

# Acta Facultatis Ecologiae



Journal of Faculty of Ecology and Environmental Sciences  
Technical University in Zvolen

Volume 17  
2007

**VUŽŇÁKOVÁ E. & ŠTOFKOVÁ M.**  
The Study of Recovery of Precious Metals from Acid Solutions by Ion Exchangers

**CARACH V.**  
The Influence of Personal Car Speed on Nitrogen-oxides Production during „Cold“ Car Operation

**CARACH V.**  
The Influence of Using LPG Device on CO<sub>2</sub> Emissions from Personal Passenger Cars

**LALÍK V., VANEK M., FARBIÁKOVÁ K. & SCHWARZ M.**  
Emission monitoring of Contaminating Substances from welding Process

**DAŇOVÁ D., TOROPILA M., KAFKA I. & KALENIČOVÁ Z.**  
Changes in the Organism of Chickens After Effect of ionizing Radiation and Zinc

**ČERKALA E. & VAJLIKOVÁ M.**  
Administrative Legal Liability

**PERTILE E.**  
Suitability Analysis of Waste Rock Application in Hydric Reclamation in the Natural Water-bearing Subsidence Troughs in OKR

**ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ J.**  
Importance of Biological Monitoring of cooling Waters

**ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ J., BEZDĚKOVÁ E., LOUČKOVÁ P., & NEKOVÁŘOVÁ J.**  
Environmentally Friendly Inhibition of Pathogenic Bacteria and Algae Propagation Due Phtalocyanine Agents

**OLLEROVÁ H., MARUŠKOVÁ A., KONTRIŠOVÁ O. & KONTRIŠ J.**  
The Usage of Herb Species for Identification of the Mercury Load in the Environment

# Acta Facultatis Ecologiae

Journal of Faculty of Ecology and Environmental Sciences  
Technical University in Zvolen

Volume 17

2007

## **Editorial Board**

Editor-in-Chief  
Olga Kontrišová

Vice-Editor-in-Chief  
Dagmar Samešová – Environmental Section

Executive Editor  
Marián Schwarz – Environmental Section

Technical Editor  
Vladimír Lalík, Hana Ollerová

### Members

Miroslav Badida, Ján Derca, Ján Gáper, Dušan Holoubek, Juraj Hreško, Peter Jančura,  
Karol Kočík, Juraj Ladomerský, Andrej Oriňák, Włodzimierz Prądziński, Ján Supuka

## OBSAH / CONTENTS

VUŽŇÁKOVÁ E. & ŠTOFKOVÁ M. Štúdium získavania ušľachtilých kovov z kyslých roztokov pomocou iónomeničov The Study of Recovery of Precious Metals from Acid Solutions by Ion Exchangers.....	5
CARACH V. Vplyv rýchlosti osobného automobilu na produkciu emisií oxidov dusíka za studenej prevádzky osobného automobilu The Influence of Personal Car Speed on Nitrogen-oxides Production during „Cold“ Car Operation.....	11
CARACH V. Vplyv použitia splyňovacieho zariadenia na množstvo emisií CO <sub>2</sub> z osobných automobilov v cestnej doprave The Influence of Using LPG Device on CO <sub>2</sub> Emissions from Personal Passenger Cars .....	17
Lařík V., VANEK M., FARBIÁKOVÁ K. & SCHWARZ M. Monitoring emisií znečisťujúcich látok vznikajúcich v procese zvarovania Emission monitoring of Contaminating Substances from welding Process .....	21
DAŇOVÁ D., TOROPILA M., KAFKA I. & KALENIČOVÁ Z. ZMENY V ORGANIZME KURČIAT PO ÚČINKU IONIZUJÚCEHO ŽIARENIA A ZINKU CHANGES IN THE ORGANISM OF CHICKENS AFIER EFFECT OF IONIZING RADIATION AND ZINC.....	27
ČERKALA E. & VAJLIKOVÁ M. Administratívnoprávna zodpovednosť Administrative Legal Liability .....	33
PERTILE E. Suitability Analysis of Waste Rock Application in Hydric Reclamation in the Natural Water-bearing Subsidence Troughs in OKR .....	37
ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ J. Importance of Biological Monitoring of cooling Waters.....	41
ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ J., BEZDĚKOVÁ E., LOUČKOVÁ P., & NEKOVÁŘOVÁ J. Environmentally Friendly Inhibition of Pathogenic Bacteria and Algae Propagation Due Phtalocyanine Agents.....	47
OLLEROVÁ H., MARUŠKOVÁ A., KONTRIŠOVÁ O. & KONTRIŠ J. The Usage of Herb Species for Identification of the Mercury Load in the Environment.....	55



## ŠTÚDIUM ZÍSKAVANIA UŠĽACHTILÝCH KOVOV Z KYSLÝCH ROZTOKOV POMOCOU IÓNOMENIČOV

Lenka VUŽŇÁKOVÁ & Magdaléna ŠTOFKOVÁ

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, lenka.vuznakova@tuke.sk, magdalena.stofkova@tuke.sk

### ABSTRACT

Vužňáková L., Štofková M.: **The Study of Recovery of Precious Metals from Acid Solutions by Ion Exchangers**

Precious metals (PM) include iridium, osmium, palladium, platinum, rhodium, ruthenium gold and silver thanks to their rare properties have found many practical applications in different branch of industry. The limited world sources, low contents of PM in ores and high cost of their recovery become serious problem and have led to the development of new processes for the recovery of these metals from the spent materials. There is a need for new processes specially focused on the recovery of these metals from waste treatment solution and diluted acid solutions such as those resulting from mining and treatment activities or exhausted leaching liquors. The sorption of Pd(II) on the macroporous chelating resin Lewatit TP 214 and influence of Zn(II) and Cu(II) ions has been investigated. The results obtained in chloride media showed adsorption for Pd(II) (99%), for Zn(II) (6–44%) and for Cu(II) (42–100%), depending on metal concentration.

**Key words:** ion exchange, Lewatit TP 214, Pd (II), Zn (II), Cu (II)

### ÚVOD

Nedostatok primárnych surovín s obsahom ušľachtilých kovov (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru a Os), nízky obsah týchto kovov v surovinách a vysoké náklady na ich získavanie podnietili zvýšený záujem po hľadani nových možností ich získavania. Vhodnou alternatívou sa javí ich získavanie z druhotných surovín. Vzhľadom na skutočnosť, že majú nenahraditeľné postavenie v mnohých odvetviach priemyslu, z roka na rok je možné sledovať narastajúci dopyt po týchto kovoch. Využívajú sa v chemickom, automobilovom, elektrotechnickom, sklárskom, naftovom priemysle ale aj v medicíne a klenotníctve. Časť výrobkov s obsahom týchto kovov sa tak po uplynutí doby svojej životnosti stáva vhodnou surovinovou základňou pre ich získavanie.

Je možné pyrometalurgické spracovanie druhotných surovín, avšak jeho veľkou nevýhodou

je, že je zvyčajne málo selektívne a ekonomicky nákladné. Pozornosť sa preto sústreďuje najmä na vývoj hydrometalurgických spôsobov spracovania týchto odpadov.

Na získavanie ušľachtilých kovov z druhotných surovín sa v hydrometalurgii najčastejšie používa technológia lúhovania v lúčavke kráľovskej. Do roztoku sa však spolu s ušľachtilými kovmi dostávajú aj sprievodné neželezné kovy. Strategickým uzlom uvedených technológií sa tak stáva oddelenie ušľachtilých kovov od sprievodných neželezných kovov.

V súčasnej dobe sú k dispozícii viaceré technológie získavania ušľachtilých kovov z roztokov, ktoré sú založené na fyzikálno-chemických procesoch. Medzi nimi dominujú procesy cementácie a elektrolýzy, ktoré sú vhodnými technikami pre spracovanie koncentrovanejších roztokov s obsahom ušľachtilých kovov. Vzhľadom na nízky obsah ušľachtilých kovov v odpadoch (cca 1%), sa

lúhovaním v lúčavke kráľovskej získavajú roztoky s nízkym obsahom týchto kovov. Najvhodnejšie spôsoby pre selektívne získavanie nízkych koncentrácií ušľachtilých kovov z kyslých roztokov sú kvapalinová extrakcia a iónová výmena. Vyznačujú sa vysokou selektívnosťou a účinnosťou procesu.

Iónovou výmenou podľa definície IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) označujeme:

- 1) proces, pri ktorom je adsorpcia jedného alebo viacerých druhov iónov sprevádzaná súbežne desorpciou (výmenou) ekvivalentného množstva jedného alebo viacerých iónov iného druhu,
- 2) proces výmeny iónov medzi roztokom a iónomieničom.

Iónová výmena našla uplatnenie v rôznych oblastiach ľudskej činnosti. Najbežnejšie sa s ňou stretávame pri čistení vôd, ale aj pri príprave rôznych kyselín, zásad a solí, v analytickej chémii pri chromatografii, v potravinárskom priemysle pri príprave vína, cukru, dokonca aj v medicíne a farmakológii a samozrejme v chemickom priemysle.

### Ušľachtilé kovy

Ušľachtilé kovy sa vyznačujú veľkou chemickou stálosťou a odolnosťou voči chemickej korózii v širokom rozmedzí teplôt. Majú osobitú schopnosť rozpúšťať plyny, ktorá klesá v rade:  $\text{Pd} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Os}$ . Paládium je schopné pri teplote 80 °C a tlaku 101 kPa rozpustiť až 900 násobok objemu vodíka, v porovnaní s vlastným objemom. Platina rozpúšťa vodík asi deväťkrát menej ako paládium. Je však schopná v podstatnej miere rozpúšťať kyslík. Rozpúšťanie vodíka v paládiu, prípadne kyslíka v platine sa využíva v súvislosti s katalytickým účinkom týchto prvkov v hydrogenačných a oxidačných procesoch. Vo všeobecnosti majú všetky kovy platínovej skupiny dobré katalytické vlastnosti.

Kvôli výnimočným chemickým a fyzikálnym vlastnostiam je rozpúšťanie ušľachtilých kovov veľmi obtiažne a vyžaduje si prítomnosť silného oxidačného činidla. Na tieto účely sa používa roztok lúčavky kráľovskej (LK). Efektívnejší ako lúhovanie v LK sa ukázal proces, v ktorom sa ako lúhovacie činidlo používa HCl s prídavkom chlóru, ktorý vedie k zvýšeniu oxidačného potenciálu roztoku.

Keďže prevažná časť procesov používaných v hydrometalurgii ušľachtilých kovov vyžaduje

použitie HCl, ušľachtilé kovy sa v priemyselných roztokoch nachádzajú vo forme chlórkomplexov.

### Spotreba ušľachtilých kovov

Ročná svetová spotreba striebra sa odhaduje na 58,44 kt. Z tohto množstva predstavuje spotreba striebra vo fotografickom priemysle 5,63 kt. Pri výrobe mincí a medailí sa spotrebovalo 1,3 kt a na výrobu šperkov a drobného tovaru 7,7 kt Ag. Spotreba striebra v ďalších priemyselných aplikáciách predstavovala 11,42 kt [1].

Svetová spotreba zlata je sústredená z 85% do výroby šperkov, 10% predstavuje priemyselné využitie, 3% výroba mincí a 2% stomatológia [2]. V roku 2005 predstavovala svetová spotreba zlata 3,75 kt [3].

Celosvetová spotreba Rh v roku 2004 bola podľa [4] 22,5 kt. Najväčším dodávateľom (80%) bola Juhoafrická republika a navyše Rh sa spotrebovalo pri výrobe autokatalyzátorov (19,7 kt).

Takmer 58% z celkovej svetovej spotreby Ru (20,9t) sa využíva v elektronickom priemysle, 13,3% v chemickom, 14,2% v elektrochemickom a 14,5 v iných priemyselných aplikáciách.

Celosvetová ročná spotreba irídia sa odhaduje na 3,6 t. Jeho aplikácia je takmer rovnomerne rozdelená medzi chemický (21,5%), elektrochemický (22,4%), elektronický priemysel (25,9%) a ďalšie odvetvia priemyslu (30,2%).

Celosvetová spotreba platiny vzrástla v priebehu rokov 1996 až 2005 zo 154,2 t na 208,7 t ročne.

Aj keď sa údaje o celkovej ročnej spotrebe paládia uvedené v Johnson & Matthey Platinum 2005 report a GFMS Platinum & palladium Survey 2005 líšia, je zrejmé, že najväčším svetovým dodávateľom Pd je Rusko. Jeho produkcia tvorí takmer polovicu svetových dodávok, čo predstavuje 118,5 t (resp. 87,1 t). Celosvetová ročná spotreba Pd v roku 2005 predstavovala 214,3 t (resp. 173,2 t) [5, 6].

### Aplikácie ušľachtilých kovov v praxi

Ušľachtilé kovy sa vzhľadom k ich vysokej elektrickej vodivosti a chemickej stálosti používajú v chemickom priemysle ako inertné materiály, v elektrotechnike ako vynikajúce vodiče a predovšetkým v automobilovom priemysle ako katalyzátory pri zneškodňovaní exhalátov z výfukových plynov.

Nasledujúca časť popisuje viaceré z hlavných využití týchto kovov.

### Autokatalyzátory

Autokatalyzátory predstavujú najrozsiahljšiu aplikáciu kovov platinovej skupiny. Platina, paládium a ródium nanosené zväčša na keramickom nosiči slúžia ako katalyzátor na redukciu oxidu uhľnatého, uhl'ovodíkov a oxidov dusíka na legislatívne prípustnú normu.

### Priemysel

#### Výroba kyseliny dusičnej

Mnoho chemických procesov využíva katalyzátory na báze kovov platinovej skupiny na zlepšenie účinnosti reakcií. Platinový katalyzátor sa využíva pri výrobe kyseliny dusičnej už viac ako storočie.

#### Hard disky

Potreba uchovávať v počítačoch stále väčšie a väčšie množstvo informácií viedla k rapídnemu nárastu použitia platiny pre zväčšenie kapacity hard diskov. Dnes hard disky obsahujú platínu ako súčasť ich magnetických vrstiev.

#### Zubná technika

Okrem zlata, ktoré sa na tieto účely využíva v najväčšej miere sa aj platina, a v čoraz väčšej miere aj paládium spoločne s ďalšími kovmi (malé množstvá ruténia a/alebo irídia) využívajú na výrobu zliatin pre zubnú techniku.

#### Sklo

Platina sa využíva pri výrobe rozličných typov sklenených materiálov najmä z dôvodu vysokého bodu tavenia, mechanickej stálosti a odolnosti voči korózii. K platine sa v sklenených materiáloch pridáva taktiež ródium za účelom zvýšenia odolnosti a predĺženia životnosti materiálu.

#### Ropa

Platinové katalyzátory sa využívajú aj na zlepšenie kvality nízko oktánovej nafty a pri výrobe ropných poloproduktov určených na produkciu platov syntetickej gumy a polyesterových vlákien. Paládium má svoje uplatnenie v procese krakovania. Pri spracovaní ropy a jej produktov sa využívajú taktiež irídium.

#### Silikóny

V oblasti výroby konzervačných materiálov má platina najväčšie uplatnenie pri výrobe silikónov. Pridávanie platiny do týchto materiálov napomáha zlepšiť ich vlastnosti a rozširuje možnosti využitia v každodennom živote.

### Elektronické súčiastky

Komponenty s obsahom paládia, zlata a striebra sa nachádzajú takmer vo všetkých typoch elektronických zariadení, najmä vo viacvrstvových keramických čipoch, kondenzátoroch, vodivostných obvodoch, konektoroch a nosných rámoch plošných spojov.

### Téglíky

Kvôli vysokej teplote tavenia a ďalším výhodným vlastnostiam ako je chemická odolnosť a stálosť sa platina a irídium používajú na výrobu téglíkov používaných pre rozličné aplikácie.

### Medicína

V istých formách platina inhibuje delenie buniek. Z tohto dôvodu sa vyvíjajú lieky na báze platiny, ktoré sa aplikujú pri liečbe niektorých druhov rakoviny. Platina je ideálna na uvedené účely z dôvodu inertnosti a dobrej elektrickej vodivosti.

### Senzory

Platinové senzory sa využívajú napríklad na meranie množstva kyslíka a NO<sub>x</sub> v automobilovom priemysle. Kovy platinovej skupiny sa uplatnili aj pri výrobe fólií, diskov a elektród do senzorov využívaných v medicíne.

### Klenotníctvo

Spotreba ušľachtilých kovov v klenotníctve predstavuje druhú najväčšiu oblasť využitia týchto kovov. Najviac sa na výrobu šperkov spotrebuje zlato a striebro. V priebehu posledných rokov je možné sledovať aj nárast spotreby paládia a platiny.

Ďalšie možnosti aplikácie ušľachtilých kovov:

- mince (Au, Ag)
- fotografický priemysel (Ag)
- spájacie materiály (Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Os)
- filmy, prášky (Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os)
- chemikálie (Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os)

### **Odpady s obsahom ušľachtilých kovov**

Opotrebované výrobky z uvedených odvetví priemyslu a odpadové materiály z výroby sa stávajú vhodnou druhotnou surovinou pre získavanie ušľachtilých kovov. Na nasledujúcich riadkoch je uvedený stručný prehľad druhotných surovín z jednotlivých priemyselných odvetví, ktoré sa stávajú surovinou pre sekundárne získavanie ušľachtilých kovov.

#### Elektronický priemysel

- Elektronika (pozlátané púzdra, konektory, pätky,...)



- Analógové telefónne ústredne a ich diely (releové ústredne, križové spínače)
- Výpočtová technika (procesory, plošné spoje, ...)
- Elektronika (diódy, tyristory, tranzistory, ...)
- Mobilné telefóny a ich diely (plošné spoje, pozláténé kontakty od batérií)

#### Automobilový priemysel

- Autokatalyzátory

#### Výrobky z kovov platinovej skupiny

- Časti meracej a regulačnej techniky (meracie sondy, odporové teplomery)
- Termočlánky
- Laboratórne náradie (téglíky, misky, lodičky, ...)

#### Dentálne materiály

- Korunky
- Mostíky
- Amalgámy

#### Odpady z klenotníckej výroby

- Úlomky
- Mince
- Oplachové vody

#### Odpady zo sklárskej výroby

- Farby
- Handry
- Oplachové vody
- Výrobky

#### Iné

- RTG snímky
- Galvanické roztoky
- Katalyzátory,
- Oplachové vody z prevádzok

Na spracovanie primárnych surovín s obsahom ušľachtilých kovov, ale aj na spracovanie odpadov, ktoré vznikajú pri ich úprave a na spracovanie druhotných surovín sa najčastejšie používa technológia lúhovania v lúčavke kráľovskej. Touto technológiou získavame kovy po vylúčení klasickým spôsobom vo forme chloroamónnych komplexov.

Keďže technické operácie neprebiehajú so 100% účinnosťou, aj premyvacie a odpadové vody, ktoré získame ešte stále obsahujú ušľachtilé kovy. Tieto vody môžeme vrátiť do procesu, alebo sa odvádzajú ako odpadové vody. Vzhľadom k vysokým cenám ušľachtilých kovov je v záujme spoločnosti získavať tieto kovy aj z odpadových vôd.

Charakteristické je, že druhotné suroviny obsahujú 10–100 násobne vyššie koncentrácie ušľachtilých kovov ako primárna surovina.

V závislosti od koncentrácie kovov v roztoku je možné uvažovať o vhodnosti napríklad týchto uvedených metód na získavanie kovov z roztokov. Nasledujúci prehľad ponúka len niektoré vybrané metódy z viacerých vhodných pre uvedený účel.

Metóda	Vhodná koncentrácia
Iónová výmena,	
kvapalinová extrakcia	< jednotky $\text{gdm}^{-3}$ (= 1mg / 1ml)
Adsorpcia na aktívne uhlie	< 1 $\text{gdm}^{-3}$
Elektrolytické vylučovanie	10–100 $\text{gdm}^{-3}$
Cementácia	10–100 $\text{gdm}^{-3}$
Precipitácia / kryštalizácia	> jednotky $\text{gdm}^{-3}$

Keďže koncentrácie ušľachtilých kovov v reálnych roztokoch sa pohybujú v rozmedzí 1–800  $\mu\text{g/ml}$ , je zrejmé, že vhodnými metódami na získavanie ušľachtilých kovov z tohto typu roztokov sú iónová výmena a kvapalinová extrakcia.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť tohto príspevku je venovaná získavaniu paládia pomocou monosférického makroporézneho iónomeniča chelátového typu Lewatit TP 214 (Tab. 1), ktorý bol vyvinutý firmou Bayer na získavanie ortuti z odpadových vôd.

Experimenty boli uskutočnené so syntetickými roztokmi Pd (II), Cu (II) a Zn (II), ktoré boli pripravené rozpustením ich solí v 2M HCl. Experimenty boli uskutočnené pri teplote 20 °C.

Tab. 1 Characteristics of resin Lewatit TP 214

Skelet	polystyrén
Funkčná skupina	tiomočovina
Iónová forma	$\text{Na}^+$
Zadržiavanie vlhkosti	43–48%
Veľkosť častíc	0,55 (+/- 0,05) mm
Celková výmenná kapacita	2 eq/l
Max. pracovná teplota	80 °C
Pracovné pH	0–10

Bola použitá statická metóda iónovej výmeny; 2ml napučaného iónomeniča sa uzavreli v banke s 25ml roztoku a trepané na trepačke (140 kmitov/min). Po 3 hodinách trepania boli fázy oddelené

filtrácii a koncentrácia kovov v roztoku bola stanovená pomocou metódy AAS.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Statická sorpcia Pd (II), Cu (II) a Zn (II) z jednosložkových roztokov

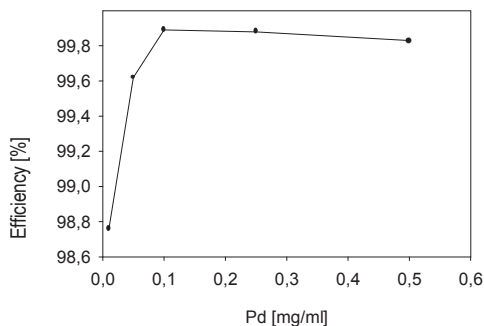


Fig. 1 Efficiency of Pd sorption depending on metal concentration

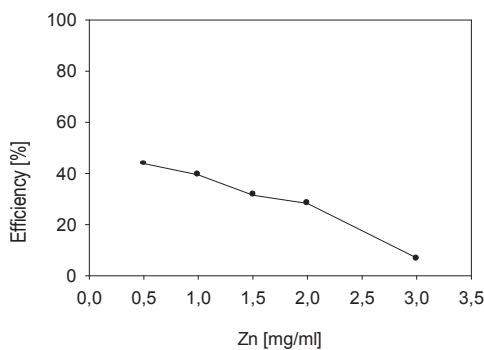


Fig. 2 Efficiency of Zn sorption depending on concentration

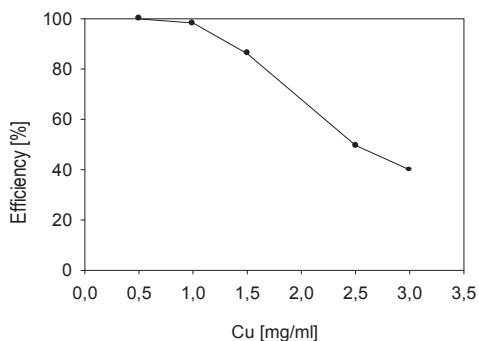


Fig. 3 Efficiency of Cu sorption depending on concentration

Na obrázkoch 1, 2 a 3 je znázornená účinnosť sorpcie jednotlivých kovov z monokomponentných syntetických roztokov. Ako vidieť, použitý iónomenič vykazuje vysokú účinnosť pre sorpciu paládia a meď, už menej zinku.

Statická sorpcia Pd (II), Cu (II) a Zn (II) z viacložkových roztokov

Bolo preukázané, že meď a zinok nemajú vplyv na sorpciu paládia (Obr. 4, 5, 6). Účinnosť sorpcie paládia dosahovala vo všetkých prípadoch 98,8–99,8 %.

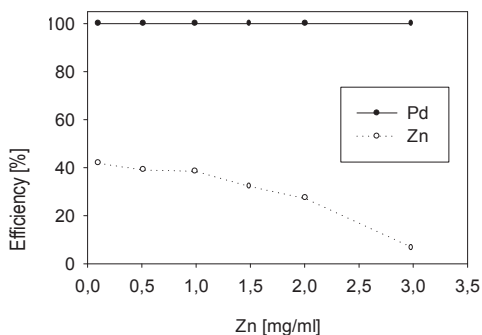


Fig. 4 Influence of Zn (II) concentration on Pd (II) sorption; [Pd] = 0.01 mg/ml

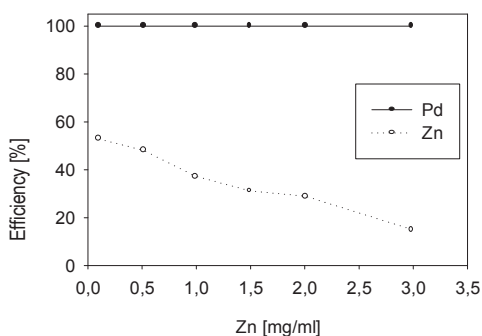


Fig. 5 Influence of Zn (II) concentration on Pd (II) sorption; [Pd] = 0.1 mg/ml

Z výsledkov experimentov taktiež vyplýva, že je možné už v procese sorpcie oddeliť zinok od paládia s účinnosťou 60–95% a meď od paládia s účinnosťou 0–80%, v závislosti od ich koncentrácie. Účinnosť separácie sa zvyšovala s koncentráciou meď a zinku.

Podobnú tendenciu je možné sledovať aj v prípade sorpcie z roztoku s obsahom všetkých troch kovov (Obr. 7). Sprievodné kovy meď a zinok

neovplyvajú na sorpciu paládia ani v tomto prípade a jej účinnosť je takmer 100% v celej škále použitých koncentrácií. Pri najvyššej koncentrácii meď a zinku je možné oddeliť tieto kovy od paládia s rovnakou účinnosťou (70%).

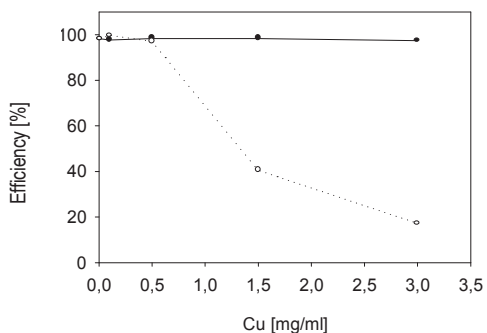


Fig. 6 Influence of Cu (II) concentration on Pd (II) sorption; [Pd] = 0.01 mg/m

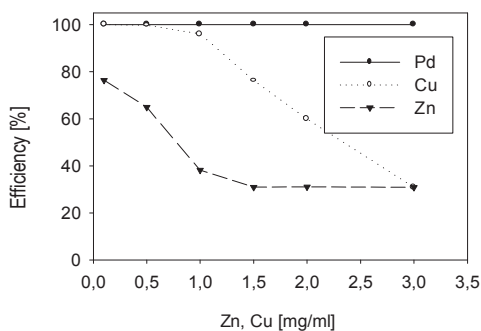


Fig. 7 Influence of Zn (II) and Cu (II) concentration on Pd (II) sorption; [Pd] = 0.01 mg/m

## ZÁVER

Technológia iónovej výmeny má veľký význam pri riešení mnohých moderných procesov. V hydrometalurgii sa táto technológia používa na získavanie a koncentrovanie kovov zo zriedených

roztokov priemyselných odpadových vôd, ale aj na delenie kovov blízkych chemických vlastností. Využíva sa aj pri ušľachtilých kovochoch, kovochoch vzácnych zemin a v hydrometalurgii uránu.

Cieľom iónovej výmeny je získať vysokokoncentrovaný roztok, z ktorého sa bude cieľový kov získavať ľahko a efektívne.

Odpadové roztoky, premývacie vody, prípadne chudobné (nízkokoncentrované) roztoky získané lúhovaním odpadov a medziproduktov sa vyznačujú nízkym obsahom ušľachtilých kovov (< 1g/l) a niekoľkonásobne vyšším obsahom sprievodných kovov (Cu, Ni, Zn, Fe, a pod.). Iónová výmena umožňuje selektívne získavanie kovov buď v procese sorpcie alebo elúcie, prípadne použitím viacstupňovej iónovej výmeny. Tento príspevok zároveň prináša príklad konkrétnej aplikácie procesu iónovej výmeny pre selektívne získavanie paládia z nízkokoncentrovaných roztokov.

## Podakovanie

Táto práca bola zrealizovaná s podporou grantovej agentúry VEGA, projekt č. 1/3220/06 a 1/3221/06.

## LITERATÚRA

1. MAHMOUD, M. H. H.: Leaching platinum group metals in sulfuric acid/chloride solution, *JOM*, 4, 2003, 37–40.
2. Worldsilver survey 2005 – The highlights, dostupné na: [http://www.gfms.co.uk/ Press%20 Releases/WSS05\\_highlights.pdf](http://www.gfms.co.uk/Press%20Releases/WSS05_highlights.pdf), [cit. 2007-23-03].
3. KRÍŠTOFVÁ, D.: Recyklace ušlechtilých kovů, Ostrava: Vysoká škola báňská, 2001, ISBN 80-7078-939-5.
4. World gold supply 2005, dostupné na [http://72.14.203.104/search?q=cache:1Q2k4miEi2kJ www.gold.org/value/stats/gold\\_demand/index.html+world+gold+supply+2005&hl=cs&gl=sk&ct=clnk&cd=1&lr=lang\\_en|lang\\_sk](http://72.14.203.104/search?q=cache:1Q2k4miEi2kJ+www.gold.org/value/stats/gold_demand/index.html+world+gold+supply+2005&hl=cs&gl=sk&ct=clnk&cd=1&lr=lang_en|lang_sk), [cit. 2007-23-03].
5. KENDALL, T.: Platinum 2005, Interim Review, Hertfordshire: Johnson Matthey Public Limited Company, 2005. ISSN 0268-7305.
6. Platinum and Palladium survey 2005 – The highlights, dostupné na: [http://www.gfms.co.uk/Press%20Releases/PPS05\\_overview.pdf](http://www.gfms.co.uk/Press%20Releases/PPS05_overview.pdf), [cit. 2007-23-03].

# VPLYV RÝCHLOSTI OSOBNÉHO AUTOMOBILU NA PRODUKCIU EMISÍ OXIDOV DUSÍKA ZA STUDENEJ PREVÁDZKY OSOBNÉHO AUTOMOBILU

Viliam CARACH

Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia, Deliusov Pavilón, Park Komenského 19, 043 84 Košice, viliam.carach@tuke.sk

## ABSTRACT

Carach V.: **The Influence of Personal Car Speed on Nitrogen-oxides Production During „Cold“ Car Operation**

The objective of this contribution is estimate the quantity of  $\text{NO}_x$  emissions from personal vehicles traffic during so – called cold ride period of personal vehicle. Emission estimation from personal vehicles by cold was carried according to the methodology MEET which is in present used in countries of European Union. The methodologies MEET differs the emissions of pollutants which are originate by hot and cold vehicles traffic. By emissions originate by hot are differentiate emissions from gas and emissions from Diesel vehicles. At the same time to all personal vehicles types we pursue vehicles with catalytic converter and vehicles without catalytic converter.

**Key words:** MEET, cold emissions, urban traffic, nitrogen oxides

## ÚVOD

Úroveň znečistenia ovzdušia v mestskom prostredí v rozhodujúcej miere závisí od rýchlosti pohybujúcich sa dopravných prostriedkov. Mestá s prehustenou cestnou automobilovou dopravou, v ktorých sa tieto pohybujú nízkou priemernou rýchlosťou, sa vyznačujú veľmi znečisteným ovzduším. V mestách s dobrým stavom cestnej siete, kde sú tieto cesty prejazdné relatívne vysokou rýchlosťou, križovatky riadené tak, aby nedochádzalo ku vzniku dopravných zápch je ovzdušie cestnou dopravou menej znečistené ako v prípade miest s prehustenou cestnou premávkou.

Cieľom tohto príspevku je určenie množstva emisii  $\text{NO}_x$  z prevádzky osobných automobilov počas tzv. studenej doby jazdy osobného automobilu. Výpočet emisii za studenej prevádzky automobilov bol uskutočnený podľa metodiky MEET (Methodologies for estimating air pollutant emissions from transport), ktorá sa v súčasnej dobe využíva v krajinách Európskej Únie.

## METODIKA

Metóda navrhovaná v projekte MEET pre od-

had emisii vznikajúcich pri štarte za studena bola vyvinutá empiricky s použitím údajov zhromaždených z mnohých európskych testovacích programov.

V rámci projektu boli zozbierané a analyzované údaje dôležité pre meranie emisii so studeným motorom a s horúcim motorom na tom istom vozidle a za tých istých testovacích podmienok. Osobný automobil bol jediným typom vozidla, pre ktoré bolo k dispozícii dostatočné množstvo údajov. Táto kategória bola ďalej rozdelená na dieselové a benzínové automobily, pri ktorých boli sledované automobily s katalyzátorom a bez katalyzátora.

Podľa metodiky MEET sa referenčná hodnota zvýšených emisii pre každý typ škodliviny a vozidla definuje ako hodnota zodpovedajúca štartovacej teplote  $20^\circ\text{C}$  a priemernej rýchlosti  $20\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ . Táto referenčná hodnota sa opraví pre skutočnú štartovaciu teplotu a priemernú rýchlosť a pre najazdenú vzdialenosť (niektoré jazdy sú kratšie ako vzdialenosť nutná k plnému zohriatiu motora a pri týchto jazdách nedôjde k produkcii celkového množstva zvýšených emisii) pomocou funkcie odvodennej v rámci projektu na základe rozborov z vyššie uvedených dát [1, 3, 4].

Vzorec pre výpočet zvýšených emisií je funkcia priemernej rýchlosti, teplota okolia a najazdená vzdialenosť v nasledujúcom tvare

$$E_{start} = \omega \cdot [f(V) + g(t) - 1] \cdot h(d) \quad (1)$$

kde

$f(V)$  je funkcia priemernej rýchlosti v km/h počas studenej doby,

$g(t)$  je funkcia teploty v °C (teplota prostredia pre studený štart, štartovacia teplota motora),

$h(d)$  je tzv. oprava zvýšených emisií, vyjadrená ako funkcia najazdenej vzdialenosti,

$\omega$  je referenčná hodnota zvýšenej emisie.

## REFERENČNÁ HODNOTA ZVÝŠENEJ EMISIE

Referenčná hodnota pre zvýšené emisie sa definuje ako množstvo produkované pri priemernej rýchlosti 20 km.h<sup>-1</sup>, štartovacej teplote 20 °C a pri

dostatočne dlhej jazde, aby mohol motor dosiahnuť stav plného zohriatia [3, 4].

## VPLYV PRIEMERNEJ RÝCHLOSTI

Vplyv priemernej rýchlosti pre zvýšené emisie sa v metodológii MEET uvažuje pomocou funkcií  $f(V)$ , ktoré rovnako slúžia k oprave referenčnej hodnoty zvýšených emisií vo vzorci 1, ktorý je upravovaný tak, aby stanovil hodnotu emisií pri rýchlosti 20 km.h<sup>-1</sup> [3, 4].

## VPLYV TEPLoty OKOLIA

Zvýšené emisie majú všeobecne rastúcu tendenciu znižovaním štartovacej teploty. Funkcie, ktoré vyjadrujú zvýšené emisie s prihliadnutým k štartovacej teplote, boli vytvorené pomocou lineárneho modelu a upravené tak, aby pre štartovaciu teplotu 20 °C bola výsledná hodnota rovná 1 [3, 4].

Tab. 1 Referenčná hodnota zvýšenej emisie  $\omega$

Tab. 1 Reference excess cold-start emission  $\omega$

Typ osobných automobilov	Referenčná hodnota zvýšenej emisie ( $\omega$ ) pre NO <sub>x</sub>
Benzínové automobily s katalyzátorom	1,77
Benzínové automobily bez katalyzátora	0,30
Dieselové automobily s katalyzátorom	0,03
Dieselové automobily bez katalyzátora	0,06

Tab. 2 Funkcia rýchlosti  $f(V)$

Tab. 2 Speed correction function  $f(V)$

Typ osobných automobilov	Funkcia rýchlosti ( $f(V)$ ) pre studenú dobu prevádzky
Benzínové automobily s katalyzátorom	0,0636.V - 0,2712
Benzínové automobily bez katalyzátora	0,1136.V - 1,2727
Dieselové automobily s katalyzátorom	-0,0227.V + 1,4545
Dieselové automobily bez katalyzátora	-0,0227.V + 1,4545

Tab. 3 Funkcia teploty okolia  $g(T)$

Tab. 3 Temperature correction function  $g(T)$

Typ osobných automobilov	Funkcia teploty okolia pre studený štart $g(T)$ pre NO <sub>x</sub>
Benzínové automobily s katalyzátorom	1
Benzínové automobily bez katalyzátora	1
Dieselové automobily s katalyzátorom	dc = 0,02.V + 2,83
Dieselové automobily bez katalyzátora	dc = 0,02.V + 2,83

## VPLYV NAJAZDENEJ VZDIALENOSTI

Emisie z vozidla sa stabilizujú len vtedy, ak je vozidlo úplne zohriate, pred dosiahnutím tejto podmienky musí vozidlo najazdiť určitú vzdialenosť – studená vzdialenosť. Táto vzdialenosť sa mení podľa typu vozidla, spôsobu riadenia vozidla (priemerná rýchlosť), teploty okolia a konkrétnej škodliviny [1, 3, 4].

Zvýšené emisie sa produkujú v priebehu celej studenej vzdialenosti a pri kratších jazdách nevzniká celkové množstvo zvýšených emisií, ktoré by boli vyprodukované pri dlhšej jazde za rovnakých podmienok.

Opravy zvýšených emisií ( $h(d)$  vo všeobecnom vzorci) pre kratšie jazdy ako pre studenú vzdialenosť sú vyjadrené ako funkcie pomeru dĺžky jazdy k studenej vzdialenosti, teda platí

$$h(d) = \frac{(1 - e^{-a\delta})}{(1 - e^{-a})} \quad (2)$$

kde

$\delta$  je pomer vzdialenosti celkovej jazdy a studenej vzdialenosti,  
 $a$  je konštanta.

- do 1400 cm<sup>3</sup> (45%),
- od 1400 cm<sup>3</sup> do 2000 cm<sup>3</sup> (21%),
- nad 2000 cm<sup>3</sup> (8%).

Diesellové automobily boli rozdelené podľa objemu spaľovacieho motora do 2 skupín:

- do 2000 cm<sup>3</sup> (15%),
- nad 2000 cm<sup>3</sup> (8%).

Pri automobiloch spaľujúcich LPG sme nerozlišovali žiaden objem motora a podľa priemerných údajov Európskej únie sme predpokladali ich 3%-ný podiel na našom trhu nových a starších automobilov. Podobne sme uvažovali aj pri všetkých typoch automobilov. Ich podiely na celkovom počte automobilov vychádzajú z posledných údajov podľa správy MEET [1].

Pri benzínových a diesellových automobiloch sme súčasne predpokladali:

- automobily s katalyzátorom (60%),
- automobily bez katalyzátora (40%).

## CHARAKTERISTIKA CESTNEJ SIETE

Cestná sieť v rámci mesta Košice pozostáva z ciest I., II., III. triedy a tzv. mestských komunikácií v širšom centre mesta [1], [2].

Tab. 4 Koeficienty a pre výpočet faktora korekcie najazdenej vzdialenosti  $h(d)$

Tab. 4 Coefficients a used to calculate the distance correction factor  $h(d)$

Typ osobných automobilov	Opravy zvýšených emisií $h(d)$ pre NO <sub>x</sub> – koeficient a
Benzínové automobily s katalyzátorom	2,3
Benzínové automobily bez katalyzátora	2,54
Diesellové automobily s katalyzátorom	0,89
Diesellové automobily bez katalyzátora	0,89

## KATEGÓRIE OSOBNÝCH AUTOMOBILOV

Podľa spaľovaného paliva boli rozdelené osobné automobily do týchto skupín [1]:

- benzínové automobily,
- diesellové automobily,
- automobily používajúce ako palivo LPG.

Benzínové automobily boli rozdelené do kategórií podľa objemu spaľovacieho motora do skupín:

Sčítanie sa uskutočnilo na týchto cestách:

- I. trieda (cesta č. 50 a č. 68),
- II. trieda (cesta č. 547, 548, 550, 552),
- III. trieda (cesta č. 050168, 050184, 050187, 050191, 050192, 050201),
- mestské komunikácie (cesta č. 90000).

Tab. 5 Úseky cestnej siete  
 Tab. 5 Road traffic segments

Typ cesty	Celkový počet úsekov	Počet úsekov zaradených do výpočtu
I. trieda	31	18
II. trieda	30	9
III. trieda	36	11
mestské komunikácie	28	21

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

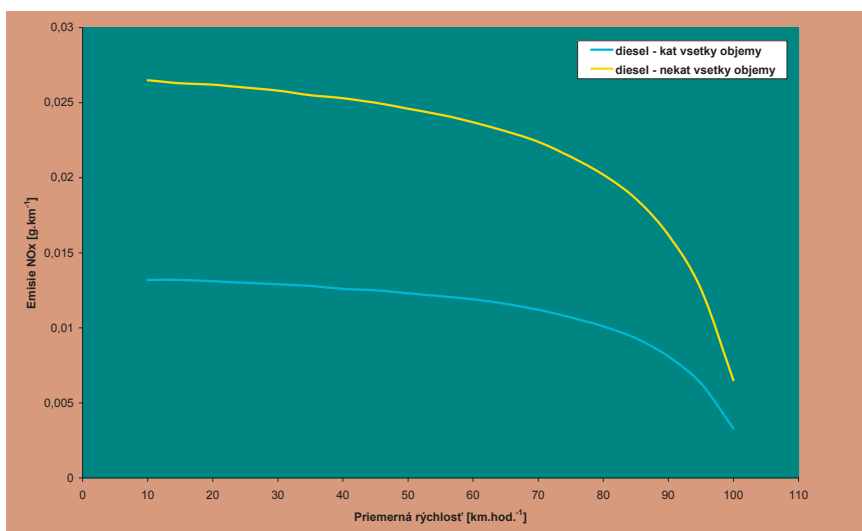
Pomocou postupu, ktorý určuje metodika MEET pri rešpektovaní daného rozdelenia osobných automobilov do jednotlivých tried, boli vypočítané hodnoty emisií  $\text{NO}_x$  pri daných priemerných rýchlostiach osobného automobilu. V tabuľke 6 sú uvedené hodnoty emisií  $\text{NO}_x$  pri priemerných rýchlostiach od 10 do 100  $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$  pre osobné automobily s benzínovým alebo dieselovým spaľovacím motorom. Pre rýchlosti osobného automobilu nižšie ako 10  $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$  nebolo možné vypočítať množstvo emisií  $\text{NO}_x$ , pretože metodika nepredpokladá takúto nízku priemernú rýchlosť v cestnej premávke osobných automobilov. Rýchlosti osobných automobilov vyššie ako 100  $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$  v mestskej cestnej premávke sme pri výpočte nepredpokladali.

Pri výpočte emisií  $\text{NO}_x$  pri rôznych priemerných rýchlostiach osobného automobilu sme nerozlišovali jednotlivé triedy osobných automobilov (podľa

objemu spaľovacieho motora), pretože to metodika MEET pri tomto druhu emisií nevyžaduje.

V grafe 1 sú zobrazené emisie  $\text{NO}_x$  pri spomínaných priemerných rýchlostiach osobného automobilu, resp. krivky emisií  $\text{NO}_x$ , ktoré zobrazujú pokles emisií  $\text{NO}_x$ . Emisie  $\text{NO}_x$  z dieselových osobných automobilov (s katalyzátorom a bez katalyzátora) klesajú so zvyšujúcou sa priemernou rýchlosťou automobilu.

Pri benzínových automobiloch emisie  $\text{NO}_x$  vznikajúce za studenej prevádzky automobilu s narastajúcou priemernou rýchlosťou narastajú. Rozdiel v množstve emitovaných emisií  $\text{NO}_x$  za studena je viditeľný najmä v prípade osobných benzínových automobiloch bez inštalovaného katalyzátora, kde v napr. v prípade priemernej rýchlosti 60  $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$  (optimálna priemerná rýchlosť v mestskej cestnej premávke) je rozdiel v emisiách  $\text{NO}_x$  medzi osobným automobilom bez katalyzátora a s inštalovaným katalyzátorom viac ako 6-násobný.



Obr. 1 Emisie  $\text{NO}_x$  – dieselový automobil

Fig. 1  $\text{NO}_x$  emissions – diesel car

Tab. 6 Emisie NO<sub>x</sub>  
Tab. 6 NO<sub>x</sub> emissions

Priemerná rýchlosť [km.h <sup>-1</sup> ]	benzín – kat	benzín – nekat	diesel – kat	diesel – nekat
	všetky objemy	všetky objemy	všetky objemy	všetky objemy
10	0,2527	0,1937	0,0132	0,0265
15	0,4136	0,5986	0,0132	0,0263
20	0,5384	1,3586	0,0131	0,0262
25	0,6379	2,0883	0,013	0,026
30	0,7191	2,7892	0,0129	0,0258
35	0,7866	3,4629	0,0128	0,0255
40	0,8436	4,1109	0,0126	0,0253
45	0,8923	4,7345	0,0125	0,025
50	0,9345	5,225	0,0123	0,0246
55	0,9713	5,9136	0,0121	0,0242
60	1,0037	6,4715	0,0119	0,0237
65	1,0325	7,0097	0,0116	0,0231
70	1,0582	7,5291	0,0112	0,0224
75	1,0813	8,0308	0,0107	0,0214
80	1,1022	8,5155	0,0101	0,0202
85	1,1212	8,9841	0,0093	0,0186
90	1,1385	9,4374	0,0081	0,0162
95	1,1543	9,876	0,0063	0,0126
100	1,1689	10,3007	0,0033	0,0065

## ZÁVER

Metodika MEET počíta emisie za studena z cestnej prevádzky osobných automobilov podľa základného matematického vzťahu, ktorý je tvorený funkciami rýchlosti, teploty okolia a najazdenej vzdialenosti tzv. studenej doby prevádzky automobilu. Funkcie teploty okolia a najazdenej studenej vzdialenosti boli pri všetkých uvažovaných výpočtoch konštantné pre všetky prípady. Jedinou premennou bola rýchlosť automobilu, resp. funkcia rýchlosti automobilu počas studenej doby jeho prevádzky. Výpočet zvýšených emisií vznikajúcich za studena bol uskutočnený pre rýchlostné rozpätie 10 až 100 km.h<sup>-1</sup>. Tieto rýchlosti predstavujú teoretické minimálne ako aj maximálne priemerné rýchlosti dosiahnuteľné v mestskej cestnej premávke. Pri benzínových automobiloch vybavených katalyzátorom sa tieto emisie zvyšujú so zvyšujúcou sa rýchlosťou automobilu. Pri benzínových automobiloch bez katalyzátora je z vypočítaných hodnôt tzv. studených emisií NO<sub>x</sub> je zrejme chýbajúci účinok katalyzátora. Pri tejto skupine automobilov sa produkuje najvyššie množstvo týchto emisií pri

oddržiavaní závislosti čím vyššia rýchlosť, tým vyššie množstvo emisií. Rozdiel medzi studenými emisiami pri benzínových osobných automobiloch bez katalyzátora oproti emisiám z benzínových automobilov s katalyzátorom je až niekoľkonásobný. V prípade dieselových automobilov s katalyzátormi alebo bez katalyzátorov sa emisie NO<sub>x</sub> z narastajúcou rýchlosťou znižujú. Vyššie emisie NO<sub>x</sub> sa dosahujú v prípade dieselových automobilov bez katalyzátorov. Tieto údaje sa vyznačujú značnou mierou nepresnosti z dôvodu nedostatočných údajov o emisiách vznikajúcich za studenej prevádzky práve pri dieselových automobiloch. Z výpočtov je zrejme, že emisie NO<sub>x</sub> vznikajúce za studenej prevádzky automobilu sú výraznou mierou závislé na priemernej rýchlosti automobilu počas jeho studenej prevádzky.

## LITERATÚRA

- [1] CARACH, V., MAČALA, J.: Modelovanie znečistenia ovzdušia z cestnej dopravy v mestskom meradle. In: Ochrana ovzdušia 2006: Medzinárodná konferencia, 6.–8. november 2006, Vysoké Tatry – Štrbské Pleso,



- Slovak Republic. Bratislava: Kongres management s. r. o., 2006. s. 57–62. ISBN 80-89275-01-X
- [2] SSC – Slovenská správa ciest, Celoštátne sčítanie dopravy v roku 2005, Záverečná správa. Bratislava 2006.
- [3] EMEP/CORINAIR – Atmospheric Emission Inventory Guidebook, draft first and second edition European Environment Agency, Copenhagen, Denmark 2003.
- [4] Road Transport, Date and Source Emission Inventory Guidebook, Lab of Applied Thermodynamics, Thessaloniki, Greece 2007.
- [5] European Commission – Climate change document, first edition, Luxemburg, ISBN 92-79-01913-9, 20 str.

# VPLYV POUŽITIA SPLYŇOVACIEHO ZARIADENIA NA MNOŽSTVO EMISIÍ CO<sub>2</sub> Z OSOBNÝCH AUTOMOBILOV V CESTNEJ DOPRAVE

Viliam CARACH

Ústav montánnych vied a ochrany životného prostredia, Deliusov Pavilón, Park Komenského 19, 043 84 Košice, viliam.carach@tuke.sk

## ABSTRACT

Carach V.: **The Influence of using LPG Device on CO<sub>2</sub> Emissions from Personal Passenger Cars**

Traffic, mostly air and car traffic is the biggest producer of CO<sub>2</sub> (51%) in present. CO<sub>2</sub> is one of the most important greenhouse gases with more than 50% of emissions contributing for this major global ecological problem. Rising concentration of CO<sub>2</sub> in atmosphere leads to higher global temperatures. The main problem is the rise of CO<sub>2</sub> emissions in most developed countries despite international undertakings accepted in 80's. This is the main reason for finding solutions to reduce the amount of CO<sub>2</sub> emissions in traffic. One of many solutions is the use of LPG fuel. The purpose of this article is to quantify the effectivity of using LPG in personal passenger cars.

**Key words:** LPG, urban traffic, MEET, air pollution, mobile source, carbon dioxide

## ÚVOD

Jedným zo škodlivých účinkov dopravy na životné prostredie je to, že prispieva ku znečisteniu atmosféry. Oxid uhličitý patrí medzi najdôležitejšie tzv. skleníkové plyny a je zodpovedný za viac ako 75% emisií prispievajúcich k tomuto v súčasnosti najzávažnejšiemu ekologickému problému. Narastajúca koncentrácia CO<sub>2</sub> v atmosfére vedie k nárastu globálnej teploty Zeme. V súčasnosti hľadajú svetové veľmoci možnosti zníženia produkcie tohto skleníkového plynu. Jednou z možností je využívanie alternatívnych palív ako primárnych palív pre cestnú automobilovú dopravu ako aj pre iné druhy dopravy.

Cieľom tohto príspevku je vyčíslenie množstva produkovaných emisií CO<sub>2</sub> s používaním štandardného uhl'ovodíkového ropného paliva na modelovej skupine osobných automobilov a súčasne na tej istej modelovej skupine s použitím LPG ako alternatívneho paliva.

## CHARAKTERISTIKA CO<sub>2</sub>

Oxid uhličitý je bezfarebný plyn, bez zápachu, ktorý je normálnou zložkou atmosféry (0,03 obj. %). Globálna ročná emisia CO<sub>2</sub> z antropogénnej činnosti je okolo 24 až 28 mld. ton. Najvýznamnejším zdrojom CO<sub>2</sub> na Slovensku je spaľovanie fosílnych palív pri výrobe tepla a elektriny. Podiel dopravy je cca 10% a 6–7% CO<sub>2</sub> vzniká pri výrobe cementu, vápna, magnezitu, koksu, elektrolytickej produkcii hliníka a pri fermentačných procesoch v potravinárskom priemysle [5].

CO<sub>2</sub> je základným skleníkovým plynom, ktorý vzniká ľudskou činnosťou. Práve tento plyn predstavuje asi 75% všetkých „emisií skleníkových plynov“ na svete. Oxid uhličitý sa uvoľňuje predovšetkým pri spaľovaní fosílnych palív, napr. uhlia, ropy a zemného plynu. A práve fosílna palivá sú zdrojom energie, ktorý používame najčastejšie. Spaľujeme ich na výrobu elektriny a tepla a používame ako palivo do áut, lodí a lietadiel.

## ALTERNATÍVNE PALIVÁ – LPG

Skvapalnený uhl'ovodíkový plyn (Liquefied Petroleum Gas – LPG) je skvapalnená zmes propánu ( $C_3H_8$ ) a butánu ( $C_4H_{10}$ ) a ďalších prímiesí. Je bez farby, chuti a zápachu preto sa doň pridáva odorizant (látka z výraznou vôňou), aby ho naše zmyslové orgány zaregistrovali. Nie je jedovatý, je však nedýchatelný a má mierne toxický účinok. V plynnom skupenstve je ťažší ako vzduch a v kvapalnom zasa ľahší ako voda. Preto je dôležité si uvedomiť že pri úniku bude vždy sadáť na najnižšie miesta, odkiaľ vytlačí vzduch a v nevetraných priestoroch sa tam udrží veľmi dlhú dobu. LPG sa získava pri ťažbe zemného plynu a ropy alebo ako vedľajší produkt pri spracovaní ropy v rafinériách. Jeho vlastnosti sú veľmi podobné benzínu a to ho predurčuje na pohon motorových vozidiel. Je to palivo s veľmi priaznivými vlastnosťami, s oktánovým vzájomným pomerom propánu a butánu [4].

## METODIKA

Na výpočet, resp. odhad emisií oxidu uhličitého z cestnej dopravy v meste Košice bola použitá metodika MEET. Táto metodika bola vyvinutá empiricky s použitím údajov z mnohých európskych testovacích programov [1, 3].

Metodika odhaduje emisie na základe všeobecného vzťahu

$$E = e \cdot a \quad (1)$$

kde  $E$  je množstvo danej emisie,  
 $e$  je miera emisie na jednotku aktivity,  
 $a$  je objem dopravnej aktivity.

Táto rovnica je platná pre emisie na všetkých úrovniach, od jednotlivého motora po celý vozový park a od jednotlivcej cesty po celú cestnú sieť v Európe.

Pre odhad množstva emisií bol navrhnutý vzťah

$$E = E_{hot} + E_{start} + E_{evaporative} \quad (2)$$

kde  $E$  je celková emisia,  
 $E_{hot}$  je emisia produkovaná, ak je motor zohriaty,

$E_{start}$  je emisia, ak je motor studený,  
 $E_{evap}$  je emisia v dôsledku vyparovania (iba pri prchavých organických zlúčeninách).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Dodržaním postupu podľa metodiky MEET pre výpočet emisií  $CO_2$ , sú výsledkom výpočtu číselné hodnoty koncentrácií  $CO_2$  uvedené v  $kg \cdot 24 \text{ hod}^{-1}$ .

V tabuľke 2 sú uvedené hodnoty emisií  $CO_2$  vypočítaných iba ako príspevok osobných automobilov počas 24 hodín na vybraných úsekoch ciest a mestských komunikácií. Výber ciest a komunikácií bol selektovaný množstvom informácií o danom úseku cesty. Z tohto dôvodu boli vybrané úseky a cesty nachádzajúce sa priamo v meste Košice, t. j. v mestských častiach Košice I. až Košice IV [1, 3].

Pri výpočte emisií  $CO_2$  boli osobné automobily na daných cestných úsekoch rozdelené do jednotlivých skupín podľa typu spaľovaného paliva na:

- osobné automobily – benzínové,
- osobné automobily – dieselové.

Emisné faktory pre uvedené skupiny automobilov boli prebrané z projektu EMEP/CORINAIR [3].

Benzínové automobily boli rozdelené do kategórií podľa objemu spaľovacieho motora do skupín [1]:

- do  $1400 \text{ cm}^3$  (45%),
- od  $1400 \text{ cm}^3$  do  $2000 \text{ cm}^3$  (21%),
- nad  $2000 \text{ cm}^3$  (8%).

Dieselové automobily boli rozdelené podľa objemu spaľovacieho motora do 2 skupín [1]:

- do  $2000 \text{ cm}^3$  (15%),
- nad  $2000 \text{ cm}^3$  (8%).

V tabuľke 1 sú uvedené množstvá emisií  $CO_2$  vypočítané metodikou MEET pre dané percentuálne zastúpenie jednotlivých typov osobných automobilov na vybraných cestných úsekoch mesta Košice.

Tab. 1 Hodnoty vypočítaných emisií CO<sub>2</sub> na jednotlivých triedach ciest  
 Tab. 1 Values of calculated CO<sub>2</sub> emissions at each road type

Typ cesty	Emisie CO <sub>2</sub> [kg.24 hod <sup>-1</sup> ]	Emisie CO <sub>2</sub> [t.rok <sup>-1</sup> ]
<b>I. trieda</b>	64155,90	23416,89
<b>II. trieda</b>	15769,40	5755,80
<b>III. trieda</b>	25246,70	9215,00
<b>Mestské komunikácie</b>	74982,90	27368,80
<b>Spolu</b>	<b>180154,90</b>	<b>65756,49</b>

Tab. 2 Emisie CO<sub>2</sub> z benzínových osobných automobilov na jednotlivých triedach ciest  
 Tab. 2 CO<sub>2</sub> emissions from gasoline passenger cars at each road type

Typ cesty	Emisie CO <sub>2</sub> [t.rok <sup>-1</sup> ]
<b>I. trieda</b>	20270,52
<b>II. trieda</b>	8008,08
<b>III. trieda</b>	2859,94
<b>Mestské komunikácie</b>	20415,50
<b>Spolu</b>	<b>51554,04</b>

Tab. 3 Emisie CO<sub>2</sub> z dieselových osobných automobilov na jednotlivých triedach ciest  
 Tab. 3 CO<sub>2</sub> emissions from diesel passenger cars at each road type

Typ cesty	Emisie CO <sub>2</sub> [t.rok <sup>-1</sup> ]
<b>I. trieda</b>	3146,37
<b>II. trieda</b>	1895,90
<b>III. trieda</b>	1206,99
<b>Mestské komunikácie</b>	6953,27
<b>Spolu</b>	<b>14202,53</b>

V tabuľkách 2 a 3 sú celkové emisie CO<sub>2</sub> uvedené v tabuľke 1 rozdelené podľa typu spaľovaného paliva na emisie z benzínových a emisie z dieselových automobilov. Z tabuliek 2 a 3 je zrejme, že najviac emisií CO<sub>2</sub> produkujú benzínové automobily, čo súvisí aj s vyšším počtom automobilov spaľujúcich benzín oproti automobilom používajúcim ako palivo naftu.

Ako je všeobecne známe, vybaviť osobný automobil splyňovacím zariadením na palivo LPG je možné iba benzínové automobily. V praxi dochádza k splyňovaniu najmä osobných automobilov s väčším objemom motora (benzínové automobily

s objemom motora nad 2000 cm<sup>3</sup>), z dôvodu zníženia prevádzkových nákladov.

Pri výpočte emisií CO<sub>2</sub> sme uvažovali, že všetky osobné benzínové automobily s objemom motora nad 2000 cm<sup>3</sup> (8 % z celkového počtu osobných automobilov) budú vybavené splyňovacím zariadením.

Pre výpočet bola použitá opäť metodika MEET a zachovaný rovnaký postup výpočtu emisií. Emisné faktory pre palivo LPG sú prebrané z projektu EMEP/CORINAIR.

Výsledkom výpočtov sú emisie CO<sub>2</sub> uvedené v tabuľke 4.

Tab. 4 Emisie CO<sub>2</sub> z benzínových automobilov s objemom motora nad 2000 cm<sup>3</sup> na jednotlivých triedach ciest  
 Tab. 4 CO<sub>2</sub> emissions from gasoline cars with at each road type

Typ cesty	Emisie CO <sub>2</sub> [t.rok <sup>-1</sup> ] palivo LPG	Emisie CO <sub>2</sub> [t.rok <sup>-1</sup> ] palivo benzín	Zníženie emisií CO <sub>2</sub> použitím paliva LPG [%]
<b>I. trieda</b>	2025,01	2662,12	23,93
<b>II. trieda</b>	811,16	1088,19	25,46
<b>III. trieda</b>	286,21	402,80	28,94
<b>Mestské komunikácie</b>	1814,73	3041,16	40,33
<b>Spolu</b>	<b>4937,11</b>	<b>7194,27</b>	<b>31,37</b>

Z číselných hodnôt v tabuľke 4 je zrejmé, že v prípade všetkých typov a úsekov sledovaných ciest by došlo k zníženiu množstva emisií CO<sub>2</sub>. Aj keď sledovaná skupina osobných automobilov má len 8%-né zastúpenie na celkovom zložení automobilového parku zníženie množstva emisií CO<sub>2</sub> sa pohybuje od približne 24 % až do 40 %.

## ZÁVER

Za posledné roky sa stala doprava a najmä cestná doprava najväčším zdrojom emisií CO<sub>2</sub>. Pri trende zvyšovania počtu automobilov a intenzity dopravy predpokladáme, že emisie CO<sub>2</sub> sa budú zvyšovať. Z tohto dôvodu je znižovanie, resp. hľadanie možností znižovania týchto emisií opodstatnený význam. Jednou z možností je využívanie alternatívnych palív, akým je napr. LPG. Výpočty v príspevku preukázali, že LPG ako alternatívne palivo v osobných automobiloch výrazne zníži tieto emisie (od 23,93 % do 40,33 %). Problémom je však prvotná investícia na prestavbu osobných automobilov.

## LITERATÚRA

- [1] CARACH, V., MAČALA, J.: Modelovanie znečistenia ovzdušia z cestnej dopravy v mestskom meradle. In: Ochrana ovzdušia 2006 : Medzinárodná konferencia, 6.–8. november 2006, Vysoké Tatry – Štrbské Pleso, Slovak Republic. Bratislava : Kongres management s. r. o., 2006. s. 57–62. ISBN 80-89275-01-X.
- [2] SSC – Slovenská správa ciest, Celoštátne sčítanie dopravy v roku 2005, Záverečná správa. Bratislava 2006.
- [3] EMEP/CORINAIR – Atmospheric Emission Inventory Guidebook, draft first and second edition European Environment Agency, Copenhagen, Denmark 2003.
- [4] Freedom Car & vehicle technologies program, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. U. S. Department of Energy, 2003.
- [5] European Commission – Climate change document, first edition, Luxemburg, ISBN 92-79-01913-9, 20 str.

## MONITORING EMISÍÍ ZNEČIŠŤUJÚCICH LÁTKOK VZNIKAJÚCICH V PROCESE ZVÁRANIA

Vladimír LALÍK, Miroslav VANEK, Katarína FARBIAKOVÁ & Marián SCHWARZ

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta ekológie a environmentalistiky, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika  
E-mail: vladimir.lalik@gmail.com, vanek.miroslav@gmail.com, schwarz@vsld.tuzvo.sk katarina.gasparova@gmail.com

### ABSTRACT

Lalík V., Vanek M., Farbiaková K., Schwarz M.: **Emission monitoring of Contaminating Substances from welding Process**

In order to operate the technology source of pollution, it must comply with certain requirements from applicable law. Such requirements are pollutant concentration limits (emission limits) in the effluent gas before the release to the atmosphere. In the evaluation of the requirements on the air quality, the influence on the human health and ecosystems is taken into account. Regulation of Ministry of environment SR no. 705/2002 Z.z defines the obligation to evaluate certain pollutants in the ambient air. It is usually done by monitoring – practical measurement or modeling calculations. This paper provides results from analysis of heavy metals concentration in aerosol emissions that are ventilated from the welding workplace by the air conditioning and subsequently released to the atmosphere. Evaluation was performed by the MODIM program for evaluation of pollutant dispersion in the air. The aim of evaluation is, based on the theoretical pollutant concentrations results, to determine if the proposed stack heights are sufficient to assure, that the concentration limits defined by the law are met.

**Key words:** pollutants, welding, aerosol, nickel, dispersion

### ÚVOD

Životné prostredie predstavuje komplexný systém zložiek, akými sú voda, pôda, ovzdušie, biota a mnohé ďalšie, ktoré sa navzájom ovplyvňujú. Negatívnym zásahom do životného prostredia dochádza k narušeniu rovnováhy medzi jednotlivými zložkami. K takýmto negatívnym vplyvom patrí aj znečisťovanie ovzdušia. Narastajúce koncentrácie emisíí sú v súčasnosti príčinou nielen lokálnych, ale aj globálnych problémov. Zvyšovanie znečistenia ovzdušia je spôsobené najmä narastajúcim počtom obyvateľstva, konzumným spôsobom života, rozvojom dopravy, urbanizáciou a rozvojom priemyslu. Vo významnej miere sa na emisiách podieľa aj energetika – elektrárne, teplárne, kotolne a iné zdroje. Osobitnou skupinou emisíí sú skleníkové plyny (najmä CO<sub>2</sub>, NO, metán a uhlíkovodíky fluóru), ktorých negatívny účinok spočíva v globálnom

oteplňovaní klímy.

Znečisťujúce látky (ZL), ktoré sa dostávajú do voľného ovzdušia, musia v zmysle platnej legislatívy spĺňať určité požiadavky, aby mohol byť zdroj a zariadenie, z ktorého sú vypúšťané, prevádzkované. Touto požiadavkou vzťahujúcou sa na potrubia a komíny je, aby neprekračovali maximálnu povolenú koncentráciu (emisný limit) pred výstupom do voľného ovzdušia. Koncentrácie a emisné limity znečisťujúcich látok v súčasnosti stanovuje vyhláška MŽP SR č. 706/2002 Z.z. [1] a upravuje vyhláška MŽP SR č. 575/2005 Z.z. [2]. Pri hodnotení požiadaviek na voľné ovzdušie sa požaduje, aby znečisťujúce látky z technológií a iných zdrojov znečisťovania ovzdušia (ZZO) nemali nepriaznivý vplyv na zdravie ľudí a bola zabezpečená ochrana ekosystémov. Pri tom sa v zmysle zákona o ovzduší NR SR č. 478/2002 Z.z. [3] uplatňuje vyhláška MŽP SR č. 705/2002 Z.z. [4], ktorá

vymedzuje povinnosť hodnotiť vybrané druhy znečisťujúcich látok vo voľnom ovzduší. Spravidla sa hodnotenie vykonáva monitoringom – praktickým meraním alebo modelovými výpočtami. Pri posudzovaní vplyvu ZL na zdravie chodcov sa koncentrácia zisťuje vo výške 2 m nad terénom, alebo pri menších zdrojoch v blízkych vzdialenostiach vo výške podesty budov, najmä obytných domov. Najjednoduchším spôsobom, ako možno zabezpečiť, aby zdroj nadmerne neznečisťoval ovzdušie, je stanoviť jeho vhodnú výšku.

V príspevku sú hodnotené emisie vznikajúce v procese zvárania v prevádzke orientovanej na výrobu športového náčinia pre výbavu telocvični, rehabilitačných zariadení nemocníc, škôl a domácností. Predmetom hodnotenia sú emisie aerosólu a v ňom prítomných ťažkých kovov, ktoré sú vzduchotechnickým systémom odsávané z jednotlivých zváracích pracovísk do voľného ovzdušia. Hodnotenie sa uskutočnilo programom MODIM, ktorý sa používa na vyhodnotenie rozptylu ZL z bodových a plošných zdrojov. Cieľom hodnotenia je na základe teoretických výsledkov hmotnostných koncentrácií znečisťujúcich látok zistiť, či projektantom navrhnutá výška výdychu je dostatočne vysoká na to, aby v hodnotenej lokalite nedošlo k prekročeniu limitných koncentrácií určených legislatívou [4, 5].

## MATERIÁL A METODIKA

Zarovnía predstavuje komplex 14 zváracích pracovísk. Sú projektované ako boxy, ktoré sú oddelené od okolitého priestoru pohyblivými oceľovými stenami, čím sa zabráni oslneniu susedných pracovísk. Zváracie pracoviská budú vybavené pracovnými stolmi a zváracími agregátmi. Pri pracovných stoloch bude inštalácia 230 V a 400 V elektrického prúdu. Každé zváracie pracovisko bude vybavené účinnou vzduchotechnikou na odvádzanie znečisteného vzduchu zo zvárania. V súbežnej prevádzke bude maximálne 10 zváracích agregátov.

Zváraným a obrábaným materiálom sú oceľové konštrukčné rúrky a materiály pre výrobu skeletov na športové náradie. Pri zváraní sa bude používať systém MAG (Metal Active Gas), ktorý na vývoj tepla používa elektrický prúd usmerený diódovým usmerňovačom. Pri zváraní sa spoj dvoch častí obrobku vytvorí nanosením vrstvy roztavenej elektródy, ktorá ochladením vytvorí spoj.

Jeho kvalita je závislá od kvality materiálu, z ktorého je elektróda vyrobená. Nanosená vrstva kovu obsahuje ako dominantnú zložku železo, spravidla s prísadami malého množstva iných kovov. Tieto v kvapalnom stave vytvoria na povrchu obrobku spoločnú zmes, ktorou sú jednotlivé zložky (kovy a niekedy i nekovy) navzájom spojené. Po ochladnutí oboch spájaných častí vzniká relatívne pevný spoj, ktorého pevnostné a mechanické vlastnosti mnohokrát prevyšujú vlastnosti spájaného kovu. Elektróda sa k základnému materiálu privádza ako prídavný materiál zvárania pomocou posuvného zariadenia a taví sa na kov. Pri zváraní sa bude používať ochranná plynová atmosféra (argón 80 % a oxid uhličitý 20%), čím je chránený elektrický oblúk a roztavený kov pred atmosférickými vplyvmi.

Odsávanie bude zabezpečovať jeden exhauster o objemovom výkone 16 950 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> odsávaneho vzduchu. Vzduch s časticami tuhých znečisťujúcich látok (TZL) sa bude odvádzat' výdychom vo výške 3 m nad hrebeňom strechy do voľného ovzdušia. Pracovisko nebude vybavené žiadnym odľučovacím zariadením. Výsledky meraní emisií TZL (aerosólu) v zahraničí (0,6 až 1,5 mg.m<sup>-3</sup>) na rovnakej linke s tou istou technologickou náplňou potvrdili [6], že emisie nepresahujú v priemere 1,5 mg.m<sup>-3</sup> a teda emisný limit týchto látok bude možné splniť aj bez inštalácie odľučovacieho zariadenia.

Posudzovaný zdroj znečisťovania ovzdušia, podľa prílohy č. 2 k vyhláske MŽP SR č. 706/2002 Z. z. [1], v zmysle vyhlásky MŽP SR č. 410/2003 Z. z. [7] je zaradený v kategórii:

2. (Priemyselná výroba a spracovanie kovov – stredný zdroj)
- 2.9.2 (Povrchové úpravy kovov, nanášanie povlakov a súvisiace činnosti bez použitia organických rozpúšťadiel)

Na zváranie sa bude používať elektróda – drôt o hrúbke 1 mm, s obchodným názvom FILCORD C, certifikovaný podľa EN 10204 Type 3.1 dňa 14. 9. 2006. Pri MAG metóde zvárania sa pri vlastnom technologickom procese uvoľní zo zváracieho elektródy 4 až 12 mg kovu z 1 g elektródy [8]. Ten sa mení na aerosól, ktorý sa ako dym odsáva zo zváracieho procesu vzduchotechnickým zariadením a odvádza do voľného ovzdušia. Zloženie dymu závisí od:

- zloženia prídavných materiálov (drôtov, elektród, zváracích tavív a pod.),

- chemického zloženia kovov zváraných alebo rezaných materiálov a od ich ochranných povlakov (plastických povlakov a ochranných farieb na báze Pb, Cr, Ni, Cd, Zn, Al) [9].

Aerosól zo zváracích pracovísk obsahuje zdravie škodlivé látky, pre ktoré platia emisné limity (EL) uvedené v legislatíve [1]. Orgánom ochrany ovzdušia bol určený emisný limit pre TZL 3 mg.m<sup>-3</sup> za štandardných fyzikálnych podmienok (teplota odpadového plynu 0°C, tlak plynu 101 325 Pa). Podiel prvkov, ktoré sú považované za znečisťujúce látky a ich emisné limity sú uvedené v tab. 1.

jadruje pre celkový obsah vo frakcii PM<sub>10</sub>. Jej hodnota sa vyjadruje v ng.m<sup>-3</sup> a vzťahuje sa na štandardné podmienky: teplotu 293 K a tlak 101,3 kPa. Limitná hodnota pre nikel je 20 ng.m<sup>-3</sup>. Pre Mn, Cu a Cr boli použité hodnoty uvedené v prílohe č.2 Informácie o postupe výpočtu výšky komína [10].

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Podľa poskytnutých informácií pri priebežnom chode technológie na pracovisku sa na jednom zváracom pracovisku (boxe) za 1 h. spotrebuje cca

Tab. 1 Emisné limity znečisťujúcich látok v aerosóle zo zvárania  
Tab. 1 Emission limits for the pollutants in the aerosol from welding

P.č.	Prvok	Obsah v elektróde [g.kg <sup>-1</sup> ]	Zaradenie znečisťujúcich látok [1]	Emisný limit [1]
1.	Mangán	14,3	II. Ostatné znečisťujúce látky	2. skupina znečisťujúcich látok – 3. podskupina
2.	Meď	0,940		
3.	Chróm	0,400		
4.	Nikel	0,200	1. skupina znečisťujúcich látok – 2. podskupina	Ak q > 5 g.h <sup>-1</sup> , potom EL = 1 mg.m <sup>-3</sup> .

q = hmotnostný tok

Príloha č.1 k vyhláške č.705/2002 Z.z. [4], určuje limitné hodnoty, horné a dolné medze tolerancie na hodnotenie úrovne znečistenia ovzdušia pre vybrané znečisťujúce látky. Pretože v podstate jedinými emisiami unikajúcimi do voľného ovzdušia z procesu zvárania sú tuhé znečisťujúce látky vo forme aerosólu, bol vyhodnotený rozptyl častíc PM<sub>10</sub> (Particulate Matter 10 – hmota častíc s veľkosťou pod 10 µm). Tiež bol uskutočnený modelový výpočet na obsah emisií kovov, ktoré sú v nich prítomné a ktoré sú hodnotené v zmysle zák. NR SR č. 478/2002 Z.z. (vyhláška č. 706/2002 Z.z., príl. č.1). Ako imisný limit pre častice PM<sub>10</sub> boli použité ročná limitná hodnota na ochranu zdravia ľudí 40 µg.m<sup>-3</sup> uvedené vo vyhláške MŽP č. 705/2002 Z.z. [4]. Pri posudzovaní rozptylu zlúčenín niklu, vyjadrené ako Ni, bol akceptovaný dodatok k Vyhláške č. 705/2002 Z.z. uvedený vo vyhláške MŽP SR č.351/2007 [5]. Cieľová hodnota sa vy-

300–450 g zváraciej elektródy. Pre výpočet bola odhadom použitá hodnota 380 g.h<sup>-1</sup>. Predpokladá sa, že pri nominálnom výkone bude v činnosti 10 zváracích boxov a 4 budú v zálohe. Z uvedených úvah vyplýva, že za 1 hodinu prevádzky sa spotrebuje cca 3,8kg drôtu ako zváraciej elektródy. Na základe orgánom ochrany ovzdušia povoleného emisného limitu pre tento zdroj znečisťovania ovzdušia (EL = 3 mg.m<sup>-3</sup>) by maximálny hmotnostný tok TZL pri plnom výkone ventilátora bol q = V<sub>r</sub>.EL=16 000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. 3 mg.m<sup>-3</sup>=48 000 mg.h<sup>-1</sup>=48 g.h<sup>-1</sup> = 0,01333 g.s<sup>-1</sup>.

Aby sa neprekročili legislatívou určené najvyššie povolené imisné hodnoty koncentrácií ZL vo voľnom ovzduší, vo výpočtoch uvažujeme s najvyššou povolenou emisnou koncentráciou aerosólu a priemernou hodnotou emisií kovov pri zváraní MAG. Hodnoty hmotnostných tokov použitých vo výpočte sú uvedené v tabuľke 2.



Tab. 2 Hmotnostný tok znečisťujúcich látok v aerosóle  
 Tab. 2 Mass flow of pollutants in the aerosol

P. č.	Prvok	Hmotnostný tok [q]		Imisný limit
		[g.h <sup>-1</sup> ]	[mg.s <sup>-1</sup> ]	
1.	Mangán	26,526	7,3683	5 µg.m <sup>-3</sup> *
2.	Meď	1,8048	0,5013	
3.	Chróm	0,6566	0,1824	
1–3.	Mn + Cu + Cr	27,9874	7,7743	
4.	Nikel	0,3772	0,1048	20 ng.m <sup>-3</sup>
	Aerosól	48	13,3333	40 µg.m <sup>-3</sup>

\* je hodnota „S“ prílohy č. 2 [10]

Znečisťujúce látky vypúšťané z technológie zvrárania do ovzdušia boli vyhodnotené programom MODIM 1.2d za dvoch podmienok:

1. za priemerných rozptylových podmienok, pričom sa pri vyhodnocovaní brali do úvahy priemerné ročné poveternostné podmienky,
2. za nepriaznivých rozptylových podmienok (inverzia teplôt, bezvetrie, pod nízkou statickou oblačnosťou).

Model výpočtu (oficiálny aj pre SR) vyhodnocuje znečistenie ovzdušia vo zvolených výškach nad zemou. Z hľadiska hodnotenia vplyvu na zdravie ľudí sa volí spravidla výška 2m, ktorá zodpovedá dýchacej zóne chodcov. Táto výška bola použitá aj pri uvádzaných hodnoteniach. Pri výpočte sa zohľadňujú hmotnostné toky emisií (pozri tab. 2) z výduchu, ktorým sú zo vzduchotechnického systému odvádzané do voľného ovzdušia, fyzikálne charakteristiky prúdiacich plynov (teplota, rýchlosť), výška od zemského povrchu, klimatické podmienky.

Boli vyhodnotené koncentrácie nasledovných znečisťujúcich látok:

- aerosól, za ktorý sa počítali tuhé znečisťujúce látky odvádzané výdychom do voľného ovzdušia z linky zvarovne,

- skupina ťažkých kovov – Mn, Cu, Cr,
- nikel Ni – prvok zo skupiny ťažkých kovov, ktorého hodnoty imisného limitu sú uvedené vo vyhláske MŽP SR č. 351/2007 [5].

Koncentrácie ZL boli vyhodnotené vo vzdialenosti 150 až 200 m od zdroja (výduchu), čo zodpovedá vzdialenosti najbližších obytných domov. Vypočítané hodnoty za priemerných a nepriaznivých rozptylových podmienok sú uvedené v tab. 3.

Pre prašnosť (aerosól vo voľnom ovzduší z prevádzky zvarovne), vyjadrenú limitnou koncentráciou PM<sub>10</sub>, boli vypočítané v oblasti najbližších domov maximálne hodnoty viac ako o jeden rád nižšie (~25 krát nižšie ako maximálne prípustné). Koncentrácia ťažkých kovov (Mn, Cu, Cr,) obsiahnutých v aerosóle vo voľnom ovzduší, v kritickej zóne najbližších osídlených domov pri prevádzke, sa za nepriaznivých rozptylových podmienok pohybuje v rozsahu 0,5 až 0,7 µg.m<sup>-3</sup>, čo je takmer 10-násobne nižšia hodnota ako maximálne prípustná. Hodnoty koncentrácií emisií niklu (s požiadavkou platnosti od 1. 1. 2012) neprekračujú legislatívou určenú maximálnu hodnotu (20 ng.m<sup>-3</sup>) so 40 % rezervou.

Tab. 3 Vyhodnotenie koncentrácie znečisťujúcich látok v mieste obytnej zóny  
 Tab. 3 Evaluation of pollutants concentration in the residential district ambient air

P. č.	Znečisťujúca látka	Koncentrácia [µg.m <sup>-3</sup> ]		Limitná hodnota [µg.m <sup>-3</sup> ]	Výsledok
		Priemerné podmienky	Nepriaznivé podmienky		
1.	TZL – PM <sub>10</sub>	0,04–0,06	1,0–1,6	40	vyhovuje
2.	Mn + Cu + Cr	0,03–0,04	0,7–0,9	5,0	vyhovuje
3.	Ni	0,4–0,5 ng.m <sup>-3</sup>	10–11,3 ng.m <sup>-3</sup>	20 ng.m <sup>-3</sup>	vyhovuje

## ZÁVER

Na základe monitoringu imisnej situácie projektovaného zariadenia možno konštatovať, že vypočítané imisné hodnoty znečisťujúcich látok odchádzajúcich z výduchu zvarovne, neprevyšujú najvyššie hodnoty imisných limitov stanovených legislatívou [4, 7]. Z výsledkov vyplýva, že navrhovaná výška výduchu odvádzajúceho znečisťujúce látky do voľného ovzdušia, bude za podmienok zrealizovania projektu (3 m nad hrebeňom strechy) dostatočná pre všetky hodnotené druhy znečisťujúcich látok unikajúcich v aerosóle do voľného ovzdušia.

### PodĎakovanie

Článok vznikol ako súčasť riešenej problematiky grantového projektu VEGA č. 1/0358/08 a výskumnej úlohy AE – XXX 3530, čím autori súčasne ďakujú za finančný príspevok.

## LITERATÚRA

1. Vyhláška MŽP SR č. 706/2002 Z.z. o zdrojoch znečisťovania ovzdušia, o emisných limitoch o technických požiadavkách a všeobecných podmienkach prevádzkovania, o zozname ZL, o kategorizácii ZZO a o požiadavkách zabezpečenia rozptylu emisií ZL.
2. Vyhláška MŽP SR č. 575/2005 Z.z., ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška MŽP SR č. 706/2002 Z.z. o zdrojoch znečisťovania ovzdušia.
3. Zákon 478/2002 Z.z. o ochrane ovzdušia, ktorým sa dopĺňa zákon č. 401/1998 Z.z. poplatkoch za znečisťovanie ovzdušia v znení neskorších predpisov (zákon o ovzduší).
4. Vyhláška MŽP SR č. 705/2002 Z.z. o kvalite ovzdušia.
5. Vyhláška MŽP SR č. 351/2007 Z.z., ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška MŽP SR č. 705/2002 Z.z. o kvalite ovzdušia.
6. Projektová dokumentácia zvarovne.
7. Vyhláška MŽP SR č. 410/2003 Z.z., ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška MŽP SR č. 706/2002 Z.z. o zdrojoch znečisťovania ovzdušia.
8. KOSNÁČ, L.: Škodlivé látky v dymoch pri zváraní a zdravotné riziká. In: Zváranie/Svařování 3. Bratislava, 1997, s. 46.
9. TURNOVÁ, Z., BÁBELOVÁ, E.: Tichý zabijak – emisie zvaračských dymov. In: Zvárač IV/1. Bratislava, 2007, s. 26, ISSN 1336-5045.
10. Informácia o postupe výpočtu výšky komína na zabezpečenie rozptylu vypúšťaných znečisťujúcich látok, a zhodnotenie zdroja na imisnú situáciu v jeho okolí pomocou matematického modelu očakávaného znečistenia. Príl. č. 2. Vestník MŽP SR čiastka 5/1996.



## ZMENY V ORGANIZME KURČIAT PO ÚČINKU IONIZUJÚCEHO ŽIARENIA A ZINKU

Denisa DAŇOVÁ, Michal TOROPILA, Igor KAČKA & Zuzana KALENIČOVÁ

Univerzita veterinárskeho lekárstva v Košiciach, Komenského 73, 041 81 Košice, e-mail: danova@uvm.sk, toropila@uvm.sk, kalenicova@uvm.sk

### ABSTRACT

Daňová, D., Toropila, M., Kafka, I., Kaleničová, Z.: **Changes in the Organism of Chickens After Effect of Ionizing Radiation and Zinc**

In our experiment we observed effect of ionizing radiation and zinc on the metabolism of chickens. In our paper we observed effect of low dose of ionizing radiation on the organism of chickens with the incorporation of zinc chloride. We observed changes of glucose and cholesterol concentration and the activity of alaninaminotransferase (ALT) in time interval 3., 7., 14., 21. and 30 days after whole-body ionizing radiation with dose of 3 Gy gamma rays and in the combination of solution of zinc chloride 0,6 mg/kg. Chickens were 28 days old on the beginning of experiment. On the radiation of animals we used cobaltic gamma radiator CHISOSTAT from PF UPJS in Kosice. Concentration of glucose, cholesterol and activity of ALT we determined by set PLIVA-Lachema Diagnostika, Brno. From our present results that low doses of ionizing radiation concerning increased radioresistance organism of poultry reacts deducible changes of concentration of glucose, cholesterol and changes of activity selected enzyme.

**Keys words:** chickens, ionizing radiation, metabolic changes, zinc

### ÚVOD

Vážnym problémom v súčasnosti z hľadiska kontaminácie životného prostredia sú cudzorodé látky. Rezíduá týchto látok sa nachádzajú vo všetkých zložkách ekosystému, do ktorých prenikajú ľudskou činnosťou a napokon zvieratá sú bohatým zdrojom potravín, ale aj rôznych kontaminantov. Ovzdušie, pôda, rastlinná biomasa a živočíchy vrátane človeka sú vystavované množstvu emisií. Znečisťovanie životného prostredia, kontaminácia potravín a krmiva umelými hnojivami, priemyselným odpadom a pohonnými hmotami sa odráža na zdravotnom stave človeka, hospodárskych i voľne žijúcich zvierat. Jedna zo skupín mnohých faktorov, ktorá vážne ohrozuje naše okolie sú kovové prvky. Práve preto by bolo vhodné zaoberať sa bližšie touto problematikou a to nielen osobitným skúmaním samotných kovov, ale aj ich interakciou s ionizujúcim žiarením vo vzťahu k životnému prostrediu a dopad na organizmus zvierat s možnou imple-

mentáciou na človeka, čo je aj predmetom tejto práce. Koščová a kol. (1) sledovali vo svojej práci vplyv banskej a hutníckej činnosti na kontamináciu vodnej nádrže Ružín ťažkými kovmi, kde získané výsledky prekračujú limitné hodnoty výrazne pre prvky Cu, Zn, Mn a Hg. Tieto prvky sa dosiaľ nachádzajú v prvotných ložiskových štruktúrach, ale aj v banských odpadoch, a preto je potrebné venovať im pozornosť aj v budúcnosti. Gallo a kol. (2) sledovali výskyt a kumuláciu ťažkých kovov v tele samičej populácie hovädzieho dobytku v oblasti stredného Spiša. Depozícia zinku v tkanivách narastala s vekom zvierat, avšak diferencie medzi jednotlivými skupinami boli štatisticky významné iba v niekoľkých prípadoch. Najvyššie koncentrácie Zn zaznamenali vo svaloch a v pečeni, najnižšie v kostiach. Kumulácia ťažkých kovov narastá v tkanivách zvierat s ich pribudajúcim vekom, dva až dva a pol ročné obdobie stačí na to, aby rozdiely v kumulácii kovov v tele zvierat boli štatisticky významné.

Vysoký obsah sledovaných prvkov v kostiach a ich nízky obsah vo vnútorných orgánoch dokumentuje, že ide o dlhodobú kontamináciu nižšími koncentraciami (3). Po intravenóznom podaní Zn mizne rýchlo z krvi a objavuje sa vo vysokých koncentráciách v pankrease, pečeni, slezine, obličkách a len v nízkych koncentráciách v svaloch a v mozgu podľa Hápa a Zemana (5, 4). Zinok, ktorý sa nachádza v plazme, pečeni a pankrease a v kostre, tvorí rýchle metabolizovateľný rezervný fond. Pri nedostatku v kŕmnej dávke sa zinok z týchto orgánov odčerpáva, pričom sa koncentrácia vo svaloch a v mozgu nemení. Pri akútnom deficite zinku, rýchlosť jeho odčerpávania nekompenzuje potrebu a vznikajú príznaky deficiencie (6). Deficit zinku u pohlavne dospelých samcov vyvoláva atrofiu semenotvorného epitelu, čo spôsobuje výrazné poruchy spermatogenézy. To sa následne prejaví aj v zníženej kvalite ejakulátu podľa Cigánkovej (7). Motilitu spermií zinok ovplyvňuje kontrolou energetickej využitia cez ATP systém a reguláciou fosfolipidových rezerv. Naď a kol. (8) sledovali vplyv kadmia na zdravie a jednotlivé systémy organizmu a eliminovanie jeho negatívneho účinku interakciou so zinkom u moriek. Zinok je súčasťou mnohých metaloenzymov a ovplyvňuje viaceré systémy organizmu, obzvlášť reprodukčný aparát a imunitný systém. Hettich a kol. (5) uvádzajú účinok zinku voči teratogennému a karcinogennému pôsobeniu kadmia.

V experimente na morkách bol sledovaný účinok kadmia samostatne a v interakcii so zinkom na produkciu, zdravie, imunitu a obsah kadmia v tkanivách a orgánoch. Morky plemena BIG 6 boli rozdelené do štyroch skupín: kontrolná skupina, skupina s prídavkom kadmia (1 mg/kus/deň), skupina s prídavkom zinku (72 mg/kus/deň) a skupina s prídavkom kadmia a zinku. Medzi skupinami neboli u sledovaných parametroch bunkovej imunity zistené štatisticky významné rozdiely. Obsah kadmia v stehnovom svalu bol významne vyšší ( $P > 0,001$ ) v skupinách s prídavkom kadmia a kadmia plus zinok, oproti kontrolnej skupine s prídavkom Zn. Podobná závislosť bola zistená aj v obličkách a v pečeni. V obličkách a pečeni bol zistený aj významný rozdiel ( $P > 0,001$ ) v obsahu kadmia medzi skupinou s prídavkom Cd (obličky 1,09 mg, pečeň 0,78 mg) a skupinou, ktorej bolo podávané kadmium spolu so zinkom (obličky 0,62 mg, pečeň 0,41 mg), čo potvrdzuje ochranný účinok zinku.

Voda predstavuje špecifické životné prostredie pre ryby a vodné živočíšstvo. Na tento ekosystém sú viazané celým svojim životným prejavom. Akékoľvek zmeny prostredia majú za následok odozvu organizmu. Citlivosť vodných bezstavovcov a rýb je taká vysoká, že slúžia ako indikátor znečistenia. Ryby vo vodných biotopoch sú vrcholom ekologického trojuholníka a kumulujú vo svojich tkanivách mnohé cudzorodé látky. Problematikou cudzorodých látok v rybách, ktorá je stále aktuálna vo svete i u nás, sa zaoberá určitá skupina autorov, z ktorých možno citovať práce pojednávajúce o väčšom aspekte kovov, ako je Kroupa, Hartvich (9), Bican, Drbal (10), Svobodová a kol. (11), Příhoda (12), Stráňai (13, 14) a iní. Koncentrácia toxických látok v tkanivách rýb je veľmi rozdielna a závisí od druhu rýb, ich veku, ako aj zloženia potravy (14).

Stráňai, Andreji, (14) podávajú v práci prehľad kontaminácie svaloviny, pečene, obličiek ako aj pohlavných produktov niektorých druhov rýb z Dunaja chrómom, kadmim, olovom a zinkom. Na analýzu vylovili 13 druhov rýb, v práci však dokumentujú len tkanivá jesetera malého, mreny severnej, karasa striebrišého a šťuky holarktickej. Výrazné rozdiely v obsahu zinku v jednotlivých tkanivách spôsobili, že koncentrácia v svalovine rýb je hlboko pod limitom 50,0 mg/kg, a vo všeobecnosti svalovina nebýva kontaminovaná hodnotami presahujúcimi limit v iných povodiach, čo potvrdzovali aj údaje z Labe (11), z Lužnice (9), Váhu v Koptovciach (13) i z Váhu v Žiline (12). Rozdiely medzi hodnotami v svalovine nepravých a dravých rýb boli nevýrazné. Z výsledkov bolo zrejmé, že zinok má snahu ukladať sa vo zvýšenej miere vo vnútorných orgánoch. V prípade najstaršej skupiny šťuky a karasa striebrišého a najmladšej vekovej skupiny šťuky zistili v pečeni nadlimitné hodnoty. Zistené hodnoty porovnávali s platnými hygienickými limitmi. Z výsledkov vyplýva, že svalovina analyzovaných rýb je málo zaťažená sledovanými kovmi a hodnoty nepresahovali platný limit, zatiaľ čo vnútornosti presahovali nadlimitné hodnoty (14).

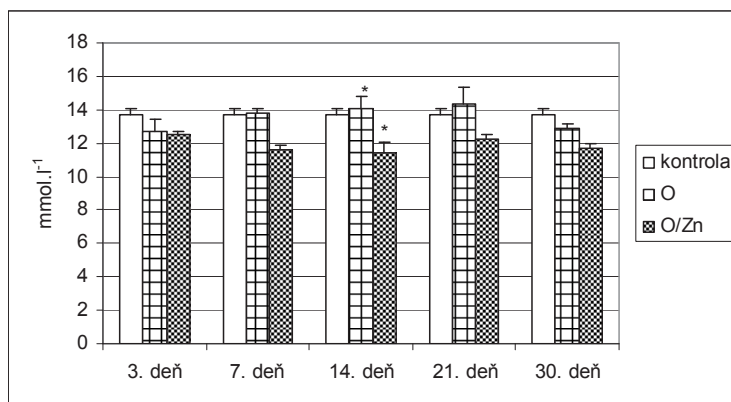
## MATERIÁL A METODIKA

V experimente boli použité kurčatá brojlerového typu vo veku 28 dní na začiatku experimentu v celkovom počte 60 kusov. Zvieratá boli

chované v experimentálnych priestoroch po predchádzajúcej dezinfekcii (15, 16). Voda a krmivo im boli podávané ad libitum. Bola im skrmovaná kŕmna zmes pre kurčatá BR I a BR II. Ožarovanie zvierat sme vykonali na UPJŠ v Košiciach na prístroji CHISOSTAT. Zvieratá sme ožarovali v plexitových klietkach. V experimente sme použili jednorazovú celotelovú dávku 3 Gy gama lúčov s príkonom 0,0196774 Gy. min<sup>-1</sup>. Bezprostredne po ožiarení sme kurčatám intraperitoneálne aplikovali ZnCl<sub>2</sub> o koncentracii 0,6 mg/kg živej hmotnosti. Na 3., 7., 14., 21. a 30. deň po ožiarení sme vykonali analýzy. Krv sme zachytili do Petriho misiek umiestnených na ľade a po centrifugácii sme získané sérum použili na analýzy. Na stanovenie koncentrácie glukózy, cholesterolu a aktivity ALT sme použili sety Pliva-Lachema Diagnostika s. r. o., Brno. Výsledky z jednotlivých experimentov sme štatisticky vyhodnotili anovo testom porovnaním ožiarených, kontrolných skupín a skupín ožiarených kurčiat. V každej skupine sme analyzovali 6 zvierat.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z obr. 1 vyplýva, že pri použitej dávke žiarenia koncentrácia glukózy v sére v porovnaní s kontrolnou skupinou bola štatisticky nevýznamná. Aplikácia chloridu zinočnatého i ožiarenia významne znížila jej koncentráciu na 7., 14. a 21. deň.



Obr. 1 Zmeny koncentrácie glukózy v sére kontrolných, ožiarených skupín zvierat a skupiny ožiarených zvierat s aplikáciou chloridu zinočnatého v časovom odstupe 3., 7., 14., 21. a 30. dní

\*p<0,05 – štatistická významnosť

Fig. 1 Changes of concentration of glucose in serum of control, irradiated groups of animals and irradiated groups of animals with application zinc chloride in time intervals 3., 7., 14., 21. and 30 days

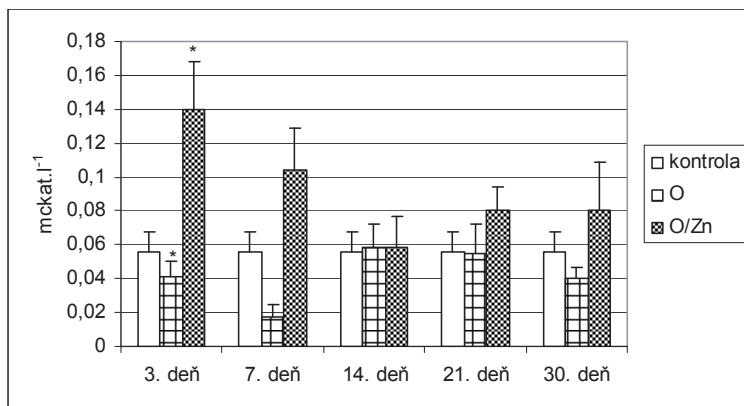
\*p<0,05 – statistical significance

Štatisticky významne znížená koncentrácia glukózy bola u skupín kurčiat v kombinácii s prídavkom chloridu zinočnatého oproti kontrole aj oproti ožiareným skupinám kurčiat.

Aktivita ALT (obr. 2) u pokusných zvierat sa s výnimkou 3. dňa po ožiarení v kombinácii ožiarenia a chloridu zinočnatého štatisticky významne nemenila. V kombinácii ožiarených skupín kurčiat s prídavkom roztoku chloridu zinočnatého oproti kontrole bola aktivita ALT štatisticky významne zvýšená na 3. deň a oproti skupine samotne ožiarených skupín kurčiat bola aktivita ALT štatisticky významne znížená na 3. deň.

Ožiarenie organizmu subletálnymi a letálnymi dávkami zvyšuje aktivitu transamináz (17). Zvýšenie aktivity adaptívnych enzýmov poukazuje na prevládajúce katabolické procesy v ožiarenom organizme súvisiace nielen so zmenami bunkovej priepustnosti a rozvojom ťažkých histologických zmien hepatocytov vo včasnom období po ožiarení, ale aj stimuláciou syntézy de novo enzýmov transaminácie vyvolanou zvýšenou sekréciou kôry nadobličiek po ožiarení, čo by mohlo súvisieť aj so zvýšenou glukoneogéézou.

Ako vyplýva z obr. 3, samotné ožiarenie spôsobilo zvýšenie koncentrácie cholesterolu v sére predovšetkým na 3. a 7. deň po ožiarení. Avšak aplikácia chloridu zinočnatého pred ožiarением účinnok žiarenia eliminovala, výsledkom čoho bola



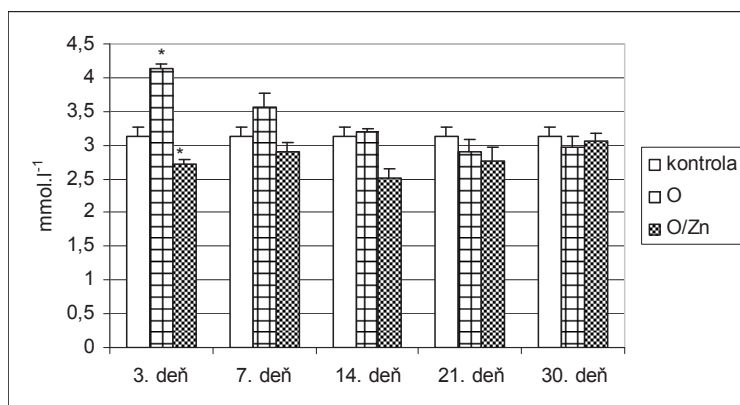
Obr. 2 Zmeny aktivity alanínaminotransferázy v sére kontrolných, ožiarených skupín zvierat a skupín ožiarených zvierat s aplikáciou chloridu zinočnatého v časovom odstupe 3., 7., 14., 21. a 30. dní  
\* $p < 0,05$  – štatistická významnosť

Fig. 2 Changes of activity of alanineaminotransferase in serum of control, irradiated groups of animals and irradiated groups of animals with application of zinc chloride in times gap 3., 7., 14., 21. and 30 days  
\* $p < 0,05$  – statistical significance

koncentrácia cholesterolu v porovnaní s kontrolnou skupinou znížená až do 21. dňa.

Štatisticky významne zvýšená koncentrácia cholesterolu bola u skupín samotne ožiarených kurčiat oproti kontrole aj oproti skupín kurčiat v kombinácii s ožiarením a prídavkom chloridu zinočnatého na 3. deň a v ten istý deň bola zazname-

naná koncentrácia u skupín v kombinácii ožiarenia a s prídavkom chloridu zinočnatého štatisticky významne znížená oproti kontrole aj oproti skupine kurčiat so samotným ožiarením. Samotné metabolické a morfológické zmeny po ožiarení pozorovali Falis (18) a Sesztáková (19).



Obr. 3 Zmeny koncentrácie cholesterolu v sére kontrolných, ožiarených skupín zvierat a skupiny ožiarených zvierat s aplikáciou chloridu zinočnatého v časovom odstupe 3., 7., 14., 21. a 30. dní  
\* $p < 0,001$  – štatistická významnosť

Fig. 3 Changes of concentration of cholesterol in serum of control, irradiated groups of animals and irradiated groups of animals with application of zinc chloride in time intervals 3., 7., 14., 21. and 30 days  
\* $p < 0,001$  – statistical significance

## Podakovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA 1/2378/05 za finančnú podporu pri riešení projektu, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

## LITERATÚRA

1. KOŠČOVÁ, M., DERNER, T., KYSELOVÁ, K.: Vplyv banskej a hutníckej činnosti na kontamináciu vodnej nádrže Ružín ťažkými kovmi. In: Zborník IX. Banskostiaňavcké dni 2007 – zborník prednášok, Technická univerzita vo Zvolene, 2007. ISBN 978-80-228-1786-8, s. 158–162.
2. GALLO, M., MILYNAR, R., RAJČÁKOVÁ, E.: ROŽNOVSKÝ, J., LITCHMANN, T., (ed.): XII. Česko-slovenská bioklimatologická konferencia, Veľké Bílovice, 1996.
3. HÁP, I., ZEMAN, L.: Vliv použití různých zdrojů zinku na jeho využitelnost u selat. In: Živočišni Výroba, č. 4, 1994, s. 343–349.
4. HÁP, I., ZEMAN, L.: Analyse der Wechselbeziehungen zwischen unterchiedlicher Zn-Versorgung und der Mineralstoffretention bei jungen Schweinen. Arch. Tierz., Dummerstorf, 38, 2, ISSN 0003-9438, 1995, p. 199–208.
5. HETTICH, S., WIBBERTMANN, A., WAGNER, D., TOMASKA, L., MALCOLM, H.: International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria – Zinc, 2001, p. 254.
6. ANKE, M., TRUPSCHUCH, A., ARNOLD, W., DORN, W., HOPPE, C.: Die Auswirkungen eines reichlichen Nickelangebotes auf den Zink, Magnesium und Manganstatus des Huhnes und der Eier. Ber. 7. Tagung Schweine und Geflügelerährung, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg 7, 2002, p. 210–212.
7. CIGÁNKOVÁ, V., MESÁROŠ, P., ČERNOTA, S., BIREŠ, J.: Zborník prác z 2. medzinárodnej konferencie. SPU Nitra- Rizikové faktory potravného reťazca, 2002, s. 24–26.
8. NAĎ, P., SKALICKÁ, M., KORÉNEKOVÁ, B., PISTL, J., CIGÁNKOVÁ, V.: Vplyv expozície vyšších dávok kadmia v interakcii so zinkom na zdravie moriek a zdravotnú nezávadnosť produktov. Rizikové faktory potravného reťazca V., Nitra, 2005, s. 248–251.
9. KROUPA, M., HARTVICH, P.: Výbrané těžké kovy v tkáních ryb řeky Lužnice. In: Živ. Výroba 35, č. 10, 1990, s. 937–943.
10. BICAN, J., DRBAL, K.: Těžké kovy ve tkanivách ryb. In: Sborník VŠZ v Praze, fakulty PE v Českých Budějovicích, roč. XIX, 1981, s. 307–314.
11. SVOBODOVÁ, Z., VYKUSOVÁ, B., MÁCHOVÁ, J.: Monitoring cizorodých látek v rybách řeky Labe v úseku od Ústí nad Labem po Hřensko. In: Bulletin VÚRH Vodňany 29, č. 3, 1993, s. 79–100.
12. PŘÍHODA, J.: Ichtyofauna rieky Váh v oblasti Žilinskej aglomerácie z pohľadu zdravotného a ekologického. In: Sb. Referátu, Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí, Ostrava, 1997, s. 409–421.
13. STRÁŇAL, I.: Monitoring cudzorodých látok v rybách z Váhu: Záverečná správa. Nitra: SPU, 1997. s. 29.
14. STRÁŇAL, I.: Výskyt niektorých ťažkých kovov v tkanivách rýb z voľných vôd. Záverečná správa. Nitra: SPU, 1998, s. 18.
15. KOČIŠOVÁ, A.: Dezinfekcia prostredia – súčasť preventívnych opatrení pri infekčných chorobách a parazitózach v chove zvierat. In: Dezinfekce, dezinfekce, deratizace, 2005, 4, 14, s. 149–153.
16. KUBÍČEK, K., NOVÁK, P., KOČIŠOVÁ, A., RODL, P.: Dezinfekce, dezinfekce, deratizace ve vehematech, tabulkách a obrazech, VFU Brno 2000, s. 100.
17. TOROPILA, M.: Praktické cvičenia z rádiobiologie, Magnus, Košice 1993. ISBN 80-855569-18-3, s. 75.
18. FALIS, M., BEŇOVÁ, K., TOROPILA, M., SESZTÁKOVÁ, E., VARGOVÁ, M.: Metabolic changes in broiler chickens after irradiation. In: Folia Veterinaria, 46, 2, Supplementum, 2002, p. 57–58.
19. SESZTÁKOVÁ, E., TOROPILA, M., BEŇOVÁ, K.: Post-irradiation changes in the peripheral blood of chickens, Folia Veterinaria, Košice 1996, 40, 3–4, s. 87–90.





# ADMINISTRATÍVNOPRÁVNA ZODPOVEDNOSŤ

Emil ČERKALA & Miriama VAJLIKOVÁ

Katedra UNESCO pre ekologické vedomie a trvalo udržateľný rozvoj, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, katedraunesco@gmail.com

## ABSTRACT

Čerkala E., Vajliková M.: **Administrative Legal Liability**

Legal liability is created by actual rights and responsibilities of subjects in legal relationships. Its core is the fact that there is a subject who breaks applicable legal norm – contravener (delinquent) and on the other side, there is a governmental body assizes in the name of state. Governmental body acts as administrative agency (apparatus common advice), or judgement, which are due to auspicate the assize versus the subject, who broke down stated legal rules either by acting or by neglecting of acting and next applicable act imposes the punishment or order the for this acting. In this articles we deal with administrative torts, their characteristics, ways of their deposition, with which the organs of public administration daily deal. The law connects a threat of sanction or proceeding with the committing of administrative tort.

**Key words:** environmental law, administrative legal liability, sanctions, administrative tort, the state constrict

## ÚVOD

Právna zodpovednosť je tvorená konkrétnymi právami a povinnosťami subjektov právnych vzťahov. Prejavuje sa v tom, že na jednej strane vystupuje subjekt, ktorý porušil príslušnú právnu normu – porušiteľ zákona (delikvent), na druhej strane vystupuje štátny orgán konajúci v mene štátu. Štátny orgán vystupuje ako správny orgán (orgán verejnej správy), alebo súd, ktoré sú povinné začať konanie proti subjektu, ktorý stanovené právne normy svojím konaním alebo opomenutím konania porušil a príslušný zákon za takéto konanie ukladá trest, alebo opatrenie.

Pod právnou normou je treba rozumieť pravidlo správania vyjadrené v štátom stanovenej a uznanej forme, ktorej zachovávanie je vynútitel'né štátnou mocou, pričom pravidlo správania vymedzuje rozsah oprávnení a právnych povinností pre účastníkov právnych vzťahov. Oprávnenie stanovuje možnosť subjektu práva správať sa dovoleným spôsobom. Právna povinnosť stanovuje nevyhnutnosť (nutnosť, povinnosť) subjektu práva správať sa spôsobom, ktorý stanovuje právna norma.

## MATERIÁL A METÓDY

Právny rozbor – *disquisitio iuris* vychádza z dostupných publikovaných prameňov v danej problematike a z dostupných materiálov v Slovenskej a Českej republike, zákona č. 71/1967 Zb., zákonov upravujúcich jednotlivé zložky životného prostredia a z teórií štátu a práva. Pri právnom rozbere sme využili metódy formálno-logického myslenia: analýzu, syntézu, analógiu a zovšeobecnenie.

Metódy ako systém postupov, ciest, regulatívnych princípov v teoretickej i v praktickej činnosti sa stali pracovnými nástrojmi (*instrumentum laborum*) pre právny rozbor.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Právnu zodpovednosť rozlišujeme ako subjektívnu a objektívnu. Pri subjektívnej právnej zodpovednosti ide o zavinené protiprávne konanie, úmyselné alebo nedbanlivostné.

Pre objektívnu zodpovednosť je príznačné, že vždy ide o výsledok respektíve protiprávny stav,

ktorého predpokladom nie je subjektívne zavinenie.

Z aspektu jednotlivých druhov porušenia práva a im zodpovedajúcich sankcií sa rozlišuje právna zodpovednosť na: trestnoprávnu, občianskoprávnu a administratívnu právnú späť so správnymi deliktmi.

V tomto článku sa zaoberáme správnymi deliktami, ich charakteristikou, spôsobmi ich ukladania, s ktorými sa v praxi správne orgány verejnej správy denne zaoberajú.

Správnym deliktom je protiprávne konanie, ktorého znaky sú uvedené v zákone a za ktoré ukladá správny orgán trest alebo opatrenie stanovené normou správneho práva. Medzi pojmové znaky správneho deliktu zaraďujeme: konanie, protiprávnosť, trestnosť, zodpovedná osoba, znaky deliktu stanovené zákonom.

Konanie subjektu môže byť komisívne – aktívne konanie alebo omisívne, t. j. opomenutie konania – sankciovatelná je nečinnosť právneho subjektu.

Protiprávne konanie subjektu je také, ktoré je v rozpore s právom (právnou normou), prípadne s právnym úkonom vykonaným na jeho základe.

So spáchaním správneho deliktu zákon spája hrozbu sankcie (trestu) alebo opatrenia. Ukladané sankcie plnia prevenčnú a represívnu funkciu.

Zodpovednou osobou môžu byť právnické osoby a fyzické osoby oprávnené na podnikanie. Podmienkou je deliktuálna spôsobilosť týchto osôb, t. j. spôsobilých protiprávne konať a niest' za to právne následky.

Deliktuálna spôsobilosť vzniká priamo zo zákona, alebo zákonom uvedeným spôsobom, napr. registrácia v obchodnom alebo inom registri, registráciou na MV SR.

Vychádzajúc z formulácie normatívnych textov právnych noriem konštatujeme, že nie každé porušenie právnej povinnosti v oblasti verejnej správy je hneď spáchaním správneho deliktu. Pre uloženie správneho deliktu vždy musí ísť o naplnenie skutkovej podstaty správneho deliktu a administratívnu právnú normu, ktorá počíta s uložením sankcie za konkrétny spáchaný delikt. Inými slovami, pri absencii uvedených dôvodov vždy ide o monológ zákonodarcu, pokiaľ v normatívnych textoch sa subjektom niečo prikazuje alebo zakazuje, bez možnosti akékoľvek sankcie.

V súčasnosti poznáme rôzne členenia správnych deliktov. Správne delikty sa členia na priestupky a iné správne delikty.

Správnych deliktov sa dopúšťajú právnické osoby a fyzické osoby oprávnené na podnikanie porušením právnych noriem, za ktoré administratívne normy počítajú s uložením sankcií.<sup>1</sup>

### Druh a výška sankcií

Všetky právne normy regulujúce zložky životného prostredia upravujú ako trest sankciu peňaznú, t. j. pokutu, len v zákone o ochrane prírody a krajiny je upravený vedľajší trest prepadnutie vecí, zhabanie vecí (§ 91) a (§ 93) zaistenie vecí.

Výška a forma úpravy sankcií v jednotlivých právnych normách môže byť nasledovná:

1. rozpätie od nuly do pevne stanovenej hornej hranice,
2. rozpätie medzi pevne stanovenou dolnou a hornou hranicou,
3. rozpätím od nuly do pohyblivo stanovenej hornej hranice,
4. presne objektívnou kvantifikáciou pokuty v závislosti na množstve vypustených emisií.<sup>1</sup>

### Obligatórnosť a fakultatívnosť ukladania sankcií

Relevantnou otázkou pri uplatňovaní deliktuálnej zodpovednosti je obligatórnosť alebo fakultatívnosť uloženia sankcie. Povinnosť uloženia sankcie je formulovaná v jednotlivých právnych normách zákonov rôzne. Stretávame sa s výrazmi adresovanými správne orgánu, „uloží“, „ukladajú“, „sú oprávnené ukladať“, „môžu uložiť“ sankciu.

Z gramatického a logického rozboru vyplýva, že nie sú pochybnosti o obligatórnom uložení sankcie pri výraze „uloží“. V praxi pochybnosti vzbudzuje výraz „ukladajú“. Zastávame názor, že ide o obligatórnosť uloženia sankcie, i keď do určitej miery nie je možné vylúčiť fakultatívnosť uloženia sankcie pri použití tohto slova. Pri dikcii: „sú oprávnené ukladať“ a „môžu uložiť sankciu“ ide o fakultatívne ustanovenia (1).

### Lehoty pre ukladanie sankcií

Z procesného hľadiska je nemenej závažná otázka lehôt pre uloženie sankcie. Poznáme *subjektívne a objektívne lehoty*. Pod subjektívnou lehotou rozumieme lehotu jedného roka odo dňa, keď sa príslušný orgán pre životné prostredie o porušení povinnosti dozvedel. (V zákone o ochrane prírody a krajiny 2 ročná subjektívna lehota). Subjektívna lehota je vytváraná dvoma formuláciami, a to buď

v jednoročnej lehote začať konanie, alebo v jednoročnej lehote uložiť sankciu. Napr. § 76 ods. 3 zák. č. 364/2004 Z. z. „Konanie o uložení pokuty možno začať najneskoršie do jedného roka odo dňa, keď sa orgán štátnej vodnej správy dozvedel o porušení povinnosti (subjektívna lehota), najdlhšie však do uplynutia troch rokov odo dňa, keď k porušeniu povinnosti došlo (objektívna lehota)“. Alebo napr. § 105 ods. 1 stavebného zákona „Pokutu možno uložiť iba do jedného roka odo dňa, keď sa orgán oprávnený na uloženie pokuty dozvedel o tom, že právnická osoba alebo fyzická osoba oprávnená na podnikanie porušila alebo nespĺnila povinnosť (§106) (subjektívna lehota), najneskoršie však do troch rokov odo dňa, keď došlo k porušeniu povinnosti alebo keď povinnosť mala byť splnená (objektívna lehota)“.

*Objektívna lehota* je trojročná a plynie odo dňa, keď došlo k porušeniu povinnosti – spáchaniu deliktu. V zákone o ochrane prírody a krajiny je 5 ročná objektívna lehota (1).

### Štátne donútenie

Štát prostredníctvom právnych predpisov (ich obsahu – právnych noriem) stanovuje oprávnenia a právne povinnosti, súčasne musí predvídať situácie, kedy môže dochádzať zo strany povinného subjektu k porušovaniu právnych noriem a pre takéto prípady sa už vopred vysporiadať so situáciami možného neplnenia, respektíve ich porušovania.

Právne normy na rozdiel od iných noriem (ekonomických, politických, religióznych, etických a pod.) v spoločnosti sú charakteristické tým, že za nimi stojí donucovacia moc štátu v záujme ochrany jednotlivca i spoločnosti pred nežiaducimi dôsledkami, ktoré by mohli nastať pri ich nerešpektovaní, respektíve nedodržiavaní.

Štátne donútenie je všeobecne interpretované ako donútenie nepriame a donútenie priame.

Nepriame donútenie je chápané tak, že subjekt, ktorému boli adresované právne povinnosti v právnych normách vyplývajúcich z konkrétneho normatívneho právneho aktu, alebo rozhodnutia vydaného na jeho základe, si dobrovoľne tieto povinnosti splnil bez akéhokoľvek donucovacieho zásahu štátneho orgánu.

Konštatujeme, že vychádza pritom predovšetkým z konsenzu a prevencie a až následne sa vychádza z právnej zodpovednosti a štátneho donútenia.

Len v prípade, že nepriame donútenie nenachádza adekvátnu pozitívnu odozvu v povinnom subjekte práva, t. j. rešpektovanie a dodržiavanie právnych noriem a rozhodnutí vydaných na ich základe, nastupuje moc štátu, a to vo forme právneho donútenia, ktoré vedie k splneniu povinností ukladaných povinnému právnomu subjektu.

Prostredníctvom donucovacej moci, štát organizuje a zabezpečuje plnenie právnych povinností vyplývajúcich z právnych predpisov. Pre priame donútenie sa v právnej praxi vžíli označenia ako exekúcia, vynútené plnenie, respektíve vynútiteľnosť.

Význam a podstata štátneho donútenia spočíva v tom, že donútenie sa prejavuje v jeho neodvratnosti. Výkon rozhodnutia štátneho orgánu je možné v zákonom stanovených procesných postupoch odložiť, ale nie odvrátiť, ak právny predpis neustanovuje niečo iné.

Štát zabezpečuje realizáciu práva rôznymi zákonmi stanovenými metódami. V laickej verejnosti dochádza často k zámene, respektíve k stotožneniu pojmov donútenia a sankcie.

Sankcia vzniká ako dôsledok nesplnenia si pôvodnej (primárnej) povinnosti subjektom práva a môže mať charakter represívny vo forme uloženia trestu alebo ochranného opatrenia, alebo môže mať charakter reštitučný, reparačný, alebo satisfakčný, t. z. že ide o povinnosť nahradenia škody.

S represívnymi sankciami sa stretávame predovšetkým v trestnom a správnom práve; charakteristické pre ne je, že sú spájané s uložením trestu alebo ochranného opatrenia.

V praxi niektorých úradov životného prostredia boli vydávané rozhodnutia o uložení represívnej sankcie – pokuty s tým, že ak povinný subjekt uvedenú pokutu nezaplatí v určenej lehote, táto pokuta sa mu úročí konkrétnym percentom ako pri pôžičke. Takýto postup je potom v rozpore s povahou, poslaním a funkciou ukladanej sankcie. Vidíme tu pochybenie v tom, že takto pochopená a uložená sankcia nenapĺňa zámery a podstatu štátneho donútenia pri porušovaní právnych noriem.

Iným prípadom z praxe je skutočnosť, keď správny orgán za porušenie právnej normy, za preukázané spáchanie skutku uložil represívnu sankciu vo výške 0,- Sk s odôvodnením, že povinný subjekt nemá finančné prostriedky. Túto skutočnosť si správny orgán nepreveril. Zastávame názor, že z pohľadu praxe dochádza zo strany správneho

orgánu k pochybeniu a to obchádzaním zákona. Povinný subjekt na svoju obranu v odvolacom konaní tvrdí, že ak pokuta bola udelená len vo výške 0,- Sk, potom je potrebné v odvolacom konaní príslušné rozhodnutie zrušiť ako bezpredmetné. Domnievame sa, že v praxi ide o ojedinelé rozhodnutie. Zastávame názor, že sankciu vo výške 0,- Sk nie je možné uložiť, a to tak z logicko-formálneho náhľadu, hľadiska praxe, ako aj s cieľom, ktorý stanovil a sledoval zákonodarca v právnej norme.

V práve životného prostredia poznáme situácie, keď nerešpektovanie represívnej sankcie sa vynucuje ďalšími represívnymi sankciami. Napríklad v zákone o územnom plánovaní a stavebnom poriadku (zák. č. 50/1976 Zb. v znení neskorších predpisov), pri pokračujúcich deliktach – právny subjekt uskutočňuje ten istý zámer stále novým naplňovaním tej istej skutkovej podstaty, pričom jednotlivé útoky na chránený záujem spája najmä časová súvislosť. Ide napr. o uskutočňovanie stavby bez stavebného povolenia.

Iných správnych deliktov sa dopúšťajú právnické osoby a fyzické osoby pri podnikateľskej činnosti. V právnych predpisoch spomínané fyzické osoby sú označované rôzne a to i v tých prípadoch, že je to výsledkom jednej tvorčej dielne. Používajú sa označenia:

- fyzická osoba oprávnená na podnikanie,
- fyzická osoba – podnikateľ,
- podnikateľ.

Zastávame názor, že z hľadiska terminologického zjednotenia a precizovania by v tomto mala mať posledné slovo právna veda.

Označovanie správnych deliktov v právnych predpisoch zložiek životného prostredia

Správne delikty sú označované rôzne, spomenieme aspoň niektoré:

- iné správne delikty,
- správne delikty,
- pokuty.

Vzhľadom k rôznorodosti právnych úprav, členenia správnych deliktov je žiaduce z pragmatického hľadiska upraviť túto problematiku v jednom právnom predpise (1).

## ZÁVER

Správne orgány dozoru a dohľadu pôsobiace v starostlivosti o životné prostredie musia dbať o to, aby každý zistený delikt bol náležite v súlade s právnymi normami potrestaný. Je potrebné si uvedomiť, že nie je rozhodujúcou výška sankcie, ale potreba odhalenia akýchkoľvek porušení práva v životnom prostredí. Tento prístup nám zabezpečí, aby právne predpisy boli rešpektované verejnosťou, čo je dôležité najmä z výchovného pôsobenia.

Účelom represívnych sankcií je spôsobiť bolesť, kým účelom reštitučných, reparačných a satisfakčných sankcií je zhojenie bolesti, spôsobenej majetkovou alebo nemajetkovou ujmom, pričom uloženie represívnej sankcie nevyklučuje uloženie reštitučnej, reparačnej či satisfakčnej sankcie (5).

Spolu s Platónom môžeme konštatovať, „že žiadny trest vykonaný podľa zákona, nemá spôsobovať zlo, ale určite spôsobuje jedno z dvoch: buď urobí potrestaného lepším alebo v menšej miere horším“ (4).

## LITERATÚRA

1. ČERKALA, E.: Právne predpisy životného prostredia. Technická univerzita vo Zvolene, Zvolen 2004, s. 36–39
2. KANÁRIK, I.: Teória štátu a práva. PF UPJŠ, Košice 1989
3. MACHAJOVÁ, J.: Administratívno-právna zodpovednosť fyzických a právnických osôb s osobitným zreteľom na postih podľa zákona o priestupkoch. EPOS, Bratislava 1995, s. 3
4. PLATÓN: Zákony. Československá akadémia vied. Praha, 1961 s. 230
5. PRUSÁK, J. a kol.: Vybrané kapitoly z modernej teórie štátu a práva. UK Bratislava, 1992, ISBN 80-223-034405
6. TÓTHOVÁ, K. a kol.: Základy správneho práva hmotného. Vysokoškolské učebné texty. PF UK, Bratislava 1992, s. 149

# SUITABILITY ANALYSIS OF WASTE ROCK APPLICATION IN HYDRIC RECLAMATION IN THE NATURAL WATER-BEARING SUBSIDENCE TROUGHS IN OKR

Eva PERTILE

Institute of Environmental Engineering, VŠB-TU Ostrava, Faculty of Mining and Geology, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, e-mail: eva.pertileova@vsb.cz, Tel.: +420 59 699 5188

## ABSTRACT

Pertile E.: **Suitability Analysis of Waste Rock Application in Hydric Reclamation in the Natural Water-bearing Subsidence Troughs in OKR**

The paper deals with a suitability analysis of waste rock application in hydric reclamation on the basis of studying its impact on water quality in the natural water-bearing subsidence troughs. The evaluation was carried out in sixteen localities where waste rock had been used in the past for the purposes of bank system improvement. Within the evaluation of waste rock impact on the hydrochemical character of water in the subsidence troughs the values of geochemical background were identified. In order to compare the impact of waste rock on the quality of water, changes in the hydrochemical parameters were monitored in the localities without waste rock banking, with partial (maximum  $\frac{1}{2}$  circumference) and complete waste rock banking.

**Key words:** waste rock, water-bearing subsidence troughs, water quality, hydrochemical parameters, hydric reclamation

## INTRODUCTION

The Ostrava – Karviná District (OKR) can be evaluated as a region significantly affected by anthropogenic activities. With regard to the fact that coal mining is done by controlled caving without backfilling, changes in the relief occur. Apart from terrain deformations, which often lead up to disrupting the original ecosystems, there are also changes in the regime of ground and surface water, microclimatic conditions, physical-chemical, physical and deformational properties which cause destruction of residences and underground services. The areas above the cavities decline and large subsidence troughs are formed. The extent and speed of subsidence depends on the mining technology, speed of the advance, seam thickness, the method of packing the mined out areas, the properties of the roof, etc. Water can accumulate in the formed depressions. In the past such drainless basins – subsidence troughs were often the subject

of extensive improvement works and served for the foundation of settling basins for flotation tailings and coal slurries. During areal improvement waste rock was predominantly used and thus morphologically very dull areas taking up several hectares were formed with limited chance for revitalization. Improvement with further possible utilization of water areas was not applied as there were mainly efforts to reclaim the devastated land resources.

The process of subsidence trough formation in the Karviná partial basin of OKR has not been finished and it will last even past mining termination. The subsidence troughs can even deepen and widen due to mining activities. Currently, certain improvement – reclamation constructions (ARS) are designed as hydric reclamation.

The main objective of the study was a suitability evaluation of waste rock in hydric reclamation on the basis of studying its impact on water quality in the natural water-bearing subsidence troughs. The evaluation was carried out in sixteen localities

where waste rock had been used in the past for the purposes of bank system improvement. In order to compare the impact of waste rock on the quality of water, changes in the hydrochemical parameters were monitored in the localities without waste rock banking, with partial (maximum  $\frac{1}{2}$  circumference) and complete waste rock banking.

With regard to the fact that the legislation ambiguously classified waste rock as waste, its environmental properties were evaluated according to the leach ability tests. Raclavská and Matýsek (in Raclavská, Matýsek, 2002) state that the values of the monitored parameters of waste rock leaching tests, subject to Regulation 383/2001 Coll. as amended, are under limits of class I. Nonetheless, in some cases the analyses of ground and surface water inter-reacting with waste rock show unacceptably high contents of certain components (Raclavská, Grmela, 2006). The main problem is heavily increased mineralization. Water seeping through the heaps mostly have a sodium-sulphate character with mineralization of up to  $7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  with  $\text{SO}_4^{2-}$  content over  $4\,000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  in extreme cases.

Evaluating the impact of waste rock on the conductivity and dissolved substances, it was discovered that in the localities where there is interaction with waste rock along the overall water areas, the conductivity values are considerably higher. Among localities that were in contact with waste rock only partially (maximum  $\frac{1}{2}$  water area) and water areas without any contact with waste rock no statistically significant difference was identified. The scope of conductivity for the localities whose water is in contact with waste rock along its overall circumference is from  $74$  to  $288 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ . Much bigger variances in data ( $31$ – $195 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ) are apparent with water areas which are in contact with waste rock only partially. The most homogenous set of the evaluated parameter data (conductivity, dissolved substances) is demonstrated with the group of localities without the contact with waste rock ( $34$ – $66 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

What is considered harmful for the environment when evaluating hazardous properties H13 (Regulation No. 376/2001 Coll.) is the conductivity value of  $2\,000 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$  (for water leach). Permanent damage – destruction of cells due to deposit pressure arise at values over  $3\,000 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ . It is apparent from the stated results that the water in subsidence troughs which is in full contact with waste rock has approximately twice higher conductivity

than the remaining evaluated groups of localities, but it will not have any significant impact on the water ecosystem.

Also hydrogen carbonates in the subsidence troughs show differences in dependence on the presence of waste rock. It was discovered that the water areas that are in contact with waste rock, either partially or fully, have much higher content of hydrogen carbonates than the localities without any contact with waste rock.

It is known that the ground water in areas where waste rock is applied has a hydrogen carbonate or sulphate character. Percentage representations of hydrogen carbonate and chloride anions were assessed with dissolved substances. In case of three localities (Karvinský les, Ignačok and Panský stav) it can be assumed that hydrogen carbonates are dominant anions.

Evaluating the impact of waste rock on hydrochemical parameters it was identified that the localities with which waste rock had been applied along the overall circumference during reclamation had almost 2.5 times higher concentration of chlorides when compared with water areas which were in contact with waste rock only partially. Compared with localities with no contact with waste rock it was almost 4.5 times higher.

The highest contents of chlorides were identified in the localities of Mokroš and Lanovka I. The Mokroš locality is affected by leaching of chlorides, which are increasingly present in the slurries from coal preparation in the neighbouring locality of Nový York.

With regard to the fact that during weathering of carbonates the liberation of calcium becomes easier, it can be assumed that the localities with waste rock along the overall circumference should have higher content of calcium. The acquired values imply that the saturated subsidence troughs with dominant fraction of waste rock have almost twice higher concentration of calcium than the two remaining evaluated groups.

The situation was similar in case of magnesium. It was not possible to clearly determine that the source of  $\text{Mg}^{2+}$  is the waste rock, which is apparent from Table 1, calculating the concentration range for the classification of hydrochemical parameters in subsidence troughs affected by the presence of waste rock. The most probably the magnesium content will be of an organic origin and it will enter the water system due to decomposition of biomass

Table 1 Concentration range for the classification of hydrochemical parameters in subsidence troughs affected by the presence of waste rock

Hydrochemical parameter	no contact with waste rock	<1/2 contact with waste rock	full contact with waste rock
conductivity ( $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ )	33–60	45–112	117–284
dissolved substances ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	175–197	232–473	412–1510
$(\text{HCO}_3)^-$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	27–144	110–174	140–292
Cl ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	11–25	19–39	46–121
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	31–70	49–74	68–177
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	21–33	20–33	21–97

(chlorophyll). This is also supported by the identified upward trend of magnesium content towards the end of the summer months and beginning of autumn.

The value of geochemical background (Table 1) is determined as an arithmetic mean adding or subtracting a standard deviation ( $\bar{x}_i \pm \delta$ ). It is clear from Table 1 that the criterion for water quality evaluation in subsidence troughs on the basis of waste rock volume used was correct. The selected parameters show considerable differences between the individual groups, except for the above mentioned magnesium. On the contrary, it is apparent that in case of the monitored parameters no concentration is so high to significantly influence the water ecosystem.

## CONCLUSION

Within the evaluation of waste rock impact on the hydrochemical character of water in subsidence troughs, values of geochemical background were determined as an arithmetic mean adding or subtracting a standard deviation. It is clear from the concentration ranges for the classification of hydrochemical parameters in subsidence troughs affected by the presence of waste rock that the criterion for water quality evaluation in subsidence troughs on the basis of waste rock volume used was correct. In the selected parameters (conductivity, dissolved substances, chlorides, hydrogen carbonates, calcium and magnesium) except for magnesium, which will most probably be of a biological origin (chlo-

rophyll), the differences between the individual groups are substantial. The acquired correlations and percentage representations of hydrogen carbonates and chlorides in the dissolved substances imply that in all the studied localities there will be more sulphate ions and thus cations Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> will prefer the bond onto an anion (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> or onto chlorides in case of magnesium.

On the other hand, it was apparent from the hydrochemical data that in no case the concentrations are so high to significantly influence the water ecosystem. With regard to the high adaptability of micro organisms to a certain “tolerable” change in conditions, this issue must be a subject of further hydrobiological or phytosociological research.

## BIBLIOGRAPHY

1. PERTILE E., (2003): Ekologický monitoring recentních vod v oblasti Ostravsko-karvinského revíru. In: Iniciační přírodních ekosystémů poddolované krajiny pro proces obnovy území Karvinska. VŠB – TU, dílčí úkol 2, Ostrava. 104–126 pp.
2. RAČLAVSKÁ H., MATÝSEK D., (2002): Eutrofizace vod v poklesových kotlinách a odkalištích v OKR. In Proc: Odpady 2002, 7–8 November Spišská Nová ves, Geologia PaB, s. r. o. a SLOVZEOLIT, spol. s. r. o. 148–157 pp.
3. RAČLAVSKÁ H., GRMELA A., (2006): Analýza rizik ve vztahu ke geologickému podloží pro zařízení k ukládání odpadů Nový York, VŠB TU-Ostrava, Institut geologického inženýrství. 47 pp.
4. TÖLGYESSY J. et al., (1993): Chemistry and biology of water, air and soil, Environmental aspects, Elsevier, 531 pp.





## IMPORTANCE OF BIOLOGICAL MONITORING OF COOLING WATERS

Jana ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ

Institute of Chemical Technology, Prague, Department of Water Technology and Environmental Engineering, Technická 5, 166 28, Prague 6, Czech Republic, e-mail: jana.ambrozova@vscht.cz

### ABSTRACT

Říhová Ambrožová J.: **Importance of Biological Monitoring of Cooling Waters**

In 2007, technical recommendation “Biological monitoring of cooling waters I-F-23” was issued in the Czech Republic, which is addressed namely to operators and attending personnel of water cooling systems and similar equipments. The attention is paid to the biological problems and to the specification of biological methods (introduction into the subject matter, picked indicators, practice of determination and evaluation respectively, follow-up outline). Further are mentioned the characteristics of water-cooling facilities with the intent to inform likewise the biology specialists, which may face the aforesaid topic.

**Key words:** Water-cooling facilities; biological monitoring; biofilms; algae; bacteria

### INTRODUCTION

The problems of occurrence of microorganisms and their negative influence on the technological processes is sufficiently solved e. g. in the water supply and sewage plants (1). The operators of industrial facilities, in the nuclear power plants as well thermal power plants where the water is used for cooling purposes, on numerous occasions encounter the effects of microorganisms occurred. The microorganisms in the cooling water circuit systems emerge either in the form of bacterial biofilms or in the form of fibres, algae or cyanobacteria. In the light admission areas grow cyanobacteria and algae creating blue-green or green mucous dangling ropes or clumps, in that are other microorganisms entrapped, which cause considerable problems in the subsequent technological processes (2, 3). The water cooling tower system is frequently an ideal space not only for the formation of microbial slimed, biofilms and scabs (also known in hydrobiology as periphyton) but at the same time also an environment, where some harsh microorganisms can propagate, especially pathogenic microorganisms as *Legionella* genus bacteria (4). The scabs of the

filamentous algae in the water-cooling towers can be reduced to a high degree through appropriate measures trimming their basic surroundings. Of course, microorganisms cannot be simply disposed, it will be incident any time in the cooling water in a certain concentration, but it is possible to control this concentration and to minimize the abundance by a proper action. On the basis of the **biological monitoring** conducted, that looks not only to the current state of the site but considers also a biological forecast of the water quality development, we can apply an optimal treatment of cooling systems and perform the operation of the systems in a desirable way (5, 6, 7).

### MATERIAL AND METHODS

Good applicable biological methods for estimation of complexion of cooling water biological parameters and characteristics can be sorted in three categories:

(i) **microscopic methods** (so-called hydrobiological analyses), whose purpose is the determination of microscopic image and estimation of qualitative representation of microorganisms (and

bioseston respectively) and their numeration in 1 ml water sample (scraping, scab, scum, sediment sample) and of residual particles (abioseston), possibly also their quantification on percent cover basis or on abundance basis (semiquantitative analysis);

(ii) **biochemical methods**, for example herein mentioned concentration estimation of chlorophyll-a or previous used estimation method of enzyme activity, e.g. of dehydrogenases and ATP (adenosinetriphosphate) which can serve as measure of microorganisms amount in the circuit, further BART™ tests to detection of cyanobacteria and algae occurrence (i.e. ALG test);

(iii) **cultivation methods** (so-called microbiological analyses), whose purpose is detection of cultivable microorganisms (bacteria, micromycetes, moulds, yeasts) in a certain volume of sample.

The aforesaid methods can be used both for the water samples as well for sediments samples, scrapings, scabs etc. Instead of sophisticated laboratorial cultivation methods to determination of various microorganisms groups, a number of quick biochemical tests now present itself, which are suitable for continuous quality monitoring of additional as well circulating water. There are put up numerous quick screening microbiological methods based biochemical activity or on so-called facilitated cultivation by means of paddle testers (8). Microscopic analyse of cooling circuits and that of biofilms samples and scabs is essential not only for its execution speed and powerful predicative value, but also for the low expensiveness (in the case of microscope acquisition and its availability to conduct microscopic analyse is solely a nonrecurring expense needed). All the additives supplied into cooling circuits should be tested in advance in terms of their useful effect onto parasitic microorganisms as well in terms their side effects onto living environment. Newly developed laboratorial biotest methods, that are stepwise introduced into our water-resources research laboratories, should be more applied also in the energetic (9, 10, 11, 12).

Contemporary situation in the monitoring of cooling waters features is not captured in whole and below quoted limits refer merely to waters and don't fall upon scabs. In 1974 Dr. Lecianová (13) pursued the determination of bacteria and their quantification in the cooling waters. From the indicators chosen it concerns: ammonifying bacteria ( $10^6$  CFU·mL<sup>-1</sup>), nitrifying bacteria ( $10^3$ – $10^4$

CFU·mL<sup>-1</sup>), denitrifying bacteria ( $10^4$  CFU·mL<sup>-1</sup>), enterococci ( $10^3$  CFU·mL<sup>-1</sup>), species *Clostridium* perfringens ( $10^2$  CFU·mL<sup>-1</sup>), sulphate reducing bacteria ( $10^2$  CFU·mL<sup>-1</sup>), sulphuric oxidative bacteria ( $10^2$  CFU·mL<sup>-1</sup>), ferric bacteria ( $10^1$  CFU·mL<sup>-1</sup>), psychrophilic bacteria ( $10^3$  CFU·mL<sup>-1</sup>), mesophilic bacteria ( $10^3$  CFU·mL<sup>-1</sup>), bacteria of family Enterobacteriaceae ( $10^4$  CFU·1000mL<sup>-1</sup>), sporulating aerobic bacteria ( $10^2$  CFU·mL<sup>-1</sup>), sporulating anaerobic bacteria ( $10^1$  CFU·mL<sup>-1</sup>). Bartoniček (14) in his treatise indicates following limits for biological parameters of circulatory systems which shouldn't exceed the number of psychrophilic bacteria  $5 \cdot 10^4$  CFU·mL<sup>-1</sup>, mesophilic of bacteria  $10^4$  CFU·mL<sup>-1</sup> and  $10^4$  microorganisms in 1mL; the value of saprobic index (S) cannot go over quota 2,5; what is completely missing are fibrous varieties of bacteria, micromycetes and algae. The above mentioned limits ensue from the thirty years old study, that doesn't specify indicators appropriate for the estimation of cooling waters features. In the case of their application onto contemporary operated systems is a revision of the limits necessary. For that reason it would be recommended to pay attention especially to cooling systems in the individual plants, to focus on the biological features of the water and the scabs in course of the whole year with regard to the possibility to dose biocides or other conditioning agents. On the basis of the biological parameters found in the systems you will than be able to create your own evaluating system of water quality, involving so-called normal level (level of normal system status, organisms are not propagated and do not cause technical failures) and initial level (level, at which the propagation of organisms comes up, frequently to unbearable boundary causing technical failures, which are solved through chemical dosing) determining the subsequent treatment of water.

## RESULTS

The observations submitted in this contribution state the contemporary values of biological parameters of cooling waters completed with the monitoring of microbial activity in the biofilms emerging on the surfaces of proof stubs. The taking of samples should be governed by principles established in the standards EN 25 667, ISO 5667 and TNV 75 5941.

The investigation object was the complex of presented microorganisms and the monitoring of bacterial coats emergence in distribution systems of cooling circuits and in feeding water pipelines. Into monitoring was in the first instance involved the water taken off from the systems, further the scrapings from the wetted tank walls were removed and later the systems were equipped with the proof stubs. The monitoring of the systems ran away for a period of 3 years (15, 16). The monitoring was completed with evaluation of hydrobiological parameters (i. e. qualitative and quantitative estimation of the bioeston through exploration of the microscopic image according to current standards of Czech Republic). From the values of the biological parameters (number of organisms) were defined the **normal level** and the **initial level**, which were proved during following years. The results were also completed with the specification of chlorophyll-a concentration as a measure of algae biomass volume. There were performed bacteriological characteristics of samples to determine the basic microbiological quality indicators of waters (cultivable microorganisms at 22°C and 36°C, micromycetes, iron bacteria, coliform bacteria, thermotolerant coliform bacteria, enterococci, species *Pseudomonas aeruginosa*, sulphate reducing bacteria) (17).

The methodology of scabs (periphyton) monitoring was founded on the mounted loops of proof stubs, on whose surfaces a biofilm emerged (there were used microscopical glass slides or plexiglass longitudinal stubs with dimensions 100×14 mm, scraped surface 82×14 mm). The biofilm was after 14, 26, 28, 30, 32, 56, 63, 82, 84, 86, 112 up to 256 days repeatedly tested, there was explored the dynamics of scabs emergence (the rates of aerobic

and anaerobic zones, when it begins to emerge, what is the influence of chemicals dosed, what is their efficiency factor, etc.). There was conducted biocide testing in the crude water entering into the system and in the water taken off immediately from the system. Inhibition or stimulation of biocide impact was examined both on microbiological as well on hydrobiological indicators.

On the basis of three-years systems monitoring there were derived informative limits, referred to the systems monitored. The limit, cited as so-called **normal level**, represents the value indicating usual mode of the systems. The limit, denoted as so-called **initial level** is already the value, whose overload means an unwished biological parameters status in the systems and its longer-term overloading can lead to material intrusion of distribution pipelines and moreover also disturbance of their functioning. This value can, on the other hand, also advert to incorrectly chosen dosing of biocides or bio-dispersing agents and the dosing frequency. The adjustment of that limits (see Table 1 and 2) is to be recommended to examine in the operating unit also in the future. In the case of the chlorophyll-a concentration index, there were used normal level limits of 20 µg·L<sup>-1</sup> and initial level limits of 50 µg·L<sup>-1</sup> in the water; and normal level limits of 2·10<sup>3</sup> µg·L<sup>-1</sup> a initial level limits of 5·10<sup>3</sup> µg·L<sup>-1</sup> in the scraping. At the scraping sample the number CFU·mL<sup>-1</sup> can be converted onto scraped surface (the surface of one stub side is ca. 11,5 cm<sup>2</sup>, there were scraped both stub surfaces, i. e. 23 cm<sup>2</sup>).

According to information on the occurrence and detection of *Legionella* genus bacteria in cooling circuits, which are presented in the publications of Wisconsin Division of Health from 1987 (18), we can define four signalling stages associated with the

Table 1 Example of designed hydrobiological values of normal and initial levels (water and scabs samples), measured as numbers of microorganisms in 1 mL (org·mL<sup>-1</sup>)

Studied system	Water sample		Sample of scab (periphyton)	
	Normal level	Initial level	Normal level	Initial level
Circuit cooling water system	5 000 org·mL <sup>-1</sup>	10 000 org·mL <sup>-1</sup>	10 <sup>6</sup> org·mL <sup>-1</sup>	10 <sup>8</sup> org·mL <sup>-1</sup>
Circuit of distribution system I.	50 000 org·mL <sup>-1</sup>	100 000 org·mL <sup>-1</sup>	10 <sup>6</sup> org·mL <sup>-1</sup>	10 <sup>8</sup> org·mL <sup>-1</sup>
Circuit of distribution system II.	5 000 org·mL <sup>-1</sup>	10 000 org·mL <sup>-1</sup>	10 <sup>6</sup> org·mL <sup>-1</sup>	10 <sup>8</sup> org·mL <sup>-1</sup>

Table 2 Example of designed microbiological values of normal and initial levels (water and scabs samples)

<i>Organotrophic bacteria and other hygienic important microorganisms</i> <sup>*</sup>				
Studied system	Water sample		Sample of scab (periphyton)	
	Normal level [CFU·mL <sup>-1</sup> ]	Normal level [CFU·mL <sup>-1</sup> ]	Normal level [CFU·100 mL <sup>-1</sup> ]	Initial level [CFU·100 mL <sup>-1</sup> ]
Circuit cooling water system	10 <sup>2</sup> –7·10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	4·10 <sup>3</sup> –10 <sup>8</sup>	10 <sup>10</sup>
Circuit of distribution system I.	10 <sup>1</sup> –4·10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>	7·10 <sup>2</sup> –5·10 <sup>8</sup>	10 <sup>10</sup>
Circuit of distribution system II.	10 <sup>1</sup> –7·10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>3</sup> –8·10 <sup>4</sup>	10 <sup>7</sup>
<i>Indicators of faecal pollution</i> <sup>**</sup>				
Studied system	Water sample		Sample of scab (periphyton)	
	Normal level [CFU·10 mL <sup>-1</sup> ]	Normal level [CFU·10 mL <sup>-1</sup> ]	Normal level [CFU·100 mL <sup>-1</sup> ]	Initial level [CFU·100 mL <sup>-1</sup> ]
Circuit cooling water system	0–2·10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	0–3·10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup>
Circuit of distribution system I.	0–4·10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	0–6·10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>
Circuit of distribution system II.	0–2·10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>	0–5·10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>

Note <sup>\*</sup> Into group of *Organotrophic bacteria and other hygienic important microorganisms* were involved these microbiological parameters: psychrophilic and mesophilic bacteria, micromycetes, species *Pseudomonas aeruginosa*, iron bacteria and sulphate reducing bacteria.

Note <sup>\*\*</sup> Into group of *Indicators of faecal pollution* were involved these microbiological parameters: enterococci, thermotolerant coliforms, coliforms, species *Escherichia coli*

*Legionella* genus bacteria:

(i) If it is estimated that in the cooling circuit is a low detectable quantity of *Legionella* genus bacteria (less than 1 CFU·mL<sup>-1</sup>), there is no reason to alarm and it is possible go on according to schedule for the routine maintenance.

(ii) When there are estimated numbers of *Legionella* genus bacteria in an interval from 1 to 10 CFU·mL<sup>-1</sup>, it is already necessary to pay increased attention to repeated microbiological analyse aimed at verification of estimated positive bacteria finding.

(iii) If the analyses show numbers of *Legionella* genus bacteria in interval from 10 to 100 CFU·mL<sup>-1</sup>, the operator of the cooling circuit should find the focus of bacteria, and preferably the place from where the bacteria can enter into system, and in the case of recognized possibility of personnel health hazard through aerosol inhalation it would be recommended treatment of systems with biocides suppressing especially the growth of *Legionella* genus bacteria.

(iv) If numbers of *Legionella* genus bacteria reach 1 000 CFU·mL<sup>-1</sup>, an epidemic risk comes up

and thus is it necessary to raise the vigilance, to find the focuses of bacteria and to eliminate the source of their diffusion (mechanical removal of scabs). In such a case a penetrative chemical treatment of system is also necessary.

## DISCUSSION

The basic concept of biological cooling water monitoring should be a comprehensive and in-depth description of biological parameters (microorganisms) of cooling waters in the whole operating unit. First of all should be the biologist good acquainted with the operating unit and he has to discover the places, which way can the contamination invade or from where it can be inducted the source either of nutrients or of biological parameters (microorganisms). It is recommended to watch the **source of raw water** (water and scrapings from the exposed stubs), **the processing line** (so far as it is exploited for water treatment – the same concept like in the case of assessment of water supply line with the coagulation and filtration), **distribution of cooling water** (circulatory cooling circuit, pumps,

system of insignificant technical water, system of significant technical water and another lesser and inserted distribution pipelines of cooling water) (15, 16). Moreover, if necessary, also potential influence of continual and periodical blow-downs onto surrounding environment should be observed on the basis toxicity tests of three water organisms and of germinated vegetable seeds. Since in the distribution systems is apparent presence of bacteria rather than that of sole algae, it would be recommended to perform a comprehensive biological monitoring, i. e. conduct not only determination of the microscopic image (and thus qualitative and quantitative analyse by means of light microscope in a counting chamber e.g. type Cyrus I), but also estimation of basic microbiological indicators, e. g. of cultivable microorganisms with the specification of the growth at 22 °C and 36 °C, of ferric bacteria, micromycetes, furthermore of sanitary important bacteria, e.g. coliforms and thermotolerant coliform bacteria (of them then *Escherichia coli*), of enterococci, of conditional pathogenic bacteria (e.g. *Pseudomonas aeruginosa*), as well of another in the present time substantially monitored Legionella genus bacteria.

## CONCLUSIONS

On the basis of a longer-term monitoring was estimated the nature of biological parameters and characteristics, quantities of organisms in the course of year in the systems with dosing as well without dosing of chemical agents. On the estimated numbers basis, there was created a monitoring system picking up normal and initial levels of the biological parameters. In the explored biofilm samples were proven no pathogenic bacteria tribes. Coliforms in general have occurred in small quantities, thermotolerant coliform and *Escherichia coli* were only rare represented. Bacteria *Pseudomonas aeruginosa*, which appears most often in biofilms, had only sporadic distribution and during the monitoring period was proven no distribution of sulphate reducing bacteria. The presence of Legionella spp. bacteria can be called in question already from sole microscopic estimation of water and scabs samples. Microscopic tests of water and of scabs samples indicate the occurrence of cyanobacteria or algae, the infusorians and amoebas, which are hosts of legionels were in the systems

found only in a low number. The plant received a recommendation to perform hydrobiological and microbiological analyses of the cooling waters in frequency 1× monthly, in the vegetation season to perform in particular microscopic water analyses in the systems, where are biocides or other conditioning preparations dosed, alternatively also implementation of spectrophotometric determination of chlorophyll-a concentration. Since the plants are not able to perform the complex microbiological analyse, it is appropriate to choose from the microbiological indicators the general indexes, which can be monitored on the agars of paddle testers. These testers enable to capture the total of aerobic bacteria (cultivable at 22 °C and 36 °C), of coliform bacteria, of moulds and yeasts and to monitor the disinfection control. It would be recommended to perform also the monitoring of the occurrence or non-occurrence of physiological bacteria groups (e.g. iron, slime-forming, sulphate reducing, denitrifying and nitrifying bacteria, the total of aerobic bacteria, fluorescent pseudomonads).

## Acknowledgement

Author would like to thank to the operators and management of nuclear power station Temelín Czech Energetic Works Inc. for financial support in solving the project in years 2003 to 2006 and MSM6046137308.

## REFERENCES

1. SLÁDEČKOVÁ, A, SLÁDEČEK, V.: Der Aufwuchs auf den Kühltürmen der Dampfkraftwerke und einige einfache Abhilfemassnahmen. – Hydrobiologia (Den Haag) 12, 1, 1958, p. 43–54.
2. SLÁDEČKOVÁ, A.: Zarůstání vtokových zařízení a kondenzátorů parních elektráren. – Energetika 11, 6, 1961, p. 268–270.
3. SLÁDEČKOVÁ, A.: Zarůstání chladicích zařízení parních elektráren. – Energetika 11, 7, 1961, p. 327–329.
4. BORELLA, P. et al.: Legionella Infection Risk from Domestic Hot Water, Emerging Infectious Diseases, Vol. 10, No. 3, 2004, p. 457–464.
5. AMBROŽOVÁ, J.: Hydrobiologický audit systému chladicích vod. Zpráva I. pro ETE, na základě objednávky č. TE/00009233 ze dne 13. 2. 2003, 124 pp.
6. AMBROŽOVÁ, J.: Hydrobiologický audit systému chladicích vod. Zpráva II. pro ETE, na základě objednávky č. TE/00011406 ze dne 11. 11. 2003, 55 pp.
7. ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, J., MATULOVÁ, T.: Biologické audity chladicích vod. – Chem. Listy 101 (10), 2007, p. 820–836.

8. ŘÍHOVÁ-AMBROŽOVÁ, J.: Biologický monitoring chladicích vod. Technické doporučení I-F-23, Hydroprojekt CZ, a. s., 2006, 38 pp.
9. VYMAZAL, J. Bakteriologické testování přísad do chladicích okruhů. VTEI č. 9/1981, 1981, p. 344–351.
10. SLÁDEČKOVÁ, A., AMBROŽOVÁ, J. Uplatnění biotestů v energetice. Sborník konference „Chemie energetických oběhů II.“, Praha, 1998, p. 165–169.
11. AMBROŽOVÁ, J. Ekotoxikologická problematika ošetřených chladicích vod. Příručka pre pracovníkov v technologických laboratóriach Atómovej elektrárne o. z. Mochovce, arch. č. 22022, seminář Hydrotechnológia, s. r. o. Bratislava, 2002, p. 28–40.
12. AMBROŽOVÁ, J., MACÁK, J.: The influence of anti-corrosion compounds on alga growth. – Algological Studies 120 = Arch. Hydrobiological. Suppl. 163, Stuttgart, 2006, p. 111–117.
13. DOČKAL, P. Vodní hospodářství chladicích okruhů. SNTL, Praha, 1990, 168 pp.
14. BARTONIČEK, R. a kol. Protikorozi ochrana chladicích okruhů. – Technický předpis SVÚOM Praha P 096-81, 1981, 106 pp.
15. SLÁDEČKOVÁ, A.: Význam hydrobiologického auditu pro hodnocení vodárenských zařízení. Zborník odborných prác z konferencie s medzinárodnou účasťou Pitná voda, Trenčianske Teplice, 1999, s. 126–129.
16. AMBROŽOVÁ, J.: Aplikace hydrobiologických poznatků při rozhodování rekonstrukci vodárenské soustavy. Sbor. konf. Pitná voda 2004, Tábor 7.–10. 6. 2004, s. 215–220.
17. HAUSLER, J.: Mikrobiologické kultivační metody kontroly jakosti vod. Díl 3: Stanovení mikrobiologických ukazatelů. MZ ČR Praha, 1994, 407 pp.
18. Wisconsin Division of Health. Control of Legionella in Cooling Towers, Summary Guidelines, June, 1987, Wisconsin Department of Health and Social Sciences

## SOUHRN

Problematika spojená s výskytem organismů a jeho negativním působením na technologické procesy je dostatečně řešena např. ve vodárenských a čistírenských provozech. Provozovatelé

zařízení v průmyslových podnicích, v jaderných a tepelných elektrárnách, kde se voda využívá pro potřeby chlazení, se velmi často potýkají s účinky přítomných mikroorganismů. Mikroorganismy se v systémech cirkulačních chladicích okruhů vyskytují buď v podobě bakteriálních biofilmů nebo ve formě vláken řas či sinic. V místě přístupu světla rostou sinice a řasy, které tvoří modrozelené či zelené slizké visící provazce nebo chomáče, do kterých se zachytávají další mikroorganismy, což způsobuje značné problémy v následných technologických procesech. Systém chladicích věží je často ideálním prostředím pro tvorbu nejen mikrobiálních povlaků, biofilmů a nárostů, ale současně i prostředím, ve kterém se mohou pomnožovat některé nepříjemné mikroorganismy, zvláště pak patogenní, kterými jsou např. bakterie rodu *Legionella*. Nárosty vláknitých řas na chladicích věžích je možno značně omezit vhodně volenými preventivními opatřeními, upravující jejich základní životní podmínky. Samozřejmě, biologického oživení se nelze jednoduše zbavit, v chladicí vodě bude přítomno vždycky v nějaké koncentraci, ale tuto koncentraci je možné řídit a množství minimalizovat vhodným zásahem. Na základě provedeného biologického monitoringu, který přihlíží nejen k aktuálnímu stavu lokality, ale počítá i s biologickou prognózou vývoje jakosti vody, lze aplikovat optimální ošetření chladicích systémů a vhodně provádět manipulace v systémech. V roce 2007 bylo v České republice vydáno technické doporučení „Biologický monitoring chladicích vod I-F-23“, které je určeno především pro provozovatele a obsluhu chladicích vod a jim podobným zařízením. Pozornost je věnována biologické problematice a specifikaci biologických metod (úvod do problematiky, vybrané indikátory, postup stanovení a popř. i vyhodnocení, návrh sledování). Dále je zmíněna i charakteristika zařízení s chladicími vodami se záměrem informovat případně i biologické pracovníky, kteří mohou přijít do styku s nastiňenou problematikou.

## ENVIRONMENTALLY FRIENDLY INHIBITION OF PATHOGENIC BACTERIA AND ALGAE PROPAGATION DUE PHTHALOCYANINE AGENTS

Jana ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Eva BEZDĚKOVÁ, Pavla LOUČKOVÁ & Jana NEKOVÁŘOVÁ

Institute of Chemical Technology, Prague, Department of Water Technology and Environmental Engineering, Technická 5, 166 28, Prague 6, Czech Republic, e-mail: jana.ambrozova@vscht.cz

### ABSTRACT

Říhová Ambrožová, J., Bezděková, E., Loučková, P., Nekovářová J.: **Environmentally Friendly Inhibition of Pathogenic Bacteria and Algae Propagation Due Phtalocyanine Agents**

From 2004, in the laboratory of The Institute of Chemical Technology in Prague is being solved the project FT-TA/034 “Environmentally friendly inhibition of pathogenic bacteria and algae propagation in the circulatory cooling systems of nuclear power stations and in other similar technological facilities” to determine effects of phthalocyanine agents. The project bearer is VÚOS, Inc. in Rybitví (Research Institute for Organic Synthesis Inc.), where are the new phthalocyanines synthesized. The aimed goal of the research is environmentally friendly liquidation of bacteria and algae by means of photodynamic generated singlet oxygen through impact of solar radiation in the circulation cooling waters of various technical and technological systems. The principle of the problem outlined is the applying of phthalocyanine agents on samples of pure bacterial, anabaenas and algae cultures to estimate the inhibition effect on the organism exposed. In the course of solution, it is assumed that in such way conducted inhibition of bacteria, anabaenas and algae as well of their proliferation would replace routinely used bactericidal and algicidal preparations, which demand permanent dosing into circulating waters or perhaps from time to time an application of shocking doses. The particular algicidal and bactericidal agents represents in this case in situ emerging singlet oxygen, that is harmless to water biocenosis and whose presence in the water is no reason to ban the outflow of waters treated in such a way into water streams. The goal should be also a direct estimation of the effect those agents on cooling waters samples e. g. from the nuclear power plant systems. The purpose of the tests performance is also elimination of filamentous green algae, emerging in the systems cooling towers. The applied preparations are not toxic and do not burden the living environment, they contain no substances interacting with surface materials of structures in the circulatory cooling circuit systems, etc.

**Key words:** Phtalocyanines; environmentally friendly inhibition; singlet oxygen; algae; bacteria

### INTRODUCTION

#### *Problem outlining*

In the industrial plants, where the water is used e.g. for cooling purposes, the operator on numerous occasions encounter the effects of microorganisms occurred; in the cooling water circuit systems with cooling towers appears fibres of green algae or cyanobacteria, which may have a negative influence on the technological processes and impede the subsequent processing (1, 2). In the light admission

areas grow cyanobacteria and algae creating blue-green or green mucous dangling ropes or clumps, in that are other microorganisms entrapped. The scabs of the filamentous algae in the water cooling towers can be massively reduced through appropriate chosen measures trimming their basic living surroundings; and right treatment of cooling systems can be performed on the basis of the biological monitoring conducted, that looks not only to the current state of the site but considers also and biological forecast of the water quality development (3). The abundance



of microorganisms would be solved through application of biocide preparations, algicides or other conditioning agents. Before the operating unit adopts the decision to apply the aforesaid preparations, it should focus on particular technological aggregates, which come into contact with the water with high content of microorganisms or come into contact with air (4). Prior to use of the preparations, it would be recommended their testing directly in the cooling system water, since improperly chosen preparation can contain additives, that exhibit stimulative effects onto microorganisms, support their growth and propagation and herewith bring about the exigency to apply other biocide agents. Often used corrosion inhibitors on polyphosphate basis cause again eutrophication of receiving water and its deterioration for other consumers downstream below (5, 6, 7). Therefore it is necessary exclude them from the usage as soon as possible and substitute for more suitable means. Applying biocide agents against development of algae scabs is often conducted dilettantish without consultations with biologists and without foregoing verification through laboratory experiments. Continuous dosing of low biocide concentrations frequently breed out resistant microorganism cultures in the circuits (and variances from normal shapes at some organisms respectively). In the case of circuits where are biocide agents used, it was through some microscopic analyses found, that increased biocide doses might influence upon morphological and teratological formations of algae (8). This state of problems guides us further to practice an environmentally friendly inhibition of algae using phthalocyanine agents, which topic is outlined below.

#### History of use phthalocyanine agents and their features

Live organisms, such as they are known on the present, have adapted themselves throughout evolution to solar radiation on the Earth's surface to the extent that they are under normal conditions through visible light not injured. Nevertheless, simultaneous presence of applicable photosensitizing dye and oxygen changes this radiation into a potentially destructive factor. Raab (9) firstly scientifically demonstrated this phenomenon on an organism, which was in a short moment killed through visible light in the presence of oxygen and low concentrated acridine, eosine and/or another dyes. Three

years later Jesionek and Tappeiner applied eosin and solar radiation to cure the skin cancer (9). Tappeiner and Jodlbaler have found that fluoresceins sensitize the photoinactivation of enzymes and protozoa creation in the presence of oxygen and they assume that this reaction could be far more general than those as yet not much known cases (9). The designation as "*photodynamic effect*" was used for this reaction by reason of its differentiation from sensitization of photographic slides through dyes. Many years later the modern organic photochemistry adopted the term "sensitizer" to describe any kind of physical process of energy transfer. Photodynamic effect plays an important part in the physiological photobiology depending upon the presence of endogenous and usually incident pigments as chlorophyll, carotenoids and cytochromes (9). As regards the phthalocyanines, it is known, that they represent substances of photodynamic type, acting in the presence of oxygen, which is converted into highly reactive singlet oxygen through influence of energy conducted from photoexcited sensitizer (10, 11).

First synthesis of phthalocyanine (Pc) was realized in 1907, when Braun and Tcherniac (9) heated o-cyanobenzamid up to higher temperatures. The structure of this unsubstituted Pc-free metal was discovered only 25 years later. Special porphyrines, such as Pc are worldwide well known as materials with unconventional features. The potentials of substituents in ligand and in metal ion in the ligand core create a precondition to construct new materials, the work as so-called sensitizers (e. g. in the photodynamic cancer therapy), catalysts (e. g. for oxidation of thiol in gas fraction), electrocatalysts (e. g. for oxygen reduction in fuel assemblies), sensors etc. The structure of Pc is formed from four aromatic nuclei in an equal position and with the same reactivity. The combination of metal ion, ligand and the chemical environment (such as e.g. polymer) determine the chemical and physical features. The combination Pc with a polymer or integration of Pc into polymer matrix is another effective tool for design of new materials with special features (9).

Contrary to the broad range of tested dyes the Pc were only rarely utilized as photodynamic sensitizers (it could be explained retroactively by lack of photodynamic activity of commercial available Pc containing Cu or Co). Water-borne Pc-complexes with metals (Al, Zn, Ca, Mg, Na, K, Fe<sup>2+</sup>) were

used to approve bactericidal effect on dry cotton stuff exposed to light and air (the procedure was patented). Sulphonated zinc *Pc*-s prove to be more effective in the photoinactivation of dinoflagellates *Ptychodiscus brevis* than classical photodynamic photosensitizers as methylene blue, bengali red and hematoporphyrine (9).

Photodynamic cancer treatment is promising application of photodynamic effect, which proceeds in two steps. Hematoporphyrine is medicated intravenously and after the lapse of 1 up to 3 days (enabling the selective retention of sensitizer in the tumour) is the target molecule (target) irradiated with red light, i. e. by the wavelength 630 nm. The light can be conducted even through the skin in the case of superficial tumours and/or by means optical fibres to treat deepplaid tumours that are accessed in the endoscopic way. The volume of the treated tissue is determined by the light transmission through the tissue; furthermore was found that this treatment is appropriate in particular for relatively small and fixedly localized tumours (9).

First of all the sensitizer reacts directly with another chemical entity and it comes to transfer of hydrogen or electron creating radicals which later react with the oxygen molecule. This reaction shall be classified as photo-oxidation type I. By one another photo-oxidation, defined as type II, is the reaction course reversed. The triplet of photo-sensitizer reacts with oxygen most commonly through energy transfer to create electronically excited state of oxygen that reacts afterwards with an oxydizable chemical substance. Less commonly, there occurs the electron transfer from the sensitizer onto oxygen creating superoxide radical  $O_2^-$  and oxidized forms of sensitizer (9). In a cellular system, the central atom as well the peripheral substituents on the *Pc*-macromolecule determine the rate of dye received and hence every cellular photosensitivity. The receiving process proceeds in two steps: The first step is passive; it includes binding of metallo-*Pc* sulphonated to the receptor in cellular membrane. The second step is active and it includes binding of the dye. While the nature of the central atom influences the photochemical activity as well the rate received from the cell, peripheral substituents influence primarily the rate received and indirectly the photo-biological activity. The ability of some metallo-*Pc*-s to generate singlet oxygen was evaluated by monitoring deletion of dimethylfuran from reaction mixture. It was found that the cen-

tral atom in the compounds has an essential impact on the sensitization ability. The activity decreases in the tendency  $Zn > Mg > Cu > Mn > Co > Fe$ . In the hydrous and aqueous organic solutions, the sulphonated *Pc* photo-oxidize the L-tryptophane and cholesterol. The photo-cytotoxicity of *Pc* demands molecular oxygen. The efficiency of photosensitizer decreases with the oxygen concentration under threshold of 3,4% oxygen. The sensitivity depends on the stage of the cellular cycle. Cellules in the logarithmical stage of growth are fewer sensitive, because they receive less dye (9).

## MATERIAL AND METHODS

Based on the knowledge of the problems with the biological vivification in the cooling water systems (12), there were proposed the tested cyanobacteria and algae species and further also bacteria species. From the organisms collections (*Czech Collection of Microorganisms*, CCM in Brno town, Czech Republic) there were chosen taxa of cyanobacteria (*Anabaena* sp.), chlorococcal green algae (*Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Raphidocelis subcapitata*, *Koliella spiculiformis*) and green filamentous algae (*Stigeoclonium* sp.). There was suggested the testing methodology, based on the standardised methodology EN ISO 28692. The test principle consists in the determination of the substance's toxic effect onto inhibition of growth and propagation of cyanobacteria and algae in individual substance concentrations observed in comparison with the controls in a pure nutrient solution; in the testing course there are registered also deviances from normal cellular shape, emergence of conglomerates and similar formations; data about organisms quantities are completed with the indication of chlorophyll-a concentrations. There are applied concentrations of 10, 8, 5, 3, 1, 0,5 and 0,1  $mg \cdot L^{-1}$ , the exposure time is 72 or 96 h (13).

As regards the bacteria, there were chosen – based on knowledge of cell walls permeability – the examples of gram-positive bacteria (*Enterococcus faecalis* CCM 4224) and of gram-negative bacteria (*Escherichia coli* CCM 3954, *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955) and moreover spore-forming organisms types (*Clostridium perfringens*). The testing of bacteria inhibition is related to prior recognition of growth curve character in the laboratory stage; there are used cultivated methods according to EN and ISO standards in force. There are applied

concentrations of 5, 3, 1, 0,5 and 0,1 mg·L<sup>-1</sup>, the exposure time and readings of bacterial population growth (per minutes or hours) depend on bacterium type. Gram-negative bacteria are resistant to the photodynamic influence of photo-sensitizers and they will be photosensitive only after affecting on permeability of the outer membrane, so long as there would be no added substance, which could impact on the permeability of the outer membrane and make the bacteria photosensitive. Gram-positive bacteria are sensitive to the quantity of photo-sensitizers, which shall impact on them photo-toxically; gram-positive bacteria are powerful photo-inactivated by influence of various negatively charged *Pc* (14). Gram-positive bacteria fix notably a higher substance rate, but a higher substance rate does not lead to better photo-inactivation efficien-

cy (15, 16). The most probably factor affecting the binding of those substances onto bacterial cellular membrane is the occurrence of negatively charged workable groups on the molecule surface.

## RESULTS

Laboratory testing, mentioned above, took place total in 5 serials, in the tests were examined altogether 11 groups of *Pc* compounds; their further specification and classification according to chemical composition is listed in the Table 1.

In the framework of the tested substances groups were examined on the whole 51 preparations. The efficiency of the particular agents groups is specified in text below the summarized efficiency in the Table 2.

Table 1 Groups of tested phthalocyanines according to chemical composition

Substances group	Group type
I	Sulphonated hydroxyaluminium phthalocyanines of anionoid type
II	Hydroxyaluminium phthalocyanines substituted through heterocycle of cationoid type
III	Sulphamidic hydroxyaluminium phthalocyanines
IV	Hydroxyaluminium karboxyphthalocyanines of anionoid type
V	Sulphamidic hydroxyaluminium phthalocyanines of cationoid type
VI	Zincic phthalocyanines of anionoid type
VII	Sulphonated hydroxyaluminium phthalocyanines of cationoid type
VIII	Zinc phthalocyanines substituted through heterocycle of cationoid type
IX	Sulphamidic zinc phthalocyanines
X	Sulphamidic zincic phthalocyanines of cationoid type
XI	Other cationic phthalocyanines

Table 2 Efficiency review of the substances tested

Substances group	Number of substances tested	Bactericidal effects	Algicidal effects
I.	5	Strong effects	Strong effects
II.	6	Strong effects	Strong effects
III.	5	Stimulation	Stimulation
IV.	1	Stimulation	Stimulation
V.	3	Stimulation, sporadic inhibition	Stimulation, sporadic inhibition
VI.	1	Strong effects	Strong effects
VII.	11	Strong effects	Strong effects
VIII.	6	Diverse influences – high inhibition, middle and low inhibition	Diverse influences – high inhibition, middle and low inhibition
IX.	4	Stimulative and low inhibition effects	Rather stimulative and low inhibition effects
X.	2	Stimulative and low inhibition effects	Rather stimulative and low inhibition effects
XI.	7	Strong effects, initially growth stimulation	Strong effects, initially growth stimulation

*The group of substances no. I.:* In this group we observed very high effectiveness of inhibition on bacteria growth, mainly on *Enterococcus faecalis*, where visible inhibition was found in the range of *Pc* concentration 0,1 mg·mL<sup>-1</sup>. In case of tests on bacteria *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* the lowest concentration with observed inhibition was at value of 1 mg·L<sup>-1</sup>. The tested *E. coli* culture needed longer time of exposure, for example 25,25 h. To compare this fact (i. e. 100% effectiveness), culture of *P. aeruginosa* required time of 5,5 h and culture of *Enterococcus faecalis* 1,25 h of exposure. *Pc*-s in this group had also very high algacide effects on growth of algal and cyanobacterial cells, volume biomass and concentration of chlorophyll-*a*. The observed inhibition was 100% in much higher tested concentrations than in tests with bacterial cells.

*The group of substances no. II.:* In the tests with second group of *Pc* substances we observed very high bactericide and algacide effects. Bacteria *E. coli* after 2 h of testing has shown scent of 100% inhibition, after 7 h no viable and cultivable bacteria was detected in media. Bacteria *E. faecalis* was eliminated after 30 minutes of exposition in phthalocyanine solutions. The results obtained from tests with this group of *Pc* were very similar and homogenous. Tests with coenobia of species *Scenedesmus quadricauda* (syn. *Desmodesmus quadricauda*) have shown high inhibition of growth speed that was close to 100%. The cells in coenobia were disrupted after 24 h testing time, the effective range of tested concentrations was 0,5 mg·L<sup>-1</sup> up to 10 mg·L<sup>-1</sup>. Cells of chlorococcal alga species *Chlorella vulgaris* were inhibited in concentration range of 3 mg·L<sup>-1</sup> to 10 mg·L<sup>-1</sup>. The preparations of tested solutions were in many cases very difficult, tested *Pc* substances had demanding solubility (need of an ultrasonic bath), in solutions were observed undissolved small particles, however this fact had no influence on effectiveness of cells elimination and growth inhibition.

*The group of substances no. III.:* The tested *Pc* substances have stimulating effects in solutions; therefore the group is in practise unusable in the form of solution. From this reason we have chosen some of preparations and tested them in coating on concrete coupons. We can also recommend another range of concentrations than used in tests, for example 25 mg·L<sup>-1</sup> to 50 mg·L<sup>-1</sup>.

*The group of substances no. IV.:* The tested sample of *Pc* was un-effective in inhibition of algal and bacterial growth; the lower doses stimulated tested organisms.

*The group of substances no. V.:* The initiation of tests has shown the need of higher tested value of concentrations and longer time of exposition in comparison with routine tests with *Pc*. This phenomenon was observed in tests with bacteria (*E. coli*) and algae (*S. quadricauda*, *Koliella spiculiformis*, *Raphidocelis subcapitata*). The tests with alga also show very high stimulation of chlorophyll-*a* formation.

*The group of substances no. VI.:* In this group, the tested *Pc* was un-effective. We must use higher content of *Pc* particles in solution; hence it is expensive and uneconomic from the point of practical *Pc* usage.

*The group of substances no. VII.:* In this group of *Pc*, we have found out high bactericide and algacide effects, the highest inhibitions were observed in test with *P. aeruginosa*, i. e. 100% effectiveness after 2 h of exposition at range of concentrations of 5 mg·L<sup>-1</sup> to 0,1 mg·L<sup>-1</sup>. The bacterial culture of *E. faecalis* was influenced after exposure time of 45 minutes at range of concentrations of 1 mg·L<sup>-1</sup> to 2 mg·L<sup>-1</sup>, after 1 hours of testing the inhibition was 100%. Algal tests were also effective in whole range of tested concentrations in actually short time of exposition.

*The group of substances no. VIII.*

In this group of *Pc*-s, we have found out some substances with high bactericide and algacide effects, mean bactericide and algacide effects and with no bactericide and no algacide effects. In case of *Pc* substances with high bactericide and algacide effects, 100% inhibition were observed at range of 3 mg·L<sup>-1</sup> to 10 mg·L<sup>-1</sup>, after 2 h of testing at range of 0,1 mg·L<sup>-1</sup> to 0,5 mg·L<sup>-1</sup> we noted the stimulation. In tests with algal species the inhibition was also 100%. In case of mean effective group of *Pc*-s we observed at the start of tests small stimulating effects in whole range of used concentrations. This fact we explained as bad solubility, in solutions were observed undissolved particles, the solutions were nearly clear. In case of no-effective group of *Pc*-s we observed only stimulating effects in whole range of used concentrations.

*The group of substances no. IX.:* In this group, the tested *Pc* was un-effective. We must use higher

content of *Pc* particles in solution; hence it is this expensive and uneconomic from the point of practical *Pc* usage. For example, in algal test, the observed inhibition was only 14%.

*The group of substances no. X.:* In this group of *Pc*-s, we have found out mean bactericide and algaecide effects, the effectiveness of inhibition was for example on algal species *S. quadricauda* 24%. In test with *E. coli* we observed no high inhibition, only *E. faecalis* embodied after 30 minutes of testing inhibition at range of concentrations of 3 mg·L<sup>-1</sup> to 0,5 mg·L<sup>-1</sup>.

*The group of substances no. XI.:* The initiation of tests on bacterial cells has shown the need of higher tested value of concentrations and longer time of exposition in comparison with routine tests with *Pc*. The tests with alga shown very high inhibition of growth, volume biomass and chlorophyll-*a* formation, i. e. at range of concentrations of 1 mg·L<sup>-1</sup> to 10 mg·L<sup>-1</sup> were observed 100% inhibition after 72 hours of testing.

On the basis of the laboratory tests results with the pure cultures were selected ten *Pc*-s, which were tested also on real proof samples. Using this samples there was evaluated the complete impact onto all the organisms occurred. A real proof sample was the water of a fishpond with a fish stock. The testing was proceeded microscopically, whereas there was estimated growth inhibition of cyanobacteria, algae and other animals in comparison with a control group and moreover there was conducted cultivation analyses of the count of organotrophic organisms colonies with the growth specification at 36 °C.

On the basis of microscopic image was the estimated efficiency of *Pc* compounds very high (it run in the range of 99,5–72,8% in concentration 10 mg·L<sup>-1</sup>). In the course of the test, there was possible to observe diverse impacts of the preparations onto exposed organisms, e.g. diatoms or chlorococcal algae were powerful inhibited. By contrast, the results of the bacteriological analysis have manifested diverse efficiency of particular *Pc*-s and their efficiencies were rather low. The chosen preparations were tested also in the form of a coating on concrete cubelets. This cubelets were mounted into cooling water basin of the secondary circulatory circuit in the tower 3 of nuclear power plant Temelín. The observance of the efficiency of coating composition ran three months. The results of the microscopic image have shown that the cho-

sen *Pc*-s are powerful to inhibit the growth of *scabing species of cyanobacteria, algae and animals. On the basis of cultivation analyses of organotrophic organisms with the growth specification at 36 °C, it can be said that the chosen Pc-s are highly efficient. The efficiency is conspicuous already after shorter exposure time, with a longer exposure time the bacterial efficiency of the coating falls off. By reason of towers down time, the monitoring was interrupted, but the cubelets kept to be mounted and as such they remain to be observed. It is assumed that although the coating comes by degrees to a peeling, its efficiency should be protracted; nevertheless, a longer examination is needed to verify it.*

## CONCLUSION

We can establish the fact of bactericide and algaecide effects of phtalocyanine compounds prepared on basis of zinc phtalocyanine and aluminium phtalocyanine of cationic type.

On the basis of preliminary testing in the laboratory, it may be stated a high efficiency of the phtalocyanine agents, which of course differs depending on the organism type used. In generally, it could be said that the *Pc*-s are very powerful to inhibit the bacteria; in the case of algae, higher dosing quantities should be chosen. Next to the estimation of the efficiency onto tested bacteria, cyanobacteria and algae tribes, the research will be focused on application of this preparations such as possible coating of wetted walls surfaces, e.g. in the cooling towers. In the laboratory there were preliminary conducted also proof tests with agar plates containing strong *Pc*-concentrations, when onto this plates were inoculated algae cultures. Hereby was estimated the growth inhibition.

Further usages of *Pc* agents have been suggested. Another application possibilities proposed from our institute to be considered, are water supply plants, e.g. water pump stations, water collectors, boosting break chambers or operating units with technological lines, having problems with maintenance of plaster coats and walls in the condition ensuring not to damage the quality of the collected water. Due to humidity and access of solar radiation are the walls eroded through biological activity, in particular of photosynthetically active organisms. So in the constructions appear “green maps” on the walls with niduses of cyanobacteria and algae that

are released into air and become potential link to contamination of organisms by airway into chambers, where the drinking water is collected. The manifestations are then scabs, biofilms and biological unstable drinking water. The coatings on the walls exposed to light could resolve this problem. Another possible application objects are wetted walls surfaces in saunas and rehabilitation centres, where in the lighted rooms propagate not only algae, but also bacterial scabs. A conceivable application is also coating distributed immediately onto paving slabs. There would be appropriate to choose such kind of spray technology that brings a longer durability of the coating and keeps its resistance to dissolution.

### Acknowledgement

Elaborated in the framework of the research project MPO FT-TA/034 "Environmentally friendly inhibition of pathogenic bacteria and algae propagation in the circulatory cooling systems of nuclear power stations and in other similar technological facilities". Authors would like to thank also to the operators and management of nuclear power station Temelín Czech Energetic Works Inc. for financial support in solving the project in years 2003 to 2006 and MSM6046137308.

### REFERENCES

1. AMBROŽOVÁ, J., HORČÍČKOVÁ, L., MATULOVÁ, T.: Hydrobiologická problematika chladicích vod v ETE.- Sbor. konference „Chemie energetických oběhů V.“ (5<sup>th</sup> International Power Cycle Chemistry Conference by IAPWS), Praha 1.-3. 9. 2004, p. 19–25
2. AMBROŽOVÁ, J., HORČÍČKOVÁ, L., MATULOVÁ, T.: Potřeba biologických rozborů v provozech s chladicími vodami. – Vodní hospodářství, roč. 55, č. 2, 2005: p. 28–31
3. ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, J.: Biologický monitoring chladicích vod. Technické doporučení I-F-23, Hydroprojekt CZ, a. s., 2006, 38 pp.
4. ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, J., MATULOVÁ, T.: Biologické audity chladicích vod. – Chem. Listy 101 (10), 2007, p. 820–836
5. SLÁDEČKOVÁ, A., AMBROŽOVÁ, J.: Uplatnění biotestů v energetice. – Konf. „Chemie energetických oběhů II.“, Praha 1.-3. 9. 1998, p. 165–169
6. AMBROŽOVÁ, J., MACÁK, J.: The influence of anti-corrosion compounds on alga growth. – Algological Studies 120 = Arch. Hydrobiological. Suppl. 163, Stuttgart, 2006, p. 111–117
7. HORČÍČKOVÁ, L.: Ekotoxikologické zhodnocení účinků biocidů v chladicím okruhu ETE. – Diplomová práce VŠCHT Praha, ÚTVP, 2004, 100 pp.
8. AMBROŽOVÁ, J., MATULOVÁ, T., NEKOVÁŘOVÁ, J.: Budoucnost a perspektiva ftalocyaninových preparátů v technologiích. – Sbor. konf. Vodárenská biologie 2005, Praha 2.-3. 2. 2005, p. 78–82
9. LEZNOFF, C. C., LEVER A. B. P. (eds.): Phthalocyanines. Properties and Applications. 1. Phthalocyanines. VCH Publishers, Inc., 1989, 436 pp.
10. MINNOCK, A., VERNON, D. I., SCHOFIELD, J., GRIFFITHS, J., PARISH, J. H., BROWN, S. B.: Photoinactivation of bacteria. Use of a cationic water-soluble zinc phthalocyanine to photoinactivate both Gram-negative and Gram-positive bacteria. – Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 32, 1996, p. 159–164
11. MINNOCK, A., VERNON, D. I., SCHOFIELD, J., GRIFFITHS, J., PARISH, J. H., BROWN, S. B.: Mechanism of uptake of a cationic water-soluble pyridinium zinc phthalocyanine across the outer membrane of Escherichia coli. – Antimicrobial agents and chemotherapy, Vol. 44, No. 3, 2000, p. 522–527
12. AMBROŽOVÁ, J., MATULOVÁ, T.: Biologické audity chladicích vod (Základy hydrobiologie, koncepce auditů, možné výstupy a řešení technických problémů). – Bulletin Energochemie, č. 23, 2005, CD-rom
13. LOUČKOVÁ, P., AMBROŽOVÁ, J., BEZDĚKOVÁ, E., NEKOVÁŘOVÁ, J., KARÁSKOVÁ, M., RAKUŠAN, J., ČERNÝ, J., KORÍNKOVÁ, R.: Využití organismu Koliella spiculiformis v testech toxicity. – Sborník konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí“, Vodňany, 29.–31. 8. 2005, p. 58–61
14. BEZDĚKOVÁ, E., AMBROŽOVÁ, J., LOUČKOVÁ, P., NEKOVÁŘOVÁ, J., KARÁSKOVÁ, M., RAKUŠAN, J., ČERNÝ, J., KORÍNKOVÁ, R.: Metodika testování ftalocyaninových preparátů na bakteriích. – Sborník konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí“, Vodňany, 29.–31. 8. 2005, p. 12–17
15. MERCHAT, M., BERTOLINI, G., GIACOMINO, P., VILLANUEVA, A., JORI, G.: Meso-substituted cationic porphyrins as efficient photosensitizers of Gram-positive and Gram-negative bacteria. – Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 32, 1996, p. 153–157
16. GÁBOR, F., SZOCS, K., MAILLARD, P., CZÍK, G.: Photobiological activity of exogenous and endogenous porphyrin derivatives in Escherichia coli and Enterococcus hirae cells. – Radiat Environ Biophys 40, 2001, p. 145–151

### SOUHRN

V laboratoři na VŠCHT je řešen od roku 2004 projekt FT-TA/034 „*Ekologicky šetrná inhibice množení patogenních bakterií a řas v cirkulačních chladicích systémech jaderných elektráren a jiných podobných technologických zařízeních*“ na

zjištění účinků ftalocyaninových preparátů. Nositelem projektu je VUOS, a.s. Rybitví, které nové ftalocyaniny syntetizuje. Cílem práce je ekologicky šetrný způsob likvidace řas a bakterií pomocí fotodynamicky generovaného singletního kyslíku působením sluneční radiace v cirkulačních chladicích vodách různých technických a technologických systémů. Podstatou nastíněného problému je aplikace ftalocyaninových preparátů ke vzorkům čistých bakteriálních, sinicových a řasových kultur na zjištění inhibičního účinku na exponovaném organismu. Během řešení se předpokládá, že takto provedená inhibice bakterií, sinic a řas a jejich množení nahradí běžně používané baktericidní a algicidní preparáty, které vyžadují trvalé dávkování do cirkulované vody, popř. čas od času aplikace

šokových dávek. Vlastním algicidním a baktericidním činitelem je v tomto případě in situ vznikající singletní kyslík, který je neškodný pro vodní biocenózu a jehož přítomnost ve vodě není důvodem pro zákaz vypouštění vody, ošetřené tímto způsobem, do vodních toků. Cílem by mělo být i přímo zjistit na vzorcích chladicích vod např. ze systémů jaderné elektrárny účinek těchto preparátů. Smyslem provádění zkoušek je i eliminace vláknitých zelených řas, tvořících se v systémech chladicích věží. Aplikované preparáty jsou netoxické a nezatěžují životní prostředí, také neobsahují látky, které by například interagovaly s povrchovými materiály konstrukcí v systémech cirkulačních chladicích okruhů.

## THE USAGE OF HERB SPECIES FOR IDENTIFICATION OF THE MERCURY LOAD IN THE ENVIRONMENT

Hana OLLEROVÁ<sup>1</sup>, Andrea MARUŠKOVÁ<sup>1</sup>, Oľga KONTRIŠOVÁ<sup>1</sup> & Jaroslav KONTRIŠ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Engineering, Faculty of Ecology and Environmental Sciences, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovak Republic, e-mail: ollerova@vsld.tuzvo.sk, andrea.maruskova@gmail.com, kontris@vsld.tuzvo.sk

<sup>2</sup> Department of Phytology, Faculty of Forestry, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovak Republic, e-mail: jkontris@vsld.tuzvo.sk

### ABSTRACT

Ollerová, H., Marušková, A., Kontrišová, O., Kontriš, J.: **The Usage of Herb Species for Identification of the Mercury Load in the Environment**

The paper is focused on investigation of mercury accumulation in synanthropic herb species at chosen localities in Slovakia. Mercury, which incomes to plants by atmospheric deposition, belongs to the important environmental pollutants. In general, there is low availability of the soil Hg for plants. With the view to determination of Hg content, there were sampled leaves of *Achillea millefolium* L., *Artemisia vulgaris* L. and *Tanacetum vulgare* L. from 56 localities in Slovenské stredohorie Mts, Slovenské rudohorie Mts, Fatransko-tatranská Area and Podunajská Lowland. Soil was sampled at the same localities from the depth 5–20 cm. All samples were analysed with AMA 254. Hg concentrations in plants were in range from 0.010 to 9.857 mg.kg<sup>-1</sup>. Over-limited values (upper than 0.12 mg.kg<sup>-1</sup>) were noticed in Slovenské rudohorie Mts and in Fatransko-tatranská Area. On the basis of transfer factors, it is possible to speak about fact, that these species are not active accumulators of Hg from soil. Despite it, they are species with great area of occurrence, so they are very useful for comparing Hg accumulation within many areas in Slovakia.

**Key words:** mercury, accumulation, leaves, herb species

### INTRODUCTION

Plants very sensitively react on all outside anthropogenic influences therefore they could be very useful as indicators of environmental quality. There are many hazardous elements which refer to environmental pollution from natural but mainly from anthropogenic sources. One of the oldest toxic heavy metals used in industry is mercury. Nowadays wide usage of mercury in energetics and traffic, chemical, electrotechnic, metallurgical and mining industry caused substantial contamination of environment. In the long run, mercury migrate to the human food chain and it influences the human organism in negative way.

Intensity of plant contamination with heavy metals is unavoidable to evaluate in dependence

on plant species. High content of mercury in plant tissues can be result of natural Hg content in bed-rock and soil or it is result of pollution with Hg<sup>2+</sup> compounds from various human activities [1]. So plants are able to uptake the mercury with roots from soil, through stomas from atmosphere and by leaves adsorption using dry or wet deposition. In general, availability of Hg for plants is low and it has an accumulation tendency in roots. However, Hg barriers in roots can be destroyed by high Hg content in soil [2]. According to Bencko et al. [3] air deposition represents up to 90% of total Hg content in plants. Prevailing part of Hg in atmosphere (more than 90%) is in elementary form, the rest presents Hg<sup>2+</sup> compounds and only small part is in organic form. Long time period of persisting of elementary Hg in atmosphere (1.5–2 years) allows its



movement at long distance and its influence can be manifest in distance of 10–50 km, according to the source size [4].

This paper's aim is evaluation of Hg accumulation in leaves of selected herbs in various areas of Slovakia. There are represent quite polluted areas with anthropogenic activities as well as areas relatively clean and outside of human activities influence.

## MATERIAL AND METHODS

For determination of Hg accumulation were sampled synanthropic herbs species – *Achillea millefolium* L., *Artemisia vulgaris* L. and *Tanacetum vulgare* L. All three species belong to a family *Asteraceae*. They are unpretentious herbs with occurrence on various sites (grass stands, balks, edges of fields and forests, ruderal sites, etc.). Plant species were sampled at 56 localities, from each one in the number of 15–20 pieces. Localities were in the area of Slovenské stredohorie Mts, Slovenské rudohorie Mts and in Fatransko-tatranská Area. Two localities were chosen in each of these areas – Podhůl'nomagurska Area and Podunajská Lowland. Leaves were sampled at the end of growing season in years 2002, 2003 and 2004. They were separated in laboratory and dried in lab temperature. Dried and unwashed samples were homogenized in a mill and prepared for analyses.

At same localities were sampled soils from rhizosphere of the herbs layer (in depth 5–20 cm) with shovel and knife. The average soil sample was made from 5 partial sampling which were thoroughly mixed (approximately 1 kg of soil). After drying, soil was laid down with sieve with average mesh size 2 mm. Both samplings, plant and soil were done in the same time period.

Chemical analyses were made using the Ad-

vanced Mercury Analyser AMA 254 (the single-purpose absorption spectrophotometry). The sample amount varied between 20 and 30 mg. Samples were measured under the following times for drying, decomposing and waiting – 40 s, 140 s and 40 s, respectively. Every sample was measured three times at least. As reference materials were used certificated reference materials 7003 (Silty Clay Loam with normal analyte levels) and 7004 (Loam with elevated analyte levels) from Labservice, s. r. o., Slovakia. They were analysed with series of 10 samples. Results were compared with limit values in literature.

## RESULTS AND DISCUSSION

There were analysed 168 plant samples consists from all three mentioned herb species. Hg<sub>total</sub> content in leaves of *Achillea millefolium* (tab. 1) was stated at 0.034 mg.kg<sup>-1</sup> (the median). The limit value (0.12 mg.kg<sup>-1</sup>) in the sense of Maňková [5] – 0.12 mg.kg<sup>-1</sup> was overrun in five cases. Concentrations in *Artemisia vulgaris* ranges from 0.01 mg.kg<sup>-1</sup> to 6.860 mg.kg<sup>-1</sup>. Median concentration is 0.036 mg.kg<sup>-1</sup>. Six localities had higher Hg concentrations than the mentioned limit – 0.12 mg.kg<sup>-1</sup>. Median concentration for *Tanacetum vulgare* was 0.037 mg.kg<sup>-1</sup> from all researched localities. Samples from two localities reached over-limited concentration.

The average of Hg<sub>total</sub> content in leaves of all measured herbs is 0.247 mg.kg<sup>-1</sup> ± 1.152 (median 0.036 mg.kg<sup>-1</sup>). Relatively high Hg content in herbs (0.249 mg.kg<sup>-1</sup>) is caused by high environment contamination in Rudňany (48°52' N, 20°40' E), where it is more than 1 mg.kg<sup>-1</sup>. The average of Hg<sub>total</sub> in leaves from all areas besides the Rudňany represents the value 0.055 mg.kg<sup>-1</sup> ± 0.103 (median 0.034 mg.kg<sup>-1</sup>). Main sources of air pollution are

Tab. 1 Total content of Hg in herbs and soil samples (mg.kg<sup>-1</sup>)

	<i>Achillea millefolium</i>	<i>Artemisia vulgaris</i>	<i>Tanacetum vulgare</i>	Herbs together	Soil *
count	57	62	49	168	66
min	0.013	0.010	0.010	0.010	0.035
max	9.857	6.860	7.420	9.857	25.501
average	0.314	0.231	0.196	0.247	1.347
median	0.034	0.036	0.037	0.036	0.129
standard deviation	1.404	1.007	1.045	1.152	4.937

Note: \* The average values from all analysed localities

metallurgical and smelter industrial complex Kovohtuty Krompachy (48°54' N, 20°51' E), heating plant in Spišská Nová Ves (48°56' N, 20°32' E) and nowadays closed Železorzudné bane Rudňany (Iron Ore Mines in Rudňany) (tab. 2). The great rate in Hg polluting is also caused by natural endogenous geochemical anomalies.

(0.019–0.026 mg.kg<sup>-1</sup>) in *Picea abies* from Fatransko-tatranská Area. Hg concentrations in herbs from Slovenské stredohorie Mts range from 0.022 to 0.042 mg.kg<sup>-1</sup> [13]. Even Zvolen surrounding with Hg values from 0.0116 to 0.0702 mg.kg<sup>-1</sup> does not belongs to polluted areas [14]. In the sense of Dombaiová [8] are fungi, moss and lichnes sampled

Tab. 2 Localities with higher Hg content in herbs (more than 0.12 mg.kg<sup>-1</sup>, in sense of Maňkovská et al. 1996)

Range	Locality	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )			
		<i>Achillea millefolium</i>	<i>Artemisia vulgaris</i>	<i>Tanacetum vulgare</i>	Soil
Slovenské rudohorie Mts	Štítnik	–	0.115	–	0.173
	Rudňany – above the sludge-drying bed	4.407	4.317	7.42	25.501
	Rudňany – section Želba	9.857	6.860	–	25.501
	Poráč-Borodog	0.720	0.156	0.53	20.230
Fatransko-tatranská Area	Spišská Nová Ves	0.199	0.526	–	1.587
	Markušovce	0.861	0.295	–	2.733

Note: The WGS coordinates of mentioned localities: Štítnik 48°39' N, 20°21' E; Rudňany 48°52' N, 20°40' E; Poráč-Borodog 48°53' N, 20°43' E; Spišská Nová Ves 48°56' N, 20°32' E; Markušovce 48°55' N, 20°38' E

In the literature Maňkovská [5] states the range of the natural Hg content in plant biomass in the Slovakia on 0.01–0.015 mg.kg<sup>-1</sup>. She gives values for Rudňany in needles of *Picea abies* 0,4–5,2 mg.kg<sup>-1</sup>, *Pinus sylvestris* 0,5–4,3 mg.kg<sup>-1</sup> and around Prievdza (48°46' N, 18°39' E) from 0.13 to 0.27 mg.kg<sup>-1</sup> in leaves of beech, oak and spruce needles. In leaves of tree species she stated the value 0.10±0.13 mg.kg<sup>-1</sup> as the average Hg content [6].

Bowen [7] found out 0.005–0.17 mg. Hg kg<sup>-1</sup> in plants. Dombaiová [8] gets the average of Hg<sub>total</sub> in tree species assimilation organs from Slovakia to 0.048±0.038 (median 0.037 mg.kg<sup>-1</sup>), thereof in leaves 0.045 mg.kg<sup>-1</sup>±0.038 (median 0.036 mg.kg<sup>-1</sup>) and in needles it was 0.052 mg.kg<sup>-1</sup>±0.037 (median 0.040 mg.kg<sup>-1</sup>). The average value of Hg<sub>total</sub> in fungi is 2.145 mg.kg<sup>-1</sup>±3.83 (median 0.561 mg.kg<sup>-1</sup>). Kováčsová, Ďurišová [9] found the Hg concentrations in *Picea abies* needles between 0.0404–0.284 mg.kg<sup>-1</sup> in Slovenské rudohorie Mts.

Kontrišová et al. [10] notice the Hg content in needles of *Picea abies* from Slovenské stredohorie Mts 0.025–0.058 mg.kg<sup>-1</sup>. There are 0.028–0.137 mg. Hg kg<sup>-1</sup> in needles of both *Picea abies* and *Pinus sylvestris* in the urban area of Zvolen (48°34' N, 19°05' E), according to Kontrišová et al. [11]. Váľka and Zarski [12] notice the Hg content

from Slovenské stredohorie Mts and Slovenské rudohorie Mts as well as from other areas better Hg accumulators than other species. This is confirming with higher Hg concentrations measured in herbs and tree species. The median of Hg content is decreasing in the order: fungi (0.561 mg.kg<sup>-1</sup>) > lichens (0.175 mg.kg<sup>-1</sup>) > mosses (0.109 mg.kg<sup>-1</sup>) > tree species (0.037 mg.kg<sup>-1</sup>) > herbs (0.034 mg.kg<sup>-1</sup>).

Some authors began to use the transfer factors (TF) for more accurate analyses. They represent the rate of the pollutant content in plants and in soil. The average TF value, TF < 0.5, shows the low intensity of the Hg moving from soil to the plant. Species with TF closed to 1 are considered as intensive Hg accumulators and they show that Hg content in the plant was higher than in soil. It could be explained by the atmospheric deposition on leaves.

In the case of researched herbs, transfer values are usually below the 0.5. This figure is exceeded by *Artemisia vulgaris* in 13 cases. Moreover, only at two localities it was higher than 1. Species *Achillea millefolium* and *Tanacetum vulgare* exceeded the TF 0.5 at 5 and 9 localities, respectively. Local environmental conditions caused that TF = 1 was exceeded in one locality in the area of Slovenské stredohorie Mts by both mentioned species.

Tab. 3 The overview of transfer factors

	<i>Achillea millefolium</i>	<i>Artemisia vulgaris</i>	<i>Tanacetum vulgare</i>
<b>min</b>	0.028	0.008	0.010
<b>max</b>	1.258	1.145	1.445
<b>average</b>	0.305	0.329	0.311
<b>median</b>	0.280	0.304	0.260
<b>standard deviation</b>	0.250	0.248	0.271

The Hg entrance and accumulation by plants depend on many parameters, therefore TF values range within the plant species as well as within a locality.

Hg input from soil is limited by physical and chemical soil characteristics, by solubility of chemical Hg compounds and by physiology of plants roots. One of the reasons of low content can be a fact that only a part from soil solution is available for plants. Others Hg forms are almost unavailable for them. The second reason can be that 90% of total taken up mercury is in the root system and it is not transported to shoots. Roots represent the barrier for Hg transportation to the shoots [15]. In general, the availability of soil Hg is low for plants and Hg has tendency to accumulate itself in roots. The Hg mobility is rising with the decreasing pH, whereas it is the highest in acid soils with pH < 4 [16]. The other and more common way of Hg input to plants is taking up from atmosphere. Moreover, the uptake of inorganic Hg is more effective than organic one [3].

## CONCLUSIONS

There is not any substantial mercury contamination in sampled plants from Slovakia. Mercury concentrations were decreasing in order *Tanacetum vulgare*, *Artemisia vulgaris* and *Achillea millefolium* (according to median value). In Slovenské rudohorie Mts and in Fatransko-tatranská Area were found over-limited values. Calculated transfer factors, which show the intensity of heavy metals uptake from soil to plant, were low and in average they didn't reach the value 0.5. It indicates the low intensity of Hg uptake to plants (from soil or atmosphere). Values of transfer factors and comparing herbs values with Hg content in tree species prove that researched plants are not active Hg accumulators from soil. Despite of, they have wide occur-

ence area and they are very accessible, so they can be utilised for comparing the mercury contamination in areas with various environment quality and also natural conditions.

## Acknowledgements:

The research was carried out within projects of VEGA No. 1/3518/06 and 2/7161/27 and Institutional project AE XXX – 3530.

## REFERENCES

1. CIBULKA, J. ET AL.: *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfére*. Praha : Academia, 1991. 427 s.
2. SCHWESIG, D. KREBS, O.: The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. In: *Plant Soil*. 2003, č. 253, s. 445–455.
3. BENCKO, V., ČIKRT, M., LENER, I.: *Kadmium, olovo, rtuť. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha : 1995. 282 s.
4. ISTOŇA, J.: Celkové obsahy ťažkých kovov v povrchových horizontoch pôd imisnej oblasti Nižná Slaná. In: *Lesnícky časopis*, 2000, č. 46, s. 1–14.
5. MAŇKOVSKÁ, B.: Mercury concentrations in forest trees from Slovakia. In: *Water Air Soil Pollut.*, 1996a, č. 89, s. 267–275.
6. MAŇKOVSKÁ, B. ET AL.: *Geochemický atlas Slovenska. Časť II: Lesná biomasa*. Bratislava : Geologická služba SR, 1996b. 87 s.
7. BOWEN, H. J. M.: *Environmental chemistry of the elements*. London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco : Academic Press, 1979.
8. DOMBAIOVÁ, R.: *Výskyt ortuti v životnom prostredí Slovenska a jej akumulácia v rastlinách*. Zvolen: FEE, TU, 2005. 156 s. Dizertačná práca.
9. KOVÁCSOVÁ, K., ĎURIŠOVÁ, B.: Kumulácia ortuti v pôde a v asimilačných orgánoch smreka obyčajného v oblasti Stredného Spiša. In: *Monitorovanie a hodnotenie stavu životného prostredia IV*. Zvolen : TU, 2002, s. 105–111.
10. KONTRIŠOVÁ, O., ĎURIŠOVÁ, B., KONTRIŠ, J., BESEDA, I., ZARSKI, T. P.: Čiastkové výsledky mapovania obsahu ortuti v asimilačných orgánoch smreka obyčajného. In: *Monitorovanie a hodnotenie stavu životného prostredia II*. Zvolen : TU, 1998, s. 115–119.

11. KONTRIŠOVÁ O., OLLEROVÁ H., KONTRIŠ J., MARUŠKOVÁ, A.: Environmentálna záťaž vegetácie v urbanizovanom prostredí ortuťou. In: *Aktuálne problémy kontaminácie životného prostredia z hľadiska toxikológie a ekotoxikológie*. Zvolen : EM DESIGN, 2004, s. 102–106.
12. VÁEKA, J., ZARSKI, T. P.: Monitoring ortuti vo výškovom transekte vybraného územia národného parku Malá Fatra. In: *Aktuálne problémy kontaminácie životného prostredia z hľadiska toxikológie a ekotoxikológie*. Zvolen : MKL, 2000, s. 134–136.
13. OLLEROVÁ, H., KONTRIŠOVÁ, O., MARUŠKOVÁ, A., KONTRIŠ, J.: Obsah ortuti vo vybraných bylinách a v pôde na transekte v Žiarskej kotline. In: *Aktuálne problémy kontaminácie životného prostredia z hľadiska toxikológie a ekotoxikológie*. Zvolen : EM DESIGN, 2004a, s. 78–81.
14. OLLEROVÁ, H., MARUŠKOVÁ, A., KONTRIŠOVÁ, O., KONTRIŠ, J.: Výskyt ortuti v asimilačných orgánoch modelových druhov vo Zvolenskej kotline. In: *Ekologická diverzita Zvolenskej kotliny*. Zvolen : Lesnícky výskumný ústav, 2004b, s. 43–49.
15. KOČÍK, K., DUCSAY, L.: Ekotoxická rizikových prvkov v poľnohospodárskych pôdach a rastlinách. In: *Aktuálne problémy kontaminácie životného prostredia z hľadiska toxikológie a ekotoxikológie*. Zvolen : MKL, 2000, s. 145–160.
16. BEDRNA, Z.: *Environmentálne pôdoznalectvo*. Bratislava : Veda, 2002. 352 s.

kalitách Slovenska. Ortuť, ktorá sa do rastlín dostáva prevažne atmosférickou depozíciou, patrí k významným kontaminantom životného prostredia. Vo všeobecnosti je prístupnosť pôdnej Hg pre rastliny nízka. Za účelom stanovenia obsahu ortuti sme odobrali asimilačné orgány druhov *Achillea millefolium*, *Artemisia vulgaris* a *Tanacetum vulgare* na 56 lokalitách Slovenského stredohoria, Slovenského rudohoria, Fatransko-tatranskej oblasti, Podhôrnomagurskej oblasti a v oblasti Podunajskej nížiny. Na rovnakých lokalitách sme z hĺbky 5–20 cm odobrali vzorky pôd. Všetky vzorky sme analyzovali pomocou jednoúčelového absorpčného spektrofotometra AMA-254. Koncentrácie ortuti sa u sledovaných druhov pohybovali v rozmedzí od 0,010 do 9,857 mg.kg<sup>-1</sup>. Nadlimitné hodnoty (hodnoty vyššie ako 0,12 mg.kg<sup>-1</sup>) sa vyskytli v Slovenskom rudohorí a vo Fatransko-tatranskej oblasti. Na základe transferových faktorov možno povedať, že skúmané druhy rastlín nie sú aktívnymi akumulátormi Hg z pôdy. Napriek tomu sú to druhy, ktoré majú široký areál výskytu a pre svoju ľahkú dostupnosť ich možno využiť pre porovnanie kumulácie ortuti v rôznych oblastiach Slovenska.

## SÚHRN

Príspevok je zameraný na zistenie kumulácie ortuti vo vybraných druhoch bylín na rôznych lo-

**Acta Facultatis Ecologiae, Volume 17, 2007**

Prvé vydanie – Vydala Technická univerzita vo Zvolene v roku 2008 – Počet strán 60 – 4,55 AH, 5,12 VH  
– Náklad 200 výtlačkov – Vytlačilo Vydavateľstvo TU vo Zvolene – Vydanie publikácie schválené v Edičnej rade TU dňa 22. 1. 2007, číslo EP 178/2007 – registračné číslo MK SR 3010/2003 – Rukopis neprešiel jazykovou úpravou.

ISSN 1336-300X

ISSN 1336-300X



9 771336 300003 72