 11,
LT-53361 Akademija, Kauno r.
El. paštas valdas.paulauskas@asu.lt

² UAB „Arvi cukrus“
P. Armino g. 65,
LT-68127 Marijampolė

Sunkiųjų metalų stabilizavimas naudojant pramonėje susidarančias atliekas yra patrauklus metodas siekiant sumažinti dirvožemio taršą bei žmogui ir aplinkai keliamą pavojų. Šiltnamio vegetacinio eksperimento metu buvo tiriamas cukraus pramonėje susidarančio šalutinio produkto – kalkių purvo – poveikis sunkiųjų metalų akumuliacijai lapinėse salotose (*Lactuca sativa* L.), užaugintose nuotekų dumblo ir dirvožemio mišinyje. Kalkių purvo priedas labiausiai sumažino kadmio ir cinko bioprieinamumą lapinėms salotoms, augintoms užterštame dirvožemyje. Didėjant stabilizuojančio priedo koncentracijai substrate nuo 5 iki 20 %, Cd ir Zn akumuliacija salotose reikšmingai sumažėjo. Švino atveju statistiškai patikimas akumuliacijos sumažėjimas stebėtas tik esant didžiausiai kalkių purvo koncentracijai (20 %). Vario atveju statistiškai reikšmingo akumuliacijos skirtumo tarp trijų stabilizuoto substrato variantų nebuvo. Remiantis bioakumuliacijos koeficientais nustatyta, kad sunkieji metalai pagal akumuliacijos gebą salotose, augintose užterštame dirvožemyje, išsidėsto taip: Cd>Zn>Pb>Cu.

Raktažodžiai: lapinė salota (*Lactuca sativa* L.), sunkieji metalai, bioprieinamumas, akumuliacija, kalkių purvas, nuotekų dumblas

ĮVADAS

Nuolat didėjant sunkiųjų metalų (SM) koncentracijai dirvožemyje, daroma vis didesnė žala ekosistemoms, taip pat ir žmogui, todėl užteršto dirvožemio būklės ir jo funkcijų atstatymo (remediacijos) technologijos yra labai svarbios. Vienas iš švelnesnių, paprastesnių ir pigesnių tiek *in-situ*, tiek ir *ex-situ* taikomų dirvožemio remediacijos metodų – sunkiųjų metalų cheminė stabilizacija. Jos metu naudojamos įvairios medžiagos (1 lentelė), mažinančios metalų judrumą dirvožemyje ir ribojančios jų prieinamumą augalams. Sunkiųjų metalų imobilizacijai gali būti naudojamos ir įvairios pramonės srityse susidarančios atliekos – biomasės deginimo pelenai, cemento gamybos atliekos (cemento dulkės), cukraus gamybos atliekos (kalkių purvas), kalnakasybos ar metalo apdirbimo pramonės atliekos, turinčios geležies, šarminių junginių ar fosfatų turtingos atliekos, taip pat įvairios organinės atliekos. Patrauklu tai,

kad sunkiųjų metalų stabilizacijai naudojamos medžiagos dažnai papildo dirvą augalams reikalingais makroelementais (Ca, Mg, K, N, P), pagerina dirvos struktūrą (Bolan et al., 2014).

Šarminės kilmės medžiagos dėl aukštos pH (10–12) gali būti naudojamos ir vandenvalos nuotekų dumbalui stabilizuoti. Municipalinis nuotekų dumblas dažniausiai būna labai užterštas įvairiais patogeniniais mikroorganizmais ir parazitais, taip pat sunkiųjų metalų junginiais. Sumaišius nuotekų dumblą su šarminėmis medžiagomis, stabilizuojami jame vykstantys irimo procesai, o dėl pakilusios temperatūros ir pH žūva parazitų kiaušinėliai, bakterijos ir virusai. Padidėja gauto substrato buferiškumas, išsprendžiama nemalonus kvapo problema. Be to, lengvai tirpūs sunkiųjų metalų junginiai šarminėje aplinkoje virsta sunkiai tirpiaisiais metalų hidroksidais. Nuotekų dumblo bei įvairių bioatliekų stabilizacijai ir sterilizacijai taip pat gali būti naudojamos šarminės kilmės pramoninės atliekos, pvz.:

1 lentelė. Cheminiams sunkiųjų metalų stabilizavimui naudojami priedai

Table 1. Additives used for heavy metal chemical stabilization

Priedai Additives	Pavyzdys Example	Šaltiniai References
Organinės medžiagos / atliekos Organic matter/waste	Medžio pjuvenos, šiaudai, sodo / žaliosios atliekos, kompostas, naminių paukščių mėšlas Sawdust, straw, garden/green waste, compost, poultry manure	Petruzzelli et al., 1998; Keller et al., 2002; McLaren et al., 2005; Wu et al., 2012; Mendez, 2012; Beesley, 2013; Bolan et al., 2014
Geležis ir jos junginiai Iron, iron compounds	Geležies sulfatas, getito mineralas, geležies dulkės, drožlės Ferrous sulphate, goethite mineral, iron dust, shavings	Hartley et al., 2004; Kumpiene et al., 2008; Yan-Jun et al., 2014; Bolan et al., 2014
Ceolitai Zeolites	Natūralieji, sintetiniai Natural, synthetic	Zorpas et al., 2000; Mourou et al., 2001; Querol et al., 2006; Bolan et al., 2014
Pramonės atliekos Industrial waste	Fosfogipsas, raudonasis dumblas, cemento dulkės, kalkių purvas Phosphogypsum, red mud, cement dust, lime mud	Friesl et al., 2003; Wirojanagud et al., 2004; Seeda et al., 2005; Šlapakauskas, 2008; Puodžiūnas, 2009; Bolan et al., 2014

cemento gamybos atliekos – cemento dulkės. Šis stabilizacijos metodas žinomas *N-Viro Soil* proceso pavadinimu (Burnham et al., 1992).

Mokslininkai (Zubillaga, Lavado, 2002; van Wyk, 2005; Butnariu, 2012) ištyrė, kad salotos (*Lactuca sativa* L.) savo audiniuose yra linkusios kaupti kai kurias neorganines druskas, ypač nitratus. Gerokai pavojingesni teršalai – tai lapinėse daržovėse besikaupiantys sunkieji metalai. Salotos gali kaupti įvairius sunkiuosius metalus: tiek biogeninius mikroelementus (pvz., varį, cinką, nikelį, chromą), tiek ir nebiogeninius elementus (gyvsidabrį, kadmį, šviną ir kt.). Ypač dideliais kiekiais salotos akumuliuoja kadmį (Zubillaga, Lavado, 2002). Tarptautinė ekonominio bendradarbiavimo ir plėtros organizacija, bendradarbiaujanti su JAV Aplinkos apsaugos agentūra, lapines salotas išskyrė kaip bioindikatorinę rūšį vertinant dirvožemio taršą (Brown et al., 1996). Svarbu tai, kad sunkiųjų metalų akumuliacija pačioms salotoms nekelia didesnio streso. Tai yra ypač pavojinga, nes salotos su sukauptais sunkiaisiais metalais nežinant gali būti suvartotos maistui. Kaip prevencinę priemonę Europos Komisija nutarimu 1881/2006¹ yra reglamentavusi švino ir kadmio kiekį lapinių salotų drėgnojoje

augalo masėje: Pb koncentracija neturėtų viršyti 0,3 mg/kg, Cd – 0,2 mg/kg.

Kalkių purvas (dar vadinamas defekatu) – tai cukraus pramonės atliekos, turinčios potencialą stabilizuoti sunkiuosius metalus užterštame dirvožemyje, tačiau ši galimybė Lietuvoje nėra išsamiau tyrinėta. Gaminant cukrų iš cukrinių runkelių, kalkių pienas naudojamas valant cukraus sultis (difuzijos syvus). Defektosaturacijos stotyje iš syvų pašalinamos necukrinės medžiagos, kurios apsunkina sacharozės išgavimą. Kalkių pagalba nusodintos necukrinės medžiagos atskiriamos filtruojant – gaunamas kalkių purvas, kuris sandėliuojamas kaip atlieka. LR atliekų sąraše kalkių purvui priskiriamas kodas 020402 (naudoti netinkamas kalcio karbonatas)². Ekologiškų produktų tvarkymo sertifikavimo sistemoje (EkoAgros) ši atlieka įvardijama ir kaip kalkinė dirvos gerinimo priemonė. Cukraus gamybos metu susidaręs šalutinis produktas – kalkių purvas pasižymi aukštu pH rodikliu, todėl šiame tyrime ir buvo tikimasi sulaukti sunkiuosius metalus imobilizuojančio efekto.

Auginant greitai augančius augalus užterštame dirvožemyje ir tiriant jų biomasėje besikaupiančių sunkiųjų metalų kiekį galima įvertinti sunkiųjų

¹ Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. 2006. The Commission of the European Communities [žiūrėta 2016-01-18]. Prieiga per internetą: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?qid=1453126057239&uri=CELEX:32006R1881>

² Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas 1999 07 14, Nr. 217 „Dėl atliekų tvarkymo taisyklių patvirtinimo“ [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per internetą: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.38E37AB6E8E6>

metalų judrumą ir stabilizuojančių priedų efektyvumą. Sumažėjus sunkiųjų metalų judrumui dirvožemyje, mažesnis jų kiekis pateks į augalus ar vandenį, taip pat sumažės galimybė šiems pavojingiems teršalams per maisto grandinę pasiekti žmogų.

Šio darbo tikslas – ištirti šiltnamio sąlygomis užaugintų lapinių salotų gebą akumuliuoti sunkiuosius metalus iš užteršto dirvožemio ir įvertinti cukraus pramonės atliekų – kalkių purvo stabilizuojantį poveikį sunkiųjų metalų judrumui.

MEDŽIAGOS IR METODAI

Dirvožemio ir atliekų mėginių paėmimas bei substrato paruošimas. Lapinių salotų auginimo terpės, naudotos šio vegetacinio eksperimento metu, buvo paruoštos iš dirvožemio (D) ir nuotekų dumblo (ND). Kalkių purvas (KP) naudotas kaip SM stabilizuojantis priedas.

Anaerobiškai apdorotas nuotekų dumblas buvo paimtas iš Kauno nuotekų valymo įrenginių po nusausinimo centrifugoje. Užterštam auginimo substratui paruošti naudotas natūralaus drėgnumo ND. Sunkiųjų metalų analizei skirtas mėginys buvo išdžiovintas iki orasausės masės, susmulkintas, homogenizuotas ir persijotas per 2 mm sieta. Gravitometriniu metodu nustatytas dumble esančių sausų medžiagų kiekis.

Priesmėlio dirvožemis iš agrarinės teritorijos paviršinio sluoksnio (0–20 cm), be žinomos taršos,

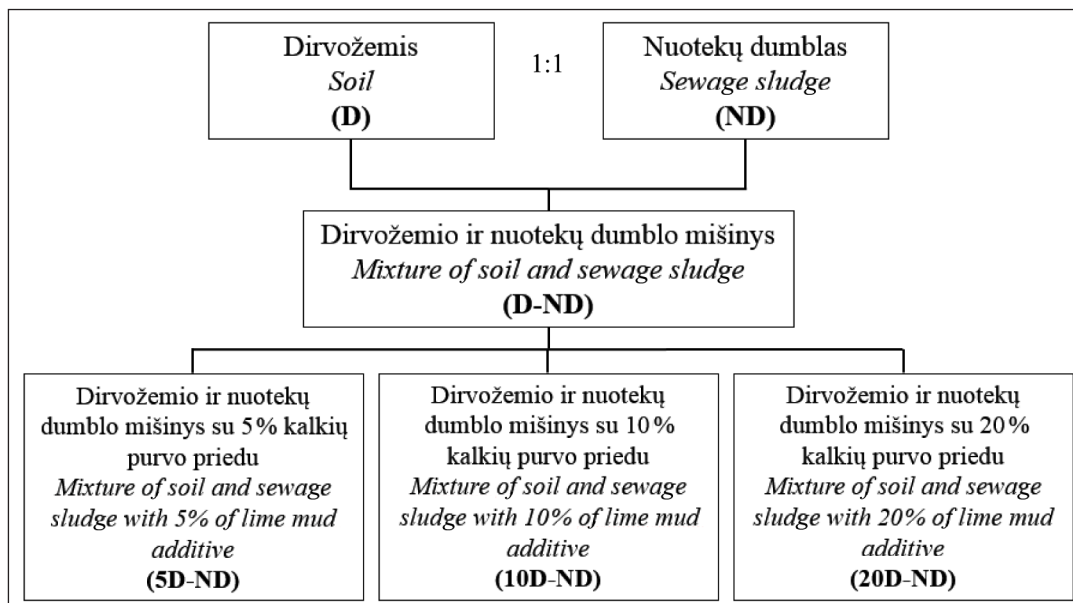
buvo naudojamas kaip švari kontrolinė auginimo terpė (D), taip pat ir užterštai auginimo terpei paruošti – dirvožemio-nuotekų dumblo mišiniams sudaryti (D-ND). Iš laukų parvežtas priesmėlio dirvožemis buvo išdžiovintas iki orasausės būsenos ir išsijotas, siekiant pašalinti stambesnius darinius: augalų šaknis, akmenis, po to homogenizuotas.

Kalkių purvas (defekatas) buvo paimtas iš UAB „Arvi cukrus“ gamybos atliekų sandėlių, išdžiovintas ir persijotas. Gravitometriniu metodu nustatytas kalkių purvo drėgnumas.

Auginimo terpės paruoštos pagal schemą, pateiktą 1 pav. Dirvožemis buvo sumaišytas su nuotekų dumblo santykiu 1:1 sausų medžiagų (sm) masės pagrindu (D-ND). Į gautą D-ND mišinį įterptas sunkiuosius metalus stabilizuojantis priedas – kalkių purvas: 5, 10, 20 % sausų medžiagų masės pagrindu (atitinkamai 5D-ND, 10D-ND, 20D-ND).

Vegetacinio eksperimento eiga. Paruoštos auginimo terpės buvo išpilstytos į 3 dm³ talpos plastikinius PE vazonus. Į kiekvieną jų buvo pripilta po 2,5 dm³ kontrolinio arba užteršto substrato ir pasėtos lapinės salotos. Iš viso paruošti 4 skirtingi variantai su trimis pakartojimais.

Lapinės salotos augintos šiltnamyje 36 dienas vienodomis sąlygomis. Auginimo metu buvo palaikoma nekintanti 23 ± 2 °C temperatūra. Optimaliam drėgmės režimui palaikyti buvo naudojamas vienodas distiliuoto vandens kiekis. Nupjauti



1 pav. Vegetaciniam eksperimentui skirtų auginimo terpių paruošimas
Fig. 1. Preparation of the growing media for the vegetative pot-experiment

salotų lapai išdžiovinoti termostate 60 °C temperatūroje, susmulkinti, homogenizuoti ir paruošti sunkiųjų metalų analizei. Sausa salotų biomasė supakuota į švarius užspaudžiamus polietileno maišelius, laikoma sausoje, vėsioje, tamsioje vietoje iki tyrimų pradžios.

Sunkiųjų metalų analizė. Sunkiųjų metalų instrumentinė analizė atlikta indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopijos metodu (ICP-OES) naudojant Perkin-Elmer Optima 8000 ICP-OES spektrometrą, prieš tai mineralizavus mėginius aukštame slėgyje „šlapiuoju“ metodu.

Analitinėmis svarstyklėmis pasverti susmulkintos tiriamosios augalinės medžiagos mėginiai (0.500 ± 0.001 g) buvo mineralizuoti slėgiui atspariuose tefloniniuose indeliuose paeiliui užpilant 2 ml 30 % vandenilio peroksido (H₂O₂), 5 ml koncentruotos azoto rūgšties (HNO₃) ir 1 ml dejonizuoto vandens. Organinės medžiagos skaidymas atliktas laboratoriniame mikrobangų mineralizatoriuje CEM Mars 5, pagal specialią programą keliant temperatūrą iki 195 °C ir išlaikant 10 minučių. Po mineralizacijos ekstraktai lėtai atvėsinti ir praskiesti dejonizuotu vandeniu iki 100 ml.

Prieš atliekant vegetacinį eksperimentą Cd, Pb, Cu ir Zn koncentracijos buvo nustatytos kontroliniame dirvožemio mėginyje, nuotekų dumble, kalčių purve bei iš šių medžiagų paruoštose skirtingose auginimo terpėse.

Substrato ištraukos, kuriose buvo nustatoma bendroji sunkiųjų metalų koncentracija, gautos su *aqua regia* pagal ISO 11466: 1995³ metodiką.

Stikliniai indai ir kitos priemonės, naudojamos metalams nustatyti, buvo tinkamai plaunamos. Viso eksperimento metu naudoti tik gryni, cheminei analizei skirti reagentai. Rezultatų patikimumui užtikrinti buvo atliekama standartinių, žinomos koncentracijos mėginių, analizė.

Duomenų apdorojimas. Sunkiųjų metalų koncentracija spektrofotometriškai išmatuota mineralizuose buvo perskaičiuota į SM koncentraciją sausoje biomasėje. Sunkiųjų metalų koncentracijos auginimo substratuose ir biomasėje išreikštos mg/kg sm. Visi bandymai atlikti trimis pakartojimais, sunkiųjų metalų analizės rezultatai pateikiami kaip šių pakartojimų vidutinė reikšmė ± stan-

darinė paklaida. Microsoft Office Excel programa apskaičiuotas ir įvertintas statistinis rezultatų patikimumas; vertės $p < 0,05$ laikytos statistiškai reikšmingomis.

Metalų bioprieinamumui įvertinti apskaičiuotas akumuliacijos koeficientas (K_a). Tai svarbus rodiklis, naudojamas nustatyti teršalų pernašą iš aplinkos į augalus. Pagal šią ryšį gali būti prognozuojamas konkretaus elemento taršos lygis dirvožemyje. Akumuliacijos koeficientas apskaičiuojamas pagal (1) formulę:

$$K_a = C_a / C_d \quad (1)$$

C_a – metalo koncentracija augalo audiniuose, mg/kg sm, C_d – metalo koncentracija dirvožemyje, kuriame augalai buvo auginami, mg/kg sm (Sun et al., 2011).

REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Bendrosios sunkiųjų metalų koncentracijos auginimo terpėje bei jų komponentuose. Vidutinės bendrosios SM koncentracijos pateikiamos 2 lentelėje. Kontroliniame dirvožemyje bendrosios sunkiųjų metalų koncentracijos neviršijo Lietuvos aplinkosauginiame normatyviniame dokumente (LAND) 20-2005⁴ priesmėliams reglamentuojamų didžiausių leidžiamų koncentracijų (DLK). Įvairių šaltinių duomenimis, komunalinio nuotekų dumblo pH yra silpnai rūgštus ir jame būna susikaupę gana dideli sunkiųjų metalų kiekiai (*United States...*, 1992; Alloway et al., 2013). Kaip ir buvo tikėtasi, nuotekų dumble bendrosios sunkiųjų metalų koncentracijos buvo kur kas didesnės nei kontroliniame dirvožemyje. Palyginus D-ND auginimo substrato bendrąsias sunkiųjų metalų koncentracijas su LAND 20-2005 reglamentuojamomis DLK priesmėliuose, matyti, kad Cd viršija leidžiamą didžiausią koncentraciją 6,8 kartus, Pb – 1,4 kartus, Cu – 5,1 kartus, o Zn – net 8,6 kartus. Todėl galima teigti, kad paruošta auginimo terpė yra užteršta SM.

Sunkiųjų metalų koncentracijos salotų antžeminėje dalyje. Pagal Europos Komisijos parengtą

³ ISO 11466: 1995. *Soil Quality – Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia*. Geneva: International Organization for Standardization, 1995.

⁴ Dėl Lietuvos aplinkos apsaugos normatyvinio dokumento LAND 20-2005 „Nuotekų dumblo naudojimo tręšimui reikalavimų“. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas 2005 11 28, Nr. D1-575 [žiūrėta 2015-01-20]. Prieiga per internetą: www.lrs.lt

2 lentelė. Bendrosios sunkiųjų metalų koncentracijos auginimo terpėse ir pradinėse medžiagose

Table 2. Total concentrations of heavy metals in the growing media and their components

Mėginiai Samples		Sunkiojo metalo koncentracija mg/kg sm Heavy metal concentration, mg/kg dm*			
		Cd	Pb	Cu	Zn
Pradinės medžiagos Initial components	D	0,2	9,4	12,7	22,3
	ND	6,8	68,3	254,8	1 373,7
	KP	0,7	23,5	12,9	62,3
Auginimo terpės Growing media	D-ND	3,5	38,9	133,7	698,0
	5D-ND	3,3	37,4	127,7	664,2
	10D-ND	3,1	35,9	121,6	630,4
	20D-ND	2,8	33,0	109,5	562,9

Pastaba / Note: * dm – sausa masė / dry matter.

dokumentą⁵, drėgnoje salotų masėje švino turi būti ne daugiau kaip 0,3 mg/kg, o kadmio ne daugiau kaip 0,2 mg/kg. Tam, kad būtų galima palyginti tyrimo metu gautus duomenis su didžiausiomis leidžiamomis koncentracijomis, daroma prielaida, kad visi sunkieji metalai ir jų junginiai, išgarinus vandenį (džiovinant biomase), lieka sausoje dalyje. Remiantis J. A. T. Penningtono ir J. S. Douglasso (1994) duomenimis, vanduo salotose sudaro 95 %, todėl Europos Komisijos nustatytas DLK drėgnoje masėje atitiktų tokias koncentracijas sausoje masėje: švinui – 6 mg/kg, kadmiui – 4 mg/kg. Kadangi varis ir cinkas yra augalams būtini mikroelementai, jų koncentracijos nėra reglamentuojamos.

⁵ Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. 2016. The Commission of the European Communities [žiūrėta 2016-01-18]. Prieiga per internetą: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?qid=1453126057239&uri=CELEX:32006R1881>

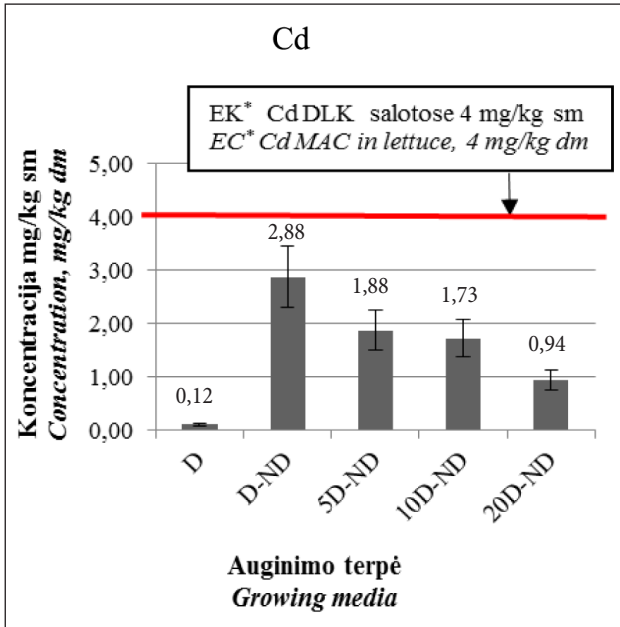
Salotų vegetacija užterštoje terpėje nesiskyrė nuo salotų, auginamų švariame dirvožemyje, fitotoksinio efekto nebuvo pastebėta. Nors auginimo eksperimento metu lapinių salotų vegetacinis periodas buvo neilgas (36 d.), tačiau salotų audiniai sukaupe gana didelius sunkiųjų metalų kiekius. Vidutinės sunkiųjų metalų koncentracijos ir standartiniai nuokrypiai antžeminėje salotų biomase pateikti 3 lentelėje.

Kalkių purvo įtaka kadmio perėjimui iš užterštos auginimo terpės į salotas parodyta 2 pav. Vidutinė kadmio koncentracija lapinėse salotose, užaugintose kontrolinėje neužterštoje terpėje (D), buvo $0,12 \pm 0,01$ mg/kg sm, o užterštoje D-ND terpėje – net 24 kartus didesnė ($2,88 \pm 0,45$ mg/kg sm). Pastarajame mėginyje kadmio koncentracija salotų lapų sausoje masėje buvo artima, tačiau neviršijo Europos Komisijos nustatytos ir pagal drėgmės kiekį perskaičiuotos DLK salotų audinių sausoje medžiagoje, kuri yra 4 mg/kg. Į auginimo terpę

3 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos salotų lapuose auginant skirtingose auginimo terpėse

Table 3. Heavy metal concentrations in lettuce leaves grown on different media

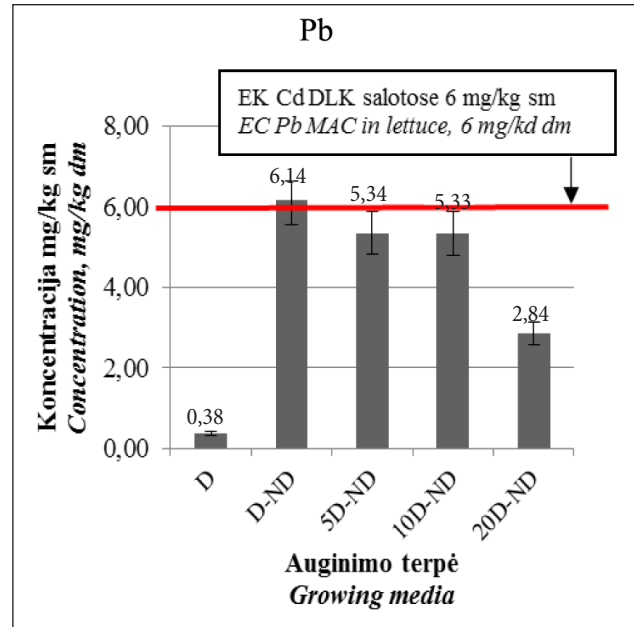
Auginimo terpė Growing media	Sunkiojo metalo koncentracija salotų lapuose mg/kg sm Heavy metal concentration in lettuce leaves, mg/kg dm							
	Cd		Pb		Cu		Zn	
	Vidurkis Average	Standartinis nuokrypis Standard deviation	Vidurkis Average	Standartinis nuokrypis Standard deviation	Vidurkis Average	Standartinis nuokrypis Standard deviation	Vidurkis Average	Standartinis nuokrypis Standard deviation
D	0,12	0,01	0,38	0,03	3,14	0,22	32,24	3,17
D-ND	2,88	0,45	6,14	0,29	45,98	3,15	392,44	37,25
5D-ND	1,88	0,31	5,34	0,51	37,87	3,42	226,24	14,11
10D-ND	1,73	0,33	5,33	0,43	42,97	1,74	183,27	8,210
20D-ND	0,94	0,10	2,84	0,10	36,15	2,51	141,69	12,17



2 pav. Kadmio koncentracija salotų lapuose auginant skirtingose auginimo terpėse (* EK – Europos Komisija)
Fig. 2. Cadmium concentration in lettuce leaves grown on different media (* EC – European Commission)

pridėjus SM stabilizuojančio priedo – kalkių purvo, kadmio koncentracija salotų lapuose statistškai patikimai sumažėjo ($p < 0,01$) dėl galimai susilpnėjusio Cd judrumo substrate. Didžiausias SM stabilizuojantis efektas pasireiškė toje auginimo terpėje, kurioje kalkių purvo koncentracija buvo didžiausia – 20D-ND. Šio varianto salotų mėginyje Cd koncentracija ($0,94 \pm 0,10$ mg/kg sm) buvo net 3 kartus mažesnė nei salotose, užaugintose nestabilizuotame dirvožemio ir nuotekų dumblo mišinyje D-ND. Rezultatai rodo, kad kadmio judrumas užterštuose substratuose su stabilizuojančiu priedu buvo atvirkščiai priklausomas nuo įdėto kalkių purvo kiekio – kuo didesnė KP koncentracija, tuo Cd akumuliacija salotose buvo silpnesnė.

Švino akumuliacija salotose, užaugintose skirtingose terpėse, pateikta 3 pav. Didžiausia švino koncentracija salotų audinių sausoje medžiagoje buvo aptikta auginant jas nestabilizuotame dirvožemio ir nuotekų dumblo substrate D-ND: $6,14 \pm 0,29$ mg/kg sm. Ji buvo net 16 kartų didesnė nei kontroliniame salotų biomasės mėginyje ($0,38 \pm 0,03$ mg/kg sm) ir siekė Europos Komisijos nustatytą ir pagal drėgmės kiekį perskaičiuotą DLK salotų audinių sausoje medžiagoje – 6,0 mg/kg. Didžiausias ir statistškai patikimas

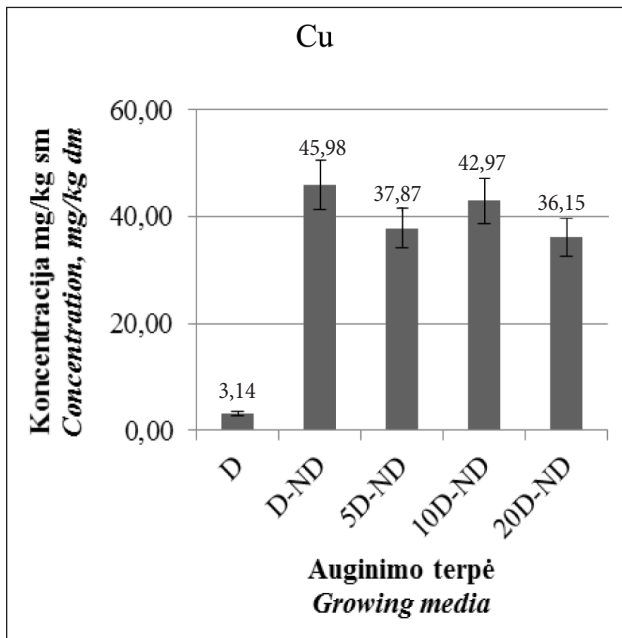


3 pav. Švino koncentracija salotų lapuose auginant skirtingose auginimo terpėse
Fig. 3. Lead concentration in lettuce leaves grown on different media

($p = 0,002$) Pb koncentracijos sumažėjimas užfiksuotas salotose, užaugintose terpėje su didžiausia kalkių purvo koncentracija (20D-ND). Pastarajame variante Pb koncentracija salotų audiniuose ($2,84 \pm 0,10$ mg/kg sm) buvo net 2 kartus mažesnė, nei auginant salotas D-ND mišinyje be kalkių purvo priedo. Gauti rezultatai, kaip ir kadmio atveju, patvirtina mokslinėje literatūroje rastus teiginius, kad šie du nebiogeniniai elementai dirvožemyje yra mažiau judrūs neutralioje ir šarmi- nėje terpėje (Kabata-Pendias, 2011).

Vario koncentracijos kitimas salotose, augin- tose skirtingose terpėse, pavaizduotas 4 pav. Auginant kontroliniame dirvožemio substrate D, vidutinė Cu koncentracija sausoje lapinių salotų biomasėje buvo $3,14 \pm 0,22$ mg/kg. Nestabilizuotame D-ND substrate augintose salotose ši koncentracija buvo net 14,6 kartus didesnė ir siekė 45,98 mg/kg sm. Pridėjus kalkių purvo, Cu, priei- namumo salotoms sumažėjimas buvo statistškai reikšmingas, tačiau tik 5D-ND ($p = 0,04$) ir 20D- ND ($p = 0,007$) atvejais. Mažiausią įtaką vario koncentracijos pasikeitimui salotose turėjo 10 % KP priedas, palyginti su salotomis, užaugintomis nestabilizuotame D-ND mišinyje.

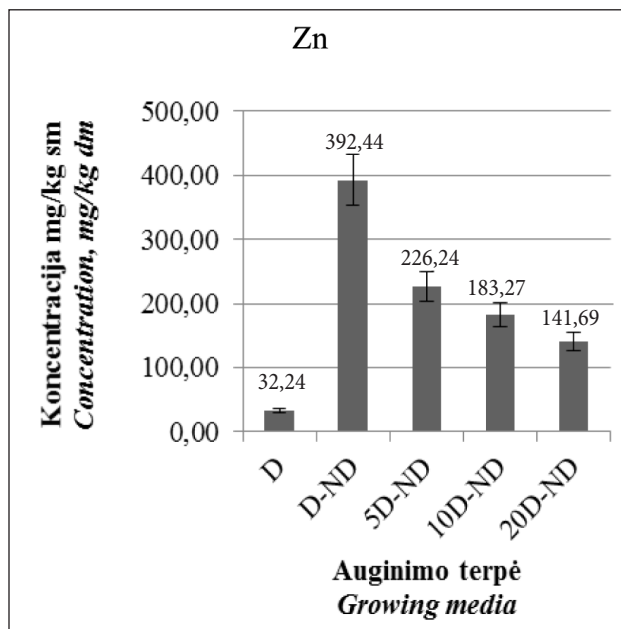
Cinko koncentracijos kitimas lapinių salotų antžeminėje dalyje parodytas 5 pav. Vidutinė Zn



4 pav. Vario koncentracija salotų lapuose auginant skirtingose terpėse

Fig. 4. Copper concentration in lettuce leaves grown on different media

koncentracija kontroliniame mėginyje buvo $32,24 \pm 3,17$ mg/kg sm, o užterštame substrate D-ND užaugintose salotose siekė net $392,44 \pm 37,25$ mg/kg sm. Pridėjus kalkių purvo,



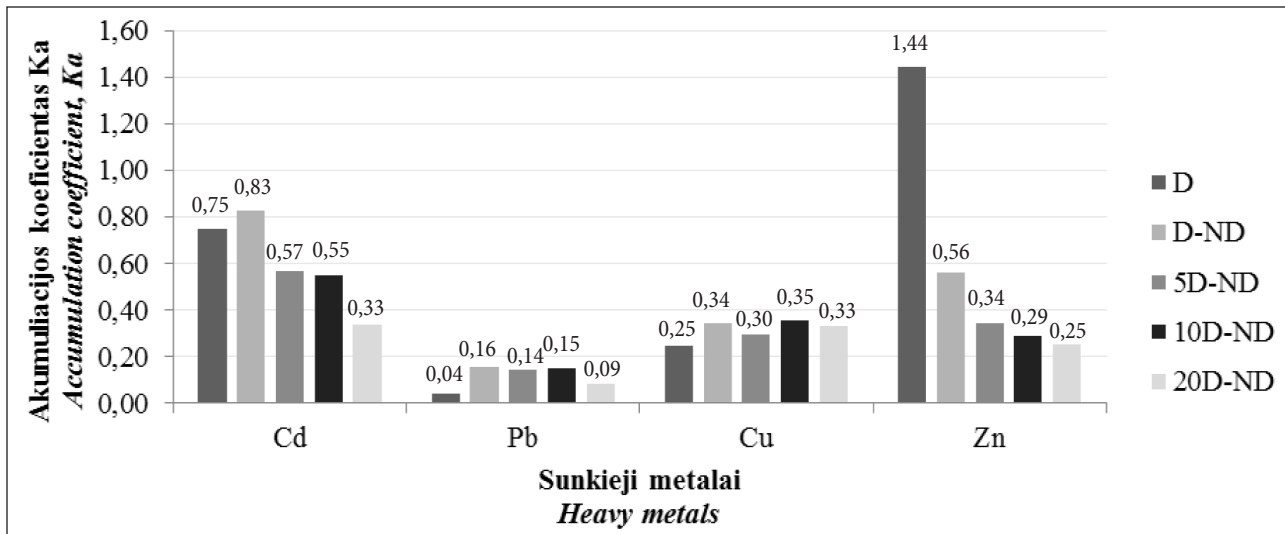
5 pav. Cinko koncentracija salotų lapuose auginant skirtingose terpėse

Fig. 5. Zinc concentration in lettuce leaves grown on different media

Zn koncentracija salotų lapuose statistiškai patikimai sumažėjo – stebima panaši tendencija, kaip Cd ir Pb atveju. Didžiausias ir statistiškai patikimas ($p < 0,008$) Zn koncentracijos sumažėjimas nustatytas tame variante, kuriame naudota didžiausia kalkių purvo koncentracija (20D-ND): Zn koncentracija buvo net 2,8 kartus mažesnė nei salotose, augintose užterštame, bet nestabilizuotame dirvožemio ir nuotekų dumblo substrate D-ND. Cinko bioprieinamumas užterštuose substratuose su kalkių purvo priedu buvo atvirkščiai priklausomas nuo naudoto kalkių purvo kiekio. Šie tyrimo rezultatai patvirtina moksliniuose šaltiniuose rastą informaciją, kad Zn judrumas būna didesnis esant mažesniais teršalų pH, o jam didėjant, judrumas mažėja (Kabata-Pendias, 2011).

Sunkiųjų metalų akumuliacijos geba salotose. Elementinės analizės duomenys rodo (1 lentelė), kad didinant kalkių purvo, kaip SM stabilizuojančio priedo, kiekį mišiniuose, bendroji visų sunkiųjų metalų koncentracija užterštame substrate mažėja. Taip vyksta todėl, kad kalkių purve esantis sunkiųjų metalų kiekis yra gerokai mažesnis, negu vegetacinio eksperimento metu naudotame užterštame substrate. Akivaizdu, kad būtent šis taršos sumažėjimas gali lemti ir mažesnes SM koncentracijas salotų biomaseje. Todėl sunkiųjų metalų bioprieinamumui įvertinti patogiau naudoti akumuliacijos koeficientą (K_a), kuris yra santykinis dydis, priklausantis ir nuo SM koncentracijos auginimo substrate. Kadmio, švino, vario ir cinko akumuliacijos koeficientai lapinėms salotoms, užaugintoms skirtinguose substratuose, pateikti 6 pav.

Kontroliniame variante kadmio akumuliacijos koeficientas buvo lygus 0,75. Ruošiant substratą su nuotekų dumbliu, kuriame Cd koncentracija buvo didesnė 34 kartus nei D auginimo terpėje, bendroji kadmio koncentracija D-ND mišinyje „prasiskiedė“ ir sumažėjo beveik 2 kartus. Salotoms, užaugintoms D-ND terpėje, akumuliacijos koeficientas padidėjo tik 10 %, palyginti su kontroliniame substrate D užaugintomis salotomis (6 pav.). Kalkių purvo priedas mažina Cd bioprieinamumą salotoms – tai patvirtina mažėjantys akumuliacijos koeficientai, didėjant KP priedo koncentracijai užterštame substrate. Mažiausias akumuliacijos koeficientas (0,33) nustatytas tame variante, kuriame buvo naudojama didžiausia kalkių purvo koncentracija.



6 pav. Sunkiųjų metalų akumuliacijos koeficientai salotoms, augintoms skirtingose auginimo terpėse
Fig. 6. Heavy metal accumulation coefficients for lettuce grown on different media

Švino akumuliacijos koeficientas kontroliuotame dirvožemyje užaugintoms salotoms siekė 0,04. Pridėjus nuotekų dumblo, kuriame Pb koncentracija buvo didesnė 7,3 kartus nei D auginimo terpėje, bendroji švino koncentracija D-ND mišinyje sumažėjo 1,8 kartus. Salotoms, užaugintoms D-ND terpėje, akumuliacijos koeficientas padidėjo 4 kartus, palyginti su D terpėje vykdytu vegetaciniu bandymu (6 pav.). 5 ir 10 % kalkių purvo priedai didelės reikšmingos įtakos Pb judrumui nedarė ($p = 0,06$). Tačiau 20 % kalkių purvo priedas sumažino akumuliacijos koeficientą 1,8 karto, palyginti su variantu, kuriame stabilizuojantis priedas nebuvo naudojamas. Vario akumuliacijos koeficientas mažiausias buvo kontroliuotame variante (0,25). Pridėjus nuotekų dumblo, kuriame Cu koncentracija buvo didesnė 20 kartų nei D auginimo terpėje, bendroji vario koncentracija D-ND mišinyje sumažėjo beveik 2 kartus, palyginti su ND terpėje rasta bendrąja Cu koncentracija. Akumuliacijos koeficientas salotoms, užaugintoms D-ND terpėje, buvo 1,4 karto didesnis (0,34) nei salotoms, užaugintoms kontroliuotame substrate (6 pav.). Pradinė kalkių purvo dozė sumažino Cd bioprieinamumą, tačiau 10 ir 20 % kalkių purvo priedas reikšmingos įtakos akumuliacijos koeficiento pasikeitimui neturėjo ($p < 0,06$). Statistiškai patikimas mažiausias akumuliacijos koeficientas (0,30) nustatytas esant mažiausiai kalkių purvo koncentracijai 5D-ND mėginyje.

Cinko akumuliacijos koeficientas pats didžiausias iš visų vegetacinio bandymo variantų buvo kontroliuotame mėginyje. Toks aukštas rodiklis galėtų būti aiškinamas tuo, kad Zn yra būtinas mikroelementas augalams, todėl lapinės salotos intensyviai jį akumuliuoja, nepaisant to, kad jo koncentracija dirvožemyje buvo nedidelė (22,3 mg/kg sm). D-ND mišinyje bendroji Zn koncentracija sumažėjo per pusę, palyginti su ND substrate nustatyta bendrąja Zn koncentracija. Esant didesnei Zn koncentracijai auginimo terpėje, lapinėse salotose sukauptas Zn kiekis buvo didesnis, tačiau akumuliacijos koeficientas sumažėjo. Kalkių purvo priedas akivaizdžiai mažino Zn akumuliaciją salotose, todėl galima daryti išvadą, kad Zn judrumas, taip pat ir jo bioprieinamumas auginimo terpėse didėjant KP koncentracijai irgi mažėjo (6 pav.). Mažiausias akumuliacijos koeficientas (0,25) nustatytas variante, kuriame salotos augintos esant didžiausiai kalkių purvo priedo koncentracijai (20 %).

Remiantis anksčiau pateiktais akumuliacijos koeficientų rezultatais, matyti, kad sunkieji metalai pagal akumuliacijos gebą salotose, augintose kontroliuotame (neužterštame) dirvožemyje, išsidėsto tokia tvarka: Zn>Cd>Cu>Pb, o SM akumuliacijos eiliškumas užterštame dirvožemyje yra toks: Cd>Zn>Cu>Pb. Taip pat matyti, kad kalkių purvo priedas sunkiųjų metalų prieinamumą lapinėms salotoms labiausiai mažino kadmiui, cinkui, mažiau švinui ir mažiausiai variui. Didėjant

stabilizuojančio priedo koncentracijai substrate nuo 5 iki 20 %, Cd ir Zn akumuliacija salotose statistiškai reikšmingai mažėjo ($p < 0,005$). Švino atveju statistiškai patikimas akumuliacijos sumažėjimas stebėtas tik esant didžiausiai kalkių purvo koncentracijai (20 %). Vario atveju statistiškai reikšmingo akumuliacijos skirtumo tarp trijų skirtingų stabilizuoto substrato variantų nebuvo.

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad bendrosios sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemio ir nuotekų dumblo substrate buvo didesnės už LAND 20-2005 reglamentuojamas DLK priesmėliams: Cd – 6,8, Pb – 1,4, Cu – 5,1 ir Zn – 8,6 kartus.

2. Kadmio koncentracija salotose, užaugintose užterštame dirvožemyje (2,88 mg/kg sm), buvo artima, tačiau neviršijo Europos Komisijos nustatytos DLK salotoms (4 mg/kg sm), o švino koncentracija salotose (6,14 mg/kg sm), užaugintose užterštame dirvožemyje, siekė Europos Komisijos nustatytą DLK ribą (6 mg/kg sm).

3. Apskaičiavus bioakumuliacijos koeficientus nustatyta, kad sunkieji metalai pagal akumuliacijos gebą salotose, augintose švarame dirvožemyje, išsidėsto tokia tvarka: Zn>Cd>Cu>Pb; sunkiųjų metalų akumuliacijos eiliškumas užterštame dirvožemyje: Cd>Zn>Cu>Pb.

4. Nustatyta, kad kalkių purvo priedas sunkiųjų metalų bioprieinamumą lapinėms salotoms užterštame dirvožemyje mažino taip: Cd≈Zn>Pb>Cu. Cinko ir kadmio kaupimasis salotose reikšmingai mažėjo didinant stabilizuojančio priedo koncentraciją nuo 5 iki 20 %. Statistiškai patikimas švino akumuliacijos sumažėjimas pastebėtas tik esant didžiausiai kalkių purvo koncentracijai. Vario atveju statistiškai reikšmingo akumuliacijos skirtumo tarp trijų skirtingų stabilizuoto substrato variantų nebuvo.

Gauta 2016 01 19

Priimta 2016 03 08

LITERATŪRA

1. Bolan N. S., Adriano D. D., Curtin D. 2014. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Advances in Agronomy*. Vol. 78. P. 215–272.

2. Brown S., Chaney R., Lloyd C., Angle J., Ryan J. 1996. Relative uptake of cadmium by garden vegetables and fruits grown on long-term biosolid-amended soils. *Environmental Sciences & Technology*. Vol. 30. P. 3508–3511.

3. Burnham J. C., Hatfield N., Bennett G. F., Logan T. J. 1992. *Use of Kiln Dust with Quicklime for Effective Municipal Sludge Pasteurization and Stabilization with the N-Viro Soil Process*. ASTM Special Technical Publication. Vol. 1135. P. 128–141.

4. Butnariu M. 2012. Vegetable bioindicators of heavy metal pollution. *Journal of Ecosystem and Ecography*. Vol. 2. P. 114.

5. Kabata-Pendias A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. 534 p.

6. Keller C., McGrath S. P., Dunham S. J. 2002. Trace metal leaching through a soil-grassland system after sewage sludge application. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 31. P. 1550–1560.

7. Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in the soil using amendments – A review. *Waste Management*. Vol. 28. P. 215–225.

8. Beesley L., Marmiroli M., Pagano L., Pignoni V., Fellet G., Fresno T., Vamerli T., Bandiera M., Marmiroli N. 2013. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.). *Science of the Total Environment*. Vol. 454–455. P. 598–603.

9. Mendez A., Gomez A., Pazz-Ferreiro J., Gasco G. 2012. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*. Vol. 89. P. 1354–1359.

10. Moirou A., Xenidi A., Papaliaris A. 2001. Stabilization of Pb, Zn and Cd-contaminated soils by means of natural zeolite. *Soil and Sediment Contamination*. Vol. 10. P. 251–267.

11. Pennington J. A. T., Douglass J. S. 1994. *Bowes & Church's: Food Values of Portions Commonly Used* [žiūrėta 2016-01-18]. Prieiga per internetą: <https://books.google.lt/books?id=LTGFV-2NOySYC&pg=PA322&lpg=PA322&dq=Bowes+%26+Church%E2%80%99s+Food+Values,+1994&source=bl&ots=X6xm5hkzF&sig=mPxETlIKyRfhRSbzWEQf4S1Ygfs&hl=lt&sa=X&ei=hctQVe30-v7ywP83YDwCQ&ved=0CCIQ6AEwAA#v=onepage&q=Bowes%20%26%20Church%E2%80%99s%20Food%20Values%2C%201994&f=false>

12. Petruzzelli G., Barbaferi M., Bretzel F., Pezzarossa B. 1998. *In situ Attenuation of Heavy Metal Mobility in Contaminated Soil by Use of Paper Mill Sludge*. *Contaminated Soil*. London: Thomas Telford Publishing. 1140 p.

13. Querol X., Alastucy A., Moreno N. 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition

- of zeolite material synthesized from coal fly ash. *Chemoshpere*. Vol. 62. P. 171–180.
14. McLaren R. G., Clucas L. M., Taylor M. D. 2005. Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge. Distribution of residual metals. *Australian Journal of Soil Research*. Vol. 43. No. 2. P. 159–170.
 15. Sun Y., Zhou Q., Xu Y., Wang L., Liang X. 2011. The role of EDTA on cadmium phytoextraction in a cadmium-hyperaccumulator *Rorippa globosa*. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. Vol. 3. No. 3. P. 45–51.
 16. Šlapakauskas V., Kučinskas J. 2008. *Augalų mityba*. Akademija. 298 p.
 17. United States Environmental Protection Agency. 1992. *Technical Support Document for Land Application of Sewage Sludge: EPA-822/R-93-001*. Washington: Office of Water.
 18. Van Wyk B. E. 2005. *Lactuca sativa. Food Plants of the World: An Illustrated Guide*. Portland: Timber Press. 222 p.
 19. Wu L., Li Z., Akahane I., Liu L., Han C., Makino T., Luo Y., Christie P. 2012. Effects of organic amendments on Cd, Zn and Cu bioavailability in soil with repeated phytoremediation by *Sedum plumbizincicola*. *International Journal of Phytoremediation*. Vol. 14. P. 1024–1038.
 20. Du Y.-J., Wei M.-L., Reddy K. R., Jin F., Wu H.-L., Liu Z.-B. 2014. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization. *Journal of Environmental Management*. Vol. 146. P. 179–188.
 21. Zubbilaga M. S., Lavado S. R. 2002. Heavy metal content in lettuce plants grown in biosolids compost. *Compost Science and Utilization*. Vol. 10. P. 363–367.

Eglė Barkauskaitė, Alfreda Kasiulienė, Valdas Paulauskas, Giedrius Šlekys

ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN LETTUCE (*Lactuca sativa* L.) GROWN ON LIME-MUD STABILISED SUBSTRATE

Summary

Heavy metal accumulation in lettuce (*Lactuca sativa* L.) grown on lime-mud stabilised contaminated soil-sludge substrate was investigated in this work. It was found that total heavy metal concentrations in the soil and sewage sludge substrate were higher than the maximum permissible concentrations in soils by LAND 20-2005: 6.8 times for Cd, 1.4 for Pb, 5.1 for Cu and 8.6 times for Zn. The vegetative experiment showed that the concentration of Cd (2.88 mg/kg dm) in lettuce crops grown on the heavy metal contaminated substrate was close, but did not exceed the maximum allowable concentration for lettuce (4 mg/kg dm), established by the European Commission, while the Pb concentration (6.14 mg/kg dm) was slightly higher than the maximum allowable concentration (6 mg/kg dm). The studied heavy metals according to their accumulation capacity in lettuce grown on the contaminated soil-sludge substrate can be ranked as follows: Cd>Zn>Pb>Cu. Lime-mud additive decreased heavy metal bioavailability by lettuce grown on contaminated soil in the following order: Cd≈Zn>Pb>Cu. Cadmium and zinc bioaccumulation in lettuce decreased with increasing the concentration of lime-mud additive in the substrates. Accumulation of lead was significantly decreased only when the highest (20%) concentration of lime mud was added. No statistically significant differences between accumulation values were observed in the case of Cu.

Keywords: lettuce, heavy metals, bioavailability, accumulation, lime mud, sewage sludge