

RIZIKO VPLYVU MEDI NA PROSTREDIE Z KONTAMINOVANÝCH SEDIMENTOV V OBLASTI ZAŤAŽENEJ ANTROPOGÉNNOU ČINNOSŤOU

JANA URMINSKÁ

Katedra environmentalistiky a zoológie, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, e-mail: Jana.Urminska@uniag.sk

ABSTRACT

Urminská, J.: The Risk of Influence of Copper to the Environment in Burdened Territory by Anthropogenic Activities from Contaminated Sediments

The aim of this research was to analyze and evaluate the sediment of selected water reservoirs of Banská Štiavnica, to determine the concentrations of selected potentially toxic element Cu in the sediments and assess the riskiness of the impact Cu on the environment. Selective sequential extractions are used for fractionation of solid element forms in contaminated sediments. The analyses of the sediment samples were carried out by the atomic absorption spectrometry method with using by seven-steps selective sequential extraction (speciation by Ziehen and Brümmer). The total concentration of Cu in sediments varied from 8.6 to 14.0 mg.kg⁻¹ dry matter. Available forms of Cu in sediments of the water reservoirs: the Počúvadlo represented 26 % share, the Little Richňava 30 % share, the Great Richňava 30 % share, the Windšachta with share of 23 %. The residual fraction of Cu in the sediment of water reservoirs: the Počúvadlo represented 48 % share, the Little Richňava 43 % share, the Great Richňava 45 % share and the Windšachta with 49 % share.

Key words: Banská Štiavnica, fractionation, sediment, water reservoirs, copper

ÚVOD

Bansko-štiavnický región a sledovaná oblasť s vybudovanými unikátnymi vodnými nádržami patrí v Slovenskej republike medzi výrazne kontaminované územia rôznorodými chemickými látkami. Predmetnú oblasť významne v minulosti ovplyvňovala intenzívna banská činnosť s tvorbou rizikového materiálu. Sedimenty vodných nádrží sú vysoko kvalitatívnym indikátorom stavu prostredia (SHEN et al. 2007, URMINSKÁ 2011). Výskyt potenciálne toxických prvkov v sedimentoch rozdielne využívaných území je spôsobovaný rôznymi formami kontaminantov antropogénneho aj geogénneho pôvodu. Toto rozdelenie je dôležité z hľadiska posudzovania možnosti spôsobov ich eliminácie v prípade ohrozenia jednotlivých živých organizmov. Geogénne zdroje potenciálne toxických prvkov sú väčšinou výsledkom chemického zvetrávania hornín alebo prípadne vulkanickej činnosti, oboje so značnou priestorovou variabili-

tu. Regionálna a vertikálna variabilita kontaminácie musí byť prehodnotená spolu s hodnotením reálnej kontaminácie rizikovými prvkami. Vodné nádrže a ich sediment akumulujú chemické látky, ktoré predstavujú potenciálny rizikový faktor pre organizmy. V dôsledku zvýšenej rôznorodej antropogénnej činnosti dochádza k neúmernému zvyšovaniu koncentrácie týchto prvkov nad ich limitné úrovne (MAKOVNÍKOVÁ 2000, FYTIANOS, LOURANTOU 2004, SHEN et al. 2007). Riziko pôsobenia chemických prvkov v špecifických prostrediach je individuálne a závisí od mnohých faktorov a vlastností. Sedimenty vybraných vodných nádrží Počúvadlo, Malá Richňava, Veľká Richňava a Windšachta obsahujú potenciálne toxické prvky, ktoré pochádzajú predovšetkým z výraznej banskej činnosti. Environmentálny problém nastáva, ak tieto prvky sa stávajú ľahko prístupnými pre organizmy. Pri predikcii bioprístupnosti potenciálne toxických prvkov, ich pohybu v prostredí, ako aj vzájomnej transformácii medzi jednotlivými

formami v prostredí sú nevyhnutné informácie o jednotlivých frakciách, v ktorých sa prvky vyskytujú (RITTER et al. 2002, MAKOVNÍKOVÁ et al. 2006, LIU et al. 2008). Rôzne frakcie prvkov v prostredí môžu byť stanovené metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie použitím vhodných extrakčných činidiel. Potvrdenie existencie rôznych väzbových foriem prvkov v sedimentoch, viedlo k vývoju sekvenčných extrakčných postupov, ktorých cieľom je určenie prvkovej distribúcie medzi jednotlivými fázami vzorky sedimentu (STREŠKO et al. 1999). Prírodný sediment je komplexná zmes rôznych fáz, zvlášť zvyškov po zvetrávaní a erózii ílovitých minerálov, alumosilikátov, oxí-hydroxidov železa a mangánu, sulfidov, karbonátov a častíc pochádzajúcich z biologickej a priemyselnej aktivity, ktoré boli transportované kvapalnou fázou (LIU et al. 2005). Sekvenčné extrakčné postupy po zatriedení do skupín na základe preddefinovaných postupov poskytujú informácie o biopristupnosti a o environmentálnom riziku kontaminácie (MACKOVÝCH et al. 1999, FYTIANOS, LOURANTOU 2004, PANDA et al. 2006, KRÍŽANI, ANDRÁŠ 2007, KHUN et al. 2008).

Med' vo vybranom životnom prostredí

Distribúcia medi v sedimentoch Slovenska je podmienená kontrastnosťou jej obsahu v zdrojových horninách, výskytom rudných mineralizácií a významná je aj antropogénna distribúcia do životného prostredia, ktorá má veľký plošný dosah najmä aplikáciou v poľnohospodárstve. Priemerný obsah medi v sedimentoch Slovenska je $32 \pm 133 \text{ mg.kg}^{-1}$ (BODIŠ, RAPANT 1999). Najväčšia anomália medi v rozsahu 43–206 mg.kg^{-1} je viazaná na oblasť gemerika a veporika. V hlavnej miere je ovplyvnená existenciou veľkého množstva ložísk a výskytov. V oblasti stredoslovenských neovulkanitov dosahuje tiež vysoké koncentrácie. Podmienená je polymetalickými a porfýrovo-skarnovými Cu ložiskami v širšom okolí Banskej Štiavnice. Zóny s nadpriemerným obsahom medi v riečnych sedimentoch ($31\text{--}69 \text{ mg.kg}^{-1}$) sú viazané na nížiny a vnútrohorské depresie s intenzívnymi poľnohospodárskymi aktivitami, ktorými sú napr. postreky modrou skalicou (BODIŠ, RAPANT 1999). Vyššie anomálie medi v sedimentoch boli zaznamenané v oblastiach so zvýšenou mineralizáciou Au-As-Bi-Cu-Ag, Cu-Zn-Pb-Au-pyrit, Ni-Cu, Pb-Zn-Ag, F-Cu-Pb-Zn a Cu-Fe. Vo východnej časti Slovenska ovplyvňuje koncentráciu medi najmä Fe-Cu-Hg-Ba mineralizácia (až 495 mg.kg^{-1}) v okolí obce Rudňany. Med' v sedimentoch vykazuje pozitívnu koreláciu

($p > 0,4$) s As, Hg, Zn, Cd, Fe_2O_3 , slabú koreláciu ($p > 0,3$) s P_2O_5 , Pb, Ti a Ga, Fe (SALMINEN et al. 2005). Súvis s chemickými prvkami As, Hg, Zn, Cd, Pb a P_2O_5 naznačuje, že petrografia a mineralizácia sú dôležitými faktormi, ktoré ovplyvňujú distribúciu medi. Priemyselná činnosť a používanie poľnohospodárskych hnojív a fungicídov majú v zvyšovaní koncentrácie medi v sedimentoch menší význam (SALMINEN et al. 2005).

Cieľom práce bolo analyzovať a zhodnotiť sedimenty vybraných vodných nádrží Piargskej skupiny – Počúvadlo, Malá Richňava, Veľká Richňava, Windšachta. Stanoviť koncentrácie medi v týchto sedimentoch. Na základe výsledkov chemických analýz predikovať možné negatívne vplyvy na organizmy so zreteľom na vybraný ekosystém.

MATERIÁL A METÓDY

Hodnotenie sledovaného územia bolo založené na terénnych pozorovaniach a chemických analýzach sedimentov metódou atómovej absorpčnej spektrometrie a selektívnej sekvenčnej extrakcie vybraných vodných nádrží banskoštiavnického územia. Analýzy sa uskutočnili na Katedre chémie, FBP, SPU Nitra. Absorpčná analýza je založená na meraní úbytku žiarenia spôsobeného absorpciou jednotlivými atómami vzorky. Žiarenie emitované výbojkou prechádza priestorom, v ktorom sa vzorka pomocou plameňa alebo elektrotermického atomizátora odparuje do plynného stavu a je schopná absorbovať určitú časť žiarenia. Úbytok intenzity žiarenia po prechode vzorkou je úmerný koncentrácii vzorky a zaznamenáva sa pomocou fotočlánku. Koncentrácia stanovených prvkov sa zisťuje na základe charakteristickej absorpcie žiarenia na rezonančných čiarach týchto prvkov v plameni acetylén – vzduch metódou kalibračnej krivky. Uvedená metóda umožňuje stanovenie prvkov z roztoku z najnižšími stanovovanými koncentráciami od $0,001 \mu\text{g.cm}^{-3}$ (URMINSKÁ 2011). Vzorky s hmotnosťou do 5 kg, boli odoberané ručným hrabákovým vzorkovačom z brehovej časti vodných nádrží Počúvadlo, Malá Richňava, Veľká Richňava a Windšachta.

Vodná nádrž Počúvadlo

Miesta odberu sedimentov boli rozmiestnené tak, aby zachytili najintenzívnejšie úložné miesta sedimentácie, s čo najlepšou reálnou výpovednou hodnotou kontaminácie potenciálne

toxickými prvkami. Vodná nádrž je situovaná JJZ (juhojuhozápadne) od mesta Banská Štiavnica a obce Štiavnické Bane. Okolie je tvorené pestrou zmesou listnatých a čiastočne ihličnatých stromov. Krajina sa intenzívne využíva rekreačne, v bezprostrednej blízkosti je situovaná aj cestná komunikácia. Vodná nádrž nie je viditeľne makroskopicky antropogénne kontaminovaná. Maximálna hĺbka vodnej nádrže je 10,8 m (LICHNER et al. 2005). Hrúbka sedimentov Počúvadla je rôznorodá, pretože hrádza vodnej nádrže je zosilnená kamenno-betónovou výstužou, ktorá plynulo prechádza hlbšie ku dnu betónovými blokmi. Brehový sediment tvorí len niekoľko centimetrov, naproti tomu sedimenty oproti hrádzi tvoria kompaktný, niekoľko centimetrový nános. Sediment obsahoval detritické častice, zachytená bola prítomnosť jemných prachovito-ílovitých častíc materiálu s množstvom odumretých častí rastlín a s nižším podielom okom viditeľných sapróbných organizmov. Farba sedimentov varíovala od tmavo hnedej až po sýto čiernu. Na lokalite s relatívne heterogénnym typom sedimentu bola odobratá vzorka. Vzorka bola zložená z 5 bodových vzoriek v mieste odberu, ktoré boli následne homogenizované. Odber vzoriek sa realizoval z brehového sedimentu 1 m pod hladinou ručným hrabákovým dlho-rúčkovým vzorkovačom.

Vodná nádrž Malá Richňava

Vodná nádrž je situovaná JZ (juhozápadne) od mesta Banská Štiavnica a obce Štiavnické Bane, nachádza sa tesne vedľa vodnej nádrže Veľká Richňava, od ktorej je oddelená hrádzou. Okolie je tvorené pestrou zmesou listnatých stromov. Krajina je ovplyvnená intenzívnou výstavbou s rozrastajúcimi sa inžinierskymi sieťami. Využíva sa rekreačne, v bezprostrednej blízkosti je situovaná rekreačno-záhradkárska oblasť a cestná komunikácia. Vodná nádrž je makroskopicky výrazne antropogénne kontaminovaná. V dôsledku danej skutočnosti, je nádrž eutrofizovaným ekosystémom s kontaminovanou vodou s bohatým zastúpením rias a intenzívnou rozkladnou biologickou činnosťou. Maximálna udávaná hĺbka vodnej nádrže je 14,2 m (LICHNER et al. 2005). Hrúbka sedimentov je väčšej mocnosti. Vzorky sedimentov obsahovali detritické častice, pozorovaná bola prítomnosť jemných prachovito-ílovitých častíc s podielom rašeliny a s množstvom odumretých zahŕňajúcich častí rastlín. Farba sedimentov bola od čierneho až po sýto čiernu. Na lokalite s relatívne heterogénnym typom sedimentu bola odobratá vzorka. Vzorka bola zložená

z 5 bodových vzoriek v mieste odberu, ktoré boli následne homogenizované. Odber vzoriek sa realizoval z brehového sedimentu 1 m pod hladinou ručným hrabákovým dlho-rúčkovým vzorkovačom.

Vodná nádrž Veľká Richňava

Vodná nádrž je situovaná JZ (juhozápadne) od mesta Banská Štiavnica a obce Štiavnické Bane. Susedí s vodnou nádržou Malá Richňava. Okolie nádrže je tvorené najmä pestrou zmesou listnatých stromov a solitérnymi ihličnatými stromami. Krajina sa intenzívne využíva rekreačne, v bezprostrednej blízkosti je situovaná cestná komunikácia a rekreačno-záhradkárska oblasť. Vodná nádrž nie je viditeľne makroskopicky antropogénne kontaminovaná, ide o ekosystém s čistou vodou. Maximálna hĺbka vodnej nádrže je 21,1 m (LICHNER et al. 2005). Hrúbka sedimentov Veľkej Richňavy je rôznorodá, pretože hrádza vodnej nádrže je zosilnená kamenno-betónovou výstužou. V tejto lokalite je hrubozrnný brehový sediment menšej mocnosti, hrúbky len niekoľko centimetrov, oproti dnu nádrže, kde sediment tvorí jemnozrnný nános. Vzorky obsahovali detritické častice, zachytená bola prítomnosť jemných prachovito-ílovitých častíc materiálu s množstvom odumretých častí rastlín (oblasť oproti hrádzi), alebo boli sedimenty hrubozrnnopiesčité až štrkovité (hrádza). Farba sedimentov bola od béžovej, okrovo hnedej až po tmavo hnedú. Na lokalite s relatívne heterogénnym typom sedimentu bola odobratá vzorka. Vzorka bola zložená z 5 bodových vzoriek v mieste odberu, ktoré boli následne homogenizované. Odber vzoriek sa realizoval z brehového sedimentu 1 m pod hladinou ručným hrabákovým dlho-rúčkovým vzorkovačom.

Vodná nádrž Windšachta

Vodná nádrž je situovaná JZ (juhozápadne) od mesta Banská Štiavnica a je súčasťou obce Štiavnické Bane. Okolie vodnej nádrže je tvorené najmä pestrou zmesou listnatých a ihličnatých stromov. Krajina sa intenzívne využíva rekreačne, v bezprostrednej blízkosti je situovaná cestná komunikácia a obytná časť obce Štiavnické Bane. Vodná nádrž nie je makroskopicky antropogénne kontaminovaná, ide o ekosystém s čistou vodou. Maximálna hĺbka vodnej nádrže je 14,2 m (LICHNER et al. 2005). Hrúbka sedimentov Windšachty je rôznorodá. Hrádza vodnej nádrže je zosilnená kamenno-betónovou výstužou, a preto je hrubozrnný brehový sediment menšej mocnosti, tvorí len niekoľko centimetrov, oproti jemnozrnnému

dnu nádrže. V sedimente boli pozorované detritické častice, zachytená bola prítomnosť jemných prachovito-ílovitých častíc s podielom rašeliny, s množstvom odumretých častí rastlín (oblasť oproti hrádzi), až po sedimenty piesčité až štrkovité (hrádza). Farba sedimentov varírovala od okrovo hnedej až po sýto čiernu. Sediment bol hutný, mazľavý, intenzívne zapáchajúci, prachovito-ílovitý s podielom rašeliny, tmavo-hnedý až čierny. Na lokalite s relatívne heterogénnym typom sedimentu bola odobratá vzorka. Vzorka bola zložená z 5 bodových vzoriek v mieste odberu, ktoré boli následne homogenizované. Odber vzoriek sa realizoval z brehového sedimentu 1 m pod hladinou ručným dlho-rúčkovým vzorkovačom.

Vzorky sedimentu boli v chlade transportované do laboratória a následne upravené, vysušené pri teplote 40 °C pod žiarivkami po dobu 48 hodín. Následne boli vzorky pomleté na pôdnom mlyne VEB Thurm ZG 1, na jemnozeme (priemer ôk sita 0,125 mm). Analýza výluhov vzoriek sedimentov sa uskutočnila za použitia lúčavky kráľovskej (zmes koncentrovanej kyseliny dusičnej a kyseliny chlorovodíkovej v pomere 1+3) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie v plameni acetylén – vzduch na základe charakteristickej absorpcie žiarenia na rezonančných snímačoch na prístroji Varian AA 240 FS. Metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie boli stanovené jednotlivé frakcie medi v sedimentoch vybraných vodných nádrží. Bioprístupnosť bola sledovaná podľa metodiky Ziehen a Brümmer (ZIEHEN, BRÜMMER 1991, TÓTH 2007). Pre sedimenty a pôdy bolo vyvinutých mnoho extrakčných postupov, ktoré napriek kritickej diskusii ostávajú najpraktickejšou formou hodnotenia mobility prvkových kontaminantov v týchto prostrediach (VOJTEKOVÁ, KRAKOVSKÁ 2006). Použitie sedemkrokovej metódy podľa Ziehena a Brümmera, je netradičnou extrakčnou metódou stanovenia dôležitých frakcií zo sedimentačného prostredia. Ide o postupnú extrakciu prvkov z jednej navážky (2 g) sedimentu, na základe ich rozdielnej rozpustnosti. Analyzované frakcie obsahovali: 1. – mobilné formy ťažkých kovov, 2. – ľahko prístupné formy ťažkých kovov, 3. – ťažké kovy viazané na Mn-oxidy, 4. – ťažké kovy viazané na organickú hmotu. Uvedené frakcie predstavovali tie formy rizikových chemických prvkov, ktoré sú pre organizmy v danom prírodnom prostredí prístupné a predstavujú najväčšie riziko pre vstup do organizmu. Ďalšie frakcie, 5. – ťažké kovy viazané na amorfné Fe-oxidy a 6. – ťažké kovy viazané na kryštalické Fe-oxidy, sú formy

potenciálne mobilné, s nízkym rizikom vstupu do organizmov. Reprezentovali tie formy prvkov v dnovom sedimente, ktoré nie sú organizmami prijateľné, ale za určitých špecifických podmienok (napr. zmena Eh, pH alebo spolupôsobenie iného chemického prvku) sa môžu transformovať na formu prijateľnú organizmami. Frakcia 7. – reziduálna, reprezentovala prvky v takej podobe, v ktorej nepredstavujú reálne riziko pre organizmy prítomné v danom prostredí. Daná frakcia obsahovala tie chemické formy prvkov, ktoré nie sú organizmami prijateľné, nachádzajú sa v chelátovej forme a sú viazané väčšinou na silikáty, ílové minerály (TÓTH 2007).

Analytický postup (ZIEHEN, BRÜMMER 1991, URMINSKÁ 2011):

1. *Frakcia: mobilné formy ťažkých kovov – potenciálne toxických prvkov*

Extrahovačom, pre mobilné formy potenciálne toxických prvkov je 1 mol.dm⁻³ NH₄NO₃. Presne 2,0 g jemnozeme II. sa zalialo 50 cm³ extrahovača a extrahovalo na rotačnej trepačke 24 hod. pri teplote 20 °C. Sediment sa odstránil odstredovaním pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 minút. Supernatant sa prefiltraval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš a stabilizoval sa pridaním 0,5 cm³ 65% HNO₃. Ako extrahovač bolo použitý dusičnan amónny. Dusičnany sú akceptované ako iónovymenné extrakčné činidlá. Ich iónovymenné reakcie majú katión konkurenčný charakter. Po jeho aplikácii do pôdy, či sedimentu, dochádza k ovplyvneniu pH.

2. *Frakcia: ľahko prístupné formy potenciálne toxických prvkov*

Extrahovačom, pre ľahko prístupné formy potenciálne toxických prvkov je 1 mol.dm⁻³ octan amónny. Sediment po 1. extrakcii sa zalial 50 cm³ 1 mol.dm⁻³ octanom sodným a vzorka sa extrahovala trepaním na rotačnej trepačke počas 24 hod. Odstredovaním pri 3000 otáčkach za minútu, počas 15 minút sa získal supernatant, ktorý sa prefiltraval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš a stabilizoval sa pridaním 0,5 cm³ 65% HNO₃. K sedimentu sa pridalo 25 cm³ 1 mol.dm⁻³ NH₄NO₃. Zmes sa extrahovala 10 min. pri 20 °C trepaním. Následným odstredovaním pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 minút sa získal ďalší supernatant, ktorý sa po prefiltrovaní pridal do 2. frakcie. K 1. frakcii sa pridalo extrahovač octan amónny. Okyslený pufrovaný octan amónny je najpoužívanejším extrakčným činidlom rozpúšťajúcim uhličita-

ny. Úplné rozpustenie uhličitanov okyslenými octanmi, ale závisí od kryštalinity uhličitanovej fázy a obsahu uhličitanov v sedimente.

3. *Frakcia: potenciálne toxické prvky viazané na Mn-oxidy*

Extrahovadlom frakcie viazanej na Mn-oxidy je roztok, ktorý obsahuje $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ a 1 mol.dm^{-3} octanu sodného. Ku sedimentu po 2. frakcionácii sa pridalo 50 cm^3 extrahovadla a zmes sa extrahovala na rotačnej trepačke 30 min., pri 20°C . Supernatant sa získal odstredení pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. a následným prefiltrovaním do polyetylénových fliaš. Extrakt sa stabilizoval pridaním $0,5 \text{ cm}^3$ 37% HCl. K sedimentu sa pridalo 25 cm^3 1 mol.dm^{-3} octanu amónneho a po 10 min. extrakcii trepaním sa zmes odstredila pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 minút. Supernatant sa prefiltroval do výluhu 3. frakcie, sediment sa znovu zalial 25 cm^3 1 mol.dm^{-3} octanom sodným. Po extrakcii a odstredení sa supernatant prefiltroval a spojil s 3. frakciou. Extrakčné médium bolo vhodné na použitie, pretože zabraňuje znovu-vyzrážaniu po uvoľnení do roztoku.

4. *Frakcia: potenciálne toxické prvky viazané na organickú hmotu*

Extrahovadlom pre tieto prvky viazané na organickú hmotu je amónna soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej $0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$ NH_4 -EDTA. Sediment z 3. frakcie sa zalial 50 cm^3 extrahovadla a zmes sa extrahovala trepaním 90 min. pri 20°C . Supernatant sa oddelil odstredení pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. a prefiltroval sa cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš. K sedimentu sa pridalo 25 cm^3 1 mol.dm^{-3} octanu amónneho. Zmes sa extrahovala trepaním 10 min. pri 20°C . Odstredení pri 3000 otáčkach za minútu sa získal supernatant, ktorý sa prefiltroval cez Filtrak 390 do výluhu 4. frakcie.

5. *Frakcia: potenciálne toxické prvky viazané na amorfné Fe-oxidy*

Extrahovadlom týchto prvkov viazaných na amorfné Fe-oxidy je 1 mol.dm^{-3} octan amónny. K sedimentu po 4. extrakcii sa pridalo 25 cm^3 extrahovadla a extrakcia trepaním v tme trvala 4 hod. pri teplote 20°C . Odstredení pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. sa získal supernatant, ktorý sa prefiltroval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš. Sediment sa následne extrahoval trepaním

s 25 cm^3 $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ oxalátu amónneho počas 10 min. pri 20°C v tme. Po odstredení pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. sa získal supernatant, ktorý sa prefiltroval do výluhu 5. frakcie.

6. *Frakcia: potenciálne toxické prvky viazané na kryštalické Fe-oxidy*

Extrahovadlom potenciálne toxických prvkov viazaných na kryštalické Fe-oxidy je roztok $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ kyseliny askorbovej a $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ oxalátu amónneho. Sediment z 5. frakcionácie sa extrahoval 50 cm^3 extrahovadla varom vo vodnom kúpeli pri teplote 96°C počas 30 minút. Po ochladení sa zmes odstredila pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. a supernatant sa prefiltroval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš. K sedimentu sa pridalo 25 cm^3 $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ oxalátu amónneho. Zmes sa extrahovala trepaním 10 min. pri teplote 20°C v tme. Supernatant sa získal odstredení pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. Po prefiltrovaní sa pridalo do výluhu 6. frakcie.

7. *Frakcia: reziduálna frakcia*

Extrahovadlom reziduálnej frakcie sú 65% HNO_3 a 72% HClO_4 . K sedimentu po 6. extrakcii sa pridalo 15 cm^3 65% HNO_3 a 5 cm^3 72% HClO_4 . Zmes sa preliala do odparovacích misiek a na pieskovom kúpeli a odparovala pri teplote $80\text{--}120^\circ\text{C}$ do bielo-hnedého zafarbenia. Po vychladnutí sa pridalo 5 mol.dm^{-3} HNO_3 a roztok sa opatrne prefiltroval do polyetylénových fliaš. Extrakt sa do objemu 100 cm^3 doplnil 5 mol.dm^{-3} HNO_3 .

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Jednotlivé extrahovateľné podiely frakcií medi zo sedimentu z vybraných antropogénne ovplyvnených vodných nádrží uvádzajú sa na obr. 1–4. Zastúpenie koncentrácií medi v jednotlivých frakciách zo sedimentačného prostredia uvádza tabuľka 1. Percentuálne zastúpenie koncentrácií medi v jednotlivých frakciách zo sedimentačného prostredia uvádza tabuľka 2. Celková koncentrácia medi analyticky zistená v sedimente vodnej nádrže Počúvadlo predstavovala hodnotu $9,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ suchej hmoty. Vo Veľkej Richňave $9,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, v sedimente Malej Richňavy hodnotu $8,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ a vo Windšachte predstavovala hodnotu $14,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ suchej hmoty.

Tab. 1 Zastúpenie koncentrácií medi v jednotlivých frakciách zo sedimentu
 Tab. 1 Representation of copper concentrations in different fractions of sediment

Lokalita (1)	Koncentrácie v mg.kg ⁻¹ suchej hmoty (3)						
	1. frakcia (2)	2. frakcia	3. frakcia	4. frakcia	5. frakcia	6. frakcia	7. frakcia
Počúvadlo	0,2	<0,01	<0,01	3,08	1,88	0,9	5,7
Malá Richňava	0,35	<0,01	<0,01	4,20	1,8	1,58	5,9
Veľká Richňava	0,2	<0,01	<0,01	4,05	1,88	1,20	6,10
Windšachta	0,45	<0,01	<0,01	4,73	3,0	2,18	10,10

(1) locality, (2) fraction, (3) concentrations in mg.kg⁻¹ dry matter

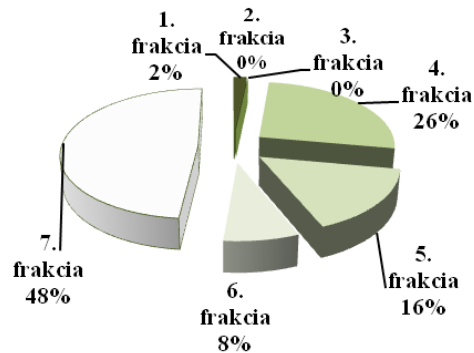
Tab. 2 Percentuálne zastúpenie medi v jednotlivých frakciách zo sedimentu
 Tab. 2 Percentage of copper in different fractions of sediment

Lokalita (1)	Hmotnostné % (3)						
	1. frakcia (2)	2. frakcia	3. frakcia	4. frakcia	5. frakcia	6. frakcia	7. frakcia
Počúvadlo	1,70	–	–	26,17	15,96	7,66	48,51
Malá Richňava	1,49	–	–	30,19	13,96	8,94	45,42
Veľká Richňava	2,53	–	–	30,40	13,02	11,39	42,66
Windšachta	2,20	–	–	23,10	14,67	10,64	49,39

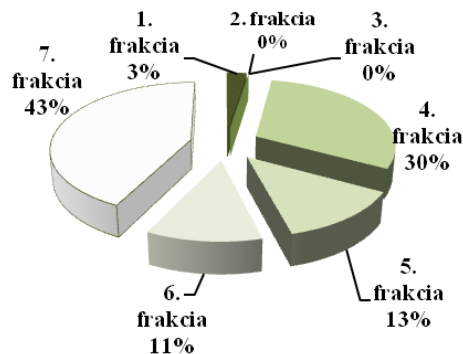
(1) locality, (2) fraction, (3) percentage by weight

Jednotlivé extrahovateľné podiely frakcií medi zo sedimentu z vybraných antropogénne ovplyvnených vodných nádrží uvádzajú sa na obr. 1–4. Metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie bolo zistené, že v sedimentoch vodnej nádrže Počúvadlo (Obr. 1) sa meď nachádza prevažne v 7. reziduálnej frakcii s percentuálnym zastúpením 48 %, frakcie 5. a 6. tvoria 16 % a 8 % a prijateľné formy frakcií 1.–4. tvoria od 0 % do 26 % podielu z celkovej koncentrácie Cu v sedimentoch. Je pre-

to možné predpokladať minimálnu biopristupnosť medi zo sedimentov. V sedimentoch vodnej nádrže Malá Richňava (Obr. 2) sa meď nachádza prevažne v 7. reziduálnej frakcii s percentuálnym zastúpením 43 %, frakcie 5. a 6. tvoria 13 % a 11 % a prijateľné formy frakcií 1.–4. tvoria od 0 % do 30 % podielu z celkovej koncentrácie Cu v sedimentoch. Na základe získaných výsledkov je možné predpokladať minimálnu biopristupnosť medi vo vodnej nádrži Malá Richňava.



Obr. 1 Frakcionácia medi – sediment vodnej nádrže Počúvadlo
 Fig. 1 Fractination of copper – sediment of water reservoir the Počúvadlo

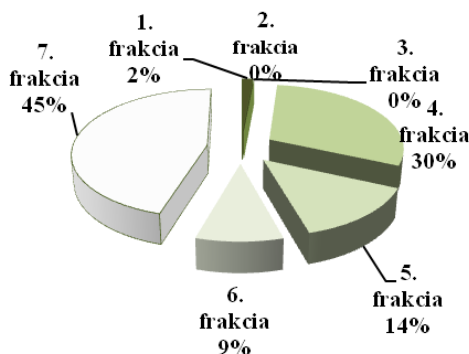


Obr. 2 Frakcionácia medi – sediment vodnej nádrže Malá Richňava
Fig. 2 Fractination of copper – sediment of water reservoir the Little Richňava

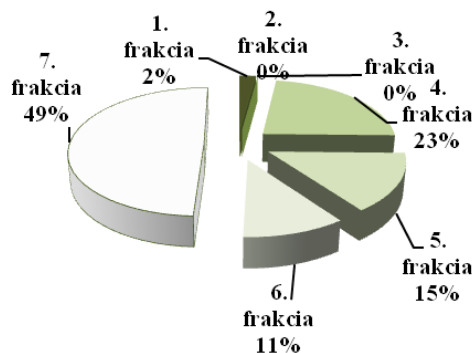
Vo vodnej nádrži Veľká Richňava (Obr. 3) sa meď nachádza prevažne v 7. reziduálnej frakcii s percentuálnym zastúpením 45 %, frakcie 5. a 6. tvoria 14 % a 9 % a prijateľné formy frakcií 1.–4. tvoria od 0 % do 30 % podielu z celkovej koncentrácie Cu v sedimentoch. Je preto možné predpokladať minimálnu biopristupnosť medi v nádrži Veľká Richňava. V sedimentoch vodnej nádrže Windšachta (Obr. 4) sa meď nachádza prevažne v 7. reziduálnej frakcii s percentuálnym zastúpením 49 %, frakcie 5. a 6. tvoria 15 % a 11 % a prijateľné formy frakcií 1.–4. tvoria od 0 % do 23 % podielu z celkovej koncentrácie Cu v sedimentoch. Tieto zistenia znamenajú minimálnu prístupnosť medi pre organizmy vo vodnej nádrži Windšachta.

Metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie bolo zistené, že v sedimentoch všetkých vodných nádrží sa meď nachádza prevažne v 7. reziduálnej frakcii. Vo vodnej nádrži Počúvadlo s percentuál-

ným zastúpením 48 %, vo vodnej nádrži Malá Richňava s 43 %, vo vodnej nádrži Veľká Richňava s 45 % a vo vodnej nádrži Windšachta s percentuálnym zastúpením 49 %. Na základe získaných výsledkov je možné predpokladať minimálnu biopristupnosť medi v sledovaných vodných nádržiach. Výskyt medi v sedimente prevažne v reziduálnej frakcii potvrdzujú v prácach ZHANG et al. (2002), PANDA et al. (2006). Daný stav bol ovplyvnený aj stanoveným pH/KCl. V hodnotení mobility a biopristupnosti toxických prvkov v životnom prostredí, ako uvádzajú viacerí autori je pH rozhodujúcim a kľúčovým parametrom. Platí, že vo väčšine prípadov dochádza k uvoľňovaniu adsorbovaných rizikových prvkov pri znižovaní pH špecifického prostredia (MAKOVNÍKOVÁ et al. 2006, KHUN et al. 2008). Hodnota pH/KCl pre Počúvadlo dosiahla úroveň 5,96, pre Malú Richňavu bola stanovená hodnota 6,64, pre Veľkú Richňavu hodnota 6,65 a pre nádrž Windšachta



Obr. 3 Frakcionácia medi – sediment vodnej nádrže Veľká Richňava
Fig. 3 Fractination of copper – sediment of water reservoir the Great Richňava



Obr. 4 Frakcionácia medi – sediment vodnej nádrže Windšachta
 Fig. 4 Fractination of copper – sediment of water reservoir the Windšachta

hodnota 7,0. Rozpustnosť zlúčenín medi ako uvádzajú MAKOVNÍKOVÁ et al. (2006) je najnižšia v rozmedzí pH 7 až 8. Pri hodnote pH nižšej ako 7,7 dominujú ióny CuOH^+ a $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, pri hodnote pH vyššej ako 8 sú to vznikajúce organické komplexy medi. Stanovené koncentrácie medi v sedimente boli pod rizikovou limitnou hranicou určujúcou použitie sedimentu pre poľnohospodárske účely. Tieto hodnoty predstavovali len 1,4 % z celkovej maximálnej prípustnej koncentrácie. Limitná hodnota pre meď v sledovaných sedimentoch podľa Prílohy č. 8, časť 3 Zákona č. 203/2009 Z. z., ktorým sa dopĺňa Zákon č. 188/2003 Z. z. o aplikácii čistiarenského kalu a dnových sedimentov do pôdy je $1000,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ suchej hmoty. Ale ak hodnotíme sediment na základe „Metodického pokynu Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/1998-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží“, hodnota medi predstavuje 19,2 % z celkovej maximálnej prípustnej koncentrácie. Maximálna prípustná koncentrácia pre meď v sledovaných sedimentoch podľa „Metodického pokynu Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/1998-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží“ je $73,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ suchej hmoty. Vzhľadom k tomu, že potenciálne toxické prvky, ku ktorým sa zaraďuje aj meď, môžu byť významne toxické už pri nízkych koncentráciách, veľká časť z nich môže byť v živých organizmoch akumulovaná a ich prítomnosť v sedimentoch môže predstavovať riziko negatívnej zmeny kvality životného prostredia (LIU et al. 2005, LIU et al. 2008, PENG et al. 2009). Sediment vodných nádrží bansko-štiavnického regiónu obsahuje rizikové koncentrácie iných chemických prvkov, ako napríklad kadmia. Kadmium na-

chádzajúce sa v sedimentoch predmetného územia prekračuje limitnú hodnotu podľa „Prílohy“ ($10,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ suchej hmoty) až o 126,0 % a podľa „Metodického pokynu“ ($12,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ suchej hmoty) o 88,3 %. V tomto prípade do popredia vystúpili odberové miesta vodnej nádrže Windšachta (URMINSKÁ 2011).

ZÁVER

Vo vzorkách jazerných sedimentov bolo analyticky zistené, že meď bola prítomná v koncentrácii od $8,6$ do $14,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ suchej hmoty. V sedimentoch všetkých vodných nádrží, sa meď nachádzala najmä v 7. frakcii, ide o reziduálnu frakciu. Vo vodnej nádrži Počúvadlo v zastúpení 48 %, vo Veľkej Richňave s podielom 45 %, v Malej Richňave s podielom 43 % a vo Windšachte s podielom 49 %. Frakcia 7. – reziduálna, reprezentuje prvky v takej podobe, v ktorej nepredstavujú reálne riziko pre organizmy prítomné v danom prostredí. Prístupné formy medi tvorili 30 % zastúpenie vo vodnej nádrži Malá Richňava a Veľká Richňava, vo vodnej nádrži Počúvadlo 26 % podiel a vo Windšachte 23 % podiel. Koncentrácia medi neprekročila maximálny prípustný limit vo vybraných piargských nádržiach – Počúvadlo, Malá a Veľká Richňava, Windšachta, podľa hodnotenia na základe Prílohy č. 8, časť 3 zákona č. 203/2009 Z. z., ktorým sa dopĺňa zákon č. 188/2003 Z. z. o aplikácii čistiarenského kalu a dnových sedimentov do pôdy aj podľa hodnotenia na základe Metodického pokynu Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/1998-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží. Antropogénne ovplyvnený sediment bansko-štiavnických jazier,

ale nie je možné využívať, pretože obsahuje vyššie koncentrácie iných rizikových chemických prvkov, ako napríklad kadmia. Znečistenie sedimentačného prostredia mobilnými formami rizikových prvkov vedie k intenzívnej realizácii účinných revitalizačných a remediačných opatrení v oblasti ochrany jednotlivých ekosystémov. Predmetný sediment je rizikový pre vodný ekosystém, pre prírodné prostredie. Po prípadnom jeho vyťažení musí ex situ prejsť intenzívnou dekontamináciou s využitím metódy chemickej extrakcie, solidifikácie, bakteriálnej eliminácie potenciálne toxických prvkov, s následným trvalým uskladnením na skládkach tretej kategórie pre nebezpečný odpad, podľa Vyhlášky č. 263/2010 Z.z. ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška MŽP SR č. 283/2001 Z.z. o vykonaní niektorých ustanovení zákona o odpadoch v znení neskorších predpisov.

Podakovanie

Autorka ďakuje agentúre VEGA, projektu č. 1/0816/11 a č. 1/0513/12 za finančnú podporu pri riešení projektu, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok. Vyjadruje veľké podakovanie vedeniu a pracovníkom Katedry chémie, FBP, SPU v Nitre.

LITERATÚRA

- BODIŠ, D., RAPANT, S. 1999. Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť VI.: Riečne sedimenty, Mierka 1 : 1 000 000, Bratislava: MŽP SR a GSSR, 1999, 145 s., ISBN 80-88833-18-3.
- FYTIANOS, K., LOURANTOU, A. 2004. Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. In: *Environment International*, vol. 30, 2004, issue 1, p. 11–17.
- KHUN, M. et al. 2008. *Environmentálna geochémia*. Bratislava: Geo-grafika Bratislava, 2008, 278 s. ISBN 978-80-89317-03-5
- KRIŽÁNI, I., ANDRÁŠ, P. 2007. Biopristupnosť vybraných ťažkých kovov na lokalite Banská Štiavnica. In: *Geochémia 2007*. Zborník referátov z geochemickej konferencie, ŠGÚDŠ Bratislava, 2007, s. 113-116 ISBN 978-80-88974-93-2.
- LICHNER, M. et al. 2005. *Banskoštiavnické tajchy*. Banská Bystrica: Harmony, 2005, 127 s. ISBN 80-89151-08-6.
- LIU, E. et al. 2005. Geochemical features of heavy metals in core sediments of northwestern Taihu Lake, China. In: *Chinese Journal of Geochemistry*, vol. 24, 2005, issue 1, p. 73–81.
- LIU, H. et al. 2008. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake. In: *Journal of Environmental Sciences (Elsevier)*, vol. 20, 2008, issue 4, p. 390–397.
- MACKOVÝCH, D. et al. 1999. Experimentálne práce v oblasti špeciácii ťažkých kovov v riečnych sedimentoch. In: Zborník referátov „Geochémia 1999“, Bratislava: Katedra geochemie, PRIF UK a GSSR Bratislava, 1999, 134 s. ISBN 80-88974-05-4.
- MAKOVNÍKOVÁ, J. 2000. Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín. In: *Pedo – Disertacion*, VÚPOP Bratislava, 2000, 125 s.
- MAKOVNÍKOVÁ, J. et al. 2006. Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. In: *Chemické listy*, 100, 2006, s. 424–432.
- Metodický pokyn Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/1998-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží.*
- PANDA, U. CH. et al. 2006. Study of geochemical association of some trace metals in the sediments of Chilika Lake: A multivariate statistical approach. In: *Environmental monitoring & Assessment*, vol. 123, 2006, issue 1-3, p. 125–150.
- PENG, J. F. et al. 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. In: *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, 2009, n. 2/3, p. 633–640 ISSN 0304-3894.
- RITTER, L. et al. 2002. Sources, pathways and relative risks of contaminants in surface water and groundwater. *Journal of Toxicology a Environmental Health, Canada, part A* 2002.
- SALMINEN, R. et al. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps*. Brussels: EuroGeoSurveys Belgium, 2005, 525 p.
- SHEN, J. et al. 2007. Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China. In: *Hydrobiologia*, vol. 581, 2007, issue 1, p. 141–150.
- STREŠKO, V. et al. 1999. Spektroskopické metódy v geochemickom výskume, súčasný stav a perspektívy. In: Zborník referátov „Geochémia 1999“, Bratislava: KGCH PRIF UK a GSSR Bratislava, 1999, 134 s. ISBN 80-88974-05-4.
- TÓTH, T. 2007. Stanovenie frakcií a mobility kadmia a niklu v pôde po aplikácii biokalu. In: *Acta environ. univers. comeniana*, vol. 15, 2007, n. 1, s. 66–77 ISSN 1335-0285.
- URMINSKÁ, J. 2011. Riziko vplyvu vybraných ťažkých kovov v sedimentoch sledovaných banskoštiavnických vodných nádrží na životné prostredie. Habilitačná práca, Katedra environmentalistiky a zoológie, FAPZ, SPU Nitra, 2011, 177 s.
- VOJTEKOVÁ, V., KRAKOVSKÁ, E. 2006. Frakcionálna analýza sedimentov – limitácie selektivity sekvenčného lúhovania. In: *Chemické listy*, 100, 2006, s. 1096–1104.
- Vyhláška č. 263/2010 Z.z. ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška MŽP SR č. 283/2001 Z.z. o vykonaní ustanovení zákona o odpadoch v znení neskorších predpisov.*

Zákon č. 203/2009 Z.z., ktorým sa dopĺňa Zákon č. 188/2003 Z.z. o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov.

ZHANG, S. et al. 2002. Distribution and speciation of heavy metals in surface sediments from Guanting reservoir, Beijing. In: *Journal of Environmental Science & Health*, vol. 37, 2002, issue 4, p. 465.

ZIEHEN, H., BRÜMMER, G. W. 1991. Ermittlung der mobilität und Bindungsformen von chwermetallen in Boden mittels sequentielerextraktionen. In: *Mitt. Dtsch. Gesl.* 66, 1991, s. 439–442.