

Formy ortuti v pôde z ekologického pohľadu

Milan Merva¹ a Ján Zaic¹

The mercury forms in soil and their ecological importance

Ecological and hygienic importance of mercury to environment results from its physical and chemical properties. At temperatures usual for the temperate climatic zone, the mercury is a liquid metal with relatively high tension of saturated vapours. Interaction of these vapours with a solid phase is realised predominantly by physical forces on the phase interface through the mediation of the adsorption mechanism. Contamination of the soil occurs and the soil consequently becomes an emitter of mercury since the processes of physical adsorption and desorption in the environment are reversible processes. On three examples the authors demonstrate the manifestations of physical adsorption and desorption on the soil samples and point out the relevant part of this contamination mechanism in the entire soil contamination. From the point of view of a possible separation of individual contributions to the solid phase contamination, either of anthropogeneous or natural origin, the authors recommend to use the recording of a thermodesorption curve for defining three regions characterizing the origin, or forms of mercury and its bound to the solid phase. Authors state that the current analytical methods for determining the mercury concentration in a solid phase provide an information on the so called entire mercury in it but do not distinguish individual mercury forms. From an ecological as well as hygienical point of view, the mercury content in a solid phase reveals more important from the physical adsorption, as it is the mercury form which is very mobil and interactive in respect of the other components of the environment.

Key words: mercury, forms of mercury, adsorption, thermodesorption, contamination, hygienic risk.

Úvod

Ekologické riziko ortuti vyplýva hlavne z antropogénnej činnosti, ktorá v regióne ťažby a spracovania ortuťonosných rúd podmieňuje lokálne vysoké koncentrácie ortuti. Hygienická významnosť ortuti v životnom prostredí je daná niektorými jej špecifickými vlastnosťami, ako napr. schopnosťou odparovať sa, prenikať do všetkých zložiek biosféry a transformovať sa z anorganickej formy na organickú. Výskyt Hg pár v životnom prostredí je prirodzeným dôsledkom fyzikálno-chemických vlastností ortuti (Prokofjev, 1981.; Mercury, 1987). V intervale teplôt nášho klimatického pásma je to tekutý kov s vysokým tlakom nasýtených pár a vysokou rýchlosťou odparovania. Obidve vlastnosti sú výrazne závislé na teplote a tlaku. Vzhľadom na svoju veľkú mernú hmotnosť a tekutosť sa prejavuje v prostredí značnou mobilitou, trieštením sa na malé kvapôčky a vytváraním mikrodisperzií. Pary majú schopnosť sorbovať sa do povrchov tuhej fázy. V atmosfére sa pary Hg prejavujú vertikálnym koncentračným gradientom, s najvyššou hodnotou v prízemnej vrstve. Všeobecným a dominujúcim mechanizmom interakcie pár ortuti s tuhou fázou je fyzikálna adsorpcia (Adsorpce; 1965).

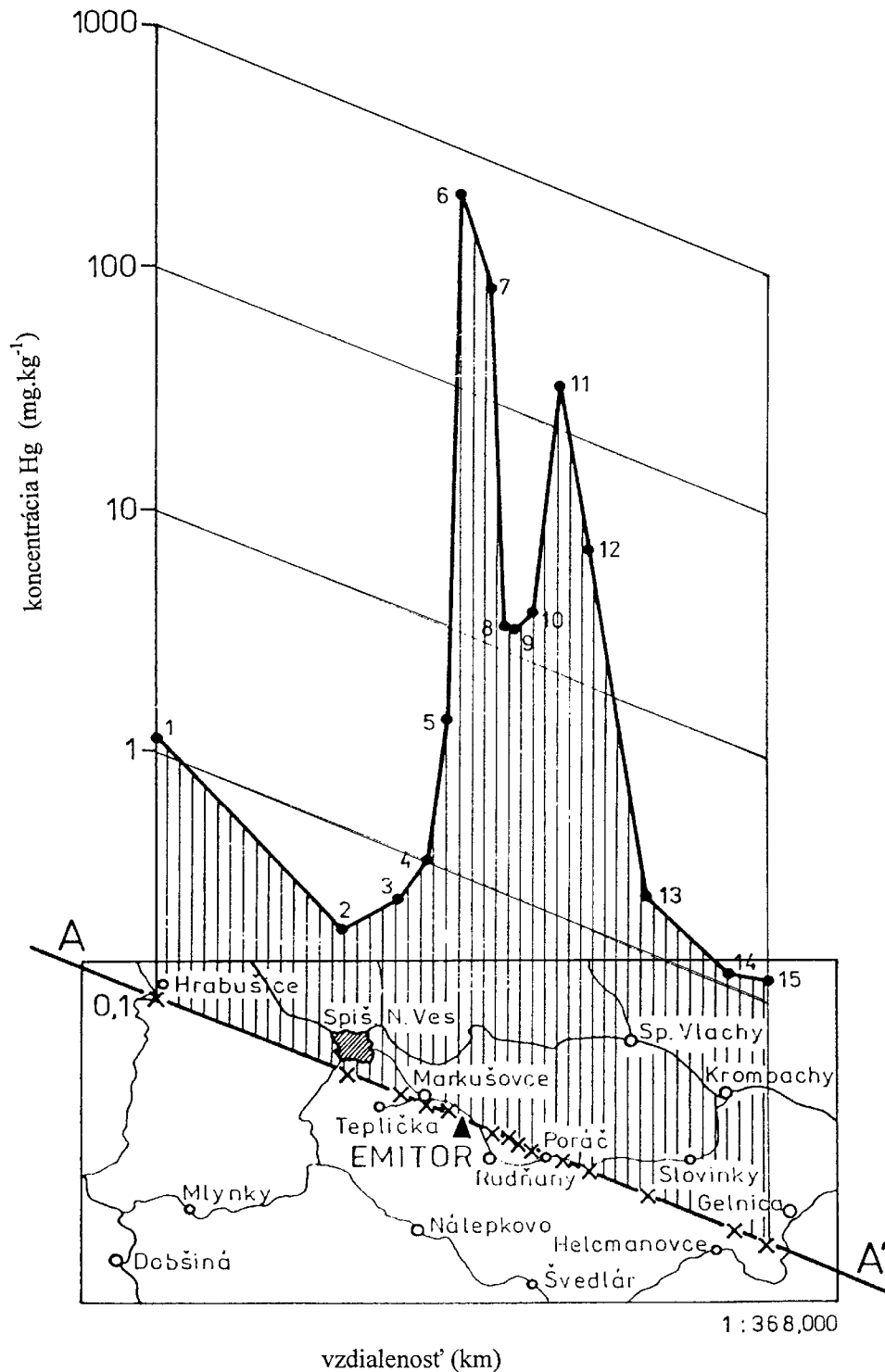
Experimentálna časť

Pre štúdium mechanizmu fyzikálnej sorpcie na tuhej fáze sme použili vzorky zemín z oblasti intenzívnej banskej ťažobnej a úpravárenskej činnosti (ŽB Rudňany), ktoré boli odobraté z povrchových partií horizontu do hĺbky 5 - 10 cm v rôznych vzdialenostiach od emitora ortuti. Koncentráciu ortuti sme určovali zo vzduchosuchých vzoriek na analyzátoch ortuti TMA-254, ktorý využíva princíp AAS a metódu studených pár. Pre názornosť uvádzame koncentračný profil Hg v zeminách v širokom okolí zdroja emisií v najaktuálnejšom azimute SZ - JV z obdobia rokov 1990-93. V tomto smere je tvarovaná geomorfológia územia, je to smer prevládajúcich vetrov a v tomto údolí

¹ Ing. Milan Merva a Ing. Ján Zaic, CSc., Ústav geotechniky SAV, O43 53 Košice, Watsonova 45
(Recenzenti: Prof. RNDr. Zdeněk Weiss, DrSc. a Doc. Ing. Michal Leško, CSc. Revidovaná verzia doručená 18.7.1997)

migrovala v priebehu rokov 1890 - 1991 výroba a spracovanie komplexných železných rúd s obsahom Hg (obr.1).

Z obrázku vidieť vysokú koncentráciu ortuti v zeminách v blízkosti zdroja emisií ortuti, ktorá so vzdialenosťou od zdroja rýchle klesá. Zvýšené hodnoty pozorujeme aj na miestach dávnej úpravárenskej a hutníckej výroby, ktorá na tomto území pretrváva od 14. storočia (na obr.1 bod 11). V prevažnej väčšine skúmaných vzoriek zo sledovaného územia prevyšuje koncentrácia ortuti hodnoty, ktoré stanovuje príslušná norma Slovenskej republiky (Príloha č.1 Rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540, tab.č.1)



Obr.1. Koncentrácia Hg v pôde v oblasti emitora (ŽB Rudňany) v smere SZ - JV, vyznačený na obr. líniou A - A'.

Kov	Najvyššie prípustné koncentrácie Hg			
	A	A1	B	C
Hg	(0,3)	---	2	10

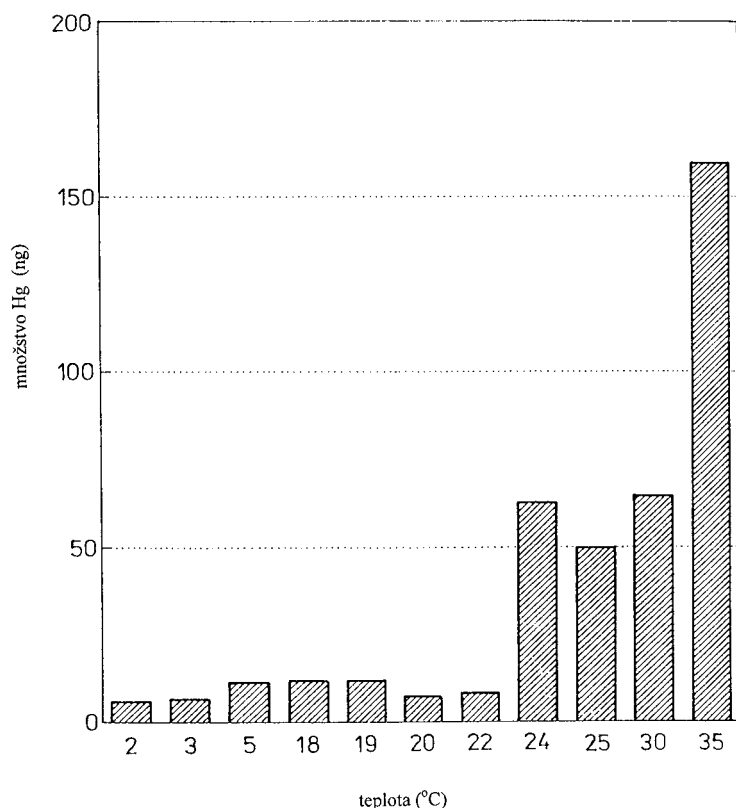
Tab.1. Najvyššie prípustné hodnoty koncentrácie ortuti v pôde. A - referenčná hodnota nekontaminovanej pôdy. Ak stanovená hodnota dosahuje, resp. prekračuje túto hodnotu znamená to, že obsah kovu je vyšší ako fónová (požadová) hodnota pre danú oblasť, A1 - referenčná hodnota vzťahujúca sa k hodnote A platná pre stanovenie vo výluhu 2M HNO₃, B - indikačná hodnota pre pôdu, ktorej kontaminácia bola analyticky preukázaná, C - indikačná hodnota pre asanáciu pôdy.

Pre experiment fyzikálne adsorpcie sme použili vzorku zeminy z oblasti blízko emitora ortuti. Vzorku sme podrobili tepelnému ohrevu na 400° C, aby prebehla desorpcia ortuti z povrchu vzorky a následne sme ju uložili po dobu 168 hod. v exikátore, v ktorom sa pri laboratórnej teplote voľne odparovala metalická ortuť. Hodnoty koncentrácie ortuti vo vzorke v priebehu experimentu sú uvedené v tab.č.2.

Vzorka	Koncentrácia ortuti (mg.kg ⁻¹)
východzia vzorka zeminy kontaminovaná ortuťou	11,60
tá istá vzorka desorbovaná pri teplote 400° C	0,21
desorbovaná vzorka podrobená pôsobeniu Hg pár po dobu 168 hod.	28,60

Tab.2. Koncentrácia ortuti v experimentálnej vzorke zeminy počas trvania experimentu.

Ako vidieť z tab č.2, vzorka po predchádzajúcej desorpcii zachytila značné množstvo pár ortuti. Toto je typické pre fyzikálnu adsorpciu, keď na povrchu tuhej fázy vzniká niekoľko vrstiev adsorbovaného plynu. Objemové množstvo sorbovaného plynu viazaného chemisorpčným mechanizmom je podstatne menšie, pretože neprebíha na celom povrchu, ale len na aktívnych centrách tuhej fázy.



Obr.2. Množstvo uvoľnenej ortuti zo vzorky pôdy pri teplotách 2 až 35° C.

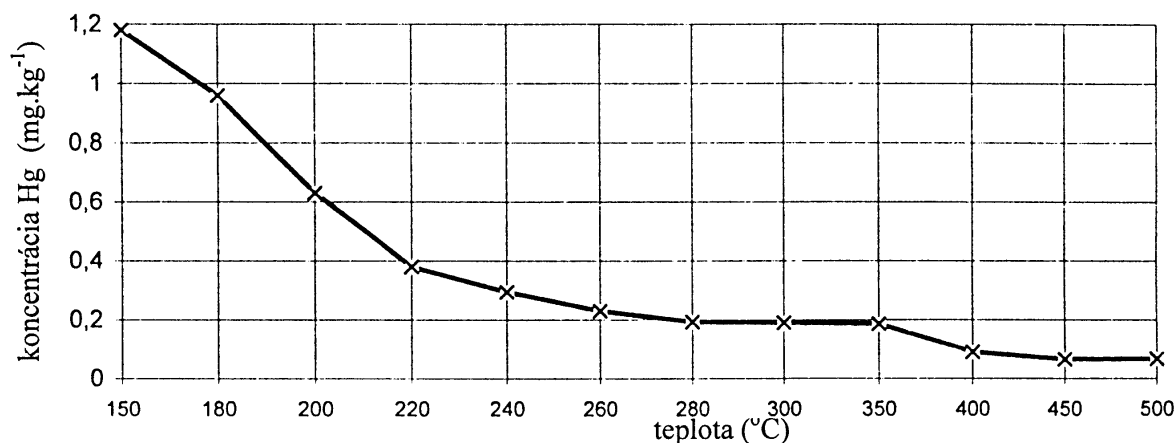
V ďalšom experimente sme sledovali uvoľňovanie pár ortuti z pôdy v závislosti na teplote, v intervale 2 až 35°C. Vzorku sme umiestnili do uzavretého prostredia s reguláciou teploty, pričom sme merali koncentráciu ortuti vo vzduchu nad vzorkou. Koncentráciu sme určovali metódou, ktorá využíva na zachytenie Hg pár zlatý amalgamátor (Merva et al., 1993). Východisková koncentrácia ortuti vo vzorke pred pokusom bola 22,9 mg.kg⁻¹. Emanácia Hg pár zo vzorky prebehla v celom intervale použitých teplôt. Na obr.2 je vynesená závislosť množstva ortuti zachytenej na amalgamátore v závislosti na teplote prostredia experimentu. Obdobný dej prebieha aj vo voľnej prírode, kde etapy fyzikálnej adsorpcie a desorpcie, resp.

zachytenie pár a ich opätovné uvoľnenie prebiehajú v závislosti od stavových veličín prostredia, t.j. od teploty, tlaku a objemu plynu. Vplyvom týchto dejov sa v životnom prostredí pôdny horizont a vegetácia stávajú pre ortuť v závislosti od prírodných

fyzikálnych procesov veľkoplošným dekontaminátorom ovzdušia, ale súčasne aj sekundárnym emitorom ortuti. Preto treba rátať s dlhodobým procesom kontaminácie atmosféry ortuťou z pôdneho horizontu aj

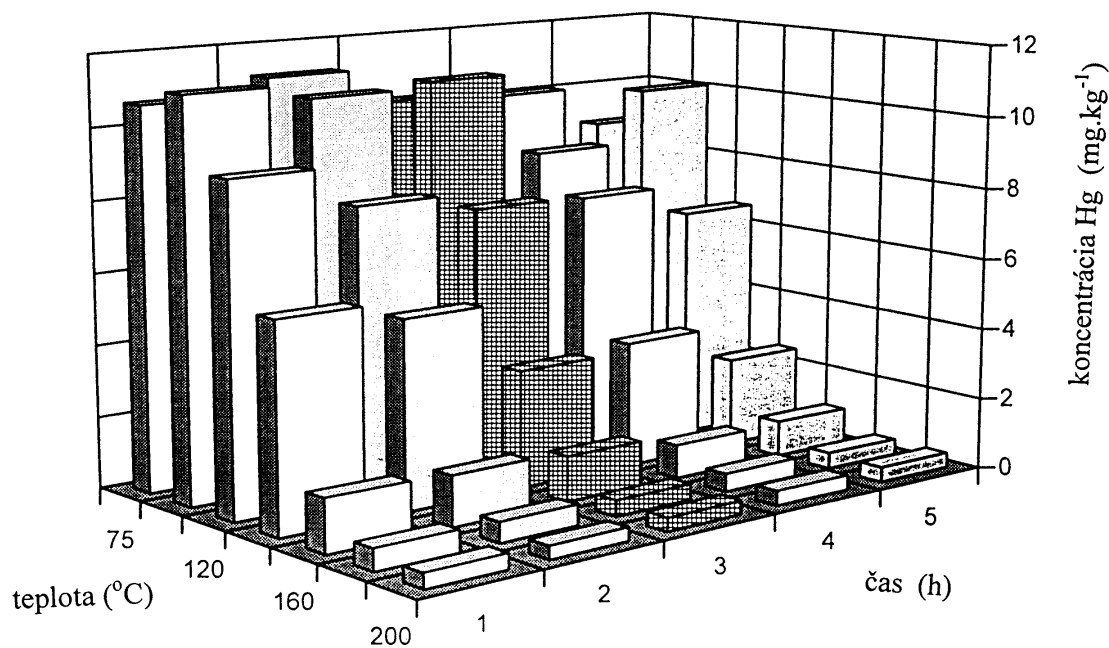
po ukončení antropogénnych emisií ortuti do atmosféry. V prípade ortuti teda neplatí všeobecne prijatý názor, že odstránením zdroja emisií škodlivej látky sme odstránili jej prítomnosť v atmosfére životného prostredia. Vzhľadom na dlhodobý proces dekontaminácie pôdneho horizontu tento problém pretrváva naďalej, úmerne časovej konštante dekontaminácie, ktorá sa pohybuje v rozmedzí 10^2 až 10^3 rokov (Merva et al., 1994). Z hygienického a ekologického pohľadu je tento jav v prírodnom prostredí špecifický a veľmi významný.

Interakcia pár ortuti s tuhú fázou sa realizuje fyzikálnymi silami na nižšej energetickej úrovni. To má za následok, že väzby medzi ortuťou a povrchom tuhej fázy sú slabé. Roztrhnutie týchto väzieb nastáva už pri relatívne nízkych teplotách. Dôkazom toho je priebeh desorpčnej krivky vzorky zeminy kontaminovanej ortuťou v závislosti na teplote (obr.3). Použili sme vzorku ornej pôdy zo vzdialenosti



Obr.3. Závislosť koncentrácie ortuti vo vzorke pôdy na teplote po jej termodesorpcii.

Obr.4. Hodnoty zvyškovej koncentrácie ortuti vo vzorke po jej termodesorpcii v závislosti na teplote a čase termodesorpcie.



4 km severne od zdroja emisií Hg, s východnou koncentráciou Hg $1,26 \text{ mg.kg}^{-1}$. Desorpciu sme uskutočnili výhrevom vzorky pri definovanej teplote a konštantnej dobe výhrevu (20 min.) a následne

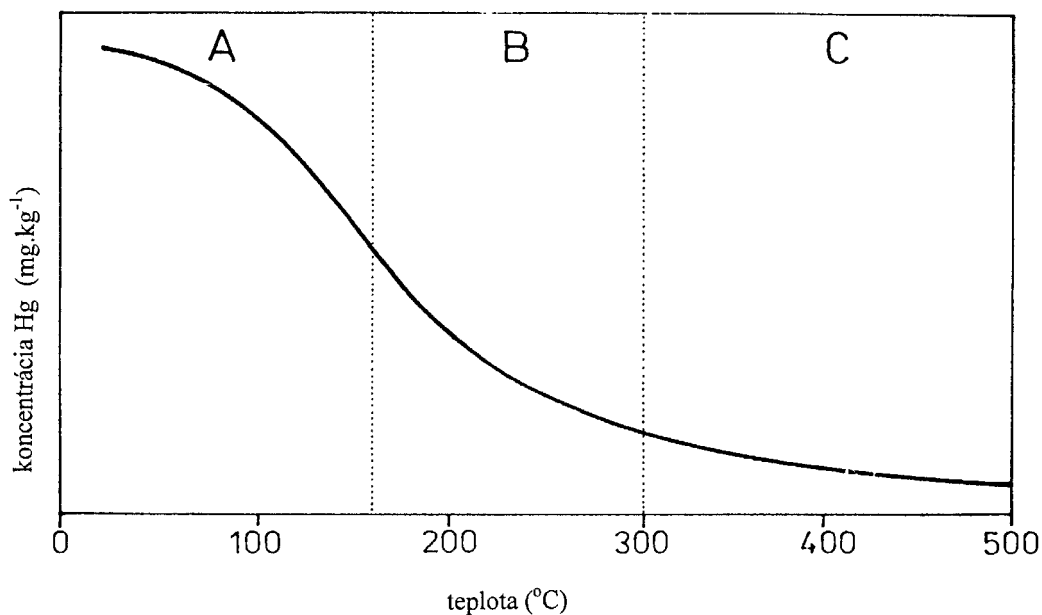
sme stanovili zbytkovú koncentráciu Hg vo vzorke po ohreve. Výrazný úbytok ortuti vo vzorke nastáva v okolí 120°C v závislosti na dobe ohrevu vzorky (obr.4). Z priebehu desorpčnej krivky vyplýva, že vo vzorke aj po vypudení fyzikálne viazanej ortuti zostáva určité množstvo ortuti, ktoré s teplotou iba mierne klesá. Ortuť uvoľňovaná zo vzorky pri vysokých teplotách má už iný charakter väzieb na nosnú materiu. Je to ortuť chemicky viazaná na komponenty zeminy alebo je štruktúrne viazaná v mineráloch, ktoré sú súčasťou zeminy.

Diskusia

Formy a genéza ortuti v tuhej fáze, napr. vo vzorkách pôdy sú podmienené pedogenetickými procesmi a príspevkom z antropogénnych zdrojov. Sú to (Prokofjev, 1981):

1. elementárna Hg^0 sorbovaná povrchmi pôdných disperzoidov z atmosféry (fyzikálna adsorpcia),
2. elementárna Hg^0 v mikrodisperznom stave, ktorá sa do pôdy dostala z kondenzačných procesov vo voľnej atmosfére,
3. elementárna Hg^0 adsorbovaná do priemyselných prachov, emitovaných antropogénnymi zdrojmi a sedimentovaných na pôdnom horizonte,
4. ortuť v priemyselných prachoch v mineralogickej forme, emitovaná antropogénnymi zdrojmi a sedimentovaná na povrchu pôdneho horizontu,
5. ortuť zabudovaná s štruktúrou minerálov, ktoré sú súčasťou pôdy (genetický pôvod),
6. dvojmocná ortuť (Hg^{2+}) viazaná kovalentnou väzbou na organickú hmotu, resp. anorganické pôdne komponenty,
7. organická forma ortuti, vznikajúca abiotickou metyláciou anorganickej ortuti, prípadne antropogénne vnesená do pôdy organickými hnojivami, rekultiváciou pôd sedimentmi z vodných nádrží alebo kalov z čistiarní odpadových vôd (Cibulka, 1991; Merva et al., 1994).

Z ekologického, ale aj z hygienického hľadiska je zaujímavá tá časť ortuti, ktorá je v pôdných disperzoidoch viazaná fyzikálnou adsorpciou, alebo sa tam nachádza v inej, napr. v elementárnej forme. Táto sa totiž vyznačuje mobilitou, schopnosťou odparovať sa do okolitého prostredia, ako aj zúčastňovať sa na fyzikálno-chemických procesoch prebiehajúcich vo voľnej prírode (vymývanie, rozpúšťanie vplyvom kyslých dažďov, transformačné deje), čím vytvára akútne hygienické riziko (Gomboš a Kupka, 1992; Gomboš et al., 1994). Pre určenie podielu fyzikálne viazanej ortuti v tuhej fáze môže sa použiť desorpčná krivka podľa obr.3. Priebeh desorpcie a rozkladu tuhej fázy môžeme v závislosti na teplote rozdeliť na tri základné oblasti (obr.5). Súčet úbytkov ortuti z tuhej fázy vplyvom teploty oproti východzej hodnote stanovenej zvlášť pre každú z troch oblastí, vyjadruje kvantitatívny podiel jednotlivých foriem ortuti na celkovej ortuti.



Obr.5. Schéma termodesorpcie a rozkladu jednotlivých zložiek ortuti v tuhej fáze. A - oblasť uvoľňovania fyzikálne viazanej ortuti, B - oblasť uvoľňovania chemicky viazanej ortuti, rozklad niektorých chemických zlúčenín Hg, C - oblasť uvoľnenia ortuti štruktúrne viazanej v mineráloch (cinabarit 340° C, metacinabarit 344° C až 470° C, tetraedrit, schwazit 350° C až 560° C).

Súčasný analytické metódy, ktorými sa stanovuje koncentrácia ortuti v tuhej fáze, nerozlišuje jednotlivé druhy ortuti. Výsledkom určenia je tzv. celková ortuť, ktorá sa stanoví najčastejšie metódou tepelného rozkladu vzorky, pri ktorom sa rôzne formy ortuti vo vzorke premenia na pary Hg a tie sa vyhodnocujú. V oblastiach so zvýšenou mineralizáciou pôdneho horizontu ortuťonosnými komponentmi, napr. v okolí ťažobných a spracovateľských závodov, je podiel štruktúrne viazanej ortuti v tuhej fáze relatívne vysoký. Keďže táto retenčná imobilná forma ortuti nepredstavuje pre životné prostredie akútne hygienické riziko, môže byť takto vyhodnotená vzorka pôdy z hygienického pohľadu nadhodnotená. Existencia troch rôznych foriem ortuti v tuhej fáze a ich rôzny fyzikálno-chemický charakter, vytvára pre zložky biosféry a zvlášť pre živé organizmy rôzny stupeň hygienického rizika.

Záver

Interakcia ortuťových pár s tuhou fázou sa uskutočňuje na fázovom rozhraní mechanizmom fyzikálnej adsorpcie. Poznaním mechanizmu tejto sorpcie je možné vysvetliť niektoré prejavy interakcie ortuti v životnom prostredí, interakciu ortuti so zložkami biosféry, kontaminačné a dekontaminačné procesy v pôde, ako aj emanáciu ortuťových pár z kontaminovaných prostredí. Formy, ako aj pôvod ortuti v pôde sú rôznorodé. Vo vzťahu k životnému prostrediu, k jeho kontaminácii, zaujímajú v pôde významné miesto relatívne mobilné fyzikálne formy ortuti, ktoré predstavujú pre človeka akútne hygienické riziko. V regiónoch so silnou baníckou a spracovateľskou činnosťou, ako aj so zvýšenou mineralizáciou pôdneho horizontu komponentmi s obsahom štruktúrne viazanej ortuti, môže byť podiel tejto formy ortuti vo vzorke pôdy dominantný alebo porovnateľný s fyzikálnymi formami ortuti, ktoré sa na túto vzorku naviazali ako príspevky z antropogénnych zdrojov. Metóda desorpcie vzorky pôdy tepelným ohrevom umožňuje rozlíšiť jednotlivé formy ortuti a tým aj kvalifikovanejšie posúdiť aktuálne hygienické riziko z ortuti pre oblasť, z ktorej vzorka pochádza. Súčasná hygienická norma určuje najvyššiu prípustnú koncentráciu ortuti v pôde. Táto koncentrácia sa analyticky stanovuje ako celková ortuť vo vzorke, bez jej rozlíšenia z hľadiska pôvodu ako aj z hľadiska akútneho rizika pre človeka.

Práca vznikla v súvislosti s riešením grantovej úlohy č.1366 a za podpory grantovej agentúry VEGA.

Literatúra

- Adsorpcie a katalýza na pevných látkach 1965: *Pokroky fyziky pevných látok VII. Nakladatelství ČSAV Praha 139 s.*
- Cibulka, J. et al. 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfére. *Academia Praha.*
- Gomboš, B. und Kupka, J. 1992: Transport, Transformation und Risiko von Quecksilber in der Umwelt: *Forum Städte-Hygiene, 43, 5-6, 152-155.*
- Gomboš, B., Merva, M., Koči, M. und Bobro, M. 1994: Risiko von Quecksilber für die Umwelt in der Nähe von anthropogenen Quellen. *Forum Städte-Hygiene, 45, 5-6, 133-136.*
- Mercury 1987: Air quality guidelines. *World Health Organisation. Copenhagen, 273-285.*
- Merva, M., Ďatelinka, I. a Bobro, M. 1994: Ortuť v sedimentoch a rybách. *Vodní hospodářství a ochrana ovzduší, 44, 11-12, 54-56.*
- Merva, M., Hančulák, J., Bobro, M. a Bálintová, M 1993: Príspevok k analytike ortuti v atmosfére. *Chemické listy, 82, 858-862.*
- Merva, M., Zaic, J. and Bobro, M. 1994: Reaction of certain components of the biosphere to contamination with mercury. *Transaction of the Technical University of Košice, 2, 4, 110-114.*
- Prokofjev, A.K. 1981: Chimičeskije formy rtuti, kadmija i cinka v prirodnych vodnych sredach. *Uspechi chimiji, Moskva, SSSR, vyp.1.*