

Acta

Facultatis Ecologiae



FAKULTA EKOLÓGIE
A ENVIRONMENTALISTIKY

Volume 23
2010

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

- ŠTEVULOVÁ N., FIEKOVÁ I. & BALTAKYS K.
Hydrothermal synthesis of belite cement from coal fly ashes with various CaO content
- HRONCOVÁ E., ĎURICOVÁ A. & LADOMERSKÝ J.
Basic indicators of red and brown mud evaluation for potential utilization
- JUNÁK J. & ŠTEVULOVÁ N.
Utilization possibilities of seleted wastes in civil engineering
- LADOMERSKÝ J. & HRONCOVÁ E.
Waste – a potential of greenhouse gasses production and potential of CO₂ binding
- PENCÁK V., PEHKONEN A., HAVLÍK T. & ORÁČ D.
Recovery of copper from waste printed circuit boards
- VINDT T., HLUCHÁŠOVÁ, B. & TRPČEVSKÁ, J.
Analysis and treatment of bottom dross descending from hot dip galvanizing
- BÁLINTOVÁ M., KOMÁROVÁ A. & PETRILÁKOVÁ A.
Influence of oxidation state of iron on selective recovery of metals from acid mine drainage
- JUNÁKOVÁ N. & BÁLINTOVÁ M.
Modelling the transport of total nitrogen, phosphorus and potassium associated with water erosion
- PIRŠELOVÁ H., MILECOVÁ K., KUNA R. & HEGEDUŠOVÁ A.
Monitoring the presence of selected risk elements in drinking water in region of Rimavská Sobota
- SAMEŠOVÁ D. & ĎURICOVÁ A.
Heavy Metals in Sewage Sludge
- SOBOCKÝ I. & NOVÁKOVÁ K.
Risk of nitrates groundwater contamination
- BYSTRICKÁ J., VOLLMANNOVÁ A. & TÓTH T.
Hygiene of agricultural soil of chosen locality in region Dolné Považie
- KOBZA J.
Actual hygienic state of soils in the regions under magnesite industry influence (Jeľšava-Lubeník and Hačava)
- STANOVIČ R., VOLLMANNOVÁ A. & TOMÁŠ J.
The importance of organic matter and sulphur for minimalization of risky metals transfer in the system soil-plant
- TREBICHALSKÝ P., MOLNÁROVÁ J., VOLLMANNOVÁ A., MUSILOVÁ J., HARANGOZO L. & TÓTH T.
Contaminant transfer in soil-plant system depending on selected biotic and abiotic factors
- ANDRÁŠ P. & MATUŠKOVÁ L.
Suitability of the rocks from Pezinok-Pernek crystalline complex as a building material from viewpoint of ²³⁸U, ²³²Th a ⁴⁰K content
- ANDRÁŠ P., & LICHÝ A.
Toxicity of As and Sb in area of Cu-Ag deposit Ľubietová
- PEKARČIKOVÁ J. & REMETEIOVÁ D.
Utilization possibilities of extractions in the environmental analysis
- VEEKOVÁ V. & BUBENÍKOVÁ T.
The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in hydraulic oil

Acta Facultatis Ecologiae

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

Volume 23

2010

Editorial Board

Editor-in-Chief
Juraj Ladomerský

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

Executive Editor
Andrea Zacharová – Environmental Section

Technical Editors – Environmental Section
Miroslav Vanek

Members

Miroslav Badida, Vojtech Dirner, Ján Gáper, Juraj Hreško, Peter Jančura, Karol Kočík, Oto Majzlan, Peter Ondrišík, Andrej Oriňák, Branko Slobodník, Slavomír Stašiov, Ján Supuka, Jaroslava Vrábliková, László Miklós, Wladzimier Pradzyński

List of Reviewers Acta Facultatis Ecologiae 23

Peter Andráš, Karol Balco, Magdaléna Bálintová, Juraj Bebej, Eduard Bublinc, Jaroslav Demko, Marek Drímal, Ladislav Ducsay, Anna Ďuricová, Danica Fazekašová, Anton Geffert, Emília Hroncová, Helena Hybská, Bohdan Juráni, Daniela Kalincová, Karol Kočík, Ivan Križáni, Andrea Zacharová, Jozef Máčala, Miroslav Medveď, Milan Melicherčík, Zuzana Melichová, Iveta Nagyová, Emil Nosál, Jaroslav Noskovič, Peter Ondrišík, Jozef Stredňanský, Ivana Tureková, Veronika Veľková, Jozef Víglašký.

OBSAH / CONTENT

ŠTEVULOVÁ N., FIEKOVÁ I. & BALTAKYS K. Hydrotermálna syntéza belitového cementu z popolčiekov s rôznym obsahom CaO Hydrothermal synthesis of belite cement from coal fly ashes with various CaO content.....	5
HRONCOVÁ E., ĎURICOVÁ A. & LADOMERSKÝ J. Základné ukazovatele hodnotenia červeného a hnedého kalu pre potenciálne využitie Basic indicators of red and brown mud evaluation for potential utilization	13
JUNÁK J. & ŠTEVULOVÁ N. Možnosti využitia vybraných odpadov v stavebníctve Utilization possibilities of selected wastes in civil engineering	19
LADOMERSKÝ J. & HRONCOVÁ E. Odpady – potenciál tvorby skleníkových plynov a potenciál viazania CO ₂ Waste – a potential of greenhouse gases production and potential of CO ₂ binding.....	25
PENCÁK V., PEHKONEN A., HAVLÍK T. & ORÁČ D. Spracovanie dosiek plošných spojov z vyradených počítačov Recovery of copper from waste printed circuit boards.....	31
VINDT T., HLUCHÁŇOVÁ B. & TRPČEVSKÁ J. Spodný ster vznikajúci pri žiarovnom zinkovaní a jeho spracovanie Analysis and treatment of bottom dross descending from hot dip galvanizing.....	37
BÁLINTOVÁ M., KOMÁROVÁ A. & PETRILÁKOVÁ A. Vplyv oxidačného stavu železa na selektívne získavanie kovov z kyslých banských vôd Influence of oxidation state of iron on selective recovery of metals from acid mine drainage.....	43
JUNÁKOVÁ N. & BÁLINTOVÁ M. Modelovanie transportu celkového N, P a K v procese vodnej erózie Modelling the transport of total nitrogen, phosphorus and potassium associated with water erosion.....	47
PIRŠELOVÁ H., MILECOVÁ K., KUNA R. & HEGEDŮŠOVÁ A. Monitoring výskytu vybraných rizikových prvkov v pitnej vode regiónu R. Sobota Monitoring the presence of selected risk elements in drinking water in region of Rimavská Sobota	55
SAMEŠOVÁ D. & ĎURICOVÁ A. Distribúcia ťažkých kovov v čistiarenských kaloch Heavy Metals in Sewage Sludge.....	59
SOBOCKÝ I. & NOVÁKOVÁ K. Riziko kontaminácie podzemných vôd dusičnanmi Risk of nitrates groundwater contamination.....	65

BYSTRICKÁ J., VOLLMANNOVÁ A. & TÓTH T. Monitoring hygieny poľnohospodárskej pôdy využíanej na produkciu zeleniny Hygiene of agricultural soil of chosen locality in region Dolné Považie	77
KOBZA J. Aktuálny hygienický stav pôd v oblastiach vplyvu magnezitového priemyslu (Jelšava-Lubeník a Hačava) Actual hygienic state of soils in the regions under magnesite industry influence (Jelšava-Lubeník and Hačava	83
STANOVIČ R., VOLLMANNOVÁ A. & TOMÁŠ J. Význam organickej hmoty a síry pre minimalizáciu transferu rizikových kovov v systéme pôda – rastlina The importance of organic matter and sulphur for minimalization of risky metals transfer in the system soil-plant.....	93
TREBICHALSKÝ P., MOLNÁROVÁ J., VOLLMANNOVÁ A., MUSILOVÁ J., HARANGOZO L. & TÓTH T. Prestup kontaminantov v systéme pôda – rastlina v závislosti od vybraných biotických a abiotických faktorov Contaminant transfer in soil-plant system depending on selected biotic and abiotic factors.....	99
ANDRÁŠ P. & MATÚŠKOVÁ L. Vhodnosť hornín pezinsko-perneckého kryštalinika ako stavebných materiálov z hľadiska obsahov ²³⁸ U, ²³² Th a ⁴⁰ K Suitability of the rocks from Pezinok-Pernek crystalline complex as a building material from viewpoint of ²³⁸ U, ²³² Th a ⁴⁰ K content.....	105
ANDRÁŠ P., RUSKOVÁ J. & LICHÝ A. Toxicita As a Sb v oblasti Cu-Ag ložiska Ľubietová Toxicity of As and Sb in area of Cu-Ag deposit Ľubietová	115
PEKARČIKOVÁ J. & REMETEIOVÁ D. Možnosti využitia extrakcií v environmentálnej analýze Utilization possibilities of extractions in the environmental analysis.....	125
VEĽKOVÁ V. & BUBENÍKOVÁ T. Výskyt polycyklických aromatických uhľovodíkov v hydraulickom oleji The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in hydraulic oil	131

HYDROTHERMÁLNA SYNTÉZA BELITOVÉHO CEMENTU Z POPOLČEKOV S RÔZNYM OBSAHOM CaO

Nadežda ŠTEVULOVÁ¹ – Ivana FILKOVÁ¹ – Kestutis BALTAKYS²

¹ Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Ústav budov a prostredia, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika; nadezda.stevulova@tuke.sk; ivana.filkova@tuke.sk

² Technická univerzita v Kaunase, Fakulta chemicko-technologická, Katedra technológie silikátov, Radvilenu Rd. 19, LT-50254 Kaunas, Litva; kestutis.baltakys@ktu.lt

ABSTRACT

(Številová N., Filková I., Baltakys K.: Hydrothermal synthesis of belite cement from coal fly ashes with various CaO content)

This paper summarizes the results of hydrothermal synthesizing belite cement from reactive mixtures consisting of two waste kinds (bottom ash and fly ash) from fluidized brown coal combustion in Slovakian power plant and CaO (analytical grade reagent) addition with CaO/SiO₂ molar ratio of 2 in rotating autoclave under various conditions (175 a 200 °C; 2 and 4 hours; water and 0.2 and 0.5 % NaOH solution).

Changes in structure and phase composition of hydrothermally synthesized belite precursors and subsequent calcinated products were compared with those of starting mixtures. Based on XRD diffraction patterns and infrared spectra of pre-treatment products, the formation of the new profiles corresponding to CSH and α -C₂SH phases with low degree of ordering as belite precursors after hydrothermal treatment was confirmed. Optimal conditions of hydrothermal treatment of reactive mixtures were 200 °C and 4 hours in water.

Different phase composition of products before and after calcination depends upon waste quality and precursor's synthesis conditions. Optimal calcination temperature in term of product quality to belite in precursors prepared by hydrothermal treatment of reactive mixture based on fly ash is 800 °C because gehlenite as cement hydration retarder isn't formed at this temperature. Evaluation of phase composition in hydrothermally treated products of reactive mixtures showed that bottom ash with high CaO content fixed in anhydrite form (44.1 %) as a very stable compound is not suitable as raw material for synthesizing belite phase whereas coal fly ash with low CaO content in anhydrite form (4.2 %) and its hydrothermal treatment in combination with subsequent heating offer opportunities for the utilization of coal fly ash as raw material for belite production.

Key words: belite, hydrothermal synthesis, coal fly ash, bottom ash, CSH phase

ÚVOD

Nízkoenergetické belitové cementy, ktorých chemické zloženie a štruktúru tvorí prevažne C₂S, sa stávajú ekonomicky a environmentálne priaznivou vhodnou alternatívnou náhradou portlandského cementu. Záujem o výrobu belitového cementu je motivovaný tým, že syntéza prebieha pri nižších teplotách, ako je bežná teplota výpalu cementových slínkov a pri nižšej spotrebe CaO, čo v porovnaní s výrobou portlandského cementu vedie k zníženiu spotreby energie a nižšej produkcii emisií CO₂.

Vďaka vlastnostiam sú belitové cementy akceptované pre mnohé aplikácie. Dobrá spracovateľnosť, vysoké pevnosti, dobrá trvanlivosť a nízka teplota hydratácie dáva možnosti využitia týchto cementov špeciálne pri masívnych betónových konštrukciách. Vysoká odolnosť voči agresívnym vplyvom a korózií rozšírila spektrum jeho využitia pri rekonštrukčných a reštaurátorských prácach. Nevýhodou je nízka reaktivita a pomalý nárast mechanických pevností v dôsledku pomalej hydratácie, čo zužuje možnosti aplikácie belitového cementu pri niektorých konštrukciách [1-3]

Prvé pokusy smerovali o výrobu belitového cementu z prírodných surovín (vápenc, íl, vulkanický popol, sadrovec). Vývoj belitových cementov sa upriamoval na zvýšenie ich hydratačnej aktivity. Pre zvýšenie hydraulikkej aktivity slinku sa využil rýchly režim chladnutia (napr. použitím water quenching), čím sa dosiahlo aj zlepšenie fyzikálno-mechanických vlastností stabilizáciou reaktívneho belitu [4, 5]. Prídavok mineralizátorov, ako NaF a Fe_2O_3 prispelo k zlepšeniu vlastností slinku získaného pri nízkych teplotách (1150 °C). V prácach [6, 7] sa ukázalo, že použitie dopantov alkalických oxidov, resp. nanočastíc Al_2O_3 viedlo k zvýšeniu hydraulikkej aktivity belitového cementu a teda aj počiatočnej pevnosti.

Súčasný trendy v nízkoteplotnej syntéze belitových cementov sú založené na využití alternatívnych surovín ako náhrady prírodných materiálov. Priame využitie popolčiek z nových technológií spaľovania uhlia (fluidné) v pôvodnom stave ako náhrada kremičitých a hlinitých zložiek v príprave stavebných materiálov je pomerne nízke kvôli nespĺneniu požiadaviek na ich fyzikálne a chemické vlastnosti. S cieľom širšieho využitia a zabezpečenia materiálového zhodnocovania popolčiek novej kvality (s vyšším obsahom CaO, CaSO_4 , nedopalom) hľadajú výskumníci vhodné postupy modifikácie ich vlastností, ktorými sa pripraví produkt vyššej hodnoty, vhodný na komerčné využitie.

Rozsiahly výskum v oblasti využitia popolčeka zo spaľovania uhlia v syntéze belitového cementu sa začal takmer pred 20 rokmi, keď Jiang a Roy po prvýkrát zosyntetizovali reaktívny belitový cement (popolčekový cement) z východiskovej zmesi popolčeka triedy F (obsah $\text{SiO}_2 > 50\%$) a CaO za hydrotermálnych podmienok a následnej kalcinácie pri teplotách 500° – 900 °C. $\beta\text{-C}_2\text{S}$ syntetizovaný hydrotermálnou reakciou bol reaktívnejší ako produkt pripravený klasickou vysokoteplotnou tuhofázovou syntézou (1350 °C) a prejavoval lepšie hydratačné vlastnosti [8]. Z porovnania vývoja pevnosti v tlaku mált pripravených z popolčekového cementu a z tradičných fáz alitu a belitu s dobou tuhnutia vyplynulo, že pevnosť v tlaku malty na báze produktu $\beta\text{-C}_2\text{S}$ z popolčeka je porovnateľná s C_3S už po 28 dňoch hydratacie. Vyššia aktivita $\beta\text{-C}_2\text{S}$ zosyntetizovaného za hydrotermálnych podmienok spočívala vo vyššom obsahu štruktúrnych defektov a vo väčšej ploche povrchu disperzného

systému oproti $\beta\text{-C}_2\text{S}$ pripravenému za vysokých teplôt.

Výsledky práce [8] iniciovali niekoľko výskumných tímov k ďalšiemu výskumu nízkoteplotnej syntézy belitového cementu z reakčnej zmesi popolčeka s nízkym [9–14] i vysokým obsahom Ca [15–17] v molárnom pomere Ca/Si = 2 uvedeným postupom.

Štúdium vplyvu hydrotermálnej úpravy zmesi popolčeka triedy F (5 – 8 % CaO) s prídavkom CaO na priebeh puzolánovej reakcie ukázalo, že za podmienok (200 °C/4 h; 1,24 MPa) vznikli hydratované prekurzory belitu (CSH a $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C_3ASH_4 – katoit) [9]. Práve prítomnosť fázy C_2SH a stupeň jej kryštalinity hrá dôležitú úlohu, pretože je najvýznamnejším prekurzorom C_2S modifikácií vytvorených počas procesu kalcinácie.

Zo štúdia hydrotermálnej modifikácie úletového popolčeka triedy C (37,6 % CaO) v prostredí vody a 1 M roztoku NaOH pri rôznych teplotách (100 – 200 °C) vyplynulo, že zloženie produktu syntézy je určované podmienkami reakcie [15-17]. Zatiaľ čo pri hydrotermálnej úprave zmesi v roztoku NaOH sa formovali fázy tobermoritu a zeolitu typu sodalitu pri všetkých teplotách, zloženie produktov hydrotermálnej reakcie popolčeka vo vodnom prostredí bolo rozdielne. Vývoj kryštalických fáz pri následnej kalcinácii prekurzorov pripravených z reakčných zmesí na báze popolčeka s nízkym i vysokým obsahom Ca z hľadiska kvality produktu ukázal, že najoptimálnejšia teplota kalcinácie bola 800 °C, pri ktorej dominuje tvorba slinkových fáz $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (larmit) a $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (bregidit), pričom množstvo $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ bolo až dvojnásobne vyššie v prípade hydrotermálnej úpravy popolčeka v roztoku NaOH.

Štúdium zmien pevnosti v tlaku mált (pripravených podľa Európskej normy EN-UNE 196) na báze produktov kalcinácie prekurzorov belitových fáz z popolčeka s nízkym i vysokým obsahom Ca v závislosti od doby hydratacie mált ukázalo, že najväčšie rozdiely v pevnostných charakteristikách mált boli pozorované počas prvých 28 dní [11]. Najvyššie hodnoty počiatočných pevností v tlaku vykazovali vzorky z popolčekového cementu kalcinovaného pri teplote 800 °C, kde v súlade s prácou [10] sa zistila najlepšia kvalita produktu. S použitím plastifikátora pri zvýšenej teplote sa pevnosť v tlaku rapídne zvýšila po 7, resp. po 28 dňoch tvrdnutia (11,4 MPa, resp. 15 MPa) [16].

So zvyšujúcou sa dobou tuhnutia sa pozorovali rozdiely vo vytváraní fáz hydratovaných silikátov a monosulfoaluminátov vápenatých v závislosti od podmienok hydrotermálnej úpravy popolčeka. V práci [18] sa uvádza v porovnaní s [16] o niečo nižšia hodnota 28 dennej pevnosti v tlaku belitových mált (9,5 MPa) na báze popolčeka z lignitu upraveného kombinovaných postupom hydrotermálnej úpravy v alkalickom prostredí a kalcinácie. Výsledky v prezentovaných prácach jednoznačne potvrdili vhodnosť hydrotermálnej úpravy popolčeka v kombinácii s následnou kalcináciou prekursorov belitovej fázy pre nízkoteplotnú syntézu belitového cementu.

Cieľom našej práce bolo vytypovať vhodný druh popoloviny s rôznym obsahom CaO zo spaľovania slovenského hnedého uhlia pre nízkoteplotnú syntézu belitovej fázy postupom hydrotermálnej predúpravy reakčných zmesí s následnou kalcináciou.

MATERIÁL A METÓDY

Pre štúdium nízkoteplotnej syntézy belitového cementu z alternatívnych surovín sme použili dva rôzne druhy popolovín z fluidného spaľovania práškoveho hnedého uhlia v Slovenských elektrárnach ENO Nováky odlišujúce sa granulometrickým a chemickým zložením (obsahom CaO vo voľnej a viazanej forme).

Popolovina I – tzv. fluidný lôžkový popol je hruboznejšia popolovina vypadávajúca v smere gravitácie z kotla (40 do 3 000 μm). **Popolovina II** predstavuje úletový popolček z fluidného spaľovania uhlia zachytený v cyklónoch s jemnejším zrnitostným zložením a užším rozdelením veľkostí častíc (od 1 do 500 μm). Túto skutočnosť potvr-

dzujú hodnoty stredného rozmeru častíc a špecifického povrchu udané v tabuľke 1.

Tab. 1 Stredný rozmer častíc d_m a špecifický povrch S_{BET} popolovín

Tab. 1 Mean particle diameter d_m and specific surface area S_{BET} of ash matters

Popolovina	d_m [μm]	S_{BET} [m^2g^{-1}]
I	423	3,35
II	79,4	4,78

Chemické zloženie oboch druhov popolovín uvádza tabuľka 2. Popolovina II sa vyznačuje takmer o polovicu nižším celkovým obsahom CaO v porovnaní s popolovinou I. Obsah voľného CaO u popoloviny I bol 15,6 %, kým u popoloviny II dosahoval úroveň 5 %. Výrazný rozdiel je v obsahu síry vyjadrenej ako SO_3 . Ten v popolovine II predstavuje len desatinu z obsahu síry u popoloviny I. Tá vzhľadom na vysoký obsah síry nespĺňa požiadavky normy STN EN 197 pre využitie popolčeka v stavebníctve.

Dôležitým ukazovateľom kvality popolčeka z hľadiska ich schopnosti reagovať s hydroxidom vápenatým je modul aktivity M_a a modul zásaditosti M_z . Hodnoty M_a a M_z pre oba druhy popolovín v porovnaní s cementom sú v tabuľke 3. Zatiaľ čo hodnoty M_a sú porovnateľné s cementom (0,36), modul zásaditosti M_z dosahuje u popoloviny I len polovičnú hodnotu M_z pre cement a v prípade popoloviny II je hodnota M_z veľmi nízka.

Hlavnými mineralogickými fázami prítomnými v popolovine I sú anhydrit, kremeň, kalcit a vápno a v popolovine II sú navyše prítomné minerály portlandit a illit, pričom anhydrit nie je v tomto prípade až natoľko dominantný ako u popoloviny I.

Tab. 2 Chemické zloženie popolovín

Tab. 2 Chemical composition of ash matters

Obsah zložky [%]							
Popolovina	SiO_2	CaO_{celk}	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	SO_3	SŽ
I	30,36	51,21	2,29	16,95	2,45	36,00	5,25
II	33,00	23,90	8,30	11,40	1,99	3,22	4,79

Tab. 3 Hodnoty modulu aktivity M_a a modulu zásaditosti M_z skúmaných popolovín v porovnaní s cementom

Tab. 3 Modulus of activity M_a and modulus of basicity M_z for examined ash matters in comparison with cement

Materiál	M_a	M_z
Popolovina I	0,55	1,13
Popolovina II	0,36	0,58
Cement	0,36	2,25

Nízky pomer vápenatej a kremičitej zložky (CaO/SiO_2) v použitých popolovínach sme korigovali v reakčných zmesiach na stechiometrický pomer $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$ pridaním vypočítaného množstva CaO p. a. (Lachema Brno) k popolovinám. Popolovinu I kvôli zvýšeniu stupňa disperzity sme podrobili krátkemu mletiu (1 min.) vo vibračnom mlyne VM-4 (počet otáčok: 950 otáčok/min.; amplitúda vibračného pohybu: 5mm; mlecia náplň tvorená oceľovým valčekom; objem mlecej komory 200 ml; stupeň plnenia mlecou náplňou 80 %; hmotnosť vzorky 100 g), čím produkt mletia dosiahol zrnitosť charakterizovanú stredným rozmerom častíc $d_m = 7 \mu\text{m}$ a hodnotu špecifického povrchu $6,06 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Zloženie reakčných zmesí charakterizuje tabuľka 4. Vypočítané a navážené množstvá popolovín a aditíva CaO boli homogenizované

Tab. 4 Charakteristika reakčných zmesí
Tab. 4 Characteristic of reactive mixtures

Reakčná zmes	Zloženie
RZ1	Popolovina I v surovom stave + CaO
RZ2	Popolovina I v upravená mletím + CaO
RZ3	Popolovina II + CaO

Tab. 5 Podmienky hydrotermálnej modifikácie reakčných zmesí
Tab. 5 Conditions of hydrothermal modification of reactive mixtures

Reakčná zmes	Teplota [°C] /čas hydrotermálnej úpravy [h]					
	voda				NaOH	
	200/2	175/2	200/4	175/4	0,5 % 200/4	2 % 200/4
RZ 1	•	•	•	•	•	•
RZ 2	•	•	•	•	•	•
RZ 3			•	•		

v planetárnom mlyne AGO-2 počas 5 min. pri otáčkach 270 ot/min.

Homogenizované reakčné zmesi RZ1 až RZ3 boli zmiešané s destilovanou vodou a s 0,5 % a 2%-ným roztokom NaOH v 5-molárnom pomere a podrobené hydrotermálnej reakcii v autokláve A-08 pod tlakom nasýtených pár za podmienok (175 °C a 200 °C po dobu 2 a 4 hodín). Tabuľka 5 sumarizuje podmienky hydrotermálnej úpravy jednotlivých reakčných zmesí. Po skončení hydrotermálnej aktivácie boli produkty následne filtrované a sušené pri teplote 55 °C po dobu 24 hodín.

Produkty hydrotermálnej syntézy boli následne kalcinované po dobu 30 min. vo vysokoteplotnej komorovej peci SNOL 8,2/1100 pri teplotách 700, 800, 900 a 1200 °C.

Zmeny vo fázovom zložení a vývoj nových kryštalických fáz v produktoch nízokoteplotnej syntézy z reakčných zmesí na báze popolovín boli sledované RTG difrakčnou a IČ spektroskopiou.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hydrotermálna úprava reakčných zmesí RZ1 až RZ3 na báze popolovín I a II vo vodnom prostredí a v roztoku NaOH viedla k zmenám vo fázovom zložení zmesí. V závislosti od podmienok hydrotermálnej reakcie (so zvyšujúcou teplotou, reakčným

časom a prostredím) dochádzalo k poklesu relatívnych intenzít reflexií pôvodných fáz až k vymiznutiu línií a k formovaniu nových fáz (tabuľky 6 až 9), z ktorých sú hlavné hydratované kalcium-silikáty (CSH a α -C₂SH fázy, tobermorit, xonolit) a pozorovali sa aj stopy tuhých roztokov katoitu (C₃ASH₄). V prípade hydrotermálnej úpravy RZ1 vo vode dochádzalo k výraznej tvorbe aj portlanditu (tabuľka 6) vedľa CSH fáz.

Prítomnosť nanokryštalických prekursorov belitových CSH-fáz je ťažké jednoznačne identifikovať kvôli prekryvaniu reflexií s líniami kalcitu a konverzii CSH na tobermorit. Ďalšou príčinou je aj nízky stupeň kryštalinity CSH fáz.

Z porovnaní hodnôt relatívnych intenzít difrakčných línií sledovaných fáz vyplýva (tabuľky 7 a 8), že jemnosť popoloviny I v RZ2 ovplyvňuje priebeh hydrotermálnej reakcie v smere vyšších relatívnych intenzít reflexií príslušajúcich CSH

fázam, tobermoritu Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O i Al-tobermoritu (Ca₅Si₅Al(OH)₁₇·5H₂O tak vo vodnom i alkalickom prostredí. Xonolit Ca₂Si₆O₇(OH)₂ vzniká len pri teplote 200 °C a reakčnom čase 4 h u produktu hydrotermálnej úpravy RZ2 vo vode a v 2 % NaOH. Na rozdiel od práce [17] sa v produktoch hydrotermálnej reakcie realizovanej v roztokoch NaOH neidentifikovali fázy zeolitické.

Z pohľadu na údaje relatívnych intenzít v tabuľkách 6–8 vyplýva, že v každom produkte hydrotermálnej syntézy sa pozoruje línia pôvodnej fázy anhydritu, ktorej relatívna intenzita zostáva takmer na rovnakej úrovni v produktoch hydrotermálnej úpravy reakčných zmesí. Najvyššia hodnota intenzity difrakčnej línie pre CSH bola dosiahnutá pri hydrotermálnej úprave zmesi RZ2 v prostredí 2%-ného roztoku NaOH (I_{rel} = 390) oproti úprave v 0,5%-nom NaOH (I_{rel} = 346) a vo vode (I_{rel} = 281). U zmesi RZ1 sa tieto rozdiely

Tab. 6 Relatívne intenzity pôvodných a vzniknutých fáz* v reakčnej zmesi RZ1 po hydrotermálnej úprave vo vodnom prostredí za rôznych podmienok

Tab. 6 Relative intensities of initial and new formed phases* in reactive mixture RZ1 after hydrothermal treatment in water under various conditions

RZ1 T / čas	Relatívna intenzita profilov mineralogických fáz						
	A	Q	P	L	K	C	CSH
bez úpravy	978	759	203	314	81	–	–
175 °C/2 h	772	222	612	–	98	382	176
175 °C/4 h	818	151	1443	–	112	397	245
200 °C/2 h	698	228	8144	–	–	334	222
200 °C/4 h	640	126	18021	–	–	297	280

* označenie fáz v tabuľkách: A – anhydrit, Q – kremeň, P – portlandit, L – vápno, K – katoit, C – kalcit, Y – illit, T – tobermorit, X – xonolit, CSH – hydráty kremičitanov vápenatých, C₂S – belit, W – wollastonit, G – gehlenit
* name of phases in Tables: A – Anhydrite, Q – Quartz, P – Portlandite, L – Lime, K – Katoite, C – Calcite, Y – Illite, T – Tobermorite, X – Xonolite, CSH – Calcium Silicate Hydrates, C₂S – Belite, W – Wollastonite, G – Gehlenite

Tab. 7 Relatívne intenzity pôvodných a vzniknutých fáz* v reakčnej zmesi RZ2 po hydrotermálnej úprave vo vodnom prostredí za rôznych podmienok

Tab. 7 Relative intensities of initial and new formed phases* in reactive mixture RZ2 after hydrothermal treatment in water under various conditions

RZ2 T / čas	Relatívna intenzita profilov mineralogických fáz								
	A	Q	P	L	K	C	T	X	CSH
bez úpravy	626	884	211	204	167	–	–	–	–
175 °C/2 h	834	360	–	–	–	392	–	–	220
175 °C/4 h	936	453	–	–	–	220	280	–	281
200 °C/2 h	856	352	–	–	–	320	336	–	236
200 °C/4 h	752	252	–	–	–	297	336	378	248

Tab. 8 Relatívne intenzity pôvodných a vzniknutých fáz* v reakčných zmesiach RZ1 a RZ2 po hydrotermálnej úprave v roztoku NaOH za podmienok 200 °C/4 h

Tab. 8 Relative intensities of initial and new formed phases* in reactive mixtures RZ1 and RZ2 after hydrothermal treatment in NaOH solution under conditions 200 °C/4 h

RZ / koncentrácia NaOH [%]	Relatívna intenzita profilov mineralogických fáz						
	A	Q	P	C	T	X	CSH
RZ1 / 0,5	680	974	620	310	276	–	202
RZ1 / 2	552	654	–	384	302	–	250
RZ2 / 0,5	678	540	–	280	372	–	346
RZ2 / 2	612	446	–	186	436	402	390

nepozorovali. Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že najvhodnejšie podmienky hydrotermálnej syntézy prekursorov belitových fáz sa javia: teplota 200 °C, reakčný čas 4 h. Tento poznatok dokazujú aj experimenty hydrotermálnej úpravy zmesi RZ3 vo vodnom prostredí (tabuľka 9). V procese syntézy došlo k vymiznutiu reflexií pôvodných fáz vápna a illitu a v zhode s prezentovanými výsledkami vývoja fázového zloženia u produktov hydrotermálnej syntézy z reakčných zmesí RZ1 a RZ2 došlo k vzniku nových hydratovaných CSH fáz, tobermoritu a portlanditu, pričom intenzity línií CSH fáz sú trochu vyššie ako u reakčnej zmesi na báze popoloviny I. Táto skutočnosť súvisí s vyšším obsahom voľného CaO v zmesi RZ3 pozostávajúcej z popoloviny II a prídavku CaO, ktorý predstavuje až 68,8 %-ný podiel z celkového obsahu CaO v reakčnej zmesi na rozdiel od RZ1 a RZ2, kde podiel $\text{CaO}_{\text{voľné}}$ je polovičný (37,4 %). Počas hydrotermálnej úpravy RZ3 zostala štruktúra anhydritu a kremeňa bezo zmien. Zastúpenie CaO v anhydritovej forme na celkovom obsahu CaO v zmesi v RZ3 je nízke (4,2 %), podiel CaO vo viazanej forme predstavuje 30,8 %.

Hodnotenie fázového zloženia produktov hydrotermálnej syntézy z reakčných zmesí RZ1, RZ2 a RZ3 na báze popolovín I a II ukázalo, že popolovina I s nízkym obsahom CaO vo viazanej forme, najmä v anhydritovej, sa javí vhodnou surovinou pre syntézu prekursorov belitového cementu na rozdiel od popoloviny II.

K objasneniu zmien fázového zloženia produktu hydrotermálnej syntézy prispela IČ spektroskopía východiskovej zmesi RZ2 a produktu hydrotermálnej syntézy (voda; 200 °C/4 h). Absorpčné pásy identifikované na oboch IČ spektrách, ktoré prislúchajú vibráciám väzieb, korelujú s čiastkovými závermi z RTG difrakčnej analýzy. Výrazný absorpčný pás pozorovaný pri vlnočte 3642 cm^{-1} len u RZ2 korešponduje s vibráciami hydroxylovej skupiny (-OH) v portlandite. Pásy pozorované u oboch vzoriek pri 3440; 3445 a 1619; 1632 prináležia valenčným a deformačným (nevalenčným) vibráciám vody. Absorpcie pri 1157 u RZ2, resp. 1160 cm^{-1} pozorované na IČ spektre produktu hydrotermálnej úpravy prislúchajú asymetrickej valenčnej vibrácii skupiny SO_4^{2-} v anhydrite. Prítomnosť kalcitu u oboch vzoriek potvrdzujú zóny 1500–1400 cm^{-1}

Tab. 9 Relatívne intenzity pôvodných a vzniknutých fáz* v reakčnej zmesi RZ3 po hydrotermálnej úprave vo vodnom prostredí za rôznych podmienok

Tab. 9 Relative intensities of initial and new formed phases* in reactive mixture RZ3 after hydrothermal treatment in water under various conditions

RZ3 T/čas	Relatívna intenzita profilov mineralogických fáz							
	A	Q	L	C	Y	CSH	T	P
bez úpravy	48	36	45	57	43	–	–	32
175 °C/2 h	49	60	–	56	48	366	–	289
175 °C/4 h	53	39	–	49	–	411	297	356
200 °C/2 h	49	86	–	38	–	399	333	221
200 °C/4 h	44	49	–	40	–	439	387	243

s vrcholmi intenzít pri 1445, resp. 1448 cm^{-1} a pásy pri 875, resp. 872 cm^{-1} . Dve hlavné oblasti vlnočtov 800 – 1200 cm^{-1} a 450 – 550 cm^{-1} prislúchajú vibráciám väzieb Si-O v kremičitanoch. Dôkazom parciálnej hydrotermálnej syntézy hydratovaných silikátových fáz je pás pozorovaný pri 994 cm^{-1} (asymetrické stretching vibrácie) spolu s pásom pri 523 cm^{-1} (mimorovinné bending vibrácie) skupiny Si-O v CSH géle [19]. V práci [9] sa uvádza, že posun absorpčného pásu silikátovej skupiny k vyšším hodnotám vlnočtu ako 940 cm^{-1} indikuje polymerizáciu silikátovej jednotky.

Pre štúdium vývoja štruktúry belitu pri kalcinácii sme zvolili produkty hydrotermálnej syntézy vo vodnom prostredí zo zmesi RZ2 a RZ3. Hodnoty relatívnych intenzít difrakčných profilov pôvodných a novovytvorených kryštalických fáz po kalcinácii produktov hydrotermálnej syntézy z uvedených zmesí sú v tabuľke 10 a 11.

Pri teplote 700 °C sa nepozorujú difrakčné línie portlanditu a kalcitu u RZ3 a objavujú sa u oboch produktov difrakčné línie fáz C_2S (v prípade zmesi RZ2 aj CS-wollastonit), pričom pri tejto teplote

ešte neprebela úplne dehydratácia prekursorov – CSH fáz u RZ2. S narastajúcou teplotou kalcinácie sa pozoruje u produktov syntézy zo zmesi RZ2 a RZ3 mierny nárast relatívnych intenzít pôvodných fáz (anhydritu a kremeňa) v dôsledku zvyšovania stupňa usporiadania štruktúrnych jednotiek počas kryštalizácie. Zvýšenie teploty na 800 °C vedie k zintenzívneniu reakcie medzi CaO a SiO_2 v smere tvorby $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ a jednoduchého kalciumsilikátu-wollastonitu (u RZ2). Kalcinácia pri teplote 800 °C vedie u produktov zosyntetizovaných zo zmesi RZ2 k tvorbe vápna z rozkladu kalcitu. Pri teplote 900 °C sa nepozoruje už kalcit a intenzita reflexií vápna vzrastá. Hlavná zmena pozorovaná pri 900 °C je tvorba gehlenitu vedľa $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a u RZ2 sa pozoruje aj CS. Intenzita difrakčnej línie gehlenitu a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vzrástla pri zvýšení teploty na 1200 °C. Prítomnosť gehlenitu (malá hydraulická aktivita) v produkte je nežiadúca, pretože je retardérom hydratácie cementových minerálov. Aj voľné vápno nie je žiadúce, pretože môže produkovať rozpínanie pri hydratácii. Z hľadiska kvality produktu kalcinácie je možné konštatovať, že teplota 800 °C je

Tab. 10 Relatívne intenzity pôvodných a vzniknutých fáz* produktov hydrotermálnej syntézy z reakčnej zmesi RZ2 po následnej kalcinácii pri rôznych teplotách

Tab. 10 Relative intensities of initial and new formed phases* in hydrothermal synthesis products from reactive mixture RZ2 after subsequent calcination at various temperatures

Teplota kalcinácie [°C]	Relatívna intenzita profilov mineralogických fáz					
	A	Q	CSH	C_2S	W	G
0	752	252	248	–	–	–
700	874	792	172	124	152	–
800	888	992	–	144	212	–
900	934	598	–	154	408	378
1200	1034	898	–	266	–	506

Tab. 11 Relatívne intenzity pôvodných a vzniknutých fáz* produktov hydrotermálnej syntézy z reakčnej zmesi RZ3 po následnej kalcinácii pri rôznych teplotách

Tab. 11 Relative intensities of initial and new formed phases* in hydrothermal synthesis products from reactive mixture RZ3 after subsequent calcination at various temperatures

Teplota kalcinácie [°C]	Relatívna intenzita profilov mineralogických fáz							
	A	Q	C	P	CSH	L	C_2S	C_2AS
0	48	36	40	243	339	45	–	–
700	89	40	–	–	–	10	260	–
800	75	49	–	–	–	–	302	56
900	90	59	–	–	–	–	351	163
1000	98	55	–	–	–	–	347	278

optimálna pre získanie belitového cementového slinku v zmesi RZ3.

ZÁVER

Z analýzy výsledkov prezentovaných v tejto práci vyplýva, že hydrotermálnou úpravou v kombinácii s následnou kalcináciou je možné pripraviť belitovú fázu z reakčnej zmesi na báze popoloviny II. Optimálne podmienky z hľadiska kvality prekursora a finálneho produktu belitovej fázy je teplota 200 °C a reakčný čas 4 h (hydrotermálna syntéza vo vode) a kalcinácia pri 800 °C.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla pri riešení projektu „Podpora Centra excelentného integrovaného výskumu progresívnych stavebných konštrukcií, materiálov a technológií“ na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj NFP 26220120018.

LITERATÚRA

- SUI T., FAN, L., WEN, Z., WANG, J. & ZHANG, Z. Study on the Properties of High Strength Concrete using High Belite Cement. In: *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 2, 2004, no. 2, p. 201 – 206.
- POPESCU, C. D., MUNTEAN, M. & SHARP, J. H. Industrial Trial Production of Low Energy Belite Cement. In: *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, 2003, no. 7, p. 689 – 693.
- CHATTERJEE, A. K. Future technological options: Part II. In: *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 1996, no. 8, p. 1227 – 1237.
- POPESCU, C. D., MUNTEAN, M. & SHARP, J. U. Industrial production of low energy belite cement. In: *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 2003, no. 7, p. 689 – 693.
- KACIMI, L. et al. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. In: *Cement and Concrete Research*, vol. 39, 2009, no. 7, p. 559 – 565.
- CUBEROS, A. J. M. et al. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. In: *Cement and Concrete Research*, vol. 39, 2009, no. 10, p. 833 – 842.
- CAMPILLO, I., et al. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. In: *Materials Letters*, vol. 61, 2007, no. 8–9, p. 1889–7892.
- JIANG, W. & ROY, D. M. Hydrothermal processing of new fly ash cement. In: *Ceram. Bull.*, vol. 71, 1992, p. 642 – 647.
- GUERRERO, A. et al. Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions. In: *Cement Concrete Research*, vol. 33, 2003, p. 1399 – 1405.
- GOŇI, S., GUERRERO, A., LUXÁN, M. P. & MACIAS, A. Dehydration of pozzolanic products hydrothermally synthesized from fly ashes. microstructure evolution. In: *Materials Research Bulletin*, vol. 35, 2000, no. 8, p. 1333 – 1344.
- GUERRERO, A., GOŇI, S., MACIAS, A., LUXÁN, M. P. Mechanical properties, pore-size distribution and pore solution of fly ash–belite cement mortars. In: *Cement Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1753 – 1758.
- GUERRERO, A., GOŇI, S., MACIAS, A. & LUXÁN, M. P. Hydraulic activity and microstructural characterization of new fly ash–belite cements synthesized at different temperatures. In: *Journal of Materials Research*, vol. 14, 1999, no. 6, p. 2680 – 2687.
- GUERRERO, A., GOŇI, S. & MACIAS, A. Durability of new fly ash–belite cement mortars in sulfated and chloride medium. In: *Cement Concrete Research*, vol. 30, 2000, no. 8, p. 1231–1238.
- GUERRERO, A., GOŇI, S., MACIAS, A. & LUXÁN, M. P. Effect of the starting fly ash on the microstructure and mechanical properties of fly ash–belite cement mortars. In: *Cement Concrete Research*, vol. 30, 2000, p. 553 – 559.
- GOŇI, E. S., GUERRERO, B. A., MORAGUES, T. A., TALLAFIGO, V. M. F., CAMPILLO, S. I.; SAÑCHEZ, D. J. & PORRO, F. A. New belite cement clinkers from fly ash of coal combustion of high Ca content. Spanish Patent No. 200301504, solicited 27, June, 2003.
- GUERRERO, A., GOŇI, S., MORAGUES, A. & DOLADO, J. S. Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash. In: *Journal of American Ceramic Society*. Manuscript in preparation.
- GOŇI, E. S., GUERRERO, B. A., MORAGUES, T. A. & CAMPILLO, S. I. Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of Synthesis Parameters. In: *Environmental Science of Technology*, vol. 38, 2004, p. 3209 – 3213.
- PIMRAKSA, K., HANJITSUWAN, S. & CHINDAPRASIRT, P. Synthesis of belite cement from lignite fly ash. In: *Ceramics International*, vol. 35, 2009, no. 6, p. 2415 – 2425.
- FILKOVÁ, I. *Nizkoteplotná syntéza belitových cementov z alternatívnych surovín*. Doktorandská dizertačná práca. Košice: SvF TUKE, 2010.

ZÁKLADNÉ UKAZOVATELE HODNOTENIA ČERVENÉHO A HNEDEHO KALU PRE POTENCIÁLNE VYUŽITIE

Emília HRONCOVÁ – Anna ĎURICOVÁ – JURAJ LADOMERSKÝ

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta ekológie a environmentalistiky Technickej Univerzity vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: hroncova@vsld.tuzvo.sk

ABSTRACT

(Hroncová E., Ďuricová A., Ladomerský J.: Basic indicators of red and brown mud evaluation for potential utilization)

The paper deals with evaluation of basic indicators of red and brown mud like pH, density, particle size distribution, dry matter, loss of ignition as well as elemental analyses. Comparing our results with literature data shows various composition of mud in individual regions and parts of world. It is caused mainly by composition of bauxite which was used in Al_2O_3 production. It is obvious that mud composition disposed on landfills is changing relating to time by leachating with precipitations.

Key words: red and brown mud, x-ray spectrometry, Al_2O_3

ÚVOD

Hliník má v zemskej kôre významné zastúpenie, ale jeho výroba v priemyselnom meradle sa datuje od roku 1859. Výroba oxidu hlinitého spekacou metódou sa v Žiari nad Hronom začala na jeseň roku 1957. Výrobu oxidu hlinitého sprevádzala i produkcia odpadu tzv. hnedého kalu, ktorého ročne vznikalo v priemere cca 250–300 tisíc ton. Proces výroby Al_2O_3 spekacou metódou trval až do roku 1994. Odhaduje sa, že počas tejto výroby Al_2O_3 vzniklo asi 9 miliónov ton hnedého kalu, ktorý je uložený na odkalisku, pričom odkalisko zaberá plochu cca 4,5 ha a dosahuje výšku takmer 45 m nad okolitým terénom (obr. 1) [1, 2].

V roku 1988 začali Závody SNP v Žiari nad Hronom získavať oxid hlinitý Bayerovou metódou, pričom ročne vznikalo 100 tisíc ton červeného kalu. Vo februári roku 1996 sa skončila výroba primárneho hliníka v starej prevádzke a spustila sa nová prevádzka, v ktorej sa už neuskutočňovala výroba oxidu hlinitého z bauxitu a zároveň sa zastavilo aj navážanie kalu na odkalisko. Červený kal

má tehlovočervenú farbu a je klzkej konzistencie. Stredný rozmer častíc červeného kalu je cca 80 μm . Pozostáva zo železa, titánu a silikátovej časti, zvyškov rudy bauxitu súčasne s ďalšími vedľajšími zložkami.

V súčasnosti podľa prílohy č. 5 k vyhláske MŽP SR č. 283/2001 Z. z. v znení neskorších predpisov patrí červený kal medzi nebezpečný odpad s povinnosťou hlásiť jeho vznik a spôsob nakladania s ním. Príloha č. 15 vyhlásky MŽP SR č. 283/2001 Z. z. v znení neskorších predpisov upravuje podmienky monitorovania skládky tohto odpadu.

V zmysle vyhlásky MŽP SR č. 284/2001 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov, v znení neskorších predpisov je červený kal zaradený pod katalógovým číslom 01 03 09. Neutralizovaný červený kal z výroby oxidu hlinitého je zaradený do Žltého zoznamu odpadov s kódom podľa OECD-GG 110-SRA. Pri preprave nebezpečných odpadov na území Slovenskej republiky je potrebné dodržiavať povinnosti § 20 zákona MŽP SR č. 409/2006 Z. z. a v prípade potreby nakladať s takýmto odpadom podľa 7 ods. 1 písm. g zákona MŽP SR č. 409/2006 Z. z.



Obr. 1 Odkalisko hnedého a červeného kalu v Žiari nad Hronom (Autor fotografie: Schneider, P., 2001)
 Fig. 1 Sludge drying bed of brown and red mud in Žiar nad Hronom

Kalové pole je predmetom výskumných aktivít a hodnotení v rámci ekologickej únosnosti regiónu Žiarskej kotliny [1].

Aj keď je opísaných mnoho možností využitia kalu či už v hutníckom, stavebnom, sklárskom, chemickom priemysle, alebo v poľnohospodárstve, dodnes sa nepodarilo uspokojivo vyriešiť zhodnotenie alebo znížiť nebezpečnosť kalu pre životné prostredie. Skládky kalu zostávajú trvalou environmentálnou záťažou [2-4].

Z hľadiska procesov úpravy kalov, ktoré boli skúmané či skúšané, sú to hlavne hydrometalurgické procesy, kombinácia termických a hydrometalurgických procesov, termomechanické procesy, mechanické procesy, termické procesy a iné (iónová výmena, magnetická separácia, chlorácia).

Cieľom príspevku je zhodnotiť základné ukazovatele hnedého a červeného kalu pre potenciálne využitie a porovnať ich s uvádzanými hodnotami v literatúre.

MATERIÁL A METODIKA

V rámci stanovenia základných ukazovateľov boli v hnedom a červenom kale zisťované:

- sušiny a úbytky hmotnosti kalu pri postupnom zvyšovaní teploty,
- straty žíhaním,
- hustoty,
- obsahy kovov v kaloch.

Stanovenie sušiny kalov a úbytku hmotnosti, pri postupnom zvyšovaní teploty

Sušina a straty žíhaním boli v kaloch stanovené podľa normy STN EN 12880.

Stanovenie hustoty pyknometricky

Pyknometer sa naplnil destilovanou vodou, zväžil sa (m_2). Z pyknometra sa odliali 2/3 objemu vody a odvážil sa (m_3). Asi do dvoch tretín sa nádoba doplnila kalom, uzatvorila sa a opatrne zamiešala, aby sa kal dobre zmáčal a klesol pod hladinu.

Odvážením pyknometra sa stanovila hmotnosť čistého kalu (m_4), pričom $m_{kal} = m_4 - m_3$. Pyknometer sa doplnil destilovanou vodou, uzavrel sa a vážením sa zistila hmotnosť (m_5).

Hmotnosť kvapaliny (m_k) rovnakého objemu ako objem látky v pyknometri je daná rozdielom hmotnosti kvapaliny v pyknometri a kvapaliny vytlačenej látkou:

$$m_k = m_2 - (m_5 - m_{kal}) \quad (1)$$

Hustota kalu sa získa z nasledujúceho vzťahu:

$$\rho_{kal} = \frac{m_{kal}}{m_k} \cdot (\rho_k - \rho) + \rho \quad (2)$$

kde ρ – hustota vzduchu
 ρ_k – hustota kalu.

Podľa vzorca (2) stanovila sa presná hustota – uvažuje sa totiž so vztlakom vzduchu. Pri stanovení hustoty zrnitých látok a kvapalín sa hustota vzduchu môže v tomto vzťahu zanedbať.

Stanovenie obsahu kovov

Jednotlivé kovy v kaloch boli stanovené pomocou ED XRF spektrometra v lisovaných vzorkách. Vzorky boli odobraté podľa STN 465 310. V rámci predbežnej úpravy vzoriek kalov sa tieto vysypali z odberných zariadení, manuálne sa rozdrobili a pri občasnóm premiešaní voľne dosušili.

Získaná vzorka bola mletá v laboratórnom mlynčeku MM 301. Na prípravu tabletky sa použilo 2,5 g vzorky pri tlaku 100 kN.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsah sušiny v nami analyzovanom hnedom kale bol 51 % a v červenom kale 81,4 %.

Hustota červeného kalu stanovená pyknometricky je v priemere $2,49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hustota hnedého kalu $2,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Prirodzené pH červeného kalu je 9,46 a hnedého kalu je 10,2. Autori patentu [5] udávajú priemernú hustotu kalu v Kanade $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, na Jamajke $3,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a v Írsku $3,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Priemerná hodnota pH čerstvého červeného kalu sa udáva vyššie ako 13.

Strata žihánim v našom prípade u červeného kalu bola 19,6 % a u hnedého kalu bola 17,9 %.

Zistené priemerné chemické zloženie hnedého a červeného kalu je uvedené v tab. 1. Koncentrácie oxidov uvedené v tab. 2 prepočítané pomocou príslušných atómových hmotností prvkov resp. molekulových hmotností ich oxidov. V tab. 2 sú uvedené i hodnoty obsahov oxidov v hnedom a červenom kale zo Slovenska uvádzané inými autormi.

V hnedom a červenom kale boli identifikované metódou ED XRF prvky [7, 8]: Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Rb, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, Na.

Autori práce [9] stanovili v červenom kale, pochádzajúcom z Turecka, pomocou XRF spektrometrie: 0,142 % Zr; 973,2 ppm Cr; 370,9 ppm Ni; 61,3 ppm Sr; 223,6 ppm Y. Podľa vlastného prepočtu boli zistené nasledovné hodnoty oxidov: 0,19 % ZrO_2 ; 0,143 % Cr_2O_3 ; 0,047 % NiO; 0,0073 % SrO; 0,028 % Y_2O_3 .

Metódou EDAX stanovili v červenom kale, pochádzajúcom z Turecka 8,33 % Na; 12,72 % Al; 8,74 % Si; 0,20 S; 0,32 % K; 0,92 % Ca; 4 % Ti; 34,01 % Fe. Tieto koncentrácie boli následne prepočítané cez atómové a molekulové hmotnosti na príslušné oxidy: 10,96 % Na_2O ; 21,55 % Al_2O_3 ; 1,16 % CaO; 43,59 % Fe_2O_3 ; 16,76 % SiO_2 ; 5,98 % TiO_2 [9].

Uvádzajú nasledovné koncentrácie prvkov v červenom kale v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$: 149 ± 40 La; $418 \pm 52,9$ Ce; $25,8$ Pr; 115 ± 27 Nd; $28,9 \pm 5,2$ Sm; $5,0 \pm 0,9$ Eu; $23,3 \pm 3,2$ Gd; $23,3 \pm 3,2$ Dy; $4,3 \pm 1,0$ Ho; $17,2 \pm 3,1$ Er; $15,6 \pm 1,9$ Yb; $9,12 \pm 15,7$ Y; $2,4 \pm 0,32$ Lu; $127,9 \pm 14,7$ Sc [10].

Autori Ochsenkuhen-Petropulu et al. (1994) vykonali rozbor kalov zo 6 austrálskych výrobní hliníka a 5 z iných oblastí sveta, ktoré sú uvedené v tab. 2 [10].

Hoci širšie spektrum prvkov obsiahnutých v kaloch z výroby oxidu hlinitého môže sťažovať jeho využitie, obsahy niektorých z nich podnecujú nový výskum a hľadanie nových možností využitia. V poslednej dobe sa sústreďuje záujem využitia jeho alkalickú povahu na viazanie oxidu uhličitého [11].

Tab. 1 Obsahy prvkov stanovené metódou ED XRF v hnedom a červenom kale zo Žiaru nad Hronom
 Tab. 1 The content of elements determined in brown and red mud from Žiar nad Hronom

Prvok	Červený kal [ppm]	Neistota	Hnedý kal [ppm]	Neistota
Al	46900	±10 %	36500	±10 %
As	84,8	±20 %	96,4	±20 %
Ba	74,1	±25 %	48,0	±25 %
Bi	5,10	±20 %	<1,70	–
Br	1,00	±10 %	<0,600	–
Ca	161522	±15 %	121000	±15 %
Cd	1,20	±40 %	0,300	±40 %
Ce	513	±25 %	611	±25 %
Cl	522	±40 %	316	±40 %
Co	47,0	±40 %	<20,0	–
Cr	312	±30 %	269	±30 %
Cs	<2,00	–	<2,00	–
Cu	120	±30 %	48,6	±30 %
Fe	158000	±10 %	183000	±10 %
Ga	18,0	±40 %	14,5	±40 %
Ge	<0,700	–	<0,700	–
I	<3,00	–	<3,00	–
K	1530	±15 %	956	±15 %
La	213	±30 %	171	±30 %
Mg	<5000	–	<5000	–
Mn	1920	±25 %	728	±25 %
Mo	7,30	±20 %	2,80	±20 %
Na	<15000	–	<15000	–
Nb	65,5	±15 %	74,3	±15 %
Ni	387	±30 %	297	±30 %
P	1280	±40 %	377	±40 %
Pb	97,3	±25 %	106	±25 %
Rb	2,80	±10 %	1,80	±10 %
S	<10,0	–	<10,0	–
Sb	13,6	±40 %	23,5	±40 %
Se	<0,600	–	<0,600	–
Si	57400	±10 %	35900	±10 %
Sn	15,2	±25 %	15,7	±25 %
Sr	675	±10 %	306	±10 %
Ta	<8,00	–	<8,00	–
Te	<1,00	–	<1,00	–
Th	45,9	±10 %	55,3	±10 %
Ti	20800	±30 %	12200	±30 %
Tl	<1,70	–	<1,70	–
V	454	±40 %	328	±40 %
W	13,9	±33 %	<5,00	–
Y	250	±10 %	94,4	±10 %
Zn	201	±15 %	66,2	±15 %

Tab. 2 Obsahy jednotlivých oxidov v červenom kale zistené v príslušných krajinách v [%]
 Tab. 2 Content of oxides in red mud in relevant countries [%]

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	MgO	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	ZrO ₂	ZnO	MnO	Ga ₂ O ₃	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	strata žiháním	
AUS	15,6-24	2,25-5,26	28,5-30,7	2,2-8,6	3-30	2,65-8,03	0,04-1,01	-	0,14-0,24	-	-	0,01-0,03	-	0,26-0,94	-	-	[12]
BR	15,1	1,16	45,6	7,5	15,6	4,29	0,05	-	0,05	-	-	0,01	-	-	-	-	[12]
CAN	24,1	0,73	34,6	7,2	14,04	7,37	0,02	0,13	0,18	0,25	0,002	0,09	0,012	0,06	0,12	-	[6]
CH	22	6,23	27,9	10,5	20,9	2,3	1,32	-	-	-	-	-	-	-	-	10	[13]
DE	16,2	5,22	44,8	4	5,4	12,33	0,13	-	0,45	-	-	0,06	-	-	-	-	[12]
ES	21,2	5,51	37,5	3,6	4,4	11,45	0,08	-	0,4	-	-	0,05	-	-	-	-	[12]
FR	27,3	8,6	19,4	5,2	10,1	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,5	[14]
HU	16,0-18,0	0,5-3,5	33,0-48,0	8,0-12,0	9,0-15	4,0-6,0	0,3-1	0,2-0,3	0,5-1	-	-	-	-	-	-	-	[15]
IE	17,2	11,91	21,7	5,2	9,01	23	0,1	0,27	0,31	0,55	0,005	0,09	0,003	0,04	0,58	-	[6]
IND	20,1	3	31,9	6,5	8,5	21,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,5	[16]
IT	24,7	4,23	15,2	11,7	18,6	6,15	0,46	-	0,15	-	-	0,01	-	-	-	-	[12]
JM	16,5	7,27	46,1	2,4	5,09	6,44	0,14	0,25	1,35	0,15	0,059	1,36	0,002	0,08	0,20	-	[6]
RUS	14,2	12	41,6	3,3	9,2	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,9	[14]
TR	19,3	2,3	37,5	9,8	16,4	5,1	-	0,057	0,13	-	-	-	-	-	-	7,4	[7]
USA	16,4-18,4	6,7-7,73	35,5-41,6	6,1-6,8	1,3-8,5	5,5-6,31	0,09	-	1,19	-	-	0,57	-	-	-	-	[17,12]
SK	15	2	45	7,5	13	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	[18]
SK*	12,5	24	32	4	11,5	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	[18]
SK	8,86	11,7	22,6	<2,02	12,3	3,47	<0,83	0,16	0,29	-	0,025	0,25	0,005	0,18	0,05	19,6	**
SK*	6,90	16,9	26	<2,02	7,68	2,04	<0,83	0,12	0,09	-	0,008	0,09	0,004	0,12	0,04	17,9	**

AUS – Austrália, BR – Brazília, CAN – Kanada, CH – Čína, DE – Nemecko, ES – Španielsko, FR – Francúzsko, HU – Maďarsko, IE – Írsko,
 IND – India, IT – Taliansko, JM – Jamajka, RUS – Rusko, TR – Turecko, USA – Spojené štáty americké, SK – Slovenská republika

* hnedý kal

** nami stanovené hodnoty

ZÁVER

Z výsledkov vyplýva, že zloženie kalu kolíše v závislosti od regiónu v ktorom vznikal, čo je ovplyvnené zložením bauxitu, ktorý sa pri výrobe Al_2O_3 použil. Je zrejmé, že zloženie kalu, ktorý je odobratý priamo z hľad kalu sa mení i v závislosti od času, čo je pravdepodobne spôsobené vylúhovaním jednotlivých prvkov z kalu účinkom zrážkovej činnosti.

Rast cien surovín a ich postupná vyčerpanosť núti celú spoločnosť zamerať sa aj na možnosť využitia prvkov a kovov „zakonzervovaných v starých environmentálnych zát'aziach“, ktoré vznikli v minulosti v technologickom procese výroby kovov, prípadne zliatin z týchto kovov [2]. Skúmaný kal je možné využiť v metalurgickom priemysle o čom svedčia stanovené obsahy jednotlivých prvkov. Aplikovanie kalu do metalurgického procesu výroby liatin v kuplových peciach môže napríklad čiastočne nahradiť drahé ferozliatiny, ktoré sa pridávajú do metalurgického procesu výroby liatin.

Pod'akovanie

Práca bola vypracovaná s podporou grantového projektu APVV-0555/07 (Model dvojstupňového spracovania vybraných anorganických odpadov (metalurgickým spôsobom) a jeho overenie).

LITERATÚRA

- [1] PARILÁKOVÁ, K.: Bilancia náletovej vegetácie v špecifických podmienkach kalových polí ZSNP a. s. Žiar nad Hronom. *XIV. Česko-slovenská bioklimatologická konferencia*, Lednice na Moravě (2002), s. 346–351.
- [2] NOSÁL, E., LADOMERSKÝ, J.: Straty v starých environmentálnych zát'aziach a možné prínosy z ich spracovania. In: *Podkrušnohorská pánev – revitalizace a resocializace*, Ústí nad Labem (2008), s. 62–68.
- [3] LADOMERSKÝ, J., NOSÁL, E.: Environmentálne riziká a možnosti zhodnotenia uložených vybraných anorganických odpadov. Zb. *Beseda a kol.: Aktuálne problémy kontaminácie životného prostredia z hľadiska toxikológie a ekotoxikológie*. TU vo Zvolene 2000a, s. 85–89.
- [4] LADOMERSKÝ, J., NOSÁL, E.: Možnosť využitia kalov z výroby oxidu hlinitého. *Aprochem 2000. Konferencia CHEMICKÉ TECHNOLOGIE*, Rožnov pod Radhoštěm, (2000b) str. 197–201.
- [5] CHANDLER; J. L., NOTEBOOM; D., PARADIS; R. D., WINCH; J. C.: Treatment of Bayer process red mud slurries. USA Patent 5043077. 27 august 1991.
- [6] KONTRIŠOVÁ, O., OLLEROVÁ, H., MARUŠKOVÁ, A., KONTRIŠ, J.: Možnosti aplikácie trosky z kuplových pecí do pôdneho substrátu a životné prejavu rastlinných populácií. In: *Monitorovanie a hodnotenie stavu životného prostredia VIII.*, FEE TU vo Zvolene a ÚEL SAV vo Zvolene (2009), s. 229–233.
- [7] HARANDZA, J.: Porovnávacie analýzy oxidu titaničitého vo vsádzke a potenciálny vplyv na metalurgický proces. In: *Ekológia a environmentalistika. Zborník abstraktov účastníkov 6. Študentskej vedeckej konferencie*. TU vo Zvolene (2009), s. 6–7.
- [8] LŽOLD, M.: Porovnávacie analýzy oxidu hlinitého vo vsádzke a potenciálny vplyv na metalurgický proces. In: *Ekológia a environmentalistika. Zborník abstraktov účastníkov 6. Študentskej vedeckej konferencie*. TU vo Zvolene (2009), s. 7–8.
- [9] AKINCI, A., ARTIR, R.: Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud. *Materials Characterization* vol. 59, issue 4, (2008), p. 417–421.
- [10] OCHSENKUHEN-PETROPULU, M., LYBEROPULU, T.H., PARISSAKIS, G.: Direct determination of lanthanoides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production. *Analytica Chimica Acta* 296, (1994), pp. 305–313.
- [11] LADOMERSKÝ, J.: Odpady – potenciál tvorby skleníkových plynov a potenciál viazania CO_2 . *Acta Facultatis Ecologiae*, TU vo Zvolene (v tlači).
- [12] SNARS, K., GILKES, R. J.: Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science* 46, (2009), p. 13–20.
- [13] LIU, W., YANG, J., XIAO, B.: Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *Journal of Hazardous Materials*, volume 161, issue 1, (2009), pp. 474–478.
- [14] PERA, J., MOMTAZI, A. S.: Pozzolanic activity of calcined red mud. American Concrete Institute, SP (1993), SP-132 Fly Ash, Silica Fume, Slag, Nat. Pozzolans Concr., Vol. 1, 749–761.
- [15] HALÁSZ, J., HODOS, M., HANNUS, I., TASI, G., KIRICSI, I.: Catalytic detoxification of c2-chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, (2005), 171–174.
- [16] AMRITPHALE, S. S., ANSHUL, A., CHANDRA, N., RAMAKRISHNAN, N. A.: Novel process for making radiopaque materials using bauxite – Red mud. *Journal of the European Ceramic Society*, volume 27, issue 4, (2007), p. 1945–1951.
- [17] BLANK, H. R.: Red mud from alumina plants as a possible source of synthetic aggregate. *Journal of Testing and Evaluation*, 4 (5), (1976), p. 355–358.
- [18] HAVLÍK, T.: Spracovanie a detoxifikácia odpadov, Učebný text pre V. roč. N $KaSO_4$, NRK, Košice, September 1996, s. 160.

MOŽNOSTI VYUŽITIA VYBRANÝCH ODPADOV V STAVEBNÍCTVE

Jozef JUNÁK – Nadežda ŠTEVULOVÁ¹

¹ Stavebná fakulta TUKE, Ústav budov a prostredia, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovakia
Jozef.Junak@tuke.sk, Nadezda.Stevulova@tuke.sk

ABSTRACT

(Junák J., Števulová N.: Utilization possibilities of selected wastes in civil engineering)

Building industry gives wide-ranging possibilities of industrial wastes utilization in some building materials producing. In this area, the wastes from energetic and metallurgical processes are the most used. This paper is oriented on study of utilization possibilities of two selected waste kinds – coal fly ash and slag in the building materials preparing. In the case of coal fly ash pre-treatment by mechanical and alkaline activation is examined for its quality improvement with accent on utilization of modified coal fly ash as the partial cement replacement in concrete. In the following, the results of compressive strength of hardened composites based on partial cement replacement by modified coal fly ash as well as natural aggregate replacement by slag in the concrete are presented. The compressive strength values of composites prepared with addition of mechanically and alkaline activated coal fly ash as well as with slag after 28 and 90 days of hardening correspond to concrete strength classes C 20/25 and C 25/30.

Key words: coal fly ash, slag, utilization, concrete, strength parameters

ÚVOD

Nekontrolovaný rast spotreby energie z fosílnych palív ako dôsledok rozvoja priemyselnej činnosti a zvyšovania kvality života vedie k environmentálnej záťaži spojenjej s tvorbou emisií skleníkových plynov a odpadových látok rôzneho skupenstva. Popolčeky ako jeden z druhov tuhých odpadov zo spaľovania uhlia predstavujú najvýznamnejší podiel z celkového množstva produkováných populov [1, 2]. Nakladanie s popolčkami sa v prevažnej miere realizuje v SR ukladaním na skládku ako najbežnejšou metódou zneškodňovania odpadov, čo nie je najpriaznivejšou alternatívou nakladania s týmto druhom odpadov [3]. V odpadovom hospodárstve sa však kladie dôraz na materiálové zhodnocovanie odpadov, preto je tu potreba využitia populčiek v maximálne možnej miere. Popolčeky ako lacná druhotná surovina, do ktorej už bola vložená energia a aj ľudská práca,

vďaka svojim fyzikáľnochemickým vlastnostiam môžu nájsť uplatnenie v rôznych priemyselných odvetviach. Najvhodnejšie uplatnenie populčiek sa javí vo výrobe stavebných materiálov. Spôsob materiálového zhodnotenia populčiek v stavebníctve predstavuje dvojaký úžitok: eliminuje náklady na nakladanie s popolčekom a znižuje náklady na výrobu betónu alebo cementu. Zároveň prispieva k zlepšeniu kvality životného prostredia, lebo náhrada cementového spojiva v betóne vedie k minimalizácii emisií oxidu uhličitého [4, 5].

Slovensko zaostáva za zahraničím jednak v podiele pripadajúcom na zhodnotenie populčeka v stavebníctve ako aj v počte jeho aplikácií. Hlavná príčina spočíva v tom, že u nás prevládajú populčeky zo spaľovania hnedého uhlia. Tento populček je považovaný za menej kvalitný a z hľadiska dlhodobých negatívnych vplyvov na cementové vzorky problematický. Popolčeky z čierneho uhlia nevyhovujú požiadavkám stavebnej praxe svojim

chemickým zložením (vysoký obsah spáliteľných látok). Kvalita produkovaných popolčiekov pri aplikácii nových čistých uhoľných technológií nespĺňa požiadavky pre ich zužitkovanie v pôvodnom stave v stavebníctve. Preto v súčasnosti je predmetom intenzívneho výskumu modifikácia štruktúry a vlastností popolčiekov vhodnými postupmi aktivácie pre ich širšie využitie s cieľom zabezpečenia prechodu ku maloodpadovým technológiám v energetike [6-8].

Troska je priemyselný odpad z výroby surového železa (vysokopečná troska) a z výroby ocele (oceliarenská troska). Experimentálne štúdie ukazujú, že vytriedené frakcie trosky môžu byť vhodnou náhradou frakcií prírodného kameniva [9-11].

Táto práca sumarizuje výsledky experimentálneho štúdia zužitkovania upraveného popolčeka postupom mletia a alkalického aktivácie ako čiastočnej náhrady cementu a oceliarenskej trosky ako náhrady vybraných frakcií prírodného kameniva do betónov.

MATERIÁL A METÓDY

V našich experimentoch sme použili pre prípravu betónových zmesí portlandský cement CEM I 42,5. Vo funkcii prímеси typu II (latentných hydraulických látok) do betónov boli použité dva rôzne druhy popolčeka.

Popolček I (hustota: $2,277 \text{ g.cm}^{-3}$) – pochádzal z elektrostatických odľučovačov z klasického spaľovania hnedého uhlia v elektrárnach Nováky ENO. Stredný rozmer častíc popolčeka I vypočítaný z údajov granulometrickej analýzy bol $109,3 \mu\text{m}$. Majoritné mineralogické fázy prítomné v popolčeku I reprezentujú minerály: kremeň, mullit, hematit, albit, kaolinit, magnetit. Pomer obsahov $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v popolčeku I bol 3,18.

Popolček II (hustota: $1,9321 \text{ g.cm}^{-3}$) – predstavuje popolček zmiešaný so škarou z klasického spaľovania hnedého uhlia v elektrárni ENO, ktorý bol odobratý z úložiska Chalmová cca po 10 ročnej deponácii. Stredný rozmer častíc použitej vzorky popolčeka II bol $244 \mu\text{m}$. Mineralogické zloženie popolčeka II predstavujú hlavné kryštalické fázy – minerály mordenit, mullit, andaluzit, kaolinit, kristobalit, magnetit, titanit, illit. Fázovou analýzou bolo zistené, že popolček obsahuje 60 % amorfnej sklovitej fázy. Pomer obsahov $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v popolčeku II bol 3,11.

Obsah CaO , SO_3 a strata žíhaním u oboch popolčiekov boli v súlade s požiadavkami normy STN EN 450.

Prírodný zeolit frakcie 0,5–1 mm zo spoločnosti Zeocem a. s., Bystré bol použitý pre prípravu porovnávajúcich cementových zmesí vo funkcii prímеси.

Demetalizovaná oceliarenská troska z výroby ocele (U. S. Steel) bola použitá ako náhrada dvoch frakcií (4–8 a 8–16 mm) prírodného kameniva (Východoslovenské stavebné hmoty, a. s. výrobná Geča – frakcie 0–4 mm, 4–8 mm a 8–16 mm) do betónov. Kamenivo vyhovuje norme STN EN 12 620 a vlastní certifikát o preukázaní zhody.

Pre modifikáciu vlastností popolčiekov a zmesi popolčeka s cementom sme použili mechanickú a chemickú úpravu.

Mechanická aktivácia popolčeka I a zeolitu sa uskutočnila mletím v laboratórnom vibračnom mlyne (typ VM4) za sucha a za mokra. Suché mletie prebiehalo bez a s prídavkom tuhého NaOH a mletie za mokra sa uskutočnilo v prostredí 5M roztoku NaOH pri pomere hmotností NaOH a popolčeka 0,4 (vzorky M1–M8). Zeolit bol vibračne mletý len za podmienok suchého mletia (vzorky Z1–Z3). Čas mletia obidvoch vstupných materiálov bol 0,25 a 0,5 h.

Produkty mletia popolčeka a zeolitu sa použili na výrobu spojivovej zmesi s cementom (25 %-ný podiel popolčeka v zmesi), z ktorých boli zhotovené hranoly o rozmeroch $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$ a doba tvrdnutia bola 28, 90 a 180 dní.

Chemická aktivácia popolčeka II sa realizovala v alkalickom prostredí dvoma spôsobmi. Zatiaľ čo prvý pozostával v zeolitizácii samotného popolčeka v autokláve, druhý prebiehal v zmesi s cementom za rôznych hydrotermálnych podmienok. Zeolitizácia popolčeka v autokláve bola realizovaná v 5M roztoku NaOH pri pomere tuhej a kvapalnej fázy 3 : 1 pri teplote $130 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 160 kPa po dobu 5 hodín. Odfiltrovaný a vysušený zeolitizovaný popolček bol použitý ako 25 %-ná náhrada cementu v popolček/cementovej zmesi (vzorky A1–A3). Alkalická aktivácia popolčeka v zmesi s cementom sa uskutočnila pri variácii teploty ($120\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$) a času (10, 24 a 36 hodín) v sušiarňach (vzorky T1–T12) a v autokláve (vzorky U1–U6). Popolček/cementové zmesi sa zmiešali s 5M roztokom NaOH (30 %-ný podiel popolčeka v zmesi) pri vodnom súčiniteli 0,5 a nimi sa naplnili formy

a takto boli uložené pri teplote 20 ± 2 °C pri relatívnej vlhkosti vzduchu 70 % po dobu 48 hodín. Potom sa časť vzoriek podrobila zahrievaniu v sušiarňi a časť bola vložená do autoklávu a zahrievaná pri teplote 110–130 °C po dobu 24 a 48 hodín. Pre porovnanie boli pripravené vzorky rovnakého zloženia aj pri laboratórnej teplote (20 ± 2 °C).

Pre štúdium náhrady prírodného kameniva oceliarenskou troskou do betónov sa pripravili štyri rôzne zmesi pri hodnote vodného súčiniteľa 0,55. Do všetkých zmesí sa pridávala plastifikačná prísada Melment L 10/40. Z každej zmesi boli vyrobené kocky o hrane 150 mm a hranoly o rozmeroch $100 \times 100 \times 400$ mm.

Zatvrdnuté skúšobné vzorky na báze popolčeka a oceliarenskej trosky sa podrobili skúškam pevnosti v ťahu pri ohybe a tlaku na prístroji ELE 2000 (ELE INTERNATIONAL LIMITED)

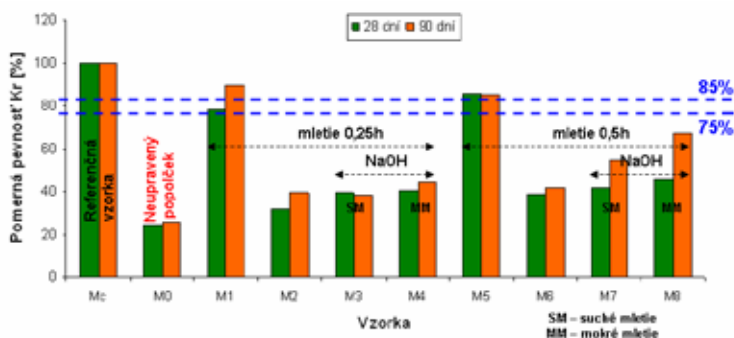
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obr. 1 znázorňuje hodnoty pomerných pevností v tlaku po 28 a 90 dňoch tvrdenia vzoriek na báze popolčeka mletého za rôznych podmienok. Z Obr. 1 vyplýva, že z tejto série popolček/cementových vzoriek dosiahli vzorky M1 a M5 normou požadované pomerné pevnosti v tlaku po 28 a 90 dňoch tvrdenia, t. j. 79,4 % a 86 % pevnosti porovnávajúcej vzorky po 28 dňoch tvrdenia, resp. 90,5 a 85,4 % pevnosti porovnávajúcej vzorky po 90 dňoch tvrdenia. Ostatné vzorky s popolčekom mletým za sucha či za mokra s NaOH vykazovali nízke hodnoty pomerných pevnosti v tlaku (cca do 50 %). Vysoká pevnosť v tlaku vzoriek M1 a M5

súvisí s jemnosťou popolčeka. Hodnoty pevnosti v tlaku týchto vzoriek korešpondujú s pevnostnou triedou betónu C 25/30.

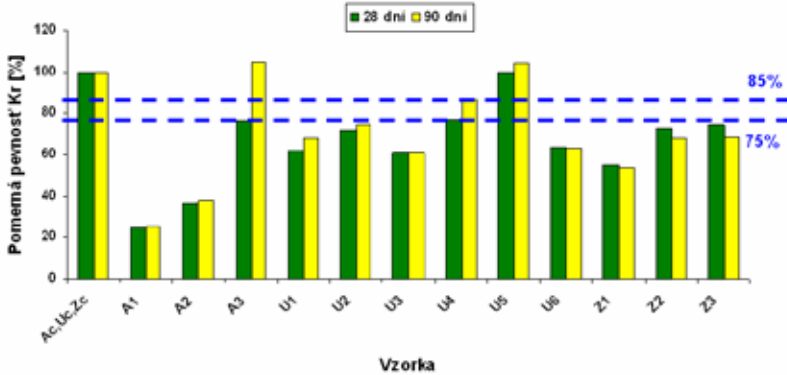
Z pohľadu na hodnoty pomerných pevností v tlaku vzoriek na báze zeolitizovaného popolčeka a jeho zmesi s cementom na Obr. 2 vyplýva, že vzorky A3, U4 a U5 pripravených zeolitizáciou popolčeka a jeho zmesi s cementom v autokláve dosiahli také hodnoty pevnosti v tlaku po 28 a 90 dňoch tvrdenia, ktoré prevyšujú normové požiadavky, t. j. 75 % a 85 % pevnosti porovnávajúcej vzorky po 28 a 90 dňoch tvrdenia. Vysoká pevnosť v tlaku vzoriek súvisí v zhode s poznatkami práce [12] s formáciou zeolitických fáz na povrchu častíc popolčeka a s vytvorením priaznivých podmienok pri tvorbe štruktúry v betónovej matici [13]. Pomerné pevnosti v tlaku u vzoriek na báze mletého zeolitu nie sú v zhode s normovými požiadavkami.

Štúdium vplyvu teploty a doby výdrže na priebeh alkalického aktivácie popolček/cementových zmesí (Obr. 3) dokázalo, že so zvyšovaním teploty klesá pevnosť v tlaku zatvrdnutých vzoriek a ich pevnostné charakteristiky nespĺňajú normové požiadavky [14 - 17]. Z hľadiska dosiahnutia najvyššej pevnosti v tlaku zatvrdnutých vzoriek tejto série sa javili ako priaznivé podmienky (120 °C a čas 24 h). V súlade s požiadavkami normy STN EN 206-1 sú namerané 28 a 90 dňové hodnoty pevnosti v tlaku vzoriek pripravených hydrotermálnou alkalickou úpravou popolček/cementových zmesí porovnateľné s pevnostnou triedou betónu C 8/10 [17], ale takáto modifikácia popolčeka je však z ekonomického hľadiska nevyhovujúca.



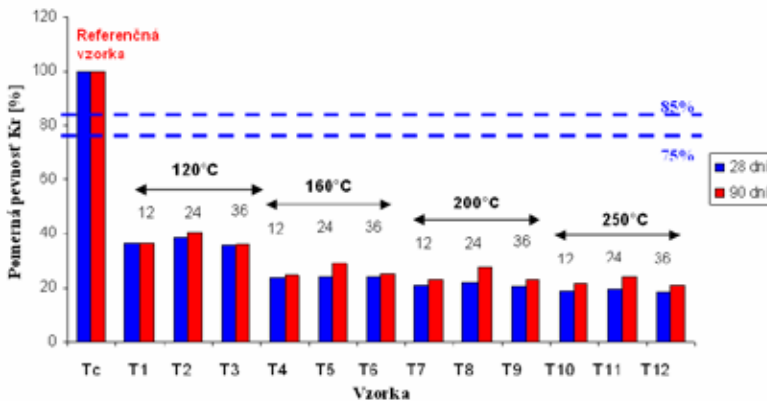
Obr. 1 Pomerné pevnosti v tlaku po 28 a 90 dňoch tvrdenia kompozitov na báze popolčeka mletého za rôznych podmienok porovnané s požiadavkami noriem

Fig. 1 Relative compression strengths after 28 and 90 days hardening of composites based on coal fly ash milled under various conditions in comparison with standard requirements



Obr. 2 Pomerané pevnosti v tlaku po 28 a 90 dňoch tvrdenia kompozitov na báze popolčeka, zmesi popolčeka s cementom zeolitizovanej v autokláve a prírodného zeolitu porovnané s požiadavkami noriem

Fig. 2 Relative compression strengths of composites based on coal fly ash, mixture of coal fly ash with cement zeolitised in autoclave and natural zeolite after 28 and 90 days of hardening in comparison with standard requirements



Obr. 3 Pomerané pevnosti v tlaku po 28 a 90 dňoch tvrdenia kompozitov na báze alkalicky aktivovanej popolček/cementovej zmesi pri variácii hydrotermálnych podmienok v sušiarňi porovnané s požiadavkami noriem

Fig. 3 Relative compression strengths of composites based on alkaline activated coal fly ash/cement mixture under hydrothermal conditions variety in kiln after 28 and 90 days of hardening in comparison with standard requirements

Pri štúdiu vplyvu oceliarskej trosky ako náhrady prírodného kameniva na výslednú pevnosť betónu sa na experimentálnych vzorkách sledovala výsledná pevnosť v tlaku a pevnosť v ťahu pri ohybe po 28 resp. 90 dňoch tvrdenia (Tab. 1).

Z porovnania nameraných hodnôt pevnosti v ťahu pri ohybe vzoriek na báze prírodného

a umelého kameniva (tabuľka 1) vyplýva, že náhradou jednej frakcie (8–16 mm: O1; 4–8 mm: O3) v porovnaní s referenčnou vzorkou O4 malo za následok zníženie hodnôt pevností. Vzorka O2 s náhradou oboch frakcií troskou dosahoval vyššiu hodnotu v ťahu pri ohybe tak po 28 ako aj 90 dňoch tvrdenia (cca o 1,8 až o 2,2 %) oproti referenčnej vzorky O4.

Tab. 1 Pevnosti v ťahu za ohybu (R_f) a pevnosti v tlaku (R_c) po 28 a 90 dňoch tvrdnutia
 Tab. 1 Tensile strength (R_f) and compressive strength (R_c) after 28 and 90 days of hardening

Zmes	Zloženie zmesi na 1m ³ (suchý stav)							Ohyb		Tlak	
	cement [kg]	Voda [kg]	kamenivo fr. 0-4mm [kg]	kamenivo fr. 4-8mm [kg]	kamenivo fr. 8-16mm [kg]	ocel. troska fr. 4-8mm [kg]	ocel. troska fr. 8-16mm [kg]	$R_{f \text{ hranol}}$		$R_{c \text{ kocka}}$	
								[MPa]		[MPa]	
								28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
O1	350	192	771	595	-	-	595	3,79	3,85	45,8	48,7
O2	350	192	771	-	595	595	-	3,92	4,03	45,7	49,0
O3	350	192	771	-	-	595	595	3,68	3,79	38,9	46,4
O4	350	192	771	595	595	-	-	3,85	3,94	43,6	46,8

Z analýzy dosiahnutých výsledkov vyplýva, že u vzoriek s náhradou prírodného kameniva oceliarskou troskou jednou alebo dvoma rovnakými frakciami (O1 a O2) sú dosiahnuté pevnosti v tlaku po 28 a 90 dňoch tvrdnutia vyššie ako pevnosť porovnávajúcej vzorky O4. Najvýraznejšie zvýšenie pevnosti v tlaku sa dosiahlo po 28 dňoch u vzorky O1, kde sa pevnosť zvýšila o 4,8 % a po 90 dňoch tvrdnutia pri vzorke O2, kde sa pevnosť zvýšila o 3,9 % oproti porovnávajúcej vzorke. Úplná náhrada prírodného kameniva oceliarskou troskou (O3) viedla k poklesu kockových pevností po 28 dňoch o 10,7 % a po 90 dňoch o 0,85 % v porovnaní s O4.

ZÁVER

Získané výsledky pevností v tlaku u vzoriek na báze čiastočnej náhrady cementu upraveným popolčekom potvrdzujú, že mechanická a alkalická aktivácia popolčeka v autokláve môžu byť úspešne použité pre zlepšenie kvality popolčeka s cieľom jeho materiálového zhodnotenia do betónov pevnostných tried C 20/25 a C 25/30.

Čiastočná náhrada frakcií 4–8 a 8–16 mm prírodného kameniva zodpovedajúcimi frakciami oceliarskej trosky do betónu je reálna a poukazuje na možnosť použitia betónu takejto kvality pre určité druhy konštrukcií.

Pod'akovanie

Táto publikácia vznikla pri riešení projektu „Podpora Centra excelentného integrovaného výskumu progresívnych stavebných konštrukcií, mate-

riálov a technológií“ na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj NFP 26220120018.

LITERATÚRA

1. <http://www.ecoba.com/index.html>
2. <http://www.aaaa-usa.org/CCP.htm>
3. Environmental report 1999–2005. Slovak power plants.
4. MICHALÍKOVÁ, F., FLOREKOVÁ, L., BENKOVÁ, M. Vlastnosti energetického odpadu – popola. Košice: TU FBERG, 2003.
5. FEČKO, F., KUŠNIEROVÁ, M., LYČKOVÁ, B., ČABLÍK, V., FARKAŠOVÁ, A. Popilky. Ostrava: VŠB, 2003.
6. JACKO, V., MICHALÍKOVÁ, F. Možnosti zúžitkovania čierneho popolčeka z energetiky U. S. Steel Košice. In: *Acta Montanistica Slovaca*, vol. 10, 2005, p. 209–213.
7. MEZENCEVOVÁ, A. Možnosti zúžitkovania energetických popolčeka. In: *Acta Montanistica Slovaca*, vol. 8, 2003, s. 146–151.
8. ĎURICA, T., DROCHYTKA, R. Možnosti využitia druhotných surovín v stavebníctve. In: *Stavebné hmoty*. roč. 3, 2007, s. 25–32.
9. VÁCLAVÍK, V., LEMBÁK, M. Industrial wastes as an effective materials for the building dams. In *Górnictwo i geoinżynieria* Kwartalnik akademii górnictwo-hutniczej. Zeszyt 3/2. Kraków 2005, vol. 29, s. 111–120.
10. LEMBÁK, M., VÁCLAVÍK, V. Možnosť využitia strusek jako náhrady prírodného kameniva pro stavební účely. In: *Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí*. Košice : TU Košice, 2003. vol. 4, s. 92–99.
11. ŠTEVULOVÁ, N. et al. Utilization possibilities of selected waste kinds in building materials preparing. In: *SGEM 2008, Modern management of mine producing, geology and environmental protection*, Sofia : SGEM, 2008, p. 193–200.

12. QUEROL, X., MORENO, N., UMAÑA, J. C., ALA-STUEY, A., HERMÁNDEZ, E. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. In: *International Journal of Coal Geology*, vol. 50, 2002, p. 413–423.
13. PALOMO, A., et al. Alkali-activated fly ashes, a cement for the future. In: *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1323–1329.
14. JUNÁK, J., ŠTEVULOVÁ, N. Alkaline modified coal fly ash as an addition to concrete. In: *Chemické listy*, vol. 102 (S), no. Symposia (2008), p. 882–883. ISSN 0009-2770.
15. JUNÁK, J., ŠTEVULOVÁ, N., SIČÁKOVÁ, A. The temperature influence on final compressive strength of coal fly ash/cement free samples. In: *Casopismo techniczne*. Vol. 16 (2008), p. 151–156. ISSN 0011-4561.
16. JUNÁK, J., ŠTEVULOVÁ, N. Coal fly ash processing for its utilization in building materials preparing. In: *Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej : Budownictwo i Inżynieria Środowiska*. vol. 265, no. 53 (2009), p. 73–78. ISSN 0209-2646.
17. JUNÁK, J., ŠTEVULOVÁ, N., SIČÁKOVÁ, A. Cement replacement by modified coal fly ash in concrete. In: *CEST 2009 : Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology : Volume of abstracts : 3–5 September 2009, Chania, Crete, Greece*. Chania : University of the Aegean, 2009. p. b-394-b-399. ISBN 978-960-7475-46-6.

ODPADY – POTENCIÁL TVORBY SKLENÍKOVÝCH PLYNOV A POTENCIÁL VIAZANIA CO₂

Juraj LADOMERSKÝ – Emília HRONCOVÁ

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta ekológie a environmentalistiky Technickej Univerzity vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: ladomer@vsld.tuzvo.sk

ABSTRACT

(Ladomreský J., Hroncová E.: Waste – a potential of greenhouse gasses production and potential of CO₂ binding)

Waste has two characteristic features – waste as a pollution resource as well as raw or energy resource. The new frame of reference on chosen kinds of waste is a research of their potential to bind carbon dioxide and utilization of this potential, not only referring to waste potential of greenhouse gasses production. The paper deals with possibilities of carbon dioxide sequestration and potential of waste to carbon dioxide production and binding. There are created conditions in Slovakia for utilization of great potential of alkaline waste from red mud landfill that originates from aluminium oxide production on binding carbon dioxide and simultaneously on production of requisite inorganically substances.

Key words: waste, carbon capture and storage, aluminium oxide production, red mud

ÚVOD

V technológiách spaľovania odpadov a v technológiách skládkovania odpadov takmer všetok uhlík konvertuje v konečnom dôsledku na CO₂. Zhodou okolností súčasné komunálne odpady obsahujú približne taký istý podiel uhlíka ako ho obsahuje samotný oxid uhličitý cca 27%. To zjednodušuje naše úvahy o komunálnom odpade, pretože 1 t komunálneho odpadu vyprodukuje 1 t CO₂. Naše úvahy a následne prístupy k minimalizácii skleníkových plynov budú zložitejšie, keď konverzia organických látok na oxid uhličitý bude ukončovaná až v atmosfére premenou organických látok s vyšším potenciálom globálneho otepľovania (GWP) ako má CO₂. Príkladom môže byť uvoľňovanie skládkového plynu, ktorý obsahuje metán, do atmosféry. Metán je mnohonásobne účinnejší skleníkový plyn ako oxid uhličitý. Teda proces, pri ktorom je do atmosféry uvoľňovaný CH₄ je z hľadiska globálneho otepľovania menej výhodný ako proces, pri ktorom sa do atmosféry uvoľňuje plne zoxidovaný uhlík na CO₂.

Aké iné možnosti máme k dispozícii bojovať s našou obavou, že svojím spôsobom života produkujeme nadmerné množstvo skleníkových plynov a tým prispievame k zhoršovaniu klímy Zeme? Okrem triviálnych riešení minimalizovať spotrebu a nezvyšovať počet obyvateľov Zeme sú to predovšetkým rôzne spôsoby sekvestrácie CO₂. Avšak aj po ich uvedení do života budú často a opätovne kladené otázky, či takéto riešenia skutočne prispievajú k zmierňovaniu klimatických zmien. Výskum v oblasti týchto kľúčových otázok, ktoré sa začali veľmi intenzívne riešiť od rozhodnutia Rady 94/69/ES z 15. decembra 1993 o uzavretí Rámcového dohovoru OSN o zmene klímy s cieľom dosiahnuť stabilizáciu koncentrácií skleníkových plynov v atmosfére, je dlhodobá záležitosť. Ciele boli možno príliš ambiciózne, znížiť do roku 2050 celkové antropogénne emisie aspoň o 50 % oproti roku 1990, čo by malo zabezpečiť, že priemerná teplota na povrchu Zeme nestúpne o viac ako 2 °C. Na tom by mali participovať všetky odvetvia hospodárstva, teda aj odpadové hospodárstvo.

Odpadové hospodárstvo nie je významným producentom skleníkových plynov, ale podľa môjho názoru má jeden z najväčších potenciálov na ich redukciiu. Z toho dôvodu predložený článok je zameraný na potenciál odpadov ako zdrojov skleníkových plynov, možnosti odstraňovania oxidu uhličitého a na ukážku možnosti využitia potenciálu odpadov na jeho viazanie.

ODSTRAŇOVANIE OXIDU UHLIČITÉHO

Sú známe viaceré možnosti odstraňovania CO_2 v troch základných formách. Tie zahŕňajú ukladanie CO_2 v rôznych geologických formáciách (geosekvestrácia):

- vo forme plynu, alebo superkritickej forme napr. ukladanie vo vyťažených ložiskách ropy a zemného plynu, v nedobývateľných uhoľných slojoch, vo vyťažených soľných baniach; efektívne je použitie plyného oxidu uhličitého na vytesňovanie ropy na povrch z menej výdatných ložisk ropy,
- ukladanie CO_2 v kvapalnej forme na dne oceánov,
- v tuhej stabilnej forme napr. vo forme karbonátov po chemických reakciách s vhodnými reaktantami z minerálov a hornín.

Pri geosekvestracii sa použijú rôzne fyzikálne zábrany (napr. vysoko nepriepustný skalný masív) alebo geochemické zábrany proti úniku CO_2 na povrch.

Zachytávanie a skladovanie CO_2

Viazanie a skladovanie CO_2 je opatrenie na zmiernenie príspevku spaľovania fosílnych palív vo veľkých energetických zdrojoch ku globálnemu otepľovaniu. Znamená separovať CO_2 zo spalín, skvapalniť, transportovať a uložiť do vhodných zemských dutín, alebo na dno oceánov. Týmto spôsobom by sa dala znížiť emisia oxidu uhličitého z veľkých zdrojov znečisťovania ovzdušia až do 90 %. Technika je overená napr. v poloprevádzkovom meradle vo východonemeckej elektrárni Schwarze Pumpe. Tento systém zachytávania a následného uloženia CO_2 (carbon capture and storage, v skratke CCS) je v súčasnosti využívaný len na niekoľkých miestach na svete, obvykle len v testovacom režime.

Takéto postupy samozrejme vyžadujú veľké energetické náklady, čo vyvolá zvýšenie spotreby energie až do 40 % a malo by to za následok zvýšenie výrobných nákladov možno až na dvojnásobok. Takže v konečnom dôsledku týmto postupom výrazne znížime emisie CO_2 , ale na druhej strane zvýšime emisie SO_2 a NO_x , alebo aj spotrebu amoniaku na redukciiu oxidov dusíka. Okrem toho každý takýto spôsob predstavuje neznáme riziko, ak by vplyvom prírodných síl došlo k náhlemu uvoľneniu veľkého množstva oxidu uhličitého do atmosféry, napr. vplyvom zemetrasenia.

Veľké množstvo CO_2 vo vode zabíja žijúce organizmy. Okrem toho ukladanie veľkého množstva CO_2 na dno oceánov predstavuje aj hrozbu pre možnosť zníženia pH vody. Oxid uhličitý reaguje s vodou na H_2CO_3 až do vytvorenej rovnováhy. Takže podľa doterajších poznatkov je environmentálne hodnotenie takého postupu negatívne.

Po zachytení CO_2 musí byť tento komprimovaný a transportovaný k vhodnému miestu uskladnenia. Problém je, že vhodných miest uskladnenia separovaného oxidu uhličitého nie je nadbytok a hlavne nie sú lokalizované v dosahu najväčších producentov tohto skleníkového plynu.

Transport stlačeného oxidu uhličitého je spravidla realizovaný potrubnými systémami, ktoré sú zo všetkých potenciálnych spôsobov prepravy najlacnejšie. V USA je už vybudovaných viac než 6000 km takého potrubia od zdrojov CO_2 k ropným ložiskám. Ročne sa geosekvestraciou v USA odstráni do 50 mil. t CO_2 .

Známy je predovšetkým realizačný projekt – Weyburn-Midale CO_2 Project [1]. Pomocou vysokých tlakov je potom plyný oxid uhličitý injektovaný k ložiskám ropy a vytesňuje ropu na povrch. Dosiahne sa tým vyššia výťažnosť surovej ropy z ložiska až o jednu tretinu. Približne jedna tretina až polovica použitého CO_2 zostáva v podzemí. Zvyšok vystupuje spolu so surovou ropou na povrch, kde sa separuje a recykluje do podzemia. Aj v tomto prípade je ešte veľa otázok o širokej akceptovateľnosti procesov tak z hľadiska bezpečnosti potrubného systému, investičných nákladov, ako aj environmentálnych pohľadov.

Geosekvestrácia má svoje obmedzenia v dôsledku obmedzenej dostupnosti vhodných priestorov a ich obmedzenej kapacity. Nakoniec týmto spôsobom vytesnená ropa potom opäť uvoľní do atmosféry všetok v nej zachytený oxid uhličitý.

Ale predpokladá sa, že ak by nedošlo k mimoriadnej situácii, v podzemí uložený CO_2 by mohol zostať najmenej 1000 rokov. Pri uskladnení CO_2 na dne oceánov bude záležať od hĺbky uloženia. Ak sa uloží v hĺbkach pod 1000 m, potom doba uloženia by sa mohla uvažovať najmenej na 500 rokov. Rozhodujúcou podmienkou bezpečného uloženia oxidu uhličitého je, aby geologické podložie bolo tektonicky stabilné.

Fyzikálna separácia a regenerácia CO_2

Čistý oxid uhličitý poskytuje mnohé možnosti využitia. Pre separáciu a regeneráciu CO_2 principiálne sú dobre využiteľné fyzikálne spôsoby jeho separácie zo spalín alebo technologických odpadových plynov. Efektívne ale nákladné sú membránové procesy. Jednou z ďalších možností je využiť fyzikálne interakcie CO_2 s tuhými adsorbentami, napr. aktívne uhlie, zeolity a i.

Azda najväčší potenciál viazania CO_2 z anorganických látok sa prisudzuje zeolitom. Základným princípom viazania oxidu uhličitého zeolitmi je adsorpcia [2]. Ich kapacita viazania oxidu uhličitého je na úrovni 5,5 mmol CO_2/g zeolitu, ktorá závisí od viacerých faktorov ako rozmanitosti štruktúry zeolitu, to znamená veľkosti zrna, polarity, veľkosti pórov, rozdelenia a počtu vymeniteľných katiónov a pomeru Si/Al. Ale aj obsah vody a fyzikálne faktory (tlak, teplota) ovplyvňujú túto kapacitu. Vo všeobecnosti so stúpajúcou alkalitou zeolitov stúpa ich adsorpčná kapacita.

Relatívne malá adsorpčná kapacita známych adsorbentov pre adsorpciu oxidu uhličitého sa dá výrazne zvýšiť tlakovou adsorpciou. Ideálne je využitie vysokého tlaku z integrovaných splyňovacích kombinovaných cyklov (IGCC systémy) výroby elektrickej energie [3]. Následná regenerácia adsorbentov je jednoduchá, pretože znížením tlaku sa z adsorbentov ľahko uvoľní naviazaný plyn. Technika je zaujímavá malými investičnými a prevádzkovými nákladmi. Kritický je vývoj vhodných adsorbentov pre náročné podmienky.

Možnosti chemického viazania, alebo aj zhodnocovania CO_2

Teoreticky vhodnejšou alternatívou odstraňovania CO_2 je jeho naviazanie do chemicky stabilnej formy a podľa možnosti aj zhodnotiť vo forme výrobku. Skúma sa napr. využitie chemisorpcie

tuhými aminovými sorbentami [4, 5]. Najstarší projekt len na viazanie a uskladnenie CO_2 , načrtnutý už v r. 1990, zaviedla do praxe firma STATOIL v Nórsku v r. 1996. Zo spalín zo zemného plynu sa absorpciou amíni zachytáva CO_2 a uskladňuje na morskom dne v hĺbke 800 m a vo vzdialenosti 250 km od pobrežia [6]. Využitie separovaného CO_2 je veľmi rôznorodé [7].

Existujú viaceré potenciálne postupy chemického viazania oxidu uhličitého do tuhej matrice reakciami najmä s oxidmi kovov za vzniku stabilných uhličitanov. Zemská kôra obsahuje do 22 % oxidov zo všetkých oxidov, s ktorými môže oxid uhličitý vytvoriť uhličitan: CaO , MgO , Na_2O , FeO , K_2O , Fe_2O_3 . Wallula Energy Resource Center realizuje splyňovanie uhlia so skvapalňovaním CO_2 a jeho transport do bazaltových formácií, kde sa očakáva tvorba CaCO_3 a teda jeho uloženie v tuhom mineráli. Bude to dokonalá prevencia pred náhlym výronom CO_2 do atmosféry [8].

Hľadajú sa cenovo prijateľné zdroje využitím hornín. Optimalizovaním metodiky efektívnej minerálnej karbonatizácie s využitím ultramafických hornín (serpentinitov) sa už niekoľko rokov zaoberá pracovisko Aplikovanej technológie nerastných surovín (ATNS) Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Košiciach [9].

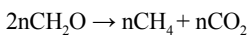
Alternatívou sú regeneratívne metódy s využitím oxidov kovov [10]. Používajú sa dve fluidné pece. V jednej sa oxiduje palivo, pričom zdrojom kyslíka je tuhý oxid kovu a vznikajú častice kovu a zmes CO_2 a H_2O . Vodná para skondenzuje a zkoncentrovaný CO_2 sa môže odstrániť niektorým zo spôsobov skladovania. Kovové častice sú vedené do druhej fluidnej pece, v ktorej oxidujú po reakcii so vzdušným kyslíkom, pričom sa získava teplo. Oxid kovu vzniknutý v druhej fluidnej peci sa vedie do prvej fluidnej pece. Najčastejšie sa skúšajú oxidy CuO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , and Mn_2O_3 [11]. Predovšetkým CuO oxiduje uhl'ovodíky paliva pri významne nižšej teplote (500 °C) aká je nutná pri oxidácii vzdušným kyslíkom (nad 720 °C). Variantom tohto postupu je aplikácia CaO na viazanie CO_2 (karbonatizácia), po ktorej nasleduje kalcinácia.

Niekedy sú načrtnuté sotva uveriteľné predstavy o znížení emisií CO_2 . Napr. zachytávanie CO_2 z priemyselných zdrojov, ktorý môže byť následne uskladnený do cementu počas výroby. Existuje takáto predstava o tomto špeciálnom postupe,

ku ktorému je potrebná morská voda. Z pomedzi rôznych minerálov v morskej vode sa selektívne extrahuje NaCl. Jeho elektrolyzou sa vyrobí NaOH a HCl. Kyselina sa neutralizuje kremičitanmi, pričom vznikne piesok a $MgCl_2$, čo sa použije na zimný posyp vozoviek. Hydroxid sodný sa použije ako absorbent CO_2 z priemyselných zdrojov (v prípadoch keď emisie neobsahujú SO_2 , pretože ten by sa prednostne absorboval). Vznikne tak sóda bikarbóna $NaHCO_3$. Sóda bikarbóna sa pridá k morskej vode, z ktorej bol odstránený NaCl. Táto voda obsahuje horčík a vápnik. Začne tým séria chemických reakcií, po ktorých sa vyzrážajú uhlíčitany horčíka a vápnika a tie sa použijú vo výrobe cementu. Pochopiteľne na takéto viazanie oxidu uhličitého sú potrebné vhodné prírodné a priemyselné podmienky a navyše ekonomická akceptovateľnosť je otázna.

POTENCIÁL ORGANICKÝCH ODPADOV PRE ODSTRANOVANIE OXIDU UHLIČITÉHO

Nakladanie s odpadmi je zdrojom viacerých skleníkových plynov, hlavne oxidu uhličitého, metánu, oxidu dusného, freónov a i. Prakticky každý organický odpad je zdrojom skleníkových plynov. Pre lepšiu predstavu vytvoríme jednoduchý chemický model organickej hmoty v komunálnom odpade a predstavme si zjednodušenú rovnicu anaeróbného rozkladu organickej hmoty počas skládkovania

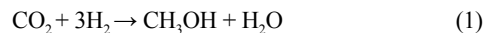


Zo 60 kg organickej hmoty vznikne za normálnych podmienok 22,4 m³ metánu a rovnaký objem

oxidu uhličitého. Spálením rovnakého množstva organickej hmoty by vzniklo 44,8 m³ CO_2 . Ak si uvedomíme rozdiely GWP metánu a oxidu uhličitého (tab. 1), potom zistíme, že pri anaeróbnom rozklade organickej hmoty je emisia skleníkových plynov výrazne vyššia než pri jej spaľovaní. Preto je dôležité v tom prípade, keď skládkový plyn nemôžeme energeticky využívať, aspoň ho odvádzat' na spaľovanie v poľnom horáku. Relatívne porovnanie najvýznamnejších spôsobov nakladania s odpadmi hodnotením šiestich faktorov vedie k určeniu kvality z hľadiska trvalej udržateľnosti (tab. 2).

Ak využívame energiu odpadov, potom na tú časť odpadov tvorenú biomasou sa pozeráme ako na obnoviteľnú formu energie a na ďalšiu časť horľavých odpadov, tvorenú plastmi, gumou, olejmi, mazivami a pod., ako na neobnoviteľnú formu energie. V súvislosti s tým teda nadobúda na význame rýchla metóda stanovenia podielu biomasy v odpade určenom na výrobu energie. Na to sa najviac využíva postup manuálnej separácie a selektívneho rozpúšťania podľa CEN/TS 15440, ďalej rádiouhlíkové datovanie podľa CEN/TS 15747:2008, resp. ASTM D6866.

Azda najoverenejším spôsobom využitia bioodpadov je výroba palív novej generácie na báze CO_2 . Existujú tri principiálne riešenia vyjadrené týmito rovnicami:



Ak by sa vodík vyrábala hydrolyzou vody s využitím elektrickej energie na báze obnoviteľných nosičov energie, potom by sa jednalo o maximálne environmentálne vhodnú výrobu.

Tab. 1 Potenciál emisií skleníkových plynov z nakladania s odpadmi

Tab. 1 Potential of greenhouse gases emissions from the waste treatment

Skleníkový plyn	GWP* (v intervale hodnotenia 100 rokov) [kg ekv. CO_2 /kg]	GWP (v intervale hodnotenia 100 rokov) [kmol ekv. CO_2 /kmol]	Pôvod		
			Bio-transfor- mácie	Chemo-termo- transformácie	Fyzikálno- mechanické deštrukcie/ transformácie
CO_2	1	1	x	x	x**
CH_4	21	57	x		x
N_2O	310	310	x	x	
Freóny	X000				x

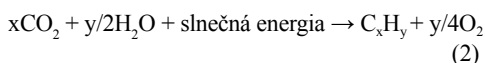
* Hodnoty GWP (potenciál globálneho otepľovania) podľa STN ISO 14064-1

** Potenciálne riziko sekvestrácie CO_2

Tab. 2 Relatívne porovnanie najvýznamnejších spôsobov nakladania s organickými odpadmi z hľadiska trvalej udržateľnosti

Tab. 2 Relative comparison of the most important ways of organic waste treatment from sustainable point of view

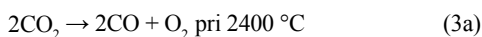
Spôsob nakladania	Produkcia GHG	Ochrana zdrojov	Spotreba skládkovej kapacity	Riziká pre ďalšie generácie	Priemerná hodnota	Poradie kvality spôsobu
Spaľovanie + výroba energie	3	1	2	2	2	2. – 3.
MBU + výroba EE	3	2	3	4	3	4.
Kompostovanie	1	3	1	3	2	2. – 3.
Anaeróbná úprava (skládkovanie)	5	5	5	5	5	6.
Skládkovanie (anaeróbná úprava) + výroba EE zo skládkového plynu (využitie 40% z celkovej kapacity)	4	4	5	5	4,5	5.
Anaeróbná úprava + výroba EE*	2	1	1	1	1,25	1.



Vývojový systém, ktorý si možno predstaviť ako palivový článok v reverznom zapojení. Slniečné žiarenie dopadajúce na vhodný katalyzátor rozkladá vodu, vzniknuté ióny sú separované membránou a následne vodíkový kation reaguje s oxidom uhličitým za vzniku uhlíkovdioxidu.

Dvojstupňový postup:

Prvý stupeň:



Druhý stupeň: Fischer-Tropschova syntéza



Výroba hnojiva s využitím uhlia na báze bioodpadov

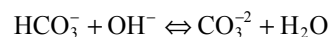
Rýchlou pyrolýzou vo fluidnom pyrolyzéri sa z rôznych bioodpadov vyrába práškové biouhlie, ktoré má okrem adsorpčných vlastností aj isté katalytické účinky. Samotné takéto uhlie má priaznivé účinky po zapracovaní do pôdy. The Eprida ECOSS process prišla s objavom, že ak sa v prítomnosti dreveného uhlia resp. biouhlia pridáva NH_3 , CO_2 a H_2O , tak v jeho póroch dochádza k tvorbe bikarbonátu amónneho. Takto stabilne amoniakalizované biouhlie v pôde pomaly uvoľňuje dusík a stá-

va sa výborným dusíkatým hnojivom. Úrodnosť pôdy sa zvyšuje o 10 až 40%. Pozitívny efekt je viacnásobný:

- zvýšenie pH pôdy,
- zlepšenie vodnej kapacity pôdy,
- zvýšená vymeniteľnosť iónov K a Mg.

POTENCIÁL ANORGANICKÝCH ODPADOV PRE ODSTRANOVANIE OXIDU UHLIČITÉHO

Interakcie oxidu uhličitého s alkalickým prostredím sú využiteľné na jeho viazanie v odpadoch. V dôsledku kyslého charakteru CO_2 na jeho odstránenie je principiálne možné využiť alkalické anorganické odpady. V alkalizovanej vode prebiehajú tieto reakcie:



Najväčšou kapacitou alkalických odpadov je známa skládka kalu z výroby oxidu hlinitého (skládka červeného kalu). Potenciálnych možností využívania červeného kalu je značné množstvo a skúmajú sa aj netradičné postupy [12, 13].

Priemyselná realizácia odstraňovania oxidu uhličitého absorpciou v alkalickom výluhu zo skládky nie je jednoduchá. Autori [14, 15] sa primárne zameriavali na odstraňovanie SO_2 sorbentom na báze červeného kalu, čo bola najdôležitejšia úloha

v 90-tych rokoch minulého storočia. Bolo poukázané, že dokonca ani príp. pozitívne analýzy LCA variantu prevádzkovania s odpadom v porovnaní s prírodnou surovinou nezmení dovtedajšiu preferenciu čistej prírodnej suroviny pred zhodnocovaním odpadu.

ZÁVER

Z hľadiska zmiernovania nárastu koncentrácie oxidu uhličitého vznikla nevyhnutná potreba hľadania ekonomicky akceptovateľných spôsobov jeho zachytávania a odstraňovania.

Rad technológií zachytávania a skladovania CO₂ je pravdepodobne len posunutím problémov na neskoršiu dobu a pravdepodobne nebudú trvale udržateľné. Skladovanie CO₂ jeho viazaním v mineráloch a horninách odstraňuje potenciál vysokého rizika v prípade nepredvídaných prírodných udalostí.

Najvhodnejšou formou odstraňovania oxidu uhličitého je jeho chemické využitie po fyzikálnej separácii alebo chemických reakciách.

Z pohľadu Slovenska sú vytvorené predpoklady, aby sa využíval veľký potenciál alkalických odpadov zo skládky kalu z výroby oxidu hlinitého na viazanie oxidu uhličitého a zároveň na výrobu žiadaných anorganických látok.

PodĎakovanie

Práca bola vypracovaná s podporou grantového projektu APVV-0555-07 (Model dvojstupňového spracovania vybraných anorganických odpadov (metalurgickým spôsobom) a jeho overenie) a s podporou grantového projektu MŠ SR KEĎA č. 3/6211/08 (Separačné procesy v ochrane životného prostredia) a KEĎA č. 146-007TUZVO-4/2010 (Odpadové inžinierstvo. Environmentálne vhodné energetické zhodnocovanie odpadov.).

LITERATÚRA

- [1] Weyburn-Midale CO₂ Project. Dostupné na internete. http://www.ptrc.ca/weyburn_overview.php. December 2009.
- [2] BONENFANT, D., ET AL.: Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9, (2008), 7 pp.
- [3] SIRIWARDANE, R., ET AL.: Adsorption and Desorption of CO₂ on Solid Sorbents. National Energy Technology Laboratory (NETL). *National Conference on Carbon Sequestration*, May (2001). Dostupné na internete www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon. Február 2010.
- [4] GRAY, M. L. ET AL.: Parametric study of the column agglomeration of fly ash. *Fuel* 80 (2001), pp. 867–871.
- [5] GRAY, M. L., ET AL.: CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Separation and Purification Technology*. Volume 35, Issue 1, (2004), pp. 31–36.
- [6] <http://www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/NewEnergy/Co2Management/Pages/SleipnerVest.aspx>. Január 2010.
- [7] JELEMENSKÝ, L., MARKOŠ, J.: Ekologizácia spaľovania uhlia – využitie CO₂ zo spalín. *Acta Montanistica Slovaca*, Ročník 3 (1998), 3, 287–294.
- [8] <http://www.wallulaenergy.com>. Január 2010.
- [9] TUČEK, L., ET AL.: Karbonatizácia ako zbraň pre boj s globálnym otepľovaním. *ENVIRONMENTAL MAGAZÍN*, 6, (2009), s. 30/31.
- [10] MATTISSON, T., AND LYNGFELT, A.: Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂. *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, October 26, (2001). Dostupné na <http://www.entek.chalmers.se/anly/symp/symp2001.html>. Január 2010.
- [11] SIRIWARDANE, R., LAYNE, A., RICHARDS, G.: *Oxygen Carrier Development for Chemical Looping Combustion*. Dostupné na <http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/rd/R&D085.pdf>. Január 2010.
- [12] LADOMERSKÝ, J., NOSÁL, E., HRONCOVÁ, E.: The model for utilizing muds of aluminium oxide production. In *13th International Conference on Environmental and Mineral Processing 4. – 6. 6. 2009*. Technical University of Ostrava p. 53–58.
- [13] HRONCOVÁ, E., ĎURICOVÁ, A.: Základné ukazovatele hodnotenia červeného a hnedého kalu pre potenciálne využitie. *Acta Facultatis Ecologiae*, TU vo Zvolene (v tlači).
- [14] LADOMERSKÝ, J., SAMEŠOVÁ, D.: *Využitie netradičných sorbentov pre odsirovanie*. 1993–1996. Nepublikované.
- [15] SAMEŠOVÁ, D. Riešenie problematiky tuhých odpadov v okrese Zvolen. Dizertačná práca. 89 s., 1999.

ZÍSKAVANIE MEDI Z ODPADOVÝCH DOSIEK PLOŠNÝCH SPOJOV

Vladimír PENCÁK¹ – Antero PEHKONEN² – Tomáš HAVLÍK¹ – Dušan ORÁČ¹

¹ Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko, e-mail: vpencak@gmail.com

² Aalto university School of Science and Technology, Faculty of Chemistry and Material Sciences, Department of Materials Science and Engineering, Vuorimiehentie 2, 02150 Espoo, Finland

ABSTRACT

(Pencák V., Pehkonen A., Havlík T., Oráč D.: Recovery of copper from waste printed circuit boards)

The treatment of electric and electronic waste is a world-wide problem. The progressive development in the electronic industry causes the permanent growth of this waste. Those parts of the electronic devices which contain toxic materials are very dangerous for the environment. The printed circuit boards represent one of these materials. The present work aims at hydrometallurgical processing of printed circuit boards. Circuit boards were crushed in the hammer crusher and separated into three fractions –8 +0 mm, –8 +3 mm and –3 +0 mm. These fractions were leached in 2 M HCl at 25 °C in a presence of ozone. During the experiments, the effect of grain size and the effect of liquid to solid ratio on copper extraction into solution were mainly investigated. Results of experiments showed that the best copper recovery rates were achieved using –8 +3 mm fraction and liquid to solid ratio 8 after three hours of leaching. 99.97 % of copper extraction was reached under these conditions.

Key words: Recycling, printed circuit boards, copper, hydrometallurgy, ozone

ÚVOD

V modernej spoločnosti sa každodenné používanie elektronických zariadení stalo bežné. Na výrobu týchto zariadení sú potrebné kovy, ktoré sa získavajú z prírodných surovín poväčšine rúd. Samozrejme tieto surovínové zdroje nie sú nevyčerpatelné. Počítače ako súčasť elektronických zariadení sa obmieňajú veľmi rýchlo, približne po dvoch rokoch používania. Dôvodom je neustály a rýchly vývoj v oblasti elektrotechnického priemyslu. Vzhľadom na tento pokrok a rýchlu obmenu elektronických zariadení dochádza k nárastu množstva nepotrebných zastaraných počítačov a tým v konečnom dôsledku k zvyšovaniu množstva odpadov.

Legislatíva Slovenskej Republiky v oblasti odpadov medzi ktoré patrí aj OEEZ prešla novelizáciou v podobe zákona 386/2009 z 8. septembra 2009, ktorým sa mení a dopĺňa zákon 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov [1]. Proble-

matike OEEZ je vyhradený aj samostatný zákon č. 733/2004 Z. z. [2]. Podľa platnej Slovenskej legislatívy sa OEEZ delí do desiatich kategórií.

Hlavným dôvodom prečo je nutné spracovávať odpad z elektrických a elektronických zariadení je jeho množstvo a nebezpečný charakter tohto odpadu. Na druhej strane vysoké obsahy neželezných a ušľachtilých kovov, ktoré sú sústredené najmä v doskách plošných spojov z vyradených počítačov, menia tento odpad na veľmi cennú druhotnú surovinu. Obsah kovov v doskách plošných spojov je približne 40 %, zvyšok tvorí keramika (30 %) a plasty (30 %) [3]. Z hľadiska spracovania dosiek plošných spojov sa využívajú mechanické, pyrometalurgické, hydrometalurgické procesy. Problém pri spracovaní dosiek plošných spojov predstavuje najmä vysoká heterogenita materiálu a prítomnosť plastov, medzi ktorými sú sústredené významné množstvá kovov najmä medi. Odstránenie plastov je pre efektívne získavanie neželezných a ušľachtilých kovov kľúčové. Pre tento účel je možné

použiť procesy pyrolýzy a spaľovania. Pri týchto procesoch sa však zvyšuje riziko tvorby nebezpečných plynných spodín, čo ich zaraďuje medzi environmentálne menej vhodné. Zároveň náklady na zachytávanie a čistenie spalín zvyšujú konečnú cenu procesu. Z tohto dôvodu je nutné hľadať nové spôsoby a environmentálne vhodnejšie procesy pre odstránenie plastov z dosiek plošných spojov. Hydrometalurgickému spracovaniu dosiek plošných spojov s využitím kyseliny chlorovodíkovej sa venovali autori [4]. Z výsledkov práce vyplýva, že samotná kyselina chlorovodíková nie je vhodná pre získavanie medi. Pre efektívne získavanie medi je nutné zabezpečiť oxidačné podmienky. Možným riešením je využitie ozónu v procese spracovania dosiek plošných spojov. V súčasnosti sa ozón používa najmä vo vodárenskom priemysle na dezinfekciu vody a v medicínskych aplikáciách. O využití ozónu v procese spracovania elektronického odpadu je publikovaných pomerne málo informácií. Využitie ozónu v procese lúhovania je v súčasnosti v štádiu laboratórnych experimentov. Autori v prácach [5-6] použili ozón na získavanie ušľachtilých kovov z elektronického odpadu v procese (metalozone).

Na základe týchto skutočností sa práca zameriava na hydrometalurgické spracovanie dosiek plošných spojov s využitím ozónu v procese lúhovania s cieľom previesť med' do roztoku.

MATERIÁL A METÓDY

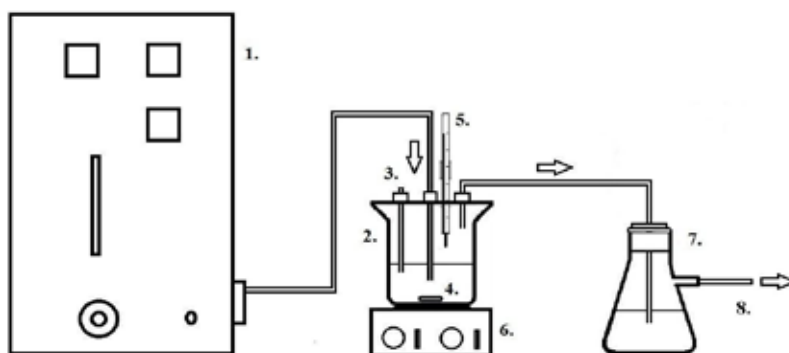
Pre experimenty sa vybralo 260 kusov dosiek plošných spojov z odpadových počítačov a rozo-

bralo. Nebezpečné časti, ako kapacity, batérie a ďalšie sa oddelili počas demontáže. Získalo sa 52 kg základného materiálu. Materiál sa podrvil na kladivovom drviči ŠK 600 a rozsitoval sa na veľkokapacitnom sitovacom zariadení s veľkosťou sít 8 a 3 mm. Touto predúpravou vznikli tri frakcie $-8 + 0$ mm, $-8 + 3$ mm a $-3 + 0$ mm. Vstupná chemická analýza metódou AAS pre všetky frakcie je zobrazená v tabuľke 1.

Tab. 1 Chemická analýza dosiek plošných spojov
Table 1 Chemical analysis of printed circuit boards

Kovy		Sn [%]	Cu [%]
Frakcie	$-8 + 0$ mm	5,94	21,3
	$-8 + 3$ mm	1,32	8,62
	$-3 + 0$ mm	4,0	14,41

Experimenty sa uskutočnili v aparátúre, ktorá pozostávala z uzavretého skleneného reaktora. Objem lúhovacieho média v reaktore bol 400 ml. Vzorka dosiek plošných spojov sa vsypala otvorom vo veku reaktora, ktorý bol následne hermeticky uzatvorený. Miešanie zabezpečovalo magnetické miešadlo. V priebehu experimentu sa merala teplota lúhovacieho média. Lúhovanie prebiehalo pri troch rôznych navážkach vzorky 10 g (K : P = 40), 30 g (K : P = 13) a 50 g (K : P = 8). Pre tvorbu ozónu sa použil laboratórny generátor ozónu GEV 5L 220. Ozón vstupoval do reaktora cez sklenenú trubičku a prebytočný ozón sa absorboval v roztoku KI. Experimenty sa uskutočnili pri teplote 25 °C v 2 M HCl. Vzorky na analýzu metódou AAS sa odoberali v časových intervaloch 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120,



1. Generátor ozónu GEV 5 2. Lúhovací reaktor (sklenená nádoba) 3. Odber vzorky 4. Magnetické miešadlo 5. Teplomér 6. Zariadenie na magnetické miešanie 7. Roztok KI 8. Odťah ventilácie

Obr. 1 Schéma lúhovacej aparátúry
Fig. 1 Schematic of leaching apparatus

150, 180 min experimentu. Objem odobratej vzorky predstavoval 10 ml. Množstvo produkovaného ozónu sa stanovilo titráciou s použitím $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Stanovené množstvo produkovaného ozónu bolo 2.1 g/h O_3 , čo bola maximálna kapacita zariadenia. Schéma lúhovacej aparatury je zobrazená na obrázku 1. Počas experimentov bol generátor ozónu nastavený na konštantný prietok kyslíka 30 l/h, tlak 45 kPa a napätie 1 A. Počas experimentov sa sledoval vplyv navážky a vplyv zrnitosti na výťažnosť medi do roztoku.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

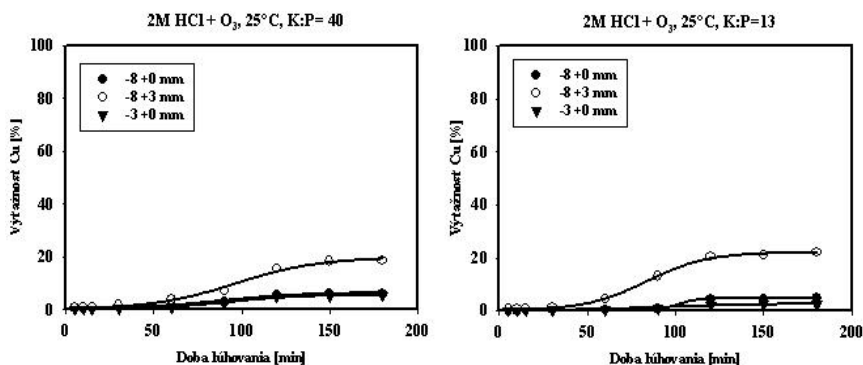
Vplyv zrnitosti na výťažnosť medi

Kinetické krivky vplyvu zrnitosti na lúhovanie medi sú zobrazené na obrázkoch 2 – 3. Sledovaním

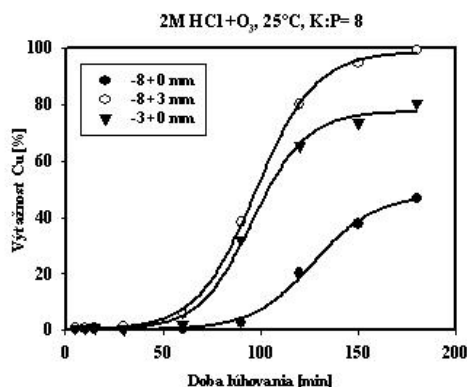
vplyvu zrnitosti na výťažnosť medi sa zistilo, že pri použití pomeru $K : P = 40$ a $K : P = 13$ (pomer kvapalnej ku pevnej fáze) u frakcií $-3 + 0$ mm a $-8 + 0$ mm dosiahli nízke výťažnosti medi do roztoku (5 %). Najlepšia výťažnosť medi do roztoku sa dosiahla použitím frakcie $-8 + 3$ mm a pomeru $K : P = 8$. Výťažnosť medi do roztoku pri týchto podmienkach dosiahla 99,97 %.

Vplyv pomeru $K : P$ (navážky) na výťažnosť medi

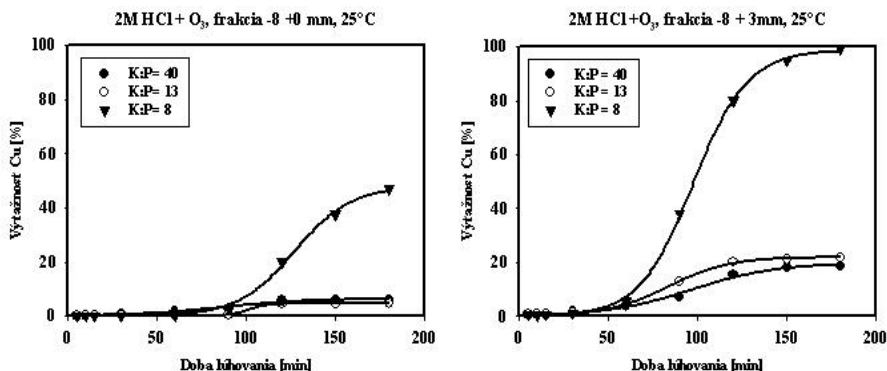
Kinetické krivky lúhovania medi pri rôznych pomeroch $K : P$ pre sledované frakcie sú zobrazené na obrázkoch 4 – 5. Sledovaním vplyvu navážky (pomeru $K : P$) na výťažnosť medi do roztoku sa zistilo, že najlepšie výťažnosti medi sa dosiahli použitím 50 g navážky, čo predstavovalo pomer



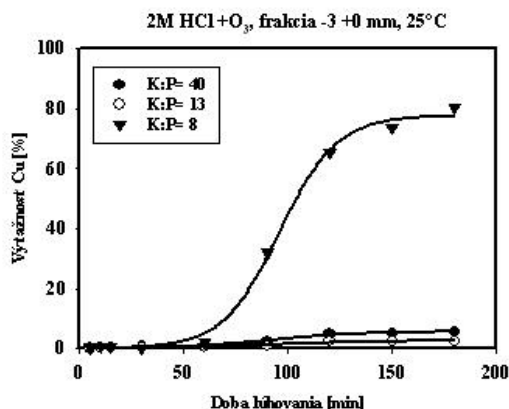
Obr. 2 Vplyv zrnitosti na výťažnosť Cu pre $K : P = 40$ a $K : P = 13$
Fig. 2 Effect of grain size on copper extraction for $L : S = 40$ a $L : S = 13$



Obr. 3 Vplyv zrnitosti na výťažnosť Cu pre $K : P = 8$
Fig. 3 Effect of grain size on copper extraction for $L : S = 8$



Obr. 4 Vplyv pomeru K : P na výtťažnosť Cu pre frakcie -8 +0 mm a -8 +3 mm
 Fig. 4 Effect of L : S ratio on copper extraction for fraction -8 +0 mm and -8 +3 mm



Obr. 5 Vplyv pomeru K : P na výtťažnosť Cu pre frakciu -3 +0 mm.
 Fig. 5 Effect of L : S ratio on copper extraction for fraction -3 +0 mm.

K : P = 8. Výtťažnosti medi boli podstatne vyššie u všetkých troch sledovaných frakciách. Najvyššia výtťažnosť sa dosiahla použitím frakcie -8 +3 mm.

Štúdiom vplyvu zrnitosti a vplyvu navážky (pomeru K:P) na výtťažnosť medi do roztoku sa stanovili optimálne podmienky pre lúhovanie medi. Ako vyplýva z kinetických kriviek lúhovania medi s využitím ozónu (obrázky 2 – 5) použitím 2M HCl a navážky 50 g (pomer K : P = 8) sa dosiahla 99.97 % výtťažnosť medi pre frakciu -8 +3 mm. Z hľadiska vplyvu zrnitosti sa práve u frakcie -8 +3 mm dosahovali podstatne vyššie výtťažnosti ako u ostatných dvoch sledovaných frakcií.

ZÁVER

Odpadové dosky plošných spojov sú veľmi heterogénny materiál, ktorý však obsahuje množstvo využiteľných kovov napr. meď, cín, zinok, nikel a iné. Z dôvodu prítomnosti nebezpečných zložiek je nutné dosky plošných spojov spracovávať environmentálne vhodnými metódami. Cieľom práce bolo experimentálne overiť možnosť získavania medi z dosiek plošných spojov hydrometalurgickou cestou s využitím ozónu ako oxidačného činidla. Počas experimentov sa sledoval vplyv zrnitosti a vplyv navážky (pomeru K : P) na výtťažnosť medi do roztoku. Všetky experimenty sa uskutočnili pri

teplote 25 °C, pretože zvyšovaním teploty dochádza k znižovaniu rozpustnosti ozónu, čo nepriaznivo ovplyvňuje proces lúhovania. Z výsledkov vyplynulo, že zvyšovaním navážky sa zvyšovala aj výťažnosť medi do roztoku. Štúdiom vplyvu zrnitosti sa zistilo, že pri použití pomeru $K : P = 40$ a $K : P = 13$ u frakcií $-3 + 0$ mm a $-8 + 0$ mm dosiahli nízke výťažnosti medi do roztoku (5 %), čo mohlo byť spôsobené prítomnosťou drobných častíc sklolaminátu v týchto frakciách, čo bránilo kontaktu materiálu s lúhovacím činidlom a ozónom. Optimálne podmienky pre lúhovanie medi sa dosiahli použitím 2M HCl pri teplote 25 °C a navážke 50 g ($K : P = 8$) pre frakciu $-8 + 3$ mm. Experimenty ukázali, že využitie ozónu bolo veľmi efektívne pri lúhovaní dosiek plošných spojov, pričom najvhodnejšia sa javí frakcia $-8 + 3$ mm pretože v tejto frakcii neboli prítomné drobné častice sklolaminátu a zároveň sa pri tejto zrnitosti dosiahli vysoké výťažnosti medi za relatívne priaznivých podmienok pri teplote 25 °C a nízkom pomere $K : P = 8$ (navážka 50 g).

PodĎakovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0087/08 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] Zákon č. 386/2009 Z. z. ktorým sa mení a dopĺňa zákon 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov. [online]. [cit. 2008-04-11]. Dostupné na internete: <www.censo.sk>
- [2] Zákon č. 733/2004 Z. z. ktorým sa mení a dopĺňa zákon 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov. [online]. [cit. 2008-04-11]. Dostupné na internete: <www.censo.sk>
- [3] KRYŠTOFOVÁ, D. 2001. Recyklace ušlechtilých kovů. Ostrava: 2001. 100 s. ISBN – 80-7078-939-5.
- [4] ORÁČ, D. et al. 2007. Hydrometalurgické spracovanie dosiek plošných spojov vyradených osobných počítačov. [online]. [cit. 2008-04-12]. Dostupné na internete: <www.censo.sk>
- [5] VINALS, J. et al. 2005. Leaching of metallic silver with aqueous ozone. In Hydrometallurgy. 2005, vol. 76 str. 225 – 232.
- [6] VINALS, J. et al. 2006. Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media. In Hydrometallurgy. [online]. 2006, vol. 81 str. 142 – 151.

ANALÝZA A SPRACOVANIE SPODNÉHO STERU VZNIKAJÚCEHO PRI ŽIAROVOM ZINKOVANÍ

Tomáš VINDT – Blanka HLUCHÁŇOVÁ – Jarmila TRPČEVSKÁ

Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko, E-mail: tomas.vindt@tuke.sk, blanka.hluchanova@tuke.sk, jarmila.trpcevka@tuke.sk

ABSTRACT

(Vidt T., Hlucháňová B., Trpčevská J.: Analysis and treatment of bottom dross descending from hot dip galvanizing)

In the process of hot dip galvanizing a certain amount of solid waste originated. One of them is bottom dross, so called the hard zinc. The hard zinc, which has a higher specific gravity than the zinc melt settled and accumulated at the bottom of the zinc bath. Hard zinc containing minimum 92 % zinc and 1–6 % of iron. Because of the high zinc content becomes a valuable raw material. Refining of bottom dross is realized in order to iron removing. The present work is aimed to characterize of the bottom dross using particular identification methods and to investigate of its refinement by aluminium addition in order to iron removing at select processing parameters.

Key words: Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov., intermetallics, dross formation, X-ray diffraction, refining

ÚVOD

Tvorba povlakov zinku a zinkových zliatin na oceli je jedným z komerčne najdôležitejších spracovateľských techník používaných na ochranu oceľových súčastí, ktoré sú vystavené koróznemu prostrediu. Žiarové zinkovanie je najdôležitejším a najrozšírenejším spôsobom ochrany ocele a liatin pred koróziou. Ide o proces pokovovania oceľových materiálov ponorom do roztaveného zinku pri teplotách 450–470 °C. Technológia žiarového zinkovania môže prebiehať v kontinuálnom, alebo kusovom režime zinkovania [1].

Pri procese žiarového zinkovania dochádza k vzniku tuhých odpadov tzv. sterov (vrchný ster, spodný ster), ktoré sa zhromažďujú buď na dne, alebo na hladine roztaveného zinkového kúpeľa. Prítomnosť týchto vedľajších produktov v zinkovom kúpeli je nežiadúca, keďže sa môžu zachytiť na povrchu pokovovanej súčastky a tak znížiť kvalitu zinkového povlaku [2].

V procese žiarového zinkovania vznikajú tieto tuhé odpady:

- tvrdý zinok (spodný ster) – na dne zinkového kúpeľa,
- zinkový popol (vrchný ster) – na hladine zinkového kúpeľa,
- salmiakové stery – hladina zinkového kúpeľa [3].

Tvrдый zinok je zliatina Zn-Fe, ktorá vzniká vzájomným rozpúšťaním železa a zinku v zinkovom kúpeli. Voľné čiastočky železa z povrchu pokovovaného materiálu a tiež zo stien samotnej zinkovacej vane reagujú s roztaveným zinkom čo vedie k vzniku spomínanej zliatiny. [4]

Tvrдый zinok obsahuje viac ako 92 % zinku a 1–6 % železa a jeho množstvo predstavuje 0,2–1,5 % hmotnosti pozinkovaných výrobkov podľa druhu pozinkovaných predmetov a spôsobu zinkovania.

Štruktúra tvrdého zinku je tvorená intermetalickou zlúčeninou FeZn_{13} (ζ – fáza), rozptýlenou v matrici zinku, alebo v prípade, že vzniká pri kontinuálnom režime zinkovania tak je tvorená

i termetalickou zličinou FeZn_7 (δ – fáza), v zinkovej matici. [3, 5].

Tvrдый zinok má vyššiu mernú hmotnosť ako zinková tavenina, preto klesá a hromadí sa na dne zinkového kúpeľa. Tvrдый zinok sa musí odstraňovať zo dna zinkovacej vane, pretože znižuje pracovnú výšku a spôsobuje nepravidelné škrvy na pozinkovanom materiáli. [4]

Tvrдый zinok je možné spracovať na zinkovú bielobu – ZnO , nepriamym pyrometalurgickým spôsobom. Na Slovensku sa tento proces spracovania tvrdého zinku realizuje v závode SlovZink, a. s. Košeca. Oxid zinočnatý sa vyrába oxidáciou zinkových pár v rotačných peciach [6].

Experimentálna časť tejto práce je zameraná na analýzu dodaných vzoriek tvrdého zinku a overenie možnosti rafinácie tohto steru hliníkom.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálny program bol realizovaný na vzorkách tvrdého zinku získaných z rôznych prevádzok kusového žiarového zinkovania na Slovensku a to z týchto pozinkovní: Kovotvar vyr. družstvo Kúty, Zinkovňa Malacky, s. r. o. a Zinkoza, a. s. Kropachy, pričom z vyr. družstva Kúty boli poskytnuté dve vzorky tvrdého zinku a to z roku 2008 a 2009.

Tab. 1 Chem. analýza vzorky (Kúty 08)

Tab. 1 Chemical analysis (Kúty 08)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	94,2	2,82	0,099	0,2
Vzorka č. 2	80	2,5	0,141	0,17
Vzorka č. 3	79,9	2,6	0,141	0,13
priemer	84,7	2,64	0,127	0,166

Tab. 3 Chem. analýza vzorky (Malacky)

Tab. 3 Chemical analysis (Malacky)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	69,9	2,46	0,3	–
Vzorka č. 2	91,89	2,57	0,3	–
Vzorka č. 3	97,83	2,54	0,3	–
priemer	86,54	2,52	0,3	–

Chemická analýza

Z každého druhu dodaného tvrdého zinku boli odobraté tri vzorky za účelom stanovenia chemickej analýzy s využitím atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS). Stanovovaný bol obsah zinku, železa, olova a cínu. Výsledky analýz sú uvedené v tab. 1 – 4.

Metalografická analýza

Všetky štyri druhy vzoriek tvrdého zinku boli podrobené metalografickej analýze. Za týmto účelom bol pripravený metalografický výbrus štandardným postupom (t. j. brúsenie a leštenie vzoriek zaliatých do dentakrylu). Takto pripravené vzorky boli podrobené leptaniu pre vyvolanie mikroštruktúry. Na leptanie bolo použité nasledovné leptadlo:

- o destilovaná voda (100 ml) + HCl (5 ml),
doba leptania = 5 minút

Mikroštruktúra bola sledovaná na mikroskope s digitálnou akvizíciou pozorovaného obrazu na Ústave materiálového výskumu SAV v Košiciach. Analýza mikroštruktúry poukázala na prítomnosť intermetalických fáz rozptýlených v zinkovej matici, vyznačujúcich sa zaujímavými geometrickými tvarmi.

Tab. 2 Chem. analýza vzorky (Kúty 09)

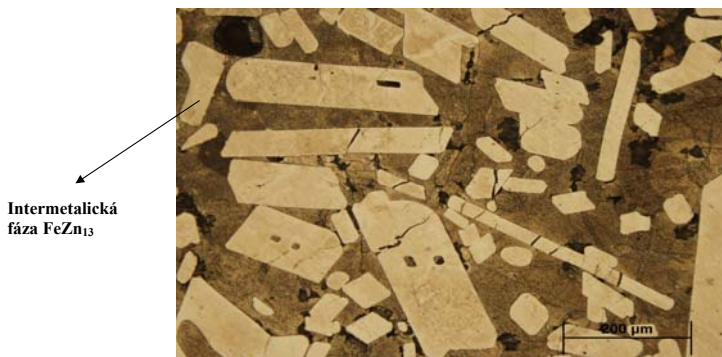
Tab. 2 Chemical analysis (Kúty 09)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	88,75	2,93	–	0,27
Vzorka č. 2	88,96	2,96	–	0,25
Vzorka č. 3	97,83	2,83	–	0,2
priemer	91,85	2,9	–	0,24

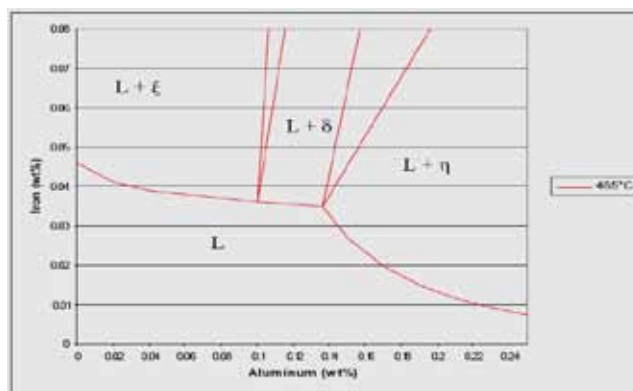
Tab. 4 Chem. analýza vzorky (Kropachy)

Tab. 4 Chemical analysis (Kropachy)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	90,22	2,19	0,44	–
Vzorka č. 2	94,78	2,18	0,45	0,1
Vzorka č. 3	91,02	2,2	0,43	–
priemer	92,0	2,19	0,44	0,03



Obr. 1 Mikroštruktúra tvrdého zinku
Fig. 1 Microstructure of bottom dross



Obr. 2 Vrchol ternárneho diagramu Zn-Fe-Al bohatý na zinok pri teplote 465 °C
Fig. 2 Ternary diagram of system Zn-Fe-Al at 465 °C

Na základe literárnych údajov [5] možno predpokladať, že ide o intermetalickú fázu FeZn_{13} (tzv. ζ -fázu) rozptýlenú v zinkovej matici. Výskyt tejto fázy vyplýva aj z vrchola ternárneho diagramu Zn-Fe-Al bohatého na zinok (obr. 2).

EDX mikroanalýza

Vzorka tvrdého zinku z pozinkovne Kúty získaná v roku 2009 bola podrobená EDX mikroanalýze, za účelom zistenia prvkového zloženia jednotlivých fáz tvrdého zinku. EDX mikroanalýza poukázala na nasledovné zloženie intermetalickej fázy FeZn_{13} :

- o obsah Fe = 6,6 – 6,9 %
- o obsah Zn = 93,1 – 93,4 %

Tieto výsledky určené pomocou EDX mikroanalýzy sú v zhode s výsledkami obsahu železa a zinku určených výpočtom pomocou relatív-

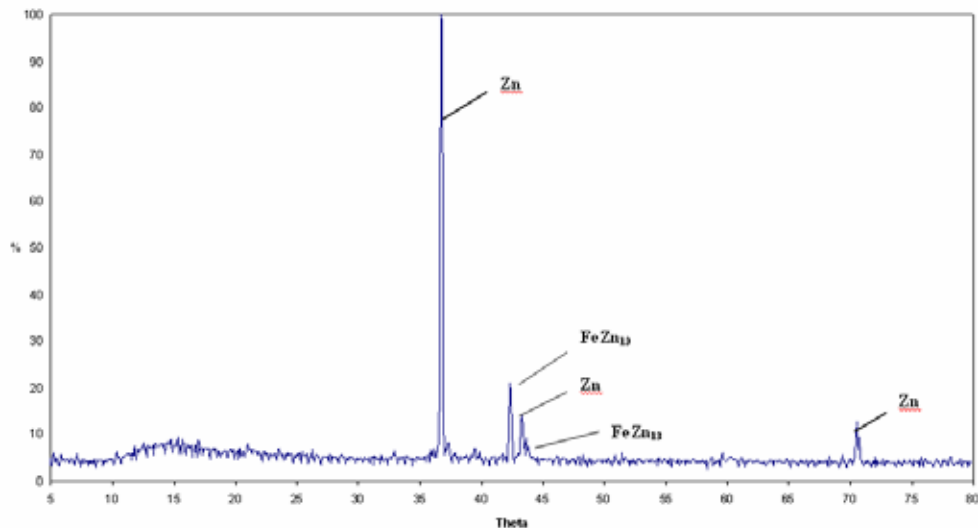
nych atómových hmotností (relatívna atómová hmotnosť železa je 55,845 g/mol a relatívna atómová hmotnosť zinku je 65,39 g/mol), podľa ktorých intermetalická fáza FeZn_{13} má nasledujúci obsah prvkov:

- obsah Fe = 6,16 %
- obsah Zn = 93,83 %

Na základe toho možno usúdiť, že ide o intermetalickú fázu FeZn_{13} rozptýlenú v matici zinku (zinková matica má obsah zinku približne 99,7 %).

Fázová RTG difrakčná analýza

Pre určenie fázového zloženia tvrdého zinku bola vzorka Kúty 09 podrobená fázovej RTG difrakčnej analýze s využitím ÚGT SAV v Košiciach.



Obr. 3 Záznam z RTG difrakčnej analýzy

Fig. 3 X-ray diffraction pattern

Záznam z fázovej RTG difrakčnej analýzy potvrdil prítomnosť fázy FeZn_{13} a Zn vo vzorke tvrdého zinku Kúty 09.

Obrazová analýza

Mikroštruktúry vzoriek tvrdého zinku boli podrobené obrazovej analýze analytickým programom ImageJ v automatickom režime. Na základe obrazovej analýzy [7] bol stanovený plošný podiel fázy FeZn_{13} v zinkovej matici. Výsledky plošného podielu uvedené v tab. 5, predstavujú priemerné hodnoty plošného podielu fáz určené z troch meraní z každej dodanej vzorky tvrdého zinku.

Tab. 5 Plošný podiel fázy FeZn_{13} v zinkovej maticiTab. 5 FeZn_{13} area ratio in zinc matrix

Vzorka	Plošný podiel fázy FeZn_{13}	Vypočítaný obsah Fe
Kropachy	51,71 %	3,18 %
Kúty 08	48,23 %	2,97 %
Kúty 09	58,46 %	3,6 %
Malacky	45,48 %	2,8 %

Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že mikroštruktúra tvrdého zinku je tvorená približne 50 % podielom fázy FeZn_{13} v zinkovej matici. Takémuto podielu intermetalickej fázy na základe prepočtov pomocou relatívnych atómových hmot-

ností odpovedá obsah 3 % železa. Takto určený obsah železa v tvrdom zinku na základe plošného podielu tejto fázy je v zhode s výsledkami získanými AAS analýzou (Tab. 1, 2, 3, 4).

Spracovanie dodanej vzorky tvrdého zinku

Ide o spôsob rafinácie dodaného tvrdého zinku hliníkom. Princíp zníženia železa v tvrdom zinku je založený na viazaní železa prítomného v tomto stere hliníkom (vďaka vysokej afinitě hliníka k železu), za vzniku intermetalických fáz Fe-Al, ktoré

majú nižšiu mernú hmotnosť ako tekutý zinok, a preto vyplávajú na povrch hladiny roztavenej zliatiny. [8]

Na rafináciu bola použitá vzorka tvrdého zinku s najvyšším obsahom železa (Kúty 09), aby bolo

pozorované čo najvyššie zníženie podielu železa vo vyrafinovanom zinku.

Do dvoch grafitových kelímkov bol vsypaný hliník vysokej čistoty vo forme drôtu nasekaného na veľkosť 20 mm, v množstve odpovedajúcom tvorbe fázy FeAl_3 pre dané množstvo navážky tvrdého zinku. Na hliníkový drôt boli naukladané kúsky tvrdého zinku. Takto pripravené grafitové kelímky boli postupne vložené do vopred vyhriatej pece na 700 °C.

Zvolené boli dve premenné rafinačného procesu:

1. množstvo použitého hliníka,
2. doba rafinácie,

Do dvoch grafitových kelímkov boli vsypané nasledovné množstvá hliníkového drôtu:

Veľký kelímok (vzorka A, C) – stechiometrické množstvo hliníka, potrebné na navážku pripraveného tvrdého zinku (1000 g tvrdého zinku + 50 g hliníka).

Malý kelímok (vzorka B, D) – 100%-ný prebytok hliníka, potrebného na navážku tvrdého zinku (400g tvrdého zinku + 40g hliníka).

V experimente boli realizované dva procesy tavenia a to v dobe trvania 30 a 60 minút.

Po uplynutí doby rafinácie (výdrž pri $T = 700\text{ °C}$, 30 a 60 minút), ktorému boli podrobené spomínané kelímky s tvrdým zinkom a hliníkom, nasledovalo ochladzovanie jednotlivých tavenín na liatinovom stole.

Aby bolo usmernené tuhnutie taveniny zdola na hor, kelímky boli prikryté keramickými príklopmi, ohriatými na rovnakú teplotu ako samotné kelímky s taveninou. Stuhnuté zliatiny boli rozrezané po dĺžke. Z každej zliatiny boli odobraté tri vzorky a to zo spodnej časti zliatiny, zo stredú a z vrchnej časti vyrafinovanej zliatiny, ktoré boli podrobené chemickej analýze pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS). Súbežne z miest, ktoré boli podrobené AAS boli odobraté aj vzorky na metalografickú analýzu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemickej analýzy odobraných vzoriek tvrdého zinku po rafinácii hliníkom sú uvedené v tabuľke 6.

Tab. 6 Výsledky analýzy tvrdého zinku po rafinácii
Tab. 6 Results of bottom dross analysis after refining

Vzorka		Chemické prvky [%]		
		Zn	Fe	Al
A	1	95,62	0	0,85
	2	97,26	0,7	1,57
	3	86,38	3,9	9,52
B	1	81,28	0	3,28
	2	84,48	2,82	9,81
	3	77,92	3,79	13,34
C	1	90,3	0,037	1,37
	2	83,18	2,03	3,52
	3	74,47	7,04	9,61
D	1	87,2	0,073	5,29
	2	78,6	3,51	10,45
	3	76,21	4,95	12,92

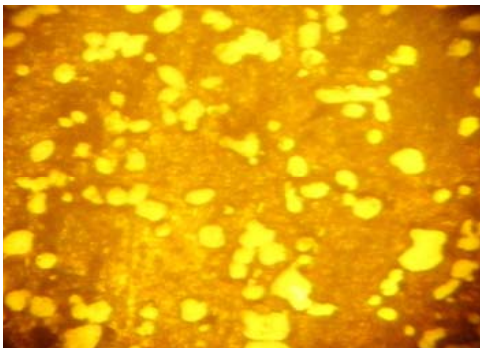
Z výsledkov analýzy uvedených v tabuľke možno konštatovať, že v spodnej časti vyrafinovanej zliatiny (A1, B1, C1, D1) došlo k výraznému zníženiu obsahu železa a to vo všetkých vzorkách tvrdého zinku. Týmto spracovaním síce došlo k zníženiu obsahu železa, avšak obsah hliníka sa zvýšil nad prípustnú úroveň jeho obsahu v zinkovom kúpeli žiarového zinkovania. Ďalej možno uviesť, že prebytok hliníka (vzorky B, D) nemá vplyv na účinnosť rafinácie, teda na úspešnú realizáciu rafinácie stačí množstvo hliníka určeného výpočtom pre predpokladanú tvorbu fázy FeAl_3 .

Doba trvania rafinácie 30 minút (vzorky A, B) viedla k zníženiu obsahu železa v spodnej časti zliatiny až na nulové hodnoty. Predĺženie doby spracovania na 60 minút (vzorky C, D) nemalo pozitívny vplyv na rafináciu.

Negatívnym javom spracovania tvrdého zinku na vzduchu bola tvorba oxidickej povrchovej vrstvy. Pre obmedzenie jej tvorby je nevyhnutné pracovať v ochrannej atmosfére.

Súbežne z miest, ktoré boli podrobené AAS boli odobraté aj vzorky na metalografickú analýzu.

Mikroštruktúra bola sledovaná na svetelnom mikroskope. Na vzorke zo spodnej časti vyrafinovanej zliatiny (C1), kde bol zaznamenaný obsah železa 0,037 %, bola viditeľná mikroštruktúra bez prítomnosti intermetalických fáz FeZn_{13} . Mikroštruktúra vrchnej časti vyrafinovanej zliatiny, bola tvorená svetlými časticami rozptýlenými v tmavej matici (obr. 4). Možno predpokladať, že ide o intermetalické fázy typu Fe-Al.



Obr. 4 Mikroštruktúra vrchnej časti vyrafinovanej zliatiny

Fig. 4 Microstructure of upper part of refined alloy

ZÁVER

Na základe vykonaných experimentov na dodaných vzorkách tvrdého zinku možno vyvodiť tieto závery:

Chemickou analýzou (AAS) bolo zistené, že tvrdý zinok obsahuje v priemere 2,56 % železa. Ho dnotenie mikroštruktúry svetelným mikroskopom poukázalo na dvojfázovú štruktúru tvrdého zinku. EDX mikroanalýzou bolo stanovené prvkové chemické zloženie jednotlivých fáz. V intermetallickej fáze bol stanovený obsah železa 6,9 %. Matrica je tvorená zinkom. Rtg. difrakčnou analýzou bol potvrdený typ intermetallickej fázy, ide o fázu FeZn_{13} . Obrazovou analýzou bol stanovený plošný podiel fáz. Vzorky tvrdého zinku obsahujú približne 50 % podiel intermetalických fáz. Množstvo železa prítomného v tvrdom zinku (odpovedajúce tomuto podielu) je vo veľkej zhode s výsledkami určenými chemickou analýzou.

Spracovaním tvrdého zinku hliníkom došlo k podstatnému zníženiu obsahu železa v spodných častiach vyrafinovanej zliatiny. Prebytok hliníka a predĺženie doby rafinácie z 30 na 60 minút nemalo pozitívny vplyv na účinnosť rafinácie.

Negatívnym javom spracovania tvrdého zinku na vzduchu bola tvorba oxidickej povrchovej

vrstvy. Pre obmedzenie jej tvorby je nevyhnutné realizovať rafináciu v ochrannej atmosfére.

Uskutočnený experimentálny postup poukázal na možnosť rafinácie tvrdého zinku hliníkom za účelom odstránenia železa. Množstvo hliníka vo vyrafinovanom zinku je vyššie ako odpovedá maximálne prípustnej hodnote v zinkovej tavenine pre žiarové zinkovanie, preto ho možno využiť len v určitom podiele vo vsádzke. Takto vyrafinovaný zinok je však vhodný na prípravu zliatiny ZnAl_{20} , ktorá sa vyznačuje vyššou koróznou odolnosťou v porovnaní s čistým zinkom.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/0134/09.

LITERATÚRA

- [1] HAVRÁNKOVÁ, Z. Žárové zinkovani ponorem. In Konstrukce [online] 2005 [cit. 2009-10-11]. Dostupné na internete: <http://www.konstrukce.cz/clanek/398-zarove-zinkovani-ponorem-zakladni-informace-pro-uzivatele>
- [2] VOURLIAS, G. et. al. A negative effects of the insoluble particles of dross on the quality of the galvanized coatings. In Solid State Sciences, 7, 2005, p. 465–474
- [3] KUNHALMI, G. Hutníctvo druhotných neželezných kovov. Vydanie prvé. 1984. ISBN 85-632-84
- [4] SPRANG, W. Technologie šetrící životní prostředí čelí legislativě EU v průmyslu žárového zinkování. 11. konference žárového zinkování. 10.–12. 10. 2000, s. 48–54
- [5] VOURLIAS, G. et. al. Study of the structure of hot-dip galvanizing byproducts. In Journal of optoelectronics and advanced materials, 9, 2007, p. 2937–2942
- [6] Beloba [online]. [cit. 2010-2-11]. Dostupné na internete: <http://www.farlas.sk/beloba.html>
- [7] RASBAND, W. S. ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997–2008
- [8] MOLNÁR, F. – ČECH, J. Možnosti prípravy zliatin Zn-Al rafináciou tvrdého zinku hliníkom. In Acta Metallurgica Slovaca, 1, 2005, s. 74–77

VPLYV OXIDAČNÉHO STAVU ŽELEZA NA SELEKTÍVNE ZÍSKAVANIE KOVOV Z KYSLÝCH BANSKÝCH VÔD

Magdaléna BÁLINTOVÁ – Alena KOMÁROVÁ – Aneta PETRILÁKOVÁ¹

¹ Stavebná fakulta Technickej univerzity v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice,
e-mail: magdalena.balintova@tuke.sk

ABSTRACT

(Balintová M., Komárová A., Petrílková A.: Influence of oxidation state of iron on selective recovery of metals from acid mine drainage)

Degradation of water quality in surface and ground waters in contact with acid mine drainage (AMD) is regarded as a major environmental problem. The abandoned mining area Smolník in Slovakia belongs to the old environmental loads because of acid mine drainage production. Massive pyrite oxidation and free sulphuric acid production are the major reason of water acidification (pH about 2–4) and dissolving of heavy metals from metallic ores.

The paper deals with utilization of physical-chemical method for decrease contents of iron, copper, zinc, aluminium and manganese in acid mine drainage from the abandoned mine in Smolník. In this work is evaluated the possibility of selective removal of heavy metals from AMD by precipitation NaOH solution.

Key words: acid mine drainage, heavy metals, neutralization, selective precipitation

ÚVOD

Opustená baňa Smolník patrí k starým environmentálnym záťažiam. Kyslá banská voda (AMD) vytekajúca zo šachty Pech s pH v rozmedzí 3–4 a vysokým obsahom kovov napr. Fe 500–400 mg/l; Cu 3–1 mg/l; Zn 13–8 mg/l a Al 110–70 mg/l, ktorý kolíše v závislosti od zrážkovej činnosti, negatívne ovplyvňuje kvalitu vody v potoku Smolník [1].

Jednou z možností úpravy vytekajúcich kyslých banských vôd je chemické zrážanie, čo je spojené so zvyšovaním pH AMD. Zvyšovanie pH vody na požadovanú hodnotu je spojené so súčasným zrážaním kovov vo forme hydroxidov. Z tohto dôvodu druhý a koncentrácie kovových kationov vo vode silne ovplyvňujú úpravu AMD. Zrážaním železnatých iónov pri pH > 8,5 vzniká modro-zeleňá zrazenina hydroxidu železnateho. V prítomnosti kyslíka železnaté ióny sa oxidujú na železité ióny a hydroxidy železa vytvárajú pomarančovo-žltú zrazeninu (nazývanú yellow boy), ktorá sa zráža

pri pH > 3,5. V AMD s nízkym obsahom kyslíka, kde je železo hlavne v železnatej forme, musí byť pridané dostatočné množstvo alkalickéj látky na zvýšenie pH roztoku na 8,5, kým sa začne zrážať hydroxid železnatý. Hydroxid hliníka sa obvykle vyzráža pri pH > 5,0 ale opäť sa rozpúšťa pri pH 9,0 [2]. Precipitácia mangánu závisí od oxidačného čísla kationu, ale obvykle prebieha pri pH od 9,0 do 9,5. Niekedy je potrebné pre úplné odstránenie mangánu pH 10,5. Chemická úprava môže závisieť tak na oxidačnom stave ako aj na koncentrácii kovov v AMD [3].

Z literaneho prehľadu vyplynulo, že problematike selektívneho získavania kovov z kyslých banských vôd je venovaná v súčasnosti značná pozornosť. Jenke a Diebold [4] opätovne získavali kovy z AMD pridaním sulfidov a to následnou oxidáciou a selektívnou titráciou. Cu a Zn vyzrážali vo forme sulfidov a Fe, Al, Mn a Mg boli znovuzískané vo forme hydroxidov. Až 85 % kovov bolo opätovne získaných a to v rozdielnych pH režimoch. Rao a kol. vypracovali trojstupňový proces zrážania [5]:

1. Železo získali vo forme hydroxidu v prítomnosti dodecylaminu pri pH 3,5 a to pridaním vápna a následnou oxidáciou s H_2O_2 .
2. Zinok vyžrážali vo forme sulfidu pridaním Na_2S , H_2S alebo $NaHS$.
3. Finálnym upravením pH na 9,5 boli odstránené ostatné kovy.

Sheremata a Kuyucak [6] realizovali opätovné získanie medi pri pH 3,5 cementáciou so železným práškom s následným vyžrážaním železa ako $FePO_4 \cdot H_2O$ pri pH 1,6 pridaním H_3PO_4 a vyžrážaním zinku vo forme hydroxidu za použitia $Ca(OH)_2$. Matlock a kol. [7] testovali na zrážanie kovov z AMD pri nízkom pH pridaním 1-3 benzenediamidoethanethiol dianion (BDET).

Interakcia medzi kovmi ovplyvňuje tiež rýchlosť a oxidačný stav kovu v zrazenine. Napríklad pri zrážaní železa sa bude súčasne zrážať mangán z vody pri pH 8, ale iba ak je koncentrácia železa vo vode omnoho väčšia ako obsah mangánu (približne 4-krát viac). Ak je koncentrácia železa v AMD menej než štvornásobok obsahu mangánu, mangán nemôže byť odstránený spoluzrážaním a k odstráneniu mangánu je nevyhnutný roztok s $pH > 9$. Pretože v kyslých banských vodách sú možné rôzne kombinácie pH a obsahy kovov, každá AMD je unikátna a jej úprava sa značne mení z miesta na miesto. Napríklad kým z AMD z jedného stanovišťa môžu byť úplne vyžrážané kovy pri pH 8, na iných miestach môže byť potrebné iné pH na ich vyžrážanie [8].

MATERIÁL A METÓDY

Pre experimentálne práce bola použitá AMD z lokality Smolník, ktorej pH bolo 3,06. Koncentrácie sledovaných kovov v AMD sú uvedené v Tab. 1. Ako zrážacie činidlo bol použitý roztok $NaOH$ (0,5 mol/l).

Tab. 1 Obsah sledovaných kovov v AMD
Tab. 1 Contents of selected metals in AMD

Koncentrácie kovov v AMD	Fe	Cu	Mn	Zn	Al
	[mg/l]				
	256,8	0,46	23,9	7,1	43,4

Pre sledovanie priebehu zrážania sa kovov v závislosti od pH bolo použité 500 ml AMD, ktorá bola neutralizovaná $NaOH$ za kontinuálneho miešania a monitorovania pH-metrom inoLab (WTW,

Nemecko) najprv do pH 3,5. Vzniknutá zrazenina bola odfiltrovaná cez filtračný lievik s fritou (S3) a filtrát bol použitý na ďalšiu neutralizáciu. Tento postup bol opakovaný pri postupnom zvyšovaní pH na hodnoty: 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,7; a 8,2. Zrazenina vždy po dosiahnutí uvedených hodnôt pH bola vo filtračnom lieviku rozpustená 10 ml 10 % kyseliny chlorovodíkovej, fritá bola premytá destilovanou vodou a roztok bol doplnený na objem 200 ml. V roztoku boli stanovené koncentrácie kovov Fe, Cu, Mn, Zn, Al.

Ďalšia časť experimentu spočívala v oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} pomocou 30 % peroxidu vodíka a následnom zrážaní hydroxidov kovov z AMD v rozsahu pH 3,5 až 12 podľa postupu uvedeného vyššie.

Koncentrácia Fe^{2+} bola stanovená fotokolorimeticky pomocou 1,1 fenantrolínu, ktorý reaguje s dvojmocným železom za vzniku komplexu oranžového sfarbenia prístrojom DR 890 (Hach Lange).

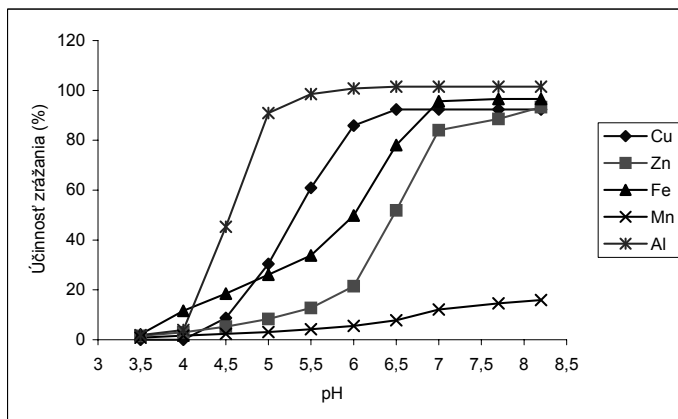
Obsah celkového železa, medi, mangánu, hliníka a zinku bol stanovený plameňovou metódou AAS (SpectrAA-30, Varian Austrália).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Obr. 1 je znázornená účinnosť zrážania sa kovov pri jednotlivých hodnotách pH.

Ako vyplýva z Obr. 1, ako prvý sa zo sledovaných prvkov vyžrážal hliník (98,5 %) v intervale pH 4 – 5,5. Zrážanie medi prebiehalo v súlade s literárnymi poznatkami, podľa ktorých sa meď začína zrážať pri $pH > 4$ a k úplnému vyžrážaniu dochádza pri pH okolo 6. Účinnosť zrážania pre meď bola 92,3 %. Železo sa v kyslej banskej vode vyskytuje najmä ako Fe^{2+} , ktoré by sa v súlade s literatúrou [2] malo zrážať pri pH 8. Dôvodom postupného zrážania sa kationov železa v celom sledovanom rozsahu môže byť postupná oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+} vzdušným kyslíkom a jeho zrážanie sa vo forme $Fe(OH)_3$, ktoré začína pri pH 3,5. Podľa literárnych údajov [3] sa zinok zráža v rozpätí pH 5,5 až 7. V uvedenom intervale sa vyžrážalo 84 % Zn.

Zo sledovania vplyvu pH na koncentráciu mangánu vo vode sa nepotvrdil fakt, že v prítomnosti veľkého nadbytku Fe sa Mn zráža pri pH 8. Pri pH 8,2 sa vyžrážalo len 15,9 % z celkového obsahu Mn v AMD, preto v súlade s literatúrou pri ďalších experimentoch bolo sledované zrážanie kovov až do pH 12.



Obr. 1 Účinnosť zrážania kovov v rozsahu pH 3,5 – 8,2
Fig. 1 Efficiency of metals precipitation in pH range 3,5 – 8,2

Na základe výsledkov prezentovaných na Obr. 1 boli realizované experimenty zamerané na zmenu oxidačného stavu železa v čerstvej AMD a v AMD 72 hodín po jej odbere. Ako vyplýva z tabuľky 2 v čerstvej vode bolo 92 % železa vo forme Fe^{2+} a v AMD po 72 hodinách bolo už len 4,2 % železa ako Fe^{2+} . Na základe uvedených výsledkov a literárnych poznatkov [2, 3] (Fe^{3+} sa zráža pri pH 3,5 a Fe^{2+} pri pH 8) môžeme vysvetliť správanie sa železa pri zrážaní (Obr. 1). Tieto poznatky boli využité pre ďalšie experimenty, kde po oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} pomocou peroxidu vodíka bola účinnosť zrážania železa 98,82 % a to pri pH 3,65 (tabuľka 3).

Tab. 2 Oxidačné formy železa v čerstvej AMD a po troch dňoch

Tab. 2 Oxidation state of iron in fresh AMD and after three days

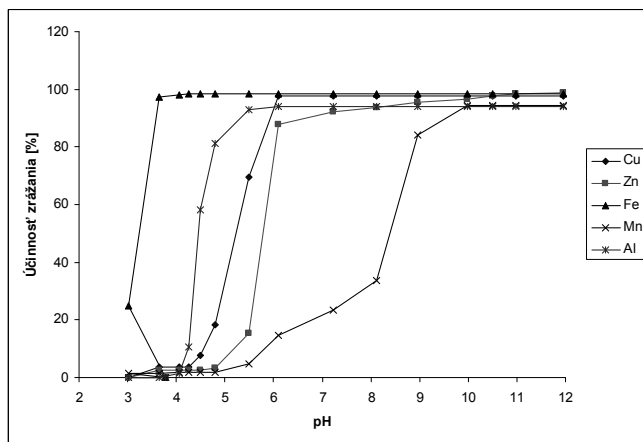
	pH	Fe^{red}	Fe^{2+}
		[mg/l]	
AMD	3,78	280	258
AMD po 72 hodinách	3,92	250	11

Tab. 3 Účinnosť odstránenia Fe z AMD
Tab. 3 Efficiency of Fe removal from AMD

	Účinnosť odstránenia Fe^{red} [%]
1 – pH 3	24,14
2 – pH 3,65	98,82

Uvedené poznatky boli aplikované pri ďalšom experimente, kde boli sledované kovy zrážané z AMD až po oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} pomocou peroxidu vodíka použitím roztoku NaOH (0,1 mol/l).

Účinnosť zrážania kovov je prezentovaná na Obr. 2. Ako vyplýva z Obr. 2 ako prvé sa zo sledovaných prvkov vyzrážalo železo, kde ku zrážaniu došlo už po pridaní peroxidu vodíka, pričom došlo k poklesu pH z hodnoty 3,78 na hodnotu 3,02. Pri pH 4,05 sa vyzrážalo 97,16 % železa. V intervale pH 4 – 5,5 sa vyzrážalo 92,9 % hliníka. Zrážanie medzi prebiehalo v rozmedzí pH 4,49 až 6,11. Účinnosť zrážania pre meď bola 95,23 %. V rozmedzí pH 5,5 až 7,23 sa vyzrážalo 88,72 % zinku. Mangán sa zrážal v rozmedzí pH 5,5 až 9,98 s účinnosťou 89,49 %. Straty pri zrážaní je možné pripísať napr. adsorpcii kovov na zrazeninu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, čo bolo potvrdené aj chemickou analýzou (3,83 % Cu a 2,42 % Zn).



Obr. 2 Účinnosť zrážania kovov po oxidácii Fe
Fig. 2 Efficiency of metals precipitation after Fe oxidation

ZÁVER

Hlavným cieľom týchto experimentov bolo zistenie možnosti selektívneho získavania kovov. Na základe prezentovaných výsledkov je možné konštatovať, že neutralizáciou AMD hydroxidom sodným bolo do pH 8,2 odstránené: 92,3 % medi, 93,3 % zinku, 96,6 % železa, 99,9 % hliníka a 15,9 % mangánu. Dôvodom postupného zrážania sa kationov železa v celom sledovanom rozsahu spôsobila postupná oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+} vzdušným kyslíkom a jeho zrážanie sa vo forme $Fe(OH)_3$. Po oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} pomocou peroxidu vodíka sa prvé sa zo sledovaných prvkov vyzrážalo železo pH 4,05 (97,16 %). V intervale pH 4 – 5,5 sa vyzrážalo 92,9 % hliníka. Zrážanie medi prebiehalo v rozmedzí pH 4,49 až 6,11. Účinnosť zrážania pre medi bola 95,23 %. V rozmedzí pH 5,5 až 7,23 sa vyzrážalo 88,72 % zinku. Mangán sa zrážal v rozmedzí pH 5,5 až 9,98 s účinnosťou 89,49 %.

Uvedené poznatky budú využité pre ďalší výskum založený na kombinácii zrážania s inými separačnými metódami.

PodĎakovanie

Tento príspevok bol vytvorený realizáciou projektu s názvom Podpora Centra excelentného integrovaného výskumu progresívnych stavebných konštrukcií, materiálov a technológií, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a pri riešení projektu VEGA č. 1/0613/08.

LITERATÚRA

1. KOMÁROVÁ, A.: Environmentálne riziká kyslých banských vôd v Smolníku. In: *Juniorstav 2007*, FAST VUT BRNO 2007, s. 224, ISBN 978-80-214-3337-3.
2. XINCHAO, W., ROGER, C., VIADERO, J., KAREN M.: Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. *Environ. Eng. Sci.*, Vol. 22, No. 6, p. 745–755, 2005.
3. SHEREMATA, T., KUYUCAK, N.: Value recovery from acid mine drainage. Metals removal from acid mine drainage-chemical methods, MEND project 3.21.2a, Pointe-Claire, PQ, Noranda Technology Center. 1996.
4. JENKE, D. R., DIEBOLD, F. E.: Recovery of valuable metals from acid mine drainage by selective titration. *Waters Res.* Vol. 17., No. 11, p. 1585–1590. 1983.
5. RAO, S. R., LEROUX, M., FINCH, J.: Resource recovery from acid mine drainage. Metals removal from acidic drainage-chemical methods, MEND project 3–21.2a, Pointe-Claire, PQ, Noranda Technology Center. 1996.
6. SHEREMATA, T., KUYUCAK, N.: Value recovery from acid mine drainage. Metals removal from acid mine drainage-chemical methods, MEND project 3.21.2a, Pointe-Claire, PQ, Noranda Technology Center. 1996.
7. MATLOK, M. M., HOWERTON, B. S., ATWOOD, D. A.: Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Res.* Vol. 36., No. 19, p. 4757–4764. 2002.
8. KOMÁROVÁ, A., BÁLINTOVÁ, M.: Úprava kyslých banských vôd zrážacími technologickými postupmi. In: *Environmentálne inžinierstvo a manažérstvo*, Košice: Sjf TU, 2007. s. 84–89. ISBN 978-80-8073-894-5.

MODELOVANIE TRANSPORTU CELKOVÉHO DUSÍKA, FOSFORU A DRASLÍKA V PROCESSE VODNEJ ERÓZIE

Natália JUNÁKOVÁ – Magdaléna BÁLINTOVÁ¹

¹ Stavebná fakulta Technickej Univerzity v Košiciach, Ústav budov a prostredia,
Katedra materiálového a environmentálneho inžinierstva, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice,
e-mail: natalia.junakova @tuke.sk, magdalena.balintova@tuke.sk

ABSTRACT

(Junáková N., Bálintová M.: Modelling the transport of total nitrogen, phosphorus and potassium associated with water erosion)

Erosion processes in watersheds belong to serious ecological and economical problems because of negative consequences in terms of soil and water deterioration as well as on the environment as a whole. Sediments, originated by water erosion, affect downstream areas and thus the water quality because they act as a potential sink for many hazardous contaminants, especially nutrients, heavy metals and pesticides. Because of the far-reaching ecological and environmental impacts of the nutrient transport processes during water erosion, much research is necessary to do and also has been done on this topic.

Paper deals with the suggestion of complex methodology for nutrient transport assessment from non-point sources with emphasis on prediction of sediment quality in reservoirs resulting in the suggestion of the model for prediction the content of total nitrogen, phosphorus and potassium in reservoir bottom sediments. This model is based on the soil loss calculation using the Universal Soil Loss Equation supplemented with determination of the average soil nutrient concentration in top soils.

Key words: water erosion, nutrients, sediment quality, water basin

INTRODUCTION

For assessment the impact of sediments on water quality it is necessary to determine not only the total amount of sediments deposited in reservoir but also water environment load with chemicals – nutrients – binding to sediments, often attributed to non-point source pollution from agricultural production areas, which can significantly affect the balance of the aquatic ecology, resulting in eutrophication of lakes and rivers. At present, mathematical models are used for expressing the water erosion processes.

In Slovakia, more studies has been focused on the assessment of soil erosion (average annual soil loss from agricultural fields), based upon principles and parameters defined in The Universal Soil Loss Equation (USLE). But neither from them has dealt

with nutrient transport assessment in consequence of water erosion. Because Slovak republic belongs to the eutrophication “sensitive areas“ in accordance with Act No. 364/2004 Coll. on water, it is necessary to monitor nutrient transport caused by water erosion (adsorbed forms of nutrients) or surface runoff (dissolved forms of nutrients).

MATERIAL AND METHODS

Nutrient concentration in eroded sediments detached through water erosion was monitored in Tisovec river catchment area, situated in the east of Slovakia, in Bardejov district. In this catchment area also small water basin (SWB) Klusov is located that was built for fishing, irrigations, recreation and for retention of high water. Landuse in this water

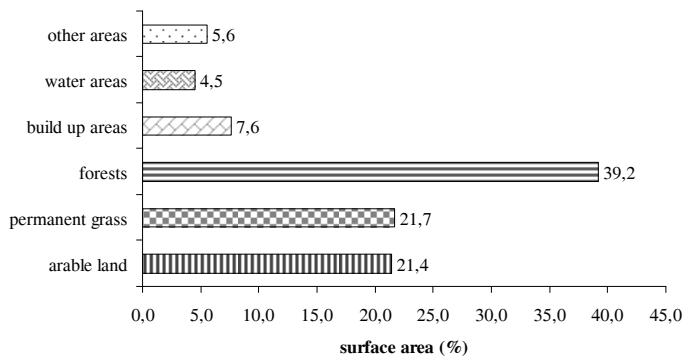
catchment is shown in figure 1. Main grown crops in the catchments are cereals (spring barley, winter wheat), corn silage and winter oilseed rape.

According to last measuring, the quantity of sediments in the Klusov reservoir was approximately 24 507,30 m³. This fact resulted in decreasing the capacity of SWB about 33 % during 19 years. Therefore this reservoir was run the water off from 2005 to 2007 and due to better sediment quality monitoring it has been chosen as model basin for our study.

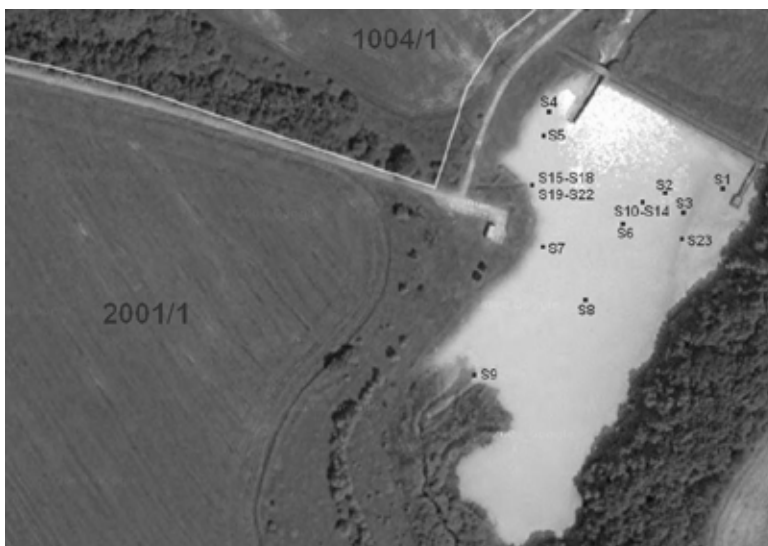
Soil samples were taken from arable land in vicinity of reservoir (plot 1004/1 and 2001/1) in

period 2005 – 2007 [1]. Together with soil samples also one composite sediment sample was taken from each selected locality – along the reservoir, by the dyke due to deposition of finest particles (fractions below 63 μm) [2] and in various sampling depths from one locality.

Samples of bottom sediments and soils were analyzed for total nitrogen, phosphorus and potassium in accredited laboratory of State Geological Institute of Dionyz Stur Spišská Nová Ves. Localities for sediment and soil sampling are shown in Figure 2.



Obr. 1 Spôsob využívania krajiny v povodí potoka Tisovec
Fig. 1 Landuse in Tisovec river catchment area



Obr. 2 Lokalizácia záujmových pôdnych blokov a odberových miest vzoriek dnových sedimentov
Fig. 2 Location of followed plots and sediment sampling localities

The results of chemical analysis about sediment quality have been used for verification of the suggested methodology for nutrient transport assessment from non-point sources with emphasis on prediction of sediment quality in reservoirs. This methodology is based on the determining the total content of N, P, K in eroded sediments in adsorbed and dissolved form of followed element.

For determination of nutrient concentrations in dissolved phase several leaching experiments were carried out. Leaching of N_{total} and P_{total} from soil to water was realized in water leachate prepared in proportion soil to water = 1 : 10. After 24 hours derived leachates were analyzed for content of N_{total} and P_{total} by multifunctional equipment METTLER TOLEDO in situ.

Determination the adsorbed form of followed elements (figure 3) is based on the soil loss calculation using the Universal Soil Loss Equation (USLE) [3, 4], which is supplemented with determination of the average soil nutrient concentration in top soils divided into five cropping periods due to various impacts of cover crops, management and weather conditions during the year in the river catchment's area.

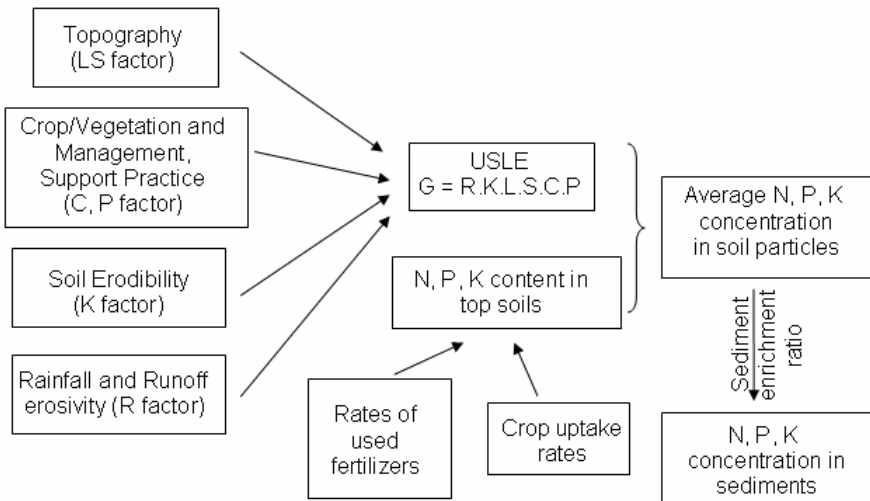
RESULTS AND DISCUSSION

According to the suggested methodology for total nitrogen, phosphorus and potassium transport assessment from non-point sources with emphasis on prediction of sediment quality in reservoirs, proportion of dissolved and adsorbed nutrients in soil particles was determined.

The experiment results of chemical analysis of total nitrogen and phosphorus concentration in leachates have shown that portion of dissolved phase represented 0,45–0,86% of total P and 0,22–0,43% of total N in the soil sample. According these findings, dissolved phase weren't considered.

For calculation the adsorbed nutrient concentration, the average soil loss $G_{r,i}$ ($t \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$) divided into five cropping periods (G_i) by Wischmeier and Smith [5], was determined for plots in vicinity of reservoir (1004/1 and 2001/1). Partial soil loss G_i in individual cropping periods for mentioned plots are given in tables 1 and 2.

Average soil nutrient concentration in top soils depends on the nutrient input from fertilizer use and plant nutrient uptake that were also divided



Obr. 3 Schéma navrhnutého modelu predikcie obsahu celkového dusíka, fosforu a draslíka v dnových sedimentoch
Fig. 3 Scheme of the suggested methodology for nutrient transport assessment

into five cropping periods (for further information see table 1). According to average yield in Tisovec catchment's area, average plant nutrient uptake divided into five cropping periods was suggested (Tab. 3). Numbers 0 (zero) given in tables 1 and 3 mean that it isn't assumed soil loss and plant nutrient uptake in these particular cropping periods in calculation.

Content of total nitrogen, phosphorus and potassium in eroded sediments detached through water erosion was calculated using proposed equation:

$$C_X = \frac{\sum_{i=1}^5 X_i \cdot G_i}{G_{r,i}} \cdot e^{2 - 0,2 \ln(G_{r,i} \cdot 1000)}$$

where

C_X – average annual concentration of total N, P, K in eroded soil particles in kg N, P, K.ha⁻¹ or mg N, P, K.kg soil⁻¹,

X_i – residual concentration of total N, P, K in soil in i -period (estimated like $X_i =$ background soil concentration¹ + (fertilizer nutrient input – plant nutrient uptake) in kg N, P, K.ha⁻¹,

G_i – soil loss in individual cropping periods by Wischmeier and Smith in t.ha⁻¹,

$G_{r,i}$ – average soil loss in i -year on followed plot in t.ha⁻¹.year⁻¹.

Verification of this suggested prediction model was carried out by statistical assessment of calculated concentrations (Table 4) and measured concentrations (Table 5) in small water basin Klusov using t-test and F-test, at 0,05 significance level.

On the basis of determining two-sided confidence intervals for the expected values of random variables with the confidence coefficient 0,95 it can be stated, that the expected values of calculated and measured concentration of N_{total}, P_{total} and K_{total} are not statistical significantly different [6].

Tab. 1 Hodnoty straty pôdy v t.ha⁻¹ v jednotlivých obdobiach rozdelených podľa Wischmeiera a Smitha na parcele 1004/1

Tab. 1 Soil loss (t.ha⁻¹) in individual cropping periods by Wischmeier and Smith for 1004/1 plot

crop/year	Gi					G _{ri} [t.ha ⁻¹ .rok ⁻¹]
	cropping period ²					
	1.	2.	3.	4.	5.	
winter oilseed rape 1998	3,741	1,879	0,135	1,215	0,778	7,75
triticale 1999	5,415	0,358	0,077	1,552	0,754	8,16
corn silage 2000	3,413	3,502	5,347	5,469	0	17,73
winter wheat 2001	0	0,032	0,061	1,749	0,069	1,91
winter oilseed rape 2002	1,959	1,342	0,111	1,261	0,773	5,45
winter wheat 2003	5,236	0,191	0,061	1,464	0,754	7,71
potatoes 2004	3,849	1,444	4,403	5,522	0	15,22
winter wheat 2005	0,038	0,145	0,081	1,420	0,756	2,44
spring barley 2006	4,167	0,959	2,392	0,850	0,213	8,58
winter oilseed rape 2007	3,741	2,237	0,152	1,147	0,780	8,06
average						8,36

- ² 1. – seedbed preparation
2. – establishment
3. – development
4. – maturing crop
5. – stubble field

¹ Background soil concentration was estimated like difference between total nutrient concentration in soil and plant available nutrients in soil.

Tab. 2 Hodnoty straty pôdy v t.ha⁻¹ v jednotlivých obdobiach rozdelených podľa Wischmeiera a Smitha na parcele 2001/1

Tab. 2 Soil loss (t.ha⁻¹) in individual cropping periods by Wischmeier and Smith for 2001/1 plot

crop/year	Gi					G _{ri} [t.ha ⁻¹ .rok ⁻¹]
	cropping period					
	1.	2.	3.	4.	5.	
corn silage 1998	0,552	3,669	10,572	12,879	0,056	27,73
spring barley 1999	0,097	0,204	1,850	2,906	0,283	5,34
triticale 2000	5,880	3,990	0,205	3,066	0,141	13,28
winter oilseed rape 2001	2,940	8,309	0,482	2,601	1,595	15,93
triticale 2002	10,289	0,865	0,179	2,975	1,555	15,86
pea 2003	8,241	1,698	4,426	1,875	1,570	17,81
winter wheat 2004	8,745	0,611	0,140	4,389	0,103	13,99
spring barley 2005	0,488	0,821	2,733	2,418	1,555	8,02
winter rye 2006	7,569	0,674	0,150	2,882	1,847	13,12
winter oilseed rape 2007	7,349	0,793	0,209	2,320	1,610	12,28
average						12,85

Tab. 3 Priemerné hodnoty odberov živín pestovanými rastlinami rozdelené do piatich období

Tab. 3 Suggested average plant nutrient uptake divided into five cropping periods

crop	kg.ha ⁻¹	cropping period					\sum_1^5
		1.	2.	3.	4.	5.	
spring barley	N	0	15,90	17,75	20,00	0	53,65
	P	0	2,05	2,50	3,70	0	8,25
	K	0	18,65	21,80	19,55	0	60,00
winter wheat, triticale, winter rye	N	0	0	19,10	71,35	0	90,45
	P	0	0	1,25	10,75	0	12,00
	K	0	0	9,55	67,50	0	77,05
winter oilseed rape	N	0	9,90	68,90	30,00	0	108,80
	P	0	1,40	15,90	5,00	0	22,30
	K	0	6,20	88,10	7,70	0	102,00
pea 2003	N	0	18,30	17,70	26,30	0	62,30
	P	0	1,90	1,80	2,60	0	6,30
	K	0	8,50	8,20	12,10	0	28,80
potatoes	N	0	18,27	17,66	53,00	0	88,93
	P	0	2,61	2,52	7,58	0	12,71
	K	0	23,49	22,71	68,15	0	114,35
corn silage	N	0	16,35	16,89	50,18	0	83,42
	P	0	2,18	2,19	6,75	0	11,12
	K	0	13,62	13,67	42,22	0	69,51

Tab. 4 Vypočítané koncentrácie celkového dusíka, fosforu a draslíka adsorbovaného na transportované pôdne častice na parcelách 1004/1 a 2001/1 a na nové sedimenty v MVN Kľušov

Tab. 4 Calculated concentrations of total N, P, K adsorbed on eroded soil particles

year	plot 1004/1			plot 2001/1			SWB		
	N	P	K	N	P	K	N	P	K
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1998	0,198	0,084	2,230	0,179	0,053	1,724	0,188	0,067	1,956
1999	0,196	0,083	2,204	0,249	0,074	2,395	0,225	0,078	2,307
2000	0,166	0,071	1,885	0,207	0,061	1,995	0,188	0,066	1,944
2001	0,254	0,109	2,938	0,201	0,059	1,921	0,225	0,082	2,387
2002	0,208	0,088	2,381	0,199	0,058	1,920	0,203	0,072	2,131
2003	0,193	0,082	2,218	0,194	0,056	1,874	0,193	0,068	2,032
2004	0,173	0,073	1,940	0,203	0,059	1,965	0,189	0,065	1,954
2005	0,246	0,104	2,792	0,228	0,066	2,195	0,236	0,083	2,469
2006	0,192	0,081	2,170	0,206	0,060	1,988	0,199	0,069	2,071
2007	0,194	0,081	2,196	0,208	0,060	2,012	0,202	0,070	2,096

Tab. 5 Výsledky chemických analýz dnových sedimentov za obdobie rokov 2005 – 2007

Tab. 5 Measured concentrations of total N, P, K adsorbed on eroded soil particles

sample	N	P	K	sample	N	P	K
	[%]	[%]	[%]		[%]	[%]	[%]
S1	0,260	0,112	2,500	S13	0,250	0,103	2,400
S2	0,240	0,113	2,420	S14	0,250	0,108	2,420
S3	0,230	0,066	1,980	S15	0,150	0,049	1,880
S4	0,220	0,066	1,960	S16	0,160	0,049	1,940
S5	0,220	0,067	1,690	S17	0,160	0,052	1,990
S6	0,200	0,090	2,050	S18	0,180	0,061	2,020
S7	0,170	0,049	2,030	S19	0,170	0,048	2,020
S8	0,160	0,070	1,710	S20	0,160	0,055	2,000
S10	0,230	0,086	2,200	S21	0,170	0,059	2,040
S11	0,230	0,103	2,320	S22	0,190	0,077	2,330
S12	0,240	0,101	2,370				

CONCLUSION

For ecological status assessment of water ecosystems, it is necessary to study not only surface water quality but also sediment quality and quality of soils, which are detached from hillslopes during the soil erosion.

Paper is focused on suggestion of complex methodology for determination nutrient concentration in eroded sediments detached through water erosion that consists of soil loss calculation using

the Universal Soil Loss Equation supplemented with determining the average soil nutrient concentration in top soils, which is divided into five cropping periods. Verification of this suggested prediction model has shown that the expected values of calculated and measured concentration of N_{total} , P_{total} and K_{total} are not statistical significantly different. Also here is determined total nutrient load from Tisovec catchment estimated during 19 years, that represents approximately 55,5 t of N_{total} , 18,5 t of P_{total} and 564,7 t of K_{total} .

Acknowledgements

The authors are grateful to the Slovak Grant Agency for Science (Grant No. 1/0613/08) for financial support of this work.

LITERATURE

1. KOVALIKOVÁ, N., BÁLINTOVÁ, M. Influence of water erosion processes on the bottom sediment quality. In: *Chemické listy*. vol. 102 (s), no. symposia (2008). ISSN 0009-2770. p. 397 – 398.
2. Methodological instruction of Ministry of environment SR No. 549/98-2 for risk assessment posed by contaminated sediments in streams and water reservoirs.
3. Act No. 220/2004 Coll. Soil Protection Law.
4. Slovak Technical Standard No. 75 4501 Conservation of Agricultural Soils. Basic regulations, 2000.
5. WISHMEIER, W. H., SMITH, D. D. Predicting Rainfall Erosion Losses. A Guide to Conservation Planning. Agriculture Handbook No. 537. U.S. Department of Agriculture, 1978. 58 p.
6. JUNÁKOVÁ, N., BÁLINTOVÁ, M., VODIČKA, R. Nutrient concentration in eroded sediments detached through water erosion. In: *CEST 2009*. Crete, 2009. p. B-400 – B-406.

SÚHRN

Rastúca intenzita erózných procesov v povodiach patrí v súčasnosti k vážnym environmentálnym a ekonomickým problémom. Negatívne dôsledky najmä vodnej erózie sa prejavujú v strate, degradácii a devastácii pôdy a v plošnom znečisťovaní vodných zdrojov splaveninami a chemickými látkami z povodí. Predovšetkým prísun živín (dusíka a fosforu), ktoré najmä vplyvom erózie pôdy a vymývania znečisťujú povrchovú vodu, vedie ku zvýšeniu eutrofizácie vôd a nadmernému rozvoju fytoplanktónu a akumulácii pesticídov a ich rezíduí v ekosystémoch vodných telies.

V SR bolo doposiaľ realizovaných viacero štúdií, zameraných na hodnotenie vodnej erózie, ktoré boli založené na princípoch a parametroch definovaných v Univerzálnej rovnici straty pôdy (USLE), avšak ani jedna z nich sa nevenovala transportu nutričov v dôsledku vodnej erózie.

Príspevok je zameraný na návrh komplexnej metodiky hodnotenia transportu dusíka, fosforu a draslíka v povodí v dôsledku eróznno-transportných procesov s dôrazom na predikciu kvality dno-vých sedimentov v malej vodnej nádrži Kľušov.

MONITORING VÝSKYTU VYBRANÝCH RIZIKOVÝCH PRVKOV V PITNEJ VODE REGIÓNU RIMAVSKÁ SOBOTA

Beáta PIRŠELOVÁ¹ – Katarína MILECOVÁ² – Roman KUNA¹
– Alžbeta HEGEDÚŠOVÁ³

¹ Katedra botaniky a genetiky, FPV UKF, Nábřežie mládeže 91, 949 74 Nitra, e-mail: bpirselova@ukf.sk

² Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Rimavskej Sobote, Sama Tomášika 14, 979 01 Rimavská Sobota, e-mail: kmilecova@gmail.com

³ Katedra chémie, FPV UKF, Tr. Andreja Hlinku 1, 949 74 Nitra 9, e-mail: ahegedusova@ukf.sk

ABSTRACT

(Piršelová B., Milecová K., Kuna R., Hegedúšová A.: Monitoring the presence of selected risk elements in drinking water in region of Rimavská Sobota)

Toxic metals belong to main health risks concerning the quality of drinking water. The goal of this research was to monitor the presence of selected heavy metals in drinking water in the region of Rimavská Sobota. The water samples from 10 wells in various villages of the region were taken and analyzed in six stages. Heavy metals content was determined using the method of atomic absorption spectrometry, chronopotentiometry and photometry. Most of the samples met the requirements placed on the quality of drinking water. Out of the tested heavy metals the following metals have exceeded the limit values: cadmium, iron and manganese.

Chronopotentiometric determination allows for simultaneous determination of metals (Cu, Zn, Zn, Pb) in samples and represents a quick and financially convenient method for analysis of various parts of the environment even at schools.

Key words: well-waters, risk elements, region of Rimavská Sobota

ÚVOD

V niektorých oblastiach, vplyvom geologickej stavby zemského povrchu a zloženia pôdných vrstiev, sú rizikové prvky prirodzenými súčasťami podzemných vôd. Závažným zdrojom znečisťovania povrchových a tým aj podzemných vôd sú najmä odpadové vody z rôznych priemyselných odvetví v miestach s vysokou koncentráciou priemyslu.

Okres Rimavská Sobota spadá do čiastkového povodia rieky Slaná. Rieka Slaná je recipientom odpadových vôd zo Sideritu v Nižnej Slanej (ťažba a úprava železných rúd) a verejnej kanalizácie v danej oblasti. Odpadové vody zo Slavošovských papierní (SHP Slavošovce a. s.) zachytáva prítok Štítnik, do prítoku Muráň ústia odpadové vody z výroby magnezitu a keramickej výroby v Lube-

níku (Slovmag a. s.) a v Jelšave (Slovenské magnezitové závody a. s.). Prítok Rimava zachytáva znečistenie z chemickej výroby v Hnúšti (SLZ Chémia, a. s.). Významným znečisťovateľom v povodí sú komunálne odpadové vody z Tisovca, Hnúšte a Rimavskej Soboty [2].

Hlavným zdrojom pitnej vody okresu je nádrž Klenovec (zdroj pitnej vody pre 72 % obyvateľov zásobovaných z verejných vodovodov v území) – oblasť prirodzenej akumulácie vôd (povrchový zdroj vody). Tam kde nie sú obyvatelia zásobovaní pitnou vodou z verejných vodovodov, v prevažnej miere používajú pitnú vodu z vlastných zdrojov – individuálne studne. Kvalita vody studní často nevyhovuje požiadavkám NV SR č. 354/2006 Z. z. [1] najmä prekročovaním limitných hodnôt dusičnanov a mikrobiologických ukazovateľov. K dnešnému dňu celkovo v 44 obciach okresu,

v ktorých žije 33 % obyvateľov spádového územia, nie je zriadený verejný vodovod. Jedná sa o obec najmä v južných častiach okresu [2].

Kvalitu pitnej vody vo verejných vodovodoch územia sleduje Regionálny úrad verejného zdravotníctva (RÚVZ) so sídlom v Rimavskej Sobote. Podľa posledného monitoringu kvality vody orgánom verejného zdravotníctva v r. 2009 nevyhovovalo požiadavkám NV SR č. 354/2006 Z. z. [1] 16 vzoriek – t. j. 22,22 % (prekročenia v ukazovateľoch: železo, mangán, farba, zákal, pH, voľný chlór), v mikrobiologických ukazovateľoch nevyhovovalo 10 vzoriek – t. j. 13,89 % a v biologických ukazovateľoch nevyhovovalo 9 vzoriek – t. j. 12,50 % [2].

Pitná voda v obciach, v ktorých nie je zriadený verejný vodovod nie je sledovaná regionálnym úradom verejného zdravotníctva, v týchto obciach žije až tretina obyvateľov okresu. Cieľom práce bolo prispieť k posúdeniu kvality pitných vôd individuálneho zásobovania daného regiónu a to z pohľadu kontaminácie ťažkými kovmi.

MATERIÁL A METÓDY

Vzorky vôd boli odoberané a analyzované v roku 2009 v šiestich etapách: 1. (20. – 24. máj), 2. (5. – 10. jún), 3. (3. – 7. august), 4. (7. – 10. september), 5. (4. – 7. november), 6. (8. – 12. december) z 10 studní v rôznych obciach regiónu Rimavská Sobota (Uzovská Panica, Figa, Radnovce, Chrámeč, Husiná, Horné Zahorany, Bátka, Hačava – Skálie, Hnúšťa a Tisovec), pričom obyvatelia využívajú tento zdroj pitnej vody. Voda sa z kohútika nechala odtekať 5 minút, kým sa neustálila jej teplota, následne sa odobrala vzorka po 50 ml do polyetylénových fliaš a bola zakonzervovaná prídavkom 0,1 ml koncentrovanej HNO_3 . V odobratých vzorkách boli stanovené prvky: Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Fe. Kovy vo vzorkách pitnej vody boli stanovené rôznymi metódami. Železo bolo stanovené fotometricky prístrojom UV/VIS PerkinElmer Lambda EZ 201, prvky Pb, Cd, Zn, Cu v odberoch č. 3 – 6 a Mn vo všetkých odberoch boli stanovené atómovou absorpčnou spektrometriou (ETA AAS, FLAME AAS) na Regionálnom úrade verejného zdravotníctva v Banskej Bystrici pomocou prístrojov PerkinElmer 4100 ZL a VARIAN SpectraAA300P. Simultánne stanovenie prvkov Pb, Cd, Zn a Cu (odbery 1 a 2) sa uskutočnilo elektro-

chemickou metódou rozpúšťacej chronopotenciometrie podľa aplikačného listu č. 67 [3] prístrojom EcaFlow 150GLP na Katedre botaniky a genetiky UKF v Nitre.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky stanovenia obsahu sledovaných rizikových prvkov v studničných vodách sú uvedené v Tab. 1.

Vo väčšine vzoriek boli koncentrácie stanovených rizikových prvkov pod limitnými hodnotami podľa NV SR č. 354/2006 Z. z. [1] (Tab. 1).

Z testovaných rizikových prvkov prekročili limitné hodnoty v niektorých vzorkách prvky kadmium, železo a mangán (Tab. 1). Zvýšené koncentrácie mangánu a železa boli zaznamenané v roku 2008 aj v pitných vodách verejného vodovodu príslušného regiónu [4].

Najvyšiu koncentráciu zinku sme zaznamenali vo vzorkách vôd odobratých zo studní obcí Horné Zahorany a Tisovec (Tab. 1). Prvky Zn, Cd, Pb a Cu boli stanovené rôznymi metódami (rozpúšťacia chronopotenciometria a AAS). Chronopotenciometrická metóda má oproti AAS niekoľko výhod: je rýchla a ekonomicky nenáročná metóda vhodná pre stanovenie stopových množstiev kovov a navyše umožňuje simultánne stanovenie niekoľkých kovov (napr. Cu, Zn, Pb, Cd) vo vzorkách.

V prípade kadmia a olova boli zaznamenané stopové množstvá týchto prvkov v niektorých odberoch, nadlimitná hodnota ($6,76 \mu\text{g.l}^{-1}$) sa vyskytla iba v prípade kadmia v prvom odbere zo studne v Uzovskej Panici. Koncentrácia medi nepresahovala takmer v žiadnej vzorke $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Výnimku tvorila voda 4. a 5. odberu zo studne v Bátke (Tab. 1).

Nadlimitné hodnoty železa boli detegované vo vodách studní v Uzovskej Panici (odbery 3, 5, 6), Fige (odber 1 a 5), v Chrámeči (odber 3) a v Tisovci (odbery 1, 3, 4, 5). Mierne zvýšené hodnoty koncentrácií mangánu boli detegované vo vodách studní v Uzovskej Panici a v Tisovci (Tab. 1).

Železo a mangán sú kovy, ktoré bývajú často prítomné vo vode a sú príčinou jej zákalu. Prekročenie limitných hodnôt železa a mangánu môže súvisieť s ich prirodzeným výskytom v geologickom podloží, ale aj s prevádzkou a údržbou vodovodných potrubí. Zo zdravotného hľadiska prirodzený výskyt železa v pitnej vode nepredstavuje riziko

Tab. 1 Výsledky stanovenia obsahu rizikových prvkov vo vodách studní regiónu Rimavská Sobota, LH – limitná hodnota podľa NV SR č. 354/2006 Z. z, ND – nedetekované

Tab. 1 Results of determination of risk elements contents in well-water in Rimavská Sobota region, LH – limit value according to NV SR No. 354/2006 Z. z, ND – not detected

KOV	LH $\mu\text{g.l}^{-1}$	Odber č.	OBSAH ŤAŽKÉHO KOVU ($\mu\text{g.l}^{-1}$)									
			Uzovská Panica	Figa	Radnovce	Chrámec	Husiná	Horné Zahorany	Bátka	Hačava Skálie	Hnúšťa	Tisovec
Zn	3000	1	50,88	69,58	93,94	116,52	48,95	63,22	60,57	26,85	51,26	149,12
		2	47,77	53,35	34,88	56,12	43,37	414,93	290,34	21,76	132,11	108,23
		3	200	< 100	ND	< 100	< 100	880	320	ND	100	440
		4	160	< 100	ND	100	< 100	930	540	ND	340	650
		5	130	< 100	ND	100	< 100	572	370	ND	180	460
		6	100	< 100	ND	< 100	< 100	< 100	220	ND	130	210
Cd	3	1	6,76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		2	1,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,19
		3	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	< 0,5
		4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND
		5	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND
		6	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND
Pb	10	1	ND	3,97	ND	4,32	ND	ND	*	1,18	ND	ND
		2	ND	1,18	ND	ND	ND	0,65	ND	ND	ND	ND
		3	ND	ND	< 3	ND	ND	< 3	ND	ND	ND	ND
		4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		6	< 3	ND	ND	ND	ND	< 3	ND	ND	ND	ND
Cu	1000	1	41,61	27,73	27,01	26,3	13,4	12,86	19,02	12,5	14,06	7,92
		2	14,07	16,68	15,61	13,46	15,98	12,98	13,01	13,95	18,93	13,32
		3	ND	ND	ND	< 100	< 100	< 100	< 100	ND	< 100	ND
		4	ND	ND	ND	< 100	< 100	< 100	420	ND	< 100	< 100
		5	ND	ND	ND	< 100	< 100	< 100	280	< 100	< 100	ND
		6	ND	ND	ND	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	ND
Fe	200	1	140	1030	ND	80	ND	< 50	150	ND	< 50	490
		2	< 50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		3	250	< 50	< 50	240	90	60	70	ND	< 50	230
		4	130	80	ND	170	ND	ND	< 50	< 50	110	230
		5	210	840	< 50	90	< 50	< 50	140	< 50	80	320
		6	280	110	< 50	< 50	< 50	ND	< 50	ND	< 50	ND
Mn	50	1	77	9	ND	< 5	8	ND	13	< 5	< 5	69
		2	6	< 5	< 5	ND	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	65
		3	18	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5	ND	< 5	31
		4	7	< 5	ND	ND	< 5	< 5	< 5	< 5	9	23
		5	52	8	< 5	ND	ND	ND	9	ND	< 5	53
		6	5	< 5	ND	ND	< 5	< 5	< 5	ND	< 5	42

pre ľudský organizmus, spôsobuje skôr technické nedostatky pri zásobovaní pitnou a úžitkovou vodou [6]. Preto je obsah železa v pitnej vode limitovaný hodnotou $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ [1]. Pri jeho prirodzenom pôvode je tolerovateľná hodnota $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Mangán prechádza do vôd vylúhovaním z pôd, sedimentov a niektorých odumretých častí rastlín. Umelými zdrojmi sú odpadové vody, napr. zo sprava-

covania rúd a metalurgických závodov [5]. V koncentráciách vyskytujúcich sa v prírodných vodách je mangán podobne ako železo zdravotne neškodný. Významne však ovplyvňuje senzorické vlastnosti vody, a to viac ako železo. Chuť vody môže byť nepriaznivo ovplyvnená už pri koncentráciách nad $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ [6]. Podľa Správy o stave životného prostredia Slovenskej republiky v r. 2008 [7] boli

v objektoch základného monitorovania podzemných vôd spomedzi rizikových prvkov prekročené prípustné koncentrácie celkového Fe, Mn, As, Sb, Pb a Ni. V objektoch prevádzkového monitorovania patrili k najčastejšie prekračovaním ukazovateľom Mn a Fe.

Pravidelné sezónne výskyty sledovaných prvkov vo vodách sme nezaznamenali. Výraznejšie zmeny v obsahu prvku vo vzorkách vody počas obdobia monitoringu sme zaznamenali iba v prípade železa, čo môže súvisieť so stratifikáciou tohto prvku behom jarnej a jesennej cirkulácie vody. Tento jav je však skôr typický pre jazerá a vodné nádrže [8].

ZÁVER

Voda zo studní vybraných oblastí regiónu Rimavská Sobota až na určité výnimky vyhovuje požiadavkám kladených na kvalitu pitnej vody. Zvýšené koncentrácie mangánu a železa nepredstavujú riziko pre zdravie človeka, zhoršujú však chuťové a pachové vlastnosti vody. Dlhodobejší monitoring výskytu rizikových prvkov vo vodách zo studní daného regiónu môže prispieť k odhalieniu možných rizík kontaminácie vôd danej oblasti a prispieť k väčšej informovanosti spotrebiteľov o kvalite pitnej vody.

Podakovanie

Autori ďakujú agentúre APVV za finančnú podporu pri riešení projektu LPP-0125-07 a UGA VII/29/2009, v rámci ktorých vznikol prezentovaný príspevok.

LITERATÚRA

1. Nariadenie vlády SR č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu: <<https://www.zbierka.sk>> [citované 15. 02. 2010]
2. Regionálny úrad verejného zdravotníctva (RÚVZ) so sídlom v Rimavskej Sobotě: Výročná správa oddelenia Hygieny životného prostredia a zdravia za rok 2009 pre spádové územia okresov Rimavská Sobota a Revúca
3. Determination of Zn, Cd, Pb and Cu in clear as well as and turbid samples. Application list No. 67 <<https://www.istran.sk>>
4. Slovenský hydrometeorologický ústav (SHMU). <<https://www.shmu.sk>> [citované 15. 02. 2010]
5. Enviroportál: Informačný portál o životnom prostredí. <<https://www.enviroportal.sk>> [citované 16. 02. 2010]
6. TÖLGYESSY, J. et al.: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. 2. vyd., Bratislava : VEDA, 1989. 536 s.
7. Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2008. <http://enviroportal.sk/pdf/spravy_zp/2008-sk/Sprava_2008.pdf> [citované 16. 02. 2010]
8. Orolinová, M.: *Chémia a životné prostredie*. Trnavská univerzita v Trnave. Pedagogická fakulta : 2009, 120 s., ISBN 978-80-8082-198-9

DISTRIBÚCIA ŤAŽKÝCH KOVOV V ČISTIARENSKÝCH KALOCH

Dagmar SAMEŠOVÁ – Anna ĎURICOVÁ

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta ekológie a environmentalistiky, Masarykova 24, 96053 Zvolen, samesova@vsld.tuzvo.sk, duricova@vsld.tuzvo.sk

ABSTRACT

(Samešová D., Ďuricová A.: Heavy Metals in Sewage Sludge)

The use of sewage sludge and sediments in agriculture and forestry is outlined in Act No. 188/2003 for the application of sewage sludge and bottom sediments into soil. It is complemented with Act No. 203/2009. The goal of this paper is to highlight the distribution of chosen metals in sewage sludge related to the primary concentration of sewage water, the method of stabilization and usage of complementary materials for drainage. We were investigating sewage sludge from ČOV Banská Bystrica and ČOV Banká Štiavnica. For certain metals we have discovered the influence of sewage sludge stabilization on cumulation of the metal in sewage. However, influences of additive polyelectrolyte was not confirmed.

Key words: heavy metals, sewage sludge, waste treatment

ÚVOD

Využitie čistiarenských kalov zapracovaním do pôdy je proces, ktorým človek vracia prírode, čo si z nej „požičal“ – živiny. Pôda je zložitý komplex a zapracovanie kalov má okrem pozitív negatíva v podobe kumulácie rizikových látok. Kontaminá-

cia pôdy z hnojív a atmosféry sa v priemere odhaduje pre jednotlivé prvky nasledovne: As 16, Cd 20, Pb 260, Zn 3800 g/ha/r [1]. Cieľom príspevku je poukázať na distribúciu vybraných kovov v kaloch v závislosti od vstupnej koncentrácie v odpadovej vode, spôsobe stabilizácie, ale aj používaných pomocných látok pri odvodňovaní.

Tab. 1 Limitné hodnoty vybraných rizikových prvkov v čistiarenských kaloch aplikovaných na poľnohospodársku pôdu

Tab. 1 The limits of the hazardous elements in sewage sludge

Rizikový prvok Hazardous metal	Limitná hodnota (mg/kg) Limit (mg/kg)
Arzén	20
Kadmium	10
Chróom	100
Meď	1000
Ortuť	10
Nikel	300
Olovo	750
Zinok	2500

Aplikáciu kalov a sedimentov do poľnohospodárskej a lesnej pôdy upravuje zákon 188/2003 Z. z. o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy, doplnený zákonom 203/2009 Z. z. Zákaz aplikácie kalu sa vzťahuje na kal, v ktorom koncentrácia rizikových látok prevýši limitnú hodnotu aspoň v jednom sledovanom ukazovateli podľa tabuľky 1.

Z prehľadu produkcie čistiarenskeho kalu a nakladenia s ním v SR vyplýva, že do pôdy sa zapracováva v priemere okolo 71 % čistiarenskeho kalu (tab. 2).

kovov v pôde, napriek tomu v súvislosti s fyzikálno-chemickými pochodmi môže po čase dochádzať k ich kumulácii, z tohto dôvodu napr. Takáč a Szabová [4] odporúčajú v pôdach po aplikácii kalov dlhodobo sledovať mobilné a mobilizovateľné formy ťažkých kovov. Neriadená aplikácia kalov do pôdy pred rokom 2003 viedla v niektorých lokalitách Slovenska k výraznému nárastu ťažkých kovov v pôdach [5]. Bezpečným riešením je znížiť koncentráciu ťažkých kovov v kaloch na minimum.

Tab. 2 Produkcia a využitie čistiarenskeho kalu v SR [2]
Tab. 2 Production and utilization of the sewage sludge

Rok Year	Produkcia kalu (sušina) t/r Sewage sludge production (dry mater) tons/year	z toho/from that					
		Aplikácia do pôdy Application to soil		Dočasné uskladnenie Temporary storage		uloženie na skládku odpadu Dumping	
		t/r tons/year	%	t/r tons/year	%	t/r tons/year	%
2001	53 350	37 855	1,0	8 493	15,9	7 002	13,1
2002	51 270	41 960	81,8	4 870	9,5	4 440	8,7
2003	54 340	39 330	72,4	6 900	12,7	8 110	14,9
2004	53 110	42 530	80,1	5 860	11,0	4 720	8,9
2005	56 360	39 120	69,4	8 710	15,5	8 530	15,1
2006	54 780	39 405	71,9	6 130	11,2	9 245	16,9
2007	55 305	42 315	76,5	9 400	17,0	3 590	6,5

Podľa niektorých autorov aj pri dodržaní platných limitov sa v pôde za istých podmienok môžu kumulovať ťažké kovy po aplikácii čistiarenských kalov. Súčasnosti sú v krajinách EÚ aplikované čistiarenské kaly len asi na 5 % poľnohospodárskej pôdy. Všeobecné obmedzenie ukladania organických látok na skládkach môže v EÚ viesť k výraznému zvýšeniu aplikácie kalov do pôdy. Podľa výsledkov monitoringu pôdy sú v SR koncentrácie väčšiny rizikových kovov podlimitné a to najmä v prípade arzenu, chrómu, niklu a zinku. U kadmia a olova sa prejavili nadlimitné hodnoty v podhorských oblastiach [3], kde sú ich obsahy zvýšené prevažne v dôsledku zvetrávania a oxidácie najrôznejších zrudnení.

Aplikácia čistiarenských kalov v zmysle platnej legislatívy pri dodržaní platných limitov nespôsobí nadlimitné koncentrácie rizikových

Výskyt a toxicita vybraných ťažkých kovov

Podľa výsledkov monitoringu v ornici, resp. humusovom horizonte mikroelementy (Cu, Zn, Fe, Mn) sú zastúpené v hodnotených pôdach SR v koncentráciách stredných až vysokých, z hľadiska výživy rastlín nie sú ich obsahy deficitné. Priemerný obsah medi sa pohybuje od 1,1 do 8,2 mg/kg, priemerný obsah zinku sa pohybuje v rozpätí od 1,4 do 4,6 mg/kg, čo sú koncentrácie stredné až vysoké. Priemerný obsah mangánu sa pohybuje v rozpätí od 26,6 do 83,7 mg/kg, čo je obsah stredný. Priemerný obsah železa sa pohybuje v pomerne širokom rozpätí od 34,4 do 111,8 mg/kg, to potvrdzuje na jeho výraznejšiu priestorovú heterogenitu, taktiež ide o obsah stredný až vysoký [6].

V optimálnom rozsahu patrí medzi medzi esenciálne prvky pre rastliny aj živočíchov. Nadmerný

príjem medi má negatívny účinok na gastroendokrínologický i respiračný systém a štatisticky preukazný karcinogénny účinok. Toxické sú hlavne rozpustné soli medi – napr. pentahydrát síranu meďnatého (modrá skalica) a chlorid meďný, ktoré sú súčasťou prípravkov na ošetrovanie rastlín [10].

Podobne ako meď v optimálnom koncentračnom intervale patrí zinok k esenciálnym prvkom pre rastlinný aj živočíšny organizmus. Nebezpečnosť vysokých koncentrácií zinku v pôde je v jeho fytotoxicite – pri vysokých obsahoch v môže znížiť pôdnu úrodnosť. Toxicita zinku sa prejavuje v redukcii rastu koreňov a listov. Vysoký obsah Zn v pôdnom roztoku depresívne pôsobí na príjem P a Fe. Tolerantné druhy rastlín, ktoré dobre rastú aj na pôdach s abnormálne vysokou koncentráciou zinku, metabolicky vიაžu zinok do bunkových stien, konkrétne na pektátovú frakciu [11]. Negatívny účinok na človeka sa prejavuje poruchami gastroendokrínologickými a respiračnými.

Kadmium nepatrí k esenciálnym prvkom a pri prekročení limitnej koncentrácie pôsobí toxicky. Medzi najčastejšie uvádzané symptómy fytotoxicity kadmia patria chloróza listov, hnednutie koreňových vláskov, prípadne špičiek koreňov rastlín, červenohnedé sfarbenie listovej žilnatiny a výskyt fialovohnedých škvŕn na listoch, v extrémnych prípadoch uschýnanie a opadávanie listov [7]. Vysoká koncentrácia v pôde má tiež významne inhibičný účinok na rast a aktivitu pôdnych mikroorganizmov [8]. Kadmium vykazuje aj štatisticky preukaznú priamu toxicitu pre ľudský organizmus, má karcinogénny, mutagénny a teratogénny účinok.

Železo patrí k esenciálnym prvkom, nadbytok sa v pôdach väčšinou nevyskytuje, častejšie sú príznaky nedostatku (chloróza, poruchy rastu). Vysoké koncentrácie železa pôsobia toxicky, obmedzuje sa rast koreňov, listy nadobúdajú tmavé zafarbenie [9].

Nároky na mangán sú obyčajne malé a jeho vysoký obsah v rozpustnej forme môže pôsobiť toxicky. Nadbytok Mn sa prejavuje väčšinou na silne kyslých stanovištiach a po hnojení kyslo pôsobiacimi hnojivami, tiež na pôdach, kde je malá aktivita mikroorganizmov oxidujúcich Mn^{2+} na menej prístupný Mn^{3+} a Mn^{4+} . Nadbytok Mn^{2+} v pôdach obmedzuje príjem Mg a Fe rastlinami [12].

MATERIÁL A METÓDY

Odber vzoriek

Distribúcia vybraných kovov v čistiarenských kaloch sa skúmala v dvoch čistiarniach odpadových vôd (Banská Bystrica a Banská Štiavnica), ktoré sú odlišné technológiou spracovania kalu. Na analýzu sa odberali:

vzorky vstupnej vody,
vzorky výstupnej vody,
vzorky stabilizového kalu pred odvodnením (bez prídavku a s prídavkom kationového polyelektrolytu).

Vzorkovanie sa realizovalo počas jedného roka v trojmesačných intervaloch.

Stanovenie koncentrácie ťažkých kovov

Ťažké kovy sme stanovili vo vzorkách vody aj v kaloch po predchádzajúcej mineralizácii za mokra mikrovlnným rozkladom metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (podľa STN ISO 8288).

Stanovenie vyluhovateľnosti

Následná vyluhovateľnosť bola **stanovená vyluhovaním vzorky kalu v deionizovanej vode v pomere 1:10**.

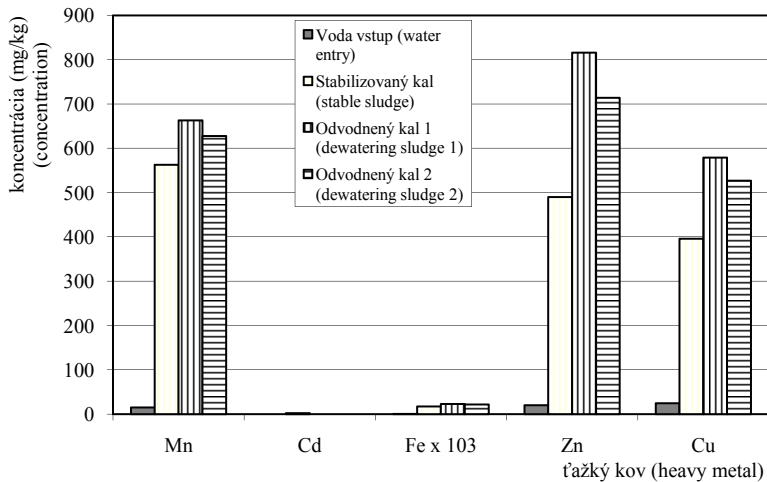
VÝSLEDKY

Priemerné hodnoty vybraných piatich ťažkých kovov v kale sú zhrnuté v tab. 3. V porovnaní s limitnými hodnotami (tab. 1) je mierne prekročená hodnota zinku a kadmia v kale z ČOV Banská Štiavnica. Pre mangán a železo nie sú dané limity, ale všeobecne sa obsah týchto prvkov v pôdach hodnotí ako stredný až vysoký, v kaloch majú oba prvky pomerne vysoké koncentrácie. Meď sa v kaloch vyskytuje vo výrazne podlimitných koncentráciách.

Tab. 3 Výsledky stanovenia ťažkých kovov vo vzorkách kalov a ich supernatatoch
 Tab. 3 The results of heavy metals determination in sludges and their supernatants

Vzorka/ Sample	Mn	Cd	Fe	Zn	Cu
BB a [mg/kg]	563	2,4	17 259	490	396
BB b [mg/kg]	663	0	22 900	816	579
BB c [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	178	3	661	15	37
BB d [mg/kg]	628	0	21 818	714	527
BB e [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	62	0	628	27	43
BŠ a [mg/kg]	791	13,6	12 141	1 604	219
BŠ b [mg/kg]	1184	23,2	17 500	2 005	290
BŠ c [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	762	0	1 255	0	12
BŠ d [mg/kg]	1158	26,8	16 283	2 766	340
BŠ e [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	414	0	1 123	72	43

- a – pôvodný neodstrednený kal/ not skimmed sludge
 b – kal pred prídavkom polyelektrolytu po odstredení – odvodnený kal 1/ **sludge before addition of polyelectrolyte and after centrifugation-dewatering sludge**
 c – supernatant z kalu pred prídavkom polyelektrolytu po odstredení/supernatant of sludge before **addition of polyelectrolyte** after centrifugation
 d – kal po prídavku polyelektrolytu po odstredení – odvodnený kal 2/ **sludge after addition of polyelectrolyte and after centrifugation**
 e – supernatant z kalu po prídavku polyelektrolytu po odstredení/supernatant of sludge after addition of polyelectrolyte and after centrifugation

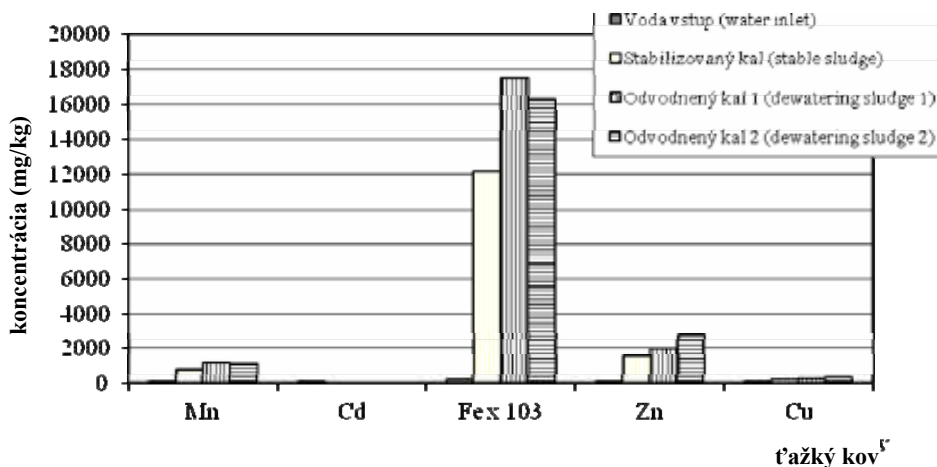


Obr. 1 Distribúcia vybraných kovov v systéme kal-voda ČOV Banská Bystrica

Fig. 1 Distribution of the selected metals in system sludge-water treatment plant Banská Bystrica

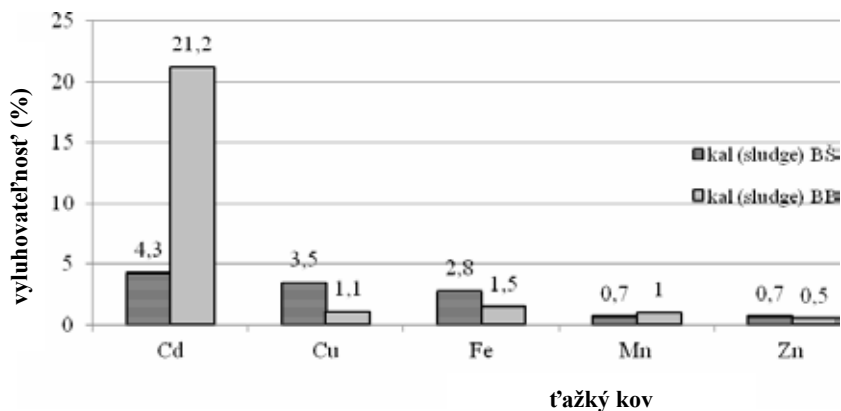
Priemerná koncentrácia vybraných ťažkých kovov v systéme kal – voda na ČOV Banská Bystrica je prezentovaná na obr. 1. Kumulácia kovov v kaloch je preukazná, neprejavil sa výrazný vplyv prídavku organických flokulantov, v rámci laboratórnych experimentov došlo dokonca k miernemu

poklesu koncentrácie u všetkých sledovaných kovov od 4 do 12 %. Obdobné výsledky sa dosiahli na ČOV Banská Štiavnica, s výnimkou distribúcie zinku, ktorý sa naopak po prídavku polyelektrolytu kumuloval (zvýšenie koncentrácie o 37%; obr. 2).



Obr. 2 Distribúcia vybraných kovov v systéme kal-voda ČOV Banská Štiavnica

Fig. 2 Distribution of the selected metals in system sludge-water treatment plant Banská Štiavnica



Obr. 3 Následná vyluhovateľnosť stabilizovaného a odvodneného kalu v %

Fig. 3 Subsequent leaching of the stable and dewater sludge in %

Vzorky odvodneného kalu sa následne podrobili skúške vyluhovateľnosti v destilovanej vode, pH výluhu bolo u všetkých vzoriek neutrálne, až mierne zásadité (6,94 – 7,44). Mobilita sledovaných kovov sa pohybovala od 0,5 % (Zn) po 21,2 % (Cd; obr. 3).

ZÁVER

Experimentálne sa potvrdila rôzna schopnosť kumulácie kovov v kaloch. Najvyššie hodnoty pre anaeróbne aj anaeróbne stabilizovaný kal sa zistili

u Fe, Zn, Mn, Cu. Kumulácia kovov po prídavku polyelektrolytov sa prejavila len v aeróbne stabilizovanom kale v Banskej Štiavnici. Následná vyluhovateľnosť kovov preukázala vyššiu mobilitu kovov v anaeróbne stabilizovanom kale u kadmia, ostatné kovy sa kumulovali výraznejšie u aeróbne stabilizovaného kalu (Cu, Fe), resp. nevykazovali významné rozdiely vo vyluhovateľnosti.

PodĎakovanie:

Autori ďakujú agentúre MŠ SR KEGA, projekt č. 3/6211/08

SÚHRN

Cieľom príspevku je poukázať na distribúciu vybraných kovov v kaloch v závislosti od vstupnej koncentrácie v odpadovej vode, spôsobe stabilizácie, ale aj používaných pomocných látok pri odvodňovaní. Distribúciu vybraných kovov v čistiarenských kaloch bola skúmaná v dvoch čistiarniach odpadových vôd (Banská Bystrica a Banská Štiavnica), ktoré sa líšia technológiou spracovania kalu. V porovnaní s limitnými hodnotami pre aplikáciu do pôdy je mierne prekročená hodnota zinku a kadmia v kale z ČOV Banská Štiavnica. Pre mangán a železo nie sú dané limity, ale všeobecne sa obsah týchto prvkov v pôdach na Slovensku hodnotí ako stredný až vysoký, v kaloch majú oba prvky pomerne vysoké koncentrácie. Používanie organických flokulantov nemá výrazný vplyv na kumuláciu kovov v kale, v rámci laboratórnych experimentov dochádza dokonca k miernemu poklesu koncentrácie u všetkých sledovaných kovov v rozmedzí od 4 do 12 %, okrem zinku, ktorý sa naopak po prídavku polyelektrolytu výrazne kumuloval (zvýšenie koncentrácie o 37 %). Následná vyluhovateľnosť kovov preukázala vyššiu mobilitu kovov v aeróbne stabilizovanom kale.

LITERATÚRA

1. FARGAŠOVÁ, A.: Distribúcia kovov v životnom prostredí, 2009, UK v Bratislave, PF, Katedra ekotoxológie a fyziotaktiky, dostupné na http://www.enviro.edu.sk/database/environmentalne_problemy/distribucia_kovov_v_zivotnom_prostredii/Enviro-edu_4012_Globalne_znecistenie_kovmi.pdf
2. GERGELOVÁ, Z.: Využitie čistiarenských kalov a dnových sedimentov v poľnohospodárstve. Nitra: Agroinštitút, 2008, s. 6.
3. KANIANSKA, R.: Pôda a jej stav v Európskej únii. In: *Enviromagazín* 4/2007, s. 23.
4. TAKÁČ, P., SZABOVÁ, T.: Biodostupnosť ťažkých kovov v pôdach po aplikácii čistiarenských kalov. In: *Acta regionalia et environmentalia* 1/2008, s. 27.
5. SZABOVÁ, T. et al: Kumulácia ťažkých kovov v pôdach po aplikácii čistiarenských kalov. In: *Acta Montanistica Slovaca*, ročník 3, 1998, 4., 473–477.
6. KOBZA, J.: Priebežná správa ČMS – Pôda, dostupné na: www.iszp.sk/zlozky/csm_poda/prieb_sprava/poda.html
7. CIBULKA, J., DOMAŽLICKÁ, E., KOZÁK, J.: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfére. Praha: Academia, 1991. 432 s. ISBN 80-200-0401-7
8. ALLOWAY, B. J.: The behaviour of heavy metals in sludge – amended soils. In: *Science of Total Environment*, 100. 1991, s. 151 – 176.
9. NEČAS, T.: Výživa a hnojení ovocných kultúr. In: *Pěstiteľské technologie – Výživa – Multimediální texty Ovocnictví*, 21004, s. 5. dostupné na: http://tilia.zf.mendelu.cz/ustavy/551/ustav_551/eltronic_ovoc/_private/ovoc_1/data/vyziva.pdf
10. Environmentálne záťaž – stav riešenia v Európe a na Slovensku. In: *ENVIROMAGAZÍN MČ* 2/2009, s. 4 – 7.
11. RICHTER R., HLUŠEK J.: Výživa a hnojení rostliny – obecná část. Brno : MZLU, 177 s.
12. KULICH, J.: Rizikové prvky v agroekologických podmienkach Homej Nitry. In: *Acta fytotechnica XLIX*. Nitra: VŠP, 1994. 150 s. ISBN 80-7137-145-9

RIZIKO KONTAMINÁCIE PODZEMNÝCH VÔD DUSIČNANMI

Igor SOBOCKÝ – Katarína NOVÁKOVÁ

Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, Gagarinova 10, 827 13 Bratislava,
i.sobocky@vupop.sk, k.novakova@vupop.sk

ABSTRACT

(Sobocký I., Nováková K.: Risk of nitrates groundwater contamination)

Nitrate leaching risk as affected by irrigation and fertilization has been investigated in the field trial. There is clay-loamy soil with good soil water retention properties, so the solute penetration to deep layers and to groundwater is limited. The bigger nitrates content in lysimetric water was observed on irrigated and fertilized areas early in the spring. Rational control of soil water regime and nutrient regime is important not only for economical reasons (saving irrigation water and fertilizers) but especially from the point of view environmental protection.

In the paper there are the results of monitoring, during that nitrates content in drainage water on 50 sites of agricultural soils of Slovakia was analysed in the period 2005–2008. The monitoring was realized according Act. NO. 364/2004 Coll. On Water Resources, which defines vulnerable regions of agriculturally used areas and determines conditions for water contamination decrease from agricultural resources.

Key words: groundwater contamination, nitrates leaching, drainage water, monitoring

ÚVOD

Kvalita podzemnej vody ako významného zdroja pitnej vody hrá dôležitú úlohu v oblasti ochrany životného prostredia. V súvislosti so stále sa zvyšujúcim znečistením hydrosféry je dôležité poznať nielen zdroje znečistenia, ale aj podmienky, pri ktorých dochádza ku kontaminácii. Významným zdrojom znečistenia podzemných vôd je poľnohospodárska výroba. V rámci rastlinnej výroby sú to najmä dusíkaté hnojivá, ktoré sa pri intenzívnom hospodárení každoročne aplikujú do pôdy a môžu sa transportom cez pôdny profil dostať až do podzemných vôd. Na znečistení pôdy a podzemnej vody sa veľkou mierou podieľajú aj veľkochovy hospodárskych zvierat. Znečisťujúce látky sa však môžu na povrch pôdy dostať aj nepoľnohospodárskou činnosťou, napr. priemyselnými imisiami alebo haváriami.

Potreba riešiť problém znečisťovania vodných zdrojov dusičnanmi vyplýva z toho, že až 83,8 %

pitných vôd u nás má pôvod v podzemných vodách, ktoré sa prevažne nachádzajú v oblastiach s intenzívnou poľnohospodárskou výrobou (2). Mimoriadna pozornosť sa venuje najmä ochrane podzemných vôd Žitného ostrova, ktoré sú najväčšou zásobárňou pitných vôd v strednej Európe a intenzívne sa využívajú ako zdroj pitnej vody pre Bratislavu a široké okolie.

Dusičnanový ión vzhľadom na svoje fyzikálno-chemické vlastnosti nie je schopný špecificky sa adsorbovať v pôde na rozdiel od iných kontaminantov, napr. ťažkých kovov, a tak sa často dochádza k jeho možnému vyplavovaniu predovšetkým v podmienkach vysokej koncentrácie dusíkatých zlúčenín v pôdnom prostredí. Možnosti vertikálneho posunu a vyplavovania dusičnanov z pôdneho prostredia ovplyvňuje v prvom rade prirodzená existencia biologických nitrifikačných procesov uvoľňujúcich rozpustné a spolu s vodou mobilné dusičnany. Z rozpustných foriem dusíka majú najväčšie predpoklady pre vyplavovanie z pôdy práve

dusičnany, ktoré sa v podstate pohybujú v súlade s pohybom pôdnej vody. Voda je principiálne hlavným činiteľom migrácie dusičnanov z pôdneho prostredia. Z tohto dôvodu je nevyhnutné poznať predovšetkým hydrofyzikálne vlastnosti pôdy, ktoré najviac ovplyvňujú pohyb vody a s ňou aj pohyb rozpustených látok v pôdnom profile, prípadne aj riziko ich prieniku do podzemnej vody (8, 10). Toto riziko sa môže vyskytnúť pri nadbytku vody v pôde a po intenzívnych zrážkach alebo v závlahových podmienkach pri nadmernej závlaha a samozrejme len v prípade dostatočného obsahu dusičnanov v pôde. Pôdny roztok sa vtedy posúva pod koreňovú zónu rastlín, čím sa znižuje účinnosť hnojenia a rastie zároveň potenciálne ohrozenie životného prostredia. Ak sú podmienky pre pohyb pôdneho roztoku vertikálnym smerom a podorničná oblasť je dobre priepustná (tvorí ju piesok alebo štrk) a v pôdnom profile vystupuje vysoko podzemná voda, vznikajú predpoklady pre intenzívne vyplavovanie. Ak sú podmienky pre horizontálny pohyb pôdneho roztoku, napr. na sklonených pozemkoch po výdatných zrážkach, dochádza k povrchovému splavovaniu dusičnanov do vodných tokov (5). Dusičnany sa najintenzívnejšie vyplavujú koncom zimného obdobia a v jarnom období, keď je pôda bez vegetačného krytu. Početné analýzy lyzimetrických a drenážnych vôd u nás i v zahraničí to jednoznačne dokazujú (3, 7, 4, 6).

Drenážne vody významnou mierou môžu odvádzať živiny z poľnohospodárskej krajiny, a preto môžu znamenať trvalý alebo potenciálny zdroj znečistenia, ktorým sú ohrozené podzemné vody ale aj povrchové toky, ktoré sú ich recipientmi. Kvalita drenážnych vôd je závislá najmä od kvality a vlastností pôdneho profilu, z ktorého je prebytočná pôdna voda odvádzaná. Ide najmä o poľnohospodárske pôdy, ktoré sú potenciálnym zdrojom znečisťujúcich látok, či už prirodzeného alebo antropogénneho pôvodu. Problémy môžu nastať v oblastiach, kde sa v poľnohospodárskej výrobe dôsledne nedbá na dodržiavanie zásad správnej poľnohospodárskej praxe (1, 12).

Slovenská republika ako nový člen Európskej únie bola povinná implementovať viaceré smernice a nariadenia zamerané na problematiku životného prostredia, teda aj ochrany vôd. Jednou z nich je Nitrátová smernica 676/1991 EC, ktorá sa týka ochrany vôd pred znečistením dusičnanmi z poľnohospodárskych zdrojov. Pojednáva o povrchov-

vých a podzemných vodách, definuje kritériá pre identifikovanie tzv. zraniteľných oblastí, zahrňuje otázku implementácie Kódexu správnej poľnohospodárskej praxe a uvádza metodické pokyny na monitorovanie ochrany vôd.

Cieľom smernice alebo tzv. Nitrátovej direktívy je súbor opatrení smerujúcich k zníženiu možností znečistenia vodných zdrojov (podzemných aj povrchových) dusičnanmi, ktoré môžu pochádzať z minerálnych aj hospodárskych hnojív a to vtedy, keď sú aplikované v nadmerných dávkach a v nesprávnom čase, alebo keď sú zle uskladňované. Od členských štátov Európskej únie sa vyžaduje, aby identifikovali vody, ktoré sú ovplyvnené, alebo potenciálne môžu byť ovplyvnené dusičnanovým znečistením v súlade s kritériami na identifikáciu vôd v zraniteľných oblastiach.

Zraniteľné oblasti sú definované v zákone NR SR č. 364/2004 Z. z. o vodách, v § 34 ako poľnohospodársky využívané územia, z ktorých odtiekajú vody zo zrážok do povrchových vôd, alebo vsakujú do podzemných vôd, a v ktorých je koncentrácia dusičnanov vyššia ako 25 mg.l⁻¹ v podzemných a 50 mg.l⁻¹ v povrchových vodách alebo sa môžu v blízkej budúcnosti tieto limity prekročiť. Pretože v oblastiach s vybudovanými odvodňovacími stavbami môže dochádzať ku kontaminácii dusičnanmi výraznejšie, na základe legislatívneho rozhodnutia sa začalo s monitoringom kvality drenážnych vôd (11).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Problematika prieniku dusičnanov do podzemných vôd sa riešila na výskumno-prevádzkovej stanici v Moste pri Bratislave v rokoch 2004–2006. Na poľnom stacionárnom pokuse s rôznymi variantmi hnojenia a závlahového režimu sa v podkoreňovej zóne zachytávali priesakové vody plochými lyzimetrami.

Lokalita sa nachádza v hornej časti Žitného ostrova a vlastnosťami pôdy reprezentuje značnú časť závlahového územia Slovenska. Z hľadiska zrážok ide o výrazne deficitnú oblasť, najmä pri plodinách s dlhým vegetačným obdobím. Pôda je charakterizovaná ako černoziem karbonátová, ktorá sa vyznačuje dobrými fyzikálnymi vlastnosťami. Voda dobre presakuje do nižších vrstiev pôdy, keďže pôdotvorným substrátom sú piesočnato-hlinité až hlinité karbonátové náplavy, ktoré v hĺbke

1,1 – 1,35 m postupne prechádzajú do piesku, resp. štrku. V Slovenskej republike patrí táto pôda medzi najúrodnejšie a pri optimálnych podmienkach živinového a vodného režimu poskytuje vysoké úrody pestovaných plodín. Hoci táto lokalita nemá vysokú hladinu podzemnej vody, ktorá je základným rizikovým parametrom z hľadiska prieniku dusičnanov do podzemnej vody, nachádza sa tu štrkové podložie, ktoré je veľmi dobrým hydraulickým spojením s podzemnou vodou. Podrobný popis lokality z klimatického hľadiska a z hľadiska vlastností pôdy je uvedený v práci (9).

Mesačné úhrny zrážok vo vegetačnom období v rokoch 2004–2006 v porovnaní so zrážkovým normálom sú uvedené v tabuľke 1.

V tabuľke 2 je uvedený prehľad hnojenia dusíkatými hnojivami počas rokov 2004–2006 na hnojenom variante.

V tabuľke 3 sú uvedené závlahové dávky aplikované v rokoch 2004–2006 na zavlažovanom variante.

V roku 2004 bol na pokusnej ploche jarný jačmeň, v roku 2005 ozimná pšenica a v roku 2006 cukrová repa.

Tab. 1 Zrážky vo vegetačnom období 2004–2006, Most pri Bratislave

Tab. 1 Rainfall in vegetation season 2004–2006, Most pri Bratislave

Mesiac	Normál [mm]	2004 [mm]	% normálu	2005 [mm]	% normálu	2006 [mm]	% normálu
IV.	39	34,6	88,7	49,4	126,7	62,4	160,0
V.	55	50,0	90,9	29,0	52,7	111,4	202,5
VI.	59	89,8	152,2	28,9	49,0	58,0	98,3
VII.	61	31,7	52,0	110,3	180,8	17,0	27,9
VIII.	51	56,1	110,0	130,1	255,1	132,0	258,8
IX.	40	39,8	99,5	38,3	95,8	15,2	38,0
X.	44	40,6	92,3	1,1	2,5	28,8	65,5

Tab. 2 Hnojenie dusíkatými hnojivami v rokoch 2004–2006, Most pri Bratislave

Tab. 2 Fertilization with nitrogen fertilizers in 2004–2006 years, Most pri Bratislave

Rok, plodina	Termín aplikácie	Dávka N [kg/ha]
2004 jarný jačmeň	jeseň 2003	67,5
2005 ozimná pšenica	jeseň 2004	45
	jar 2005	45
2006 cukrová repa	jar 2006	135

Tab. 3 Závlahové dávky aplikované v rokoch 2004–2006, Most pri Bratislave

Tab. 3 Irrigation doses applicated in 2004–2006 years, Most pri Bratislave

Rok, plodina	Termín aplikácie	Závlahová dávka [mm]	Celkové závlahové množstvo [mm]
2004 jarný jačmeň	17. 6. 2004	15	35
	19. 6. 2004	20	
2005 ozimná pšenica	21. 6. 2005	24	39
	26. 6. 2005	15	
2006 cukrová repa	21. 6. 2006	20	60
	11. 7. 2006	40	

Na zachytávanie priesakových vôd boli použité ploché lyzimetre umiestnené v hĺbke 0,6 m na nehnojenom a hnojenom variante a na nezavlažovanom a zavlažovanom variante. Prehľad variantov:

- | | |
|--------------------|-----------------|
| nehnojené varianty | – nezavlažovaný |
| | – zavlažovaný |
| hnojené varianty | – nezavlažovaný |
| | – zavlažovaný |

Obsah dusičnanov v lyzimetrových vodách sa stanovil spektrofotometricky na prístroji Skalar San Plus System.

Výskyt dusičnanov v drenážnych vodách poľnohospodárskych pôd SR sa sledoval v rámci monitoringu v rokoch 2005–2008. Bolo vybraných 50 odberných miest tak, aby sa nachádzali na plochách s vybudovanými odvodňovacími stavbami. Sú to drenážne (podpovrchové) zariadenia alebo príkopové (povrchové) zariadenia, z ktorých sa drenážne vody odvádzajú do recipientov. Kvalita drenážnych vôd je závislá od kvality a vlastností pôdneho profilu, z ktorého sa prebytočná voda odvádza. Pri výbere monitorovacích lokalít sa postupovalo podľa nasledujúcich kritérií:

- poľnohospodárstvo je hlavnou činnosťou v záchytnnej oblasti monitorovaného odvodňovacieho zariadenia
- kvalita vody nie je ovplyvňovaná žiadnou priemyselnou výrobou a čo najmenej ovplyvňovaná odpadovými vodami z intravilánov sídiel obyvateľov
- odvodňované územia tvoria identifikovateľnú hydrografickú zónu – región
- odberné miesta sa nachádzajú v drenážnych šachtách alebo v odvodňovacích kanáloch, v miestach pred ich vyústením do recipientov
- ľahká prístupnosť lokality
- primerané priestorové rozmiestnenie odberných miest po celom území Slovenska vzhľadom na limitovaný počet (50 odberných miest).

Vzorky odobraných drenážnych vôd boli prepravené do laboratória, kde sa stanovil obsah dusičnanov rovnakou metódou ako v lyzimetrových vodách.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hydrofyzikálne vlastnosti pôdy majú dôležitú úlohu pri pohybe vody a rozpustených látok v pôde. Pôda na stacionárnom pokuse v Moste pri

Bratislave je na základe zrnitosti zložená prevažne ílovitohlinitá, v hlbších horizontoch miestami prechádza do piesočnatohlinitej. Ílovitohlinitá pôda sa vyznačuje dobrou retenciou vody v pôde, čo znamená, že pôda je schopná udržať v pôdnom profile pomerne veľké množstvo vody spolu s rozpustenými látkami. Veľká retenčná schopnosť pôdy zabraňuje prieniku pôdneho roztoku do hlbších vrstiev, prípadne až do podzemnej vody. Nižšiu retenciu má piesočnatohlinitá pôda, tá je ale v hlbších horizontoch, kde pri štandardných podmienkach neprebíhajú také veľké zmeny vlhkosti pôdy ako vo vrchných vrstvách. Z hľadiska zrnitosti a retencie pôdy nie je pokusná lokalita riziková pre vyplavovanie dusičnanov (9).

Výsledky analýzy priesakových lyzimetrových vôd, ktoré boli zachytené v hĺbke 0,6 m z nehnojených a hnojených variantov, sú uvedené v tabuľke 4.

Z tabuľky je zjavné, že k vyplavovaniu dusičnanov dochádzalo v skorom jarnom období, kedy bol pôdny profil ešte dostatočne zásobený vodou zo zimných zrážok. Na obsah vody v pôde podstatným spôsobom vplývali zrážky a závlaha. V rokoch 2004–2006 boli závlahové dávky aplikované až od druhej polovice júna a vyplavovanie dusičnanov už neovplyvnili. Výnimkou bol rok 2006, v ktorom zrážkovo nadpriemerné jarné mesiace a následné zavlažovanie mali za následok, že k zachyteniu lyzimetrových vôd došlo aj v júli. Počas vegetačného obdobia plodiny odčerpávali pôdnu vodu aj z hlbších vrstiev pôdy, preto deficit vody v hlbších vrstvách nedovolil, aby dochádzalo k prieniku pôdneho roztoku pod koreňovú oblasť. Prenos vody spolu s dusičnanmi do väčšej hĺbky je možný iba v prípade nasýtenia celého pôdneho profilu. Priesakové lyzimetrové vody boli zachytené viac na zavlažovaných variantoch ako na nezavlažovaných variantoch, hoci sa závlaha aplikovala neskôr, ako bol pozorovaný priesak. Prejavil sa vplyv predchádzajúcich rokov, v ktorých sa na stacionárnom pokuse zavlažovalo, preto na zavlažovaných variantoch bola dlhodobo väčšia vlhkosť pôdy ako na nezavlažovaných variantoch.

Obsah dusičnanov v priesakových lyzimetrových vodách je pochopiteľne väčší na hnojených variantoch v porovnaní s nehnojenými variantmi. Koncentrácia najmä na hnojených variantoch niekoľkonásobne prekračuje limitné hodnoty. Na pokusnej ploche, ktorá je dlhodobo hnojená, je však

v dôsledku mineralizácie pôdnej organickej hmoty a hnojenia dusíkatými hnojivami nahromadené väčšie množstvo dusičnanov, ktoré je vo vegetačnom období intenzívne spotrebované porastom. Priesakové vody boli zachytené plochými lyzimetriami, ktoré boli osadené pomerne plytko pod povrchom, v hĺbke 0,6 m, takže v skorom jarnom období pri dostatočnom prevlhčení pôdneho profilu sa dusičnany z takejto hĺbky veľmi ľahko vyplavili. Vo väčšej hĺbke na tejto lokalite nebol priesak pozorovaný. Nie je preto možné predpokladať, že nameraný vysoký obsah dusičnanov v hĺbke 0,6 m na stacionárnom pokuse by sa skutočne prejavil v kontaminácii podzemnej vody.

Nebezpečenstvo kontaminácie podzemnej vody dusičnanmi hrozí, ak sa v pôde nachádzajú makropóry, ktorými môže pôdny roztok veľmi rýchlo postupovať do podkoreňovej zóny a odtiaľ smerom nadol až k podzemnej vode, čiže môže dochádzať k preferovanému prúdeniu. Preferované prúdenie však vzniká iba pri určitých špecifických pomienkach, ak sú makropóry otvorené na povrchu pôdy a ak intenzita prúdenia zrážkovej alebo závlahovej vody je väčšia ako intenzita infiltrácie do pôdnej matrice. Preferované prúdenie nastáva iba v prípade extrémnych hydrologických situácií, napr. po privalovom daždi, ktorý nasleduje po dlhotrvajúcom suchu (8). Ochrana podzemných

vôd pred kontamináciou dusičnanmi spočíva predovšetkým v racionálnom zavlažovaní a hnojení, t. j. je nutné aplikovať menšie závlahové dávky nízkou intenzitou a pri hnojení dusíkatými hnojivami dbať, aby dávky neboli aplikované koncom zimného obdobia a skoro na jar, kedy dochádza k najintenzívnejšiemu vyplavovaniu. Racionálne riadenie vodného a živinového režimu pôdy je dôležité aj z ekonomických dôvodov, pretože dochádza k úspore závlahovej vody a hnojív.

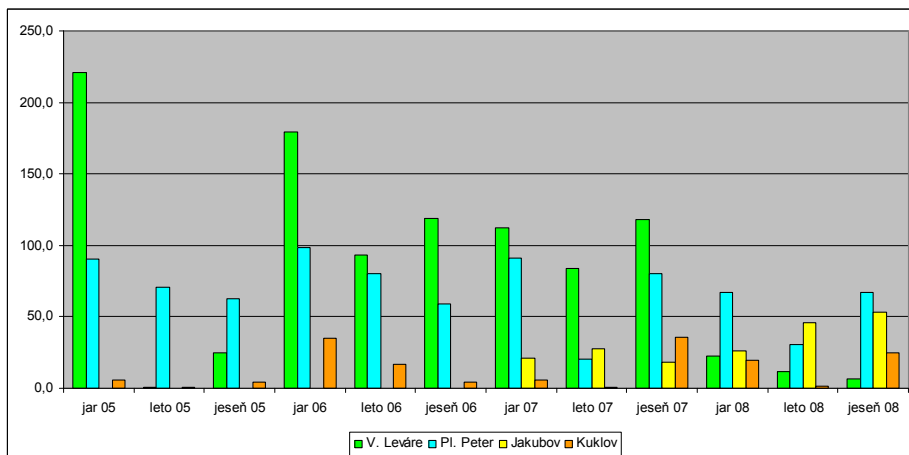
Monitoring kvality drenážnych vôd sa uskutočňoval v rokoch 2005 – 2008 na 50 odberných miestach na Slovensku. Obsah dusičnanov v drenážnych vodách sa sledoval 5 krát za rok a výsledky boli vyhodnotené graficky (11). Pri hodnotení obsahu dusičnanov v drenážnych vodách sa vychádzalo z prílohy zákona NR SR č. 364/2004 Z. z. o vodách, v ktorom sú stanovené najvyššie prípustné hodnoty obsahu dusičnanov 25 mg/l v podzemných vodách a 50 mg/l v povrchových vodách :

- ≤ 1 mg/l – bez dusičnanov
- 10–10 mg/l – nízky obsah
- 10–25 mg/l – stredný obsah
- 25–50 mg/l – zvýšený obsah
- ≥ 50 mg/l – vysoký obsah.

Najvyšší výskyt dusičnanov bol pozorovaný v drenážnych vodách Záhorskej nížiny (Obr. 1)

Tab. 4 Analýza lyzimetrických vôd, Z – zavlažované, N – nezavlažované, Most pri Bratislave
Tab. 4 Analysis of lysimeter waters, Z – irrigated, N – nonirrigated, Most pri Bratislave

Dátum	Nehnojené varianty Nonfertilized	NO ₃ ⁻ [mg.l ⁻¹]	Zachytený objem [ml]	Hnojené varianty Fertilized	NO ₃ ⁻ [mg.l ⁻¹]	Zachytený objem [ml]
9. 3. 2004	Z	243,1	8	Z	341,9	140
1. 4. 2004	Z	46,5	50	Z	303,4	156
15. 4. 2004	Z	373,8	42	Z	335,2	78
16. 6. 2004	Z	15,1	46	Z	387,9	234
6. 4. 2005	N	5,8	21	N	284,8	75
	Z	43,4	112	Z	169,2	65
10. 5. 2005				N	99,6	112
				Z	96,5	66
30. 5. 2006	N	34,1	250	N	157,7	245
	Z	81,9	245	Z	157,2	250
9. 6. 2006	N	22,1	16			
	Z	36,8	19	Z	204,2	92
10. 7. 2006	Z	42,5	230	Z	76,6	240

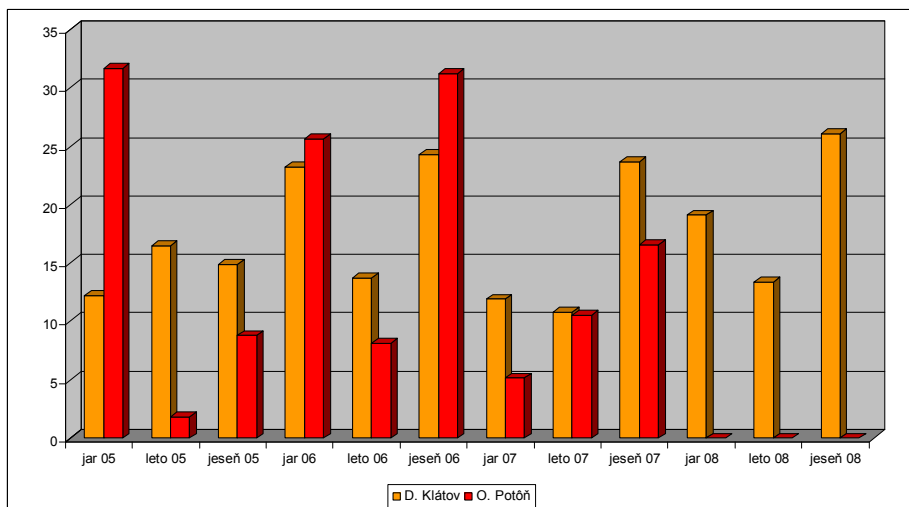


Obr. 1 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, Záhorská nížina
Fig. 1 Nitrates content [mg/l] in drainage water, Záhorská lowland

na lokalite Veľké Leváre v rokoch 2005 – 2007 na pôdach s pestovaním špargle, kde koncentrácia dusičnanov v drenážnej šachte bola až 221 mg/l (jar 2005). Takáto vysoká koncentrácia je spôsobená pravdepodobne aplikáciou priemyselných hnojív a ich vyplavením počas dažďov, prípadne doplnkovej závlahy cez vysoko priepustný piesočnatý profil do drenážneho systému. V roku 2008 pestovateľ pristúpil k ekologickému pestovaniu špargle, čo sa prejavilo výrazným poklesom dusičnanov v drenážnych vodách. Vysoký obsah dusičnanov bol aj

na lokalite Plavecký Peter v podkarpatskej depresii na stredne ťažkých pôdach s pestovaním typických plodín (kukurica, repka, obilie) a zvýšený na lokalite Jakubov (pozorovaný od roku 2007). Na lokalite Kuklov v povodí Myjavy boli pozorované len sezónne zvýšené hodnoty koncentrácie dusičnanov v drenážnych vodách, a to hlavne na jar 2006 a jeseň 2007 a 2008.

Na území Žitného ostrova (Obr. 2) bol pomerne nízky výskyt dusičnanov v odvodňovacích kanáloch, ktoré slúžia na odvádzanie vnútorných vôd

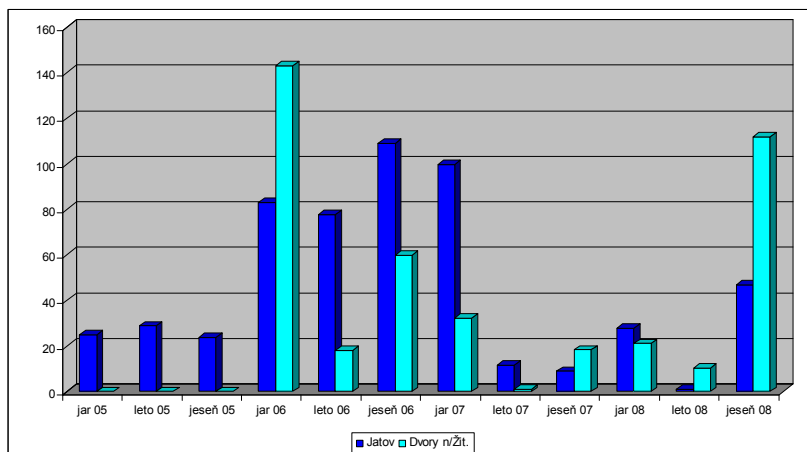


Obr. 2 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, Žitný ostrov
Fig. 2 Nitrates content [mg/l] in drainage water, Žitný island

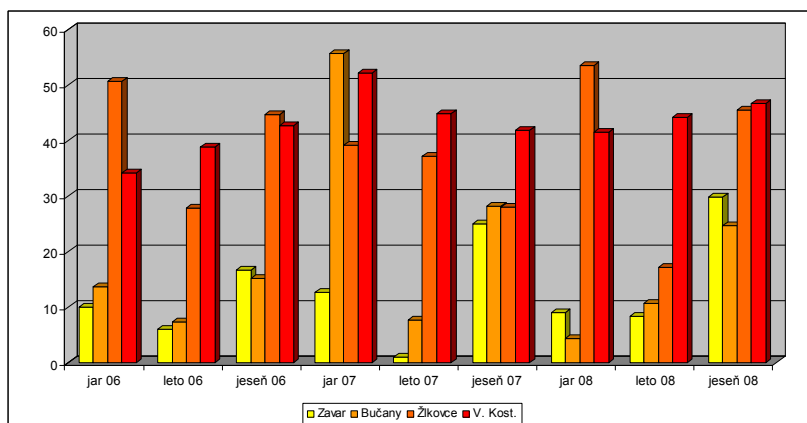
z poľnohospodársky využívaných pozemkov. Znížený obsah dusičnanov môže byť spôsobený samočistiacimi procesmi, ktoré vo väčších kanáloch prebiehajú podobne ako v povrchových tokoch. Ďalšou príčinou zníženého obsahu dusičnanov na tomto území je pravdepodobne aj skutočnosť, že územie Žitného ostrova slúži ako zdroj kvalitnej podzemnej vody pre zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou a celé územie bolo vyhlásené za chránenú vodohospodársku oblasť, na ktorej je aplikácia dusíkatých hnojív značne obmedzená. Jedine na lokalitách v Dunajskom Klátove a Orechovej Potôni boli pozorované zvýšené hodnoty dusičnanov hlavne v jarom a jesennom období.

Pomerne vysoký obsah dusičnanov, hlavne v roku 2006 bol pozorovaný v oblasti dolného Váhu (Horný Jatov) a dolnej Nitry (Dvory nad Žitavou) (Obr. 3), spôsobený pravdepodobne intenzívnejšou aplikáciou hnojív na okolité poľnohospodárske pôdy. V období leto 2007 a 2008 bolo pozorované zníženie obsahu dusičnanov až do jesene 2008, kedy jeho obsah stúpol na hodnoty 40 – 110 mg/l.

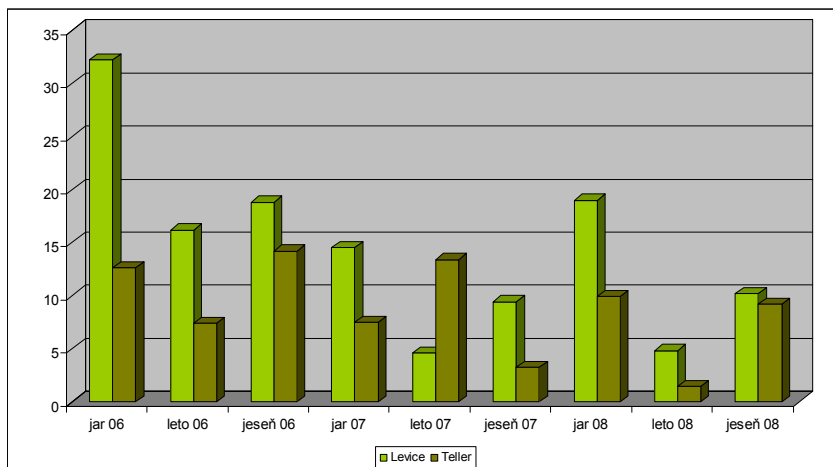
Vysoký obsah dusičnanov počas troch pozorovaných rokov bol v oblasti stredného Váhu (Zavar, Bučany, Žlkovce, Veľké Kostoľany) (Obr. 4). Hlavne v jarom období boli na niektorých lokalitách namerané hodnoty dusičnanov viac ako 50 mg/l.



Obr. 3 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, dolný Váh a Nitra
Fig. 3 Nitrates content [mg/l] in drainage water, lower Váh and Nitra



Obr. 4 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, stredný Váh
Fig. 4 Nitrates content [mg/l] in drainage water, middle Váh



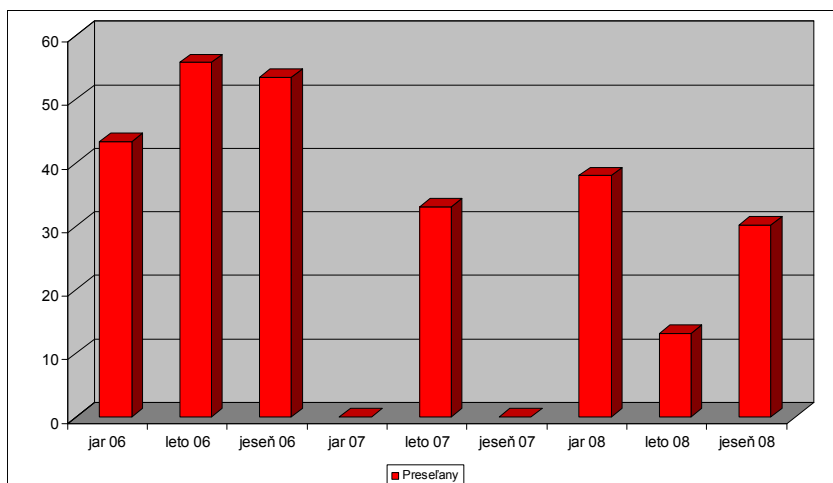
Obr. 5 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, dolný Hron
 Fig. 5 Nitrates content [mg/l] in drainage water, lower Hron

V oblasti dolného Hrona (Obr. 5) boli namerané zvýšené hodnoty obsahu dusičnanov v drenážnych vodách len na lokalite Levice (Starotekovský kanál) na jar v roku 2006.

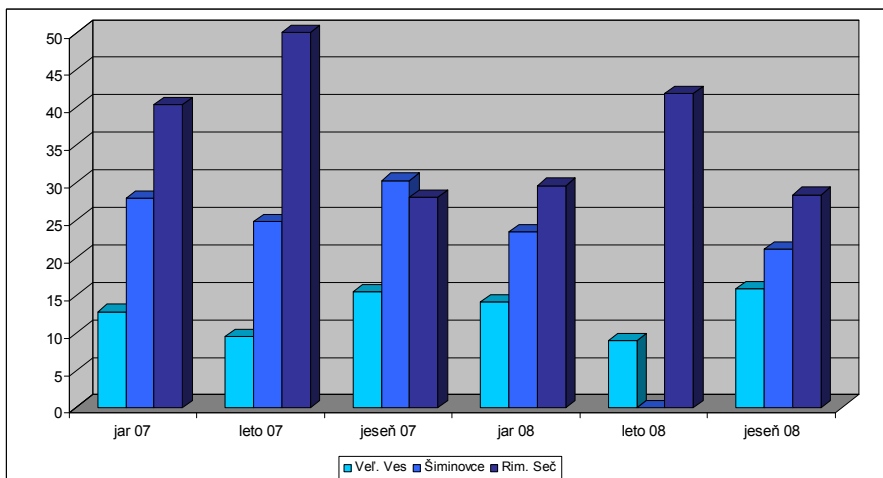
V oblasti strednej Nitry (Obr. 6) boli vysoké hodnoty obsahu dusičnanov v drenážnych vodách namerané v lete a na jeseň 2006 na lokalite Preseľany (Chrabriansky kanál). V rokoch 2007–2008 bol znížený obsah dusičnanov hlavne na jar a v jeseni 2007 a v lete 2008.

Zvýšené hodnoty obsahu dusičnanov v drenážnych vodách boli v oblasti kotlín južného Slovenska (Obr. 7) pozorované na lokalite Rimavská Seč v miestnom odvodňovacom kanáli počas celého roku 2007 a 2008 a stredné hodnoty obsahu dusičnanov na lokalite Šimonovce (Širkovský kanál) na jar a jeseň 2007.

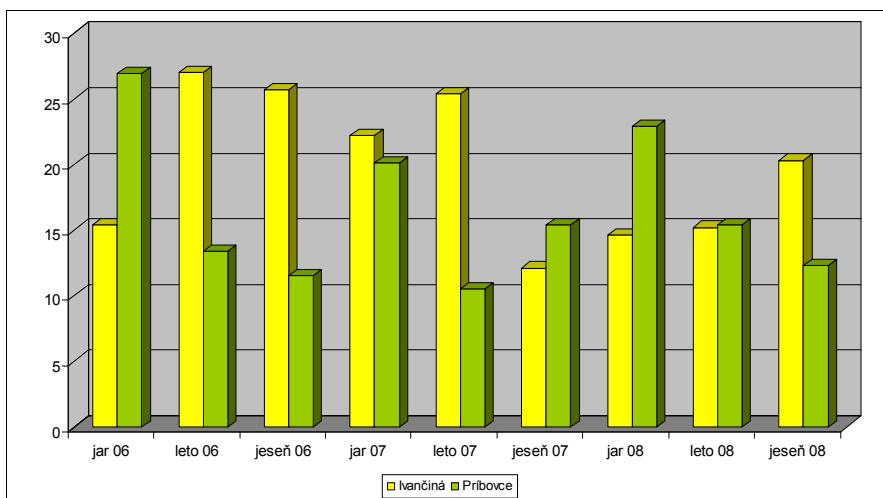
V oblasti Turčianskej kotliny (Obr. 8) boli namerané stredné až zvýšené hodnoty obsahu dusičnanov v drenážnych vodách v rokoch 2006–2008



Obr. 6 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, stredná Nitra
 Fig. 6 Nitrates content [mg/l] in drainage water, middle Nitra



Obr. 7 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, juhoslovenské kotliny
 Fig. 7 Nitrates content [mg/l] in drainage water, south Slovak hollows

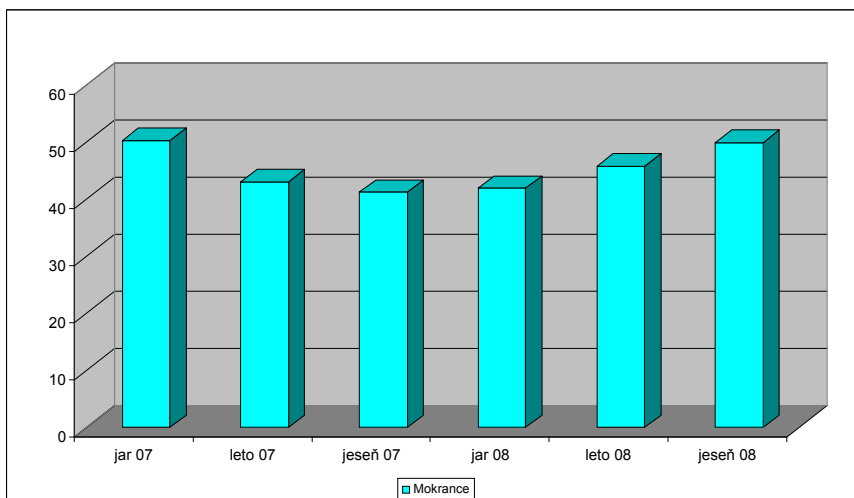


Obr. 8 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, Turčianska kotlina
 Fig. 8 Nitrates content [mg/l] in drainage water, Turčianska hollow

na lokalitách Ivančiná (Ivančinský kanál) a Pribovce (Karlovský kanál).

Zvýšené hodnoty obsahu dusičnanov v drenážnych vodách Moldavskej nížiny (Obr. 9) boli pozno-

rované počas celého monitorovacieho obdobia na lokalite Mokrance (Rovný kanál), čo poukazuje na zvýšenú aplikáciu dusíkatých hnojív v jeho okolí.



Obr. 9 Obsah dusičnanov [mg/l] v drenážnych vodách, Moldavská nížina

Fig. 9 Nitrates content [mg/l] in drainage water, Moldavská lowland

ZÁVER

Závlaha a hnojenie dusíkatými hnojivami nepriaznivo ovplyvňujú vyplavovanie dusičnanov do podzemných vôd. Kritériom pre potenciálnu kontamináciu podzemnej vody sú aj hydropedologické vlastnosti pôdy, najmä retencia vody v pôde. Vyplavovanie dusičnanov možno očakávať v prípade spolupôsobenia viacerých nepriaznivých faktorov: intenzívne hnojenie dusíkatými hnojivami, nepriaznivé hydrofyzikálne charakteristiky pôdy, hladina podzemnej vody alebo štrkové rozhranie plytko pod povrchom terénu, vlhké obdobie nasledujúce po závlaha, prevládajúci priesakový vodný režim, existencia preferovaných ciest v pôde, extrémne hydrologické situácie, napr. privalové dažde po dlhotrvajúcom suchu. Ochrana podzemných vôd pred kontamináciou dusičnanmi spočíva predovšetkým v racionálnom zavlažovaní a hnojení. Vysoký obsah dusičnanov v lyzimetrických a drenážnych vodách možno očakávať najmä v jarom období (topenie snehu, jaré zrážky, chýbajúci rastlinný kryt) a v jesennom období (zrážky, hnojenie). V letných mesiacoch je naopak pravdepodobný znížený obsah dusičnanov, prípadne vôbec nedochádza k vyplavovaniu v dôsledku spotreby dusíka rastlinami a intenzívnej evapotranspirácie, kedy sa len malá časť zrážok dostane hlbšie do pôdy, doplnková závlaha neprevlhčí celý pôdny

profil a prienik dusičnanov do hlbších častí pôdneho profilu je obmedzený.

PodĎakovanie

Autori ďakujú agentúre APVV za finančnú podporu pri riešení projektu APVT – 99 – 033204, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

LITERATÚRA

1. BIELEK, P. *Ochrana pôdy: Kódex správnej poľnohospodárskej praxe v SR*. Bratislava: Ministerstvo pôdohospodárstva SR a Výskumný ústav pôdnej úrodnosti, 1996. 54 s. ISBN 80-85361-21-3
2. BIELEK, P. *Dusík v poľnohospodárskych pôdach Slovenska*. Bratislava: Výskumný ústav pôdnej úrodnosti, 1998. 256 s. ISBN 80-8561-44-2
3. BÍŽIK, J. *Podmienky optimalizácie výživy rastlín dusíkom. Poľnohospodárstvo, Séria A*. Bratislava: Slovenská akadémia vied, 1989. 189 s.
4. DECAU, M. L. – SIMON, J. C. – JACQUET, A. Nitrate leaching under grassland as affected by mineral nitrogen fertilization and cattle urine. In *J. Environ. Qual.*, 33, 2004. s. 637 – 644
5. FECENKO, J. – LOŽEK, O. *Výživa a hnojenie poľných plodín*. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2000. 452 s. ISBN 80-7137-777-5
6. HANSEN, E. M. – ERIKSEN, J. – VINTHER, F. P. Catch crop strategy and nitrate leaching following grazed grass-clover. In *Soil Use and Management*, 23, 4, 2007. s. 348 – 358

7. NISSEN, T. M., WANDER, M. M. Management and soil-quality effect on fertilizer-use efficiency and leaching. In *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67, 2003. s. 1524–1532
8. NOVÁKOVÁ, K. Vplyv prírodného prostredia na zraniteľnosť podzemnej vody. In *Acta hydrologica Slovaca*, 4, 2, 2003. s. 367–374
9. NOVÁKOVÁ, K., NÁGEL, D. Vplyv vodného režimu a hnojenia na pohyb dusičnanov v pôde. In *Transport vody, chemikálií a energie v systéme pôda – rastlina – atmosféra. XVI. Posterový deň s medzinárodnou účasťou*. Bratislava: Ústav hydrológie SAV, 2008. ISBN 978-80-89139-16-3. s. 387–395
10. NOVÁKOVÁ, K., PÍŠ, V., REHÁK, Š. Pôdne parametre ovplyvňujúce zraniteľnosť podzemnej vody. In *Druhé pôdoznalecké dni v SR. Zborník referátov na CD ROM*. Stará Lesná: Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, 2003. s. 295–301
11. SOBOCKÝ, I., PÍŠ, V., NOVÁKOVÁ, K. Kvalita drenážnych vôd odvádzaných z poľnohospodársky využívaných pôd. In *Transport vody, chemikálií a energie v systéme pôda – rastlina – atmosféra. XVII. Posterový deň s medzinárodnou účasťou*. Bratislava: Ústav hydrológie SAV, 2009. ISBN 978-80-89139-19-4. s. 558–565
12. MINISTERSTVO PÔDOHOSPODÁRSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY *Ochrana vôd pred znečistením dusičnanmi z poľnohospodárskych zdrojov: Kódex správnej poľnohospodárskej praxe v Slovenskej republike*. Bratislava: Ministerstvo pôdohospodárstva SR, 2001. 56 s. ISBN 80-85361-91-4

HYGIENICKÝ STAV POĽNOHOSPODÁRSKEJ PÔDY VYBRANEJ LOKALITY V REGIÓNE DOLNÉ POVAŽIE

Judita BYSTRICKÁ – Alena VOLLMANNOVÁ – Tomáš TÓTH

Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 76, Nitra, Judita.Bystricka@centrum.sk

ABSTRACT

(Bystrická J., Vollmannová A., Tóth T.: Hygiene of agricultural soil of chosen locality in region Dolné Považie)

The goal of our work was to determine the content of selected heavy metals (Cd, Pb, Co and Ni) in agricultural soil used for production of vegetable. The monitored site with tested soil was in Madunice. Heavy metals have great ecological influence, what can result in heavy metals accumulation in surface layers of soil and also transfer into food chain. Fourteen sampling sites were selected and the analyses of pH_{KCl} and chosen heavy metals in 3 different extracts were carried out (*aqua regia*, 1 M NH_4NO_3 , 2 M HNO_3). The results from analyses of soil hygiene monitoring in this region showed that on some sampling sites were enhanced content values in comparison with limit values from law no. 220/2004 and no. 531/1994. Content values of cadmium were exceeded in 2 M HNO_3 extracts (2.1-times, and 2.26-times higher than limit value, respectively). Exceeded amount of lead was assessed only in HNO_3 extract. In *aqua regia* extract the limit value was assessed for nickel (50 mg.kg^{-1}) and this exceeding presented 2.4 % when compared to limit value and in extract of 2 M HNO_3 this exceeding was 19.6 % when compared to limit value (10 mg.kg^{-1}).

Key words: heavy metals, soil, lead, cadmium, nickel, limit value, food chain

ÚVOD

V súčasnosti sa prísne dbá na zdravotnú nezávadnosť potravín, čo je jedna z ciest vedúcich k zlepšeniu zdravotného stavu obyvateľstva, a preto je nevyhnutné trvale monitorovať obsah cudzorodých látok v potravinách a sledovať ich vplyv na organizmus. Pôda ako základná zložka zložitého, navzájom poprepájaného ekosystému, je indikátorom znečistenia biosféry [1].

Pôda patrí spolu s atmosférou a vodou, medzi základné zložky životného prostredia a kontaminácia poľnohospodárskej pôdy cudzorodými látkami je primárnym zdrojom kontaminácie celého potravinového reťazca. Cudzorodé látky, medzi ktoré sa zaraďujú aj ťažké kovy, spôsobujú viac či menej závažné zdravotné problémy. Do pôdy sa môžu dostávať poľnohospodárskou činnosťou alebo zo zdrojov, ktoré pôsobia nezávisle od nej.

Ťažké kovy, ako jedna zo skupín kontaminantov, majú veľký ekologický vplyv daný ich ekotoxicitou, nedegradovateľnosťou a schopnosťou akumulácie [2].

Kontaminácia pôd nepriaznivo ovplyvňuje produkčné a ekologické funkcie pôdy. Na kontaminácii pôd sa podieľa celý rad anorganických a organických látok. Podľa Zákona č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy sa za pôdu poškodenú rizikovými látkami považuje pôda, v ktorej sa koncentrácia aspoň jednej rizikovej látky nachádza nad prípustnou hodnotou. Podľa uvedeného zákona medzi základné hodnotiace ukazovatele znečistenia pôd rizikovými prvkami zaraďujeme prvky As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn a F. Zdrojmi ťažkých kovov v pôde sú geochemické anomálie alebo antropogénne zdroje, ako napr. priemyselné a komunálne odpady, hnojivá a pod. [7, 12].

Obsah rizikových prvkov v rastlinách je priamo závislý na ich koncentrácii a dostupnosti v životnom prostredí a taktiež na dĺžke expozície. Hodnoty pH, kationová výmenná kapacita a obsah CaCO_3 v pôde patria medzi najdôležitejšie charakteristiky, ktoré ovplyvňujú adsorpciu ťažkých kovov v pôde. Toxicita ťažkého kovu súvisí s dosiahnutím určitej prahovej koncentrácie daného kovu v organizme. Nadmerný obsah esenciálnych a neesenciálnych kovov spôsobuje narušenie metabolických dejov a pôsobí následne fyto toxicky. V stopových koncentráciách je rad kovov pre organizmy dokonca nevyhnutná. Väčšinou ide o esenciálne prvky ako je meď, zinok, chróm alebo železo, ktoré sú súčasťou niektorých enzýmov a ich nedostatok sa môže prejaviť závažným ochorením [5].

Olovo má inhibičný účinok na množstvo životne dôležitých enzýmov v organizme. V ľudskom organizme sa chová antagonisticky voči vápniku. Olovo nepatrí medzi mikroživiny a neplní ani žiadnu mikrobiologickú funkciu pre rastliny a živočíchy. Zvýšené množstvo kadmia v pôde má za následok jeho zvýšený príjem rastlinami. Spomedzi všetkých ťažkých kovov sa vyznačuje vysokou mierou prenosu z pôd do rastlín. Zinok do životného prostredia sa dostáva predovšetkým počas jeho výroby zo zinkovej rudy. Je esenciálnym prvkom ale jeho nadmerný príjem má však negatívny účinok na gastroendokrínologický systém a na respiračný systém človeka [10]. Nikel sa v prírode vyskytuje prevažne vo forme sulfidov a kremičitanov. Podľa [8] môžeme zvýšené hodnoty Ni nad limitnými hodnotami považovať za dôsledok vplyvu imisií. V prírode sa kobalt vyskytuje ako Co^{II} a Co^{III} . V pôde sa vyskytuje prevažne rastlinám neprístupnej forme. Obsah Cu v rastlinách, pri ktorej dochádza k prejavom nedostatku alebo toxického pôsobenia Cu, závisí od druhu rastlín a fyzikálno-chemickej charakteristiky pôdy [6].

Ťažké kovy môžu mať na človeka karcinogénny, mutagénny a teratogénny účinok, preto je veľmi dôležitý monitoring poľnohospodárskych pôd z hľadiska obsahu cudzorodých látok, ktoré sa cez rastlinnú a živočíšnu výrobu môžu dostať do potravinového reťazca.

MATERIÁL A METODIKA

Charakteristika pozemku

V práci sme monitorovali a hodnotili pôdnu hygienu vybraného pozemku Madunice. Madunice

sa rozprestiera v údolí Váhu pod pohorím Považský Inovec. Nachádza sa v regióne Dolné Považie v okrese Hlohovec. Leží 30 km od atómovej elektrárne Jaslovské Bohunice. Pomery tohto územia sú podmienené pomerne vyrovnanou nadmorskou výškou, ktorá sa pohybuje na úrovni približne 148 m n. m.

Prevládajúcim pôdnym typom tohto územia je černoziem čiericová, karbonátová, pôda je ťažká, skeletovitá (BPEJ 0118003).

Za pomoci satelitnej navigácie GPS na pozemku sme určili 14 odberných bodov a stanovili sme nasledovné agrochemické charakteristiky:

- ❖ výmenná pôdna reakcia pH_{KCl} ,
- ❖ obsah ťažkých kovov v extrakte lúčavky kráľovskej,
- ❖ obsah ťažkých kovov vo výluhu NH_4NO_3 ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
- ❖ obsah potenciálne mobilizovateľných foriem ťažkých kovov vo výluhu HNO_3 ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Analytickou koncovkou stanovenia obsahu sledovaných prvkov bola plameňová atómová absorpčná spektrofotometria (PYE UNICAM SP-9).

Odber pôdných vzoriek

Samotné vzorky boli odobrané z presne určených miest. Na získanie týchto bodov sme vopred určili hranice pozemku, pomocou príručného navigačného zariadenia (GPS), určili sme hranice pozemku a získali informácie o polohe a nadmorskej výške.

Samotný odber pôdných vzoriek sa realizoval prostredníctvom pedologickej vrtnej sondy Geo-Sampler fy. Fischer z A horizontu (0 – 0,10 m), podľa metodiky pre „Monitoring pôd SR“ [4, 8].

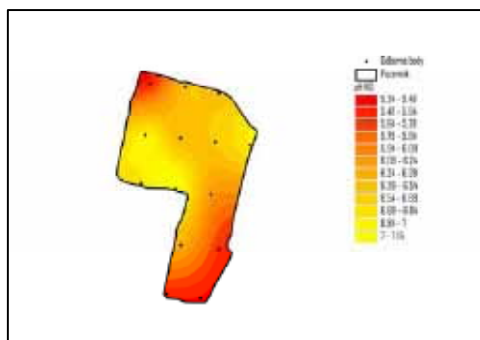
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnotenie pH/KCl v pôdných vzorkách

Pôdna reakcia patrí medzi dôležité vlastnosti pôdy, ktorá má priamy vplyv na pôdnu úrodnosť. Je významným faktorom podieľajúcim sa na mobilite a prístupnosti rizikových prvkov v pôde. S klesajúcou hodnotou aktivity vodíkových iónov sa prístupnosť – mobilita väčšiny ťažkých kovov zvyšuje [3]. Možno konštatovať, že zvyšovaním pH pôdneho prostredia rozpustnosť väčšiny kationov ťažkých kovov klesá, a tým sú ich obsahy

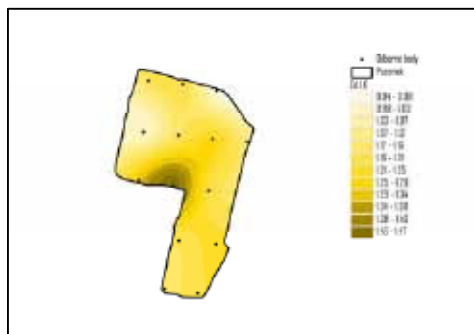
v pôdnych roztokoch neutrálnych alebo alkalických pôd nižšie ako v pôdach kyslých [9,11].

Rozpätie pôdnej reakcie (stanovenej vo výluhu KCl s $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$) na sledovaných odberných miestach je v intervale od 5,34 do 7,15, čo je možné zaradiť do skupiny kyslých až neutrálnych pôd. Grafické znázornenie hodnotenia pôdnej reakcie na pozemku znázorňuje obrázok 1.



Obrázok 1 Plošné vyjadrenie zmien pH_{KCl} na pozemku
Figure 1 Local evaluation of pH_{KCl} changes on site

V práci sme stanovovali obsah vybraných ťažkých kovov v troch rôznych výluhoch. Stanovili sme celkový obsah Cd, Pb, Ni, Co vo výluhu lúčavky kráľovskej. Mobilné formy ťažkých kovov sme stanovili vo výluhu NH_4NO_3 s $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$ zodpovedajúce kritickej hodnote znečistenia pôdy. Obsah potenciálne mobilizovateľných foriem ťažkých kovov sme stanovili vo výluhu HNO_3 ($c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$).



Obrázok 2 Znáozornenie obsahu Cd, Co vo výluhu lúčavky kráľovskej
Figure 2 Content of Cd, Co in extract aqua regia

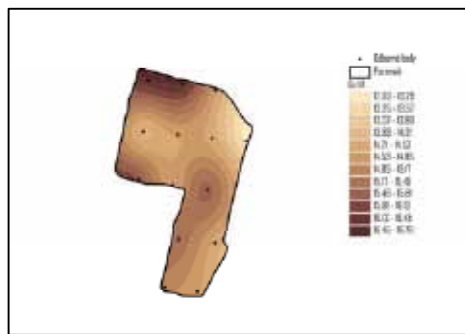
Pri hodnotení pôdnej hygieny sme vychádzali z legislatívnych noriem: Rozhodnutie MP SR o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde č. 531/1994, v ktorom sú určené limitné hodnoty rizikových látok a Zákona č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy [13].

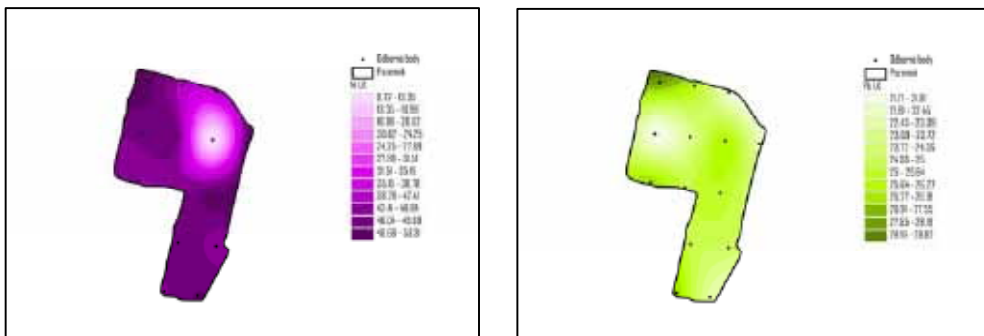
Jedným zo sledovaných ťažkých kovov, ktoré sme sledovali na monitorovanom pozemku bolo kadmium, ktorý sa zaraďuje k závažným kontaminantom životného prostredia. Prírodný obsah kadmia v pôde závisí od materskej horniny, intenzity zvetrávania a následného transportu. Jeho obsah je vyšší v alkalických horninách ako v horninách kyslých. Za priemernú hodnotu sa považuje množstvo $0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Hodnotenie obsahu ťažkých kovov vo výluhu lúčavky kráľovskej v pôdnych vzorkách

Limitná hodnota kadmia vo výluhu lúčavky kráľovskej je $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ pôdy. V našich hodnoteniach je limitná hodnota prekročená na všetkých odberných miestach. Najvyššia hodnota bola stanovená $1,48 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo znamená prekročenie limitnej hodnoty o 2,11 násobne.

Ďalším prvkom, kde sa prekročila limitná hodnota v horizonte A v 5 bodoch zo 14 odberných miest bol kobalt. V jednom odbernom bode bola táto hodnota $15,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo je podľa zákona 220/2004 limitná hodnota pre tento prvok. Najvyššiu hodnotu sme namerali v odbernom bode 1 a predstavovala hodnotu $16,4 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo znamená prekročenie limitnej hodnoty o 9,3 %.





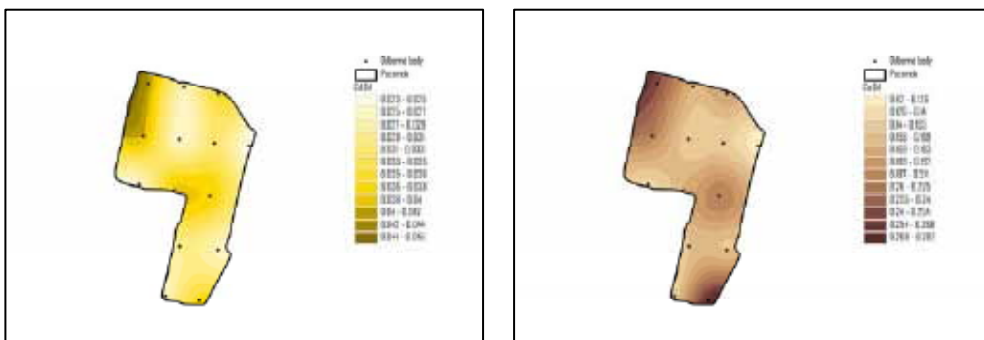
Obrázok 3 Znáozornenie obsahu Ni, Pb vo výluhu lúčavky kráľovskej
Figure 3 Content of Ni, Pb in extract aqua regia

Obsah olova vo výluhu lúčavky kráľovskej v našich pôdnych vzorkách sa pohyboval v rozmedzí od 21,2 – 27,8 mg.kg⁻¹. Limitná hodnota je 70 mg.kg⁻¹, čiže táto forma olova nebola ani v jednom prípade na našom monitorovanom pozemku prekročená. V horizonte A bolo ešte zaznamenané prekročenie limitnej hodnoty v jednom odbernom mieste u niklu, kde toto zvýšenie predstavovalo 2,4% oproti limitnej hodnote. Na jednom odbernom mieste bola táto hodnota 50 mg.kg⁻¹, čo je limitná hodnota pre posúdenie pôdy ako vyhovujúcej.

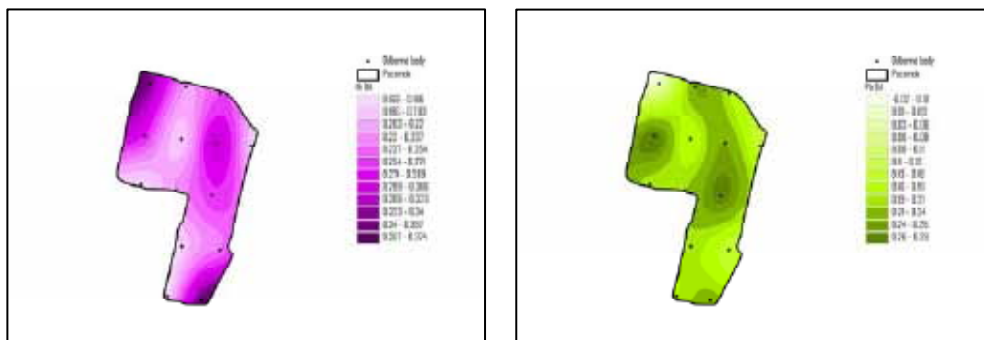
Hodnotenie obsahu ťažkých kovov vo výluhu NH₄NO₃ (c = 1 mol.dm⁻³)

Mobilné formy rizikových prvkov v pôde sme stanovili vo výluhu 1 mol.dm⁻³ NH₄NO₃ (forma viac prístupná pre rastliny).

V horizonte A sme zistili prekročenie limitných hodnôt iba v prípade olova. Môžeme konštatovať, že táto forma olova bola prekročená na všetkých 14 odberných miestach. Najvyššiu hodnotu sme namerali 0,33 mg.kg⁻¹ a normou stanovená limitná hodnota je 0,1 mol.dm⁻³. V prípade kadmia všetky stanovené hodnoty boli pod kritickou hodnotou (0,1 mg Cd.kg⁻¹). Pre obsah mobilnej formy kobaltu v pôde nie je legislatívne stanovená limitná hodnota. Možno konštatovať, že stanovený obsah kobaltu v pôde nepredstavuje reálne riziko jeho vstupu do rastlín s následkom negatívneho účinku na rast a vývoj rastlín. V prípade sledovania ďalšieho kovu niklu môžeme konštatovať, že všetky stanovené hodnoty boli pod limitnou hodnotou (1,5 mg.kg⁻¹).



Obrázok 4 Znáozornenie obsahu Cd, Co vo výluhu NH₄NO₃ (c = 1 mol.dm⁻³)
Figure 4 Content of Cd, Co in extract NH₄NO₃ (c = 1 mol.dm⁻³)



Obrázok 5 Znáznorenie obsahu Ni, Pb vo výluhu NH_4NO_3 ($c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$)
 Figure 5 Content of Ni, Pb in extract NH_4NO_3 ($c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$)

Hodnotenie obsahu ťažkých kovov vo výluhu HNO_3 ($c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$)

Obsah potenciálne mobilizovateľných foriem rizikových prvkov v pôde sme stanovili v $2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, predstavujú tzv. potenciálne uvoľniteľné (mobilizovateľné) formy a sú využívané v plošnom prieskume znečistenia pôd SR. Na sledovanom pozemku vo všetkých odberných bodoch bola limitná hodnota kadmia ($0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) prekročená. Hodnoty sa pohybovali v rozmedzí od $0,50$ do $0,68 \text{ mg.kg}^{-1}$, pričom limitná hodnota v odbernom bode 14 bola prekročená až $2,26$ násobne. Prekročenie limitnej hodnoty olova (30 mg.kg^{-1}) ani na jednom stanovišti nebolo zaznamenané. Ďalším prvkom kde sa prekročila limitná hodnota v horizonte A v piatich odberných bodoch bol nikel. V odbernom bode 1 toto zvýšenie predstavovalo $19,6 \%$ oproti limitnej hodnote (10 mg.kg^{-1}).

ZÁVER

V práci sme sledovali pôdnu hygienu pozemku Madunice, ktorý sa nachádza v regióne Dolné Považie v okrese Hlohovec. Zo 14 odberných miest sme odobrali vzorky pôdy a uskutočnili sme analýzu vybraných ťažkých kovov (Cd, Co, Ni, Pb) vo výluhu lúčavky kráľovskej, vo výluhu NH_4NO_3 ($c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$) a vo výluhu HNO_3 ($c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$). Z výsledkov analýz monitoringu pôdnej hygieny v tomto regióne vyplýva, že na niektorých odberných miestach boli prekročené namerané hodnoty v porovnaní s limitnými hodnotami podľa Zákona č. 220/2004 a č. 531/1994. Prekročený bol celkový obsah kadmia, namerané hodnoty boli

v intervale $0,96 - 1,48 \text{ mg.kg}^{-1}$. Takisto vo všetkých odberných bodoch bol prekročený obsah kadmia vo výluhu HNO_3 ($c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$). V horizonte A vo výluhu lúčavky kráľovskej bol prekročený limit pre kobalt a nikel. Mobilné formy týchto prvkov ale prekročené neboli. Limitné hodnoty boli prekročené v prípade niklu aj vo výluhu HNO_3 ($c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$) v piatich odberných bodoch. V prípade olova sme zaznamenali prekročenie limitnej hodnoty len vo výluhu NH_4NO_3 .

Príčin nadlimitných obsahov ťažkých kovov v pôde môže byť niekoľko. Jednou z nich môže byť vplyv industriálnych emisných zdrojov na kvalitu životného prostredia v ich okolí. Ďalšou príčinou je znečistenie rieky Váh v rôznych úsekoch jej toku a jeho dôsledky na kvalitu pôd v jeho alúviu. Treba spomenúť aj používanie fosforečných hnojív ako jedného zo zdrojov kadmia v pôde.

Analyzované plodiny v sledovanom území sú z pohľadu obsahu rizikových kovov bezpečné. Aj výberom vhodnej plodiny odolnej voči environmentálnemu znečisteniu sa dá predísť ohrozeniu bezpečnosti potravinového reťazca.

Podakovanie

Práca vznikla vďaka finančnej podpore projektu VEGA 1/0030/09 a 1/0339/08.

LITERATÚRA

- ÁRVAY, J. 2006. Hodnotenie hygienickej kvality metalicky zaťažených pôd pomocou rôznych extrakčných metód. In : IV. Vedecká konferencia študentov a doktorandov s medzinárodnou účasťou na FBP, (zborník abstraktov). Vydavateľstvo SPU, Nitra, 2006, s. 89, ISBN 80-8069-691-8

2. ČÉRY, J. – ÁRVAY, J. – STANOVIČ, R. 2007. Monitoring hygieny poľnohospodárskej pôdy v regióne Brekov časti východného Slovenska. In : 8. vedecká konferencia doktorandov a mladých vedeckých pracovníkov, 2007, FPV UKF Nitra, s. 455 – 460
3. ĎURŽA, O. – KHUN, M. 2001. Environmentálna geochemia niektorých ťažkých kovov. Prírodovedecká fakulta, UK, Bratislava, 2001, s. 133
4. FIALA, K. et al., 1999. Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém-pôda. Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy v Bratislave. Edičné stredisko VÚPOP, 142 s. ISBN 80-85361-55-8
5. KAFKA, Z. – PUNČOCHÁŽOVÁ, J. 2002. Ťažké kovy v prírode a jejich toxicita. In : Chemické listy 96. Ústav chemie ochrany prostredia, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2002, s. 611–617
6. KOZÁK, J. – JEHLIČKA, J. 1992. Retence vybraných kovů půdami. In : Pedológia a meliorácie, roč. 28, č. 3, 1992, s. 3 – 11
7. LAHUČKÝ, L. – VOLLMANNOVÁ, A. – TOMÁŠ, J. – TÓTH, T. 2005. Vertikálna migrácia kadmia vo vybraných pôdnych predstaviteľoch. Vertical cadmium migration in some soil types. In: Agriculture (Poľnohospodárstvo), roč. 51, č. 3, s. 429 – 435
8. LINKEŠ, V. 1997. Monitoring pôd Slovenskej republiky. In : Súčasný stav monitorovaných vlastností pôd. VÚPÚP, Bratislava, 1997, s. 128
9. STYK, J. 2000. Ťažké kovy v pôdach Štiavnických vrchov. In : Chránené územia Slovenska, 46, 2000, s. 38 – 39
10. TÓTH, T. 2009. Vzťah pôdnej hygieny a kontaminácie rastlinných produktov v rôznych regiónoch Slovenska. Habilitačná práca, 2009, Nitra s. 207
11. VOJTÁŠ, J. 2000. Analýza hygienického stavu pôd na Slovensku a návrh doplnenia kódu bonitovaných pôdno-ekologických jednotiek pre kontaminované pôdy. Bratislava : VÚPOP, 2000, 122 s. ISBN 80-53361-77-9
12. TÓTH T., LAZOR P., TOMÁŠ J., MELICHÁČOVÁ S. 2006. Obsah kadmia a olova v obilninách pestovaných v environmentálne zaťažených oblastiach Slovenska vo vzťahu k hygienickej kvalite potravín. In XXXVI. Lenfeldovy a Höcklovy dny. Brno: Veterinárni a farmaceutická univerzita, 2006, No. 48 – 52.
13. ZÁKON 220/2004 Z.Z. O ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy z 10. marca 2004. In : Zbierka zákonov SR, čiastka 69 z 28. apríla 2004, MP SR Bratislava, s. 2278 – 2315.

AKTUÁLNY HYGIENICKÝ STAV PÔD V OBLASTIACH VPLYVU MAGNEZITOVÉHO PRIEMYSLU (JELŠAVA-LUBENÍK A HAČAVA)

Jozef KOBZA

Výskumný ústav pôdoznaectva a ochrany pôdy, Bratislava; Regionálne pracovisko Banská Bystrica, Mládežnícka 36, 974 04 Banská Bystrica; Katedra geografie a krajinnej ekológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 04 Banská Bystrica, e-mail: j.kobza@vupop.sk

ABSTRACT

(Kobza J.: Actual hygienic state of soils in the regions under magnesite industry influence (Jelšava-Lubeník and Hačava))

Actual hygienic state of soils occurring in sensitive regions Jelšava-Lubeník and Hačava under long-term influence of magnesite industry is described in this contribution. We evaluate actual content of magnesium, heavy metals as well as organic contaminants (PAHs, PCB). On the basis of obtained results we calculate 1775.5 ha of soils with high content of Mg in both regions. In addition, it was determined increased content of As, Cr, Zn, Cu and Se. At Cd, Pb, Hg and Ni as well as at PAHs and PCB their measured values were lower than hygienic limit.

Key words: Jelšava-Lubeník and Hačava regions, magnesium, heavy metals, organic contaminants, hygienic state of soil, Slovak republic

ÚVOD

Magnezitový priemysel v uvedených oblastiach má už vyše 100-ročnú tradíciu. I keď v poslednom období došlo k zlepšeniu emisnej situácie, nepriaznivé vplyvy z minulého obdobia na jeho okolie sa stále prejavujú. Magnezitový priemysel spôsoboval predovšetkým vo svojom okolí silnú alkalizáciu pôd. Dochádzalo k výraznému úbytku vegetácie. Okrem silnej alkalizácie dochádzalo k veľmi výraznému obohateniu pôd horčíkom, nerovnomernému obsahu prístupných živín a obsahu humusu (Bublinec, 1971, 1972, 1973). Úrodnosť týchto pôd je preto veľmi kolísavá, často a ľahko podliehajú erózii. Takéto javy sú pomerne dobre viditeľné napr. na Hradovisku pri Jelšave a na Amagu pri Lubeníku, ale aj na Medzníku pri Teplej vode.

MATERIÁL A METÓDY

V príspevku sme sa zamerali na najnovší prieskum hygienického stavu pôd uskutočnený v rokoch 2007 a 2008, predovšetkým na obsah

horčíka, niektorých rizikových prvkov vrátane ťažkých kovov, ako aj na vybrané organické kontaminanty (PAU – polycyklické aromatické uhl'ovodíky a PCB – polychlórované bifenyly) v oblastiach vplyvu magnezitového priemyslu (Jelšava-Lubeník a Hačava). Obsah prijateľného Mg bol analyzovaný podľa Mehlicha III., obsah rizikových prvkov v lúčavke kráľovskej a obsah organických kontaminantov (PAU a PCB) chromatograficky.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

HORČÍK (MG)

Horčík je považovaný za piatu hlavnú živinu vo výžive rastlín. Je známe, že ak hociktorý prvok, a to aj biogénny, pokiaľ sa dostáva do významného nadbytku, môže pôsobiť toxicky. Celkový obsah horčíka v pôdach sa pohybuje v rozpätí 0,05–0,5 % (Hrtánek a Kobza, 1980). Nachádza sa v mnohých primárnych mineráloch (olivín, serpentín, biotit), ako aj v sekundárnych mineráloch (chlorit, vermikulit, montmorillonit). V karbonátových pôdach sa

vyskytuje v uhličitanovej forme (MgCO_3 – magnezit, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ – dolomit). Iba nepatrná časť (asi 5 %) je sorbovaná na ílové minerály a humínové látky a tiež len veľmi nepatrná časť vo forme rozpustných solí je obsiahnutá v pôdnom roztoku (Kundler a kol., 1970, Saalbach a kol., 1970).

Ako sme už uviedli v predchádzajúcej práci (Kobza a kol., 2002), obsah prijateľného horčíka v našich pôdach je prevažne vysoký (priemerne $347,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) s výnimkou podzolov a rankrov, kde je jeho obsah prirodzene nižší (priemerne $76,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Uvedený obsah horčíka nie je spôsobený hnojením, ale prirodzene vysokou zásobou tohto prvku v našich pôdach, čo sme už konštatovali aj v predchádzajúcej práci (Hrtánek a Kobza, 1980), kedy ani pri štvornásobnej intenzite hnojenia a vápenia nebol podstatne ovplyvnený obsah prijateľného horčíka v pôde. Napokon aj pri tých istých pôdach bol pod trvalými trávnyimi porastami zistený často vyšší obsah prijateľného horčíka podobne ako na ornej pôde. Možno teda konštatovať, že z hľadiska výživy rastlín nie je ani v súčasnosti horčík deficitným prvkom.

Význam horčíka je však často výraznejší z pohľadu ochrany pôdy a prírodného prostredia, a to najmä v okolí magnezitových závodov Jelšava-Lubeník a Hačava. Nadbytok horčíka v uvedených regiónoch bol ovplyvnený magnezitovým priemyslom, kde boli tepelné technológie najmä v minulých desaťročiach nedostatočne odprášené (Holobradý, 1976, 1978, 1979). Predmetom nášho záujmu bolo zistenie aktuálneho hygienického stavu pôd v zmenených spoločensko-ekonomických podmienkach po roku 1990.

Aktuálny stav obsahu prijateľného horčíka (v ornici aj v podornici) so základnou štatistickou charakteristikou v hodnotených územiach je uvedený v tab. 1.

Tab. 1 Obsah prijateľného horčíka (Mehlich III.) v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v poľnohospodárskych pôdach zaťažených území Jelšava-Lubeník a Hačava (súčasný stav)

Tab. 1 Content of available magnesium (Mehlich III.) in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ on agricultural soils of sensitive regions Jelšava-Lubeník and Hačava (actual state)

Hĺbka v cm	Jelšava –Lubeník (n = 14)				Hačava (n = 17)			
	Xmin.	Xmax.	X	V	Xmin.	Xmax.	X	V
0 – 10	173	3 535	917,8	0,89	198	11 400	1 625,5	1,24
30 – 40	60	1 248	653,4	0,50	184	1 504	464,0	0,72

n – počet súborov, Xmin. – minimálna hodnota, Xmax. – maximálna hodnota, X – aritmetický priemer, V – variačný koeficient (%)

Z hľadiska výživy rastlín, priemerný obsah prijateľného horčíka v ornici aj v podornici je veľmi vysoký (Kobza a Gáborík, 2008). Vyšší obsah horčíka je logicky v ornici oproti podornici (input zvonka).

Na základe nami nameraných údajov obsahu horčíka v pôdach okolia magnezitových závodov je možné usúdiť na jeho značnú priestorovú heterogenitu, o čom svedčí značný rozdiel medzi minimálnou a maximálnou hodnotou ako v ornici, tak aj v podornici. Ide tak o ovplyvnenie pôd horčíkom z priemyselnej činnosti nielen v ornici, ale aj v podornici najmä vplyvom gravitačnej vody dobre priepustným a často skeletným pôdnym profilom. Z tohto hľadiska je veľmi významný výskyt sekundárnych minerálov, ktoré sa tvoria obyčajne v imisnom prostredí, ako sú hydromagnezit, nesquhonit, brucit a ďalšie, ktoré sú schopné pomocou gravitačnej vody určite migrácie, čím dochádza k transformácii horčíka aj do hlbších častí pôdneho profilu (Bobro a kol., 2000). V pôdach však stále pretrvávajú pôvodne málo rozpustné minerály ako periklas, magnezit, kalcit, amorfný MgO , ktoré sú príčinou často vysokej alkality (hodnoty pH sa často pohybujú v rozpätí 8 – 9) a vysokého obsahu Mg.

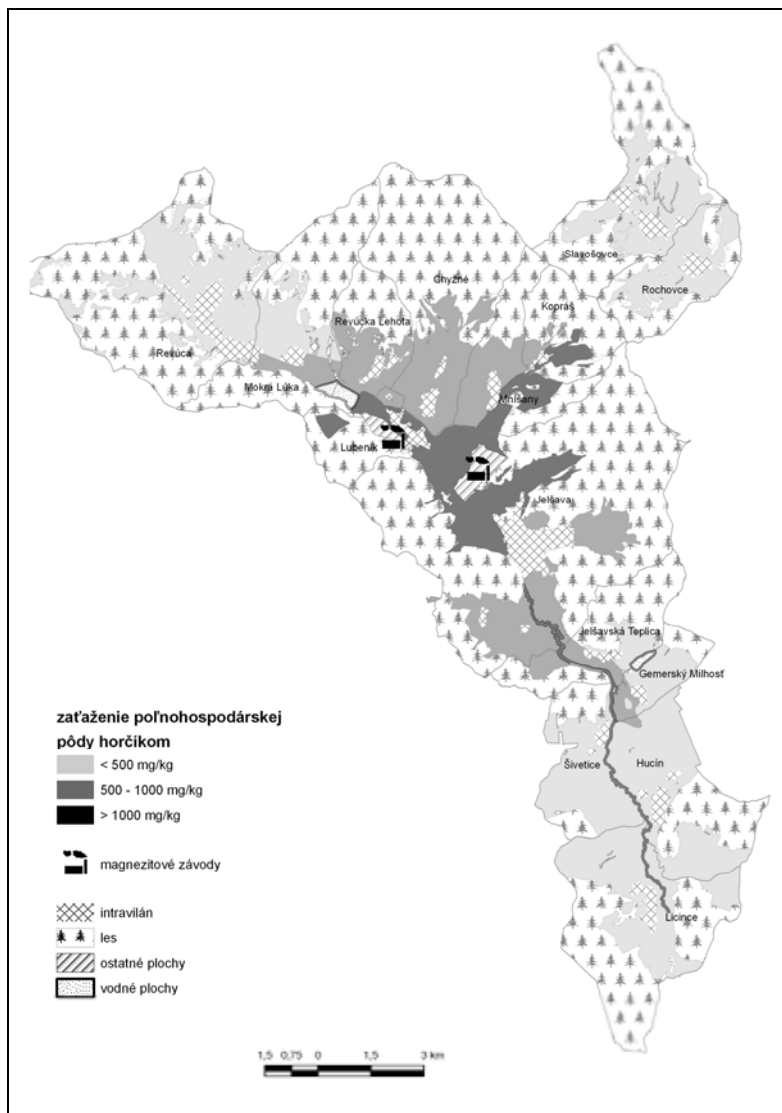
Na obrázkoch 1 a 2 je znázornená plošná distribúcia horčíka v poľnohospodárskych pôdach okolia magnezitových závodov v regiónoch Jelšava-Lubeník a Hačava.

I napriek tomu, že pre horčík u nás nemáme hygienické limity vo vzťahu ku kontaminácii pôd, vyčlenili sme 3 základné kategórie podľa jeho obsahu v pôde. Vychádzali sme už z našich existujúcich doterajších poznatkov, pričom sme zistili, že obsah prijateľného horčíka v ornici poľnohospodárskych pôd Slovenska sa pohybuje prevažne

v rozpätí 200–400 mg.kg⁻¹, čo je už vysoký obsah tohto prvku v pôde (Kobza a kol., 2009). Preto hodnoty Mg nad 500 mg.kg⁻¹ môžeme už považovať za vysoké až veľmi vysoké, príp. i „nadlimitné“ (nad 1000 mg.kg⁻¹).

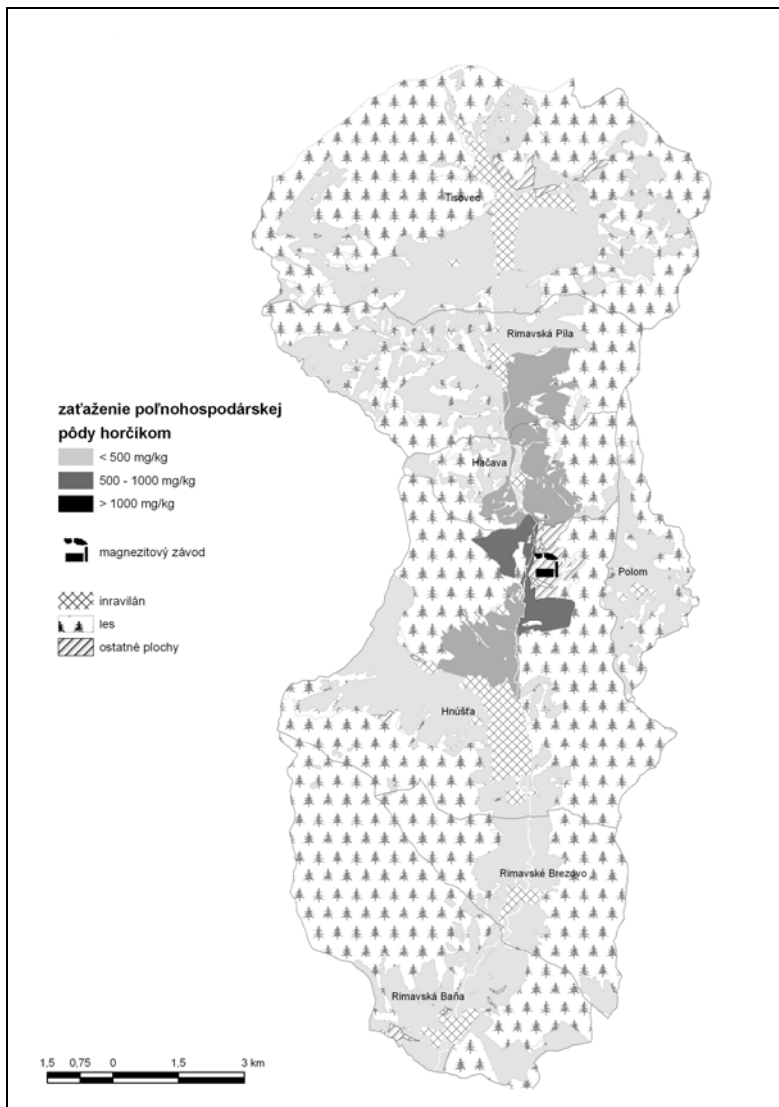
Na základe hygienického prieskumu pôd a plošného zobrazenia obsahu Mg v pôde zistíme v oblasti Jelšava-Lubeník aj v súčasnosti 893,9 ha poľnohospodárskych pôd nadmerne znečiste-

ných horčíkom a v oblasti Hačava 881,6 ha, čo je podobná výmera ako v oblasti Jelšava-Lubeník. V porovnaní s niektorými našimi predchádzajúcimi zisteniami (Kobza, 2000) možno konštatovať, že v hodnotených regiónoch magnezitiek Jelšava-Lubeník a Hačava sa zaťaženie pôd horčíkom za poslednú dekádu výraznejšie nezmenilo, a to i napriek čiastočnej konverzii a zmene technológie výroby.



Obr. 1 Zaťaženie poľnohospodárskych pôd horčíkom (Jelšava-Lubeník)

Fig. 1 Distribution of magnesium on agricultural soils (Jelšava-Lubeník)



Obr. 2 Zaťaženie poľnohospodárskych pôd horčíkom (Hačava)
 Fig. 2 Distribution of magnesium on agricultural soils (Hačava)

ARZÉN (AS)

Z hľadiska kontaminácie pôd arzénom prichádzajú do úvahy prakticky len dva zdroje výskytu arzenu: prirodzený, viažúci sa vo väčšom množstve na geochemické anomálie, konkrétne na pomerne veľký počet lokalít výskytu arzenopyritu, realgáru a auripigmentu (Kobza a kol., 1992). Všetky tieto minerály sú sulfidmi s veľmi nízkou rozpustnosťou. Druhým výrazným zdrojom sú elektrárenské

popolčeky, prípadne produkty odsirenia z týchto zdrojov. Z oboch uvedených zdrojov býva As redeponovaný v náplavoch vodných tokov, alebo v starších deluviálno-fluviálnych sedimentoch.

As sa vyskytuje v pôdach buď vo forme jeho jemne rozptýlených minerálov (veľmi slaboz rozpustné sírniky), alebo fixovaný vo forme solí s Fe, Al, alebo s Ca (posledne menované sú viac rozpustné). Správanie sa As z imisií je teda veľmi podobné fosforu a je charakteristické silnou fixáciou

v povrchovej vrstve pôdy, čo môže byť dočasne hodnotené ako pozitívna hygienická schopnosť pôdy, avšak zároveň sa vytvárajú podmienky pre narastajúcu akumuláciu As, ktorá môže v budúcnosti vyvolať značné problémy.

V tab. 2 sú uvedené základné štatistické charakteristiky celkového obsahu As v pôdach hodnotených regiónov Jelšava-Lubeník a Hačava.

Priemerné hodnoty arzénu sú podlimitné pre stredne ťažké pôdy, ktoré v daných regiónoch prevládajú. Vyššiu variabilitu vykazuje As v regióne Hačava, čo súvisí aj s vyšším zastúpením trvalých trávnych porastov v danom regióne a nerovnomernou distribúciou tohto prvku v pôdnom pokryve.

Výmera pôd s nadlimitným obsahom As predstavuje v regióne Jelšava-Lubeník 1514,66 ha a v regióne Hačava 731,51 ha. Nadlimitné koncentrácie As v regióne Jelšava-Lubeník boli zistené prevažne v oblasti Mníšan a Rochoviec, t. j. prevažne na vyšších terasách v horskej oblasti, čo môže dokumentovať aj prísun As zo vzdialenejších oblastí. Významný v tejto oblasti je aj výskyt geochemických anomálií (Petro a kol., 1991).

CHRÓM (CR)

Prírodných zdrojov chrómu je obmedzený počet. Vyskytuje sa len v časti ultrabázických hornín (hadce, resp. serpentinity) v bauxitoch a v uhli (Vostál a kol., 1989). Z geochemických anomálií je pre územie Slovenska významnejšia lokalita pri Dobšinej. Z antropogénnych zdrojov je okrem emisií z energetiky (fosilné palivá) a hutníckeho priemyslu veľmi aktuálna aplikácia kalov z niektorých čistiarň, prípadná aplikácia mletých vysokopečných strusiek.

Základné štatistické charakteristiky celkového obsahu chrómu v hodnotených regiónoch Jelšava-Lubeník a Hačava sú uvedené v tab. 3.

Variabilita Cr v porovnaní s ďalšími prvkami je nižšia, čo sme už potvrdili v predchádzajúcej práci (Kobza a kol., 2009). Priemerné hodnoty Cr sú podlimitné. Nadlimitné hodnoty Cr sa nevyskytujú v bezprostrednej blízkosti magnezitiek, ani v smere prevládajúcich vetrov. Výmera pôd s nadlimitným obsahom Cr predstavuje v regióne Hačava 1383,08 ha a v regióne Jelšava-Lubeník 74,48 ha. Najviac

Tab. 2 Celkový obsah arzénu (v extrakte lúčavky kráľovskej) v poľnohospodárskych pôdach zaťažených území Jelšava-Lubeník a Hačava (mg.kg^{-1})

Tab. 2 Total content of arsenic (extracted with aqua regia) on agricultural soils of sensitive regions Jelšava-Lubeník and Hačava (mg.kg^{-1})

Hĺbka v cm	Jelšava-Lubeník (n = 14)				Hačava (n = 17)			
	Xmin.	Xmax.	X	V	Xmin.	Xmax.	X	V
0 – 10	8,5	34,4	18,1	0,48	6,1	74,5	16,4	1,00
30 – 40	8,0	31,2	16,4	0,47	5,6	46,6	12,9	0,80

n – počet súborov, Xmin. – minimálna hodnota, Xmax. – maximálna hodnota, X – aritmetický priemer, V – variačný koeficient (%)

Tab. 3 Celkový obsah chrómu (v extrakte lúčavky kráľovskej) v poľnohospodárskych pôdach zaťažených území Jelšava-Lubeník a Hačava (mg.kg^{-1})

Tab. 3 Total content of chromium (extracted with aqua regia) on agricultural soils of sensitive regions Jelšava-Lubeník and Hačava (mg.kg^{-1})

Hĺbka v cm	Jelšava-Lubeník (n = 14)				Hačava (n = 17)			
	Xmin.	Xmax.	X	V	Xmin.	Xmax.	X	V
0 – 10	31,5	73,6	41,6	0,20	21,5	92,6	46,0	0,43
30 – 40	8,5	65,1	38,1	0,48	37,8	134,5	50,0	0,41

n – počet súborov, Xmin. – minimálna hodnota, Xmax. – maximálna hodnota, X – aritmetický priemer, V – variačný koeficient (%)

zaťažené pôdy chrómom sú ľavostranné terasy rieky Rimava, najmä v okolí Tisovca a Rimavskej Pily. Keďže smer prevládajúcich vetrov je skôr od Tisovca smerom k magnezitovým závozom medzi Hačavou a Hnúšťou, nadlimitné koncentrácie zrejme nie sú spôsobené týmto priemyslom.

MEĎ (CU)

V zemskej kôre je tento prvok najviac koncentrovaný v ultrabázických až intermediárnych horninách, najmenej v kyslých a karbonátových horninách (Čurlík a Šefčík, 1999). Vyznačuje sa vysokou afinitou k síre, je jednou z najtypickejších zložiek sulfidických rúd (chalkopyrit, pyrit, chalkosin a ďalšie). Medzi hlavné zdroje a hlavné sorbenty Cu v pôde patrí organická hmota. Zaujec (1999) uvádza, že z celkovej Cu v pôde pri zrnitostne ľahkých pôdach je 40–65 % a pri ťažkých pôdach 5–30 % viazané práve organickými látkami. Hlavnými reakciami, ktoré determinujú správanie sa Cu v pôde je tvorba komplexov a chelátov. Cu je rizikový prvok považovaný len pri vysokých hodnotách jej obsahu v pôde (nadlimitné hodnoty). Pri nižšom obsahu je dôležitým mikroelementom (Kobza a kol., 2009).

V tab. 4 sú uvedené základné štatistické charakteristiky celkového obsahu Cu v hodnotených regiónoch Jelšava-Lubeník a Hačava.

Tab. 4 Celkový obsah medi (v extrakte lúčavky kráľovskej) v poľnohospodárskych pôdach zaťažených území Jelšava-Lubeník a Hačava (mg.kg^{-1})

Tab. 4 Total content of copper (extracted with aqua regia) on agricultural soils of sensitive regions Jelšava-Lubeník and Hačava (mg.kg^{-1})

Hĺbka v cm	Jelšava-Lubeník (n = 14)				Hačava (n = 17)			
	Xmin.	Xmax.	X	V	Xmin.	Xmax.	X	V
0 – 10	11,0	51,3	22,9	0,48	11,9	74,2	28,5	0,53
30 – 40	10,7	46,5	24,8	0,43	11,4	40,4	22,9	0,37

n – počet súborov, Xmin. – minimálna hodnota, Xmax. – maximálna hodnota, X – aritmetický priemer, V – variačný koeficient (%)

Tab. 5 Celkový obsah zinku (v extrakte lúčavky kráľovskej) v poľnohospodárskych pôdach zaťažených území Jelšava-Lubeník a Hačava (mg.kg^{-1})

Tab. 5 Total content of zinc (extracted with aqua regia) on agricultural soils of sensitive regions Jelšava-Lubeník and Hačava (mg.kg^{-1})

Hĺbka v cm	Jelšava-Lubeník (n = 14)				Hačava (n = 17)			
	Xmin.	Xmax.	X	V	Xmin.	Xmax.	X	V
0 – 10	30,8	191,0	78,0	0,50	55,9	122,0	81,5	0,27
30 – 40	26,9	166,0	69,4	0,50	48,0	137,0	70,4	0,27

n – počet súborov, Xmin. – minimálna hodnota, Xmax. – maximálna hodnota, X – aritmetický priemer, V – variačný koeficient (%)

Zistené priemerné obsahy Cu sú podlimitné, a to v oboch hodnotených regiónoch. V podornici sú hodnoty Cu mierne nižšie, pričom aj variabilita nameraných údajov je nižšia (variačný koeficient sa pohybuje okolo hodnoty 0,40).

V regióne Jelšava-Lubeník neboli zistené nadlimitné hodnoty Cu v poľnohospodárskych pôdach. Nadlimitné hodnoty Cu boli zistené len v regióne Hačava na výmere 82,92 ha.

ZINOK (ZN)

V horninách je Zn jedným z najrovnomernejšie rozdelených prvkov. Podľa Zaujeca (1999) celkový a uvoľniteľný obsah Zn vo vyvrelých horninách stúpa od hornín kyslých ($20–60 \text{ mg.kg}^{-1}$) k horninám bázickým ($80–120 \text{ mg.kg}^{-1}$). Zn je chalkofilný prvok, ktorý sa koncentruje v jednoduchých sulfidoch (sfalerit – ZnS). Zvýšenie humusu značne znižuje dostupnosť Zn. Podľa najnovších výskumov sa ukazuje, že maximálny obsah foriem výmenných a rozpustných vo vode, a to nielen Zn, je v humusovom horizonte. Tým sú korigované staršie názory, že väzba Zn s organickou hmotou je natoľko silná, že spôsobuje deficit v organických pôdach (Zaujec, 1999).

V tab. 5 sú uvedené základné štatistické charakteristiky celkového obsahu Zn v hodnotených regiónoch Jelšava-Lubeník a Hačava.

Priemerný obsah Zn varíruje v hodnotených regiónoch okolo hodnoty 80 mg.kg^{-1} , čo sú hodnoty podlimitné. Nadlimitné hodnoty celkového obsahu Zn boli zistené len v regióne Jelšava-Lubeník v blízkosti obce Mníšany o výmere 31,7 ha, čo činí len 0,40 % z celkovej výmery hodnotených poľnohospodárskych pôd tohto regiónu.

SELÉN (SE)

Selén sa môže koncentrovať len v niektorých sulfidických mineráloch. Je sprievodným prvkom síry, preto pôdy, ktoré sú obohatené sírou, môžu obsahovať aj zvýšené podiely selénu (Čurlík a Šefčík, 1999). Selén sa však v tomto prostredí neoxiduje tak rýchlo ako síra, a preto je menej pohyblivý. Na základe doterajších výsledkov monitoringu pôd Slovenska, rozloženie Se v poľnohospodárskych pôdach je značne nerovnomerné, a to od regiónov s veľmi nízkym obsahom Se až po oblasti s potenciálne nebezpečne vysokým obsahom tohto prvku v pôde. Priemerný obsah Se v poľnohospodárskych pôdach Slovenska na základe doterajších výsledkov monitoringu pôd Slovenska je $0,34 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo je v zmysle zákona č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy (MP SR, 2004) hodnota pre prevažnú časť našich pôd (zrnitostne stredne ťažké až ťažké) podlimitná.

V tab. 6 uvádzame základné štatistické charakteristiky celkového obsahu Se v hodnotených regiónoch Jelšava-Lubeník a Hačava.

Priemerné hodnoty Se sú v hodnotených regiónoch podlimitné (pre zrnitostne stredne ťažké pôdy, ktoré tu prevládajú). Ich hodnoty v ornici a v podornici sú pomerne vyrovnané.

Čo sa týka plošnej distribúcie Se v poľnohospodárskych pôdach hodnotených regiónov, jeho nadlimitné hodnoty sme zistili len v regióne Jelšava-Lubeník, a to na celkovej výmere 1282,3 ha,

čo predstavuje 16,3 % z celkovej výmery poľnohospodárskych pôd hodnoteného územia. Jednotlivé plochy nadlimitného obsahu Se sú rozložené nerovnomerne s najväčšou plochou, ktorá je najvzdialenejšia od magnezitového priemyslu. Ukazuje sa teda, že nadlimitné obsahy Se v pôde nie sú priamo zapríčinené magnezitovým priemyslom.

Pri ostatných prvkoch – kadmii, olove, ortuti a nikle neboli zistené nadlimitné hodnoty v žiadnom z hodnotených regiónov. Nebola teda zistená kontaminácia poľnohospodárskych pôd uvedenými prvkami v hodnotených regiónoch.

ORGANICKÉ KONTAMINANTY

V rámci organických kontaminantov boli sledované a hodnotené polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) a polychlórované bifenyly (PCB). Tieto patria medzi závažné perzistentné organické kontaminanty, pričom môžu predstavovať vážny environmentálny problém.

Čo sa týka PAU, na základe našich zistení v hodnotených regiónoch prakticky všetky namerané hodnoty boli pod detekčným limitom $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. V zostávajúcom malom počte sledovaných a hodnotených lokalít sa namerané hodnoty PAU pohybovali v rozpätí $0,01 - 0,71 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo sú hodnoty podlimitné (podľa hygienických limitov v zmysle zákona č. 220/2004 Z. z., – MP SR, 2004), a to v oboch hodnotených regiónoch. Nebola teda zistená kontaminácia poľnohospodárskych pôd PAU v žiadnom z hodnotených regiónov.

Čo sa týka PCB, nami zistené hodnoty boli v oboch hodnotených regiónoch taktiež pod detekčným limitom stanovenia (pod $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$), len malá časť lokalít ho mierne prevyšovala v rozpätí $0,01 - 0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$. Možno teda konštatovať, že ani pri PCB nebola zistená kontaminácia poľnohospodárskych pôd PCB v daných regiónoch.

Tab. 6 Celkový obsah selénu (v extrakte lúčavky kráľovskej) v poľnohospodárskych pôdach zaťažených území Jelšava-Lubeník a Hačava (mg.kg^{-1})

Tab. 6 Total content of selenium (extracted with aqua regia) on agricultural soils of sensitive regions Jelšava-Lubeník and Hačava (mg.kg^{-1})

Hĺbka v cm	Jelšava-Lubeník (n = 14)				Hačava (n = 17)			
	Xmin.	Xmax.	X	V	Xmin.	Xmax.	X	V
0 – 10	0,10	0,65	0,34	0,56	0,09	0,46	0,27	0,37
30 – 40	0,11	0,48	0,31	0,35	0,17	0,48	0,28	0,29

n – počet súborov, Xmin. – minimálna hodnota, Xmax. – maximálna hodnota, X – aritmetický priemer, V – variačný koeficient (%)

ZÁVER

Na základe nami dosiahnutých výsledkov bol zistený výrazne zvýšený obsah Mg v poľnohospodárskych pôdach v oboch hodnotených regiónoch ako dôsledok magnezitového priemyslu. I keď v poslednom období došlo k výraznému zlepšeniu emisnej situácie v uvedených regiónoch, nepriaznivé dôsledky tu teda stále pretrvávajú (vysoký obsah Mg, ako aj alkalizácia pôd, pričom hodnoty pH sa tu na viacerých lokalitách pohybujú v rozpätí 8–9). Zaznamenali sme tiež na niektorých lokalitách a plochách nadlimítné hodnoty As, Cr, Cu, Zn a Se. Pri ostatných prvkoch (Cd, Pb, Hg a Ni) sme nezistili nadlimítné hodnoty podobne ako ani pri organických kontaminantoch (PAU, PCB).

Súčasne týmto dávame do pozornosti, že v roku 2010 sme vydali samostatnú publikáciu k uvedeným regiónom Jelšava-Lubeník a Hačava (Kobza a kol. 2010), v ktorej hodnotíme detailnejšie aktuálny hygienický stav pôd, ako aj ďalšie ohrozenia v zmysle návrhu Európskej komisie pre monitoring pôd a hodnotenie degradačných procesov, ako sú alkalizácia, úbytok pôdnej organickej hmoty, kompakcia a erózia pôd spolu s návrhom regulačných opatrení na základe zisteného aktuálneho stavu.

PodĎakovanie

Ďakujem týmto MPRV SR za finančnú podporu pri riešení projektu „Tvorba a hodnotenie poznatkov o vývoji vlastností pôdneho krytu SR pre efektívnu ochranu pôdy v poľnohospodárskej krajine (0000 UO 27/090 03 03/090 03 20)“ v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

LITERATÚRA

- BOBRO, M., HANČUĽÁK, J., DORČÁKOVÁ, H., BÁLINTOVÁ, M. Monitorovanie imisnej záťaže pôd v Muránskej doline. In: Acta Montanistica Slovaca, roč. 5 (2000), 1, 33–35.
- BUBLINEC, E., 1971: Intoxikácia pôdy v okolí závodov na spracovanie magnezitu, jej meliorácia a vplyv na výživu rastlín. In: Biologické práce. Bratislava: Vydavateľstvo SAV, 5, XVII, 83 s.
- BUBLINEC, E., 1972: Agrochemické vlastnosti pôdy postihnutej exhaláciami z magnezitky pri Ťahanovciach. In: Výsledky výskumu v šľachtení, pestovaní, ochrane a hospodárskej úprave lesov. Bratislava: VÚLH, 1972, s. 109–130.
- BUBLINEC, E., 1973: Intoxikácia pôdy v okolí magnezitových závodov. In: Acta forestalis zvoensis. Zvolen: VŠLD, s. 43–61.
- ČURLÍK, J., ŠEFČÍK, P. Geochemický atlas SR. Časť V. Pôdy. MŽP SR, VÚPOP Bratislava, 1999, 99 s. ISBN 80-88833-14-0.
- HOLOBRADÝ, K. Toxicita magnezitových imisii v systéme pôda-rastlina. In: Zborník z celoštát. konf. „Priemyselná toxikológia“, 1976.
- HOLOBRADÝ, K. Dynamika horčika v pôdach kontaminovaných magnezitovými imisiami. Čiastk. záv. správa, VÚPOP Bratislava, 1978, 44 s.
- HOLOBRADÝ, K. Agrochemické zmeny hlavných pôdnych predstaviteľov inputom Mg-imisii. VÚPOP Bratislava, 1979, 52 s.
- HRTÁNEK, B., KOBZA, J. Vegetačná dynamika prijateľného horčika pod porastom kukurice v ornici hnedozeme a illimerizovanej oglejenej pôdy. Ved. práce VÚPOP Bratislava, č. 10, s. 93–106.
- KOBZA, J., LINKEŠ, V., DOŠEKOVÁ, A., KALÚZ, K., MAKOVNÍKOVÁ, J. Monitoring poľnohospodárskych pôd Slovenska. Správa VÚPÚ Bratislava, 1992, 44 s.
- KOBZA, J. Magnesium from soil pollution point of view. In: Ved. práce VÚPOP Bratislava, č. 23, 2000, pp. 83–88.
- KOBZA, J., BARANČIKOVÁ, G., ČEPKOVÁ, V., DOŠEKOVÁ, A., FULAJTÁR, E., HOUŠKOVÁ, B., MAKOVNÍKOVÁ, J., MATÚŠKOVÁ, L., MEDVEĎ, M., PAVLENDÁ, P., SCHLOSSEROVÁ, J., STYK, J., VOJTÁŠ, J. Monitoring pôd SR. Súčasný stav a vývoj monitorovaných vlastností pôd 1997–2001. VÚPOP Bratislava, 2002, 180 s. ISBN 80-89128-04-1.
- KOBZA, J., GÁBORÍK, Š. Súčasný stav a vývoj obsahu makro- a mikroelementov v poľnohospodárskych pôdach Slovenska. VÚPOP Bratislava, 58 s. ISBN 978-80-89128-47-1.
- KOBZA, J., BARANČIKOVÁ, G., ČUMOVÁ, L., DODOK, R., HRIVŇÁKOVÁ, K., MAKOVNÍKOVÁ, J., NÁČINIÁKOVÁ-BEŽÁKOVÁ, Z., PÁLKA, B., PAVLENDÁ, P., SCHLOSSEROVÁ, J., STYK, J., ŠIRÁŇ, M., TÓTHOVÁ, G. Monitoring pôd SR. Súčasný stav a vývoj monitorovaných vlastností pôd ako podklad k ich ochrane a ďalšiemu využívaniu (2002–2006). VÚPOP Bratislava, 2009, 196 s. ISBN 978-80-89128-54-9.
- KOBZA, J., BARANČIKOVÁ, G., HRIVŇÁKOVÁ, K., MAKOVNÍKOVÁ, J., NOVÁKOVÁ, K., PÁLKA, B., SCHLOSSEROVÁ, J., STYK, J., ŠIRÁŇ, M. Komplexné zhodnotenie aktuálneho stavu senzitívnych území vplyvu magnezitových závodov (Jelšava-Lubeník a Hačava) s dopadom na riešenie pôdoochranných opatrení. VÚPOP Bratislava, 2010, 92 s. ISBN 978-80-89128-77-8.
- KUNDLER, P., ANSORGE, H. Mineraldüngung, Berlin, 1970.
- MP SR. Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využití poľnohospodárskej pôdy z 10. marca 2004. In: Zbierka zákonov SR, Čiastka 96 z 28. apríla 2004, MP SR Bratislava, s. 2278–2315.

18. PETRO, M. Sprievodná správa k mape geochemických anomálií vybraného súboru prvkov na území SR v M 1 : 200 000. Ban. Bystrica, 1991 (správa).
19. SAALBACH, E. a kol. Schwefel – Natrium – Magnesium. Landwirtschaftliche Schriftenreihe „Boden und Pflanze“, 1970. č. 14.
20. VOSTÁL, J. a kol. Hnojení, kvalita produkce a životní prostředí. MZVŽ ČR, 1989, 151 s.
21. ZAUJEC, A. Cudzorodé látky a hygiena pôd. Skriptum. SPU v Nitre, AF – Katedra pedológie a geológie. SPU Nitra, 1999, 105 s. ISBN 80-7137-567-5.

VÝZNAM ORGANICKEJ HMOTY A SÍRY PRE MINIMALIZÁCIU TRANSFERU RIZIKOVÝCH KOVŮ V SYSTÉME PÔDA – RASTLINA

Radovan STANOVIČ – Alena VOLLMANNOVÁ – Ján TOMÁŠ

Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, Nitra, 949 76.

ABSTRACT

(Stanovič R., Vollmannová A., Tomáš J.: The importance of organic matter and sulphur for minimalization of risky metals transfer in the system soil-plant)

The object of the paper was to investigate the effect of organic sorbents and sulphur on heavy metals phytotoxicity. The cadmium was investigated on heavy metals content. Alfa alfa and bean were the tested plants. Negative effect of heavy metals was observed in all tested plants. The weight of aboveground phytomass has decreased in all variants in comparison with control NPK-variant. Contents of cadmium in dry phytomass have increased in all variants in comparison with control NPK-variant. Combination of cadmium and organic sorbent had positive effect on reduction of cadmium content in dry aboveground phytomass. The results confirm different ability of organic matter to absorb anionic and cationic forms of toxic elements.

Key words: organic sorbents, sulphur, phytotoxicity, cadmium, positive effect

ÚVOD

Ekologické riziká z kumulácie ťažkých kovov v pôde sa odrážajú na schopnosti pôd poskytovať hygienicky neškodné potraviny. Zvlášť to platí pre obsahy ťažkých kovov s vysokým stupňom biotoxicity. Pôdny kryt je neustále kontaminovaný rizikovými prvkami z rôznych zdrojov (atmosférické zrážky, spady, agrochemikálie, dopravné, energetické a priemyselné emisie), pričom v pôde nenastávajú rýchle a zreteľné zmeny. Hmotnostná koncentrácia týchto prvkov v imisiách je v porovnaní s ich koncentráciou v pôde taká malá, že je potrebný dlhý čas na to, aby ovplyvnili celkový obsah týchto prvkov v pôde.

Odolnosť pôd voči zaťaženiu ťažkými kovmi je podmienená najmä druhom a množstvom ílových minerálov, množstvom a kvalitou organických látok, oxidov a hydratovaných oxidov Fe, Mn a Al, pôdnou reakciou. Ku zvýšenej pôdnej akumulácii ťažkých kovov dochádza najmä na pôdach ťažkých s veľkou fixačnou schopnosťou.

MATERIÁL A METODIKA

Nádobové pokusy sme zakladali v prirodzených podmienkach na základe klasickej Mitscherlichovej metódy. Použité plastové nádoby mali tvar valca o priemere 0,2 m a výške 0,25 m. Dno nádoby je perforované otvormi, cez ktoré preteká prebytočná voda do sklenej fľaše. Použili sme 5 kg zeminy (preosiatej cez sito s otvormi 1 cm) a 1 kg kremičitého piesku. Všetky varianty sme hnojili pred výsevom. Ako základné hnojenie sme použili priemyselné hnojivo NPK (pomer živín 1 : 1,2 : 1,5) v množstve 7 g na nádobu. Opakovanie variantov bolo štvornásobné.

Ďalej sme podľa variantov do nádob aplikovali prvky vo forme empirických roztokov. Kadmium vo forme $\text{CdCl}_2 \cdot 2/2 \text{H}_2\text{O}$ a síru vo forme Na_2SO_4 . Organická hmota bola pod obchodným názvom TERAVITA.

Teravita je univerzálny substrát pre zakladanie pestovateľských plôch vyrobený z rašeliny a prírodných látok. Má prirodzený obsah humusových

živín nedoplňovaných umelými prísadami. Zloženie substrátu je stále a hygienicky nezávadné.

Parametre:

Vlhkosť	max. 55 %
Spáliteľné látky v sušine	min. 20 %
Dusík v sušine (N)	min. 0,4 %
P ₂ O ₅ v sušine	min. 0,15 %
K ₂ O v sušine	min. 0,15 %
pH	6–7,5

Ako sledované plodiny boli použité bôb obyčajný konský a lucerna siata. Po vysušení a zomletí bol rastlinný materiál zmineralizovaný suchou cestou. Následne sa metódou AAS stanovil obsah kadmia v nadzemnej biomase rastlín testovanej plodiny. Metóda AAS bola vykonaná na prístroji PYE UNICAM 9. Získané výsledky boli štatisticky vyhodnotené metódou jednofaktorovej analýzy rozptylu LSD-testom na hladine významnosti $\alpha = 0,05$ a $0,01$.

Tab. 1 Varianty pokusu

Tab. 1 Variants of trial

Variant	Hnojenie
1	NPK
2	NPK + 10 mg Cd
3	NPK + 10 mg Cd + 100 g org. hmoty
4	NPK + 10 mg Cd + 5 mg S

VÝSLEDKY

Sledovali sme aký vplyv bude mať organická hmota a siera na množstvo fytomasy a kumuláciu kadmia vo fytomase bôbu konského. Kontrolná experimentálna dávka kadmia bola 10 mg.kg⁻¹ Cd. Organická hmota bola pridaná v dávke 100 g.kg⁻¹ a siera bola v dávke 5 mg.kg⁻¹. Výsledky a porovnanie vzájomných súvislostí medzi variantmi sú zhrnuté v tabuľke 2, 3 a na obrázku 1.

Prvým sledovaným ukazovateľom bola hmotnosť fytomasy. Vplyvom kadmia sa znížila hmotnosť

Tab. 2 Hmotnosť fytomasy bôbu konského (g) a štatistické vyhodnotenie 99 a 95 % preukaznosti

Tab. 2 The weight of phytomass of broad bean (g) and statistical evaluation at levels 99 % and 95 %

Variant (mg.kg ⁻¹ subst.)	Hmotnosť (g)	Porovnanie hmotnosti v %	P (0,01)	P (0,05)
NPK	140,60	100	A	A
NPK + 10 Cd	124,05	- 11,77	B	B
NPK + 10 Cd + 100 g org.	129,75	- 7,72	C	C
NPK + 10 Cd + 5 S	128,00	- 8,96	B, C	C

* A, B, C – štatistická preukaznosť

Zhoda písmen – štatisticky nepreukazné varianty

Rozdielne písmená – štatisticky preukazné varianty

Tab. 3 Obsah Cd v nadzemnej fytomase bôbu konského (mg.kg⁻¹) a štatistické vyhodnotenie 99 a 95 % preukaznosti

Tab. 3 The content of Cd in phytomass of broad bean (mg.kg⁻¹) and statistical evaluation at levels 99 % and 95 %

Variant (mg.kg ⁻¹ subst.)	Obsah Cd (mg.kg ⁻¹)	Porovnanie obsahu Cd v %	P (0,01)	P (0,05)
Nadzemná fytomasa				
NPK	st.	- 100	A	A
NPK + 10 Cd	3,10	100	B	B
NPK + 10 Cd + 100 g org. hm.	st.	- 100	A	A
NPK + 10 Cd + 5 S	3,80	+ 22,58	B, C	C

* A, B, C – štatistická preukaznosť

Zhoda písmen – štatisticky nepreukazné varianty

Rozdielne písmená – štatisticky preukazné varianty

fytomasy o 11,77 % v porovnaní s kontrolným NPK variantom. V kombinácii s organickým sorbentom sa hmotnosť fyto­masy s porovnávaným kontrolným variantom znížila o 7,72 %. V kombinácii so sírou sa hmotnosť fyto­masy znížila o 8,96 %.

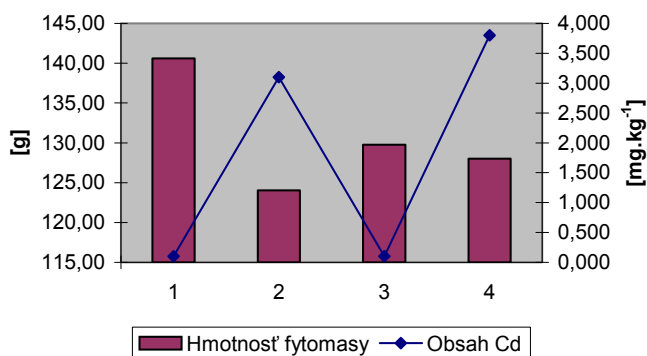
Čo sa týka potencionálnej schopnosti organickej hmoty a síry znížiť kumuláciu kadmia vo fyto­mase, tá sa prejavila len vo variante s organickou hmotou. Obsah kadmia vo fyto­mase sa znížil vo variante s organickou hmotou až na stopové množstvo. Vo variante so sírou sa obsah kadmia zvýšil až o 22,58 % v porovnaní s variantom so samostatným kadmim. Variant NPK obsahoval vo fyto­mase stopové množstvo kadmia.

Aj s lucernou siatou sme sledovali, aký vplyv bude mať organická hmota a síra na množstvo fyto­masy a kumuláciu kadmia vo fyto­mase lucer­ny siatej. Kontrolná experimentálna dávka kadmia

bola taktiež 10 mg.kg⁻¹ Cd. Výsledky a porovnanie vzájomných súvislostí medzi variantmi sú zhrnuté v tabuľke 4, 5 a na obrázku 2.

Prvým sledovaným ukazovateľom bola hmotnosť fyto­masy. Vplyvom kadmia sa znížila hmotnosť fyto­masy o 12,18 % v porovnaní s kontrolným NPK variantom. Variant s kadmim a organickým sorbentom mal hmotnosť len o 4,75 % nižšiu a so sírou taktiež nižšiu o 7,19 %.

Čo sa týka potencionálnej schopnosti organickej hmoty a síry znížiť kumuláciu kadmia vo fyto­mase sledovanej plodiny, tá sa prejavila vo všetkých variantoch. Obsah kadmia vo fyto­mase sa znížil vo variante s kadmim a organickou hmotou až o 61,29 %. V kombinácii kadmia so sírou klesol obsah kadmia o 64,52 % v porovnaní s variantom so samostatným kadmim.



Obr. 1 Hmotnosť fyto­masy (g) a obsah Cd (mg.kg⁻¹) vo fyto­mase bôbu konského

Fig. 1 The weight of phytomass (g) and the content of Cd (mg.kg⁻¹) in phytomas of broad bean

Tab. 4 Hmotnosť fyto­masy lucer­ny siatej (g) a štatistické vyhodnotenie 99 a 95 % preukaznosti

Tab. 4 The weight of phytomass of alfa alfa (g) and statistical evaluation at levels 99 % and 95 %

Variant (mg.kg ⁻¹ subst.)	Hmotnosť (g)	Porovnanie hmotností v %	P (0,01)	P (0,05)
NPK	82,10	100	A	A
NPK + 10 Cd	72,10	- 12,18	B	B
NPK + 10 Cd + 100 org. hmoty	78,20	- 4,75	B, C	C
NPK + 10 Cd + 5 S	76,20	- 7,19	C	C

* A,B,C – štatistická preukaznosť

Zhoda písmen – štatisticky nepreukazné varianty

Rozdielne písmená – štatisticky preukazné varianty

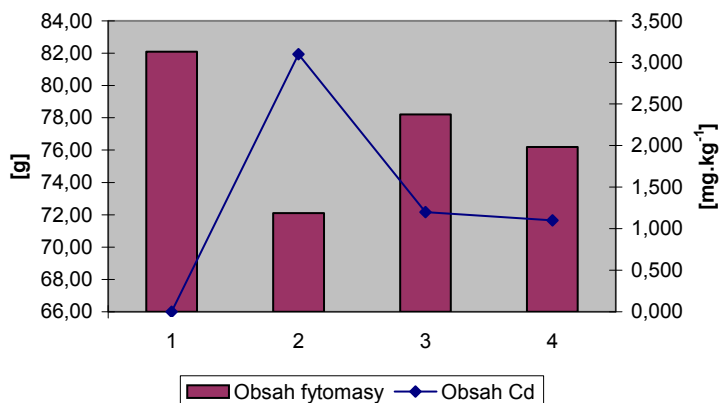
Tab. 5 Obsah Cd v nadzemnej fytohmase lucernej sietej ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a štatistické vyhodnotenie 99 a 95 % preukaznosti
 Tab. 5 The content of Cd in phytomass of alfa alfa ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and statistical evaluation at levels 99 % and 95 %

Variant ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ subst.)	Obsah Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Porovnanie obsahu Cd v %	P (0,01)	P (0,05)
NPK	st.	- 100	A	A
NPK + 10 Cd	3,1	100	B	B
NPK + 10 Cd + 100 org. hmoty	1,2	- 61,29	A, C	C
NPK + 10 Cd + 5 S	1,1	- 64,52	A, C	C

* A, B, C – štatistická preukaznosť

Zhoda písmen – štatisticky nepreukazné varianty

Rozdielne písmená – štatisticky preukazné varianty



Obr. 2 Hmotnosť fytohmasy (g) a obsah Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) vo fytohmase lucernej sietej
 Fig. 2 The weight of phytomass (g) and the content of Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in alfalfa

DISKUSIA

Aplikované modelové dávky $10 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ pôdy prezentovali dvojnásobné prekročenie indikačnej hodnoty pre obsah tohto rizikového prvku (KULICH, 1994). Jeho výrazná toxicita sa môže prejaviť aj indukciou karcinogénnych ochorení. Preto je dôležité sa mu venovať nielen v rámci monitoringu finálnych požívateľov, ale aj elimináciou nežiadúcich biologických účinkov efektívnou formou sanačných opatrení.

Na posúdenie možností eliminácie škodlivého účinku kadmia prídavkom organickej hmoty sme založili nádobové pokusy. Ako testované plodiny sme použili bôb konský a lucernu siatu, nakoľko SCHUBERT (1985) a iní považujú práve tieto plodiny za vhodný druh pre hodnotenie biologických účinkov rizikových prvkov. Organická hmota, ktorú sme použili v rôznych nádobových pokusoch

bolo organické hnojivo Teravita dostupné v obchodnej sieti.

V súvislosti so znížením produkcie nadzemnej biomasy bôbu konského možno pozitívne konštatovať, že sa znížil obsah kadmia v nadzemnej biomase bôbu konského. Niektorí autori KOČÍK (1996), KULICH (1994) a iní potvrdzujú rizikovosť kadmia nadmerne kumulovaného v pôdach.

Vo všetkých plodinách sa prejavil pozitívny vplyv organickej hmoty na zníženie obsahu kadmia vo fytohmase. Vytvorenie rôznych synergických a antagonistických sústav medzi prvkami aplikovanými spoločne sa po pridaní organickej hmoty čiastočne mení. Na základe výsledkov môžeme konštatovať, že organická hmota sa podieľala na eliminácii transferu kadmia do nadzemných častí rastlín. CABRERA et al. (1988) zistil, že vzrastajúce koncentrácie humínových kyselín nielenže nepriamo ovplyvňujú tvorbu fytohmasy, ale v značnej

miere obmedzujú vstup kadmia do nadzemných častí plodiny.

ZÁVER

Porovnaním vplyvu organickej hmoty a síry na fytotoxicitu kadmia sa pozitívny vplyv na tvorbu fytomasy prejavil vo variante s organickou hmotou v porovnaní s variantom, kde bolo kadmium aplikované samostatne. Aký má vplyv síra na tvorbu fytomasy nie je možné vysloviť jednoznačný názor. Síra špecifická pre jednotlivé plodiny. Organická hmota má rapidný vplyv na pokles obsahu kadmia, čo dokazuje aj štatistická preukaznosť. Na základe týchto pokusov možno konštatovať, že organická forma sorbentu je efektívnejšia pri znižovaní fytotoxicity kadmia.

PodĎakovanie

Práca vznikla vďaka finančnej podpore projektu VEGA 1/0030/09 a 1/0339/08.

LITERATÚRA

1. CABRERA, D. – YOUNG, B. D. – ROWEL, D. L. 1988. The toxicity of cadmium to barley plants as affected by complex formation with humic acid. *Plant and Soil*, 105, 1988, č. 2, s. 195 – 204.
2. KOČÍK, K. 1996. Možnosti eliminácie rizikových prvkov v pôdach s aplikáciou pedomelioračných hmôt. Zborník referátov, Zvolen, 1996.
3. KULICH, J. 1994. Rizikové prvky v agroekologických podmienkach Hornej Nitry, *Acta fytotechnica*, Nitra XLIX, 1994, 106 s.
4. SCHUBERT, R. 1985. Bioindikation in terrestrischen Ekosystem. VEB G. Fischer, verlag Jena, 1985.

PRESTUP KONTAMINANTOV V SYSTÉME PÔDA – RASTLINA V ZÁVISLOSTI OD VYBRANÝCH BIOTICKÝCH A ABIOTICKÝCH FAKTOROV

Pavol TREBICHALSKÝ¹ – Juliana MOLNÁROVÁ² – Alena VOLLMANNOVÁ¹
– Janette MUSILOVÁ¹ – Ľuboš HARANGOZO¹ – Tomáš TÓTH¹

¹ Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 76, Nitra, palotre@atlas.sk

² Katedra rastlinnej výroby, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 76, Nitra, Juliana.Molnarova@uniag.sk

ABSTRACT

(Trebichalský P., Molnárová J., Vollmannová A., Musilová J., Harangozo L., Tóth T.: Contaminant transfer in soil-plant system depending on selected biotic and abiotic factors)

Small-plot research of heavy metal (lead and cadmium) uptake to corns of sown barley depending on tillage type (minimized and conventional) and depending on three different levels of inorganic nutrient dosage was carried out at Dolna Malanta site in 2009. The objective of this study is to define an uptake of these contaminants by several varieties of the barley (*Hordeum vulgare L.*) (winter crop and sown) from certain external and internal factors. Heavy metal content was defined (after mineralization) by AAS method using Varian 240FS device.

In all variants it was defined that lead content in sown barley corn multiplexly exceeds the maximum allowed limits (maximal content of lead was assessed in variety Xanadu 3.79 mg.kg⁻¹ and minimal uptake was assessed in variety Bojos 1.09 mg.kg⁻¹) and cadmium exceeds the allowed limits in all variants of winter crop barley-content of cadmium in winter cereal crops was in range from 0.108 to 0.210 mg.kg⁻¹.

Considering the non-fertilized variants, the tillage type did not affect the lead and cadmium content. Application of fertilizer into soil did not affect the accumulation of these contaminants in sown barley corn. By comparison of lead increase in sown barley corn for fertilized and non-fertilized variants depending on both types of tillage, rather opposite balance was found, and considering the cadmium, this balance was practically independent.

Key words: barley, cadmium, lead, plough, fertilizer

ÚVOD

Ťažké kovy patria medzi základné skupiny znečisťujúcich látok, ktoré sa sledujú v rôznych zložkách životného prostredia [1]. Ide o pomerne rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú rozdielnymi vlastnosťami, účinkami i zdrojmi svojho pôvodu. Hygienicky závažnými sa stávajú kovy s toxickými vlastnosťami, ktoré patria medzi najvýznamnejšie anorganické kontaminanty.

Jedným z cieľov EÚ je zabezpečiť vysokú úroveň ochrany ľudského zdravia, k tomu môže prispieť aj neustály monitoring nebezpečných ťaž-

kých kovov v rôznych zložkách životného prostredia. Jedná sa o rôzne odvetvia priemyslu i poľnohospodárstva, ktoré môžu byť tak lokálnymi ako aj celoplošnými zdrojmi ťažkých kovov. Spaľovaním fosílnych palív môže do atmosféry unikáť pestrá zmes látok obsahujúcich zlúčeniny olova, selénu, kadmia ortuti a chrómu, často v nadlimitných koncentráciách. Podobným zdrojom kontaminácie ťažkými kovmi môže byť i poľnohospodárska výroba. Ide napr. o využitie priemyselných hnojív, najmä fosforečných, pri ich aplikácii sa do pôd môže dostať najmä kadmium a olovo [2].

Prirodzené obsahy olova sú závislé od jeho obsahu v materských horninách, ktorého hlavná časť je v živcoch a v tmavých horninotvorných mineráloch. Olovo tvorí v pôde stabilné zlúčeniny s pôdnymi koloidmi, je pevne fixované v ílových mineráloch (ako sulfid, uhličitan a fosforečnan). Preto je jeho pohyb minimálny, pre rastliny ťažko prístupný. Vďaka fixačným schopnostiam pôdy, nehrozí zatiaľ znečisťovanie podzemných vôd, okrem extrémnych prípadov (v okolí rudných baní). Iónový polomer 0,0128 nm umožňuje olovo vstupovať do štruktúrnych mriežok minerálov a v nich nahrádzať draslík a vápnik.

V pôdach sa obsah kadmia pohybuje v rozsahu 0,1–2,5 mg.kg⁻¹. Najviac sa kumuluje v ílových a bridlicových sedimentoch. Jeho obsah v bazických horninách je vyšší ako v kyslých. Pohyb kadmia v pôdnom profile ovplyvňuje mnoho faktorov, predovšetkým pH, oxidačno-redukčný potenciál, koncentrácia chloridových aniónov, množstvo a charakter ílových minerálov v pôde, množstvo a kvalita humusových kyselín a tiež množstvo oxidov železa a mangánu v pôde. S rastúcou hodnotou pH pôdy klesá rozpustnosť kadmia, preto je v alkalických pôdach značne imobilný a pri nízkych hodnotách pH je mobilnejší ako zinok. Vysoká mobilita Cd je taktiež spôsobená vysokou koncentráciou Cl⁻ v pôdnom roztoku. Naopak, značne sa sorbuje ílovými minerálmi v pôde. Kadmium je silne viazané vysokomolekulárnymi humínovými kyselinami, fulvokyseliny s ním tvoria rozpustné cheláty.

Fyziologický účinok kadmia na rastliny sa prejavuje silným brzdením produkcie biomasy, zmenou účinnosti fotosyntézy, redukciou rastu listov a koreňového systému [3], respirácie a transpirácie, výmenami iónovej homeostázy (vplyv na príjem železa) a taktiež zmenami v príjmu makroživín [4].

MATERIÁL A METODIKA

Výskum bol vykonaný na pozemkoch experimentálnej bázy FAPZ SPU v Nitre – Dolná Malanta. Lokalita má charakter roviny, nadmorská výška je 177 m.n.m., súradnice 48 °19' s. z. š.; 18 °09' v. z. d. [5]. Pred začiatkom experimentu sa stanovilo pH_{KCl} pozemku, ktoré bolo v intervale 6,03–6,29, obsah humusu bol 1,22 %, percento huminových kyselín bolo 16,30 %, a fulvokyselín 20,22 % [6]. Obsah olova v pôde stanovenom vo výluhu

lúčavky kráľovskej bol 26,00 mg.kg⁻¹ a kadmia 0,79 mg.kg⁻¹. Obsah mobilných foriem daných kontaminantov v pôde stanovených vo výluhu 1 mol.dm⁻³ NH₄NO₃ bol v prípade olova 0,235 mg.kg⁻¹ a kadmia 0,032 mg.kg⁻¹. Experimenty boli založené blokovou metódou v štyroch opakovaniach. Veľkosť plochy jedného variantu bola 14 m². Na sejbu, ošetrovanie a zber bola použitá maloparcelová technika. Získala sa úroda zrna jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare L.*), ktorá bola vytriedená a z nej boli odobraté štyri vzorky. Použili sa tri nasledovné odrody jačmeňa ozimného: Malwinta, Graciosa, Wintmalt a štyri jačmeňa jarného: Kangoo, KM2084, Bojos, Xanadu.

V pokuse boli aplikované štyri úrovne hnojenia: a – nehnojený (kontrolný) variant, b – hnojenie Conditom mineralom (výrobca: Interfood OST, Strážske) v dávke 1t.ha⁻¹ (kde sa dodalo do pôdy 100 kg N.ha⁻¹, 17 kg K.ha⁻¹ a 4 kg P.ha⁻¹), c – aplikáciou hnojív Amofos (výrobca: GAK Titan Krym, Ukrajina) v dávke 150 kg, KCl (60 %) 60 kg.ha⁻¹ (výrobca: K+S Kali, Kassel, Nemecko), Hakofyt 150 dm³.ha⁻¹ (výrobca: Hadeko, Šarišské Michaľany) a NH₄NO₃ (výrobca: Chemko, a. s. Strážske), celkovo sa dodalo do pôdy 53 kg N.ha⁻¹ N, 34,2 kg P.ha⁻¹, 36,5 kg K.ha⁻¹, d – tá istá úroveň hnojenia ako v predchádzajúcom prípade, no namiesto posledne aplikovaného samotného hnojiva NH₄NO₃ sa použila zmes NH₄NO₃ + CaCO₃ (výrobca: Chemko, a. s. Strážske).

Realizovali sa dva typy orby: konvenčné obrábanie (orba do hĺbky 0,20 m) a minimalizačné – tanierovanie (do hĺbky 0,10–0,12 m). V pokuse sa robili tri opakovania.

Analýza olova a kadmia v rastlinnom materiáli po mineralizácii prebiehala v dvoch fázach:

- v prvej fáze dochádza k rozkladu 2 g zomletého zrna jačmeňa suchou cestou za pridania cca 0,5 cm³ oxidačného činidla koncentrovanej HNO₃. Spopolňovalo sa na pieskovom kúpeli, potom sa žihalo v mufflovej peci pri teplote 500–550 °C.
- vo fáze druhej sa po spopolnení materiál zmiešal s HNO₃ v pomere 1 : 3. Po prefiltrovaní sa zmes premyla a doplnila v 50 cm³ odmernej banke. Finálnym krokom bolo stanovenie množstva Pb a Cd metódou AAS na prístroji *VARIAN 240FS*.

Výsledky boli vyhodnotené Štatistickou metódou XL-STAT na hladine významnosti $\alpha = 95\%$ (označene v tabuľke 1 symbolom: +) a na hladine významnosti $\alpha = 99\%$ (označene v tabuľke 1

Tab. 1 Obsah olova a kadmia (mg.kg^{-1}) v zrne jačmeňa v rôznych odrodách ozimného a jarného jačmeňa v závislosti od typu orby (konvenčná a minimalizačná) a štyroch úrovni hnojenia: 1) kontrolný variant, 2) $\text{N}_{100} + \text{P}_4 + \text{K}_{17}$, 3) $\text{N}_{60} + \text{P}_{22,7} + \text{K}_{36}$, 4) $\text{N}_{80} + \text{P}_{22,7} + \text{K}_{36}$ (*Štatistická preukaznosť na hladine 95 %; **štatistická preukaznosť na hladine 99 %)

Tab. 1 Lead and cadmium content (mg.kg^{-1}) in barley corn for different varieties of winter crop and spring barley depending on tillage type (conventional and minimized) and four fertilizing levels: 1) reference variant, 2) $\text{N}_{100} + \text{P}_4 + \text{K}_{17}$, 3) $\text{N}_{60} + \text{P}_{22,7} + \text{K}_{36}$, 4) $\text{N}_{80} + \text{P}_{22,7} + \text{K}_{36}$. (*Statistical significance at level 95%; ** statistical significance at level 99 %)

Pb		Odrody jarného jačmeňa				Odrody ozimného jačmeňa		
	Obrábanie + úroveň hnojenia	Kangoo	KM2084	Bojos	Xanadu	Malvinta	Graciosa	Wintmalt
1	konven. ₁	3,36	3,24	2,39	3,15	2,82	2,71	2,55
2	konven. ₂	3,03	2,59 ⁺	3,38	3,48 ⁺	2,39	2,59	3,06
3	konven. ₃	2,93	2,90	3,03 ⁺	3,26	2,93	2,36	2,82 ⁺⁺
4	konven. ₄	3,25 ⁺⁺	3,03	3,25	3,59	2,51 ⁺	2,34	3,05
5	minim. ₁	3,17	2,69	2,83	3,26	2,70	2,35	3,49
6	minim. ₂	3,15	2,68	1,09	3,58	2,90	2,67	2,63 ⁺
7	minim. ₃	2,73	3,02	2,39	3,79	2,69 ⁺	2,13	2,65
8	minim. ₄	3,03	3,23 ⁺	2,83	3,63 ⁺⁺	2,71	2,43	2,86 ⁺
Cd		Odrody jarného jačmeňa				Odrody ozimného jačmeňa		
	Obrábanie + úroveň hnojenia	Kangoo	KM2084	Bojos	Xanadu	Malvinta	Graciosa	Wintmalt
1	konven. ₁	0,022	0,022	0,011	0,022	0,122	0,108	0,167
2	konven. ₂	0,011 ⁺	0,011	0,011	0,000	0,149	0,124 ⁺	0,164
3	konven. ₃	0,022	0,021	0,022	0,022	0,134	0,121	0,177
4	konven. ₄	0,011	0,043	0,022 ⁺	0,033	0,131	0,121	0,210
5	minim. ₁	0,011	0,011	0,000	0,054	0,130	0,139	0,202
6	minim. ₂	0,033	0,021 ⁺	0,054	0,033 ⁺⁺	0,152 ⁺	0,152	0,131
7	minim. ₃	0,011	0,022	0,011	0,043 ⁺	0,129	0,137 ⁺	0,122 ⁺
8	minim. ₄	0,022 ⁺⁺	0,022	0,011	0,032	0,124 ⁺	0,158 ⁺	0,110

symbolom: **) v porovnaní s kontrolnými variantami.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na mobilitu, translokáciu a toxický účinok rizikových prvkov v systéme pôda–rastlina majú vplyv niektoré pôdne vlastnosti, ako napr. obsah ílu, organickej hmoty a pôdna reakcia [7]. Hodnota pH sa pohybovala v intervale 6,03–6,29, preto možno charakterizovať danú pôdu z agrochemického hľadiska ako mierne kyslú a tento stav vytvára podmienky pre ľahší prechod nami sledovaných

ťažkých kovov do generatívnych orgánov jačmeňa siateho.

Vo všetkých variantoch (tabuľka 1) boli v zrne jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare L.*) prekročené najvyššie prípustné množstva (nad 1 mg.kg^{-1} podľa Potravinového kódexu SR [8]) obsahu olova a v ozimnom jačmeni kadmia (nad $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). To sa vlastne očakávalo v prípade olova, pretože obsah jeho mobilnej formy v pôde (podľa zákona 220/2004) bol v porovnaní s limitnou hodnotou ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) výrazne prekročený. Taktiež v dôsledku väčšej prítomnosti fulvokyselín [6] pôdneho humusu sa olovo pravdepodobne viazalo do chelátovej formy a tým sa taktiež následne výraznejšie

zvýšila jeho pohyblivosť v pôde a prístupnosť pre rastliny. Najvyššie hodnoty olova sa zaznamenali v odrodách jarného jačmeňa Kangoo a Xanadu. Podľa priemerných hodnôt obsahov olova možno zoradiť odrody jarného jačmeňa nasledovne: Xanadu > Kangoo > Bojos > KM2084 – aplikáciou konvenčnej orby a Xanadu > Kangoo > KM2084 > Bojos – po aplikovaní minimalizačnej orby. V ozimných odrodách jačmeňa je nárast olova od oboch typoch orby nasledovný: Wintmalt > Malwinta > Graciosa.

Kadmium na rozdiel od organických polutantov nemôže byť v pôde degradované. O správaní sa Cd v pôde rozhoduje výrazným spôsobom adsorpcia, ktorá spomaľuje vertikálny pohyb Cd. Mobilitu Cd naopak urýchľuje hlavne kyslé prostredie [9]. Priemerné hodnoty kadmia v odrodách jarného jačmeňa (konvenčná orba) sú v poradí: KM2084 > Xanadu > >Kangoo ≈ Bojos, v ozimnom jačmeni je to Wintmalt > Malwinta > Graciosa. Porovnanie hodnôt kadmia v závislosti od minimalizačnej orby jarného jačmeňa je nasledovné: Xanadu > Kangoo ≈ KM2084 ≈ Bojos a ozimného: Graciosa > Wintmalt > >Malwinta.

Z tabuľky 1 vidno vplyv väčšej dĺžky vegetačného obdobia ozimných obilnín na nižšiu akumuláciu olova a naopak, na zvýšený príjem kadmia. Podľa Hronca et al. [12] zníženie obsahu ťažkých kovov v rastlinách (v štádiu kvitnutia) môže byť spojené so znížením príjmu kovov v období vzniku a rozvoja generatívnych orgánov, tak i efektom tzv. biologického zriedenia v období intenzívneho nárastu biomasy. Z tohto dôvodu taktiež nepriamo vplyvajú na príjem ťažkých kovov do generatívnych orgánov rastlín aj vonkajšie podmienky.

V tabuľke 1 možno postrehnúť, že obsah dodaných živín (hlavne fosforečnanov) v pôde prakticky nemal jednoznačný vplyv na príjem olova a kadmia do zrna jačmeňa siateho. Kumulácia olova do zrna jačmeňa jarného po aplikácii živín mala narastajúci charakter v odrodách Bojos a Xanadu (štatisticky preukazuje v odrode Xanadu v druhom variante s najväčšou dávkou dusíka na hektár a tiež v odrode Bojos v treťom variante s vyšším prísunom P a K do pôdy bez vápnenia), a naopak, klesajúci charakter olova sa zaznamenal v odrodách Kangoo a KM 2084 (štatisticky preukazuje opäť vo variante s najväčšou dávkou N) po aplikácii konvenčnej orby a v druhom type orby sa zaznamenal nárast tohto kontaminantu v zrne jačmeňa

siateho v odrodách KM2084 a Xanadu; štatisticky preukazuje a vysoko preukazuje v štvrtom variante (tab. 1). V odrodách ozimného jačmeňa sa po aplikácii hnojív nepotvrdila žiadna závislosť na vstupe olova do zrna jačmeňa. Takisto nevidno žiadnu koreláciu v príjme kadmia do zrna jačmeňa siateho od aplikovaných živín.

V prípade kadmia je to predpokladateľné, že aplikácia živín nemala na jeho kumuláciu do zrna jačmeňa siateho prakticky žiaden vplyv, pretože k podobným výsledkom dospel aj Miklovič [10], ktorý potvrdil skôr druhovú špecifickosť príjmu kadmia rastlinami a u olova sa nepotvrdila žiadna závislosť od obsahu anorganických živín, keďže tento prvok je v pôdnom roztoku málo pohyblivý.

Prítomnosť CaCO_3 v pôde zvyšovala príjem Pb v zrne jačmeňa siateho (hlavne v jarných odrodách jačmeňa) nezávisle od typu orby, čo je v protiklade tvrdenia Tlustoša et al. [13]. Taktiež bol zaznamenaný rozpor v tvrdení Bolan a Duraisamy [14], ktorí zistili obmedzený príjem Cd po aplikácii fosforečnanov a po vápnení. Z experimentu vidno silnejší vplyv dodaného KCl do pôdy na vyšší príjem kadmia, a to je vlastne v súlade Zhao et al. [15], ktorí uvádzajú zvýšený príjem Cd jarnej pšenice po aplikácii KCl, pretože podľa nich chloridy vytvárajú komplexy s dvojmocnými kadmiovými iónmi, ktoré majú vyššiu prijateľnosť pre rastliny.

V kontrolných variantoch nemal vplyv na obsah olova a kadmia typ orby, pretože olovo má vysokú afinitu k tvorbe komplexných zlúčenín, kde môže vystupovať s oxidačným stupňom dva a štyri a kadmium ako dvojmocný kation a tak sa prednostne sorbuje hlavne v orníčnom horizonte pôdy [11]. Vo vyživovaných variantoch v závislosti od oboch typoch orby, v porovnaní s kontrolnými variantami sa zaznamenala skôr vzájomne opačná bilancia zmien obsahov olova, akumulácie prírastkov a poklesov kadmia v hnojených variantoch v porovnaní s kontrolou boli od typu orby nezávislé.

ZÁVER

Maloparcelovým poľným pokusom sa sledoval vstup olova a kadmia do obilnín v závislosti od dvoch typov orby a štyroch úrovní aplikácie živín. Podľa potravinového kódexu SR obsah olova v zrne jačmeňa siateho bol vysoko prekročený vo všetkých variantoch ozimného a jarného jačmeňa a v ozimnom jačmeni bol mierne prekročený obsah

kadmia. Najviac akumulovali oba kontaminanty odrody jarného jačmeňa Kangoo a Xanadu a z ozimín odroda Wintmalt. Prítomnosť fosforečných aniónov v pôde nemala prakticky žiaden vplyv na vstup týchto ťažkých kovov. Typ orby v nehnajných variantoch neovplyvňoval na prístup olova a kadmia do zrna jačmeňa siateho, no v hnojených variantoch sme zaznamenali v jednotlivých odrodách protichodné zmeny olova v oboch typoch orby v porovnaní s nehnajnými (kontrolnými) variantami.

PodĎakovanie:

Práca vznikla vďaka finančnej podpore projektov VEGA 1/0551/08 a VEGA 1/4428/07.

LITERATÚRA

- BAJČAN, D., LAHUČKÝ, L., STANOVIČ, R. 2007. Hygiena poľnohospodárskych plodín dopestovaných na metalicky zaťažených aluviálnych pôdach. In *IX. Banskštiavnické dni 2007*. Zvolen : TU Zvolen, 2007, s. 33–38. ISBN 978-80-228-1786-8.
- KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J. 2002. Ťažké kovy v prírode a jejich toxicita. In *Chemické listy*, 96, 2002, s. 611–617. ISSN 1213-7103.
- LÓPEZ-MILLÁN, A., SAGARDOY, R., SOLANAS, M., ABÁDIA, A., ABÁDIA, J. 2009. Cadmium toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) plants grown in hydroponics. In *Environmental and Experimental Botany*, 2009. Doi:10.1016/j.envexpbot.2008.11.010, s. 376–385.
- DONG, J., WU, F. B., ZHANG, G. P. 2006. Influence of cadmium on antioxidant capacity and four microelement concentrations in tomato seedlings (*Lycopersicon esculentum*). In *Chemosphere*, 64, 2006, s. 1659–1666.
- ŽEMBERY, J., MOLNÁROVÁ, J. 2003. Vplyv ročníka a hnojenia na variabilitu úrodovných prvkov a úrodu zrna kukurice. In *Acta fytotechnica et zootecnica*, roč. 6, 2003. č. 2, s. 40–45. ISSN 1335-258X.
- TOBIAŠOVÁ, E., ŠIMANSKÝ, V. 2009. Kvantifikácia pôdnych vlastností a ich vzájomných vzťahov ovplyvnených antropickou činnosťou. *Vedecká monografia*. Nitra : SPU, 2009. 113 s. ISBN 978-80-552-0196-2
- ROONEY, C. P., ZHAO, F. J., MCGRATH, S. P. 2006. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. In *Environ. Toxicol. Chem.*, 25, s. 726–732.
- POTRAVINOVÝ KÓDEX SR – www.svssr.sk/sk/legislativa/kodex/kodex.asp
- PÍŠ, V., NOVÁKOVÁ, K., KLINČEKOVÁ, M. 1999. Sorption of Cadmium, Lead and Mercury Ions. In *Agricultural Soils. Scientific Papers of the Research Institute of Irrigation*, 24, 1999, p. 159–172.
- MIKLOVIČ, D. 2000. *The Cummulation of cadmium in plants cultivated on contaminated soil*. Bratislava : Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy, vedecké práce výskumného ústavu pôdoznavectva a ochrany pôdy, 2000. ISBN 80-8561-84-1.
- KOZÁK, J., JEHLIČKA, J. 1992. Retence vybraných kovů půdami. In *Pedol. Melior.*, 28, 1992, s. 3–11.
- HRONEC, O., TÓTH, T., TOMÁŠ, J. 2002. *Cudzoročné látky a ich riziká*; Kadmium, olovo. Košice: Harlequin Quality, 2000. 200 s. ISBN 80-968824-0-6.
- TLUSTOŠ, P., SZÁKOVÁ, J., KOŘÍNEK, K., PAVLÍKOVÁ, D., HANČ, A., BALÍK, J. 2006. The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil. *Plant Soil Environ* 52
- BOLAN, N. S., DURAISAMY, D. 2003. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilization and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. In *Aust. J. Soil Res.*, 41, 2003, p. 533–555.
- ZHAO, Z. Q., ZHU, Y. G., SMITH, S. E., SMITH, F. A. 2004. Effects of forms and rates of potassium fertilizers on cadmium uptake by two cultivars of spring wheat (*Triticum aestivum* L.). In *Environ. Int.*, 29, 2004, p. 973–978.

VHODNOSŤ HORNÍN PEZINSKO-PERNECKÉHO KRYŠTALINIKA AKO STAVEBNÝCH MATERIÁLOV Z HĽADISKA OBSAHOV ^{238}U , ^{232}Th A ^{40}K

Peter ANDRÁŠ^{1,2} – Lenka MATÚŠKOVÁ¹

¹ Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, matuskov@fpv.umb.sk

² Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; andras@savbb.sk

ABSTRACT

(András P., Matúšková L.: Suitability of the rocks from Pezinok-Pernek crystalline complex as a building material from viewpoint of ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K content)

Spatial radionuclides distribution in main rock types: granodiorites, biotite-gneisses, black shales and amphibolites at the investigated locality (Pezinok – Kolársky vrch) was studied in samples from two bore holes. Concentrations of ^{238}U , ^{232}Th and ^{40}K in samples were analysed by gamma-spectrometry (a concentrations: ^{238}U 0.091 – 37.800; ^{232}Th 0.534 – 13.234; ^{40}K 0.116 – 5.162 mg kg⁻¹). The highest average ^{238}U concentrations were in black shales, highest average ^{232}Th concentrations in granodiorite and highest average ^{40}K concentrations in granodiorite. Activities of ^{238}U were found in the range of 1,092 – 48,960 Bq.kg⁻¹ (with exception of one anomalous value – 453,6 Bq.kg⁻¹), activities of ^{232}Th in range of 2,189 – 54,298 Bq.kg⁻¹ and activities of ^{40}K in range of 30,933 – 1376,499.

The source of ^{238}U and ^{232}Th (and partially also of ^{40}K) is in the granodiorite intrusion. The U was during the metamorphic process mobilised to the black shales. The Pb isotope study proved, that the source of the Pb is not homogenous and is of crustal – upper crustal (orogenic) origin.

The concentrations and consequently the total activities of ^{238}U , ^{232}Th and ^{40}K in investigated rock samples exceeded the permitted limits for building material. It is possible to recommend their utilisation only for external purposes.

Key words: rocks, content of ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , radioactivity, building material

ÚVOD

Podľa geomorfologického členenia Slovenska sú Pezinské Karpaty súčasťou Malých Karpát. Malé Karpaty patria do fatransko-tatranskej oblasti. Predstavujú v rámci vrásovo-blokovej fatransko-tatranskej morfoštruktúry hrásť jadrového pohoria, zdvíhajúceho sa medzi poklesávajúcimi morfoštruktúrami Záhorskej nížiny a Podunajskej nížiny [1].

Geologická štruktúra Malých Karpát pozostáva z predalpínskeho fundamentu, mezozoického obalu a vyšších príkrovov alpínskeho veku. Vulkanosedimentárna formácia kryštalinika vnikla v období silúru (443–416 Ma) až devónu (416–359

Ma). Pozostáva z peliticko-psamitických sekvencií a karbonatických a čiernych bridlíc [2].

Celý komplex bol premenený v rámci regionálnej devónskej metamorfózy (380 ± 20 Ma, Rb-Sr datovanie) [3]. Následne ho postihla aj neskoro variská periplutonická kontaktná metamorfóza (348 ± 4 Ma, or 320 ± 3 Ma, Rb-Sr a U-Pb geochronologické datovanie [4]).

Na štruktúrno-tektonickej stavbe sa podieľajú granitoidy (prevažne granodioritového zloženia), kryštalické bridlice, amfibolity, vápence a kvartérne sedimenty. Bratislavský masív je tu zastúpený strednozrnými dvojsľudovými granitmi až granodioritmi, ktoré sú na styku s borinskou jednotkou mylonitizované a sericitizované.

Kryštalické bridlice sú zastúpené fylitmi, svormi, rulami a čiernymi bridlicami, ktoré vystupujú v západnej časti územia vo forme úlomkov a brekcií stmelených vápnitým tmelom, a sericiticko-chloritickými fylitmi. Polohy fylitov sa striedajú s karbonátmi [5].

V Malých Karpatoch je známych viacero rudných (prevažne kyzových a Sb-ložísk) ako napríklad Pezinok a Pernek (obr. 1), Krížnica, Kuchyňa, Trojárová a iné. Sb mineralizáciu doprevádza lokálne Pb-Zn mineralizácia (napr. na lokalite Pod Babou) a Cu-(Au-Ag) ± Ni-Co mineralizácia v Častej [6].

Geologická a tektonická stavba ložiska Pezinok, Pernek a Kuchyňa

Antimonitové ložisko v Pezinku sa viaže na tektonickú zónu JV-SZ smeru, nazývanú aj produktívnou (pyritovou) zónou, ktorá je približne 2 km dlhá. Samotné ložisko z nej zaberá len 430 m dlhý úsek; šírka tektonickej zóny pri povrchu dosahuje sotva 25–50 m., avšak smerom do hĺbky možno pozorovať jej rozšírenie.

Ložisko je situované medzi dvoma 50 až 250 m. mocnými amfibolitovými komplexmi, medzi ktorými vystupuje rudonosná vulkanogénno-sedimentárna séria. Táto je zastúpená predovšetkým muskoviticko-illovitými a čiernymi uhlíkatými bridlicami, ktoré sú spravidla detailne zvrásnené a petrologicky veľmi variabilné. V menšej miere sa tu nachádzajú aj rôzne metamorfované pyroklastické horniny, apofýzy granitoidných hornín a drobné telesá amfibolitov [7]. Sb-Au rudná mineralizácia má epigenetický charakter [8].

Antimónové zrudnenie je tektonicky prepracované a vystupuje v drvených a mylonitizovaných horninách, medzi ktorými hrajú rozhodujúcu úlohu bridlice s prímiesou organogénneho materiálu. Prieskumné práce zistili aj výskyt menších akumulácií Sb rúd pod horizontom antimónovej štôlne. Sú tvorené malými a nepravidelnými rudnými telesami [7].

Obsahy U a Th ($X - X_0$ ppm, t. j. $0,000X - 0,00X_0$ hmot. %) sú v Modranskom masíve v porovnaní s analogickými granitoidmi Bratislavského masívu nižšie. Ostatným horninovým typom [9] nevenovali vyššiu pozornosť. Rovnako neštu-

dovali vzťah obsahu ^{238}U a ^{232}Th voči rudnej mineralizácii.

METODIKA PRÁCE

Študovaná oblasť (obr. 1) sa nachádza nad Pezinkom, asi 400 m severne od rybníka pri kasárňach (asi 200 m od vinohradov).

V práci sa použili vzorky z povrchových vrstov KV-44 a KV-46, realizovaných v Pezinku v blízkosti Kolárskeho vrchu v roku 1981 Geologickým prieskumom Bratislava, uložených v depozite Geologického ústavu SAV v Banskej Bystrici (lokalizácia povrchových vrstov je uvedená na obr. 1).

Vzorky sa odobrali tak, aby reprezentovali všetky dôležité horninové typy kryštalínika Malých Karpát (granitoidy, amfibolity, kryštalické bridlice, čierne bridlice).

AAS analýza vzoriek na prvky Ba, Pb, Cu, Zr, Co, Ni a Cr sa uskutočnila z 0,5 g horninovej vzorky jemne rozomletej a rozotretej na analytickú jemnosť na jednolúčovom atomovom absorpčnom fotospektrometri Philips/Pye Unicam, model PU – 9 000 s deutériovým korektorom pozadia z prostredia HCl.

Vzorky určené na analytické merania obsahu ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K boli podvrvené na zrnitosť <50 mm v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Banskej Bystrici (Ing. Dana Troppová). Obsahy ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K boli stanovené gamaspektroskopicky na maďarskom analyzátore 1024 NTA-512 B (RNDr. Vlastimil Kátlovský, CSc.).

Korelácie (korelačný koeficient r) medzi jednotlivými prvkami boli vypočítané podľa [10]:

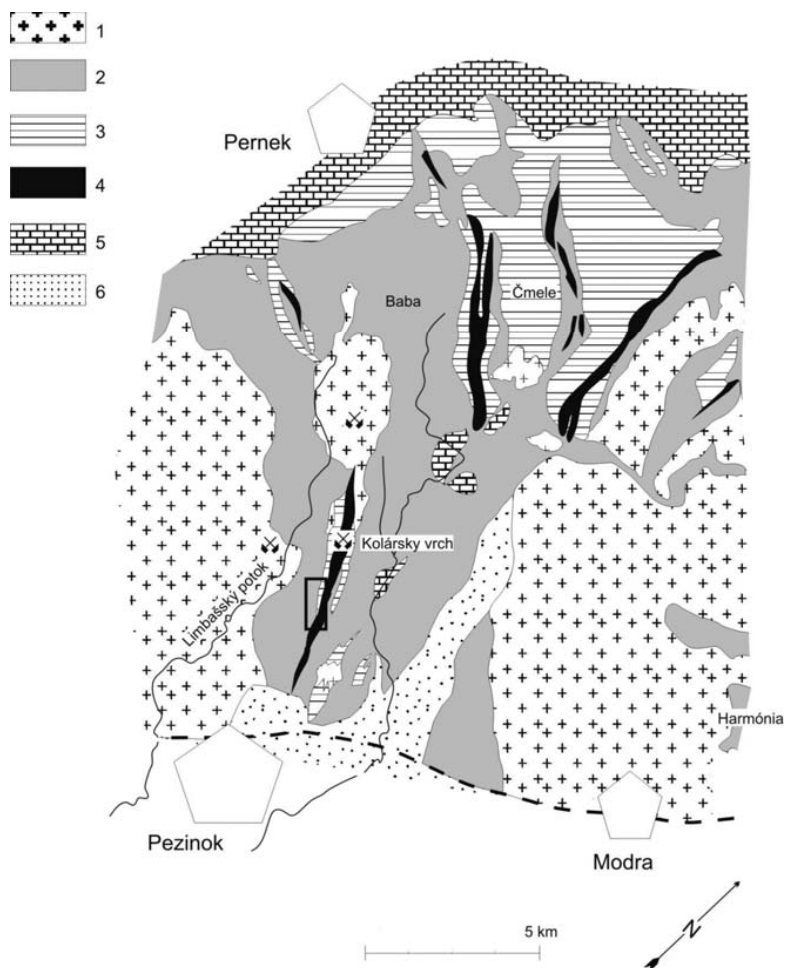
$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sqrt{\sum (x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2) \cdot (y_i^2 - n \cdot \bar{y}^2)}}$$

Koncentrácie U, Th a K sa na aktivity Bq.kg⁻¹ prepočítali podľa metodiky [11]:

$$^{238}\text{U mg kg}^{-1} (\text{ppm}) = \text{Bq.kg}^{-1} \cdot 80,33 \cdot 10^{-3}$$

$$^{232}\text{Th mg kg}^{-1} (\text{ppm}) = \text{Bq.kg}^{-1} \cdot 247 \cdot 10^{-3}$$

$$^{40}\text{K mg kg}^{-1} (\text{ppm}) = \text{Bq.kg}^{-1} \cdot 3,862 \cdot 10^{-3}$$



Obr. 1 Malé Karpaty, okolie ložiska Pezinok – Kolársky vrch a pozícia vrtov KV-44 a 46 (v rámkoch): 1 – granitoidy, 2 – fylity až ruly, 3 – amfibolity, 4 – čierne bridlice so zrudnením, 5 – karbonáty, 6 – neogénne sedimenty

Fig. 1 Malé Karpaty Mts., surrounding of Pezinok and the localisation of bores KV-44 and KV-46 (in welt); 1 – granitoides, 2 – phyllites – gneisses, 3 – amphibolites, 4 – black schists with ore mineralisation, 5 – limestones, 6 – Neogene sediments

VÝSLEDKY

Obsah ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K v jednotlivých horninách

Obsahy ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K boli stanovené vo všetkých dôležitých horninových typoch kryštalinika Malých Karpát (granodiorit, biotitická rula, čierna bridlica a amfibolit). Ich obsahy ako aj obsahy niektorých ďalších prvkov sú uvedené v tab. 1 – 4. Priemerné hodnoty ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K v jednot-

livých horninách prezentuje tab. 5.

V granodiorite kolíšu obsahy ^{238}U od 1,463 do 4,080 mg.kg^{-1} a ^{232}Th od 5,563 do 10,913 mg.kg^{-1} . V biotitickej rule sa pohybujú namerané obsahy ^{238}U od 0,091 do 3,341 mg.kg^{-1} a ^{232}Th od 0,534 do 9,649 mg.kg^{-1} . V amfibolitoch bol stanovený obsah ^{238}U 1,746 až 1,806 mg.kg^{-1} a ^{232}Th 7,251 – 8,151 mg.kg^{-1} , v čiernych bridliciach sa obsah ^{238}U pohyboval v širokom rozpätí hodnôt od 2,29 do 37,800 mg.kg^{-1} a obsah ^{232}Th od 1,524 po 13,234 mg.kg^{-1} .

Tab. 1 Gamaspektroskopická analýza ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K a AAS analýza vybraných prvkov v horninách pezinského kryštalinika, vrt KV-44Tab. 1 Gamaspectroscopic analysis of ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K and AAS analysis of selected elements in rocks of Pezinok-Pernek crystalline complex; bore KV-44

Hornina/ Rock		Rula Gneiss	Rula Gneiss	Granodior.	Rula Gneiss	Granodior.	Granodior.	Granodior.
Hĺbka/Deep (m)		10–15	20	25	26–27	60–70	142–150	150–160
^{238}U	ppm (mg.kg^{-1})	2,440	3,088	2,968	2,831	4,080	2,953	2,539
^{232}Th		7,275	8,497	9,738	9,649	9,596	7,505	8,143
Th/U		2,981	2,572	3,281	3,407	2,351	2,541	3,206
^{40}K	%	2,072	1,144	1,576	1,557	5,123	2,813	5,162
Au	ppm (mg.kg^{-1})	0,41	0,115	0	0	0	0,050	0,123
Ba		710		1 550	890	1780		1480
Pb		<10		<10	<10	<10		12,6
Cu		74		46	59	50		<10
Zr		316		500	510	219		251
Co		35		15,1	31,6	25,7		<10
Ni		245		76	117	52,5		14,8
Cr		78		89	81	74		15,9

Tab. 2 Gamaspektroskopická analýza ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K a AAS analýza vybraných prvkov v horninách pezinského kryštalinika, vrt KV-44Tab. 2 Gamaspectroscopic analysis of ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K and AAS analysis of selected elements in rocks of Pezinok-Pernek crystalline complex; bore KV-44

Hornina/ Rock		Čierna br. Black s.	Grano-dior.	Čierna br. Black s.	Grano-dior.	Grano-dior.	Amfibolit Amphibolite	Amfibolit Amphibolite
Hĺbka/Deep (m)		236–244	293–294	310	329; 330	333; 368	398–402	408–409
^{238}U	ppm (mg.kg^{-1})	2,290	3,110	3,188	2,324	1,463	1,806	1,746
^{232}Th		10,801	10,913	13,234	5,980	4,702	8,151	7,251
Th/U		4,714	3,508	4,131	2,751	3,212	4,513	4,231
^{40}K	%	2,146	1,545	2,125	1,538	1,801	1,765	1,752
Au	ppm (mg.kg^{-1})	0,126	0,023	0	0	0	0,029	0
Ba		2630						
Pb		49						
Cu		17,4						
Zr		282						
Co		15,5						
Ni		42						
Cr		62						

Tab. 3 Gamaspektroskopická analýza ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K a AAS analýza vybraných prvkov v horninách pezinského kryštalinika, vrt KV-46

Tab. 3 Gamaspectroscopic analysis of ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K and AAS analysis of selected elements in rocks of Pezinok-Pernek crystalline complex; bore KV-46

Hornina/ Rock		Rula Gneiss	Rula Gneiss	Čierna br. Black s.	Granodior.	Granodior.	Granodior.
Hĺbka/Deep (m)		20	50–60	109–111	131	139–140	173–176
^{238}U	ppm (mg.kg^{-1})	0,231	0,091	37,800	2,147	2,545	1,646
^{232}Th		0,534	0,777	1,524	6,543	8,090	8,511
Th/U		2,313	8,483	0,040	3,046	3,178	5,168
^{40}K	%	0,283	0,561	0,116	1,562	1,355	1,304
Au	ppm (mg.kg^{-1})	0,461	0,038	0,219	0,138	0	0
Ba			<300		1230	1290	1290
Pb		<10	<10		12	10,4	<10
Cu		71	101		1,2	11,7	17,8
Zr		123	155		174	340	263
Co		45	62		<10	13,6	25,7
Ni		117	93		9,1	18,6	39
Cr		200	96		11,7	17,4	74

Tab. 4 Gamaspektroskopická analýza ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K a AAS analýza vybraných prvkov v horninách pezinského kryštalinika, vrt KV-46

Tab. 4 Gamaspectroscopic analysis of ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K and AAS analysis of selected elements in rocks of Pezinok-Pernek crystalline complex; bore KV-46

Hornina/ Rock		Granodior.	Rula Gneiss	Rula Gneiss	Rula Gneiss	Rula Gneiss	Rula Gneiss
Hĺbka/Deep (m)		194–195	180–200	287	292	299	300
U	ppm (mg.kg^{-1})	2,274	2,274	2,097	2,813	3,341	2,219
Th		5,563	5,563	8,690	8,788	7,637	8,208
Th/U		2,445	2,445	4,143	3,123	2,285	3,698
^{40}K	%	1,734	1,700	2,822	2,466	1,776	2,701
Au	ppm (mg.kg^{-1})	0	0	0	0	0	0
Pb				<10	13,5		15,9
Cu				24,5	45		57,5
Zr				288	224		195
Co				<3,4	22,4		18,6
Ni				89	87		79
Cr				78	101		79
Sr				204	224		239

Tab. 5 Priemerné hodnoty ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K v jednotlivých horninách
 Tab. 5 Average ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K content in various rock types

Hornina/ Rock	n	X ^{238}U (mg.kg $^{-1}$)	x ^{232}Th (mg.kg $^{-1}$)	x ^{40}K (%)
Granodiorit Granodiorite	11	2,55	7,75	2,319
Biotitická rula Biotite gneiss	10	7,14	6,56	1,709
Čierna bridlica Black schist	3	14,43	3,52	1,496
Amfibolit Amphibolite	2	1,78	7,7	1,759

Najvyššie priemerné obsahy ^{238}U sa zistili v čiernej bridlici (14,43 mg.kg $^{-1}$) a najnižšie v amfibolite (1,78 mg.kg $^{-1}$). V prípade ^{232}Th možno pozorovať opačný trend: najnižšie priemerné hodnoty sa namerali v čiernej bridlici (3,52 mg.kg $^{-1}$) a najvyššie v granodiorite (7,75 mg.kg $^{-1}$).

Na základe porovnania obsahov ^{238}U , ^{232}Th v biotitickej rule možno konštatovať, že obsah Th v biotitickej rule je (podobne ako v granodiorite) dvoj- až trojnásobne vyšší ako obsah U (tab. 1 – 4).

Ďalším spomedzi rádioaktívnych zložiek študovaných hornín je izotop ^{40}K . Najvyššie hodnoty obsahov ^{40}K sa namerali v amfibolite (1,752 – 1765 %), o čosi nižšie v granodiorite (1,304 – 5,162 %) a v biotitickej rule (0,283 – 2,822 %). Najnižšie obsahy boli v čiernych bridliciach (0,116 – 2,146 %).

Priemerné obsahy ^{40}K klesajú v rade granodiorit (2,319 %) → amfibolit (1,757 %) → biotitická rula (1,7082 %) → čierna bridlica (1,463 %). Táto závislosť je daná minerálnym zložením jednotlivých hornín (hlavnými nositeľmi ^{40}K sú draselné živce a amfiboly).

Korelácia distribúcie ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K s vybranými rudnými prvkami

Korelácia medzi obsahmi $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ je (pokiaľ vylúčime extrémne hodnoty obsahov uránu a tória vo vzorke čiernej bridlice z vrtu KV-46: 37.8 ^{238}U vs. 1.524 ^{232}Th) je pozitívna (korelačný koeficient $r = 0.86$). Na druhej strane, korelácia $^{238}\text{U}/\text{Cu}$ ($r = -0,43582$) ako aj $^{238}\text{U}/\text{Ni}$ ($r = -0,13461$) je negatívna.

Podobne aj korelačné vzťahy $^{232}\text{Th}/\text{Ni}$ ($r = -0,21663$) a $^{232}\text{Th}/\text{Cu}$ ($r = -0,54757$) je negatívna. Tieto zistenia naznačujú, že priamy pozitívny korelačný vzťah medzi ^{238}U a ^{232}Th na jednej strane

a medzi kovovými prvkami (Ni, Cu), ktoré doprevádzajú hydrotermálnu Sb-mineralizáciu na druhej strane neexistuje.

Korelácia medzi obsahmi $^{238}\text{U}/^{40}\text{K}$ ($r = -0,258$) je negatívna, naopak, medzi ^{40}K a ^{232}Th sa zistila korelačná závislosť ($r = 0,4842$). Medzi obsahmi ^{40}K vs. Ni a Cu sa nezistil korelačný vzťah.

Prednostná väzba ^{232}Th na granitoidy (granodiorit a granit) svedčí o tom, že zdroj ^{238}U a ^{232}Th treba hľadať v intrúzii granitoidov do kryštalických bridlíc. ^{238}U sa sice vyskytuje v čiernych bridliciach spolu s Sb-mineralizáciou, jeho obsahy však nevykazujú pozitívnu koreláciu s kovmi (Cu, Ni) hydrotermálnej mineralizácie. Tento jav pravdepodobne súvisí s mobilizáciou ^{238}U z granitoidov. Keďže $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ je podstatne menej mobilný ako $^{238}\text{U}(\text{VI})$ [12, 13], došlo k následnej mobilizácii $^{238}\text{U}(\text{VI})$ a k jeho redukcii a stabilizácii v geochemickej bariére, ktorú tvorili čierne bridlice so syngeneticou pyrit-pyrotitovou mineralizáciou.

Napriek tomu, že U a Th sprievodné prvky Sb-mineralizácie nevykazujú znaky, je zrejme, že ^{238}U a ^{232}Th , ktoré súviseli s intrúziou granitoidov, boli aj mobilizátormi hydrotermálnych roztokov, ktoré priniesli Sb-mineralizáciu a rovnako aj mobilizátorom U(VI). Preto by mal byť vek intrúzie a vek U/Th mineralizácie a Sb-mineralizácie približne totožný.

DISKUSIA

U a Th patria v zmysle klasifikácie [14] k veľmi toxickým prvkom a preto je štúdium ich distribúcie v krajine mimoriadne dôležité. Na výskum sa použili vzorky z vrtov, ktoré neboli alterované exogénnymi procesmi, aby sa dosiahli čo najmenej deformované údaje o obsahoch ^{238}U , ^{232}Th

v jednotlivých typoch hornín. Žiaľ, tieto údaje nie sú dostatočné k tomu, aby sa dalo zaujať stanovisko aj k intenzite rádioaktívneho žiarenia.

U a Th migrujú v dôsledku zvetrávacích procesov do pôdy, vody a ostatných krajinných zložiek. Dosiaľ sa v danom regióne nezistil prejav ich negatívneho pôsobenia. Je to dané predovšetkým veľmi nízkymi obsahmi týchto prvkov v horninách.

Vzorky s najvyšším obsahom ^{238}U – čierne bridlice sa v staviteľstve nevyužívajú a preto postačuje, pokiaľ sa bude v ďalšom uvažovať s obsahmi ^{238}U , ktoré sú v ostatných horninách (granodiorit, amfibolit, biotitická rula), t. j. maximálne do hodnoty $4,080 \text{ mg.kg}^{-1}$, ktorá bola zistená v granodiorite z vrtnu KV-43 v hĺbke 60 – 70 m. Aj najvyšší stanovený obsah Th pochádza z granodioritu (vrtnu KV-43) $7,75 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Obsahy ^{40}K kolísali v rozmedzí 0,116 – 5,162 %. Najvyššie hodnoty boli namerané v horninách obsahujúcich draselné žilce a amfiboly (zložité kremičitany premenlivého zloženia tvorené predovšetkým Ca, K, Fe, Mg, Al).

Slovenská legislatíva neumožňuje zaujať k problému jednoznačné stanovisko. Jediný legislatívny údaj pre obsahy U je v nariadení vlády 296/2005 pre kvalitu povrchových vôd, kde je odporúčaná hodnota obsahu $50 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Aktivita A rádionuklidu je veličina charakterizuje zdroj žiarenia. Udáva počet rozpadov rádioaktívnych jadier v materiáli za 1 sekundu. Jednotkou aktivity je becquerel ($\text{Bq} = \text{s}^{-1}$).

Polčas rozpadu ^{238}U je 4,5 miliardy rokov. Za sekundu prebehne v grame uránu 25.381 rozpadov spojených s vyžiarovaním častíc α . [11, 15]. Pre

Tab. 6 Prepočet koncentrácií ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K na aktivitu Bq.kg^{-1}

Tab. 6 Calculation of concentrations of ^{238}U , ^{232}Th a ^{40}K to activity in Bq.kg^{-1}

hornina	^{238}U mg.kg^{-1}	Bq.kg^{-1}	^{232}Th mg.kg^{-1}	Bq.kg^{-1}	^{40}K %	Bq.kg^{-1}	Σ Bq.kg^{-1}
Granodiorit Granodiorite	2,968	35,616	9,738	38,952	1,576	420,256	494,824
	4,080	48,960	9,596	39,343	5,123	1366,099	1454,402
	2,953	35,436	7,505	30,771	2,813	750,115	816,349
	2,539	30,468	8,143	33,386	5,162	1376,499	1440,353
	3,110	37,320	10,913	44,743	1,545	411,990	494,053
	2,324	27,880	5,980	24,518	1,538	410,123	462,521
	1,463	17,556	4,702	19,278	1,801	480,255	517,089
	2,147	25,764	6,543	26,826	1,562	416,523	469,113
	2,545	30,540	8,090	33,169	1,355	361,324	425,033
	1,646	19,752	8,511	34,895	1,304	347,725	402,372
2,274	27,288	5,563	22,808	1,734	462,388	512,484	
Biot. rula Biotite gneiss	2,440	29,280	7,275	29,828	2,072	552,519	611,627
	3,088	37,056	8,497	34,838	1,144	305,059	376,953
	2,831	33,972	9,649	39,561	1,557	415,190	488,723
	0,231	2,772	0,534	2,189	0,283	75,465	80,426
	0,091	1,092	0,777	3,186	0,561	149,596	153,874
	2,274	27,288	5,563	22,808	1,700	453,322	503,418
	2,097	25,164	8,690	35,629	2,822	752,514	813,307
	2,813	33,756	8,788	36,031	2,466	657,584	727,371
	3,341	40,092	7,637	31,311	1,776	473,588	544,992
	2,219	26,628	8,208	33,653	2,701	720,249	780,53
Amfibolit Amphibolite	1,806	21,672	8,151	33,419	1,765	470,665	525,756
	1,746	20,952	7,251	29,729	1,752	467,199	517,880
Čierna bridl. Black schist	2,290	27,480	10,801	44,284	2,146	566,853	638,617
	3,188	38,256	13,234	54,259	2,125	566,665	659,180
	37,800	453,600	1,524	6,248	0,116	30,933	490,781

zrovnanie možno uviesť, že plynosilikáty s radiačným účinkom používané k občianskej výstavbe pred rokom 1985 mali aktivitu vyššiu ako 400 Bq.kg⁻¹ [17].

Ak prepočítame radiačný účinok na najvyššie namerané hodnoty v oblasti Pezinka (37,8 mg.kg⁻¹ v čiernej bridlici), dostaneme intenzitu žiarenia, odpovedajúcu 453,6 Bq.kg⁻¹ (tab. 6) voči najčastejšie sa uplatňujúcemu limitu noriem platných v EU (150 Bq.kg⁻¹), vyhlášky č. 406/1992 Zb., ako aj stavebného zákona č. 50/1976 Zb (120 Bq.kg⁻¹). Tento prepočet sa realizoval na ojedinelú anomálnu hodnotu obsahu U v hornine, ktorá sa na stavebné účely nevyužíva a aj z kvantitatívneho hľadiska predstavuje len nepatrné percento v zastúpení hornín. Pokiaľ vylúčime túto extrémnu hodnotu, aktivita ²³⁸U kolíše v rozmedzí 1,092 – 48,960 Bq.kg⁻¹.

Podobným prepočtom [11] obsahov ²³²Th na aktivitu Bq.kg⁻¹ získame pre skúmané horniny z pezijsko-perneckého kryštalinika rozpätie hodnôt 2,189 – 54,298 Bq.kg⁻¹. Ak však vylúčime obsahy ²³²Th v čiernych bridliciach, ktorých je mimoriadne málo a nie sú využívané ani v stavebníctve, je aktivita ²³²Th nižšia: 2,189 – 44,743 Bq.kg⁻¹.

Vysoká je len aktivita ⁴⁰K. Aj prepočet koncentrácií ⁴⁰K na aktivitu sa uskutočnil podľa [11]. Jej hodnoty kolíšu v rozmedzí 30,933 – 1376,499 Bq.kg⁻¹.

Prírodné stavebné materiály, ako napr. stavebný kameň, kamenivo, štrk, piesok, íly, cement, vápno a popolček obsahujú vždy isté množstvo rádioaktívnych nuklidov (hlavne ⁴⁰K, ²³²Th a ²²⁶Ra), ktoré vznikajú rádioaktívnym rozpadom ²³⁸U. Hmotnostné aktivity ²³²Th a ²²⁶Ra v stavebných materiáloch sú obvykle na úrovni desiatok Bq.kg⁻¹; v prípade nuklidu ⁴⁰K až stoviek Bq.kg⁻¹. Výskyt takýchto rádioaktívnych prvkov v stavebných materiáloch zabudovaných v budovách spôsobuje ožiarenie osôb dvojakým spôsobom: a) vonkajším ožiarением (γ žiarením), ktoré vzniká v dôsledku rádioaktívneho rozpadu prírodných rádionuklidov; b) vnútorným ožiarением pri vdýchnutí rádioaktívnych nuklidov, ktoré vznikajú v ovzduší z radónu, ktorý sa vytvára v stavebných materiáloch z rádia. Aktivita stavebných materiálov a surovín na ich výrobu je preto limitovaná. Kritérium vhodnosti použitia stavebných materiálov z hľadiska obsahu prírodných rádionuklidov stanovuje Vyhláška č. 406/1992 Zb., ako aj stavebný zákon SR.

Vychádzajúc z vyššie uvedenej úvahy možno vysloviť predpoklad, že obsahy ²³⁸U (a zrejme aj ²³²Th) sú v študovaných horninách natoľko nízke, že nepredstavujú žiadne významnejšie environmentálne, resp. zdravotné riziko. Úhrnnú rádioaktivitu výrazne ovplyvňujú aktivity ⁴⁰K (30,933 – 1376,499 Bq.kg⁻¹), ktoré spôsobujú, že prevažná väčšina horninových vzoriek ktoré boli podrobené výskumu, významne prevyšuje úhrnné povolené limity aktivity pre stavebné materiály (120 Bq.kg⁻¹); kolíšu v rozmedzí hodnôt 80,426 – 1454,402 Bq.kg⁻¹. Toto zistenie umožňuje vysloviť záporné stanovisko k ich eventuálnemu používaniu ako stavebného materiálu pre budovy. Na druhej strane, ich využitie pre cestné stavby a podobné exteriérové diela neznamená žiadne environmentálne riziko.

ZÁVER

Najvyššie obsahy U sa zistili v čiernych bridliciach a najnižšie v amfibolite. Najnižšie obsahy Th boli stanovené v čiernych bridliciach a najvyššie v granodiorite.

Medzi obsahmi U a Th sa nezistila žiadna pozitívna korelácia. Podobne sa nepotvrdila ani korelácia medzi U a Th na jednej strane a vybranými rudnými prvkami súvisiacimi s hydrotermálnou Sb-mineralizáciou.

Zdroj Th aj U je v granodioritovej intrúzii, U však bolo z granodioritu mobilizované v procese metamorfózy a akumulovalo sa spolu so syndimentárnym pyrit-pyrotitovým a hydrotermálnym Sb-zrudnením v čiernych bridliciach, ktoré tvorili geochemickú bariéru, na ktorej došlo k precipitácii rúd.

Obsahy U a Th sú mimoriadne nízke (²³⁸U 0,091 – 37,800; ²³²Th 0,534 – 10,913 mg.kg⁻¹). Intenzita ich žiarenia odpovedá maximálne hodnotám ²³⁸U = 37,800 Bq.kg⁻¹ (spravidla však < 3,000 Bq.kg⁻¹) a ²³²Th = 13,234 Bq.kg⁻¹.

Obsahy ²³⁸U a ²³²Th sú mimoriadne nízke (²³⁸U 0,09 – 3,34; ²³²Th 0,53 – 9,65 mg.kg⁻¹). Možno predpokladať, že nepredstavujú pre krajinu a ľudské aktivity environmentálne riziko. Neprevyšujú ani povolené limity pre stavebné materiály (150 Bq.kg⁻¹; 120 Bq.kg⁻¹). Riziko pre obytné stavby znamená až úhrnná aktivita ²³⁸U, ²³²Th a ⁴⁰K (80,426 – 1454,402 Bq.kg⁻¹).

Pod'akovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu grantom OPVaV-2009/4.1/03-SORO a APVV-0663-10.

LITERATÚRA

1. MAZÚR, E., LUKNIŠ, M. Regionálne geomorfologické členenie Slovenska. *Geografický časopis*, 30, 2, Veda SAV, Bratislava. 1978. s. 101 – 124
2. PLAŠIENKA, D., MICHALÍK, J., KOVÁČ, M., GROSS, P., PUTIŠ, M. Paleotectonic evolution of the Malé Karpaty Mts. *Geologica Carpathica*. Bratislava. 42/4. 1991. s. 195 – 208
3. FINGER, F., BROSKA, I., HAUNSCHMID, B., HRAŠKO, L., KOHÚT, M., PETRÍK, I., RIEGLER, G., UHER, P. Electron-microprobe dating of monazite from Western Carpathian basement granitoids: plutonic evidence for an important Permian rifting event subsequent to Variscan crustal anatexis. *International Journal of Earth Sciences*, 92. 2003. s. 86 – 98
4. CAMBEL, B., ŽUKOV, F. S., SAVČENKO, D. Genetické i izotopno-geochemické osobnosti formovania kolčedanných rud v Malých Karpatoch. *Mineralia Slovaca*, 12, 6. 1980. s. 540 – 553
5. MAHEL, M. Tektonik der zentralen Westkarpaten. *Geologické práce, Správy* 60, Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava. 1961. s. 11 – 50
6. CHOVAN, M., ROJKOVIČ, I., ANDRÁŠ, P., HANAS, P. Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. *Geologica Carpathica* 43, 5. 1992. s. 275 – 286
7. CAMBEL, B. Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralógia a geochémia ich rúd. *Acta geol. Geogr. Univ. Comen. Geologica* 3 Bratislava. 1959. 338 s.
8. ANDRÁŠ, P. Problémy genézy antimónového a zlatého zrudnenia na ložisku Pezinok. Kandidátska dizertačná práca. Manuscript. 1983. 159 s.
9. CAMBEL, B., VILINOVIČ, V. Geochémia a petrológia granitoidných hornín Malých Karpát. Veda, Bratislava. 1987. 247 s.
10. HUDEC, O. Pravdepodobnosť a induktívna štatistika. Košice : ELFA, ISBN 80-89066-71-2. 2005. 200 s.
11. YOUSEF, M. I., EL-ELA, A. A., YOUSEF, H. A. Natural radioactivity levels in surface soil of Kitchener drain in the Nile delta of Egypt. *Journal of Nuclear and Radiation Physics*, 2, 1., 2007. s. 61 – 68
12. POLAŇSKI, A., SMULIKOWSKI, K. *Geochémia*. SPN Bratislava. 1978. s. 496 – 497
13. ROLLINSON, H. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Singapore Publishers, ISBN 0-582-06701-4. 1998. 352 s.
14. TÓLGYESSY, J., HARANGAZÓ, M. *Rádioekológia*. Vysokoškolské skriptá. Banská Bystrica : FPV UMB, 2000. 131 s. ISBN 80-8055-346-7. 2000. 187 s.
15. GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemie der Elemente*. Würzburg. 1990. 1707 s.
16. KLICPERA, J. Jak je to s uranem, bombami a životním prostředím. http://www.humanisti.cz/php/zobrazit_clanek.php3?id=248. 2003
17. RAMLI, A. T., HUSSEIN, A. W. M. A., WOD, A. K. Environmental ²³⁸U and ²³²Th concentration measurements in an area of high level natural background radiation at Palong, Johor, Malaysia. *Journal of Environmental, Radioactivity*. 80(3). 2005. s. 287 – 304

TOXICITA AS A SB V OBLASTI CU-AG LOŽISKA ĽUBIETOVÁ

Peter ANDRÁŠ^{1,2} – Adam LICHÝ¹

¹Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 42, 974 01 Banská Bystrica, ruskova@fpv.umb.sk

²Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, andras@savbb.sk

ABSTRACT

(Andráš P., Lichý A.: Toxicity of As and Sb in area of Cu-Ag deposit Ľubietová)

In the surrounding of the Ľubietová deposit was described As and Sb contamination of landscape components: of sediments (both technogenous sediments and soils) and As and Sb showed that there are present both As^(III), Sb^(III) as well as the less toxic As^(V) and Sb^(V) species. In the sediments prevail As^(V) and Sb^(V) species while in the water is dominant the As^(III) and Sb^(III) form.

Key words: As-, Sb-toxicity, speciation, technogenous sediments, water

ÚVOD

Pokles pH a zmeny Eh v sedimentoch halodových polí Cu-Ag ložiska Ľubietová spôsobujú uvoľnenie toxických kovov (predovšetkým Cu, Fe, Cd, As, Sb, Pb, Zn, Mn, Ni, Co) z tuhej fázy, kde sa tieto nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Z hľadiska environmentálneho rizika sú na študovanej lokalite najdôležitejšími toxickými kovmi As a Sb [1].

Arzén patrí medzi nervové jedy kumulatívneho charakteru [2]. Elementárny arzén je vo vode nerozpustný a nepovažuje sa za toxický. V skutočnosti dochádza po jeho požití v organizmoch k jeho prechodu na najrôznejšie toxické zlúčeniny. Toxicky začína As (oxid arzenitý – As₂O₃, nazývaný aj arzenik) pôsobiť v dávkach nad 10 mg (1 až 2 mg na kg hmotnosti) ale príznaky otravy sa prejavujú už pri podstatne nižších množstvách. Priemerná smrteľná dávka je 180 mg u dospelého človeka. Vo všeobecnosti sa do organizmu človeka až 99 % As dostáva konzumáciou vody a potravín. Zlúčeniny As majú mutagénne, karcinogénne a teratogénne účinky. As preniká placentou a tiež do materského mlieka. Pôsobí ako kapilárny a cytostatický jed [3].

Pri biochemickom účinku na ľudský organizmus inhibuje alebo blokuje SH-skupinu v enzýmoch, čím mení ich účinnosť, rozpojuje oxidačné fosforylácie, ktoré prebiehajú v mitochondriách a tým narušuje dýchanie tkanív. Vyvoláva poškodenie ciev a zvyšuje ich krehkosť. Viazje sa na červené krvinky, ukladá sa v pečeni, obličkách, mozgu, koži, vlasoch a nechtoch, kde sa viaže hlavne na S-S mostíky keratínu [4].

Toxicita As vzrastá v poradí: organické zlúčeniny As^(V) – arzeničnany, anorganické zlúčeniny obsahujúce As(V), organické zlúčeniny As^(III) – arzenitany, anorganické zlúčeniny As^(III) – arzány, pričom zlúčeniny As^(III) sú asi päťkrát až desaťkrát toxickejšie ako zlúčeniny As^(V) [5, 6], ale As^(V) má výraznejšie karcinogénne účinky. As^(III) i As^(V) môžu tvoriť metylované zlúčeniny (mono- di- a trimetylarzén) a to rovnako v terestrickom ako aj v marinnom prostredí, čím prechádzajú na menej toxické formy [7]. Väčšina cicavcov metyluje anorganický arzén na dimetylarzénovú kyselinu [4].

Pri akútnej otrave spôsobuje As gastrointestinálne ochorenie, sprevádzané zvracaním a hnačkami. Anorganické zlúčeniny As^(III) spôsobujú rakovinu prostaty, kože, ciev a obličiek [4]. Chronická otrava vyvoláva neurologické ťažkosti, chabé

obrny rúk a nôh, gastrointestinálne príznaky bývajú slabšie. Môže dochádzať k tvorbe pigmentových škvŕn na koži, zníženiu potencie, zvýšenej tvorbe slín, chudnutiu, degeneratívnym zmenám zrakového a sluchového nervu, k bolestivej periférnej polyneuritíde, anémii, poškodeniu kostnej drene a sleziny, ako aj ku neurologickým a hematologickým zmenám [8]. Najzávažnejším chronickým efektom je rakovina kože a pľúc [3].

Na poliach ošetrovaných pesticídami s obsahom arzenu sa As zabuduje do pôdy a spôsobuje zníženie úrodnosti kultúrnych rastlín ako aj poškodenie stromového porastu [3].

Hlavným zdrojom As na lokalite Lúbietová je tetraedrit, menej dôležitým je o čosi zriedkavejší arzenopyrit. Pri zvetrávaní sa As-rudné minerály ľahko oxidujú, pričom arzén prechádza z foriem s nižším oxidačným stupňom na As(V), tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej [6]. Táto je rozpustná vo vode, ale len zriedka môže migrovať na väčšie vzdialenosti, pretože rýchlo reaguje s kationmi kovov a As sa viaže vo forme arzeničnanov.

Zlúčeniny antimónu sú o čosi menej toxické ako zlúčeniny arzenu. Svojím Otravy antimónom bývajú ľahšie hlavne preto, že sa jeho zlúčeniny vstrebávajú pomalšie. Rozpustné zlúčeniny v tráviacom trakte hydrolyzujú, nerozpustné sú málo toxické. Medzi najtoxické zlúčeniny Sb patrí vian antimonylodraselný, ktorý je rovnako toxický ako oxid arzenitý a prejavuje sa aj podobnými príznakmi ochorenia.

Antimón vyvoláva prechodný stav pripomínajúci infarkt. Inhibuje niektoré enzýmy, ovplyvňuje metabolizmus bielkovín a sacharidov, zabraňuje tvorbe glykogénu v pečeni, vyvoláva hypoglykemické stavy [9]. Akútna otrava sa prejavuje podráždením tráviaceho traktu, dilatáciou kapilár, krvavými hnačkami a úporným zvracaním, ktoré vedú k dehydratácii. Dochádza k poklesu krvného tlaku, čo môže vyústiť až do kolapsu. Takisto sa môžu prejavovať bronchiálne spazmy a úporný kašeľ. Klesá hladina krvného cukru a na akútnu otravu môžu nadviazať príznaky poškodenia pečene.

Pri dlhodobej expozícii sa môže objaviť tvorba kožných pigmentových škvŕn na nekrytých miestach tela, degeneratívne zmeny na nechtoch, tvorba vredov na nosnej prepážke (pri vyšších dávkach môže dôjsť až k jej prederaveniu), vyskytuje sa predčasná strata chrupu, chronické ochorenia horných i dolných ciest dýchacích, poruchy trá-

venia, závrate, celkové chudnutie, srdcovo-cievne ochorenia, poruchy menštruačného cyklu u žien a spomalenie rastu u detí do 1 roku. Podobne ako As, aj Sb môže do ľudského organizmu vstupovať rôznymi cestami a to ingesciou, inhaláciou alebo priamym kontaktom kožou. Toxická dávka je 150 mg, pri chronickej otrave stačí 1 mg [10].

Elementárny Sb je toxickejší ako jeho soli. Antimonitné zlúčeniny Sb(III) sú desaťkrát toxickejšie ako antimoničné zlúčeniny Sb^(V) [11] a metylované formy Sb sú menej toxické ako jeho anorganické soli. Sb^(III) je výrazne karcinogénny. Antimón vo vodách obvykle vystupuje ako Sb(III), Sb(V), CH₃SbO(OH)₂ a (CH₃)₂Sb(OH).

Antimón sa v prírode vyskytuje predovšetkým vo forme sulfidov prípadne oxidov Sb(III) a Sb(V), najčastejšie ako oxid antimoničtý Sb₂O₃, sulfid antimoničtý Sb₂S₃ (zlatá síra) a chlorid antimoničtý SbCl₃ [12]. Mechanizmus oxidácie Sb^(III) na Sb^(V) je kontrolovaný pH. Sb^(III) môže byť stabilizovaný aj v dôsledku vzniku komplexných zlúčenín [13]. Dokáže sa v pôde silno viazať na častice obsahujúce Fe, Mn alebo Al. Z pôdy sa ďalej dostáva aj do potravinového reťazca [11].

Poznatky o rôznej miere toxických účinkov a o kvalitatívne rozdielnych vplyvoch jednotlivých zlúčenín toxických kovov na živé organizmy viedli k snahám o špecifikáciu formy toxických kovov. Z hľadiska životného prostredia predstavujú As i Sb vážne nebezpečenstvo v dôsledku vysokotoxického povahy svojich zlúčenín.

METODIKA

Aby bolo možné charakterizovať kontamináciu krajinných zložiek, odobrali sa vzorky technogénnych sedimentov a vzorky podzemnej a povrchovej vody. Na porovnanie teritórií zaťažených ťažkými kovmi v dôsledku banských aktivít s banskou činnosťou nedotknutým prírodným prostredím sa vyčlenila referenčná plocha A-12 mimo geochemických anomálií ťažkých kovov tak, aby reprezentovali rovnaké horninové prostredie (droby permského veku) ako na haldovom poli.

Vzorkový materiál technogénnych sedimentov sa analyzoval v laboratóriu ACME Analytical Laboratories Vancouver, Kanada ICP/MS analýzou. Obsah Fe sa vo vzorkách vody stanovil atómovou absorpčnou spektrometrickou analýzou a obsah As a Sb (a špeciácia As v niektorých vzorkách)

s použitím hydridovej metódy (HGASS) vo Výskumnom ústave vodného hospodárstva v Bratislave (analyzovala Ing. Adriana Shearman, CSc.).

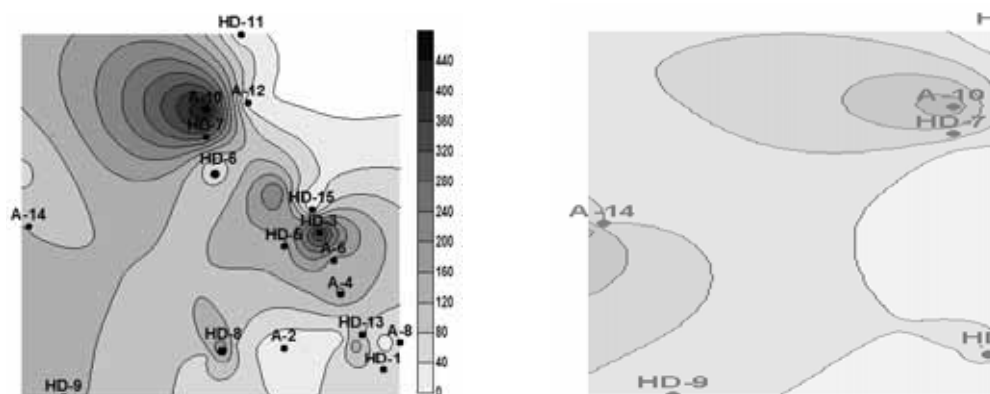
pH sedimentov sa stanovilo vo vodnom 1 M KCl výluhu podľa metodiky, ktorú opisali [14]. Do navážky 10 g vzorky sa pridal 1 M KCl a po dvojhodinovom miešaní vzorky v miešačke sa pH a Eh stanovili pH-metrom.

VÝSLEDKY

Distribúcia toxických kovov na haldovom poli je nerovnomerná (obr. 1) a je odrazom ich primár-

nej koncentrácie v jednotlivých častiach haldového poľa ako aj geochemických zákonitostí, medzi ktorými je v prvom rade potrebné spomenúť ich migračné schopnosti [15].

Maximálne koncentrácie teoreticky vyextrahovateľného As (7–289 ppm) a Sb (7,1–61,6 ppm) možno považovať za pomerne vysoké (tab. 1). Napriek tomu, že haldový materiál vykazuje stále značné množstvo mobilizovateľných kovov a istý potenciál tvoriť kyslosť, podľa [15] nepredstavuje pre okolité krajinné zložky bezprostredné riziko a tvorba kyslých produktov (AMD) v oblasti haldového poľa je málo pravdepodobná.



Obr. 1 Plošná distribúcia As a Sb na haldovom poli Lubietová-Podlipa (stupnica ukazuje obsah As a Sb v mg.kg^{-1})

Fig. 1 Distribution of As and Sb at the dump-field Lubietová-Podlipa (the scale show the As and Sb content in mg.kg^{-1})

Tab. 1 pH a Eh a obsah Fe, As a S v technogénnych sedimentoch z haldového poľa Podlipa

Tab. 1 pH and Eh and Fe, As, S contents in technogenous sediments from Podlipa dump-field

Vzorka Sample	H_2O		%	mg.kg^{-1} (ppm)		
	pH	Eh (mV)		Fe	Sb	As
A-1	5,14	77	1,31	162	62	
A-2	5,89	34	1,42	10	7	
A-3	4,87	94	1,94	71	22	
A-4	5,46	59	2,64	169	59	
A-5	5,77	42	1,71	60	17	
A-6	5,17	74	2,06	134	49	
A-7	7,93	84	1,32	16	12	
A-8	5,42	36	0,91	61	18	
A-9	5,03	83	1,84	130	28	
A-10	5,25	71	1,12	32	17	
A-11	6,11	22	2,37	206	36	
A-12	4,21	133	1,38	7	10	

Tab. 2 Analýzy podzemnej vody
Tab. 2 Underground water analyses

Vzorka Sample	pH	Eh (mV)	$\mu\text{g.l}^{-1}$		
			Fe	As	Sb
T-1	6,55	-4	11	<1	<1
T-1c	6,63	-10	17	<1	<1
V-6a	6,4	1	200	3,38	58,5
V-6c	7,1	3	57	3,25	37,9
V-7a	7,0	-27	120	3,44	61,5
V-7b	7,1	-29	8	4,38	38,5
ČD 423	6,72	-14	366	<1	<1
ČD 423c	6,71	-14	210	<1	<1
ČD 470	6,85	-21	146	5	1,42
ČD 470c	6,84	-20	120	1,52	1,21
LH-1a	6,40	+4	380		<1
LH-1	6,51	-3	381		<1
LH-1b	6,48	-2	2 260	2,52	<1

Vysvetlivky k tab. 2 a 3: Vzorky odobraté: a) december 2007, b) 31. marca 2008, c) 27. mája 2008
Explanations to tab. 2 and 3: Sampling on: a) December 2007 b) March 31st 2008 c) May 27th 2008

Vzorky podzemnej vody (tab. 2) možno rozdeliť na dve skupiny: a) na surové vody a b) na vody pitné. K surovým vodám možno priradiť vzorky T-1, LH-8 a LH-9, k pitným vodám patria vzorky vody zo studní Č.D. (číslo domu) 423 a č. d. 470.

K tejto skupine vôd patrí aj voda z minerálneho prameňa Linhart (vzorka LH-1). Prvú skupinu vzoriek sme porovnali s vyhláškou MŽP SR č. 636/2004 a druhú skupinu s nariadením vlády SR

č. 354/2006.

Surová voda: S výnimkou obsahu As vo vzorkách LH-8 a LH-9 (limitná hodnota predpísaná vyhláškou je <0,05 mg.l⁻¹), odpovedajú všetky vzorky požiadavkám vyhlášky MŽP SR č. 636/2004, ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody pre jednotlivé kategórie štandardných metód úpravy surovej vody na pitnú vodu.

Tab. 3 Analýzy povrchovej vody
Tab. 3 Surface water analyses

Vzorka Sample	pH	Eh (mV)	$\mu\text{g.l}^{-1}$		
			Fe	Sb	As
V-1a	7,7	-69	390	2,10	7,05
V-1c	7,7	-66	215	<1,00	<1,00
V-2a	7,6	-62	270	2,00	6,02
V-3a	6,7	-12	86	1,12	<1,00
V-3b	6,2	14	101	1,88	3,41
V-3c	6,5	0	45	2,35	1,14
V-4a	6,5	-6	26	0,74	<1,0
V-4b	7,5	-58	73	<1,00	<1,0
V-4c	6,54	-8	94	1,03	<1,0
V-5*	6,2	-7	160	2,00	1,08
V-5a	6,2	-11	170	1,66	2,79
V5b	6,1	-8	210	2,21	3,21
V-8a	7,7	-66	540	1,13	5,03
V-8b	7,3	-43	466	1,20	38,5
V-9a	7,6	-64	260	5,10	52,0
V-9a	7,7	-67	250	4,98	48,4
V-10a	6,7	-14	263	1,72	<1,0
V-10b	6,2	14	274	1,57	1,21
V-11b	6,7	-14	584	<1,00	1,69
V-11c	6,9	-21			
V-12a	7,6	-63	140	1,10	5,0
V-13a	7,6	-64	260	5,10	49,0

Pitná voda: Vzorok vody zo studní číslo domu 423 a 470 neprekračujú limity Nariadenia vlády SR č. 354/2006 pre pitné vody v ukazovateľoch pre ťažké kovy, len voda zo studne č. d. 470 prevyšuje limit pre Zn (3 mg.l^{-1}) a má aj vysoký obsah Ca ($41,1 \text{ mg.l}^{-1}$; norma 30 mg.l^{-1}). Najkontaminovanejšou je voda z minerálneho prameňa Linhart. Prevyšuje limity pre Mn ($55 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ vs. $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$) a Cd ($6 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ /limit $0,003 \text{ mg.l}^{-1}$) a prekračuje aj smerné hodnoty na vykonanie opatrení pre obsah prírodných rádionuklidov v celkovej objemovej aktivite alfa ($6,498 \text{ Bq.l}^{-1}$ /limit 1 Bq.l^{-1}) určené vyhláškou č. 528/2007, ktorou sa ustanovujú požiadavky na obmedzenie ožiarovania z prírodného ožiarovania.

Povrchová voda (vrátane drenážnej vody) má na lokalite Podlipa vo všeobecnosti mierne kyslý charakter (pH 6,1–7,5), kým voda z oblasti Kolby a Svätodušnej sa vyznačuje neutrálnym, resp. mierne alkalickým charakterom s pH hodnotami v rozsahu od 7,0 (len v jednom prípade 6,4) do 7,7 (tab. 3). pH vody nebolo ani na jednej zo skúmaných lokalít ovplyvnené sezónnymi zmenami (leto vs. zima).

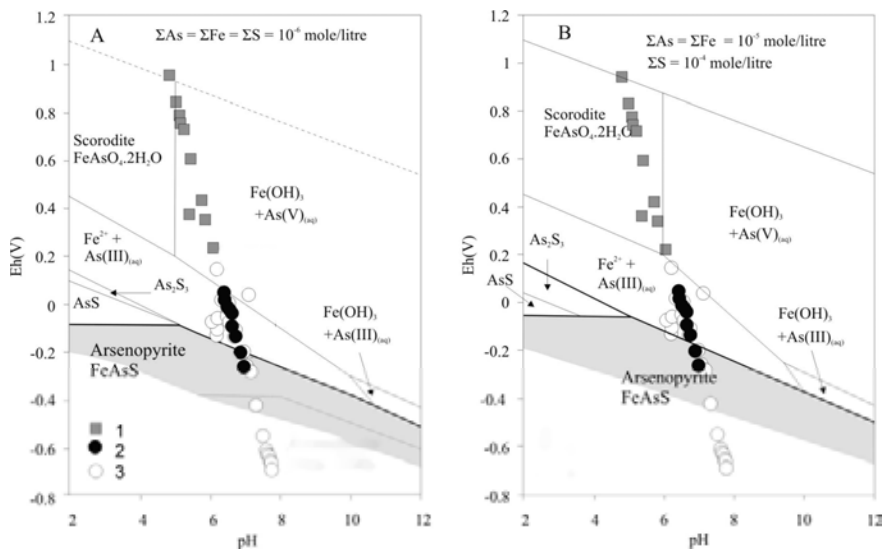
Pokiaľ porovnáme hodnoty koncentrácie ťažkých kovov v povrchovej vode zo študovaných lokalít s nariadením vlády SR č. 296/2005, možno

konštatovať, že odporúčané hodnoty sú prekročené len u Cu (odporúčená hodnota $20 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) a As (odporúčená hodnota je $30 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$). Koncentrácie jednotlivých sledovaných kovov sú v období sucha vo všeobecnosti asi o tretinu vyššie ako v období dažďov (tab. 2, 3).

Zistiť špeciáciu Fe, As a Sb v sedimentoch nám umožňuje uplatnenie výsledkov termodynamických štúdií viacerých autorov. Eh-pH diagramy pre systém As-Fe-O-S, vypočítané podľa termodynamických údajov [16 17 18]. Údaje analyzovaných vzoriek technogénnych sedimentov z Lubietovej spadajú vo Vinkovom [17] i Pokrovskeho [18] diagrame (obr. 2, 3) prevažne do polí stability, zodpovedajúcich amorfným fázam $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{As}(\text{V})_{(\text{aq})}$ alebo minerálu skoroditu ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Väčšina As sa teda nachádza vo forme vodného roztoku v menej toxickom oxidačnom stupni As(V).

Podobne ako aplikácia diagramov [16, 17, 18] aj využitie diagramov [19, 20], poukazuje v technogénnych sedimentoch haldového poľa a v pôde, ktorá na nich vznikla, na prítomnosť arzenu v oxidačnom stupni (V). pH a Eh hodnoty sedimentov poukazujú na jeho výskyt vo vo forme $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ (obr. 4 a 5).

Štúdium špeciácie As v podzemnej vode s využitím Eh-pH stabilných diagramov (obr. 2–4),



Obr. 2 a 3 Eh-Ph stabilitné diagramy systému As-Fe-O-S: A – [16]; B – [17, 18]

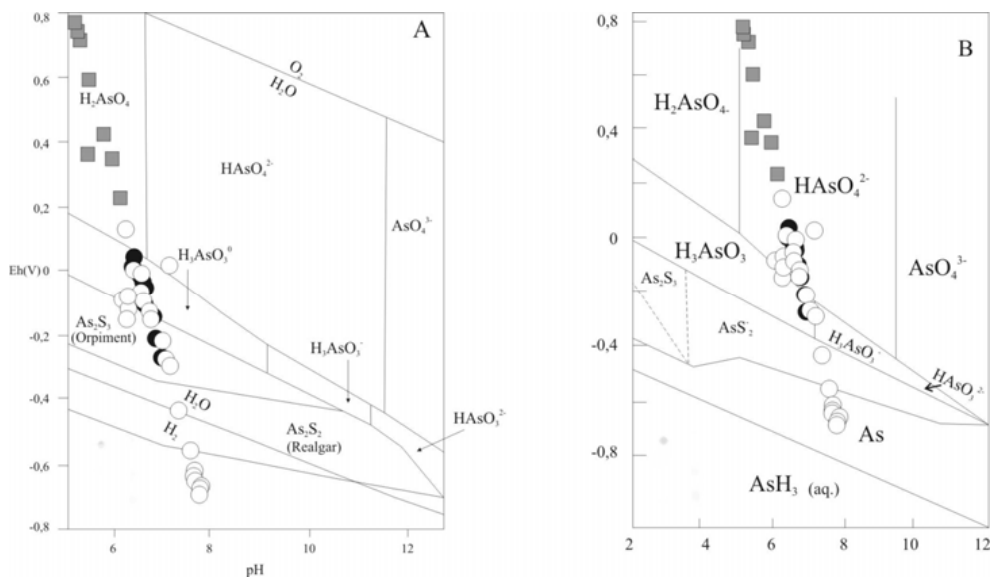
Vysvetlivky k obr. 2–9: 1 – technogénne sedimenty, 2 – podzemná voda, 3 – povrchová voda

Fig. 2 and 3 Eh-Ph stability plot of As-Fe-O-S system: A – [16]; B – [17, 18]

Explanations to figs 2–9: 1 – technogenous sediments, 2 – underground water, 3 – surface water

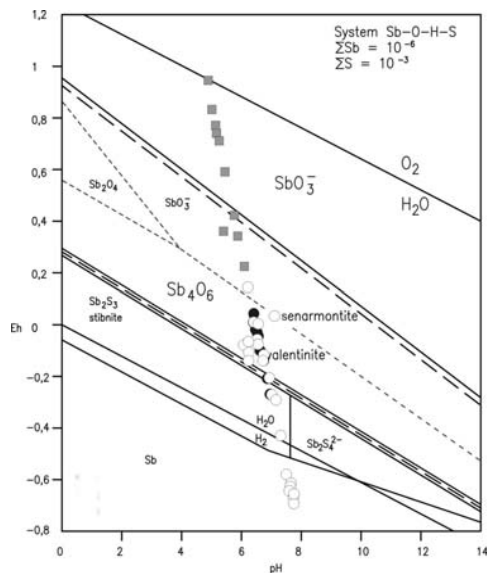
poukazuje na skutočnosť, že väčšina vzoriek spadá do poľa stability $\text{As}^{(III)}$ (obr. 2, 3). Podľa [19] i podľa [20] vystupuje vo forme H_3AsO_3 (obr. 4, 5), prípadne aj vo forme As_2S_3 (obr. 4) a HAsO_4^{2-} (obr. 5).

Arzén sa v povrchovej vode vyskytuje ako $\text{As}^{(III)}$ (obr. 2 – 5), či už vo forme jemne dispergovaného arzenopyritu (FeAsS ; obr. 2, 3) alebo ako H_3AsO_3 , As_2S_3 , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , AsS_2^- , prípadne v elementárnej forme (obr. 4, 5).



Obr. 4 a 5 Eh-Ph stabilitné diagramy systému As-H₂O-S: A – [19]; B – [20]

Fig. 4 and 5 Eh-Ph stability plot of As-H₂O-S system: A – [19]; B – [20]



Obr. 6 pH-Eh diagram polí stability Sb špeciácií [16]

Fig. 6 pH-Eh plot of Sb species stability fields according to [16]

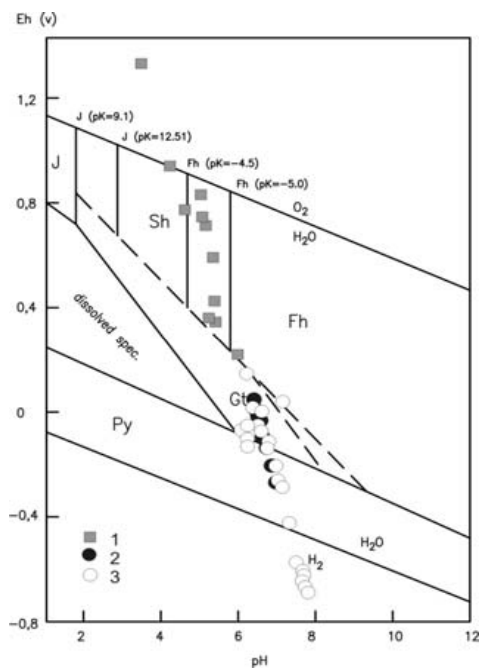
Antimón je v supergénnych oxidačných podmienkach mobilným prvkom a správa sa podobne ako arzén [16]. Upresniť špeciáciu antimónu umožňujú stabilitné pH-Eh diagramy [16, 22]. Vzorky antropogénnych sedimentov spadajú do poľa stability vodného roztoku iónu SbO_3^- ; časť do poľa stability vodného roztoku SbO_3^- a časť do poľa stability senarmonitu (obr. 6). Rovnakú formu Sb vo vode s pH blízkej neutrálnej hodnote opísal aj [21].

V podzemnej vode sa antimón nachádza predovšetkým vo forme oxidu Sb_4O_6 . Len v jednej vzorke vystupuje vo forme elementárneho Sb a hodnoty Eh a pH jednej vzorky sú v diagrame na rozhraní polí stability vodného roztoku a antimonitu – Sb_2S_3 .

Aj v povrchovej vode sú prevládajúcimi formami vystupovania antimónu Sb_4O_6 . Formy SbO_3^- a elementárny Sb sú len okrajovo zastúpené (obr. 6).

Pokiaľ sa namerané hodnoty pH a Eh aplikujú na diagramy stability Fe-S-K-O-H, na základe prác [24, 25]; (obr. 7), možno konštatovať, že na

základe nameraných pH a Eh hodnôt v technogénnych sedimentoch haldových polí v okolí Podlipy odpovedá špeciácia Fe prevažne prechodnej zóny medzi poliami stability minerálnych fáz schwertmannitu – $\text{Fe}^{3+}_{16}[\text{O}_{16}(\text{OH})_{9-12}(\text{SO}_4)_{3.5-2}]$ a ferrihydritu – $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Len jedna vzorka leží na rozhraní poľa stability ferrihydritu a goethitu [oxo-hydroxid železitý – $\text{FeO}(\text{OH})$] a ďalšie dve vzorky sú posunuté do poľa, odpovedajúcemu Fe vo forme vodného roztoku alebo na rozhranie tohto poľa s poľom stability schwertmannitu. Forma Fe v podzemnej i povrchovej vode odpovedá poľu stability goethitu a pyritu. Dve vzorky povrchovej vody spadajú na rozhranie poľa goethitu a ferrihydritu (obr. 7).



Obr. 7 Eh-pH stabilitný diagram systému Fe-S-K-O-H [24, 25]

Fig. 7 pH-Eh stability plot of Fe-S-K-O-H system [24, 25]

DISKUSIA

As vo vode vystupuje najčastejšie vo forme: H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} a HAsO_2^0 [26], pričom $\text{As}^{(\text{III})}$ je v oxidačnej zóne zvetrávania omnoho mobilnejší ako $\text{As}^{(\text{V})}$ [27]. Vysoký obsah As vo vode preto súvisí s dekompozíciou tetraedritu (a arsenopyritu).

Je kontrolovaný sorpciou As na amorfné Fe oxidy a oxyhydroxidy, na ílové minerály a hydrogoethit, ako aj dekompozíciou týchto sekundárnych fáz pri zmene podmienok [15].

Všeobecne sa uvádza, že v redukčných podmienkach je mobilita As daná väzbou arzeničnanov a arzenitanov na povrch minerálov, hlavne na Fe-oxyhydroxidy, avšak v sulfidických vodách a v systémoch obsahujúcich sulfidy sa veľká časť rozpusteného As vyskytuje vo forme As-S zlúčenín, ktoré potom zohrávajú významnú úlohu pri rozpúšťaní As-sulfidických minerálov v alkalickom prostredí [28].

Sorpčná kapacita ílových minerálov, hydrogoethitu a Fe-oxyhydroxidov voči As je veľmi vysoká (až $76 \text{ mg As} \cdot \text{g}^{-1}$ vo Fe oxyhydroxidoch pri pH 5). Sorpcia As závisí od pH, času, koncentrácie As v roztoku a teploty [29]. K najintenzívnejšej sorpcii dochádza pri pH 4 [30, 31]. Spomedzi ílových minerálov prítomných na haldovom poli Ľubietová-Podlipa je najlepším sorbentom $\text{As}^{(\text{V})}$ kaolinit [29]. Menej toxický $\text{As}^{(\text{V})}$ sa voči toxickému $\text{As}^{(\text{III})}$ sorbuje na ílové minerály omnoho ľahšie a kvantitatívnejšie. $\text{As}^{(\text{III})}$ sa pri tomto procese oxiduje na $\text{As}^{(\text{V})}$ [6]. Nízky oxidačno-redukčný potenciál zapríčiňuje vyzrážanie As, a preto sú ílovité bridlice s obsahom organickej hmoty alebo sírnikov, bohatšie na As.

Na rozdiel od vyššie uvedených výsledkov špeciácie za využitia pH-Eh a pH-pe diagramov ukázalo stanovenie špeciácie As metódou HGA-AS, že arzén sa v hypergénnych podmienkach haldového poľa Ľubietová-Podlipa v povrchovej vode (napr. vzorky V-1 a V-3) vyskytuje prevažne vo forme $\text{As}^{(\text{V})}$. Aj tu však tvorí $\text{As}^{(\text{III})}$ často až približne 30 % celkového obsahu As. V banských vodách máva prevahu $\text{As}^{(\text{III})}$ (napr. vzorky V-6 a V-7).

Tento rozdiel je pravdepodobne zapríčinený tým, že pH-Eh diagramy sú vypracované pre ideálne laboratórne podmienky, kým stanovenie špeciácie klasickou analytickou metódou [34] odráža zložité prírodné podmienky.

$\text{Sb}^{(\text{III})}$ aj $\text{Sb}^{(\text{V})}$ existujú v prírodných podmienkach v rozpustných formách: $\text{Sb}^{(\text{V})}$ ako $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ a $\text{Sb}^{(\text{III})}$ vo forme $\text{Sb}(\text{OH})_3$ [32]. Hydrogoethit a Fe-hydroxidy sú dôležitými sorbentmi Sb. $\text{Sb}^{(\text{III})}$ i $\text{Sb}^{(\text{V})}$ vytvárajú na povrchu hydrogoethitu a Fe-hydroxidov komplexné zlúčeniny. $\text{Sb}^{(\text{III})}$ sa najlepšie sorbuje pri pH 3 – 12, kým k maximálnej sorpcii $\text{Sb}^{(\text{V})}$

dochádza pri $\text{pH} < 7$. Na povrchu hydrogoethitu a Fe-hydroxidov môže hlavne v rozmedzí pH 3–5,9 v priebehu niekoľkých dní dochádzať k oxidácii $\text{Sb}^{(III)}$. Pri $\text{pH} \sim 9$ dochádza k jeho mobilizácii a uvoľňovaniu do roztoku, kým pri $\text{pH} < 7$ ostáva viazaný na povrchu Fe-oxidov [13].

Keďže Sb sa dobre sorbuje na povrch Fe oxidov a oxyhydroxidov, možno predpokladať, že časť Sb je vo vodnom roztoku prítomná vo forme Sb_4O_6 a SbO_3^- častíc $< 0,4 \mu\text{m}$, čomu odpovedá aj pomerne vysoký stupeň korelácie Fe : Sb (tab. 1–3).

ZÁVER

Technogénne sedimenty i voda na lokalite Ľubietová sú kontaminované arzénom a antimónom. V sedimentoch (a pôde) prevláda arzén v menej toxickom oxidačnom stupni As(V) a vystupuje vo forme $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prípadne vo formách H_2AsO_4 a HAsO_4^{2-} . Štúdium špeciácie antimónu poukázalo na výskyt SbO_3^- formy, zodpovedajúcej minerálom senaromntitu a tripuhyitu.

V podzemnej, hlavne banskej vode prevláda $\text{As}^{(III)}$ vo viacerých formách: H_3AsO_3^0 , HAsO_4^{2-} , As_2S_3 a antimón ako Sb_4O_6 , totožný s valentinitom. V povrchovej vode bol As zistený v obidvoch oxidačných stupňoch, ako $\text{As}^{(III)}$ a $\text{As}^{(V)}$. Prevládajú formy H_3AsO_3^0 , As_2S_3 . Prítomnosť vysoko toxických foriem $\text{As}^{(III)}$ a $\text{Sb}^{(III)}$ nabáda k zvýšenej opatrnosti pri zvažovaní environmentálneho rizika v študovanej oblasti.

PodĎakovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu v rámci projektu VEGA 2 0065-11 a APVV-0663-10.

LITERATÚRA

- ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., RUSKOVÁ, J., MATUŠKOVÁ, L. Heavy metal contamination of the landscape at the Ľubietová deposit (Slovakia). Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, 34, Venice, Italy, 2008. ISSN 2070-3740. s. 97–100
- PITTER, P. *Hydrochemie*. STNL, Praha, 1990. 568 s.
- KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96, 2002. ISSN 1213-7103, 0009-2770. s. 611–617
- BENBRAHIM-TALLA, L., WAALKES, M. P. Inorganic arsenic and human prostate cancer. Environmental health perspectives, 116(2), 2008. ISSN 0091-6765. s. 158–64
- VIRČÍKOVÁ, E., PÁLFY, P. Prehľad technológií zneškodňovania nebezpečných odpadov s obsahom arzénu, kadmia a ortuti. Aktuálne ekologické otázky E 97, Nebezpečné odpady. BIJO Slovensko, Košice. 1997. s. 87–103
- LIN, Z., PULS, R. V. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. Environmental Geology, 39, 7, 2000. ISBN 1432-0495. s. 753–759
- Matschullat, J. Arsenic in the geosphere. Sci. Total Environment, 249, 2000. s. 297–312
- MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D. *Bioanorganická chémia – Chemické prvky a ľudský organizmus*. Príroda, Bratislava, 1997. 188 s.
- CEJPEK, K. *Chémia bežného života a životné prostredie*. Metodické centrum Banská Bystrica, 2000. ISBN 80-8041-307X. 117 s.
- MARHOLD, J. *Přehled průmyslové toxikologie – Anorganické látky*, Praha, Avicennum – Zdravotnické nakladatelství, 1980, s. 510.
- SMICHOWSKIA, P. Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols. Talanta, 75, 1, 15, 2008. s. 2–14
- BENCKO, V., CIKRTI, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním prostředí a pracovním prostředí člověka*. Praha : Grada Publishing, 1995. ISBN 80-7169-150-X. 282 s.
- LEUS, A. K., MÖNCH, H., JOHNSON, C. A. Sorption of $\text{Sb}^{(III)}$ and $\text{Sb}^{(V)}$ to goethite: influence on $\text{Sb}^{(III)}$ oxidation and mobilization. Environmental Science & Technology, 40, 23, 2006. s. ISSN 1520-5851. s. 7277–7282
- SOBEK, A. A., SCHULLER, W. A., FREEMAN, J. R., SMITH, R. M. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, Cincinnati, OH. 1978. 203 s.
- ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., KUŠNIEROVÁ, M., KRIŽÁNI, I., LADOMERSKÝ, J., RUSKOVÁ, J., HRONCOVÁ, E. Heavy metal distribution at dump-field Ľubietová – Podlipa and possibilities of clay fraction natural sorbent utilisation. Acta Montanistica Slovaca, 14, 2. 2009. ISSN 1335-1788. s. 127–142
- VINK, B. W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. Chemical Geology, 130. 1966. s. 21–30
- POKROVSKI, G. S., GOUT, R., ZOTOV, A., SCHOTT, J., HARRICHOURY, J. C. Thermodynamic properties and stoichiometry of the arsenic (III) hydroxide complexes and hydrothermal conditions. Geochimica et Cosmochim. Acta, 60. 1996. ISSN 0016-7037. s.737–749
- POKROVSKI, G. S., KARA, S., ROUX, J. Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS , in crustal

- fluids. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 66, 13, 1. 2002. ISSN 0016-7037. s. 2361–2378
19. RYU, J., GAO, S., DAHLGREN, R. A., ZIERNBERG, R. A. Arsenic distribution, speciation and solubility in shallow groundwater of Owens Dry Lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 17. 2002. ISSN 0016-7037. s. 2981–2994
 20. FERGUSON, J. F., GAVIS, J. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Resources*, 6. 1972. s. 1259–1274
 21. APPELO, C. A. J., POSTMA, D. Geochemistry, groundwater and pollution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3. 1994. ISSN 0016-7037. s. 1212
 22. BROOKINS, D. G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer, Berlin. 1988. 176 s.
 23. ASHLEY, P. M., CRAW, D., GRAHAM, B. P., CHAPPELL, D. A. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77. 2003. s. 1–14
 24. BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINTAED, R. I., WOLF, M. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60. 1996. ISSN 0016-7037. s. 2111–2121
 25. MONTERROSO, C., MACÍAS, F. Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. *The Science of the Total Environment*. 216, 1–2, 14 May 1998. s. 121–132
 26. GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemie der Elemente*. Würzburg. 1990. 1707 s.
 27. MANNING, B. A., GOLDBERG, S. Adsorption and stability of Arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31, 7. 1997. s. 2005–2011
 28. WALLSCHLÄGER, D., STADEY, C., J. Determination of oxythioarsenates in sulfidic waters, *Analytical Chemistry*, 79. 2007. s. 3873–3880
 29. MOHAPATRA, D., MISHRA, D., CHAUDHURY, G. R., PRASAD, R. Das Removal of Arsenic from Arsenic Rich Sludge by Volatilization Using Anaerobic Microorganisms Treated with Cow Dung. *Soil and Sediment Contamination*. 17, 3. 2008. s. 301–311
 30. GARCIA-SANCHEZ, A., ALVAREZ-AYUSO, E. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 80. 2003. ISSN: 0375-6742. s. 69–79.
 31. LOMBI, E., SLETTEN, R. S., WENZEL, W. W. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. *Water Air Soil Pollution*, 124, 2000. s. 319–332.
 32. FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN, Y. W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II relevant solution chemistry. *Earth Science Reviews*, 59, 1–4. 2002. s. 265–285
 33. LEUS, A. K., JOHNSON, C. A. Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5, 1. 2005. s. 1165–1172
 34. HAGAROVA, I., ŽEMBERYOVA, M., SHEARMAN, A., CHROMA, O. Stanovenie a špeciácia arzénu vo vodách metódou HG AAS. Zborník prednášok z XXXVI. ročníka konferencie Hydrochemia 2004, VUVH Bratislava. 2004. s. 88–95

MOŽNOSTI VYUŽITIA EXTRAKCIÍ V ENVIRONMENTÁLNEJ ANALÝZE

Jana PEKARČIKOVÁ – Dagmar REMETEIOVÁ

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie, Letná 9, 04001 Košice
e-mail: jana.pekarcikova@student.tuke.sk , dagmar.remeteiova@tuke.sk

ABSTRACT

(Pekarčíková J., Remeteiová D.: Utilization possibilities of extractions in the environmental analysis)

The aim of this thesis is to give a theoretical review about the extractions used in environmental analysis with emphasis on the solid phase extraction as the method suitable for preconcentration. The second part of this text is devoted to need of the preconcentration of trace elements content in the extracts of the fractionation analysis before their determination by the flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Key words: extraction, environmental analysis, fractionation analysis, one-step extraction in fraction analysis, extraction by solid phase (SPE)

ÚVOD

Jeden z najvýznamnejších environmentálnych problémov súčasnosti, ktorý zasahuje všetky zložky životného prostredia, predstavuje globálna kontaminácia životného prostredia [1]. Obrovský rozvoj priemyslu a rast životnej úrovne vo svete, mal za posledných 100 rokov, veľký dopad na environment. Príkladom môže byť hutnícky priemysel, ktorý je pre svoje okolie nositeľom emisionnej záťaže obsahujúcej vysoké koncentrácie ťažkých kovov, a tým ohrozuje aj životné prostredie a kontaminuje potravinový reťazec. Závody spracujúce rudy s obsahom ťažkých kovov môžu znečisťovať exhalátmi okolitú krajinu až do vzdialenosti 100 km [2].

Environmentálna analýza podrobne skúma a popisuje stav nášho životného prostredia a zároveň môže predpovedať dopad určitých faktorov na prostredie ako aj na ľudstvo samotné. Metódy environmentálnej analýzy postupne prechádzali rôznymi štádiami vývoja. V minulosti poskytovala environmentálna analýza iba približné, orientačné výsledky, ktoré mohli viesť k chybným záverom. Dnes sú tieto metódy viac prepracované a poskytujú lepší pohľad na danú problematiku, ale aj napriek

tomu sú ešte stále v štádiu skúmania a vylepšovania. Jedným z najvýznamnejších cieľov environmentálnej analýzy je stanovenie toxických kovov v environmentálnych vzorkách. Za týmto účelom bolo vypracovaných niekoľko spoľahlivých metód. Významné postavenie v rámci environmentálnej analýzy si získali hlavne extrakcie, či už ako separačné alebo prekoncentračné metódy.

Ekologické správanie sa stopových prvkov v environmentálnych vzorkách je len v malej miere určované ich celkovým obsahom, a vo vyššej miere ich mobilnými frakciami. Presnejšie hodnotenie správania sa ťažkých kovov v tuhých environmentálnych vzorkách je možné na základe poznania ich zastúpenia v jednotlivých formách, v akých sa vo vzorke nachádzajú [3]. Proces takejto klasifikácie analytu alebo skupiny analytov z celkovej vzorky podľa rozdielnych fyzikálnych alebo chemických vlastností nazývame frakcionácia. Extrakcia z tuhej fázy je jednou z metód frakcionácie, ktorá je založená na využívaní rozdielnej rozpustnosti chemických foriem prvkov [4].

Extrakčné metódy v rámci frakcionačnej analýzy delíme na jedнокrokové (jednorázové) a viackrokové (sekvenčné). Použité extrakčné činidlá majú za úlohu simulovať normálne alebo

zmenené podmienky prostredia (pH, teplota, redoxný potenciál, lúhovanie, mikróbná aktivita...), pričom slúžia na izoláciu rôzne pohyblivých foriem [5]. Vo frakcionačnej analýze pôd s využitím jednokrakovej extrakcie na izoláciu prvkových foriem sa často stretávame s pojmami „mobilné“ a „mobilizovateľné“ formy, resp. „aktuálne biodostupné“ a „bioprístupné“ formy prvkov. Toto delenie má súvislosť s pohyblivosťou a bioprístupnosťou prvkov za normálnych pôdnych podmienok („mobilné“/„biodostupné“ formy) a za podmienok zmenených zásahom agrotechniky a agrochemikálií („mobilizovateľné“/„bioprístupné“ formy), resp. za podmienok ekologickej havárie („maximálne potenciálne mobilizovateľné“ formy). „Bioprístupné“ formy prvkov predstavujú tie formy, ktoré sú schopné interakcie s akýmkoľvek druhom živého organizmu [6]. „Mobilizovateľné“ a „mobilné“ formy predstavujú súhrn foriem rizikových prvkov uvoľnených z pôdy rôznymi extrakčnými činidlami okrem kyselín, ktoré sa používajú pri celkovom rozklade [3].

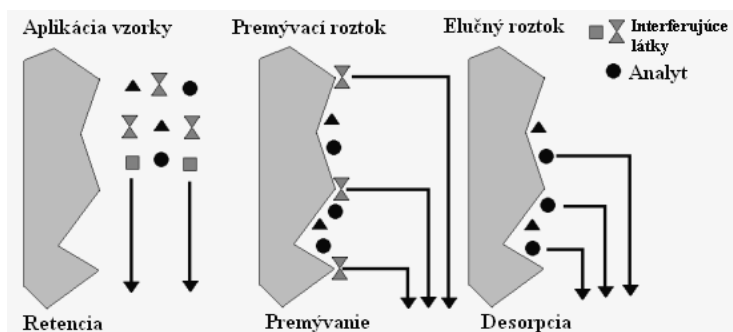
V laboratórnej praxi sa často stáva, že zvolená metóda na kvantitatívne stanovenie analytov v extraktoch jednokrakovej extrakcie frakcionačnej analýzy environmentálnej vzorky nie je postačujúca na určenie obsahu stopových a ultrastopových prvkov. V takýchto prípadoch je nutné zaradiť do procesu vhodne zvolenú metódu úpravy vzorky, tak aby bolo možné pôvodnou metódou stanoviť aj tie obsahy prvkov, ktoré sa v extraktoch nachádzajú v koncentráciách nižších ako je hranica dôkazu použitej metódy. Jednou z možností je využitie extrakcie na tuhú fázu (SPE) ako prekoncentračnej metódy.

Extrakcia na tuhú fázu je efektívna metóda pre izoláciu častí roztokov z relatívne veľkého objemu

tekutiny. Táto metóda je efektívna aj v prípade, že nami sledované látky, sa v roztoku nachádzajú v extrémne nízkych koncentráciách. Materiál získaný týmto postupom môže byť následne použitý pre chromatografickú separáciu alebo spektroskopickú analýzu. Aparatúra pre túto metódu pozostáva z jednoduchej trubice (kolónky), vyhotovenej z inertného polyméru (polypropylénu) alebo zo skla. Táto kolónka zvyčajne už obsahuje tuhú fázu vhodnú pre extrakciu [7]. Postup pri extrakcii na tuhú fázu „selective elution“ môžeme rozdeliť do štyroch základných krokov:

- 1) Predúprava kolónky (zmáčanie a zrovnováženie).** V tomto kroku dochádza k solvatacii tuhej fázy prepláchnutím kolónky predpísaným rozpúšťadlom (aktivácia tuhej fázy na interakciu so vzorkou) a následne rozpúšťadlom podobným vzorke (úprava prostredia pre vzorku).
- 2) Dávkovanie vzorky do kolónky.** V tomto kroku nastáva selektívna sorpcia cieľovej skupiny látok (retencia) a nesorbované látky voľne prechádzajú kolónkou.
- 3) Premývanie.** V tomto kroku preplachujeme kolónku vhodným rozpúšťadlom kvôli selektívnemu vymytiu zvyškov matrice vzorky z kolónky tak, aby neboli vyplavené žiadne nami sledované látky. Najvhodnejšie sú také rozpúšťadlá, v ktorých analyty nie sú rozpustné.
- 4) Elúcia.** Kolónku premývame elučným rozpúšťadlom, pričom dochádza k selektívnej desorpcii cieľových látok z tuhej fázy a ich vymytie z kolónky [8].

Obr. 1 predstavuje schematické zobrazenie dejov prebiehajúcich v 2. až 4. kroku extrakcie na tuhú fázu, po predchádzajúcej predúprave



Obr. 1 Schematické zobrazenie extrakcie na tuhú fázu [9]

Fig. 1 Schematic illustration of the solid phase extraction [9]

kolónky (krok 1). V každom kroku sú niektoré častice zachytené na tuhej fáze, iné zas vymyté alebo eluované [9].

MATERIÁL A METÓDY

Pre monitoring stavu znečistenia životného prostredia v okolí mesta Košice boli odobrané nasledujúce tuhé environmentálne vzorky: pôdy z okolia U. S. STEEL Košice (P1 – P4), sediment z vodnej nádrže Domaša (S1 = vtok, S2, S3 = stred, S4 = výtok z nádrže) a prašný spad z oblasti Košice-mesto (GPS). Odber pôd bol realizovaný pomocou rýľa do hĺbky cca 20–25 cm (horizont A) a následne boli odobraté vzorky podrobené úprave – sušeniu, homogenizácii, sitovaniu. Vzorky sedimentu boli odobraté jadrovnicovým odberákom spúšťaným gravitačne. Dĺžka odobratého jadra bola cca 40 cm pre vzorky S2 a S3, resp. cca 30 cm pre vzorky S1 a S4. Vzorka spadu (atmosférické častice s priemerom nad 10 μm) bola odobieraná po dobu troch rokov do litrových sedimentačných sklenených nádob naplnených 250 cm^3 destilovanej vody. Po odbere bol obsah nádob kvantitatívne spláchnutý destilovanou vodou do Pt-misiek a na vodnom kúpeli odparený do sucha.

V Tab. 1 je prehľad extrakčných činidiel, ich objemy a návažky vzoriek používané pre jednotlivé typy extrakcií. Tieto údaje boli použité pre výpočty.

Extrakčné činidlo 2 mol dm^{-3} HNO_3 slúži na izoláciu „maximálne potenciálne mobilizovateľných“ obsahov prvkov, resp. všetkých uvolniteľ-

ných prvkových foriem [3]. Extrakčné činidlá 0,05 mol dm^{-3} EDTA (kyselina etyléndiamíntetraoctová) a 0,43 mol dm^{-3} CH_3COOH (kyselina octová) slúžia na izoláciu „mobilizovateľných/biopristupných“ obsahov prvkov. Tieto obsahy môžu byť uvolniteľné komplexačnými procesmi (EDTA), resp. acidifikačnými procesmi (CH_3COOH) [10]. Obsahy environmentálne nebezpečných prvkov v extraktach po jednokrokových extrakciách boli analyzované metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (FAAS) na prístroji Perkin Elmer 3030. Po analýze bolo zistené, že niektoré prvky sa nachádzali v extraktach na koncentračných úrovniach pod hranicou dôkazu (LoD = limit of detection) danej metodiky, resp. obsahy týchto prvkov boli „skryté“ v signály slepého pokusu. Táto skutočnosť nás viedla k zisteniu percentuálneho podielu prvku z jeho celkovej koncentrácie vo vzorke, ktorý sme neboli schopní stanoviť metódou FAAS, tzv. „skrytý obsah“ prvku.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Celkové obsahy vybraných prvkov v študovaných vzorkách sú uvedené v Tab. 2. Percentuálne podiely prvkov (P), ktoré nebolo možné stanoviť v extraktach metódou FAAS boli vypočítané zo známych hodnôt objemu extrakčného činidla (V_{EC}), návažkov vzoriek na extrakciu (m_{N}), celkových obsahov prvkov vo vzorkách (c_{c}) a hraníc dôkazu (x_{LoD}) stanovených z 10-tich opakovaných meraní koncentrácie prvku v slepom pokuse (vzťah 2) nasledovne:

Tab. 1 Použité extrakčné činidlá, ich objemy a návažok vzorky

Tab. 1 Used extraction reagents, their volumes and weight of the sample

Extrakčné činidlo	Návažok m_{N} [g]			Objem extrakčného činidla V_{EC} [cm^3]		
	Pôda	Sediment	GPS	Pôda	Sediment	GPS
2 mol dm^{-3} HNO_3	5	5	0,5	50	50	75
0,05 mol dm^{-3} EDTA	5	5	0,5	50	50	75
0,43 mol dm^{-3} CH_3COOH	1	1	0,5	40	40	250

Tab. 2 Celkové obsahy prvkov

Tab. 2 Total element contents

	Celkový obsah [$\mu\text{g g}^{-1}$]								
	S1	S2	S3	S4	P1	P2	P3	P4	GPS
Zn	90,7	101,8	104,5	95,3	89,7	86,2	86,6	92,3	2498,9
Ni	75,4	73,0	69,9	70,0	26,2	30,8	34,6	29,3	84,9
Pb	32,6	33,3	32,9	16,4	39,6	20,9	23,3	34,4	278,2

Tab. 3 Vypočítané percentuálne obsahy prvkov pre extrakčné činidlá
 Tab. 3 Calculated percentage content of elements for the extraction reagents

Vzorky	Obsah [%]								
	HNO ₃			CH ₃ COOH			EDTA		
	Pb	Ni	Zn	Pb	Ni	Zn	Pb	Ni	Zn
P1	2,23	1,78	7,21	25,06	5,59	7,85	1,97	3,34	0,75
P2	4,23	1,51	7,50	47,49	4,75	8,17	3,73	2,84	0,78
P3	3,80	1,35	7,47	42,60	4,23	8,13	3,35	2,53	0,78
P4	2,57	1,59	7,01	28,85	4,99	7,63	2,27	2,98	0,73
S1	2,71	0,62	7,13	30,45	1,94	7,76	2,39	1,16	0,74
S2	2,66	0,64	6,35	29,81	2,00	6,92	2,34	1,20	0,66
S3	2,69	0,67	6,19	30,17	2,09	6,74	2,37	1,25	0,64
S4	5,39	0,61	6,79	60,52	1,90	7,39	4,76	1,14	0,70
GPS	4,77	8,24	3,88	44,60	21,55	3,52	4,21	15,45	0,40
LoD [$\mu\text{g cm}^{-3}$]	0,088	0,047	0,647	0,248	0,037	0,176	0,078	0,087	0,067

$$P = \frac{x_{LoD} \cdot V_{EC}}{m_N \cdot c_C} \cdot 100 \quad (1)$$

$$x_{LoD} = \bar{x}_B + 3 \cdot s_B \quad (2)$$

Kde: \bar{x}_B je priemerná hodnota koncentrácie prvku slepého pokusu,

s_B je hodnota štandardnej odchýlky slepého pokusu.

Vypočítané hranice dôkazov a im zodpovedajúce percentuálne obsahy prvkov pre všetky typy vzoriek a extrakčných činidiel HNO₃, CH₃COOH a EDTA sú uvedené v Tab. 3.

Z tabuľky vyplýva až rádivý rozdiel v LoD medzi zinkom a ostatnými prvkami pri extrakcii HNO₃. Môžeme teda tvrdiť, že práve extrakčné činidlo HNO₃ (najsilnejšie extrakčné činidlo) vykazuje vysoké percento straty tzv. „skrytých obsahov“ pri stanovovaní zinku. Zrejmy je aj rádivý rozdiel v LoD pre prvky Zn a Pb oproti Ni pri extrakcii CH₃COOH a teda extrakčné činidlo CH₃COOH vykazuje vysoké percento straty tzv. „skrytých obsahov“ v slepom pokuse pri stanovovaní zinku a olova. Najnižší celkový obsah Pb v sedimente S4 spomedzi všetkých vzoriek a vysoká hodnota hranice dôkazu pre extrakciu CH₃COOH sa podpísali pod významný až cca 60 % „skrytý obsah“ Pb v šume slepého pokusu. Extrakčné činidlo EDTA nemá až taký významný vplyv na zvýšenie hranice dôkazu Zn aký malo činidlo HNO₃, t. j. hranice

dôkazu všetkých prvkov boli na približne rovnakej úrovni.

Všeobecne môžeme tvrdiť, že to aký veľký „skrytý obsah“ prvku bude vykazovať daná extrakcia závisí priamo úmerne od veľkosti hranice dôkazu a objemu použitého extrakčného činidla, nepriamo úmerne od celkovej koncentrácie prvku vo vzorke a návažky vzorky. Zistili sme, že v mnohých prípadoch, hlavne pri použití CH₃COOH, sú tieto skryté obsahy dosť významné. Ďalším cieľom práce bude hľadať spôsob využitia SPE na prekoncentráciu obsahov prvkov v extraktach kyseliny octovej.

ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo podať prehľad najčastejšie využívaných extrakcií v environmentálnej analýze ako aj dokázať nutnosť prekoncentrácie stopových prvkov v rámci frakčionečnej analýzy, pričom jednou z najvhodnejších metód sa javí extrakcia na tuhú fázu, ktorej aplikáciou na modelové roztoky ako aj na extrakty frakčionečnej analýzy sa budeme zaoberať v budúcnosti. Pri hľadaní optimálneho experimentálneho usporiadania metódy SPE budeme sledovať vplyv pH, typu stacionárnej fázy (sorbentu), zmáčacieho a elučného činidla na účinnosť prekoncentračného procesu.

LITERATÚRA

1. MAKOVNÍKOVÁ, J. et al. Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. In *Chemické Listy*, 2006, roč. 100, s. 424 – 432
2. GALLO, M. – RAJČÁKOVÁ, Ľ. – MLYNÁR R. Vplyv emisného spadu na obsah ťažkých kovov v trávnom poraste. [online]. [cit. 2009-3-15]. Dostupné na internete: http://www.agrokrom.cz/texty/metodiky/Picninarstvi/picniny_clanky/Gallo_Vplyv_emisneho_spadu_na_obsah.pdf
3. MAKOVNÍKOVÁ, J. *Distribúcia kadmia olova medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín*. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava : 35, 2000.
4. RUSNÁK, R. *Aplikácia spektroskopických metód vo frakčionej analýze tuhých environmentálnych vzoriek*. Písomná práca k dizertačnej skúške, Košice : Technická univerzita, 2007.
5. REMETEIOVÁ, D. *Aplikácia spektroskopických metód pri štúdiu distribúcie mobilných prvkov v tuhých polutantoch hutníckych prevádzok*. Dizertačná práca, Košice : Technická univerzita, 2004.
6. MADRID, F. – FLORIDO, M. C. – MADRID L. Trace metal availability in soil amended with metal-fixing inorganic materials. *Water Air Soil Pollut.* DOI 10.1007/s11270-008-9889-3, © Springer Science + Business Media B.V. 2008.
7. Solid state extraction. [online]. [cit. 2010-01-11]. Dostupné na internete: <http://www.chromatography-online.org/topics/solid/phase/extraction.html>
8. Extrakcia tuhou fázou (SPE). [online]. [cit. 2010-01-11]. Dostupné na internete: www.eurolambda.sk/pdf/chroma/SPE_teorija.doc
9. Solid- phase extractions, principles, techniques and applications. [online]. [cit. 2010-01-11]. Dostupné na internete: <http://books.google.com/books?id=ol-cohx9gDdkC&printsec=frontcover&dq=solid+phase+extraction&hl=sk&cd=1#v=onepage&q=&f=false>
10. RAO, C. R. M., SAHUQUILLO, A., LOPEZ-SANCHES, J. F. Comparison of single and sequential extraction procedures in different types of soils. *Analytica Chimica Acta* 662, 128 – 136, 2010.

VÝSKYT POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHL'OVODÍKOV V HYDRAULICKOM OLEJI

Veronika VEĽKOVÁ – Tatiana BUBENÍKOVÁ

Katedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, poloni@vsld.tuzvo.sk, velkova@vsld.tuzvo.sk

ABSTRACT

(Veľková V., Bubeníková T.: The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in hydraulic oil)

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are classed as rather chemically inert compounds. PAHs are lipophilic, they mix more easily with oil than water. PAHs can be formed from natural and anthropogenic sources. At high temperature organic compounds are degraded to smaller unstable fragments. These fragments are recombined to larger, stable aromatic hydrocarbons.

Samples of hydraulic oil (hydraulic oil before using and after using) were analysed for PAHs. The analytical method involved liquid-liquid extraction with hexane and N,N-dimethylformamide. The concentrated extract was purified by SPE followed by analysis using capillary column gas chromatography with mass spectrometry (GC/MS) for identification and quantification some PAHs. Significant amounts of PAHs were found in the oils, mainly pyrene and benzo(g,h,i)perylene and lower amounts of naphthalene, phenanthrene, benzo(a)pyrene and fluoranthene. Some of the PAHs found in oils are known for their carcinogenic and/or mutagenic and/or teratogenic properties, so the oils may represent a significant environmental and health hazard.

Key words: PAH, hydraulic oil, GC-MS

ÚVOD

Priemyselné odpadové oleje sú považované za nebezpečný odpad, ktorý obsahuje viaceré skupín nebezpečných látok ako ťažké kovy, polychlórované bifenyly (PCB), polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU) a iné. V mnohých prípadoch sa objavujú snahy recyklovať tieto oleje a využiť ich ako palivo alebo pohonné látky. V procese úpravy však nastávajú mnohé zmeny chemickej štruktúry oleja a často môžu vznikáť ďalšie toxické zlúčeniny. Je teda dôležité čo najpodrobnejšie poznať chemickú štruktúru spracovávaného oleja.

Analýzu olejových vzoriek a toxických zlúčenín v nich obsiahnutých komplikuje lipofilný charakter mnohých skupín nebezpečných látok (PCB, PAU). Cieľom príspevku bolo stanoviť a porovnať obsah polycyklických aromatických uhl'ovodíkov v hydraulickom oleji (HO) metódou plynovej chromatografie s hmotnostnou detekciou (GC-MS).

MATERIÁL A METÓDY

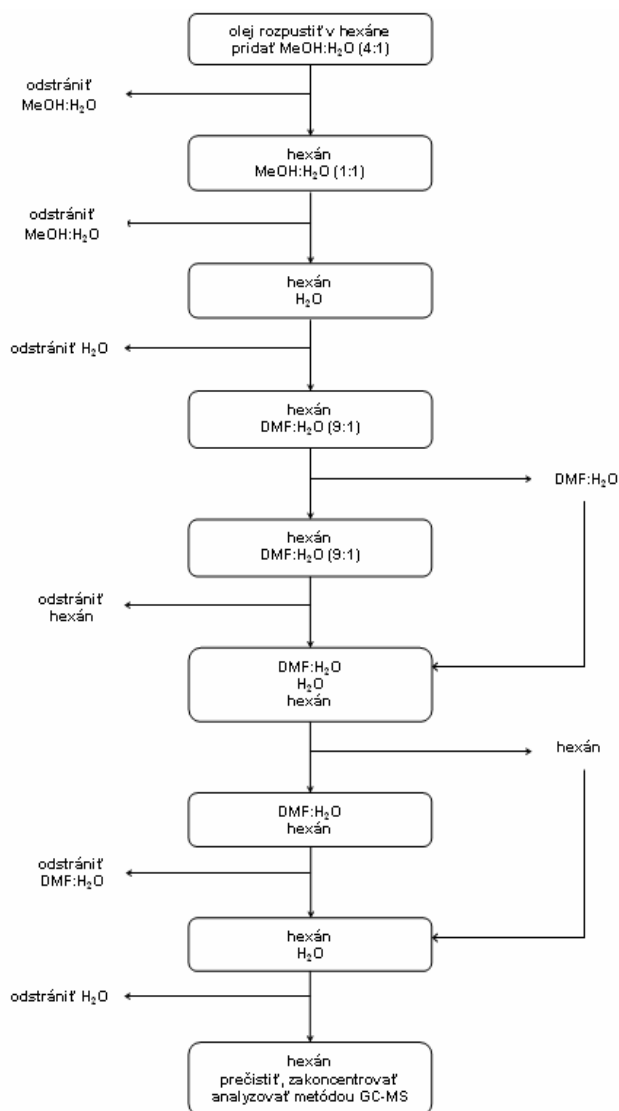
Na experiment sa použili vzorky bežných hydraulických olejov používaných vo vysokozdvížných vozíkoch. Polycyklické aromatické uhl'ovodíky sa stanovili vo vzorke pôvodného nepoužitého hydraulického oleja (PHO) a vo vzorke toho istého hydraulického oleja, ktorý bol aktívne zaťažovaný vo vysokozdvížnom vozíku 6000 motohodín (6000MTH).

Stanoveniu PAU predchádza starostlivo zvolený spôsob spracovania vzoriek na separáciu lipidickej frakcie od cieľových zlúčenín, nakoľko lipidy značne ovplyvňujú posledný krok analýzy. Najväčším problémom je rozpustnosť lipidickej časti a polyaromatických uhl'ovodíkov v rovnakých rozpúšťadlách.

K bežne používaným postupom separácie patrí: extrakcia vhodným rozpúšťadlom (LLE), saponifikácia a niektorí autori popisujú pomerne

rýchlu metódu stanovenia PAU v tukoch a olejoch založenú na izolácii PAU zo vzorky vytvorením komplexu PAU-kofein [1]. Saponifikácia alebo zmydelňovanie vzorky roztokom KOH v alkohole je vhodná iba pre stabilné zlúčeniny [2]. Za metódu s najlepšimi výsledkami považujú viacerí autori extrakciu kvapalinou, pričom získaný extrakt sa ešte prečisťuje extrakciou na tuhej fáze (SPE) [2-4]. Na konečné stanovenie sa najčastejšie využívajú chromatografické metódy v kombinácii s vhodnými detektormi, výhodné je spojenie kva-

palinovej chromatografie s fluorescenčnou alebo s UV-detekciou (HPLC-FD, HPLC-UV, DAD), v súčasnosti pravdepodobne najviac využívané je spojenie plynovej chromatografie s hmotnostným detektorom (GC-MS) [5-7]. V práci sa použila viacnásobná extrakcia viacerými rozpúšťadlami: hexán, metanol (MeOH), voda a dimetylformamid (DMF). Schéma pracovného postupu a následnosť jednotlivých krokov je uvedená na obr. 1. Na prečistenie extraktov sa použila SPE kolónka so silikagélou. PAU boli eluované zmesou



Obr. 1 Schéma spracovania vzoriek oleja.

Fig. 1 Schema of oil samples treatment.

Tab. 1 Detekčné limity jednotlivých PAU

Tab. 1 Limit of detection of PAHs

PAU	Detekčný limit (ng.kg ⁻¹)	PAU	Detekčný limit (ng.kg ⁻¹)
Naftalén	4	Benzo(a)antracén	0,5
Acenaftylén	2	Chryzén	0,3
Acenaftén	2	Benzo(b)fluorantén	1,3
Fluorén	2	Benzo(k)fluorantén	1,3
Fenantrén	1	Benzo(a)pyrén	1
Antracén	1	Dibenzo(a,h)antracén	0,1
Fluorantén	0,5	Benzo(g,h,i)perylén	0,1
Pyrén	1	Indeno(1,2,3-cd)pyrén	0,1

dichlórmetán:hexán (9 : 1).

Získané extrakty boli analyzované GC-MS (Agilent) so splitless dávkovaním a detekciou v SCAN aj SIM móde.

Podmienky chromatografickej analýzy: kolóna 30 m×0,250 mm×0,25 μm (Agilent), teplota injektora 280 °C, počiatočná teplota termostatu 60 °C, teplotný gradient 20 °C/min do teploty 280 °C, teplota transfer line 290 °C, teplota iónového zdroja 200 °C, teplota kvadrupolu 300 °C, nosný plyn – He s prietokom 1,5 ml/min.

Kvalitatívna analýza sa vykonala porovnaním získaných spektier s knižnicou hmotnostných spektier. Na kvantitatívne stanovenie sa použila metóda externého štandardu. Kalibračné krivky boli vypočítané s použitím programu ChemStation. Bola použitá zmes 16 PAU, ktoré sú štandardne sledované americkou Agentúrou na ochranu životného prostredia (US EPA): *naftalén, acenaftylén, acenaftén, fluorén, fenantrén, antracén, fluorantén, pyrén,*

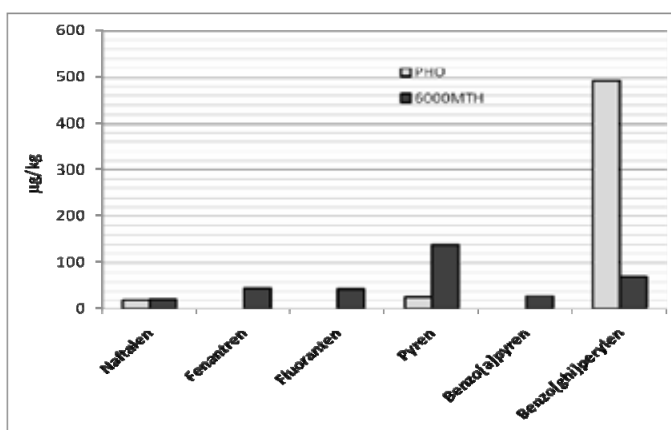
benzo(a)antracén, chryzén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(a)pyrén, dibenzo(a,h)antracén, benzo(g,h,i)perylén, indeno(1,2,3-cd)pyrén.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vo vzorkách hydraulického oleja boli zistené PAU pred a po aktívnom používaní oleja 6000 motohodín vo vysokozdvížnom vozíku. Vyšší obsah aj početnosť jednotlivých PAU boli stanovené vo vzorkách použitého oleja s výnimkou benzo(g,h,i)perylénu, čo je dobre viditeľné na obr. 2. Výsledky stanovenia sa nachádzajú v tab. 2.

Stanovenie druhov polyaromatických uhľovodíkov vo vzorkách bolo limitované použitou metódou externej kalibrácie s použitím zmesi 16 štandardne sledovaných PAU.

Použitie hmotnostnej spektrometrie ako detekčnej metódy je výhodné z hľadiska možnosti identifikácie širokej skupiny zlúčenín, ktorou



Obr. 2 Grafické porovnanie stanoveného množstva PAU vo vzorkách oleja pred a po použití
Fig. 2 The graphically comparasion of amount of PAHs in oil samples before and after using

Tab. 2 Stanovené množstvo PAU vo vzorkách hydraulického oleja pred použitím (PHO) a po použití (6000 MTH)
 Tab. 2 The determined amount of PAHs in the hydraulic oils samples before (PHO) and after using (6000 MTH)

PAU	PHO ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	6000MTH ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Naftalén	19,451	20,948
Fenantrén	–	44,318
Fluorantén	–	43,837
Pyrén	25,267	139,891
Benzo(a)pyrén	–	27,808
Benzo(g,h,i)perylén	492,911	70,948

Poznámka: „–“ daná zlučienina sa vo vzorke nenachádzala

Tab. 3 Identifikované PAU vo vzorkách oleja pred a po použití
 Tab. 3 The PAHs identified in oil samples before (PHO) and after using (6000MTH)

aromatická zlučienina	PHO	6000MTH	monitorovaný ión
	retenčný čas	retenčný čas	
naftalén	6,67	6,68	128
fenolické látky	–	7,4	178
metylnaftalény	–	7,45 – 7,60	142
bifenyly	7,99	–	154
dimetylnaftalény	8,07 – 8,28	8,10 – 8,28	156
2,6-bis(1,1-dimetyl)-fenol	–	8,34	206, 191
trimetylchinolín	–	8,4	173
subs. cyklohexa-2,5-dién-1-ón	–	8,47	236
subs. cyklohexa-2,5-dién-1,4-dión	–	8,51	220
metylbifenyly	8,65 – 8,71	–	156
trimetylnaftalény	8,96 – 9,30	8,92 – 9,30	170
dimetylbifenyly	9,27	9,27	182
benzofenón	9,51	9,51	182
3-metyldifenylylamin	–	9,68	183
1-metylfluorén	10,02	10,02	180
3,3'-diacetylbifenyly	–	10,07	238
ditercbutyl-4-hydroxybenzaldehyd	–	10,24	234
dibenzotiofén	10,31	10,32	184
fenantrén	–	10,47	178
dimetylfluorény	10,60 – 10,75	–	194
metyldibenzotiofény	10,84	10,84 – 10,94	198
metylfenantrény	11,04 – 11,21	11,04 – 11,07	192
dimetylfenantrény	11,59 – 11,80	11,76 – 11,89	206
fluorantén	–	11,96	202
pyrén	12,27	12,29	202
trimetylfenantrény	12,39	12,41 – 12,51	220
metylpyrény	12,81 – 13,22	12,83 – 13,22	216
difenylylamin	–	13,03	281
subs. 1,4-benzéndiamín	–	13,46	268
dimetylpyrény	13,80 – 14,30	–	230
trifenylylén	14,6	–	228
metylchryzény	15,65 – 15,80	–	242
benzo(e)pyrén	18,81	18,85	252
benzo(a)pyrén	–	19,05	252
hexahydrobenzo(g,h,i)perylén	24,49	–	282
benzo(g,h,i)perylén	26,6	26,6	276

skupina PAU bez pochyb je [1, 7]. Kvalitatívne zastúpenie identifikovaných zlúčenín je v tab. 3.

Nerin a Domeno [2] analyzovali vo svojej práci 4 druhy použitých olejov a zistili, že zastúpenie jednotlivých polyaromatických uhľovodíkov je odlišné vo vzorkách aj podľa spôsobu a dĺžky používania. V hydraulickom oleji stanovili 3 PAU, pričom ale naftalén vykazoval najvyššie množstvo v porovnaní s ostatnými ($1930 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Nie sú k dispozícii stanovenia olejov pred použitím, čo by mohlo ukázať na pôvod PAU obsiahnutých vo vzorke, nakoľko v nami sledovanom oleji sa už v pôvodnej vzorke nachádzalo niekoľko sledovaných PAU, pričom použitie nemalo na obsah naftalénu výrazný vplyv (cca 19 a $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Limitné hodnoty pre PAU v odpadových olejoch zatiaľ nie sú stanovené, legislatívne procesy krajín EÚ v tejto oblasti sa dotýkajú skôr potravín a teda potravinárskych tukov a olejov [1, 3, 8].

ZÁVER

Stanovenie polycyklických aromatických uhľovodíkov je zložité z dôvodu problematického oddelenia lipidickej frakcie, ktorá „kontaminuje“ vzorky extraktu. Použitie viacnásobnej extrakcie rozpúšťadlami vykazuje najlepšie výsledky, nevýhodou však je pomerne vysoká časová náročnosť. Tento problém je v súčasnosti možné eliminovať využívaním automatizovaných extrakčných systémov.

Množstvo toxických látok ako sú napr. PAU v oleji jeho používaním stúpa. Tento fakt môže ovplyvňovať spracovanie opotrebovaných olejov v odpadovom hospodárstve a jeho ďalšie využitie, či už spaľovaním, pyrolýzou alebo ako paliva do motorov. Limitné hodnoty PAU, determinujúce takéto využitie olejov, zatiaľ nie sú v krajinách EÚ stanovené, no prítomnosť takýchto toxických zlúčenín predstavuje negatívny aspekt pre recykláciu olejov.

LITERATÚRA

- MORET, S., CONTE, L. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. In *Journal of Chromatography A*. ISSN 0021-9673, vol. 882 (2000), pp. 245–253
- NERÍN, C., DOMEÑO, C. Determination of polyaromatic hydrocarbons and some related compounds in industrial waste oils by GPC-HPLC-UV. In *Analyt.* 1999, vol. 124, pp. 67–70. Dostupné na internete: <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/AN/article.asp?doi=a807576j> [cit. 2010-02-13]
- LARSSON, B. K., ERIKSSON, A. T., CERVENKA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude and deodorized vegetable oils. In *JAOCS*. ISSN 0003-021X, vol. 64 (1987), no. 3. pp 365.
- SPE Application Note for clean-up of soil extract for PAH analysis*. IST application report 1070A
- STN EN ISO 17993 (75 7512) Stanovenie 15 polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) vo vode metódou HPLC s fluorescenčnou detekciou po extrakcii kvapalina-kvapalina*
- The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polychlorobiphenyls (PCB) and organochlorine compounds (OC) in ambient arctic air*. Project No. 441-J3034. Conor Pacific Environmental Technologies Inc.
- SIMON, R., PALME, S., ANKLAM, E. Single-laboratory validation of a gas chromatography-mass spectrometry method for quantitation of 15 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in spiked smoke flavourings. In *Journal of Chromatography A*, ISSN 0021-9673, vol. 1103 (2006), pp. 307–313
- WENZL, T., SIMON, R., KLEINER, J., ANKLAM, E. *Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union*. ISSN 0165–9936, Trends in Analytical Chemistry, vol. 25 (2006), no. 7, pp. 716–725.

Poznámka:

Autorky ďakujú za finančnú podporu projektu grantovej agentúre VEGA (1/0471/10).

Acta Facultatis Ecologiae, Volume 23, 2010

Prvé vydanie – Vydala Technická univerzita vo Zvolene v roku 2011 – Počet strán 136 – 10,59 AH, 10,70 VH – Náklad 60 výtlačkov – Grafická úprava Vydavateľstvo TU vo Zvolene – Tlač Vydavateľstvo TU vo Zvolene – Vydanie publikácie schválené v Edičnej rade TU dňa 8. 2. 2010, číslo EP 165/2010 – evidenčné číslo MK SR 3859/2009 – Rukopis neprešiel jazykovou úpravou.

ISSN 1336-300X

INŠTRUKCIE AUTOROM PRE PUBLIKOVANIE V ACTA FACULTATIS ECOLOGIAE

Acta Facultatis Ecologiae je vedecký časopis Fakulty ekológie a environmentalistiky Technickej univerzity vo Zvolene, ktorý vychádza ako periodikum a od roku 2007 je členený na dve sekcie: ekologickú a environmentálnu. Uverejňuje **pôvodné** recenzované vedecké práce tematicky zamerané v **sekcii Ekológia** na krajinnú ekológiu, krajinné plánovanie a tvorbu krajiny, ekológiu populácií a v **environmentálnej sekcii** na problematiku antropogénnych vplyvov na prostredie, ako aj filozofické aspekty vzťahov človeka a prírody. Okrem **vedeckých prác** je v časopise možné publikovať teoretické a syntetické práce, **Prehľadové články (reviews)** a **Recenzie** knižných publikácií z uvedených oblastí.

Príspevky na uverejnenie schvaľuje redakčná rada, ktorá zároveň určuje recenzentov príspevkov. Recenzent zhodnotí obsah práce, jej prínos a formálne náležitosti a odporúča príspevok na publikovanie. V prípade nesúhlasu autora s posudkom recenzenta rozhoduje o uverejnení príspevku redakčná rada.

Všeobecné pokyny

1. Príspevok musí byť svojim zameraním **v súlade s obsahovým zameraním časopisu**.
2. Vedecký príspevok musí byť **pôvodnou prácou**, t. j. nesmie byť publikovaný alebo zaslaný na publikovanie do inej redakcie. Za pôvodnosť práce i za vecnú správnosť zodpovedá autor.
3. Cieľ práce má byť jasne formulovaný. Príspevok má tvoriť ucelený, logicky usporiadaný prehľad nových pôvodných poznatkov a ich kritické hodnotenie s konkrétnymi závermi.
4. Experimentálny alebo teoretický prístup má byť primeraný. Pracovný postup má byť opísaný spôsobom, umožňujúcim jeho reprodukciu. Experimentálne údaje majú byť stanovené so spoľahlivosťou zodpovedajúcou súčasnej technike a majú byť správne interpretované.
5. Rozsah práce má zodpovedať jej vedeckému prínosu a **nemal by prekročiť 15 strán A4** napísaných v textovom editore podľa predlohy, vrátane tabuliek a grafov. Ilustrácie a tabuľky majú byť úsporné a výstižné, pričom rovnaké údaje nemožno uvádzať duplicitne v oboch formách.
6. **Príspevok** môže byť napísaný v slovenskom, českom alebo v anglickom jazyku. Za úroveň jazyka zodpovedá autor. **Abstrakt** sa uvádza vždy v anglickom jazyku. **Súhrn** je uvedený v slovenskom jazyku, len ak je celý príspevok napísaný v anglickom jazyku.

Rukopis príspevku ako i konečná verzia príspevku (t. j. rukopis po recenznom a redakčnom pripomienkovaní a následnom spracovaní pripomienok autorom) musia byť zaslané v tlačenej forme a zároveň doručené v elektronickej podobe, resp. zaslané e-mailom na actaenvirozv@gmail.com, resp. výkonným alebo technickým redaktorom príslušnej sekcie (vid'. web stránku http://www.tuzvo.sk/sk/organizacna_struktura/fakulta_ekologie_a_environmentalistiky/veda_a_vyskum/acta_facultatis_ecologiae/acta_facultatis_ecologiae.html

Termín dodania rukopisov je 31. január a 15. júl príslušného roku.

Recenzie je možné zasielať priebežne. Publikované budú v najbližšom čísle časopisu.

ISSN 1336-300X

