

POTENCIÁLNE BIODOSTUPNÉ FORMY ORTUTI V ANTROPOGÉNNEJ PÔDE HALDY VEĽKÁ STUDŇA (MALACHOV)

POTENTIAL BIOAVAILABLE FORMS OF MERCURY IN ANTHROPOGENIC SOIL OF THE HEAP OF VEĽKÁ STUDŇA (MALACHOV)

Nikola BENKOVÁ¹, Pavol MIDULA¹, Jozef VARGA¹, Oliver WICHE²

¹Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 55
974 01 Banská Bystrica, e-mail: nikola.benkova@umb.sk

²Technische Universität – Bergakademie Freiberg, Akademiestraße 6
09599 Freiberg, Nemecko

Abstract: *The main aim of research is to determine potentially bioavailable fractions of mercury (Hg) in area of Veľká Studňa dump-field (Malachov, Central Slovakia). In total, 12 sites were sampled. In the order to analyze these forms, single extraction was selected, accordingly the soil samples were dissolved in following substances: deionized water, ammonium acetate (pH 7; pH 5), solution of organic acids (oxalic, citric, malic, lactic in the ratio 4 : 2 : 1 : 1). The final solutions were analyzed by mass spectrometry with inducted coupled plasma (ICP-MS). The evaluation of results included the statistical correlation with soil pH and organic matter content. The highest average Hg content was found in soil solutions with organic acids (0.0137 mg kg⁻¹), while the lowest in the ones with deionized water (0.0013 mg kg⁻¹).*

Key words: *mercury, bioavailability, contamination, Veľká Studňa, Malachov*

Úvod

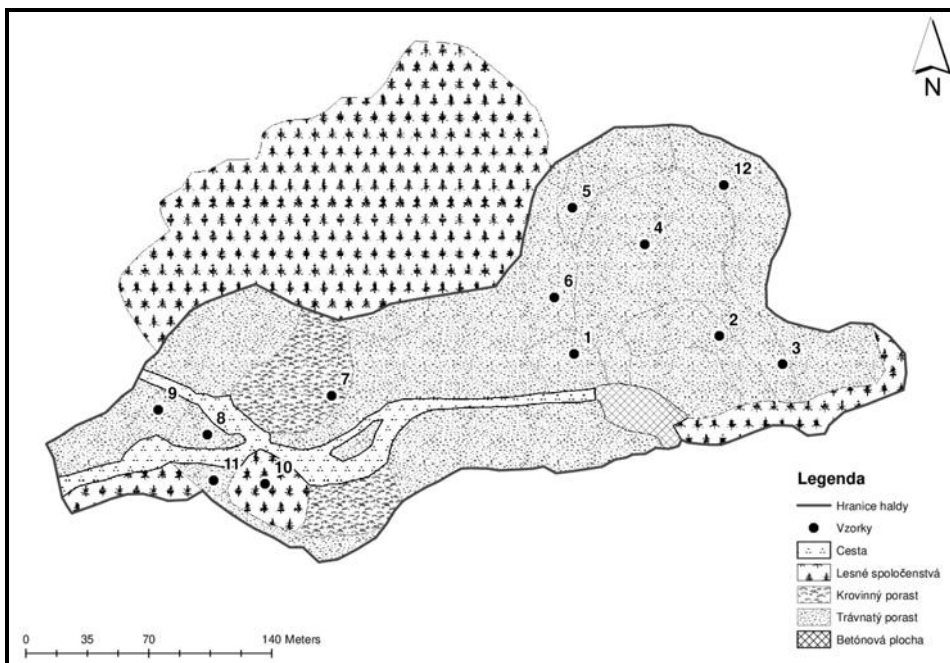
Baníctvo, banský alebo ťažobný priemysel, sa vyznačuje bohatou históriou formujúcou a zdokonaľujúcou sa dlhé obdobie. Banské aktivity majú mnohokrát za následok kontamináciu, čiže degradáciu zložiek životného prostredia rizikovými látkami. V prípade ťažby nerastných surovín je degradovanou zložkou pôda, ktorej pôvodne priaznivé fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti, ako aj všetky v nej prebiehajúce procesy boli trvalo pozmenené a nadobudli nepriaznivý stav (Barančíková et al., 2009).

Výskum bol zameraný na haldové pole Veľká Studňa, najvýznamnejšiu ložiskovú akumuláciu ortuťovej rudy lokalizovanej v Malachovskej doline, objavenú v druhej polovici 20. storočia (Butkovič, 1968). Rozmach ťažby bol dosiahnutý v rozmedzí rokov 1984 – 1986 (Maťová et al., 2008). Ťažba sa ukončila v roku 1990 (Jeleň, Galvánek, 2015). Nakoľko sú banské aktivity v súčasnosti ukončené, záujem výskumu predstavoval súčasný stupeň kontaminácie ortuťou súvisiaci s potenciálne biodostupnými formami ortuti a potenciálne možným transferom do rastlín vedúcim k nárastu bioakumulovanej ortuti v potravinovom reťazci (proces biomagnifikácie).

Materiál a metodika

Predmetom výskumu bolo zistenie koncentrácie ortuti v 12 vzorkách pôdy odoberaných mechanicky z hĺbky 10 cm (jún 2016), pričom odberové miesta boli lokalizované v rámci celej plochy haldového poľa (obr. 1).

Obr. 1: Miesta odberu pôdnych vzoriek na halde Veľká Studňa



Pôdne vzorky boli analyzované (september 2017) v laboratóriách inštitútu TU – Bergakademie vo Freibergu (Nemecko, spolková krajina Sasko).

Primárnym predmetom analýz bola identifikácia potenciálne biodostupných foriem ortuti, ktoré sme sa snažili preukázať v 4 krokoch:

- I. rozpustnosť vo vode (roztok s deionizovanou H_2O),
- II. neutrálne prostredie (roztok s octanom amónnym pH 7),
- III. kyslé prostredie (roztok s octanom amónnym pH 5),
- IV. simulácia prostredia rizosféry (roztok s organickými kyselinami).

Pre realizáciu vyššie uvedených krokov bolo prednostne nevyhnutné sušenie pôdnych vzoriek pri izbovej teplote a ich ďalšia príprava, ktorá zahŕňala homogenizáciu a mechanické rozdrvenie vzoriek pôdy na jemnozernú o veľkosti 2 mm. Pôdne vzorky sme následne navážili na potrebnú hmotnosť 6 g. Adsorpcia analyzovanej ortuti na povrch plastových skúmaviek bola redukovaná pridaním 6 % roztoku HCl.

Samotným primárnym analýzám predchádzalo stanovenie totálnej koncentrácie ortuti, pH a organickej hmoty. Pre určenie totálnej koncentrácie ortuti bol využitý mikrovlnný

laboratóny systém, konkrétne tzv. mikrovlnná digestia. Podstatou uvedenej metódy je úprava, prevedenie vzorky do roztoku. Každá pôdna vzorka sa rozpúšťala roztokom HNO_3 a HCl . Pre určenie percentuálneho zastúpenia organickej zložky vo vzorke sa z každej pôdnej vzorky odvážili 2 g, ktoré boli vystavené teplote $500\text{ }^\circ\text{C}$ počas vopred stanovenej doby. Následne sa odvážil zvyšok z pôvodných 2 g a zo zostávajúcej hmotnosti sa vypočítal a vyjadril percentuálny podiel. Pre stanovenie pôdnej reakcie bol využitý pH meter.

Chronologický postup jednotlivých krokov extrakcie mal vopred stanovený priebeh, ktorý bol nasledovný:

- ✓ **váženie pôdnej vzorky** – 0,6 g,
- ✓ **pridanie 40 ml potrebného roztoku** so zreteľom na prebiehajúci krok (deionizovaná H_2O , octan amónny pH 7, octan amónny pH 5, zmes organických kyselín),
- ✓ **miešanie** po dobu 24 hodín – kvôli dôkladnému premiešaniu vzorky s príslušným roztokom,
- ✓ **filtrácia** – za účelom odstránenia pevných častíc z pôdneho roztoku,
- ✓ **príprava roztoku pre analýzu ICP-MS, pridanie interného štandardu – Rh/Re.**

Za účelom zistenia prípadnej korelácie medzi jednotlivými koncentraciami a doplňujúcimi meraniami (pH, organická zložka) boli vypracované korelačné grafy.

Výsledky

Výsledky indikujú zvýšenú koncentráciu ortuti v odobraných pôdnych vzorkách.

Najvyššia totálna koncentrácia ortuti dosahovala hodnotu $910,8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. V prípade pH dominovali hodnoty, ktoré mali charakter mierne zásadité. Výnimkou bola hodnota pH 8,48 pri vzorke č. 7. Zastúpenie organickej zložky v analyzovaných pôdnych vzorkách predstavovalo priemerne 10,08 %. Zaujímavým faktom bolo dosiahnutie 0 % zastúpenia organickej zložky vo vzorke č. 9 a súčasne najvyššia totálna koncentrácia ortuti s hodnotou $910,8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pri uvedenej vzorke (pH v tomto prípade 7,97).

Prehľad nameraných hodnôt pH s percentuálnym zastúpením organickej zložky v jednotlivých pôdnych vzorkách znázorňuje tab. 1. Vo všeobecnosti je pozorovateľné priemerne neutrálne prostredie, ktoré má bližší sklon k zásaditému charakteru (priemer 7,44). Priemerná hodnota organickej zložky vo vzorkách tesne presahuje 10 %, pričom pri jednotlivých vzorkách sú pozorovateľné značné rozdiely. Pri vzorke č. 10 bolo dosiahnuté najvyššie percentuálne zastúpenie organickej zložky (23,50 %) a nulové percentuálne zastúpenie nastalo v prípade vzorky č. 9.

Tab. 1: Prehľad nameraných hodnôt pH s percentuálnym zastúpením organickej zložky v jednotlivých pôdnych vzorkách

Číslo vzorky	pH	Organická zložka (%)
1	7,11	13,50
2	7,38	5,00
3	7,04	13,00
4	7,31	7,50
5	7,13	4,00
6	7,32	13,50
7	8,48	6,50
8	7,63	7,00
9	7,97	0
10	7,13	23,50
11	7,64	15,50
12	7,17	12,00
Priemer	7,44	10,08

Totálna koncentrácia a namerané hodnoty (mg.kg^{-1}) v aplikovaných krokoch sú vyjadrené v tab. 2. Najvyššiu priemernú koncentráciu Hg ($0,0137 \text{ mg.kg}^{-1}$) preukazovali vzorky v simulovanom prostredí rizosféry (**Krok IV.**), ktoré bolo navodené prostredníctvom roztoku s organickými kyselinami. Najnižšia priemerná koncentrácia ($0,0013 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola dosiahnutá v prípade simulácie neutrálneho prostredia (**Krok II.**), použitím roztoku s octanom amónnym s pH 7, a v prípade využitia roztoku s deionizovanou vodou (**Krok I.**). Namerané koncentrácie v prípade kyslého prostredia roztoku s octanom amónnym s pH 5 (**Krok III.**) boli vyššie ako v prípade prvých dvoch krokov. Hodnoty sa pohybovali v rozmedzí od 0,0008 po najvyššiu hodnotu $0,375 \text{ mg.kg}^{-1}$.

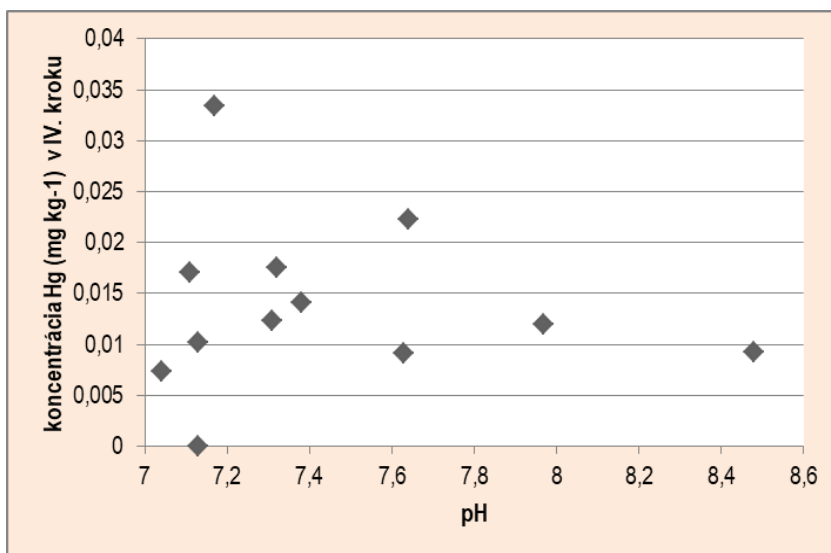
Vzhľadom na výpočty korelačných vzťahov medzi koncentráciou Hg a pH, resp. organickej zložky v konkrétnom type prostredia je možné konštatovať, že pH prostredia a percentuálne zastúpenie organickej zložky vo vzorke značnou mierou ovplyvňujú schopnosť mobility ortuti a jej ďalšiu prístupnosť pre organizmy a následnú kumuláciu.

Najvyššia priemerná hodnota ($0,0137 \text{ mg.kg}^{-1}$) bola dosiahnutá simuláciou prostredia rizosféry (**Krok IV.**), z čoho vyplýva patričná reprezentatívnosť nižšie uvedených korelačných grafov (obr. 2, obr. 3). Výpovedná hodnota grafov poukazuje na skutočnosť, že hodnota pH a percentuálne zastúpenie organickej hmoty interagujú na prítomnosť ortuti, jej nárast a prípadný pokles koncentrácie.

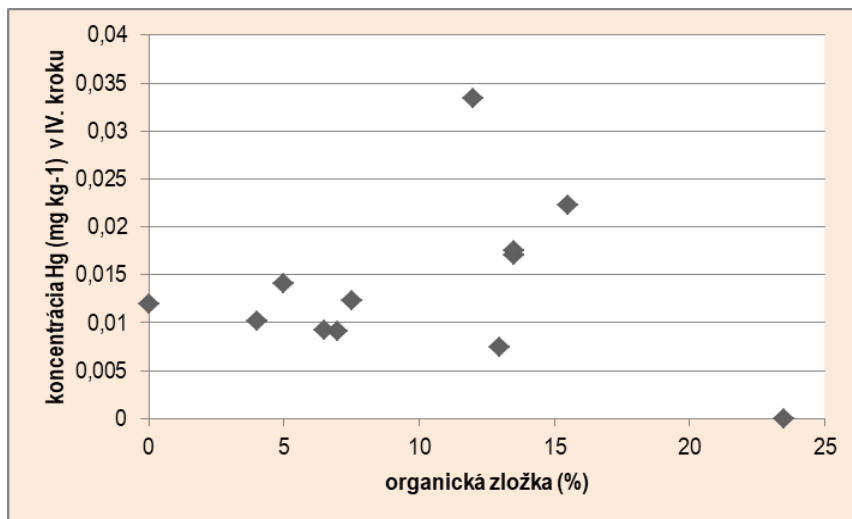
Tab. 2: Totálna koncentrácia Hg a namerané hodnoty (mg kg^{-1}) v aplikovaných krokoch (I. – roztok s deionizovanou H_2O , II. – roztok s octanom amónnym pH 7 = neutrálne prostredie, III. – roztok s octanom amónnym pH 5 = kyslé prostredie, IV. – roztok so zmesou organických kyselín = simulácia prostredia rizosféry)

Číslo vzorky	Totálna koncentrácia	Krok I.	Krok II.	Krok III.	Krok IV.
	mg.kg^{-1}				
1	380,7	0,0016	0	0,0375	0,0171
2	155,6	0,0012	0,0060	0,0086	0,0141
3	323,8	0,0007	0	0,0033	0,0074
4	359,7	0,0029	0	0,0042	0,0123
5	864,3	0,0014	0,0010	0,0035	0,0102
6	335,4	0,0023	0	0,0118	0,0175
7	143,1	0,0015	0	0,0238	0,0092
8	481,1	0,0014	0	0,0008	0,0091
9	910,8	0,0044	0	0,0161	0,0120
10	223,4	0,0042	0	0,0108	0
11	140,3	0,0015	0,0080	0,0067	0,0223
12	908,3	0,0025	0	0,0160	0,0334
Priemer	435,5	0,0021	0,0013	0,0119	0,0137

Obr. 2: Korelácia koncentrácie Hg s pH v simulovanom prostredí rizosféry



Obr. 3: Korelácia koncentrácie Hg s organickou zložkou v simulovanom prostredí rizosféry



Diskusia

Na základe skúmaných výsledkov analýzy pôdnych vzoriek odobraných zo skúmaného územia je možné deklarovať značnú mieru kontaminácie skúmaného územia ortuťou, a to dôsledkom intenzívnej banskej činnosti. Výsledky práce numericky preukázali, že priemerná hodnota všetkých meraní neprekračuje limitnú hodnotu Hg pre poľnohospodársku pôdu uvedenú v zákone č. 220/2004 Z. z. Limitné hodnoty Hg, ako rizikového prvku v poľnohospodárskej pôde, sú legislatívne zadané zákonom č. 220/2004 Z. z. v závislosti od konkrétneho pôdneho druhu:

- piesočnatá, hlinito-piesočnatá: 0,15 mg.kg⁻¹,
- piesočnato-hlinitá, hlinitá: 0,50 mg.kg⁻¹,
- ílovito-hlinitá, hlinitá: 0,75 mg.kg⁻¹.

Priemerná totálna koncentrácia Hg v jednotlivých pôdnych vzorkách predstavuje hodnotu 435,5 mg.kg⁻¹ (rozmedzie 140,3 – 910,8 mg.kg⁻¹) a mnohonásobne prekračuje legislatívou stanovené limitné hodnoty Hg. Územie haldy sa síce vyznačuje hrubozrnným charakterom a výraznou skeletnosťou, porovnanie s limitmi stanovenými pre poľnohospodársku pôdu však zostáva adekvátne. Haldové pole podľa klasifikácie pôd spadá pod antrozem ako antropogénna pôda, pre ktorú nie sú stanovené legislatívne limitné hodnoty. Uvedený fakt poukazuje na možnú alternatívu pri výbere limitnej hodnoty Hg pre poľnohospodársku pôdu, ktorá sa uprednostnila z nasledovného dôvodu – všeobecné limity zahrňujúce a berúce do úvahy aspekt ľudského zdravia. Prekročením práve týchto limitov vzniká ohrozenie nielen spomínaného faktora ľudského zdravia, ale najmä zložiek životného prostredia. Vyššie koncentrácie spôsobujú prechod a kumuláciu

Hg v rastlinnom organizme a následne môže dochádzať k biomagnifikácii v potravinovom reťazci.

Po vykonaných analýzach sme mali k dispozícii údaje preukazujúce zvýšené hodnoty Hg prítomnej v pôdných vzorkách. Zaujímavé je však porovnanie vysokých hodnôt totálnej koncentrácie Hg s nameranými hodnotami v jednotlivých aplikovaných krokoch. Odôvodnením môže byť skutočnosť, že v pôdných vzorkách je prítomný minerál cinabarit (HgS), ktorý rastliny neasimilujú koreňovým systémom. Je potrebné uvažovať o prípade, v ktorom sa elementárna ortuť vo forme Hg⁰ vyparuje z pôdy, čím sa stáva súčasťou ovzdušia (Higueras et al., 2015) a následne môže byť rastlinným organizmom prijatá prostredníctvom procesu respirácie (O'Leary & Plaxton, 2016). Akonáhle je ortuť organizmom prijatá, zotrúva v ňom vďaka svojej vysokej bioakumulačnej schopnosti (Rózański et al., 2016; Patra & Sharma, 2000).

V prípade, ak by sme analýzy vykonávali aj z rastlinnej hmoty, je možné prognózovať vyššie namerané koncentrácie, keďže Hg je veľkou mierou viazaná na organickú hmotu (Rózański et al., 2016; Dadová, 2014; Poulin & Gibb, 2008). Uvedenú skutočnosť potvrdila aj štúdia Midulu & Wichea (2018) realizovaná práve na halde Veľká Studňa. Cieľom analýz bolo zisťovanie obsahu Hg v rastlinných pletivách. Obsah Hg v niektorých rastlinných druhoch bol významný, konkrétne vzorky smreku obyčajného (*Picea abies*) obsahovali až 24 mg.kg⁻¹, čo je opäť možné vysvetliť skutočnosťou vysokého bioakumulačného potenciálu Hg v organickej hmote. Dosahované hodnoty v smreku obyčajnom môžu byť odôvodnené aj jeho koreňovou sústavou prenikajúcou do väčších hĺbok (než v akých boli odobrané pôdne vzorky), v ktorých sa môžu nachádzať vyššie obsahy Hg. Ďalšou možnou alternatívou vstupu potenciálne biodostupných foriem Hg do rastlinných pletív smreku obyčajného je interakcia so symbiotickými hubami, ktorých výskyt je očakávanejší vo väčších hĺbkach. Možnou alternatívou zostáva aj vyššie uvedená forma vstupu Hg⁰ v procese respirácie. V závislosti na vopred zvolenej metodike a postupe analyzovania sme spomínanú formu skúmania organickej hmoty neuplatňovali, a tým pádom naše výsledky síce dosahujú nižšie hodnoty, ale preukazujú určitý stupeň kontaminácie skúmaným ťažkým kovom.

Následkom banskej činnosti a súvisiacej kontaminácie prostredia na území opustených ortuťových ložísk sa venujú mnohé práce a štúdie nielen slovenských, ale aj zahraničných vedeckých kolektívov. Jednou z menovaných je aj štúdia z opusteného ortuťového ložiska Merník nachádzajúceho sa v okrese Vranov nad Topľou (Prešovský kraj, východné Slovensko). Kulikova et al. (2018) výskumom zistili, že obsahy monitorovaných kovov (okrem Hg aj Cr a Ni) boli značne široko-rozsiahle a ich koncentrácie prekračovali limitné hodnoty stanovené platnou legislatívou. Najvyššie koncentrácie Hg vykazovali vzorky odobrané z hĺbky 60 cm. Rovnako ako v prípade malachovského revíru, aj v tomto prípade sa jedná o antropogénne podmienené koncentrácie Hg, ktoré sú dôsledkom ťažobnej činnosti ortuťových ložísk. Zaujímavým je aj fakt, pri ktorom je porovnávaná priemerná koncentrácia Hg – v rámci okolia je mnohonásobne vyššia, ako je uvádzaný priemer pre pôdy SR, na druhej strane je však značne nižšia v porovnaní s pôdami, na ktorých tiež prebiehala banská činnosť.

Dôkazom korelácie ťažby ortuťovej rudy a vysokých úrovní kontaminácie ŽP ťažkými kovmi (v danom prípade Hg) je štúdia autorov Demková et al. (2017). Svojím výskumom potvrdili aj skutočnosť, že ťažké kovy nie sú biologicky odbúrateľné, následkom čoho zotrávajú naakumulované v pôde niekoľko rokov. Na odberových miestach bol stanovený veľmi vysoký stupeň kontaminácie, tým pádom prekročené povolené limitné hodnoty, ktoré hodnotí MŽP SR, čo si vyžaduje patričné opatrenia na zníženie stupňa kontaminácie.

Záver

Výsledky výskumu poukazujú na mnohonásobné prekročenie totálnej koncentrácie ortuťi v porovnaní s limitnými hodnotami stanovenými platnou legislatívou.

Najvyššia priemerná koncentrácia potenciálne biopristupných foriem Hg bola dosiahnutá navodením prostredia rizosféry, roztokom s organickými kyselinami, a to 0,0137 mg.kg⁻¹. Najnižšia priemerná koncentrácia (0,0013 mg.kg⁻¹) bola nameraná v prípade simulácie neutrálneho prostredia. Neutrálny charakter prostredia tak len minimálnym spôsobom ovplyvňuje koncentráciu Hg. Simuláciou kyslého prostredia sme získali vyššie koncentrácie v porovnaní s neutrálnym typom prostredia, čo znamená, že s klesajúcou hodnotou pH z neutrálneho do acidneho charakteru narastá potenciálna prístupnosť Hg pre rastliny. Uvedená skutočnosť smeruje aj k jednému z možných riešení sanácie územia, a to udržanie súčasných hodnôt pH, ktoré sa pohybujú v rozmedzí 7,04 – 7,97 (výkyv 8,48 pri vzorke č. 7) a teda majú charakter neutrálny až mierne zásaditý. Medzi ďalšie možné alternatívy zníženia stupňa kontaminácie ortuťou je možné zaradiť proces fytoremediácie. Vysadením vhodných rastlinných druhov schopných naakumulovať toxický prvok a fixovať ho vo svojom organizme (bioakumulátorov), je možné znížiť úroveň kontaminácie na halde Veľká Studňa. Po procese fixácie ťažkého kovu (v tomto prípade ortuťi) rastlinným organizmom, nastane proces kosby a následné spálenie rastlinnej hmoty – popol, odpad, musí byť bezpečne skladovaný, aby nedochádzalo ku kontaminácii zložiek životného prostredia. Prínosom môže byť aj podpora procesu sukcesie výsadbou a šírením pôvodných druhov bylín a drevín.

PodĎakovanie

Tento projekt bol vypracovaný s finančnou podporou German Academic Exchange Service (DAAD) – projekt 30110017 DAAD GEOMATENUM International.

Literatúra

BARANČÍKOVÁ, G. et al., 2009: Chémia životného prostredia. Prešov: Prešovská univerzita v Prešove. 255 s, ISBN 978-80-555-0082-9.

BUTKOVIČ, Š., 1968: Po stopách výroby ortuťi na Slovensku. Bratislava: ALFA. 118 s, ISBN 1735-5875.

DADOVÁ, J., 2014: Geochemická charakteristika ortuti (výskyt, ťažba, výroba, toxicita). Acta Universitatis Matthiae Belii series Environmental Management, 16, 1, s. 1 – 6, ISSN 1338-4430.

DEM KOVÁ, L., JEZŇÝ, T., BOBUL'SKÁ, L., 2017: Assessment of Soil Heavy Metal Pollution in a Former Mining Area - Before and After the End of Mining Activities. Soil and Water Research, 12, 3, p. 1 – 8, ISSN 1801-5395.

HIGUERAS, P. et al., 2015: Mercury Soil Pollution in Spain: A Review. Spain: University of Castilla – La Mancha. [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/277017677_Mercury_Soil_Pollution_in_Spain_A_Review.

JELEŇ, S., GALVÁNEK, J., 2015: Historické lokality ťažby medených a ortuťových rúd v okolí Banskej Bystrice. Geografická revue, 11, 2, s. 25 – 53, ISSN 1336-7072.

KULIKOVA, T., BRACHTÝR, O., LACINA, P., 2018: Kontaminácia pôd ortuťou a vybranými potenciálne toxickými prvkami na území bývalého ťažobného areálu: štúdia z opusteného Hg ložiska Memík (Východné Slovensko). Phytopedon, 17, 1, s. 17 – 22, ISSN 1336-1120.

MAŤOVÁ, V. et al., 2008: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Malachov – Veľká studňa. Záverečná správa. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra. 280 s.

MIDULA, P., WICHE, O., 2018: Mercury contamination in top soil and selected plant species in area of Veľká Studňa Hg-Deposit (Malachov, Slovakia). Applied Biotechnology in Mining. Ukraine: National Technical University, p. 32 – 39.

O'LEARY, M. B., PLAXTON, C. W., 2016: Plant Respiration. Australia: University of Western Australia. [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/268077601_2014_O'Leary_Plaxton_DMello_Ch16.

PATRA, M., SHARMA, A., 2000: Mercury toxicity in plants. The Botanical Review, 66, 3, p. 379 – 422, ISSN 0006-8101.

POULIN, J., GIBB, H., 2008: Mercury: Assessing the environmental burden of disease at national and local levels. Environmental Burden of Disease Series. Geneva: Public Health and the Environment, 16, 60, ISSN 1728-1652.

RÓZAŇSKI, L. S., CASTEJÓN, P. M. J., FERNÁNDEZ, G. G., 2016: Bioavailability and mobility of mercury in selected soil profiles. Environmental Earth Sciences, 75, 13. [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/304990393_Bioavailability_and_mobility_of_mercury_in_selected_soil_profiles.

Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.