

## MONITORING CELKOVEJ ORTUTI ( $Hg_{tot}$ ) V LESNOM EKOSYSTÉME V KREMNICÝCH VRCHOCH

Ľ. Plištiková<sup>1</sup>, I. Križáni<sup>2</sup>, V. Kriššák<sup>3</sup>, O. Kontrišová<sup>1</sup>, J. Škvarenina<sup>3</sup>

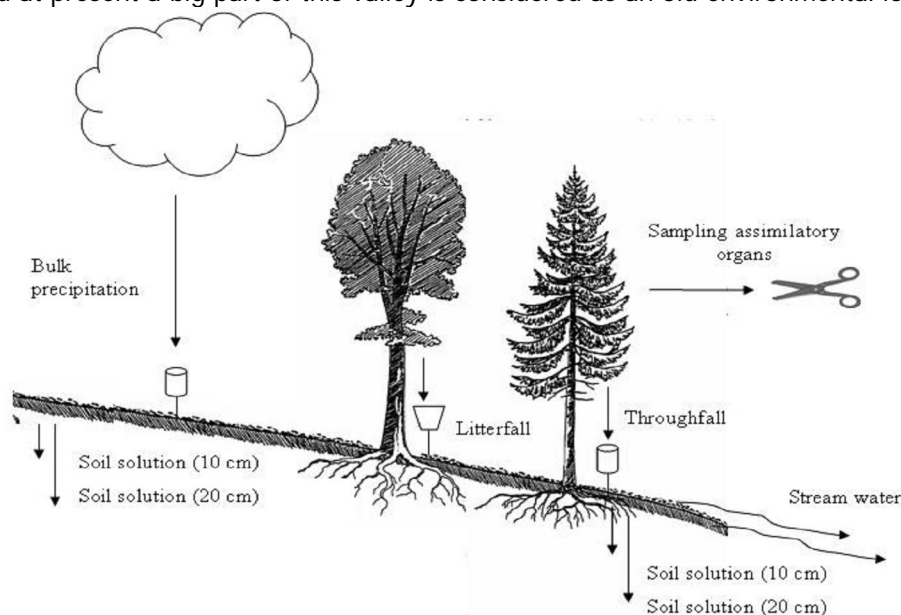
<sup>1</sup> Department of Environmental Engineering, Faculty of Ecology and Environmental Sciences, Technical University Zvolen, T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovakia; e-mails: ludmila.plestikova@gmail.com, kontrisoa@vsld.tuzvo.sk

<sup>2</sup> Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Workplace Banská Bystrica, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia

<sup>3</sup> Department of Natural Environment, Faculty of Forestry, Technical University Zvolen, T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovakia; e-mails: krissak@vsld.tuzvo.sk, jarosk@vsld.tuzvo.sk

### Abstract:

Mercury (Hg) is a global pollutant, but little information is available on its distribution and mobility in forest ecosystems of Central Europe, which are an important part of the terrestrial total mercury ( $Hg_{tot}$ ) cycle. The objectives of this study are to investigate input and output fluxes of total Hg in two forested research plots (P1, P2) with different anthropogenic load in the Kremnické vrchy Mts. (Slovakia) and to estimate pools and mobility of total Hg in these plots. Bulk precipitation, throughfall, litterfall, soil solution, assimilatory organs of deciduous and coniferous tree species and stream water are collected biweekly from May 2008. Sampling in the forest ecosystems is shown in the scheme. The plot P1 is situated in the valley Badínska dolina near a National Nature Preserve “Badínsky prales” (Badín Primeval Forest) with beech-fir woods of primeval forest character. The plot P2 is located in the valley Malachovská dolina where from 1390 to 19<sup>th</sup> century a strong mercury-mining activity was performed and at present a big part of this valley is considered as an old environmental load.



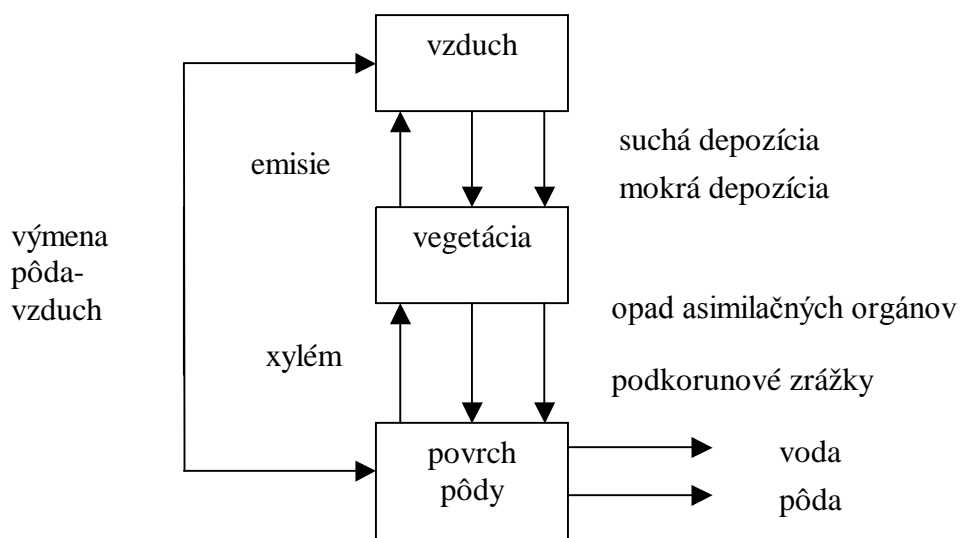
**Keywords:** monitoring, total mercury ( $Hg_{tot}$ ), forest ecosystem, Kremnické vrchy Mts.

## 1 Úvod a problematika

Hoci je ortuť globálnou znečisťujúcou látkou, existuje len málo informácií o jej atmosférických vstupoch, distribúcii a pohybe v malých povodiach v strednej Európe. Mnoho vedcov zdôrazňuje úlohu lesných povodí ako filtra medzi atmosférou a hydrosférou (Lindberg 1996; Bishop *et al.* 1998; Schwesig a Matzner 2000; Grigal 2002).

Kolobeh Hg v rámci suchozemských ekosystémov zahŕňa zložitý komplex procesov

(depozícia, emisie a reemisie jednotlivých druhov ortuti nachádzajúcich sa v atmosfére – elementárnej Hg (Hg(0)), plynná dvojitá Hg (Hg(II)) a Hg viazaná na pevné častice v ovzduší (Hg(p))). Čiže interakcie medzi pôdou, vegetáciou a atmosférou pozostávajú z komplikovaného súboru tokov (Lindberg 1996), ktoré však v súčasnosti ešte nie sú kvantitatívne definované. Tieto interakcie sú znázornené na obrázku 1.



Obr. 1 Znázornenie tokov ortuti v systéme vzduch – vegetácia - pôda (Friedli *et al.* 2003)

Na Slovensku nemáme významný zdroj emisií ortuti, ktorý by vo veľkých množstvách uvoľňoval ortuť do ovzdušia a následne výrazne kontaminoval životné prostredie, napriek tomu má naša krajina podľa programu „EMEP“ (Program spolupráce pre monitorovanie a vyhodnocovanie diaľkového šírenia látok znečisťujúcich ovzdušie v Európe) najvyššiu celkovú atmosférickú depozíciu ortuti v Európe. Je to spôsobené cezhraničným prenosom emisií ortuti z okolitých štátov, hlavne z Poľska a Českej republiky.

## 2 Metodika

### 2.1 Charakteristika skúmaného územia

Monitoring ortuti v lesnom ekosystéme sme umiestnili do oblasti Slovenského stredohoria, východnej časti orografického celku Kremnické vrchy.

Monitorovacia plocha P1 sa nachádza v Badínskej doline, za hranicou ochranného pásma NPR Badínsky prales, vo výške 710 m.n.m.

Monitorovacia plocha P2 (740 m.n.m.) sa nachádza v Malachovskej doline na loka-

lite Cipkove jamy, kde v minulosti prebehla intenzívna ťažba rumelky.

## 2.2 Materiál a metódy

Metodické postupy použité pri riešení tejto práce vychádzajú z dostupných záväzných noriem publikovaných na národnej úrovni a neštandardných metódič publikovaných na národnej alebo medzinárodnej úrovni pre potreby analýz jednotlivých zložiek životného prostredia.

Metodika na zachytávanie zrážok na voľnej ploche a podkorunových zrážok za účelom stanovenia ortuti v týchto vzorkách vychádza z prác Schwesiga a Matznera (2000, 2001). Zberná nádoba je tmavá fľaša z bórokremičitého skla (250 ml), ktorá je umiestnená v tmavej polyetylénovej nádobe vo výške 1 m nad zemským povrchom. Táto polyetylénová nádoba slúži na zamedzenie prieniku priameho slnečného žiarenia, je uzavretá PVC plátom, ktorý má v strede otvor o priemere 4 cm. V tomto otvore je zasadený lievnik z bórokremičitého skla s horným priemerom 15 cm. Na spodku lievika je umiestnený filter zo sklenených vlákien s priemerom pórov 1 $\mu$ m, ktorý slúži na odstraňovanie nečistôt. Do zberných fliaš pred každým odberom vzoriek sa pridáva 2 ml HCl na stabilizáciu Hg vo vzorke.

Lyzimetrické vody sa zachytávajú pomocou platňových lyzimetrov. Tieto lyzimetre sú zostrojené z polypropylénovej tácky so zbernou plochou 546 cm<sup>2</sup> a sú nainštalované v hĺbke 10 a 20 cm. Priesaková voda je pomocou teflónovej trubice odvádzaná do bórokremičitých fliaš (250 ml), ktoré sú umiestnené v minerálnej vrstve pôdy a takto sú chránené pred priamym slnečným žiarením. Pred odberom vzoriek sa do zberných nádob pridáva 2 ml HCl.

Metodika odberu povrchových vôd za účelom stanovenia ortuti v týchto vzorkách je založená na prácach Lee *et al.* (2000) a Nguyen *et al.* (2005). Pri samotnom odbere vzoriek povrchových vôd sa vzorkovnice

(tmavé bórokremičité fľaše, 250 ml) vypláchnu odoberanou vzorkou a následne sa naplnia vzorkou a nechajú v pokoji stáť po dobu 15 minút. Ortuť sa sorbuje na steny nádob, čo môže spôsobiť zníženie koncentrácie Hg vo vzorke, preto sa vzorka po 15 minútach vyleje a opätovne sa odberové nádoby naplnia vzorkou a následne sa pridá stabilizačný roztok, ktorý je pripravený zmiešaním 1 ml konc. HNO<sub>3</sub>; 1 ml konc. HCl; 1 ml K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1%) a doplnený destilovanou vodou na 100 ml. Použitý stabilizačný roztok je považovaný za najvhodnejší pri stanoveniach Hg (Štefanidesová *et al.* 2002; Altec 2000). Na 100 ml vzorky sa používa 1 ml stabilizačného roztoku.

Odber vzoriek asimilačných orgánov drevín (*Fagus sylvatica* L., *Corylus avellana* L.) prebieha v zmysle STN 48 1001 a všeobecne zaužíwanej metodiky. Vždy sa vytvorí zmiešaná reprezentatívna vzorka zložená pri drevinách z minimálne 5 jednotlivých vzoriek. Neumyté rastlinné vzorky sa vysušia pri laboratórnej teplote, rozomelú v guľovom mlyne a následne sa kvartovaním vyčlenení reprezentatívna vzorka.

Zberače opadu asimilačných orgánov listnatých a ihličnatých drevín sú zostrojené podľa prác Schwesiga a Matznera (2000, 2001). Na zber opadu drevín sa používajú lievniky z vysokohustotného polyetylénu s horným priemerom 80 cm, ktoré sú umiestnené vo výške 1 m nad zemským povrchom.

Vzorky zrážok z voľnej plochy a podkorunových zrážok, lyzimetrických vôd, vôd z povrchových tokov a asimilačných orgánov z monitorovacích plôch sú odoberané v dvojtýždňových intervaloch od mája 2008 a vzorky opadu asimilačných orgánov od mesiaca júl 2008.

Na zachytávanie vertikálnych resp. porastových zrážok za účelom zistenia úhrnu zrážok sa používajú polyetalénové zberače z chemicky inertného materiálu voči dažďovej vode so záchytnou plochou 200 cm<sup>2</sup> (d = 15,95 cm).

### 2.3 Analytické metódy

Advance mercury analyzer AMA 254 je jednoúčelový atómový absorpčný spektrofotometer pre stanovenie celkového obsahu ortuti. Je určený na priame stanovenie obsahu ortuti v pevných a kvapalných vzorkách bez potreby chemickej predúpravy. Využitím techniky generovaných pár kovovej ortuti s následným zachytením a obohatením na zlatom amalgamátore sa dosahuje mimoriadne veľká citlivosť stanovenia (Altec 2000).

Kontrola správnosti výsledkov sa uskutočňuje na začiatku každého merania meraním certifikovaných referenčných materiálov a meraním nulovej hodnoty deionizovanej vody.

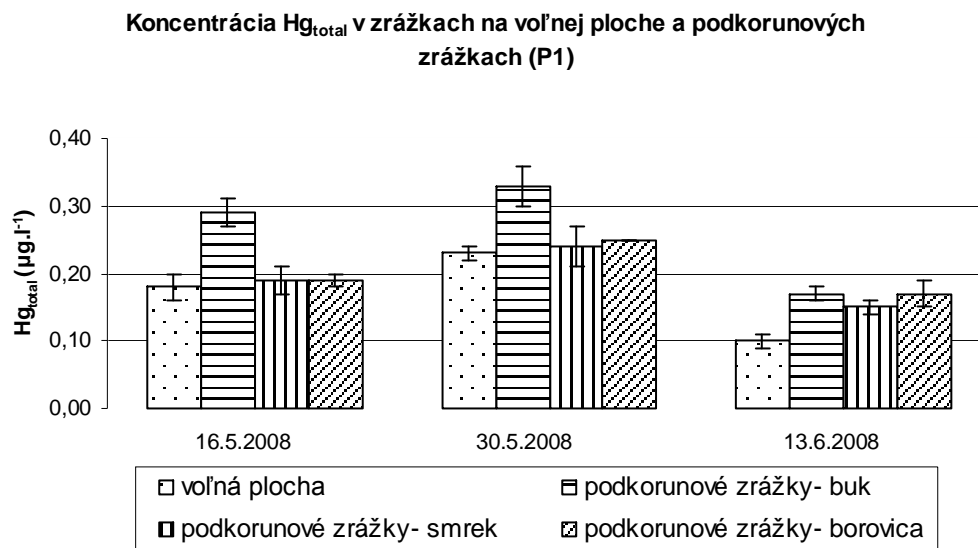
### 3 Priebežné výsledky

Začiatok monitoringu celkovej ortuti vo všetkých zložkách životného prostredia v lesnom ekosystéme v Kremnických vr-

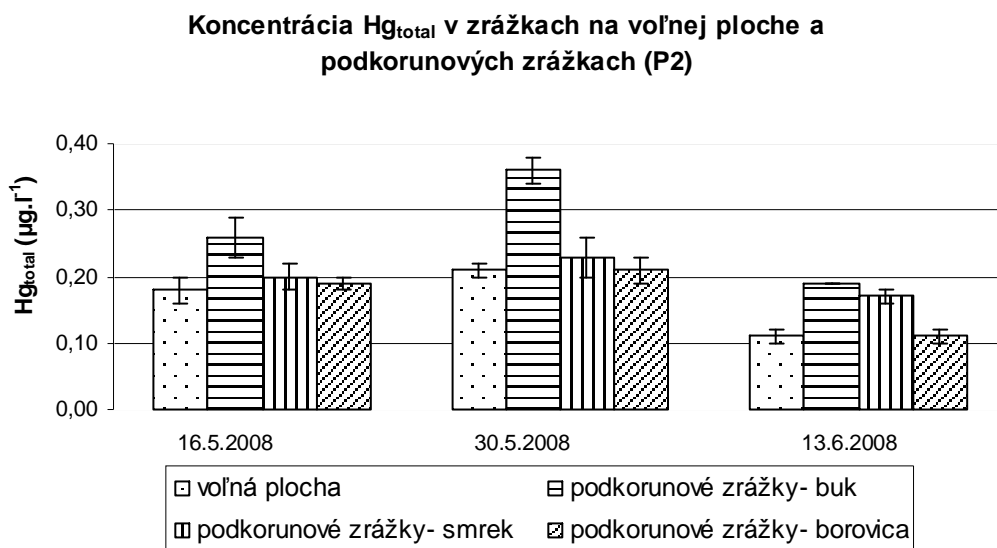
choch je spojený s riešením projektu modelovanie kolobehu ortuti v lesnom ekosystéme. Cieľom tejto práce je hlavne opísať použité metódy odberov zložiek prostredia a uviesť priebežné výsledky. Monitoring bude ukončený v novembri 2008.

Na obrázku 2 a 3 je zobrazená nameraná koncentrácia  $Hg_{total}$  v zrážkach na voľnej ploche a podkorunových zrážkach počas prvých troch odberov na ploche P1 a P2. Koncentrácia  $Hg_{total}$  v zrážkach na voľnej ploche sa pohybuje v rozmedzí 0,10 – 0,23  $\mu g.l^{-1}$  a podkorunových zrážkach 0,11 – 0,36  $\mu g.l^{-1}$ .

Z obrázkov 2 a 3 vyplýva, že koncentrácia  $Hg_{total}$  v podkorunových zrážkach je vyššia ako v zrážkach na voľnej ploche, čo môže byť spôsobené zmytím Hg zachytenej na asimilačných orgánoch drevín prostredníctvom zrážok (Rea *et al.* 2000). Zrážky prechodom cez korunovú vrstvu môžu mať až 3-násobne vyššiu koncentráciu Hg ako zrážky na voľnej ploche (Fostier *et al.* 2000).



**Obr. 2** Koncentrácia  $Hg_{total}$  v zrážkach na voľnej ploche a podkorunových zrážkach na monitorovacej ploche P1



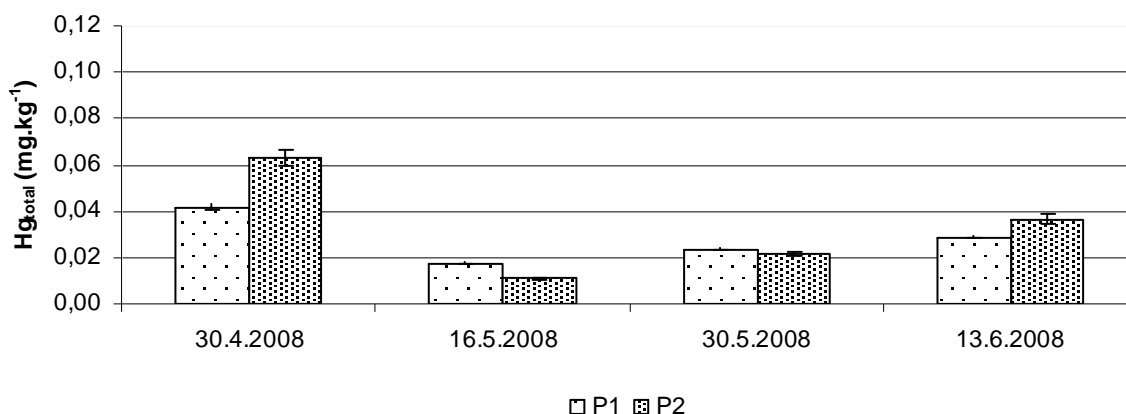
**Obr. 3** Koncentrácia Hg<sub>total</sub> v zrážkach na voľnej ploche a podkorunových zrážkach na monitorovacej ploche P2

Mnoho autorov sa v súčasnosti zaoberá problémom kumulácie Hg v asimilačných orgánoch drevín a bylín, lebo sa predpokladá, že ich opad je významná cesta vstupu Hg do pôdy. Eriksen *et al.* (2003) dokázali, že obsah Hg v listoch rastlín je funkciou času a koncentrácie Hg v okolitom ovzduší a nezávisí od koncentrácie Hg v pôde. Nárast koncentrácie Hg v asimilačných orgánoch zaznamenali Rea *et al.* (2002), ktorí udávajú, že koncentrácia Hg v listoch na začiatku vegetačného obdobia - máj ( $0,0035 \pm 0,0013 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) je desaťkrát nižšia ako v opade na konci vegetačného obdobia - október ( $0,0360 \pm 0,0080 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

Za účelom zistenia sezónnej dynamiky obsahu Hg v listnatých drevinách odobráme asimilačné orgány z týchto druhov listnatých drevín: *Fagus sylvatica* L. a *Corylus avellana* L. Odbery prebiehajú v dvojtýždňových intervaloch a výsledky prvých odberov sú zobrazené na obrázku 4 a 5.

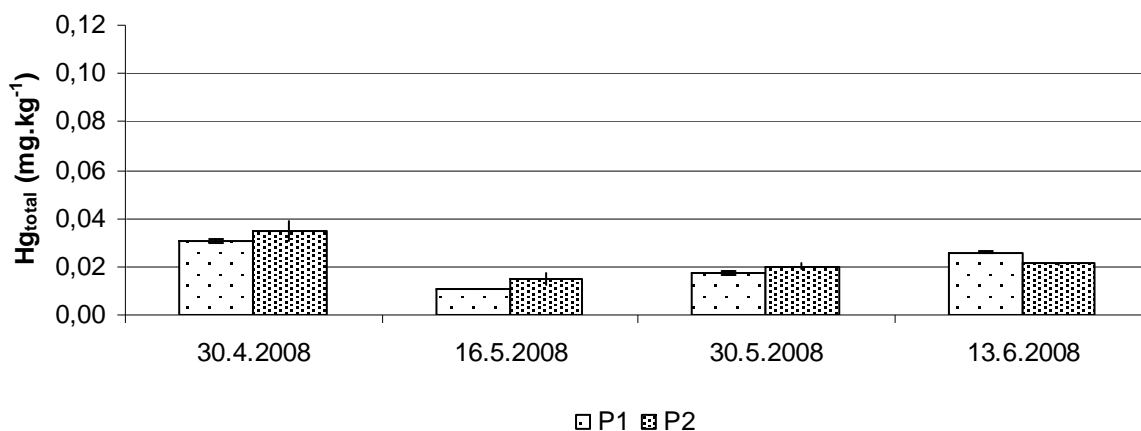
Pokles koncentrácie Hg v asimilačných orgánoch na začiatku vegetačného obdobia môže byť spôsobený tzv. „zriedovacím efektom“, ktorý pripisuje pokles Hg v listoch rozvítiu pukov a prudkému rastu listov.

### Obsah $Hg_{total}$ ( $mg \cdot kg^{-1}$ ) v asimilačných orgánoch *Fagus sylvatica* L.



Obr. 4 Koncentrácia  $Hg_{total}$  v asimilačných orgánoch *Fagus sylvatica* L.

### Obsah $Hg_{total}$ ( $mg \cdot kg^{-1}$ ) v asimilačných orgánoch *Corylus avellana* L.

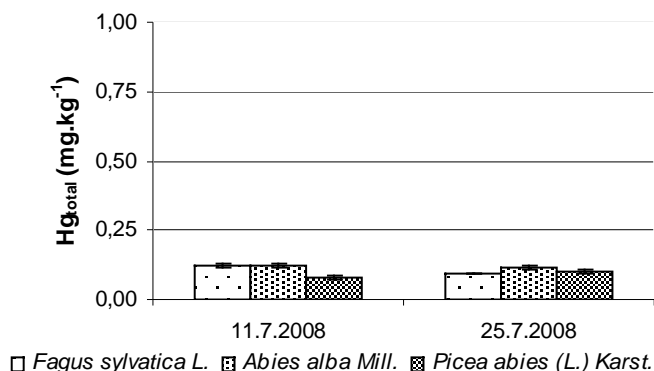


Obr. 5 Koncentrácia  $Hg_{total}$  v asimilačných orgánoch *Corylus avellana* L.

Opad asimilačných orgánov je významným vstupom ortuti do pôd v lesných povodiach (Lindberg 1996) a môže tvoriť 50 (Munthe *et al.* 1995) - 80% (Bishop *et al.* 1998) celkového vstupu Hg do lesných pôd. Tok Hg do pôdy prostredníctvom opadu asimilačných orgánov závisí od objemu hmoty opadu a koncentrácie Hg v asimilačných orgánoch (Silva-Filho *et al.* 2006). Prostredníctvom opadu asimilačných orgánov sa ročne na povrch pôdy v ihličnatom lese

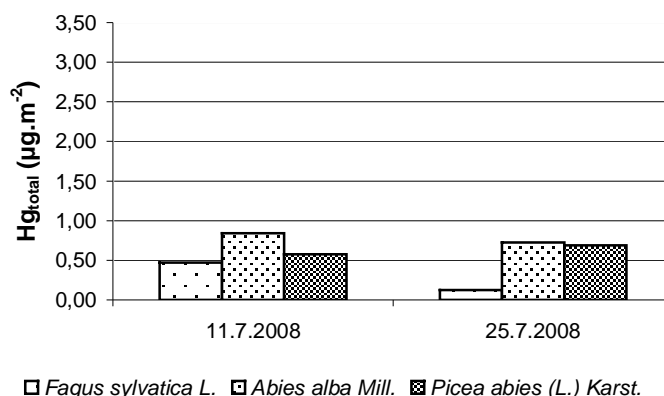
v miernom pásme (Nemecko) dostane  $16 \mu g \cdot m^{-2}$  Hg a v listnatom lese  $32 \mu g \cdot m^{-2}$  Hg (Schwesig a Matzner 2000). St. Louis *et al.* (2001) určili priemerný ročný tok Hg do pôdy prostredníctvom opadu asimilačných orgánov v zmiešanom lese na  $14 \pm 0,4 \mu g \cdot m^{-2}$  a v ihličnatom lese  $7,2 \pm 1,0 \mu g \cdot m^{-2}$ . Na obrázkoch 6-9 je zobrazená koncentrácia  $Hg_{total}$  v opade asimilačných orgánov a veľkosť depozície  $Hg_{total}$  prostredníctvom opadu listov na ploche P1 a P2.

**Koncentrácia  $Hg_{total}$  ( $mg \cdot kg^{-1}$ ) v opade asimilačných orgánov drevín (P1)**



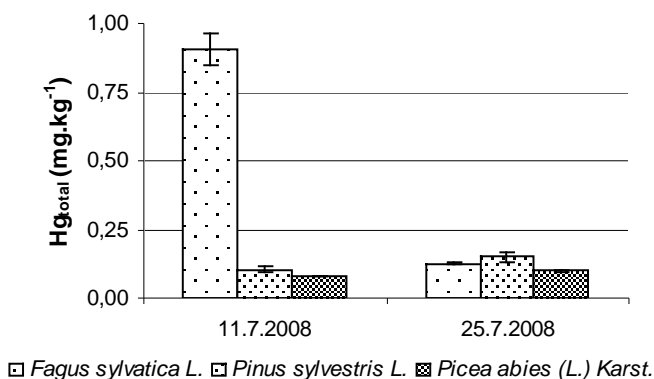
**Obr. 6 Koncentrácia  $Hg_{total}$  v opade asimilačných orgánov drevín na ploche P1**

**Depozícia  $Hg_{total}$  prostredníctvom opadu ( $\mu g \cdot m^{-2}$ ) (P1)**



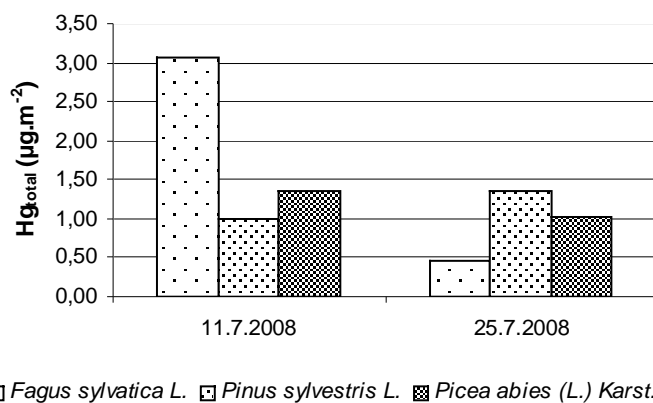
**Obr. 7 Depozícia  $Hg_{total}$  prostredníctvom opadu asimilačných orgánov drevín na ploche P1**

**Koncentrácia  $Hg_{total}$  ( $mg \cdot kg^{-1}$ ) v opade asimilačných orgánov drevín (P2)**



**Obr. 8 Koncentrácia  $Hg_{total}$  v opade asimilačných orgánov drevín na ploche P2**

**Depozícia  $Hg_{total}$  prostredníctvom opadu ( $\mu g \cdot m^{-2}$ ) (P2)**



**Obr. 9 Depozícia  $Hg_{total}$  prostredníctvom opadu asimilačných orgánov drevín na ploche P2**

#### 4 Záver

Najdôležitejšou časťou pri monitoringu ortuti v zložkách životného prostredia sú metodiky odberov a predúpravy vzoriek.

zali na významné toky ortuti v lesnom ekosystéme (podkorunové zrážka, opad).

## Pod'akovanie

**Autori d'akujú za podporu projektom VEGA MŠ SR č. 1/0515/08, 1/4393/07, 1/3283/06 a 1/3518/06.**

## Acknowledgements:

*The study was supported by research grants VEGA No. 1/0515/08, 1/4393/07, 1/3283/06, 1/3518/06 from the Slovak Grant Agency for Science.*

## Literatúra

- [1] ALTEC. 2000. *Návod k obsluze AMA 254*. Praha: ALTEC s.r.o, 2000. 97 s.
- [2] BISHOP, K. H., LEE, Y. H., MUNTHER, J., DAMBRINE, E. 1998. Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal forest. In *Biogeochemistry*, 1998, 40, 101–113.
- [3] ERICKSEN, J. A., GUSTIN, M. S., SCHORRAN, D. E., JOHNSON, D. W., LINDBERG, S. E., COLEMAN, J. S. 2003. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. In *Atmos Environ*, 2003, 37, 1613–1622.
- [4] FOSTIER, A. H., FORTI, M. C., GUIMARAES, J. R. D., MELFI, A. J., BOULET, R., ESPIRITO SANTO, C. M., KRUG, F. J. 2000. Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). In *Sci Total Environ*, 2000, 260, 201–211.
- [5] FRIEDLI, H. R., RADKE, L. F., LU, J. Y., BANIC, C. M., LEITCH, W. R., MACPHERSON, J. I. 2003. Mercury Emissions from Burning of Biomass from Temperate North American Forests: Laboratory and Airborne Measurements. In *Atmos Environ*, 2003, 37, 253–267.
- [6] GRIGAL, D. F. 2002. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. In *Environ Rev*, 2002, 10, 1–39.
- [7] LEE, Y. H., BISHOP, K. H., MUNTHER, J. 2000. Do concepts about catchment cycling of methylmercury and mercury in boreal catchments stand the test of time? Six years of atmospheric inputs and runoff export at Svartberget, northern Sweden. In *Sci Total Environ*, 2000, 260, 11–22.
- [8] LINDBERG, S. E. 1996. Forests and the global biogeochemical cycle of mercury: the importance of understanding air vegetation exchange process. In BAEYENS, W., EBINGHAUS, R., VASILIEV, O. (eds.): *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*. NATO ASI Series (21). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. 359–380.
- [9] MUNTHER, J., HULTBERG, H., IVERFELDT, A. 1995. Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forests. In *Water Air Soil Pollut*, 1995, 80, 363–371.
- [10] NGUYEN, H. L., LEERMAKERS, M., KURUNCZI, S., BOZO, L., BAEYENS, W. 2005. Mercury distribution and speciation in Lake Balaton, Hungary. In *Sci Total Environ*, 2005, 340, 231–246.
- [11] REA, A. W., LINDBERG, S. E., KEELER, G. J. 2000. Assessment of dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements based on washed foliar and surrogate surfaces. In *Environ Sci Technol*, 2000, 34, 2418–2425.
- [12] REA, A. W., LINDBERG, S. E., SCHERBATSKOY, T., KEELER, G. J. 2002. Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. In *Water Air Soil Pollut*, 2002, 133, 49–67.
- [13] SCHWESIG, D., MATZNER, E. 2000. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany. In *Sci Total Environ*, 2000, 260, 213–223.



[14] SCHWESIG, D., MATZNER, E. 2001. Dynamics of mercury and methylmercury in forest floor and runoff of a forested watershed in Central Europe. In *Biogeochemistry*, 2001, 53, 181-200.

[15] SILVA-FILHO, E. V., MACHADO, W., OLIVEIRA, R. R., SELLA, S. M., LACERDA, L. D. 2006. Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grae, Southeast Brazil. In *Chemosphere*, 2006, 65, 2477-2484.

[16] ST. LOUIS, V. L., RUDD, J. W. M., KELLY, C. A., HALL, B. D., ROLFHUS, K. R., SCOTT, K. J., LINDBERG, S. E., DONG, W. 2001. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. In *Environ Sci Technol*, 2001, 35, 3089–3098.

[17] STN 48 1001: Odber vzoriek asimilačných orgánov na zisťovanie zdravotného stavu lesa.

[18] ŠTEFANIDESOVÁ, V., SEIDLEROVÁ, J., DVORSKÁ, P. 2002. Stabilizace standardních roztoků pro stanovení rtuti metodou AAS. In *Chem. Listy*, 2002, 96, 117-119.