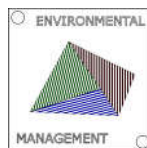


INHIBIČNÝ ÚČINOK Ca a Mg NA VSTUPOVANIE POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV DO RASTLINNÝCH ORGÁNOV NA HALDOVOM POLI PODLIPA V ĽUBIETOVEJ

Pavol MIDULA - Jana JUROKOVÁ - Jana DADOVÁ - Jozef KRNÁČ - Jiří KUPKA
- Jakub POTANČOK

INHIBITION EFFECT OF Ca AND Mg ON POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS INCORPORATION TO PLANT ORGANS AT PODLIPA DUMP-FIELD AT ĽUBIETOVÁ



ABSTRAKT

Krajinné zložky v oblasti haldového poľa Podlipa v Ľubietovej sú kontaminované potenciálne toxickými prvkami: Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, As a Sb. Pôda na referenčnej ploche má mierne alkalický charakter, kým antropozem na kontaminovanej ploche zodpovedajú mierne kyslým slabo prevzdušneným pôdam. Pôdne koloidy majú negatívny náboj. Zvýšená biodostupnosť potenciálne toxických prvkov sa preukázala len v prípade niektorých kovov. Pomer Ca/Mg je typický pre kyslý charakter hornín a negatívna korelácia Ca/Ag, Ca/As, Ca/Sb, Mg/Fe, Mg/Cu, Mg/Zn, Mg/Pb, Mg/Ni indikuje, že Ca a Mg pôsobia na vstupovanie vyššie uvedených potenciálne toxických prvkov do rastlinných orgánov inhibične.

KLÚČOVÁ SLOVÁ: potenciálne toxické prvky, vápnik, horčík, inhibičný účinok

ABSTRACT

The country components in area of the dump-field Podlipa at Ľubietová is contaminated by potentially toxic elements: Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, As a Sb. The soil at reference area has slightly alkaline character and the anthroposol on dump-material is moderately acid and only slightly aerated. The soil colloids has negative charge. The Ca/Mg ratio is typical for acid rock types and the negative Ca/Ag, Ca/As, Ca/Sb, Mg/Fe, Mg/Cu, Mg/Zn, Mg/Pb, Mg/Ni ratio indicates that Ca and Mg inhibit the input of the mentioned potentially toxic elements to the plant organs.

KEY WORDS: potentially toxic elements, calcium, magnesium, inhibition effect

RESEARCH TYPE: research paper

JEL classification:

P28 - Natural Resources; Energy; Environment

Q01 - Sustainable Development

Q56 - Environment and Development; Environment and Trade; Sustainability; Environmental Accounts and Accounting; Environmental Equity; Population Growth

Úvod

Haldové pole Podlipa v Ľubietovej (obr. 1) reprezentuje územie zmenené historickou exploatáciou Cu/Ag-rúd. Zmeny pH a Eh v technogénnych sedimentoch spôsobujú uvoľnenie potenciálne toxických prvkov (PTP) z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej

a povrchovej vody. Riziko acidifikácie je vodítkom pre stanovenie stupňa rizika environmentálnej kontaminácie krajiny PTP. Nand a Verloo (1985) charakterizovali mobilnú frakciu kovov ako sumu rozpusteného podielu kovov v kvapalnej fáze a podielu, ktorý síce ostáva v pevnej fáze, avšak môže postupne prejsť do pôdneho roztoku. Na akumuláciu PTP v rastlinných orgánoch má vplyv celý rad činiteľov ako napr. koncentrácia PTP v pôde, vlastnosti pôdy (množstvo a charakteristika organickej zložky, pôdna reakcia, obsah prvkov Ca/Mg, ktoré majú často inhibičné vlastnosti, prítomnosť ílových minerálov, kationová výmenná kapacita atď. (Čurlík et al., 2015).



Obr. 1 Haldové pole Podlipa v Lubietovej

Zmyslom metódy chemickej stabilizácie je aplikovanie prídavných látok minerálneho alebo organického pôvodu, ktoré fungujú ako sorbenty minimalizujúce transfer a tak isto aj biodostupnosť potencióálne toxických prvkov nachádzajúcich sa v kontaminovanej pôde. V praxi sa často používajú fosfáty, zeolity, ílové minerály, nano-oxidy železa a mangánu, rôzne organické materiály, vápnenec alebo navyšovanie množstva Ca a Mg ako zásaditých zložiek pôdy (Castaldi et al., 2005).

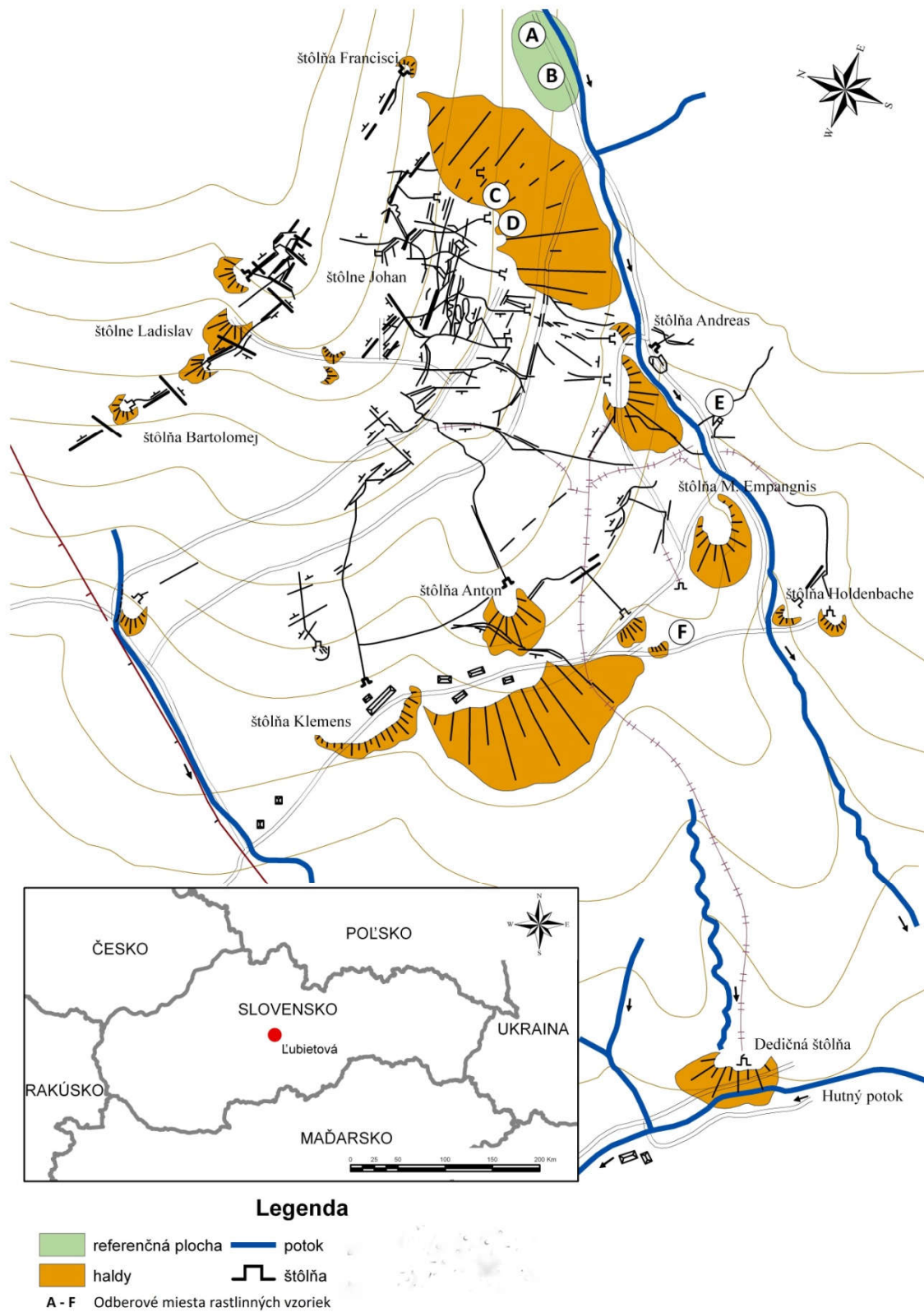
Vstupovanie PTP do rastlinných orgánov je ovplyvnené do istej miery aj pomerom Ca/Mg v sorpčnom komplexe pôd. Všeobecne známy je aj pozitívny vplyv nízkych hodnôt pH na zväčšenie biodostupnosti PTP do rastlinných orgánov. Lubietovské Cu-ložisko je lokalizované v horninovom súbore prevažne kyslých pôd takže pomer Ca/Mg je > 1 . Vápnik je prvok ktorý má prevažne väčšiu mieru rozpustnosti a v dôsledku toho aj vyšší stupeň biodostupnosti v zrovnaní s Mg ktorý vo sa spravidla akumuluje v hlbších horizontoch pôdy. Jednou z príčin akumulácie Ca vo vrchnejších vrstvách pôdy je aj hromadenie Ca v odumretých častiach rastlín (Bowen, 1979; Dadová et al., 2014).

METODIKA PRÁCE

Na haldovom poli Podlipa boli odobraté 4 vzorky pôd z kontaminovanej oblasti, 2 pôdne vzorky z referenčnej plochy a 10 vzoriek rastlín (2 jedinci: *Abies alba*, *Pinus sylvestris*, *Betula pendula*, *Quercus petraea*, *Salix fragilis*) z plochy kontaminovanej ako aj z referenčnej plochy (obr. 2).

Rastlinné druhy (ich počet) a ich výber bol obmedzený ich výskytom. Odobraté boli hlavne druhy rastlín dominantného charakteru, u ktorých sa predpokladala tolerancia voči PTP, respektíve toxickým prvkom alebo ich akumulácia. Korene, stonky a listy boli u všetkých vzoriek odobraté samostatne, ako aj pôda, ktorá tvorila súčasť koreňového balu rastliny.

Zo vzoriek pôd sa v terénnych podmienkach odstránili veľké častice a vzorky sa čiastočne homogenizovali. Následne sa v laboratórnych podmienkach homogenizovali, poprípade lyofilizovali a prebehlo sušenie pri izbovej teplote.



Obr. 2 Lokalizácia odberu pôdnych vzoriek z referenčnej plochy (A,B) a z odvalov (C-F)

Tab. 1 Lokality odberu vzoriek, z ktorých sa následne vypočítali korelačné faktory pre stanovenie inhibičného vplyvu Ca a Mg na vstupovanie potenciálne toxických prvkov do rastlinných orgánov

Lokalita/Prvok	Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Sb
C	+							
D	+	+	+			+	+	+
E	+		+	+	+	+		
F		+	+	+	+		+	+

Pôda i rastliny boli analyzované v ACME laboratory, Vancouver, Kanada. Analýza pôdy i rastlín sa uskutočnila z 0,5 g navážky. Vzorka sa rozložila v koncentrovanej kyseline dusičnej a v lúčavke kráľovskej. Tie isté prvky ako u abiotických vzoriek sa stanovili ICP/MS analýzou. As a Sb sa v abiotických i rastlinných vzorkách stanovili metódou HGAAS (hydridovým systémom) v laboratóriu Geologického ústavu Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave potlakovom rozklade v lúčavke kráľovskej, Pre súčasnú etapu výskumu boli zvolené nasledovné prvky: Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Ni, Co, As a Sb.

Hodnoty aktívneho pH [pH_{H_2O}] vo vzorke sa stanovili vo vodnom výluhu a hodnoty výmennej (puľračnej) kyslosti [pH_{KCl}] vo výluhu 1M roztoku KCl ($c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$). Podobne hodnoty oxidačno-redukčného potenciálu [mV] sa stanovili v o vodnom výluhu [Eh_{H_2O}] a vo výluhu 1 M roztoku KCl [Eh_{KCl}] podľa metodiky opísanej Sobekom et al. (1978). Do 10 g vzorky sa pridalo 20 ml destilovanej vody alebo 1 M roztoku KCl a po dvoch hodinách miešenia elektromagnetickým miešadlom bolo stanovené pH/ Eh pH-metrom WTW Multi 3420 s redox-elektrodou typu SenTix ORP s referenčným systémom Ag/AgCl (elektrolyt 3 M KCl). Analyzované hodnoty boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektródu podľa Pittera (2009).

Nakoľko hodnoty Eh sú závislé od pH pôdneho roztoku, pre porovnateľnosť Eh hodnôt pri rozličnom pH bol využitý výpočet faktora rH_2 zo vzťahu:

$$rH_2 = Eh_{KCl}/30 + 2pH_{KCl}$$

Podľa Richtera a Hlušeka (2003) je pre podmienky foriem prijateľnosti živín rastlinným koreňovým systémom optimálny pohyb hodnôt faktora rH_2 v rozmedzí od 28 do 34, pokiaľ má hodnotu < 20 ide o neprevzdušnenú, resp. oglejenú pôdu. Tento typ pôdneho prostredia umožňuje existenciu iba vybraným druhom organizmov adaptovaným na špecifické podmienky.

Hodnota rozdielu (D_{pH}) aktívneho pH a výmenného (puľračného) pH pôdy/technogénnych sedimentov umožňuje zistiť charakter sorpčného komplexu a kationovú výmennú kapacitu (McNeill, 1992), $D_{pH} = pH_{H_2O} - pH_{KCl}$. Pozitívne hodnoty D_{pH} poukazujú na výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom, naopak negatívne hodnoty D_{pH} určujú prítomnosť pôdnych koloidov s kladným nábojom.

Hodnoty Eh sa zmerali po dvojhodinovom miešaní vzorky v roztoku (10 g vzorky a 25 ml destilovanej vody resp. roztoku KCl).

VÝSLEDKY

Obsah potenciálne toxických prvkov v pôde

Výsledky analýzy PTP v pôdnych vzorkách z kontaminovanej plochy a z referenčnej plochy pomocou metódy ICP s indukčne viazanou plazmou sú uvedené v tab. 2.

Hodnoty pH a Eh v pôdach na referenčnej ploche a v antrozemiach na odvaloch sú uvedené v tab. 3. Aktívne pH_{H_2O} aj výmenné H_{KCl} vykazujú z chemického hľadiska blízko neutrálne hodnoty (v priemere 7,25 a 7,02), čo v zmysle klasifikácie pôd podľa Čurlíka (2015) zodpovedá mierne alkalickým pôdam. Hodnoty aktívneho a výmenného pH v pôde na kontaminovanej ploche odvalov je o niečo nižšie (5,40 a 5,19), čo v zmysle pedologickej klasifikácie zodpovedá mierne kyslým pôdam. Priemerné Eh na referenčnej ploche stanovené v suspenzii s destilovanou vodou je -31 a v suspenzii 1M KCl -14, čo v oboch prípadoch v kombinácii s údajmi rH_2 naznačuje, že ide o slabo prevzdušnené (čiastočne oglejené) pôdy s mierne anoxickým charakterom. Naopak, Eh pôd na odvaloch (56 a 67) vykazuje hodnoty typické pre zvetraliny v oxidačnom prostredí (tab. 3).

Tab. 2 ICP-MS analýzy vybraných potenciálne toxických prvkov v kontaminovanej pôde haldového poľa a na referenčnej ploche

Stano- vište	%			mg.kg ⁻¹								
	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Co	As	Sb
	referenčná plocha											
A	1,38	0,02	0,34	25	39	16,1	0,1	0,1	8,5	5,1	7	10,4
B	1,12	0,14	0,34	390	36	13,6	0,3	0,1	7,8	7,1	32	17,5
x	1,25	0,08	0,34	208	38	14,9	0,2	0,1	8,2	6,1	20	14,0
	haldové pole											
C	2,58	0,05	0,52	541	20	24,1	1,6	0,1	31,6	53,6	294	39,2
D	2,14	0,04	1,41	1977	23	7,9	0,3	0,1	17,1	36,2	34	15,6
E	2,25	0,04	0,61	6766	19	17,7	0,7	0,1	25,8	34,9	153	26,4
F	1,61	0,04	0,52	1388	29	16,2	0,6	0,3	16,6	15,1	85	17,7
x	2,15	0,04	0,77	2668	23	16,5	0,8	0,1	22,8	35,0	142	24,7

Hodnoty r_{H_2} a D_{pH} vypočítané na základe výmenného pH/Eh sú prezentované v tab. 3. Výsledky výpočtu r_{H_2} sú pre všetky pôdy (rovnako pre antrozeme na odvaloch ako aj pre pôdy odobraté z referenčnej plochy) typické pre slabo prevzdušnené pôdy. Hodnoty D_{pH} sú až na jednu výnimku vo vzorke B z referenčnej plochy kladné, čo indikuje, že pôdne koloidy majú negatívny náboj.

Tab. 3 Hodnoty aktívneho a výmenného pH/Eh v kontaminovanej pôde a na referenčnej ploche

Stanovište	H ₂ O		1M KCl		r_{H_2}	D_{pH}
	pH	Eh	pH	Eh		
	referenčná plocha					
A	6,95	22	6,11	30	13,22	0,84
B	7,34	-84	7,93	-58	13,93	-0,59
x	7,25	-31	7,02	-14	13,58	0,22
	kontaminovaná plocha					
C	5,42	36	5,22	42	11,84	0,20
D	5,03	83	5,01	85	12,85	0,02
E	5,25	71	5,14	78	12,88	0,11
F	5,89	34	5,40	63	12,90	0,49
x	5,40	56	5,19	67	12,61	0,21

Potenciálne toxické prvky kovy v orgánoch drevín

Obsahy študovaných kovov v orgánoch drevín na kontaminovaných haldových stanoviskách (tab. 4) klesajú v rade: Fe → Mg → Ca → Cu → As → Co → Sb → Zn → Ni → Pb → Ag → Cd → Au. Poradie obsahu kovov v drevinách odobratých z referenčnej plochy vykazujú isté odlišnosti (tab. 5).

V poradí prvých piatich prvkov (Fe → Mg → Ca → Cu → As) sa zmena nezaznamenala, avšak ďalšie prvky vykazujú voči drevinám z haldového poľa v poradí isté zmeny.

Obsah týchto prvkov (kovov) klesá v poradí: Pb → Sb → Zn → Ni → Co → Ag → Cd → Au.

Hlavným zdrojom PTP sú sulfidické rudné minerály, bohaté hlavne na prvky Fe, As, Sb a Cd s prímiesou Ag (≠Ni a Co).

Výnimku tvorí Mg, ktorého časť má pôvod v zvetrávaní okolných hornín a Ca, ktorého zdroj tvoria uhličitanové horniny (vápence a dolomity).

Tab. 4 Obsah potenciálne toxických prvkov v orgánoch drevín z haldového poľa

Drevina	Vzorka	Stano- vište	Časť dreviny	Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Co	As	Sb
				mg.kg ⁻¹									
<i>Abiesalba</i>	L-11	D	koreň	125,2	10,8	22,14	15,4	3,10	0,06	6,20	1,25	0,49	0,96
			konár	221,6	8,0	27,70	15,5	1,40	0,05	5,40	1,80	1,34	0,34
			ihličie	73,2	8,7	8,70	31,5	20,80	0,04	5,42	1,60	2,24	1,14
			x	140,0	9,16	19,51	20,8	8,50	0,05	5,67	1,55	1,33	0,78
	L-12	D	koreň	147,3	13,6	24,16	17,3	3,98	0,08	6,20	1,74	0,51	1,04
			konár	237,2	10,1	30,94	18,6	2,09	0,06	5,40	2,32	1,66	0,64
			ihličie	101,6	11,9	11,04	40,3	22,33	0,04	6,11	2,42	2,42	1,48
			x	162,0	11,8	22,04	25,4	9,46	0,06	5,9	2,16	1,53	1,05
<i>Pinussyl-vestris</i>	L-19	C	koreň	156,8	28,1	15,00	14,5	0,70	0,03	2,70	2,30	0,42	0,50
			konár	164,6	2,9	15,70	32,2	3,04	0,03	2,50	1,30	0,56	0,13
			ihličie	148,5	59,9	44,30	38,3	8,00	0,10	4,90	2,50	0,15	0,04
			x	156,6	30,3	25	28,3	3,91	0,05	3,37	2,03	0,38	0,22
	L-20	E	koreň	148,0	25,4	15,00	10,3	0,55	0,02	2,33	1,98	0,22	0,32
			konár	179,2	2,5	15,70	28,1	2,84	0,02	2,41	1,00	0,36	0,10
			ihličie	103,2	52,4	40,20	38,3	6,04	0,09	5,22	3,10	0,11	0,02
			x	143,4	26,8	23,4	25,6	3,14	0,04	3,32	2,03	0,23	0,15
<i>Quercuspetraea</i>	L-13	C	koreň	274,6	9,2	59,00	57,1	40,10	0,10	11,80	3,50	0,50	0,25
			konár	204,1	0,0	41,70	4,7	2,04	0,10	4,70	1,00	0,64	0,09
			listy	85,2	8,1	10,30	28,6	30,30	0,06	3,70	1,00	0,77	0,11
			x	188,0	5,8	37	30,1	24,15	0,09	6,73	1,83	0,66	0,15
	L-14	E	koreň	305,0	6,4	48,10	54,1	32,47	0,07	9,82	2,75	0,30	0,19
			konár	254,9	0,0	35,66	3,1	1,74	0,08	2,63	0,70	0,37	0,07
			listy	105,5	5,7	7,87	22,4	25,39	0,03	1,74	0,82	0,68	0,10
			x	221,8	4,03	30,54	29,9	19,87	0,06	4,73	1,42	0,45	0,12
<i>Betulapendula</i>	L-15	D	koreň	91,7	7,1	16,80	24,1	0,02	0,08	5,80	0,90	2,14	2,90
			konár	158,5	6,6	16,70	18,6	2,90	0,04	3,50	0,70	1,50	0,30
			listy	380,0	25,3	35,40	3,8	8,20	0,08	10,90	3,40	1,29	0,14
			x	210,1	13	68,9	15,5	3,71	0,07	6,73	1,67	4,93	1,11
	L-16	D	koreň	77,4	5,8	14,43	19,5	0,01	0,11	4,68	0,78	1,98	2,14
			konár	122,5	5,3	14,11	14,6	2,40	0,06	3,41	0,60	1,32	0,27
			listy	298,7	19,2	39,33	4,1	6,12	0,07	8,95	2,95	1,11	0,09
			x	166,2	10,1	22,62	12,7	2,84	0,08	5,68	1,44	1,47	0,83
<i>Salixfragilis</i>	L-17	F	koreň	415,6	63,5	84,00	6,0	0,20	0,20	13,00	9,70	2,84	0,21
			konár	131,3	0,0	20,80	6,3	5,30	0,05	3,70	0,60	0,26	0,15
			listy	565,9	0,0	74,10	98,6	0,80	0,20	21,00	6,20	0,52	0,11
			x	370,9	21,2	59,63	37,0	2,10	0,15	12,57	5,50	1,21	0,16
	L-18	F	koreň	322,8	75,4	91,08	7,1	0,27	0,27	15,02	11,06	3,42	0,30
			konár	99,4	2,3	24,85	8,2	6,36	0,13	4,17	0,99	0,47	0,24
			listy	394,1	2,7	82,16	101,7	1,43	0,44	25,03	7,11	0,73	0,31
			x	272,1	26,8	66,03	39,0	2,69	0,28	14,74	6,39	1,54	0,28

Tab. 5 Obsah potenciálne toxických prvkov v orgánoch drevín z referenčnej plochy

→

Drevina	Vzor-ka	Stano-vište	Časť dreviny	Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Co	As	Sb
				mg.kg ⁻¹									
<i>Abiesalba</i>	L-11	D	koreň	0,021	8,56	33,2	5,49	84	0,83	1,1	0,35	0,6	1,76
			konár	0,010	18,26	71,0	2,61	38	0,73	2,4	1,43	0,3	0,38
			ihličie	0,007	6,94	34,0	0,59	34	0,11	3,8	0,67	0,2	0,55
			x	0,013	11,25	46,1	2,90	52	0,56	2,4	0,82	0,4	0,89
	L-12	D	koreň	0,017	9,66	32,9	6,11	92	1,23	2,4	0,09	0,9	2,21
			konár	0,009	19,37	73,1	3,76	43	0,84	4,3	1,22	0,7	0,78
			ihličie	0,004	8,02	35,2	1,48	36	0,18	6,2	0,55	0,4	1,05
			x	0,010	12,35	47,1	3,78	57	0,75	1,7	0,62	0,7	1,35
<i>Pinussylvestris</i>	L-19	C	koreň	0,015	108,93	21,5	1,59	239	0,59	1,8	1,40	0,3	1,52
			konár	0,009	21,22	32,3	1,23	195	0,16	1,3	1,62	0,8	1,91
			ihličie	0,009	40,85	27,1	1,51	240	0,56	1,0	2,27	0,4	5,87
			x	0,011	57	26,97	1,44	225	0,44	1,37	1,76	0,5	3,1
	L-20	E	koreň	0,021	98,73	18,4	1,40	197	0,48	1,6	1,20	0,2	0,43
			konár	0,015	11,44	22,2	1,21	147	0,09	1,0	1,44	0,7	0,81
			ihličie	0,015	31,45	26,3	1,61	240	0,44	0,9	2,03	0,3	4,47
			x	0,017	47,21	22,3	1,41	195	0,34	1,17	1,56	0,4	1,9
<i>Quercuspetraea</i>	L-13	C	koreň	0,011	33,32	35,2	3,33	295	0,30	1,1	7,52	0,4	1,23
			konár	0,006	7,24	26,8	0,76	14	0,14	0,7	0,63	0,1	1,16
			listy	0,019	9,67	37,2	1,82	41	0,22	6,0	0,56	0,3	0,29
			x	0,012	16,74	33,07	1,97	167	0,22	2,6	2,9	0,27	0,89
	L-14	E	koreň	0,007	41,13	41,2	4,23	367	0,50	2,3	8,12	1,1	2,53
			konár	0,004	10,27	29,7	1,13	42	0,22	1,5	0,75	0,3	2,11
			listy	0,015	12,57	44,1	2,62	98	0,36	7,9	0,66	0,7	1,32
			x	0,009	21,32	38,33	2,66	169	0,36	3,9	3,18	0,7	1,99
<i>Betulapendula</i>	L-15	D	koreň	0,009	17,48	18,4	0,80	1	0,19	2,7	0,33	0,3	0,98
			konár	0,005	15,77	172,5	1,48	45	0,56	0,6	1,38	0,1	0,20
			listy	0,008	23,48	206,2	0,43	27	0,36	4,4	3,28	0,2	0,15
			x	0,007	18,91	132,4	0,9	24	0,37	2,57	1,66	0,2	0,44
	L-16	D	koreň	0,011	15,25	12,3	0,60	1	0,13	2,3	0,22	0,2	0,72
			konár	0,007	13,74	89,4	0,98	38	0,44	0,4	1,02	0,1	0,16
			listy	0,011	19,28	176,2	0,28	20	0,38	4,0	2,16	0,2	0,11
			x	0,01	16,09	92,63	0,62	20	0,32	2,23	1,13	0,17	0,33
<i>Salixfragilis</i>	L-17	F	koreň	0,073	8,69	72,7	1,19	9	1,60	1,9	0,44	0,8	0,96
			konár	0,017	17,76	149,0	0,88	34	1,68	7,8	0,62	0,2	1,31
			listy	0,012	16,13	239,5	0,54	27	1,90	3,0	1,12	<0,1	0,25
			x	0,034	14,19	153,7	0,87	23,3	1,73	4,23	0,73	0,36	0,84
	L-18	F	koreň	0,080	7,49	66,8	1,10	6	1,41	1,9	0,25	0,7	0,88
			konár	0,024	14,33	122,9	0,69	30	1,55	7,8	0,43	0,1	1,26
			listy	0,020	13,17	198,4	0,34	21	1,97	3,0	0,99	<0,1	0,20
			x	0,041	11,66	129,4	0,71	19	1,64	4,23	0,56	0,3	0,78

Vplyv pH na vstupovanie potenciálne toxických prvkov do orgánov drevín

Korelačné koeficienty r , vyjadrujúce závislosť pôdnej reakcie pH voči obsahu jednotlivých PTP v orgánoch drevín, sú prezentované v tab. 6. Na referenčnej ploche sa preukázali negatívne hodnoty koeficientu r len u Fe a Co. Na kontaminovanej ploche haldových polí a v ich okolí je situácia odlišná: tu sa negatívna korelačná závislosť medzi hodnotami pH a obsahmi kovov v drevinách preukázala u Ag, As a Sb. V tejto súvislosti je potrebné poznamenať, že aj pozitívne korelačné koeficienty r u ostatných kovov majú značne nízke hodnoty.

Tab. 6 Korelačné koeficienty r , vyjadrujúce vzťah pH voči potenciálne toxickým prvkom Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Ni, As a Sb v oblasti referenčnej plochy a kontaminovanej plochy v oblasti haldového poľa

Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Co	Ni	As	Sb
referenčná plocha									
-0,201	0,137	0,158	0,200	0,168	0,105	-0,063	0,098	0,348	0,347
kontaminovaná plocha									
0,452	0,241	0,636	0,295	-0,100	0,641	0,590	0,507	-0,059	-0,410

Vysvetlivky k tab. 6 - 8: negatívne korelačné koeficienty sú zvýraznené boldom

Vplyv Ca a Mg na vstupovanie potenciálne toxických prvkov do orgánov drevín

Údaje v tab. 7 prezentujú korelačné koeficienty medzi obsahmi Ca v pôde a vybranými PTP v študovaných drevinách. Všetky kovy vykazujú voči Ca veľmi nízky stupeň korelácie, avšak negatívnu koreláciu preukazujú len dvojice Ca/Fe a Ca/Co, čo naznačuje, že Ca na referenčnej ploche pôsobí inhibične len na vstup Fe a Co do rastlinných orgánov. Obsahy Mg na oboch stanovištiach referenčnej plochy sú rovnaké (0,34 %) a preto sa korelácia medzi obsahmi Mg a PTP nedá vypočítať.

Tab. 7 Korelačné koeficienty vyjadrujúce vzťah Ca a Mg v pôde voči potenciálne toxickým prvkom Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Ni a Sb v drevinách v oblasti referenčnej plochy

Ca/Fe	Ca/Cu	Ca/Zn	Ca/Pb	Ca/Ag	Ca/Cd	Ca/Co	Ca/Ni	Ca/As	Ca/Sb
- 0,201	0,137	0,158	0,200	0,168	0,105	-0,063	0,098	0,244	0,347

Vysvetlivky: negatívne korelačné koeficienty sú zvýraznené boldom

Priemerný obsah prvkov Ca a Mg v pôde (resp. v technogénnych sedimentoch) v oblasti haldového poľa je 0,61 % a 3,06 %. Obsahy Mg v pôde vykazujú voči Ca vyššie hodnoty; pomer Ca/Mg = 0,199. Korelačný koeficient Ca/Mg je mimoriadne nízky ($r = 0,0513$), čiže závislosť medzi týmito prvkami je nízka.

Tab. 8 Korelačné koeficienty vyjadrujúce vzťah obsahu Ca a Mg v pôde voči potenciálne toxickým prvkom Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Ni a Sb v drevinách z oblasti haldových polí

Ca/Fe	Ca/Cu	Ca/Zn	Ca/Pb	Ca/Ag	Ca/Cd	Ca/Ni	Ca/As	Ca/Sb
0,545	1,898	0,879	0,991	-0,610	0,548	0,981	-0,578	-0,950
Mg/Fe	Mg/Cu	Mg/Zn	Mg/Pb	Mg/Ag	Mg/Cd	Mg/Ni	Mg/As	Mg/Sb
-0,605	-0,949	-0,417	-0,991	0,610	0,548	-0,981	0,486	0,950

Negatívna korelácia Ca/Ag, Ca/As, Ca/Sb, Mg/Fe, Mg/Cu, Mg/Zn, Mg/Pb a Mg/Ni indikuje, že Ca a Mg pôsobia na vstupovanie vyššie uvedených potenciálne toxických prvkov do rastlín inhibične.

DISKUSIA

Kontaminácia krajinných zložiek PTP predstavuje významné environmentálne riziko (Xu et al., 2017). Sanáciu podzemnej a povrchovej vody na študovanej lokalite sa darí úspešne riešiť pomocou Fe⁰-bariéry bariéry zo žihaneho dolomitu, ktoré odstraňujú z vody kontaminanty (Cu, Pb, Zn, Cu, Cd, As, Sb a iné; Kupka et al., 2015). Pôdy v okolí haldového poľa sú tvorené mierne kyslými antrozemami, ktoré sa vytvorili na technogénnych sedimentoch odvalov a v ich okolí. Hodnoty Eh na referenčnej v kombinácii s údajmi faktoru rH₂, vypočítané na základe výmenného pH/Eh a prezentované v tab. 3, sú pre všetky pôdy (rovnako pre antrozeme na odvaloch ako aj pre pôdy odobraté z referenčnej plochy) v zmysle práce Richtera a Hlúška (2003) typické pre slabo

prevzdušené pôdy, Hodnoty D_{pH} sú až na jednu výnimku vo vzorke B z referenčnej plochy kladné, čo indikuje, že pôdne koloidy majú negatívny náboj (McNeill, 1992),

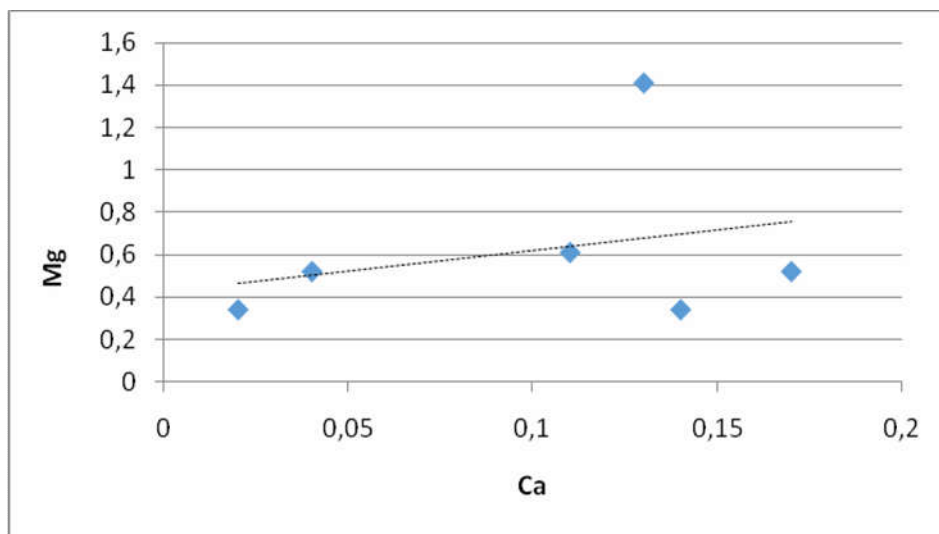
Veľká časť odvalov je aj 200 rokov od ukončenia ťažby bez vegetačného krytu, To, že vegetácia neintrodukovala dostatočným spôsobom do tohto priestoru je dané slabou pôdotvorbou, nedostatkom vody (zrážková voda sa na svahoch banskej hlušiny s prudkým sklonom nedokáže udržať, v dôsledku strmého úklonu svahov dochádza k soliflukcii a rastlinstvo je kontaminované aj celým radom PTP, Na odvaloch chýbajú nižšie vegetačné etáže, prežívajú tu len stromy,

Imobilizácia kovov v pôde a znižovanie ich biodostupnosti súvisí s pôdnou reakciou, obsahom a kvalitou organickej hmoty, minerálnym zložením pôdy ako aj s činnosťou pôdných mikroorganizmov (Makovníková et al., 2006.), Mobilitu olova, zinku a kadmia v aluviálnych pôdach silne znečistených metalurgickým priemyslom študovali Vaňek et al. (2005), Imobilizáciu Zn, Cu a Pb v kontaminovaných pôdach pomocou fosfátov sledovali Cao et al. (2008, 2009), Imobilizácia PTP sa dá dosiahnuť viacerými fyzikálno-chemickými postupmi (napr. adsorpciou, komplexáciou, precipitáciou a koprecipitáciou), ktoré vedú k redistribúcii PTP z kvapalnej fázy do tuhej fázy, čím sa znižuje ich biologická dostupnosť a transport v životnom prostredí (Bolan et al., 2014), ale aj pôsobením niektorých prvkov na kinetiku vstupovania PTP do bioty,

Napriek výrazne acidnému horninovému substrátu banskej hlušiny (kremité droby), majú na ňom vznikajúce pôdy (antrozeme) len mierne kyslý charakter, Je to pravdepodobne dané masívnym vznikom ílových minerálov, ktoré vznikajú pri zvetrávaní horninového materiálu, pretože ako uvádza napríklad Xu et al. (2017), ílové minerály sú schopné zvyšovať pH pôdy, znížiť extrahovateľné frakcie a biologickú dostupnosť PTP v pôde, ako aj znížiť obsah kovov v rastlinách, a tak môžu zlepšiť kvalitu pôdy a zmierniť nebezpečenstvo PTP na rastliny, Na transfer a akumuláciu PTP do orgánov rastlín vplývajú početné faktory ako sú obsah PTP v pôde, pôdna vlastnosti (napr. obsah humusovej, resp. organickej zložky, pôdna reakcia – pH, zastúpenie ílových minerálov, kationová výmenná kapacita, prítomnosť Ca a Mg; Čurlík et al., 2015), Metóda takejto chemickej stabilizácie je založená na aplikácii minerálnych, alebo organických aditív, ktoré sú účinnými sorbentami znižujúcimi mobilitu a následnú biologickú dostupnosť rizikových prvkov v kontaminovaných pôdach, Najčastejšie sa využívajú ílové minerály, zeolity, fosfáty, nano-oxidy železa a mangánu, vápenec, ale aj organické materiály, prípadne zvyšovanie obsahu Ca a Mg ako základných komponentov pôdy (Castaldi et al., 2005; Kumpiene et al., 2008), Vstupovanie PTP do rastlín môže ovplyvňovať aj pomer Ca/Mg v sorpčnom komplexe pôd horniny (McCarten, 1992),

Vplyv nízkych hodnôt pH na zvýšenie biodostupnosti PTP, ktorú uvádzajú početné práce zahraničných i domácich autorov (napr. Castaldi et al., 2005; Čurlík et al., 2015; Andráš et al., 2016), sa potvrdila len u niektorých kovov: a) na referenčnej ploche pre Fe a Co a v oblasti haldových polí pre Ag, As a Sb.

Pomer $Mg/Ca > 1$ všeobecne charakterizuje acidné horniny (McCarten, 1992), takže dobre zodpovedá charakteru horninovému komplexu, v ktorom je ložisko Ľubietová situované (kremité droby), Vápnik sa obvykle vyznačuje vyššou mierou rozpustnosti a teda aj biodostupnosti ako horčík, Horčík má na rozdiel od vápnika tendenciu migrovať do hlbších horizontov pôdy (Bowen, 1979a), Vápnik sa obvykle akumuluje vo vrchných horizontoch pôdy, Prispieva k tomu aj jeho akumulácia v odumretých rastlinách (Verbruggena Hermans, 2013), Aj keď ide o mimoriadne nízky počet údajov (6 meraní) o obsahoch Ca a Mg v pôde, možno vysloviť predpoklad, že indikujú mierny stupeň pozitívnej korelácie (tab.7 a 8), Podobne aj medzi obsahom Ca a obsahom väčšiny PTP je pozitívna korelácia, čiže zvýšené obsahy Ca neblokujú vstupovanie týchto PTP do rastlinných orgánov, Výnimkou tvoria len Ag, As a Sb (tab.8), Naopak, u väčšiny PTP (Cu, Pb, Ni, Fe a Zn) sa prejavil inhibičný účinok Mg, Túto závislosť demonštrujú údaje naobr.3.



Obr. 3 Korelácia Ca/Mg v pôde na lokalite Ľubietová – Podlipa

Pomerne nízky obsah Mg v pôdach na ložisku Ľubietová (v priemer 0,77 % Mg) limituje fytotoxický vplyv kontaminácie pôdy na vegetáciu, pretože je pomerne dobre známe, že rastliny bývajú nadmerne vysokými obsahmi Mg významným spôsobom negatívne ovplyvňované (Whittaker, 1954; Proctor, 1971, 2003; Brooks, 1987; Brady et al., 2005; Alexander et al., 2007), Horčík síce nepoškodzuje orgány rastlín, avšak inhibuje príjem Ca a K rastlinou, Symptómy toxicity spôsobovanej Mg sú preto spojené s nedostatkom Ca a K (Gunes et al., 1998; Merhaut, 2007).

ZÁVERY

Celá banskou činnosťou dotknutá oblasť na východnom konci intravilánu Ľubietovej je zaťažená zvýšenými obsahmi PTP vo všetkých zložkách životného prostredia, Najvyššie obsahy sa potvrdili pre PTP: Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, As a Sb.

Hodnoty aktívneho pH_{H_2O} a Eh_{H_2O} v pôdach na referenčnej ploche a v antrozemiach na odvaloch zodpovedajú mierne alkalickým pôdam, kým na kontaminovanej ploche zodpovedajú mierne kyslým pôdam, Priemerné Eh v kombinácii s údajmi rH_2 na referenčnej ploche indikuje, že ide o slabo prevzdušnené až oglejené pôdy s mierne anoxickým charakterom a na odvaloch vykazuje hodnoty typické pre zvetraliny v oxidačnom prostredí,

Hodnoty faktoru rH_2 sú pre všetky pôdy (rovnako pre antrozeme na odvaloch ako aj pre pôdy odobraté z referenčnej plochy) typické pre slabo prevzdušnené pôdy, Hodnoty D_{pH} sú kladné, čo naznačuje, že pôdne koloidy majú negatívny náboj,

Zvýšená biodostupnosť PTP sa preukázala len v prípade niektorých kovov.

Pomer Ca/Mg je typický pre kyslý charakter hornín a negatívna korelácia Ca/Ag, Ca/As, Ca/Sb, Mg/Fe, Mg/Cu, Mg/Zn, Mg/Pb, Mg/Ni indikuje, že Ca a Mg pôsobia na vstupovanie vyššie uvedených PTP do rastlinných orgánov inhibične,

Pod'akovanie [zaradenie príspevku]

Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10 a grantu VEGA 1/0538/15

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- Alexander, E, B., Coleman, R, G., Keeler-Wolf, T., Harrison, S., 2007: Serpentine Geocology of Western North America: Geology, Soils, and Vegetation, Oxford University Press, New York, 528
- Andráš, P., Turisová, I., Buccheri, G., Snopko, S., 2016: Porovnanie kontaminácie zástupcov rodov Pinus a Quercus ťažkými kovmi v oblasti vybraných opustených Cu ložísk Európy. *Acta Universitatis Matthiae Belii, Sekcia Environmentálne manažérstvo*, 18, 1, ISSN 1338-4430, 52-70
- Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, Kumpiene J, Park J, Makino T, Kirkham M B, Scheckel K, 2014, Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – to mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, vol, 266, 141–166,

- Bowen, H. J. M., 1979: Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London, 333 p.
- Bowen, H. J. M., 1979a: Hodnocení těžkých kovů v odpadech a průmyslově vyráběných kompostech, Konference ČSVTS „Kompostování odpadů a životné prostředí“, Praha, 83-94
- Brady, K. U., Kruckeberg, A. R., Bradshaw J. R., H. D., 2005: Evolutionary Ecology of Plant Adaptation to Serpentine Soils, *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 36, ISSN 1543-592X, 243 – 266
- Brooks, R., 1987: Serpentine and its vegetation: A multidisciplinary approach, Dioscorides Press, Portland, Oregon, 454
- Cao, X., Ma, L. Q., Singh, S. P., Zhou, Q., 2008: Phosphate-induced lead mobilization from different lead minerals in soil under varying pH conditions, *Environmental Pollution*, 152, ISSN 0269-7491, 184-192
- Cao X., Wahbi A., Ma L., Li B., Yang Y 2009, Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soil using phosphate rock and phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, 555–564,
- Castaldi P., Santona L., Melis P, 2005, Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupine growth, *Chemosphere* vol. 60, 365–371,
- Čurlík, J., Kolesár, M., Ďurža, O., Hiller, E., 2015: Dandelion (*Taraxacum officinale*) and Agrimony (*Agrimonia eupatoria*) as Indicators of Geogenic Contamination of Flysch Soils in Eastern Slovakia, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, DOI 10.1007/s00244-015-0206-z
- Dadová, J., Krnáč, J., Kupka, J., 2014: Environmental study in territory of closed ore deposits, ISBN 978-80-553-1772-4, Technická univerzita v Košiciach, 106 p,
- Gunes, A., Alpaslan, M., Inal, A., 1998: Critical nutrient concentrations and antagonistic and synergistic relationship among the nutrients of NFT-grown young tomato plants, *J. Plant Nutr.*, 21, 10, 2035 – 3047
- Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C, 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review, *Waste Manage*, vol. 28, 215–225,
- Makovníková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K, 2006, Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme, *Chemické Listy*, vol. 100, 424–432,
- Kupka, J., Andráš, P., Dadová, J., Andráš, P., Jr., Demeter, D., 2015: Testing of the permeable Fe⁰-barrier at dump-field Podlipa (Lubietová Cu-deposit, Slovakia), 19th Conference on Environment and Mineral Processing, *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, No. 2, ISSN 1640-4920, 189-194,
- McCarten, N., 1992: Community structure and habitat relations in a serpentine grassland in California, In: Baker, A. J. M., Proctor, J., Reeves, R. D. (eds) *The vegetation of ultramafic serpentine soils*, Proc. of the First international conference on serpentine ecology, University of California, Davis California, 207 – 211
- McNeill, J. D., 1992: Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. In Topp G.C. et al. (eds): *Advances in measurement of soil physical properties: Bringing theory into practice*. SSSA Spec. Publ. 30. SSSA, Madison WI, s. 209-229.
- Merhaut, D. J., 2007: Magnesium, In: Barker, A. V., Pilbeam, D. J. (eds.) *Handbook of plant nutrition*, Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, Florida, USA, 145 – 181
- Nand R., Verloo, M. (1985): Effect of various organic materials on the mobility of heavy metals in soil. *Environ. Pollution* (B) 10: 241–248.
- Pitter, P., 2009: *Hydrogeochemia*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- Proctor, J., 1971: The Plant Ecology of Serpentine: III, The Influence of a High Magnesium/Calcium Ratio and High Nickel and Chromium Levels in Some British and Swedish Serpentine Soils, *Journal of Ecology*, 59, 3, 827 – 842
- Proctor, J., 2003: Vegetation and soil and plant chemistry on ultramafic rocks in the tropical Far East, *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, 6/1,2, Urban & Fischer Verlag, 105 – 124
- Richter, R., Hlušek, J., 2003: Půdní úrodnost. Ústav zemědělských a potravinářských informací. Ministerstvo zemědělství, Praha, 36 p.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., Smith, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-064, Cincinnati, OH, 203 p.
- Verbruggen, N., Hermans, C., 2013: Physiological and molecular responses to magnesium nutritional imbalance in plants, *Plant and Soil*, 368, 1-2, 87 – 99
- Whittaker, R. H., 1954: The Ecology of Serpentine Soils, *Ecology*, 35, 2, 258 – 288
- Xu Y., Liang X., Xu Y., Qin X., Huang Q., Wang L., Sun Y, 2017, Remediation of Heavy Metal-Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals: A Review, *Pedosphere*, vol. 27 (2), 193–204,

ADRESY AUTOROV**Pavol MIDULA**

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica, Slovenská republika
E-mail: pavol.midula@umb.sk

Jana JUROKOVÁ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika

Jana DADOVÁ

Štátna ochrana prírody SR, Tajovského , 28B, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
E-mail: jana.dadova@sopsr.sk

Jozef KRNÁČ

Slovenský vodohospodársky podnik, Radničné nám. 8, 969 55 Banská Štiavnica, Slovenská republika
E-mail: krnac.jozo@gmail.com

Jiří KUPKA

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika
E-mail: jiri.kupka@vsb.cz

Jakub POTANČOK

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica, Slovenská republika

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.