

## FRAKCIONÁCIA KADMIA A OLOVA Z REÁLNEHO SEDIMENTAČNÉHO PROSTREDIA SEDEMKROKOVOU SELEKTÍVNOU SEKVENČNOU EXTRAKCIOU

JANA URMINSKÁ<sup>a</sup>, DANA URMINSKÁ<sup>b</sup>  
a PETER ONDRIŠÍK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra environmentalistiky a zoológie, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, <sup>b</sup> Katedra biochémie a biotechnológie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita Nitra, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra  
Jana.Urminska@uniag.sk

Došlo 27.3.12, prepracované 5.2.13, prijaté 1.3.13.

Kľúčové slová: frakcionácia, kadmium, olovo, sediment, sedemkroková sekvenčná extrakcia, životné prostredie

### Úvod

Sedimenty sú špecifickým a hlavne vysoko citlivým, reálnym indikátorom kvality životného prostredia. Skladajú sa z mnohých geochemických fáz a frakcií. Každá z týchto fáz zadržiava prvky s rozdielnou afinitou. Kontaminanty v ľahšie rozložiteľnej fáze môžu byť prístupné pre vodný ekosystém už pri malej zmene podmienok prostredia. Biopristupnosť je kľúčový mechanizmus definujúci rozsah a veľkosť biologickej odpovede<sup>1,2</sup>. Pri predikcii biopristupnosti 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<sup>2,3</sup>. Rôzne frakcie prvkov v prostredí môžu byť stanovené metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie použitím vhodných extrakčných činidiel<sup>4,5</sup>. 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. V tomto citlivom „akumulačnom“ médiu je dôležité detailne sledovať najmä podiel mobilných, ľahko prístupných prvkov do organizmu, najmä z pohľadu reálneho negatívneho vplyvu na organizmus a z pohľadu následných sanačných metód uplatňujúcich sa vo výrazne kontaminovanom prostredí<sup>6</sup>. Toto umožňuje sedemkrokovú selektívnu sekvenčnú extrakciu. Sedemkroková metóda podľa Ziehena a Brümmera<sup>7,8</sup> je netradičnou extrakčnou metódou stanovenia dôležitých frakcií zo sedimentačného prostredia. Pri frakcionácii, realizovanej sekvenčnou extrakciou, dochádza k postupnému vymývaniu jednotlivých tuhých fáz zo sedimentu a spolu s nimi k vymývaniu prv-

kov asociovaných v týchto fázach. Extrakcia je vhodným spôsobom určenia fáz sedimentácie<sup>9</sup>. Výluh obsahuje skupinu prvkových špecii s podobnými chemicko-fyzikálnymi vlastnosťami. Špecifickosť možno zvýšiť vhodným zaradením extrakčných činidiel do extrakčnej sekvencie, v ktorom zvyšok z jedného extrakčného kroku je extrahovaný nasledujúcim činidlom v sekvencii<sup>5</sup>. Sekvenčné extrakčné postupy po zatriedení do skupín na základe preddefinovaných postupov poskytujú informácie o biopristupnosti a o environmentálnom riziku kontaminácie<sup>2,10–14</sup>. Metódy používané na stanovenie prvkov a ich zložiek sú založené na rôznych princípoch, avšak medzi najvýznamnejšie patria spektrometrické metódy, z nich najviac využívané sú metódy atómovej spektrometrie<sup>15</sup>. Uvedená metóda umožňuje stanovenie prvkov z roztoku s najnižšími stanovovanými koncentraciami od 0,001 µg cm<sup>-3</sup>. Atómový absorpčný spektrometer ponúka ideálny systém rýchlo sekvenčných analýz, ktorý sa približuje produktivitou k technike ICP-OES. Tento systém rýchlosekvenčných analýz prináša až 50% zrýchlenie analýz, čo je veľmi výhodné pre prevádzkové náklady potrebné na analyzovanie jednotlivých vzoriek.

Oblasť bansko-štiavnického regiónu patrí medzi územia Slovenskej republiky, ktoré boli v minulosti významne ovplyvnené banskou činnosťou. Vyskytujúce sa vodné nádrže boli vybudované za účelom získania energetických zdrojov pre ťažbu a úpravu rúd. Piargska skupina nádrží bola a je najdôležitejšou skupinou z celého bansko-štiavnického vodohospodárskeho systému<sup>16</sup>. Na základe daných skutočností bol výskum sedimentov sústredený na vybrané nádrže z piargskej skupiny.

Cieľom výskumu bolo analyzovať sedimenty princípom atómovej absorpčnej spektrometrie vo vybraných vodných nádržiach v okolí Banskej Štiavnice, stanoviť celkové koncentrácie a jednotlivé frakcie kadmia a olova v týchto sedimentoch.

### Experimentálna časť

Hodnotenie kvality sedimentov bolo založené na chemických analýzach vodných nádrží Počúvadlo, Malá Richňava, Veľká Richňava a Windsachta v bansko-štiavnickom regióne. V hodnotení koncentrácií potenciálne toxických prvkov v sedimentoch sme sa zamerali najmä na kadmium a olovo. Analýzy boli vykonávané na Katedre chémie, Fakulty biotechnológie a potravinárstva, Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre, metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. Analýza výluhov vzoriek sedimentov sa uskutočnila pomocou AAS a SSE na prístroji Varian AA 240 FS (Fast Sequential Absorption Spectrometer – Amedis spol. s r.o.). Použitý prístroj je schopný vďaka svojmu technickému systému veľmi rýchlo zvoliť optickú dráhu žiarenia z katódovej výbojky odpovedajúcej v danej chvíli stanovovanému chemickému prvku. Analýza všetkých prvkov v danej vzorke je realizovaná sekvenčne a to len na jedno nasatie vzorky. Tým pádom je poskytnutý kompletný výsledok každej vzorky v polovičnom

čase. Prístroj obsahuje plameňovú techniku FAAS, elektrotermickú grafitovú techniku ETAAS a hydridovú HGAAS techniku. Umožňuje pracovať s deuteriovou, ako aj bez deuteriovej korekcie aj so Zeemanovou korekciou pozadia. Systém je riadený z externého vyhodnocovacieho PC a zabezpečuje súčasné meranie minimálne s dvoma pracovnými technikami: FAAS-plameň + ETAAS-grafitová technika a ETAAS-HGAAS bez prepínania a prehadzovania s priamym vyhodnocovaním výsledkov v navolených koncentračných jednotkách – ppm, ppb, ppt. Lamy sú umiestnené veĳárovitým usporiadaním fixne za účelom usmernenia pracovného lúča do optickej osi systému pri zachovaní maximálnej energie pomocou vysokorychlostného zrkadla. Zdroj pre lamy s vyššou citlivosťou umožňuje rozohrievať 2 lamy súčasne. Multikomponentná analýza umožňuje stanovovať približne 22 prvkov. Prístroj pozostáva z plameňového systému s deuteriovou korekciou pozadia aj bez korekcie, z fotonásobiča s rozsahom 185–900 nm, 250 mm monochromátora s meniteľnou štrbinou a holografickou mriežkou s 1200 riadkami. Elektrotermický atomizér pracuje v teplotnom rozsahu do 3000 °C, s maximálnym nárastom teploty do 2000 °C s<sup>-1</sup>. Použitý materiál hlavy kyvety je z titánu. Automatický podávač vzoriek pracuje s kapacitou 100 vzorkovníc 1,2 cm<sup>3</sup> a 25 cm<sup>3</sup>. Dávkovanie je v rozsahu 1–70 µl s presnosťou 1 % RSD po 1 µl a umožňuje urobiť maximálne 10 bodovú kalibračnú krivku. Horák pre vzduch-acetylén je vybavený výkonným nebulizérom z titánu s nastaviteľným prietokom. Softvér pre prístroj pracujúci sekvenčne a vybavený QC/QA technikami umožňuje ovládanie, riadenie, meranie a spracovanie výsledkov v súlade s overenými metodikami.

Vzorky sedimentu boli homogenizované a vysušené pri teplote 40 °C pod žiarivkami po dobu 48 hodín. Následne boli pomleté na pôdnom mlyne VEB Thurm ZG 1, na jemnozeme I (priemer ôk sita 2 mm). Takto upravený sediment bol uskladnený. Pre analýzy obsahu prvkov vo výluhu lúčavky kráľovskej a SSE podľa pripravenej metodiky bolo potrebné pripraviť jemnozeme II (oká sita s priemerom 0,125 mm). Vzorky sedimentu sme mineralizovali vo výluhu lúčavky kráľovskej (7,5 cm<sup>3</sup> koncentrovanej HCl p. a. + 2,5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> p. a.). Navázili sme 1 g jemnozeme II na analytických váhach do mineralizačnej patróny, zaliali 10 cm<sup>3</sup> lúčavky kráľovskej, uzavreli a dali mineralizovať na mikrovlnnú digesciu. Uzavretá nádoba bola vložená do mikrovlnnej pece (Mars X-press, CEM Corporation, USA) kde prebiehala mineralizácia pri teplote 160 °C. Mikrovlnná pec s výkonom 1600 W pozostáva z vákuového fluorescentného displeja a klávesnice, z odťahového systému odolnému voči korózii a z duálnej kontroly teploty. Teplota bola kontrolovaná a riadená senzormi. Systém pece automaticky upravuje výkon podľa navážky vzorky (max. 12 teflónových nádobiek 100 cm<sup>3</sup> s tlakom do 100 atm. a teplotou do 300 °C). Inicializácia mineralizácie bola realizovaná za výkonu 800 W (90 %), za nábehovej fázy 15 min, pri teplote 150 °C a výdržii 10 min. Nasledovala samotná fáza mineralizácie pri výkone 800 W (90 %), nábehu 10 min, teplote 160 °C a výdržii 15 min.

Finalizáciou bolo 20minútové chladenie. Vychladený mineralizát sme prefiltrovali cez kvantitatívny filtračný papier (DISCS Quant., Grade: 390 zelený) (84 g m<sup>-2</sup>) (Munktell and Filtrak GmbH, Nemecko) do odmerných baniek s objemom 100 cm<sup>3</sup>. Filtračný papier sa pred filtráciou navlhčil približne 10 cm<sup>3</sup> 10% HNO<sub>3</sub>. Obsah banky sa doplnil na výsledný objem 100 cm<sup>3</sup> destilovanou vodou. Pripravená vzorka bola použitá na stanovenie obsahu kadmia a olova.

Obsah kadmia vo vzorke sa stanovoval na prístroji Varian FS 240. Detekčný limit bol 0,002 mg dm<sup>-3</sup>, citlivosť 0,01 mg dm<sup>-3</sup> s použitím plameňa vzduch-acetylén pri vlnovej dĺžke 228,8 nm (prietoky plynov: vzduch 13,5 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, acetylén 2,0 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Tlak plynu pre acetylén bol 16 Pa a pre kyslík 30 Pa. Intenzita prúdu lampy bola 8 mA. Štandard: CdCl<sub>2</sub> p. a., rozsah kalibrácie 0,0 až 4,0 mg dm<sup>-3</sup>. Opakovateľnosť stanovenia pri analýze – odchýlka max. 3 %. Obsah olova vo vzorke sa stanovoval podobne na prístroji Varian FS 240. Detekčný limit bol 0,016 mg dm<sup>-3</sup>, citlivosť 0,1 mg dm<sup>-3</sup>. S použitím plameňa vzduch-acetylén pri vlnovej dĺžke 217,0 nm (prietoky plynov: vzduch 13,5 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, acetylén 2,0 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Štandard: Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> p. a., rozsah kalibrácie 0,0–40,0 mg dm<sup>-3</sup>. Opakovateľnosť stanovenia pri analýze – odchýlka max. 3 %.

Selektívna sekvenčná extrakcia bola vykonávaná podľa metodiky Ziehena a Brümmera<sup>7,8</sup>. Ide o postupnú extrakciu prvkov z jednej navážky (2 g) sedimentu na základe ich rozdielnej rozpustnosti.

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

Extrahovadlom pre mobilné formy potenciálne toxických prvkov je 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Presne 2,0 g jemnozeme II sa zalialo 50 cm<sup>3</sup> extrahovadla a extrahovalo na rotačnej trepačke 24 h pri teplote 20 °C. Sediment sa odstráni odstreďovaním pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. Supernatant sa prefiltroval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš a stabilizoval sa pridaním 0,5 cm<sup>3</sup> 65% HNO<sub>3</sub>. Ako extrahovadlo bol použitý dusičnan amónny. Dusičnany sú akceptované ako iónovymenné extrakčné činidlá. Ich iónovymenné reakcie majú kation konkurenčný charakter<sup>5</sup>. Po jeho aplikácii do pôdy či sedimentu dochádza k ovplyvneniu pH. Pri danom pH sú rizikové prvky rozpustné, prístupné a teda prijateľné organizmami.

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

Extrahovadlom pre ľahko prístupné formy potenciálne toxických prvkov je 1 mol dm<sup>-3</sup> octan amónny pH 6,0. Sediment po 1. extrakcii sa zalial 50 cm<sup>3</sup> 1 mol dm<sup>-3</sup> octanom sodným a vzorka sa extrahovala trepaním na rotačnej trepačke počas 24 h. Odstreďovaním pri 3000 otáčkach za minútu, počas 15 min sa získal supernatant, ktorý sa prefiltroval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš a stabilizoval sa pridaním 0,5 cm<sup>3</sup> 65% HNO<sub>3</sub>.

K sedimentu sa pridalo  $25 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Zmes sa extrahovala 10 min pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  trepaním. Následným odstredení pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min sa získal ďalší supernatant, ktorý sa po prefiltrovaní pridalo do 2. frakcie. K 1. frakcii sa pridalo extrahovadlo octan amónny. Okyslený pufrovaný octan amónny je najpoužívanejším extrakčným činidlom rozpúšťajúcim uhličitan. Úplné rozpustenie uhličitanov okyslenými octanmi ale závisí od kryštalinity uhličitanovej fázy a obsahu uhličitanov v sedimente. Octany sú najefektívnejšími extrakčnými činidlami pre iónovymeniteľný podiel<sup>5</sup>.

### 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  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  octanu sodného pH 6,0. Ku sedimentu po 2. frakcionácii sa pridalo  $50 \text{ cm}^3$  extrahovadla a zmes sa extrahovala na rotačnej trepačke 30 min pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $25 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  octanu amónneho a po 10min extrakcii trepaním sa zmes odstredila pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. Supernatant sa prefiltroval do výluhu 3. frakcie, sediment sa znovu zalial  $25 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  octanom sodným. Po extrakcii a odstredení sa supernatant prefiltroval a spojil s 3. frakciou. Extrakčné médium bolo vhodné na použitie, pretože zabráňuje znovuvyžrážaniu 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 etyléndiamíntetraoctovej  $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{-EDTA}$  pH 4,6. Sediment z 3. frakcie sa zalial  $50 \text{ cm}^3$  extrahovadla a zmes sa extrahovala trepaním 90 min pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $25 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  octanu amónneho pH 4,6. Zmes sa extrahovala trepaním 10 min pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  octan amónny pH 4,6. K sedimentu po 4. extrakcii sa pridalo  $25 \text{ cm}^3$  extrahovadla a extrakcia trepaním v tme trvala 4 h pri teplote  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $25 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalátu amónneho počas

10 min pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  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

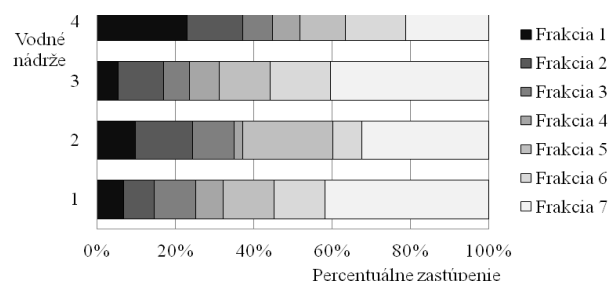
Extrahovadlom potenciálne toxických prvkov viazaných na kryštalické Fe-oxidy je roztok  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  kyseliny askorbovej a  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalátu amónneho pH 3,25. Sediment z 5. frakcionácie sa extrahoval  $50 \text{ cm}^3$  extrahovadla varom vo vodnom kúpeli pri teplote  $96 \text{ }^\circ\text{C}$  počas 30 min. 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  $25 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalátu amónneho. Zmes sa extrahovala trepaním 10 min pri teplote  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  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%  $\text{HNO}_3$  a 72%  $\text{HClO}_4$ . K sedimentu po 6. extrakcii sa pridalo  $15 \text{ cm}^3$  65%  $\text{HNO}_3$  a  $5 \text{ cm}^3$  72%  $\text{HClO}_4$ . Zmes sa preliala do odparovacích misiek a na pieskovom kúpeli a odparovala pri teplote  $80\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$  do bielo-hnedého zafarbenia. Po vychladnutí sa pridalo  $5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  a roztok sa opatrne prefiltroval do polyetylénových fliaš. Extrakt sa do objemu  $100 \text{ cm}^3$  doplnil  $5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$ .

## Výsledky

Jednotlivé extrahovateľné podiely frakcií kadmia zo sedimentu z vybraných antropogénne ovplyvnených vodných nádrží uvádza obr. 1. Výsledky potvrdili vysokú mobilitu kadmia a potenciálnu bioprístupnosť zo sedimentačného prostredia, najmä v sledovanej vodnej nádrži Win-



Obr. 1. Percentuálne zastúpenie koncentrácií kadmia v jednotlivých frakciách; 1 – vodná nádrž Počúvadlo, 2 – Malá Richňava, 3 – Veľká Richňava, 4 – Windsachta

Tabuľka I

Zastúpenie koncentrácií kadmia [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] v jednotlivých frakciách zo sedimentačného prostredia

| Lokalita       | Koncentrácia Cd [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] |            |            |            |            |            |            |
|----------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                | 1. frakcia                              | 2. frakcia | 3. frakcia | 4. frakcia | 5. frakcia | 6. frakcia | 7. frakcia |
| Počúvadlo      | 0,06                                    | 0,07       | 0,09       | 0,06       | 0,11       | 0,11       | 0,36       |
| Malá Richňava  | 0,07                                    | 0,14       | 0,08       | 0,09       | 0,15       | 0,18       | 0,47       |
| Veľká Richňava | 0,07                                    | 0,11       | 0,08       | 0,02       | 0,17       | 0,05       | 0,23       |
| Windsachta     | 0,48                                    | 0,29       | 0,16       | 0,15       | 0,24       | 0,32       | 0,44       |

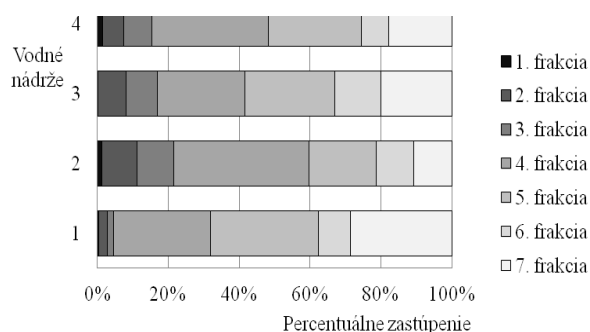
dsachta na základe prevahy 1. mobilnej frakcie. Prístupné formy tu tvorili spolu 52% podiel.

Daný stav bol ovplyvnený aj stanoveným pH/KCl, ktoré dosiahlo hodnotu 5,26. V hodnotení mobility a bioprístupnosti prvkov v prostredí je pH kľúčovým parametrom. Platí, ako uvádzajú viacerí autori, že vo väčšine prípadov dochádza k uvoľňovaniu adsorbovaných prvkov pri znižovaní pH špecifického prostredia. Celková koncentrácia kadmia v sedimente vodnej nádrže Windsachta predstavovala hodnotu  $0,76 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty. Minimálna mobilita a bioprístupnosť kadmia pre organizmy zo sedimentu na základe prevahy 7. reziduálnej frakcie bola zaznamenaná v ostatných sledovaných nádržiach Počúvadlo, Malá a Veľká Richňava. V tomto prípade pH/KCl pre Počúvadlo dosiahlo hodnotu 7,0, pre Malú Richňavu 6,1 a Veľkú Richňavu hodnotu 6,65. Celková koncentrácia kadmia v nádrži Počúvadlo predstavovala hodnotu  $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty, v Malej Richňave hodnotu  $0,62 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty a v sedimente Veľkej Richňavy  $0,48 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty. Zastúpenie koncentrácií kadmia v jednotlivých frakciách zo sedimentačného prostredia uvádza tab. I.

Extrahovateľné podiely jednotlivých frakcií olova z vybraných antropogénne ovplyvnených vodných nádrží uvádza obr. 2. Do popredia vystúpila v tomto prípade vodná nádrž Malá Richňava. Celková koncentrácia olova v sedimente tu dosiahla hodnotu  $42,4 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty. Olovo sa nachádzalo najmä v 4. frakcii, ktorú reprezentujú kovy viazané na organickú hmotu. Prijateľné frakcie predstavovali 59% podiel. Nižšia potenciálna bioprístupnosť a mobilita olova s prevahou 4. frakcie bola zaznamenaná pre sediment vodnej nádrže Windsachta. Minimálna bioprístupnosť dokumentovateľná prevahou najmä 5. frakcie, ktorá predstavuje kovy viazané na amorfné Fe-oxidy, bola zaznamenaná pre ostatné antropogénne ovplyvnené vodné nádrže Počúvadlo a Veľká Richňava.

Pre celkovú koncentráciu olova v nádrži Počúvadlo bola stanovená hodnota  $9,8 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty, vo Veľkej Richňave  $22,4 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty a celková koncentrácia olova v sedimente nádrže Windsachta predstavovala hodnotu  $35,2 \text{ mg kg}^{-1}$  suchej hmoty. Zastúpenie koncentrácií olova v jednotlivých frakciách zo sedimentačného prostredia uvádza tab. II.

Štúdium foriem kadmia pomocou sekvenčných chemických analýz indikuje, že v sedimentoch a pôdach zhru-



Obr. 2. Percentuálne zastúpenie koncentrácií olova v jednotlivých frakciách; 1 – vodná nádrž Počúvadlo, 2 – Malá Richňava, 3 – Veľká Richňava, 4 – Windsachta

ba 20–30 % tvoria vymeniteľné formy. Na druhom mieste sú formy viazané v karbonátovej fáze (20 %) a so seskvioxidmi (20 %). Kadmium viazané na organické látky je oveľa menej zastúpené a závisí od ich celkového obsahu a charakteru. Tieto poznatky sú aj v istom súlade s prístupnosťou Cd pre rôznorodé organizmy. Bioprístupnosť rizikových prvkov závisí aj od väzby týchto prvkov konkrétne na minerálne častice. Čo sa týka mobility a následnej bioprístupnosti sledovaných rizikových prvkov, bola stanovená postupnosť v poradí  $\text{Cd} > \text{Pb}$ . Toxicita sledovaných potenciálne toxických prvkov klesá  $\text{Cd} > \text{Pb}$  (cit.<sup>17</sup>). Koncentrácia prvkov v sedimentačnom prostredí je ovplyvnená aj rovnováhou hydroxydových, karbonátových a fosfátových iónov<sup>18</sup>. Prítomnosť napríklad karbonátov vo vodnom ekosystéme zapríčiňuje rýchlejšie vyžrážanie sa rizikových prvkov v sedimentoch, pričom napr. Pb sa adsorbuje najmä na organickú hmotu<sup>19</sup>. Kadmium sa v takomto prostredí často naadsorbuje najmenej a prejavuje sa ako najmobilnejšia znečistenina. V niektorých výskumných prácach bolo zistené, že olovo sa zachytáva najmä v horizonte s redukčnými podmienkami a kadmium na karbonátovú maticu. Olovo je menej rozpustné, menej mobilné a menej biodostupné, pokiaľ je prítomné vo forme kryštalických minerálov, ako keď je prítomné sorbované na minerálne povrchy, z ktorých môže byť relatívne ľahko desorbované, napríklad pri znížení pH (cit.<sup>5,11,13,19–21</sup>). Pohyblivosť kadmia a tým aj jeho bioprístupnosť je najvy-

Tabuľka II

Zastúpenie koncentrácií olova [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] v jednotlivých frakciách zo sedimentačného prostredia

| Lokalita       | Koncentrácia Pb [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] |            |            |            |            |            |            |
|----------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                | 1. frakcia                              | 2. frakcia | 3. frakcia | 4. frakcia | 5. frakcia | 6. frakcia | 7. frakcia |
| Počúvadlo      | 0,05                                    | 0,30       | 0,23       | 3,45       | 3,83       | 1,13       | 3,60       |
| Malá Richňava  | 0,05                                    | 2,25       | 2,48       | 7,05       | 7,20       | 3,68       | 5,70       |
| Veľká Richňava | 0,65                                    | 4,73       | 5,10       | 18,45      | 9,30       | 5,10       | 5,20       |
| Windsachta     | 0,70                                    | 3,08       | 3,90       | 16,58      | 13,20      | 3,90       | 8,90       |

ššia v kyslom prostredí sedimentov v rozmedzí pH od 4,5 do 5,5, v alkalickom prostredí je Cd prevažne menej pohyblivé. Pri posune pH do alkalického oblasti má kadmium tendenciu precipitovať na povrchu ílových minerálov. Pri  $\text{pH} > 7,5$  je mobilita Cd riadená rozpustnosťou  $\text{CdCO}_3$ , prípadne  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ . Rozpustnosť olova klesá s rastúcim obsahom  $\text{PO}_4^{3-}$ . V kyslom prostredí má olovo vysokú afinitu k ílovým minerálom, v karbonátovej oblasti stúpa jeho afinita ku tvorbe organických komplexov<sup>3</sup>.

## Záver

Pre sedimenty a pôdy bolo vyvinutých mnoho extrakčných postupov, ktoré napriek kritickému diskusii ostávajú najpraktickejšou formou hodnotenia mobility prvkových kontaminantov v sedimentárnych a pôdných prostrediach<sup>5</sup>. Metóda sedemkrokovej selektívnej sekvenčnej extrakcie podľa Ziehena a Brümmera je jednou z nich. Z environmentálneho hľadiska možno sedimenty považovať za jeden z najvýznamnejších indikátorov stavu životného prostredia. V zmysle použitej metodiky možno na sledovanom území podrobne vyčleniť stupne kontaminácie a potenciálneho ohrozenia živých organizmov. Informácia o znečistení sedimentačného prostredia mobilnými formami rizikových prvkov je dostačujúca na to, aby boli realizované účinné revitalizačné a remediačné opatrenia v oblasti ochrany jednotlivých ekosystémov.

## LITERATÚRA

1. Yuan X., Deng X., Shen Z., Gao Y.: Chinese J. Geoch. 26, 313 (2007).
2. Streško V., Medved' J., Kubová J.: *Spektroskopické metódy v geochemickom výskume, súčasný stav a perspektívy*. Zborník referátov „Geochemia 1999“, Bratislava: Katedra geochemie, PRIF UK a GSSR Bratislava 1999.
3. Makovníková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K.: Chem. Listy 100, 424 (2006).
4. Mackových D., Nováková J., Šoltýsová H.: Experimentálne práce v oblasti špeciácií ťažkých kovov v riečnych sedimentoch. *Zborník referátov „Geochemia 1999“*, Bratislava: Katedra geochemie, PRIF UK a GSSR Bratislava 1999.
5. Vojteková V., Krakovská E.: Chem. Listy 100, 1096 (2006).
6. Ritter L., Solomon K., Sibley P., Hall. K., Keen P., Mattu G., Linton B.: J. Toxicol. Environ. Health, Part A 65, 1 (2002).
7. Tóth T.: Acta Environ. Universit. Com. 15, 66 (2007).
8. Ziehen H., Brümmer G. W.: Mitt. Dtsch. Gesl. 66, 439 (1991).
9. Koplík R., Čurdová E., Mestek O.: Chem. Listy 91, 38 (1997).
10. Khun M., Ďurža O., Milička J., Dlapa P.: *Environmentálna geochemia*. Geo-grafika, Bratislava 2008.
11. Liu E., Shen J., Liu X.: Chinese J. Geoch. 24, 73 (2005).
12. Liu H., Li L., Yin Ch., Shan B.: J. Environ. Sci. 20, 390 (2008).
13. Panda U. Ch., Rath P., Sahu K. Ch., Majumdar S., Sundaray S. K.: Environ. Monit. Assess. 123, 125 (2006).
14. Shen J., Liu E., Zhu Y., Hu S., Qu W.: Hydrobiol. 581, 141 (2007).
15. Fiala K.: *Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda*. VÚPOP Bratislava, Bratislava 1999.
16. Lichner, M., Kašiarová, E., Novák, J., Novotný, J., Podkonický, L., Skaviniak, M., Škrinárová, E., Breznosčák, M.: *Banskoštiavnické tajchy*. Harmony, Banská Bystrica 2005.
17. Hronec O., Vilček J., Tomáš J., Adamišin P., Huttmanová E.: *Kvalita zložiek životného prostredia v problémových oblastiach Slovenska*. Mendelova Univerzita v Brne, Brno 2010.
18. Hegedúsová A., Hegedús O., Musilová, J.: *Riziká kontaminácie pôd kadmiumom*. UKF, edícia Prírodovedec, Nitra 2006.
19. Fang T., Liu J., Xiao B., Chen X., Xu X.: Water Air Soil Poll. 161, 209 (2005).
20. Fytianos K., Laurantou A.: Environ. Int. 30, 11 (2004).
21. Sahu K. C., Prusty B. G., Godgul G.: Chem. Geol. 112, 275 (1994).

**J. Urminská<sup>a</sup>, D. Urminská<sup>b</sup>, and P. Ondříšek<sup>a</sup>**  
(<sup>a</sup>*Department of Environment and Zoology, Faculty of Agrobiological and Food Resources,* <sup>b</sup>*Department of Biochemistry and Biotechnology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Slovak University of Agriculture, Nitra*): **Fractionation of Cadmium and Lead from Sedimentation Environment by Seven-Step Selective Sequential Extraction**

The aim of this research was to analyze the sediments in water reservoirs, to determine the concentrations of

toxic elements (Cd, Pb) in the sediments and assess the impact of Cd and Pb on the environment. Selective sequential extractions were used for fractionation of solid element forms in contaminated sediments. The sediments were analyzed by AAS on seven-step sequential extraction. The concentrations of Cd and Pb in sediments were 0.48–0.76 and 9.8–42.4 mg per kg of dry matter, respectively.