

ANALÝZA METÓD PRE VYHODNOCOVANIE ZNEČISTENIA PÔDY ENVIRONMENTÁLNYMI ZÁŤAŽAMI

ANALYSIS OF METHODS FOR ASSESSING SOIL POLLUTION BY ENVIRONMENTAL BURDENS

Jana Nováková¹ – Ján Pinka²

Abstract

The contribution shows the detection of soil (sludge) contamination by various analytical methods with focus on X-ray fluorescence spectrometry. Chemical analysis of soil sludge helps to determine the extent and quantity of soil pollution by environmental burdens. At present, the primary task is to coordinate all activities affecting the environment - removing and remediating environmental burdens. This issue needs to be seriously addressed. Methods of analytical chemistry are appropriate methods for reliably analyzing the state of the environment.

Keywords: soil, sludge, soil contamination, analytical methods, X-ray fluorescence spectrometry

Úvod

Všeobecne sa uznáva, že katastrofy a závažné havárie akéhokoľvek pôvodu - živelné, vojnové alebo priemyslové - majú dopad na životné prostredie. Nejedná sa však len o tieto mimoriadne udalosti, pri ktorých dochádza k jednorazovému znečisteniu životného prostredia. Bežne dochádza k vytváraniu ekologických záťaží dlhodobou prevádzkou výrobných zariadení aj nezodpovedným správaním sa ľudí. Až dnes, keď sme si konečne uvedomili tieto skutočnosti, ktoré vo svojej podstate sú rozhodujúce pre bytie a nebytie človeka na tejto planéte, zahajujeme aktivity smerujúce k odstráneniu týchto rizík z priemyselnej činnosti. V súčasnej dobe je prvoradou úlohou koordinácia všetkých činností dotýkajúcich sa životného prostredia, lebo v reálnom životnom prostredí nie je možné jednotlivé zložky od seba oddeľovať. So vstupom zahraničného kapitálu na náš trh a so vstupom SR do Európskej únie je potrebné systematicky vyhodnotiť všetky ostávajúce technické normy a zákony a upraviť ich tak, aby nemohlo dôjsť k vážnym opomenutiam.

Zeminy

Zeminy sú z pohľadu analytika životného prostredia jednou zo šiestich skupín, pre ktoré vyvíjame analytické metódy: vzduch, voda, zemina, kaly, sedimenty a biotop.

Definíciu zeminy je možné nájsť v International Organisation for Standardisation z roku 1993 pod ISO 11074-I Soil quality - Vocabulary - Part 1., Terms and definitions relating to the protection and the pollution of the soil. ISO/TC 190 has defined soil as „The upper layer of the Earth's crust composed of mineral particles, organic matter, water, air, and organism” čo v preklade znamená: „Zemina je horná vrstva zemskej kôry zložená z minerálnych častíc, organických látok, vody, vzduchu a organizmu“ [1, 2]. Je to základné bohatstvo ľudstva, ak neberieme do úvahy "horninové prostredie" (to znamená vrchnú časť zemskej kôry, ktorá je ovplyvňovaná ľudskou činnosťou). V atlase GAIA (z gréckeho bohyňa Zeme, matka všetkého, čo na zemi rastie a vzniká), americký expert pre životné prostredie Eric Eckholm zeminu charakterizuje ako "zázračný materiál, ktorý je sterilný aj plodný, často však odpudivo vyzerá". Pod názvom zemina sa v inžinierskej geológii rozumie aj pôda. Je to skutočne tak. Zemina je základom biosféry. Proces jej tvorby je pomalý. V najpríhodnejších podmienkach vznik 30 cm vrstvy trvá 50 rokov. Obvykle však tvorba 1 cm novej zeminy rozpadom hornín trvá 100 až 1000 rokov. Naopak reverzný proces spôsobený ľudským alebo prírodným faktorom je príliš rýchly.

¹ RNDr. Jana Nováková, U. S. Steel Košice - Labortest chemický rozbor a skúšky,
Vstupný areál U. S. Steel, 040 15 Košice-Šaca, novjane@centrum.sk, tel.: 055/673 44 31

² prof. Ing. Ján Pinka, CSc., Ústav zemských zdrojov, Fakulta BERG, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, jan.pinka@tuke.sk, tel.: 055/6023150

Celkový povrch našej planéty bez častí trvale pokrytých ľadom je 150 miliónov km². Celý povrch nie je vhodný na obrábanie. Pre intenzívne poľnohospodárske účely (orba) sa využíva len asi 11 % povrchu planéty, ďalších asi 20 % pripadá na pastviny. Zvyšok tvoria zeminy veľmi suché alebo veľmi vlhké, chudobné na živiny či veľmi chladné. Napriek tomu sa dá predpokladať, že plocha agrocenóz sa bude v budúcnosti ešte zväčšovať, je potrebné mať na zreteli konečnú rozlohu poľnohospodársky vhodných plôch. (Agrocenózy sa odlišujú od pôvodných biotopov, ktoré sú poháňané slnečnou energiou tým, že im človek dodáva doplňujúcu energiu alebo celkom nahrádza slnečnú energiu).

Ročne na svete ubúda 11 miliónov hektárov pôdy (erózia, rozširovanie púšte, toxikácia, zasolenie, zástavby a iné príčiny).

Každá pôda obsahuje pevné materiály a to ako anorganické tak aj organické, ďalej pôdnu vodu a pôdny vzduch. Zlým hospodárením dochádza k zmene ideálneho zloženia pôdy. Znižuje sa obsah humusu, pôdnych pórov a tým aj vzduchu a vody. Ideálny stav poľnohospodárskej pôdy sa obvykle v literatúre udáva v tomto zložení:

- tuhá fáza	45 %	- vzduch	20 - 30%
- voda	20 – 30 %	- organická hmota	do 5 %.

Stanovenie ťažkých kovov v kaloch a v zeminách

V ekologickom kontexte termín „ťažké kovy“ zahŕňa tie kovy, ktoré majú hustotu vyššiu než 5,0 g.cm⁻³, to znamená všetky kovy s výnimkou alkalických kovov a kovov alkalických zemín.

Pre stanovenie ťažkých kovov sa všeobecne používa atómová absorpčná spektrometria (AAS). Táto metóda sa používa pre stanovenie väčšiny týchto kovov. Ako príklad uvádzame antimón, arzén, berýlium, kadmium, chróm, zinok, meď, olovo, nikel, selén, striebro, tálium. Túto metódu však môžeme použiť pre stanovenie aj iných ďalších kovov.

Pracovný postup:

Vzorky pre AAS sa odoberajú do vzorkovníc, ktoré sú vymyté saponátmi, kyselinami a destilovanou deionizovanou vodou. Môžu sa použiť plastové aj sklenené vzorkovnice. Vzorky zemín a kalov sa vysušia pri 60°C a rozotrujú na prach.

Pre analýzu sa do kadičky odváži 1g sušenej vzorky, táto sa preleje 10 ml zriedenej kyseliny dusičnej (1:1), prikryje sa hodinovým sklíčkom a vykoná sa rozklad zahriatím na 95°C. Po 10 minútach sa nechá zmes schlaďiť, pridá sa 5ml koncentrovanej HNO₃, prikryje hodinovým sklíčkom a refluxuje 30 min. Po ochladení sa pridajú 2ml vody (musí vyhovovať skúškam na nečistoty - ASTM D1193) a 3ml 30% peroxidu vodíku. Nádobka sa zahrieva, aby prebehla peroxidová reakcia (vývin nitróznych plynov). Pokračuje sa pridávaním peroxidu vodíka po 1ml dávkach, dokiaľ dochádza k vývinu plynov. Nesmie sa však pridať viac ako 10ml. Získaný roztok sa použije na analýzu.

Prístroje využívajú plameňové atomizácie alebo atomizácie bezplameňové. Roztok analytickej vzorky je zakalený a vzniknutý aerosol je zavedený do plameňa alebo grafitového atomizátora. Plameňom prechádza lúč svetla zo špeciálnej výbojky, ktorá je tvorená dutou katódou zhotovenou z kovu, ktorého emisné spektrum chceme získať. Fotóny sú pri stretnutí s atómami analyzovaného prvku absorbované. Dochádza tak k úbytku intenzity prechádzajúceho svetla a tento úbytok je daný Lambert - Beerovým zákonom v tvare:

$$I = I_0 \cdot e^{-(k \cdot n \cdot l)} \quad /1/$$

kde I_0 je intenzita budiaceho žiarenia, I je intenzita žiarenia po prechode absorbujúcim prostredím (plameňom), k je atómový absorpčný koeficient pre danú absorpčnú čiaru, n je počet atómov analyzovaného prvku v jednotke objemu a l je dĺžka absorpčnej vrstvy (dĺžka horáka, vytvárajúceho plameň).

V praxi sa potom ako meraná veličina používa logaritmus úbytku svetelnej energie nazvaný absorbanca A , pre ktorú platí vzťah:

$$A = \log(I_0/I) = 2,303 \cdot k \cdot n \cdot l \quad /2/$$

Pre absorbanciu potom platí veľmi jednoduchá lineárna závislosť na koncentrácii atómov meraného prvku. Pre každú skupinu vzoriek je nutné vykonať slepý pokus a pokus s prídavkom štandardu. Opakovaním analýzy si overíme kvalitu nameraných dát. Reprodukovateľnosť by mala byť v rozmedzí 10%.

Stanovenie chrómu Cr(VI)

Chróm v oxidačnom stave VI (ďalej len šesťmocný) je možné stanoviť ako kolorimetricky, a to metódou UV-VIS spektrometricky alebo iónovou chromatografiou, tak aj metódou AAS. Metóda AAS - alkalický rozklad - sa používa k príprave vzorky pre stanovenie šesťmocného chrómu ako sumy vo vode rozpustných a nerozpustných látok obsahujúcich Cr^(VI).

Pracovný postup:

Tuhá vzorka sa extrahuje horúcim roztokom zmesi 3% uhličitanu sodného a 2% hydroxidu sodného. Tento roztok zabraňuje redukcii šesťmocného chrómu na trojmocný.

Do 600 ml kadičky sa odváži 100 g pevnej vzorky, pridá sa 400 ml extrakčného roztoku, kadičku sa prikryje hodinovým sklíčkom a zahreje za konštantného miešania tesne pod teplotu bodu varu zmesi. Po ochladení a odfiltrovaní sa prevedie roztok kvantitatívne do 1000 ml odmernej banky. Keď sa analýza nevykonáva okamžite, skladuje sa tento alkalický roztok. Pred analýzou sa vloží do odmernej banky magnetické miešadlo a banka sa umiestni na magnetickú miešačku. Za stáleho miešania sa pozvoľna pridáva koncentrovaná kyselina dusičná do tej doby, kým sa dosiahne pH roztoku 7 až 8. Pri tejto neutralizácii sa uvoľňuje oxid uhličitý. Doplní sa objem na 1000 ml deionizovanou vodou a stanoví sa obsah šesťmocného chrómu pomocou metódy AAS, kolorimetricky na UV VIS spektrometri, alebo kolorimetricky iónovou chromatografiou. Kvantita sa kalibruje prídavkom štandardného roztoku Cr (VI) do vzorky (K₂Cr₂O₇ p.a.).

Röntgen fluorescenčná analýza – RFA (XRF)

Využitie RFA metódy spočíva v štandardnom kvantitatívnom stanovení prvkov F-U v pevných aj kvapalných vzorkách. Koncentračný rozsah meraných prvkov sa pohybuje v rozmedzí 10⁻⁴ % (1 ppm)- 100% [5].

Princíp metódy:

Vzorka sa ožaruje RTG žiarením, excitačným zdrojom žiarenia sú najčastejšie wolfrámové alebo molybdénové trubice alebo rádioizotop produkujúci žiarenie o vlnovej dĺžke 0,01 – 10 nm. Toto žiarenie je „tvrdé“ a tak dôjde k vyrazeniu elektrónu z jadra atómu (väčšinou s hlavným kvantovým číslom $n=1$ alebo 2). Jeho miesto sa zaplní valenčným elektrónom (valenčný elektrón je elektrón v atómovom obale umiestnený v energeticky najvyššie položenej, tzv. valenčnej vrstve) a dôjde k uvoľneniu sekundárneho fluorescenčného žiarenia, ktoré má presnú vlnovú dĺžku, ktorá zodpovedá rozdielu energií medzi oboma hladinami a je teda charakteristické pre jednotlivé prvky. Energetické rozdiely medzi elektrónovými orbitálmi sú v každom prvku iné. Tým dôjde k špecifikácii z akého atómu bol elektrón vyrazený, lebo každý prvok je charakterizovaný súborom K,L,M emisných čiar, ktoré majú definovanú energiu a intenzitu. Táto metóda má obmedzenie pre ľahké prvky, ktoré majú málo orbitálov (O, C, N ...). Jedná sa o kvalitatívne stanovenie. Pre kvantitatívne stanovenie je nutné, aby prešiel RTG lúč celou vzorkou. Pre jej nariadenie sa lisujú tablety s kyselinou boritou. Držiak tabliet musí byť z ľahkých prvkov, aby nedošlo ku znehodnoteniu analýzy. Používajú sa držiaky z plastov (PE, Teflon,..) alebo Al. Vzniknuté fluorescenčné žiarenie sa rozšeparuje na monochromatore tvorenom mriežkou a detekuje sa polovodičovým detektorom [5].

Výsledky a diskusia

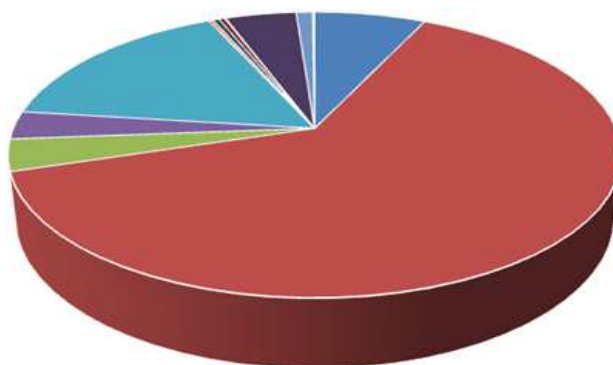
Výsledky analýzy kalov č. 1 a 2. XRF sú uvedené v tabuľke 1a. Grafické znázornenie zloženia kalov je zrejmé z obr. 1 a 2.

Tabuľka č. 1a Výsledky analýzy kalu č. 1 metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie

prvok/obsah %	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Mn	P	S	Ba	K	Ag	Zn
kal č. 1	2,101	18,95	1,078	0,952	4,893	0,081	0,118	0,109	0,019	1,339	0,0002	0,0035
kal č. 2	3,142	22,85	1,956	1,445	6,633	0,082	0,121	0,172	0,038	1,739	0,0011	0,0563

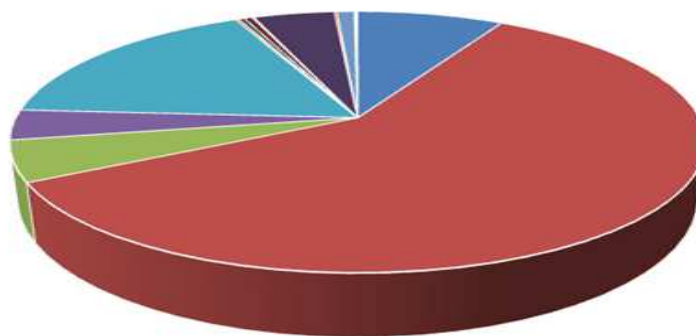
Tabuľka č. 1b Výsledky analýzy kalu č. 2 metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie

prvok/obsah %	Ti	Cr	Rb	Cu	Sr	Ni	V	Y	Ga	Br	Ta
kal č. 1	0,309	0,0032	0,0051	0,0014	0,0052	0,0035	0,0108	0,0008	0,0030	0,0004	0,0039
kal č. 2	0,371	0,0079	0,0073	0,0245	0,0079	0,0053	0,0141	0,0011	0,0021	0,0002	0,0076



■ Fe ■ Si ■ Ca ■ Mg ■ Al ■ Mn ■ P ■ S ■ Ba ■ K ■ Ag ■ Zn
■ Ti ■ Cr ■ Rb ■ Cu ■ Sr ■ Ni ■ V ■ Y ■ Ga ■ Br ■ Ta

Obr. 1 Grafické znázornenie chemického zloženia kalu č. 1 (Vzorka kal č. 1 obsahuje hraničné množstvo niklu).



■ Fe ■ Si ■ Ca ■ Mg ■ Al ■ Mn ■ P ■ S ■ Ba ■ K ■ Nb ■ Zn
■ Ti ■ Cr ■ Rb ■ Cu ■ Sr ■ Ni ■ V ■ Y ■ Ga ■ Br ■ Ta

Obr. 2 Grafické znázornenie chemického zloženia kalu č. 2 (Vzorka kalu č. 2 obsahuje zvýšené množstvo medi, zinku a vanádu).

Výsledky analýz odobratých vzoriek kalov XRF metódou sme porovnali s prílohou č. 7 uvedenou vo Vyhláske č. 508/2004 Z. z., v súlade s Rozhodnutím Ministerstva pôdohospodárstva SR 531/1994-540 a tiež so Správami o stave životného prostredia v SR (2002-2016), ktoré vydalo Ministerstvo životného prostredia SR. Tieto dokumenty obsahujú limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach (tabuľka 2) [3].

Tabuľka 2. Limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach [3].

prvok	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Zn	V
limit v %	0,0029	0,05	0,013	0,0036	0,0035	0,014	0,012

Keď si zoberieme údaje z tabuliek 1a,b a porovnáme ich s limitnými hodnotami pre rizikové prvky vyskytujúce sa v pôdach (pozri tabuľku 2) dopracujeme sa k záveru:

- Vzorka kalu č. 1 obsahuje hraničné množstvo niklu.
- Vzorka kalu č. 2 obsahuje zvýšené množstvo meďi, zinku a vanádu.

Záver

V predmetnom článku sa meraniami potvrdilo, že chemický rozbor pôdneho kalu za použitia rôznych analytických metód je potrebný na zisťovanie rozsahu a množstva znečistenia pôdy environmentálnymi záťažami. Analyzované kaly pochádzajú s prostredia mesta Košice a jeho okolia. Pri viacerých štúdiách sa zistilo, že v Košiciach a okolí sa v životnom prostredí nachádzajú zvýšené množstvá niektorých rizikových prvkov [4]. Môžeme potvrdiť výsledky týchto štúdií, naše výsledky sú v súlade s ich zisteniami.

Literatúra

1. Rozhodnutie Ministerstva Pôdohospodárstva SR 531/1994-540. Vestník MP SR, čiastka 1 - január 1994, Bratislava. 1994.
2. Správy o stave životného prostredia v SR, ktoré vydáva ministerstvo životného prostredia SR, 2002 – 2016. Dostupné na internete: www.enviroportal.sk/spravy.
3. Vyhláška č. 508/2004 Z. z., 2004. Dostupné na internete: www.epi.sk/zz/2004-508.
4. FARGAŠOVÁ, A.: Znečistenie kovmi na Slovensku, 2009. Dostupné na internete: <http://www.enviroedu.sk/database/>.
5. PINKA, J. – NOVÁKOVÁ, J.: Možnosti stanovenia zloženia tuhých environmentálnych materiálov - prachov metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie. In: Situácia v ekologicky zaťažovaných regiónoch Slovenska a strednej Európy: zborník. Prešov (Slovensko), Grafotlač-Šoltýs, 2018, s. 107–111. ISBN 978-80-89883-08-0