

KADMIUM POCHÁDZAJÚCE Z BANSKEJ ČINNOSTI AKO ZDROJ KONTAMINÁCIE PÔDY A RASTLÍN

CADMIUM ORIGINATING FROM MINING ACTIVITIES AS A SOURCE OF SOIL CONTAMINATION

Jozef VARGA¹, Radoslava KANIANSKA¹, Nikola BENKOVA¹, Miriam KIZEKOVA²,
Lubica JANČOVÁ²

¹Katedra životného prostredia, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela
v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, e-mail:
jozef.varga128@gmail.com, radoslava.kanianska@umb.sk, nikola.benkova@umb.sk

²Výskumný ústav trávnych porastov a horského poľnohospodárstva, Národné
poľnohospodárske a potravinárske centrum, Mládežnícka 36, 974 21 Banská Bystrica,
e-mail: miriam.kizekova@nppc.sk, lubica.jancova@nppc.sk

***Abstract:** cadmium is a non-essential trace element. High cd concentration can have toxic effects on organisms and mobile forms can transfer into vegetation and the food chain. The aim of the study is an evaluation of soil contamination by mobile forms of cadmium at Štiavnica river alluvium originating from mining activities. The content of cd as acetic acid extractable fraction varied among study sites from 1.71 to 7.28 mg.kg⁻¹. All measured data exceeded limit value for cd (set up as a fraction possible to transfer from soil to plant) according to the decree no. 59/2013. Measured chemical properties indicate also relations between mobile fraction of cd and soil chemical and physical soil properties, mainly ph, soil organic carbon and clay content.*

***Key words:** soil contamination, mobile cadmium fraction, environmental burden, soil chemical property*

Úvod

Kadmium patrí k toxickým prvkom v životnom prostredí. Jeho zvýšená prítomnosť v pôde predstavuje riziko kontaminácie potravného reťazca (Li et al., 2016). Do pôdy sa pritom dostáva jednak prirodzene, zvetrávaním hornín a minerálov s obsahom kadmia, ale aj antropogénne (Elanzer et al., 2015; Pan et al., 2016). Z ľudskej činnosti k vstupom kadmia do životného prostredia vrátane pôdy prispieva najmä banská činnosť, hutnícka výroba farebných kovov, úložiská odpadov, aplikácia umelých hnojív (Khan et al., 2010; Kowalska et al., 2016). Medzi významné banické oblasti na Slovensku patria Štiavnické vrchy. S intenzívnou banskou činnosťou v minulosti súvisí aj súčasná kontaminácia životného prostredia ťažkými kovmi vrátane kadmia, na čo poukázali viacerí autori (Miklovič, 2000; Árvay et al., 2012).

Kadmium sa pritom v pôde môže vyskytovať v rôznych frakciách. Viazat' sa môže na organickú hmotu pôdy, ílové častice, oxidy železa a mangánu. Môže byť tiež v pôde prítomné v tzv. mobilnej frakcii. Ide o vodorozpustné a výmenné formy, ako aj formy viazané na karbonáty. Mobilné formy kadmia sa stávajú výrazne dostupnými pre rastliny a tak spôsobujú kontamináciu rastlín vrátane poľnohospodárskych plodín. Prijem kadmia rastlinami z pôdy je hlavná expozičná cesta do ľudského organizmu (Franz et al., 2008) a tvorí cca 70 – 80 % z celkového príjmu kadmia (Wang et al., 2016). Mobilitu kadmia v pôde ovplyvňujú aj rôzne vlastnosti pôdy, z ktorých najvýznamnejšie je pôdna reakcia, redox potenciál, obsah organickej hmoty a obsah ílových častíc.

Cieľom práce je stanovenie mobilnej frakcie kadmia pochádzajúcej prevažne z banskej činnosti, ktorá bola intenzívna v Štiavnických vrchoch v minulých storočiach, na nive vodného toku Štiavnica. Zamerali sme sa aj na vzťahy medzi obsahom mobilnej frakcie kadmia a vybranými chemickými vlastnosťami.

Materiál a metódy

Sledovaným územím bola niva vodného toku Štiavnica. Štiavnica pramení v obci Štiavnické Bane, preteká Štiavnickými vrchmi, Krupinskou planinou a vlieva sa do rieky Ipeľ. V blízkosti jej horného toku sa nachádza environmentálna záťaž – odkalisko Lintich, ktoré je pozostatkom banskej činnosti. Banská činnosť, najmä v minulosti prispela ku kontaminácii životného prostredia, ktorá pretrváva do súčasnosti. K tejto kontaminácii prispieva aj environmentálna záťaž Lintich, ktorá nebola zatiaľ sanovaná.

Pozdĺž vodného toku Štiavnica sme vytýčili 6 odberových miest nachádzajúcich sa v hornej, strednej a dolnej časti toku (tab. 1). Jedno odberové miesto (s označením 2) zodpovedá odkalisku Lintich.

Tab. 1: Charakteristika odberových miest

Označenie lokality	Katastrálne územie	Geografická jednotka	Využívanie pôdy
1	Banská Štiavnica	Štiavnické vrchy	trávny porast
2	Banská Štiavnica	Štiavnické vrchy	environmentálna záťaž
3	Preňčov	Štiavnické vrchy	brehový porast
4	Hontianske Nemce	Krupinská Planina	brehový porast
5	Dvorníky	Krupinská Planina	orná pôda
6	Dolné Semerovce	Krupinská Planina	orná pôda

Z odberových miest, z hĺbky 0 - 10 cm sme odobrali vzorky pôdy. Odobraté pôdne vzorky sme vysušili pri izbovej teplote, podrútili a preosiali cez sito s veľkosťou 2 mm. Z pripravených vzoriek sme navážili po 2 g a pripravili sme extrakciu pomocou extrakčného roztoku 0,11 M kyseliny octovej podľa metódy Referenčného úradu Európskeho spoločenstva (BCR metóda – European Community Bureau of Reference). Tento extrakčný roztok vytesňuje najmä vodorozpustné, výmenné formy a formy viazané na karbonáty, čiže tú najmobilnejšiu frakciu kadmia v pôde. Stanovenie obsahu tejto

mobilnej frakcie kadmia sa realizovalo metódou optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES, Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry). Vo vzorke pôdy sme ďalej stanovovali pH vo vodnom roztoku (pH/H₂O) a v 1 M KCl (pH/KCl), redox potenciál (Eh) pomocou prístroja Multi 3420 (WTW). Obsah organického uhlíka (C_{ox}) bol stanovený oxidimetricky metódou podľa Nikitina. Obsah ílových častíc (s veľkosťou pod 0,002 mm) bol stanovený vyplavovacou metódou gravimetricky.

Výsledky a diskusia

Obsah mobilnej formy kadmia získanej extrakciou 0,11 M kyseliny octovej sa pohyboval na odberových miestach v rozmedzí od 1,71 do 7,28 mg.kg⁻¹ (tab. 2), s priemernou hodnotou 4,26 mg.kg⁻¹.

Tab. 2: Obsah kadmia v pôde a vybrané chemické pôdne vlastnosti

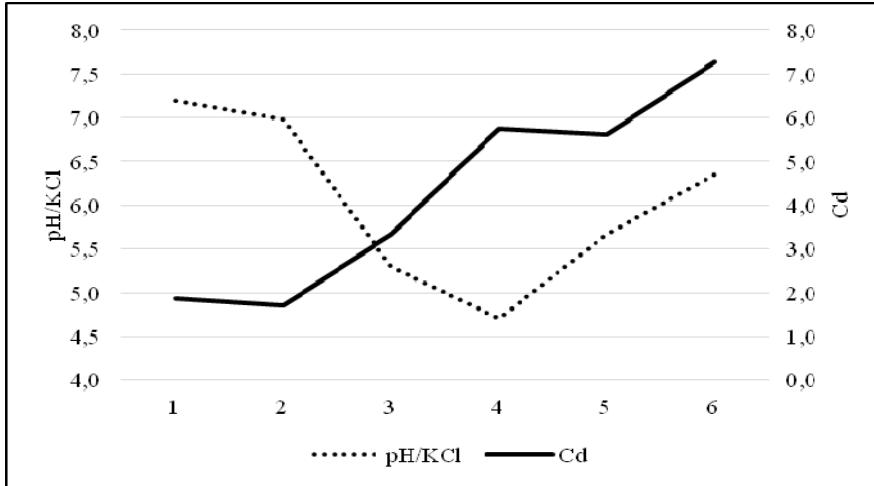
Lokalita	Cd (mg.kg ⁻¹)	pH/H ₂ O	pH/KCl	Eh/H ₂ O	Eh/KCl	C _{ox} (%)	íl (%)
1	1,87	7,65	7,20	-34,10	-7,30	2,88	11,30
2	1,71	7,36	6,98	-16,40	3,90	3,36	7,89
3	3,35	6,26	5,30	47,10	103,00	2,78	5,47
4	5,74	5,64	4,71	81,40	140,90	1,49	4,78
5	5,61	6,68	5,67	24,30	81,30	1,07	13,69
6	7,28	7,36	6,35	-15,60	38,20	2,15	42,28

Minimálna hodnota súboru (1,71 mg.kg⁻¹) bola nameraná v hornej časti vodného toku Štiavnica, s nadmorskou výškou 648 m n. m., nad miestom environmentálnej záťaže Lintich. Naopak, maximálna hodnota (7,28 mg.kg⁻¹) bola nameraná v dolnej časti vodného toku Štiavnica, s nadmorskou výškou 123 m n. m. Všetky namerané hodnoty prekročili limitnú hodnotu kadmia ako rizikovej látky v poľnohospodárskej pôde podľa Vyhlášky Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky č. 508/2004 v znení Vyhlášky Ministerstva pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky č. 59/2013. Podľa uvedenej vyhlášky limitné hodnoty pre kadmium sa pohybujú v intervale od 0,40 do 1,00 mg.kg⁻¹ v závislosti od pôdneho druhu. Pre piesočnaté a hlinito-piesočnaté pôdy bola stanovená limitná hodnota 0,40 mg.kg⁻¹, pre piesočnato-hlinité a hlinité pôdy 0,70 mg.kg⁻¹ a pre ílovito-hlinité, ílovité pôdy až íly 1,00 mg.kg⁻¹. Spomedzi odberových miest sú dve lokality (5 a 6) situované v dolnej časti toku intenzívne poľnohospodársky využívané. Hrozí tú prienik mobilných foriem kadmia do poľnohospodárskej produkcie.

Hodnoty ďalších pôdných vlastností kolísali. Hodnoty pH/H₂O sa pohybovali v rozmedzí od 5,64 (kyslá pôda) do 7,65 (slabo alkalická pôda), hodnoty pH/KCl v rozmedzí od 5,30 do 7,20. Hodnoty redox potenciálu sa pohybovali od -34,10 do 81,40. Obsah organického uhlíka dosahoval hodnoty od 1,07 do 3,36 % a obsah ílu od 4,78 do 42,28 %.

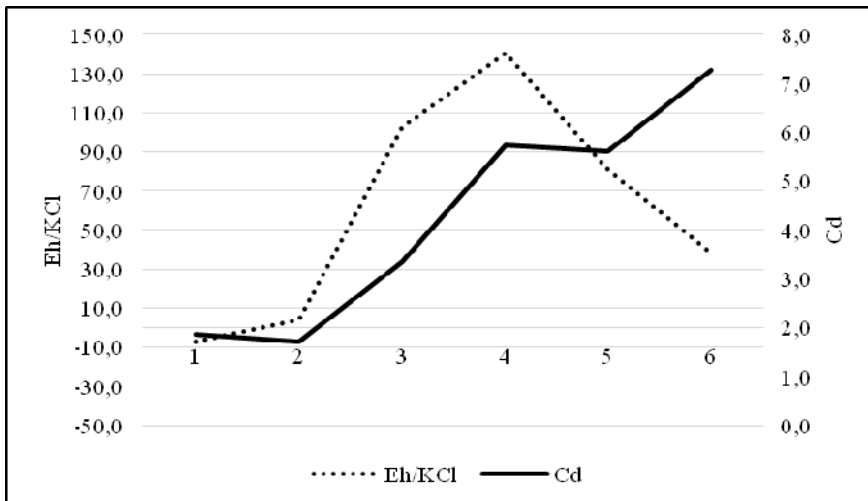
Namerané hodnoty chemických vlastností pôdy majú veľký vplyv na mobilitu kadmia v pôde. Zisťovali sme preto ich vzájomné vzťahy. V prípade vzťahu pH/KCl a obsahu mobilného kadmia je zrejmé, že v oblasti s najvyššou hodnotou pH/KCl je obsah mobilného kadmia najnižší (obr. 1).

Obr. 1: Vzťah obsahu mobilného kadmia a pH/KCl



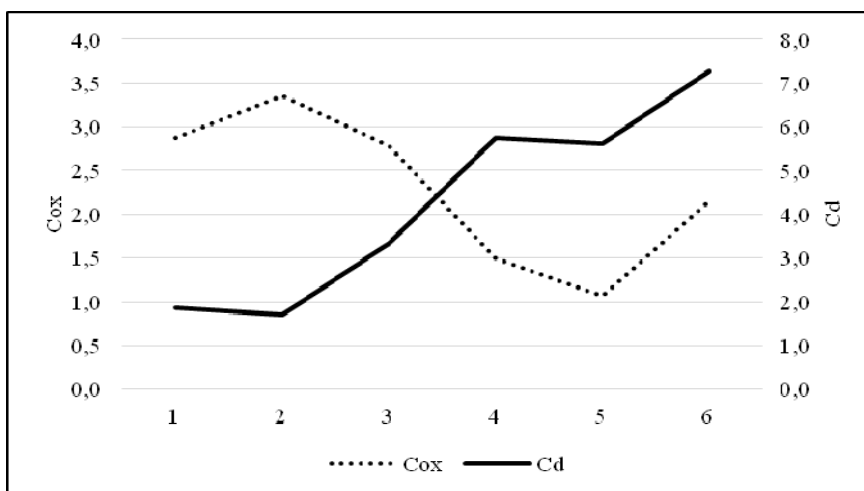
V rozsahu nižších hodnôt pH obsah mobilnej frakcie rastie. Je to v súlade s tvrdením mnohých autorov (Blume and Brummer, 1991; Bolan et al., 2003; Mazurek et al., 2017), ktorí tvrdia, že kyslé prostredie podporuje mobilitu ťažkých kovov vrátane kadmia v pôde. V prípade redox potenciálu sa výrazne prejavuje vzťah nízkych hodnôt redox potenciálu a nízkych hodnôt obsahu mobilného kadmia (obr. 2).

Obr. 2: Vzťah obsahu mobilného kadmia a Eh/KCl



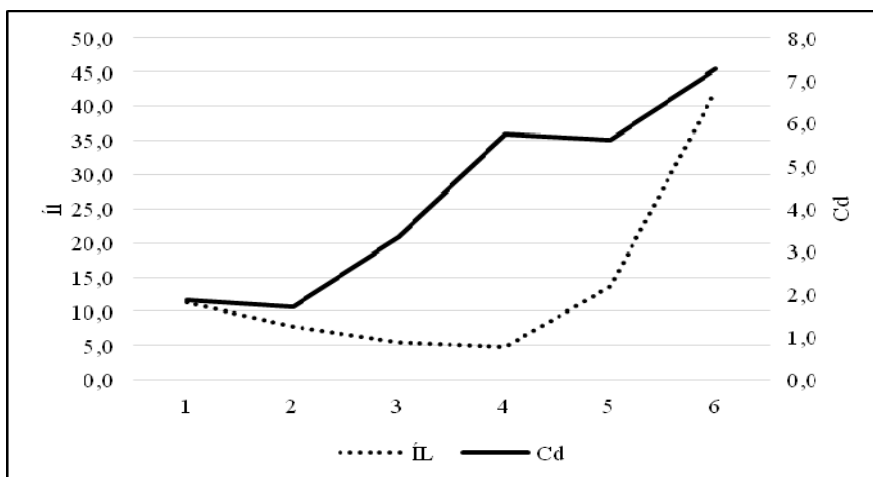
Vzťah medzi obsahom organického uhlíka a obsahom mobilných foriem kadmia sa neprejavila na sledovaných odberových miestach jednoznačne (obr. 3). Prítomnosť organického uhlíka v pôde významne ovplyvňuje prístupnosť kadmia do rastlín (Van Gestel, 1992). Prídavanie organickej hmoty do pôdy sa používa aj v praxi na imobilizáciu ťažkých kovov vrátane kadmia v pôde. Humifikovaná organická hmoty prispieva k imobilizácii kovov pomocou adsorpcie alebo tvorbou stabilných komplexov s humínovými látkami (Shuman, 1999).

Obr. 3: Vzťah obsahu mobilného kadmia a organického uhlíka



Ale v prípade ílu sa prejavuje dosť výrazná závislosť medzi vysokým obsahom ílových častíc v pôde a obsahom mobilných foriem (obr. 4). Zrinitosť pôdy, najmä obsah koloidných zložiek podporuje zvýšený obsah kadmia v pôde (Kabata-Pendias et al., 2001).

Obr. 4: Vzťah obsahu mobilného kadmia a obsahu ílu



Záver

Výsledky výskumu potvrdili kontamináciu nivy vodného toku Štiavnica mobilnou formou kadmia. Na obsah tejto mobilnej frakcie majú vplyv fyzikálne (obsah ílu), ako aj chemické (pH, Eh, obsah organickej hmoty) pôdne vlastnosti. Poznatok o ich vplyve na obsah mobilnej frakcie kadmia, prípadne iných ťažkých kovov, môže byť využitý aj pri manažmente takto kontaminovaných lokalít a aplikácii vhodných remediačných opatrení.

PodĎakovanie

Výskum bol realizovaný pomocou prístrojového vybavenia z projektu OPVaV- ITMS-26210120024.

Literatúra

ÁRVAY, J., BAJČAN, D., TOMÁŠ, J., 2012: Kvalita zložiek životného prostredia v alúviu rieky Štiavnica. Nitra: SPU Nitra.

BLUME, H. P., BRUMMER, G., 1991: Prediction of heavy metal behaviour in soil by means of simple field tests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 22, 2, pp. 164 –174.

ELANZER, A., SALMAN, A. L., SELEEM, E. M., ABU EL ELLA, E. M., 2015: Assessment of some heavy metals pollution and bioavailability in roadside soil of Alexandria-Marsa Matruh Highway, Egypt. *International Journal of Ecology*.

FRANZ, E., ROMKENS, P., VANRAAMSDONK, L., VAN DER FEKS-KLRX, I., 2008: A chain modelling approach to estimate the impact of soil cadmium pollution on human dietary exposure. *Journal of Food Protection*, 71, pp. 2 504 – 2 513.

BOLAN, N. S., ADRIANO, D. C., MANI, P. A., DURAISAMY, A., 2003: Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. Effect of lime addition. *Plant and Soil*, 251, pp. 187 – 198.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., 2001: Trace elements in Sols and Plants. London: CRC Press, 2001, 409 p.

KHAN, S., REHMAN, S., KHAN, A. Z., KHAN, M. A., SHAH, M. T., 2010: Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgt, northern Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, pp. 1 820 – 1 827.

KOWALSKA, J., MAZUREK, R., GASIOREK, M., SETLAK, M., ZALESKI, T., WAROSZWSKI, J., 2016: Soil pollution indices conditioned by medieval metallurgical activity: A case study from Krakow (Poland). *Environmental Pollution*, 218, pp. 1 023 – 1 036.

LI, Y., TANG, H., HU, Y., WANG, X., AI, X., TANG, L., MATTHEW, C., CAVANAGH, J., QIU, J., 2016: Enrofloxacin at environmentally relevant concentrations enhances uptake and toxicity of cadmium in the earthworm *Eisenia fetida* in farm soils. *Journal of Hazardous Materials*, 308, pp. 312 – 320.

MAZUREK, R., KOWALSKA, J., GASIOREK, M., ZADROZNY, P., JÓZEFOWSKA, A., ZALESKI, T. et al., 2017: Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, 168, pp. 839 – 850.

MIKLOVIČ, D., 200: Obsah kadmia v rastlinách ovsa, raže a silážnej kukurice pestovaných na silne kontaminovanej fluvizemi. *Poľnohospodárstvo*, 46, 2, s. 85 – 95.

PAN, I. B., MA, J., WANG, X. L., HOU, H., 2016: Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels sources and spatial distribution. *Chemosphere*, 148, pp. 248 – 254.

SHUMAN, L. M., 1999: Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils. *Soil Science*, 164, 3, pp. 197 – 205.

VAN GESTE., C. A. M., 1992: The influence of soil characteristics on the toxicity of chemicals for earthworms: A review. *Ecotoxicology of Earthworms*, pp. 44 – 54.

WANG, M., CHEN, W., PENG, C. 2016: Risk assessment of Cd polluted paddy soils in the industrial and township areas in Hunan, Southern China. *Chemosphere*, 144, pp. 46 – 351.