Chem. Listy *108*, 1119–1124 (2014) Referát

GEOCHÉMIA ORTUTI A ANALYTICKÉ METÓDY STANOVENIA A FRAKCIONÁCIE ORTUTI V PÔDACH A RASTLINÁCH

MICHAL HLODÁK, PETER MATÚŠ a MARTIN URÍK

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava
hlodak@fns.uniba.sk

Došlo 25.6.13, prijaté 9.1.13.

Kľúčové slová: ortuť, pôda, rastlina, frakcionácia, extrakčné metódy, detekcia

Obsah

1. Úvod
2. Základná geochemická charakteristika ortuti
3. Pedogeochémia ortuti
4. Najčastejšie aplikované metódy detekcie a frakcionácie ortuti v pôdach a rastlinách
5. Prehľad aplikácie jednoduchých extrakčných metód
6. Prehľad aplikácie sekvenčných extrakčných metód
7. Záver

1. Úvod

Používanie rozličných agrochemikálií (hnojív, pesticídov a pod.) za účelom zvýšenia produkčného potenciálu pôd a distribúcia znečistenia, tak geogénneho (geochemické anomálie) ako aj antropogénneho pôvodu (banská činnosť, chemický priemysel, spaľovanie fosílnych palív a i.), prostredníctvom atmosféry a hydrosféry má za následok kontamináciu pôd širokou škálou rizikových prvkov, vrátane ortuti. Pôda zohráva významnú úlohu v imobilizácii a teda „stabilizácii“ toxických prvkov a to ich väzbou na rôzne pôdne zložky (humus, ílové minerály a i.). Ortuť, ktorá je okrem iného špecifická svojou prchavosťou, môže byť následne za určitých podmienok, napr. účinkom acidifikácie pôd, opätovne mobilizovaná a redistribuovaná do atmosféry, hydrosféry a v neposlednom rade do rastlín, prostredníctvom ktorých sa ortuť dostáva do kolobehu v rámci trofického reťazca.

Distribúcia ortuti v systéme pôda-rastlina je v súčasnosti veľmi častým predmetom štúdia, tak *in situ*, *ex situ* (v lyzimetroch a pod.), ako aj v laboratórnych podmienkach[1,2]. V biologických vedách sú študované najmä interakcie kultúrnych plodín s ortuťou, ale predmetom záujmu sú aj rastlinné druhy schopné vo zvýšenej miere akumulovať ortuť vo svojej biomase (tzv. fytoextraktory alebo fytoakumulátory). V chemických vedách je evidentná snaha určiť také extrakčné metódy (jednoduché alebo sekvenčné), pomocou ktorých by bolo možné efektívne kvantifikovať translokované (biopríst upné) frakcie rizikových prvkov z kontaminovanej pôdy do rastliny[3,4].

2. Základná geochemická charakteristika ortuti

Ortuť je prvok 12. skupiny periodickej sústavy prvkov, s atómovým číslom 80, relatívnou atómovou hmotnosťou 200,59 a v prostredí sa vyskytuje v troch oxidačných stavoch (0, +I a +II) a siedmych stabilných izotopoch (^{196}Hg, ^{198}Hg, ^{199}Hg, ^{200}Hg, ^{201}Hg, ^{202}Hg a ^{204}Hg), z ktorých je najrozšírenejší ^{202}Hg (29,6 %)[5]. Špecifikom elementárnej ortuti je fakt, že sa prirodzene vyskytuje v kvapalnej fáze pri izbovej teplote a navyše sa vyznačuje vysokou prchavosťou. Najčastejšími anorganickými formami výskytu ortuti sú kvapalná kovová ortuť alebo jej pary (Hg^0) a soli ortuti (Hg^+ a Hg^{2+}). Hlavnými organickými zlúčeninami ortuti v prírode sú metylované zlúčeniny ortuti, napr. mono- a dimetylortuť (CH_3Hg^+ a $(CH_3)_2Hg$), ktoré vznikajú biotransformáciou anorganických zlúčenín sprostredkovanou najčastejšie mikroorganizmami. Ortuťnaté soli (napr. $HgCl_2$) sú vo vode rozpustné, zatiaľ čo organické zlúčeniny Hg sú nerozpustné a nereagujú so slabými kyselinami a zásadami vďaka nízkej afinite ortuti ku kyslíku viazanému na uhlík[6]. Ortuť je veľmi zriedkavý chalkofilný prvok, no aj napriek tomu je známa už od staroveku a to pre neobyčajný vzhľad a vlastnosti jej elementárnej formy (označenie „živé striebro“ – *argentum vivum*).

Ložiská ortuti boli formované hydrotermálnymi roztokmi pri relatívne nízkej teplote. Tieto roztoky transportovali ortuť vo forme sulfidických alebo chloridových komplexov. Hlavným minerálom ortuti je sulfid ortuťnatý – HgS (rumelka), ktorý sa v prírode vyskytuje rýdzi v podobe kvapiek v horninách, v sulfidoch zinku a železa (napr. v chalkopyrite), uhličitanoch (v azurite, malachite) a oxidoch. Ďalšími primárnymi minerálmi ortuti sú korderoit – $Hg_3S_2Cl_2$ a livingstonit – $HgSb_4S_8$. Medzi sekundárne minerály ortuti patrí schuetteit – $Hg_3(SO_4)O_2$ a kalomel – Hg_2Cl_2. Ortuť sa taktiež vyskytuje ako stopový prvok v niektorých sulfidoch (tetraedrit – $Cu_3SbS_{3,25}$ a sfalerit ZnS)[7,5].

Veľkosť dvojmocného iónu ortuti (Hg^{2+}) spolu s jeho nízkym stupňom ionizácie zabraňujú jeho inkorporácii do mnohých horninotvorných silikátových minerálov. Vyvreté horniny gabro a bazalt majú oveľa nižšie priemerné obsahy ortuti (10 μg kg^{-1}) ako napríklad granit (80 μg kg^{-1}). Oveľa vyššie koncentrácie ortuti boli zistené v eklogite a peridotite (až do 1500 μg kg^{-1}), čo naznačuje, že spodná

časť zemskej kôry a vrchný plášť môžu byť významne obohatené o ortuť. V sedimentárnych horninách sú vyššie priemerné koncentrácie ortuti v bridliciach (400 μg kg^{-1}) ako v karbonátových horninách (40 μg kg^{-1}) a pieskovcoch (30 μg kg^{-1})[8]. Vysoké obsahy ortuti môžu mať najmä čierne bridlice, kde je ortuť viazaná na ílové minerály, organické zvyšky a sulfidy (až niekoľko mg kg^{-1}), ale taktiež aj ílovité sedimenty a uhlie.

Ortuť je využívaná v geochemickej prospekcii nielen pri vyhľadávaní jej ložísk, ale aj pri vyhľadávaní mineralizácií zlata, striebra, antimónu a rozsiahlej sulfidickej mineralizácie. Vo vyšších koncentráciách je prítomná v horninách a pôdach v blízkosti tektonických zón[5,6].

3. Pedogeochémia ortuti

Obsah ortuti v pôdach závisí od charakteru materských substrátov a antropogénnej kontaminácie. Tri osobitné charakteristiky určujú správanie tohto prvku v pôdach: (*1*) prchavosť elementárnej ortuti, (*2*) tvorba organominerálnych komplexov, ktoré sú pomerne stabilné vo vodnom prostredí a (*3*) biometylácia ortuti, ktorá spôsobuje vznik toxických a prchavých metylovaných foriem. Ortuť je v pôde viazaná v elementárnej forme alebo vo forme katiónových a aniónových komplexov. Jednoduché katióny ortuti dominujú v oxidačných pôdnych podmienkach[9]. V podmienkach, kde je pôdna reakcia neutrálna až slabo alkalická (pH okolo 7), je najstabilnejšou formou ortuti $Hg(OH)_2$. Prítomnosť vyššej koncentrácie Cl^- iónov v pôdach pravdepodobne znižuje sorpciu Hg^+ na minerálne častice a organickú hmotu, pretože vysokostabilné Hg-Cl komplexy sú pomerne ťažko sorbovateľné[9].

Medzi ľahko rozpustné a mobilné formy ortuti v pôdach patria ortuťnaté soli a hydroxidy ako $HgCl_2$, Hg(OH)Cl a $Hg(OH)_2$ a jej prchavé formy (Hg^0 a $(CH_3)_2Hg$). Slabo mobilné sú najmä organické komplexy ortuti a sulfidické zlúčeniny ortuti (napr. HgS), ktoré vznikajú v redukčných podmienkach (napr. v kyslých glejových pôdach). Akumulácia ortuti v pôde je kontrolovaná najmä tvorbou organických komplexov a vyzrážaním (napr. v sulfidickej forme – HgS). Preto mobilizácia ortuti vyžaduje rozpúšťacie procesy ako aj biologickú a chemickú degradáciu organominerálnych komplexov ortuti. V kyslom prostredí môže byť ortuť vylúhovaná vo forme viazanej v organických komplexoch, kým v neutrálnych a zásaditých pôdach prebieha jej vylúhovanie v anorganickej aktívnej forme. Na rozdiel od iných stopových kovov, mobilita ortuti v pôdach klesá tak pri pH<3, ako aj pri pH>12, a to vďaka extrémne vysokej pufračnej kapacite humusu v kyslom aj zásaditom prostredí[6,9].

Vo všeobecnosti je podiel mobilných foriem ortuti v pôdach veľmi nízky. Aj na takých lokalitách ako je ťažobná oblasť Almadén v Španielsku, ktorá je považovaná za najväčšiu známu geochemickú anomáliu ortuti na svete a kde prebiehala po dlhé stáročia jej ťažba a celkový obsah ortuti v pôdach dosahuje extrémne hodnoty až takmer 9000 mg kg^{-1}, je podiel bioprístupných frakcií ortuti nízky, pričom podstatná časť ortuti je imobilizovaná najmä v sulfidickej forme alebo väzbou na organickú hmotu[10–13].

V pôdach s nízkymi fónovými koncentráciami ortuti je obsah ortuti väčšinou zdedený od pôdotvorných substrátov. Keďže ortuť je prchavý prvok, môže sa akumulovať v povrchových horizontoch pôd, čo je zapríčinené sorpciou ortuti humusom. Preto vo všeobecnosti platí, že organické horizonty pôd obsahujú oveľa vyššie koncentrácie ortuti ako minerálne horizonty. Sorpcia ortuti závisí od pH, pričom maximum dosahuje v rozpätí pH 4 až 5.

Fónové koncentrácie ortuti v pôdach je ťažké určiť vzhľadom na možnosti jej prísunu do pôd z alochtónnych zdrojov a rozsiahlemu znečisteniu pôd týmto prvkom[9]. Napriek tomu údaje o rôznych pôdach poukazujú na to, že obsahy ortuti z prírodných zdrojov zriedka prekračujú hodnotu 1 mg kg^{-1}. Fónové koncentrácie ortuti v pôdach kolíšu od 50 do 300 μg kg^{-1}. Ak sú tieto hodnoty prekročené, jedná sa o kontamináciu pôd z antropogénnych alebo geogénnych zdrojov[14,6]. Najvyššie koncentrácie ortuti sú v organozemiach, teda pôdach s vysokým podielom organickej hmoty, na ktorú sa ortuť prednostne viaže a imobilizuje. Najnižšie obsahy sa vyskytujú v piesčitých alebo hlinitých pôdach.

4. Najčastejšie aplikované metódy detekcie a frakcionácie ortuti v pôdach a rastlinách

Pri stanovovaní celkových koncentrácií a frakcionácii toxických kovov, ortuť nevynímajúc, v geologických a biologických materiáloch, je využívaný celý rad extrakčných a inštrumentálnych analytických metód s uprednostnením aplikácie takých metód, ktoré umožňujú získať frakcie rizikových kovov najviac korelujúce s ich reálnym obsahom v biomase rastlín (bio-, resp. fytoprístupné frakcie)[12,15–19].

Totálne koncentrácie ortuti v pôde, ale aj v rastlinách, môžeme získať pomocou úplného rozloženia pôdnej (rastlinnej) vzorky (najčastejšie aplikáciou silnej minerálnej kyseliny alebo ich zmesí) s prípadným pridaním redukčných činidiel ($SnCl_2$, $NaBH_4$ a pod.) a následného stanovenia s využitím spektrometrickej metódy – atómovej absorpčnej spektrometrie studených pár CVAAS (cold vapor atomic absorption spectrometry) alebo atómovej fluorescenčnej spektrometrie studených pár CVAFS (cold vapor atomic fluorescence spectrometry)[20,21]. CVAFS je čoraz viac uprednostňovaná, najmä vďaka stonásobne vyššej citlivosti oproti metóde CVAAS (cit.[22,23]).

Separácia a kvantifikácia metylovanej formy ortuti vyžaduje aplikáciu zložitej kombinácie rôznych extrakčných metód, separácie kvapalina-kvapalina, prečistenia vzorky, derivatizácie, separácie a následnú detekciu, pričom sa uprednostňuje využitie stabilných izotopov ortuti (Me-Hg aj Hg) ako interných štandardov pre kontrolu kvality stanovenia[24].

Inštrumentálne analytické metódy na báze röntgenovej spektroskopie, označované aj ako RTG metódy (napr. EXAFS, WD/XMP), ktoré umožňujú presnú frakcionáciu

ortuti, majú natoľko vysoké detekčné limity (>100 μg g^{-1} Hg), že sú prakticky nevyužiteľné pre väčšinu kontaminovaných vzoriek[15]. Naopak metódy aplikované na stanovenie celkovej koncentrácie ortuti v extraktoch (napríklad CVAAS) majú v porovnaní s týmito inštrumentálnymi metódami oveľa vyššiu citlivosť a umožňujú stanovenie aj veľmi nízkych koncentrácií ortuti v analyzovaných vzorkách (<0,005 μg g^{-1} Hg), čo podporuje ich využitie aj pri analýze materiálov s fónovými obsahmi ortuti[25]. Ďalšími inštrumentálnymi analytickými metódami používanými na stanovenie ortuti v geologických a biologických vzorkách sú napr. neutrónová aktivačná analýza (NAA) a termodesorpčná analýza[21].

Komplexná charakterizácia rôznych chemických frakcií ortuti v pôde, vrátane metylovanej formy, vyžaduje aplikáciu metód umožňujúcich kvantifikovať celkový obsah ortuti aj koncentrácie jednotlivých chemických frakcií ortuti (jednoduché alebo sekvenčné extrakčné metódy) [26–33]. Väčšina extrakčných metód pre ortuť bola vyvinutá s využitím sedimentov a pôd „EFPC“ (East Fork Poplar Creek – významná lokalita kontaminovaná ortuťou v Oak Ridge, Tennessee, USA) alebo morských sedimentov z Minamaty (Japonsko)[27,34,35].

5. Prehľad aplikácie jednoduchých extrakčných metód

Jednoduché extrakčné metódy nachádzajú uplatnenie najmä pri stanovovaní konkrétnej frakcie rizikových prvkov, vrátane ortuti, v rôznych geologických materiáloch. Najčastejšie nimi bývajú extrahované vymeniteľné, vodorozpustné (mobilné) frakcie ortuti, ktoré sú potenciálne bio-, resp. fytoprístupné. Pomáhajú teda určiť správanie sa ortuti v analyzovaných materiáloch (jej potenciálnu mobilizáciu a riziko pre ekosystémy)[36]. Najznámejšie extrakčné činidlá používané pri jednoduchých extrakciách sú uvedené v tab. I.

Celkové obsahy ortuti, analytická separácia a kvantifikácia sulfidickej (HgS) a nesulfidickej formy ortuti, vo fluviálnych sedimentoch a pôdach Slovinska (Idrija) silno kontaminovaných v dôsledku ťažby ortuti boli uskutočnené pomocou aplikácie termodesorpčnej analýzy tuhých fáz a jednoduchej extrakcie organicky viazanej ortuti[16].

Na základe porovnania stanovenia totálneho obsahu ortuti v pôdach a sedimentoch termodesorpčnou metódou a jednoduchou extrakciou (rozkladom) lúčavkou kráľovskou s následným stanovením pomocou CVAAS bolo zistené, že totálne koncentrácie ortuti kvantifikované priamo pomocou termodesorpčnej metódy boli nižšie a aj

Tabuľka I
Najčastejšie aplikované extrakčné činidlá pri jednoduchých extrakciách[37]

Skupina	Typ a koncentrácia
Kyslá extrakcia	HNO_3 (0,43–2 mol l^{-1})
	lúčavka kráľovská
	HCl (0,1–1 mol l^{-1})
	CH_3COOH (0,1 mol l^{-1})
	Melich 1:
	HCl (0,05 mol l^{-1}) + H_2SO_4 (0,0125 mol l^{-1})
Chelatačné činidlá	EDTA 0,01–0,05 mol l^{-1} pri rôznom pH DTPA
	(0,005 mol l^{-1}) + TEA (0,1 mol l^{-1})
	$CaCl_2$ (0,01 mol l^{-1})
	Melich 3:
	CH_3COOH (0,02 mol l^{-1})
	NH_4F (0,015 mol l^{-1})
	HNO_3 (0,013 mol l^{-1})
	EDTA (0,001 mol l^{-1})
Pufrované roztoky	NH_4Ac, HOAc pufer (1 mol l^{-1}, pH 7)
	NH_4Ac, HOAc pufer (1 mol l^{-1}, pH 4,8)
Nepufrované roztoky	$CaCl_2$ (0,1 mol l^{-1})
	$CaCl_2$ (0,05 mol l^{-1})
	$CaCl_2$ (0,01 mol l^{-1})
	$NaNO_3$ (0,1 mol l^{-1})
	NH_4NO_3 (1 mol l^{-1})
	$AlCl_3$ (0,3 mol l^{-1})
	$BaCl_2$ (0,1 mol l^{-1})

s relatívne vyššími štandardnými odchýlkami[38].

Jednoduchá extrakčná metóda AB-DTPA (cit.[39]) nachádza uplatnenie pri stanovovaní fytoprístupnej frakcie ortuti v systéme pôda-rastlina[2].

Koreláciou obsahu ortuti v biomase vŕby (*Salix viminalis* x *S. schwerinii*) s obsahom ortuti v rastovom substráte (pôde) extrahovanej pomocou individuálnej aplikácie troch jednoduchých extrakčných činidiel (1 M $MgCl_2$; 0,5 M NH_4Ac + 0,02 M EDTA; 0,1 M $NaNO_3$) sa zistilo, že ortuť extrahovateľná pomocou 1 M $MgCl_2$ je potenciálne fytoprístupná, keďže množstvo ortuti v pôde extrahovateľnej týmto činidlom v priebehu experimentu klesalo, kým v prípade zvyšných dvoch aplikovaných jednoduchých extraktantov zostalo konštantné[40].

Extrakcia ľahko dostupných foriem ortuti v kontaminovaných pôdach môže byť uskutočnená aj aplikáciou deionizovanej vody (uvoľnenie vodorozpustných solí ortuti) a 1 M NH_4Cl (pH 7) (vymeniteľné katióny ortuti)[12].

Z dostupných štúdií vyplýva vyššie uvedené uprednostnenie aplikácie jednoduchých extrakčných metód pri zisťovaní buď totálnych koncentrácií ortuti (rozklad minerálnymi kyselinami) alebo ľahko dostupných (bioprístupných) frakcií ortuti (vodorozpustná a vymeniteľná frakcia) v geologických materiáloch, ktoré uvádzajú aj iní autori[13,41–44].

6. Prehľad aplikácie sekvenčných extrakčných metód

Sekvenčné extrakčné metódy, zahŕňajúce viackrokovú (3 a viac) aplikáciu širokej palety chemických činidiel, sa uplatňujú najmä pri zisťovaní komplexnej frakcionácie a správania sa (fyzikálno-chemických parametrov fixácie) ortuti v geologických materiáloch[36]. Najčastejšie aplikované extrakčné činidlá sú uvedené v tab. II.

Bola zostavená špeciálna schéma sekvenčných extrakcií pre biogeochemicky relevantnú frakcionáciu anorganickej formy ortuti v pôdach a sedimentoch[25]. Táto schéma alebo metodika predstavuje diferenciáciu zlúčenín ortuti do 5 skupín frakcií na základe ich charakteristických vlastností:

- F1 (frakcia 1) – vodorozpustné zlúčeniny ortuti,
- F2 – zlúčeniny ortuti rozpustné v žalúdočnej kyseline,
- F3 – organo-chelatované zlúčeniny ortuti,
- F4 – elementárna ortuť,
- F5 – sulfidická ortuť (HgS).

Na extrakciu jednotlivých skupín (frakcií) ortuti boli použité nasledovné extrakčné činidlá: F1 (deionizovaná voda); F2 (0,01 M HCl + 0,1 M CH_3COOH); F3 (1 M KOH); F4 (12 M HNO_3); F5 (lúčavka kráľovská). Väčšina z celkovej koncetrácie ortuti v prírodných vzorkách patrila do skupín F3 alebo F5. Totálna koncentrácia ortuti v referenčných materiáloch opätovne stanovená aplikáciou danej metódy ukázala, že jej presnosť je v rozpätí 90 až 105 %. Metóda má navyše detekčné limity pre všetky frakcie v rozsahu 0,1–5 ng g^{-1} Hg, čo umožňuje jej aplikáciu aj pre pôdy s nízkymi koncentráciami ortuti.

Ďalšia schéma predstavuje rozdelenie ortuti do 4 skupín frakcií definovaných ako vodorozpustná (F1), vymeniteľná (F2), viazaná na organickú hmotu (F3) a reziduálna frakcia (F4). Na stanovenie jednotlivých zadefinovaných frakcií ortuti boli použité nasledovné činidlá:

- F1 – redestilovaná voda,
- F2 – 0,5 M NH_4Ac–EDTA a 1 M $CaCl_2$,
- F3 – postupná extrakcia s 0,2 M NaOH a CH_3COOH 4% [v/v],
- F4 – HNO_3 + H_2SO_4 + $HClO_4$.

Tabuľka II
Najčastejšie aplikované extrakčné činidlá na extrahovanie rôznych funkčne definovaných frakcií prvkov (ortuti)[37,45]

Funkčne definovaná frakcia ortuti	Extraktant
Vodorozpustná	H_2O
Vymeniteľná	$CaCl_2$ (0,05 mol l^{-1}), $MgCl_2$ (1 mol l^{-1}), NH_4OAc (1 mol l^{-1}, pH 7)
Rozpustná v kyseline (karbonáty)	HOAc (0,5 mol l^{-1}), NaOAc (1 mol l^{-1}, pH 5)
Ľahko redukovateľná (oxidy mangánu)	NH_2OH . HCl
Ľahko oxidovateľná (humínové kyseliny a fulvokyseliny)	$K_4P_2O_7$, NaOCl
Mierne (relatívne) redukovateľná (amorfné oxidy železa)	NH_4Ox/HOx, NH_2OH . HCl (0,04 mol l^{-1}) v HOAc alebo HNO_3
Oxidovateľné oxidy + sulfidy	H_2O_2, H_2O_2/NH_4OAc
Ťažko redukovateľné oxidy (kryštalické oxidy železa)	NH_4Ox, DCB (ditioničitan sodný/citran sodný/$NaHCO_3$)
Reziduálna	$HClO_4$, HF, HF+HNO_3

Aplikácia tejto sekvenčnej extrakčnej metodiky preukázala, že najviac ortuti obsahuje reziduálna frakcia (F4) študovaných silno kontaminovaných pôd ortuťou v blízkosti tovární na výrobu chlóralkalických zlúčenín[46].

Testovanie efektivity stanovenia frakcií ortuti v kontaminovaných pôdach pomocou sekvenčných extrakcií a termodesorpčnej analýzy ukázalo, že termodesorpčná analýza umožňuje relatívne presnú detekciu jednotlivých frakcií ortuti. Sekvenčné extrakčné metódy sú síce menej selektívne, ich výhodnou ale je, že sú lacnejšie[47].

Ďalšia sekvenčná extrakčná metóda, ktorá bola aplikovaná na kontaminované pôdy ortuťou, je zložená zo štyroch krokov. Prvý krok predstavuje extrakciu vymeniteľnej formy ortuti (1 M NH_4Ac, pH 7), druhý krok zahŕňa extrahovanie ortuti viazanej na humínové kyseliny a fulvokyseliny (1 M NH_4OH). Ortuť viazaná na reziduálnu organickú hmotu (tretí krok) bola získaná pomocou aplikácie koncentrovanej HNO_3 a štvrtý krok (sulfidická forma ortuti) bol extrahovaný nasýteným roztokom Na_2S (cit.[40]).

Často využívanou sekvenčnou extrakčnou metodikou aplikovanou na rôzne geologické materiály za účelom získania rôznych frakcií ortuti je optimalizovaná trojkroková BCR sekvenčná extrakčná metóda, ktorá umožňuje odhadnúť mobilitu ortuti v sedimentoch (pôdach). Prvý krok extrakcie predstavuje aplikáciu 0,11 mol l^{-1} kyseliny octovej (vymeniteľná, vodorozpustná frakcia a frakcia rozpustná v slabej kyseline), druhý krok (frakcia viazaná na oxidy, hydroxidy a oxihydroxidy – redukovateľná) zahŕňa extrakciu s 0,5 M NH_2OH . HCl v 0,05 M HNO_3 a tretí krok (frakcia viazaná v sulfidoch a na organickú hmotu – oxidovateľná) – rozklad v koncentrovanom H_2O_2 pri 85 °C s následnou extrakciou 1 M NH_4Ac s pH 2 (úprava pomocou koncentrovanej HNO_3)[3,4,19].

Výhodou tak jednoduchých (jednokrokových), ako aj sekvenčných (viackrokových) extrakcií je najmä ich schopnosť extrahovať konkrétnu zadefinovanú (operačne alebo funkčne) frakciu (frakcie) ortuti v geologických materiáloch, čo umožňuje hodnotenie geochemického správania sa ortuti v tomto prostredí (bioprístupnosť alebo naopak imobilizácia a pod.).

7. Záver

Ortuť, ako nebezpečný polutant a prvok toxický a neesenciálny, teda nemajúci žiadny pozitívny význam pre živé organizmy, je žiaľ všeobecne distribuovaná v rámci jednotlivých zložiek životného prostredia, pôdu nevynímajúc. Zvýšené obsahy tohto prvku sú podmienené tak geogénne, ako aj antropogénne. Sú viazané predovšetkým na geochemické anomálie (výskyt sulfidu ortuti – HgS, minerálov s vysokým podielom ortuti – napr. tetraedrit a pod.) a s nimi spojenú ťažbu buď priamo ortuti alebo iných asociovaných kovov, ale taktiež aj na spaľovanie fosílnych palív, aplikáciu agrochemikálií (moridlá na báze ortuti) a i.

Ortuť sa v pôdach viaže vo viacerých fyzikálnochemicky zadefinovaných formách (frakciách). Najviac sa akumuluje väzbou na organické látky (humus), preto je najviac zastúpená v humusových horizontoch pôd. Na frakcionáciu ortuti v pôdach bývajú aplikované rôzne inštrumentálne aj extrakčné (jednoduché aj sekvenčné) analytické metódy. Priamou aplikáciou inštrumentálnych analytických metód (ako napr. niektoré RTG metódy, NAA a i.) môžeme s pomerne vysokou presnosťou stanoviť konkrétne frakcie ortuti v pôdach (väzbu na konkrétnu zložku – napr. humus). Selektivita extrakčných metód je síce nižšia, no ich výhodou oproti inštrumentálnym analytickým metódam je ich relatívne nízka finančná nákladovosť.

LITERATÚRA

1. Schwesig D., Krebs O.: Plant Soil *253*, 445 (2003).
2. Sierra M. J., Millán R., Esteban E., Cardona A. I., Schmid T.: J. Geochem. Explor. *96*, 203 (2008).
3. Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: Int. J. Environ. Anal. Chem. *51*, 135 (1993).
4. Sahuquillo A., Rauret G., Bianchi M., Rehnert A., Muntau H.: Anal. Bioanal. Chem. *375*, 578 (2003).
5. Salminen R., Batista M. J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Ďuriš M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O´Connor P. J., Olsson S. A., Ottesen R. T., Petersell V., Plant J. A., Reeder S., Salpeteur I., Sandstrom H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T.: *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland, Espoo 2005.
6. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B.: *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag, Berlin 2007.
7. Ďurža O., Khun M.: *Environmentálna geochémia niektorých ťažkých kovov*. Univerzita Komenského, Bratislava 2002.
8. Wedepohl K. H.: *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin 1978.
9. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Trace Elements in Soils and Plants*, 3. vyd. CRC Press, Boca Raton 2001.
10. Higueras P., Oyarzun R., Biester H., Lillo J., Lorenzo S.: J. Geochem. Explor. *80*, 95 (2003).
11. Rodriguez L., Lopez-Bellido F. J., Carnicer Á., Alcalde-Morano V.: Fresenius Environ. Bull. *12*, 967 (2003).
12. Millán R., Gamarra R., Schmid T., Sierra M. J., Quejido A. J., Sánchez D. M., Cardona A. I., Fernández M., Vera R.: Sci. Total Environ. *368*, 79 (2006).
13. Moreno-Jiménez E., Gamarra R., Carpena-Ruiz R. O., Millán R., Peñalosa J. M., Esteban E.: Chemosphere *63*, 1969 (2006).
14. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Trace Elements in Soils and Plants*. 2. vyd. CRC Press, Boca Raton 1992.
15. Kim C. S., Rytuba J. J., Brown G. E.: J. Synchrotron Radiat. *6*, 648 (1999).
16. Biester H., Gosar M., Covelli S.: Environ. Sci. Tech-

nol. *34*, 3330 (2000).
17. Wang X., Shan X., Zhang S., Wen B.: Chemosphere *55*, 811 (2004).
18. Sánchez D. M., Quejido A. J., Fernández M., Hernández C., Schmid T., Millán R., González M., Aldea M., Martín R., Morante R.: Anal. Bioanal. Chem. *381*, 1507 (2005).
19. Kubová J., Matúš P., Bujdoš M., Hagarová I., Medveď J.: Talanta *75*, 1110 (2008).
20. Magos L.: Analyst *96*, 847 (1971).
21. Davis A., Bloom N. S., Que Hee S. S.: Risk Anal. *17*, 557 (1997).
22. Fitzgerald W. F., Gill G. A.: Anal. Chem. *51*, 1714 (1979).
23. Bloom N. S., Fitzgerald W. F.: Anal. Chim. Acta *208*, 151 (1988).
24. Björn E., Larsson T., Lambertsson L., Skyllberg U., Frech W.: Ambio *36*, 443 (2007).
25. Bloom N. S., Preus E., Katon J., Hiltner M.: Anal. Chim. Acta *479*, 233 (2003).
26. Daniels R. S., Wigfield D. C.: J. Anal. Toxicol. *13*, 214 (1989).
27. Revis N. W., Osborne T. R., Holdsworth G., Hadden C.: Water, Air, Soil Pollut. *45*, 105 (1989).
28. Revis N. W., Osborne T. R., Sedgley D., King. A: Analyst *114*, 823 (1989).
29. Revis N. W., Osborne T. R., Holdsworth G., Hadden C.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. *19*, 221 (1990).
30. Willett K. L., Turner R. R., Beauchamp J. J.: Hazard. Waste Hazard. *9*, 275 (1992).
31. Tomiyasu T., Nagano A., Sakamoto H., Yonehara N.: Anal. Sci. *12*, 477 (1996).
32. Wallschläger D., Desai M. V. M., Spengler M., Wilken R. D.: J. Environ. Qual. *27*, 1034 (1998).
33. Wallschläger D., Desai M. V. M., Spengler M., Carvalhinho Windmöller C., Wilken R. D.: J. Environ. Qual. *27*, 1044 (1998).
34. Sakamoto H., Tomiyasu T., Yonehara N.: Anal. Sci. *8*, 35 (1992).
35. Barnett M. O., Harris L. A., Turner R. R., Henson T. J., Melton R. E., Stevenson R. J.: Water, Air, Soil Pollut. *80*, 1105 (1995).
36. Ure A. M.: Sci. Total Environ. *178*, 3 (1996).
37. Rauret G.: Talanta *46*, 449 (1998).
38. Biester H., Nehrke G.: Fresenius´ J. Anal. Chem. *358*, 446 (1997).
39. Soltanpour P. N., Schwab A. P.: Commun. Soil Sci. Plant Anal. *8*, 195 (1977).
40. Wang Y., Stauffer C., Keller C., Greger M.: Plant Soil *275*, 67 (2005).
41. Bontidean I., Mortari A., Leth S., Brown N. L., Karlson U., Larsen M. M., Vangronsveld J., Corbisier P., Csöregi E.: Environ. Pollut. *131*, 255 (2004).
42. Moreno-Jiménez E., Peñalosa J. M., Esteban E., Carpena-Ruiz R. O.: J. Plant Nutr. Soil Sci. *170*, 485 (2007).
43. Sierra M. J., Millán R., Esteban E.: Food Chem. Toxicol. *47*, 2761 (2009).
44. Zornoza P., Millán R., Sierra M. J., Seco A., Esteban E.: J. Environ. Sci. *22*, 421 (2010).
45. Filgueiras A. V., Lavilla I., Bendicho C.: J. Environ. Monit. *4*, 823 (2002).
46. Neculita C. M., Zagury G. J., Deschênes L.: J. Environ. Qual. *34*, 255 (2005).
47. Biester H., Scholz C.: Environ. Sci. Technol. *31*, 233 (1996).

M. Hlodák, P. Matúš, and M. Urík *(Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava):* **Mercury Geochemistry and Analytical Methods of Determination and Fractionation of Mercury in Soils and Plants**

This review deals with the current state of geochemistry of Hg, especially in soils (pedogeochemistry). It also includes an overview of most frequently used analytical methods of Hg determination and fractionation in soils and plants.