



Urbánna geochémia pôd detských ihrísk v Bratislave – od izotopového zloženia olova až po zhodnotenie zdravotného rizika

Edgar Hiller¹, Tatsiana Kulikova¹,
Ľubomír Jurkovič¹ & Martin Mihaljevič²

¹ Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta, UK v Bratislave

² Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů,
Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita v Praze

Účel a cieľ príspevku

- ◉ Pôda v mestách je základňou, na ktorej žijeme a v porovnaní s inými pôdami je pod najsilnejším antropogénnym tlakom
- ◉ Do priameho styku s pôdou prichádzajú najmä malé deti
- ◉ Sú tak vystavené vyššej expozícii znečisťujúcim prvkom a látkam prítomným v pôdach a vyššiemu riziku negatívneho vplyvu na ich zdravie



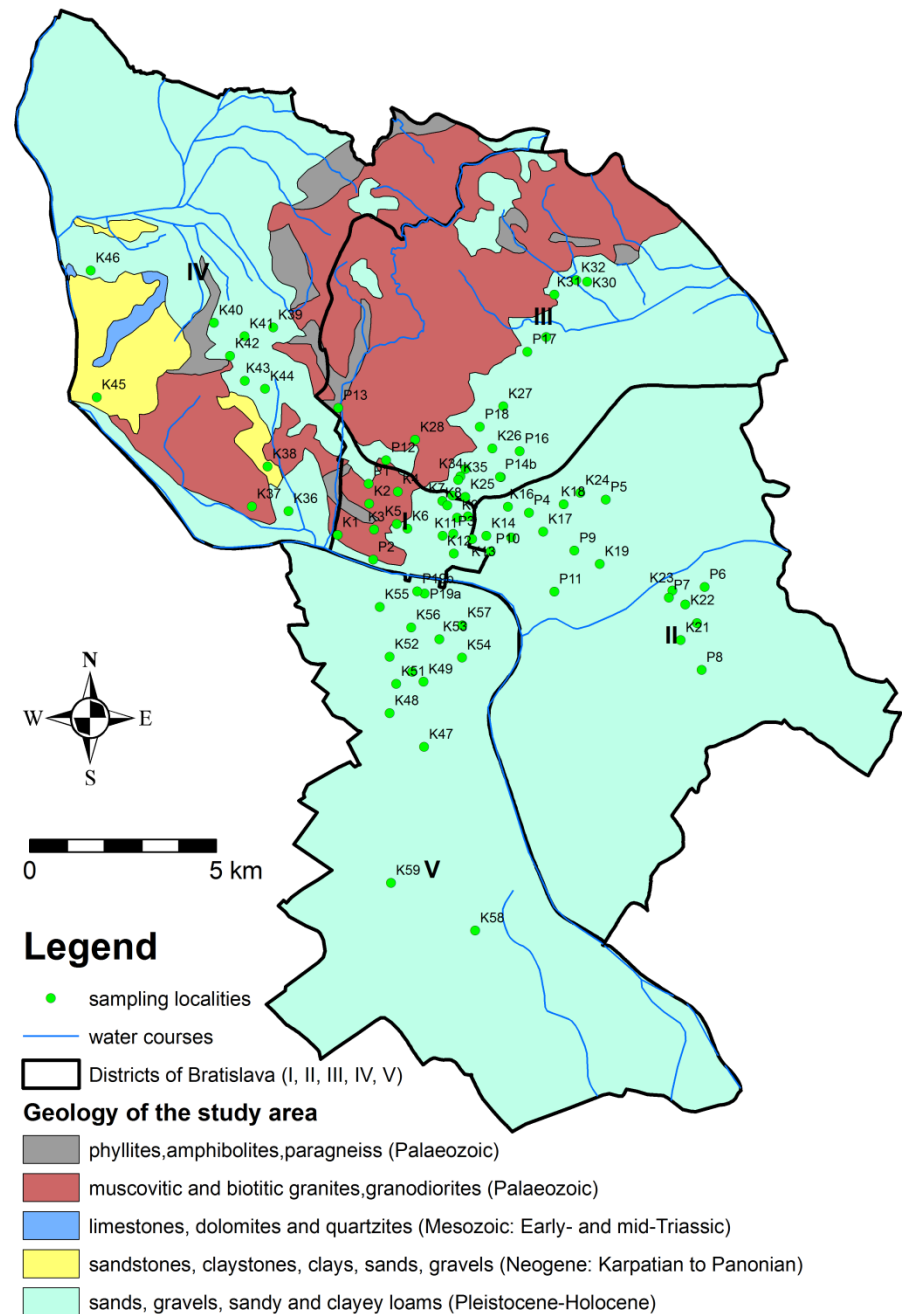
Účel a cieľ príspevku

● Hlavným cieľom je:

- > zdokumentovať výskyt vybraných PTP (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn), ktoré sú typické pre mestské prostredie, vo vrchnej vrstve (0–10 cm) pôd ihrísk vo frakcii $<150\ \mu\text{m}$
- > experimentálne stanoviť ich rozpustnosť v žalúdku človeka po orálnom príjme pôdy – bioprístupnosť
- > analyzovať izotopy olova, ktoré sa využívajú pre identifikáciu pôvodu Pb a príbuzných PTP v zložkách životného prostredia
- > zhodnotiť zdravotné riziko pre deti podľa štandardných metodík výpočtu indexu nebezpečenstva (HI) a karcinogénneho rizika (Risk)

Odbery pôd

- **hĺbka odberu** – 10 cm od povrchu
- **lokality** - 59 verejných materských škôl a 19 ihrísk v parkoch a obytných zónach
- **reprezentatívne vzorky** – pozostávali z pôdných vzoriek odobratých zo 4 až desiatich pozícií v rámci jednej lokality
- **úprava** – sušenie, podrvenie, sitovanie na frakcie pod 2000 μm a pod 150 μm



Metodológia prác

- ◉ **celkové obsahy** – totálny rozklad v zmesi $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$; ICP-AES pre Cd, Cu, Fe, Pb a Zn; CV-AAS pre Hg a HG-AAS pre As
- ◉ **bioprístupné koncentrácie** – Simple Bioaccessibility Extraction Test (SBET) s 0,40 M roztokom glycínu pri 37°C a pH = 1,5
- ◉ **Fe a As viazané na amorfné a nízko kryštalické oxidy** – extrakcia s roztokom HONHCl-HCl pri 50°C
- ◉ **Fe a As viazané na amorfné, nízko kryštalické a kryštalické oxidy** – extrakcia s roztokom ditionan-citran-hydrogenuhličitan sodný pri 80°C
- ◉ + štandardné pôdne charakteristiky: **pH**, **zrnitostné zloženie** (piesok, hlina, íl), **obsah organického uhlíka** (TOC)

1. Celkové obsahy a distribúcia

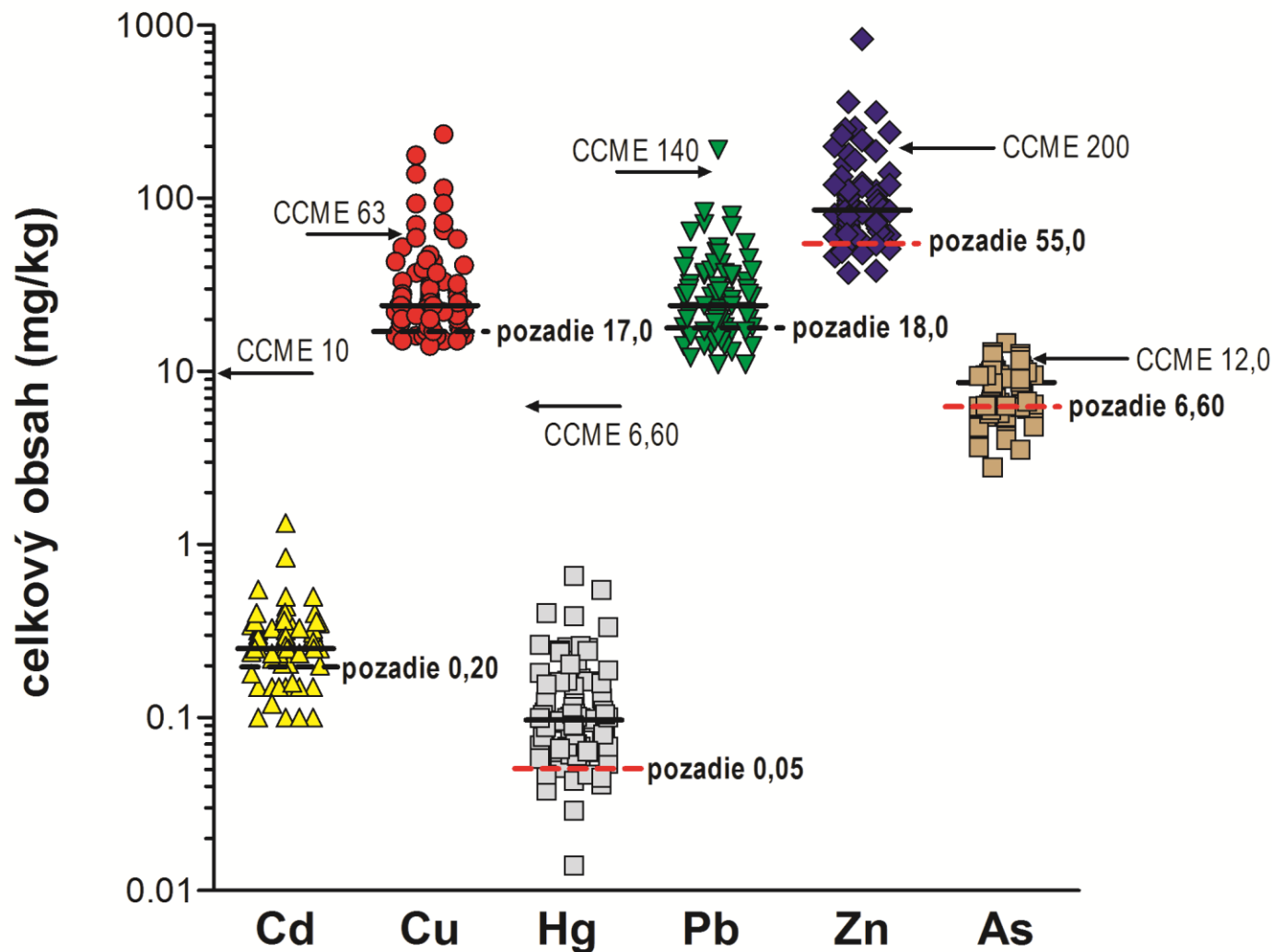
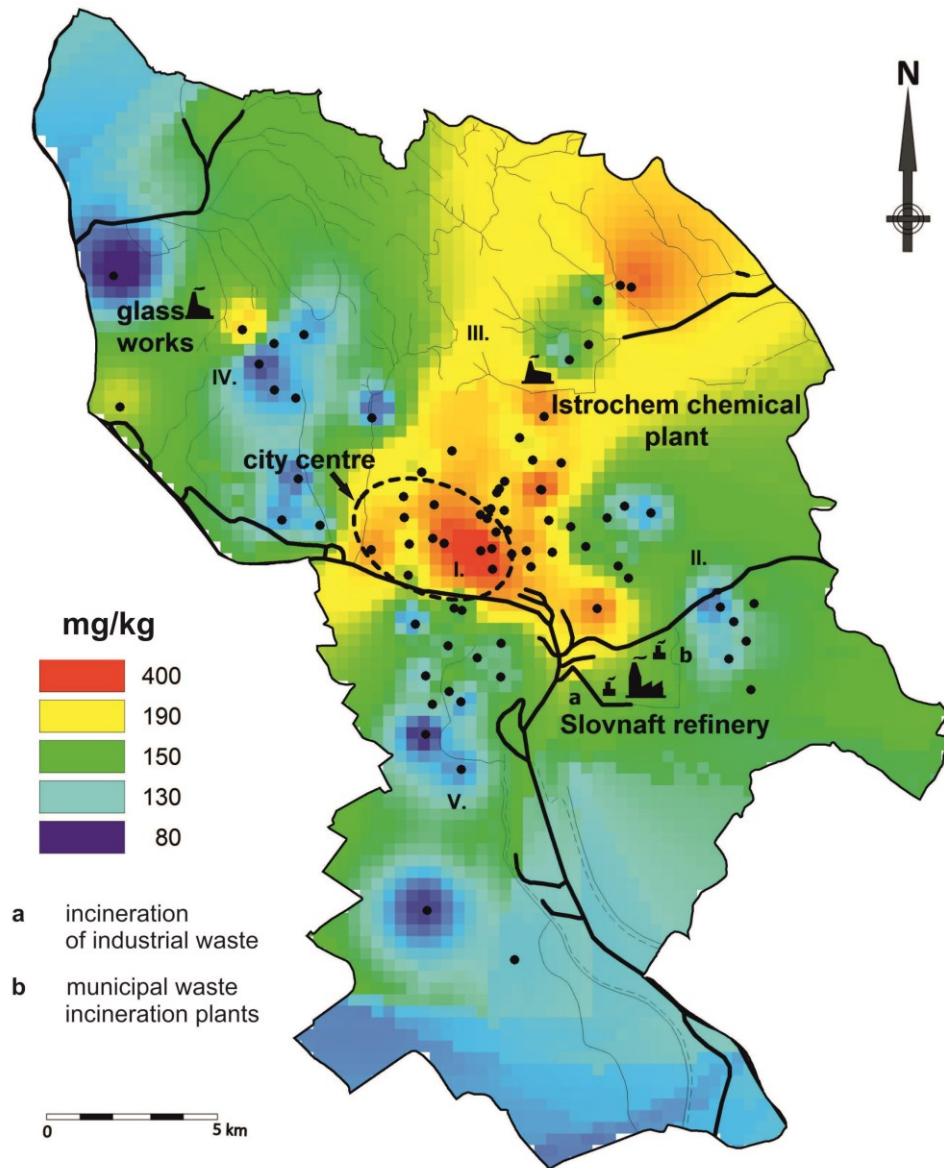
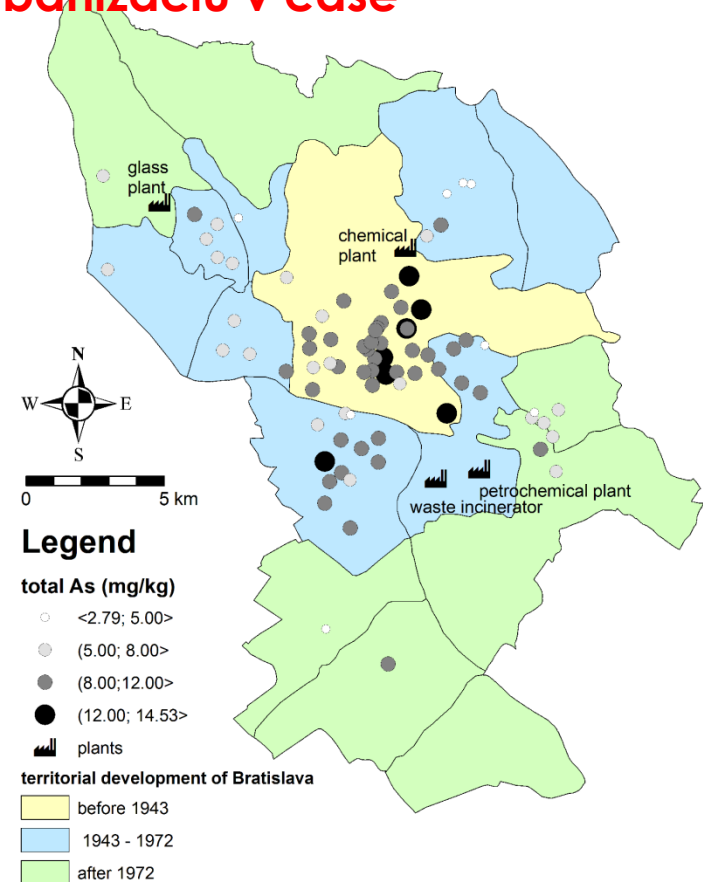


Diagram znázorňujúci mediánové obsahy (hrubá plná čiara), pozadové hodnoty (čiarkovaná čierna a červená čiara) a limitné obsahy podľa Kanadskej smernice o kvalite pôdy určenej na bývanie (čierne šípky; CCME)

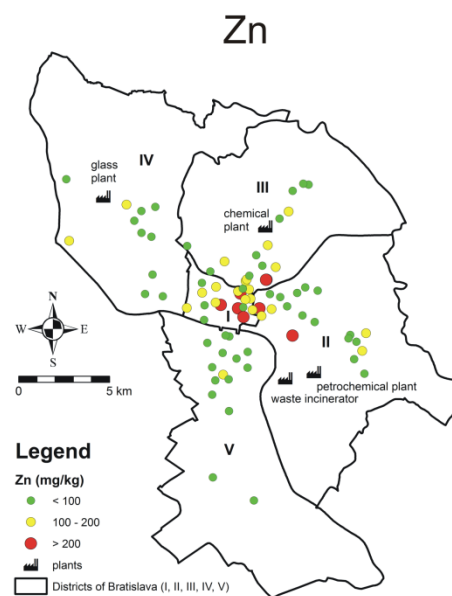
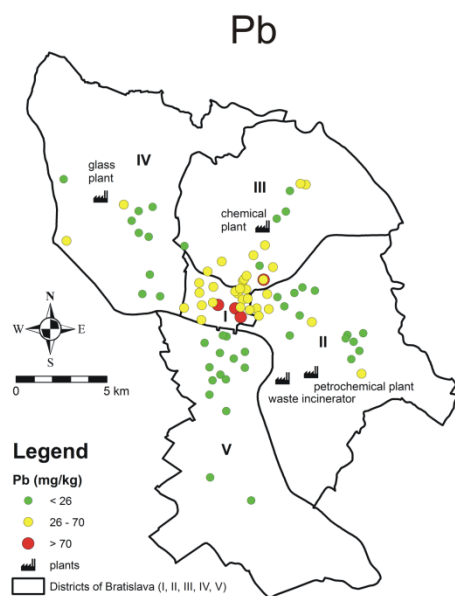
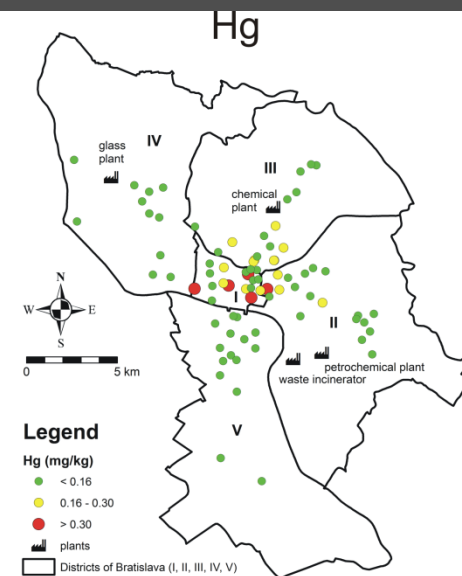
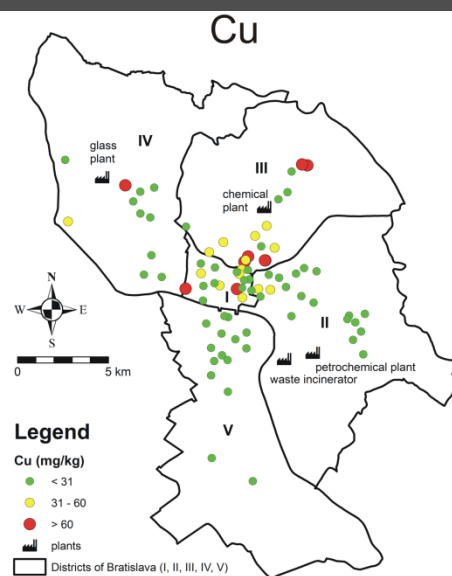
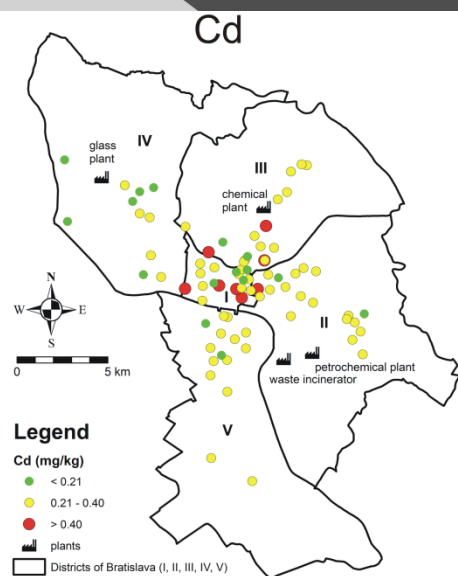
1. Celkové obsahy a distribúcia



Obsahy kovov a As klesajú s rastúcou vzdialenosťou od starej urbánnej zóny – **reflektujú urbanizáciu v čase**



1. Celkové obsahy a distribúcia



1. Celkové obsahy a distribúcia

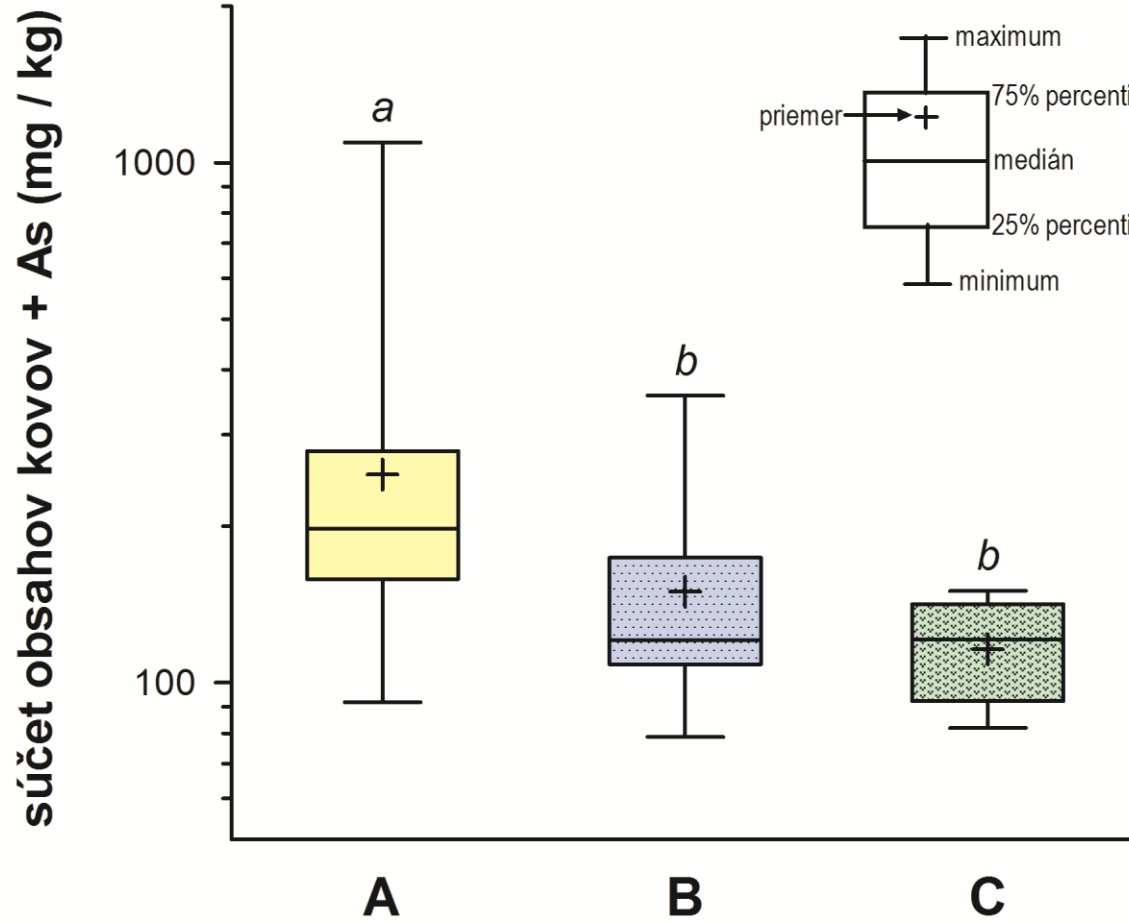
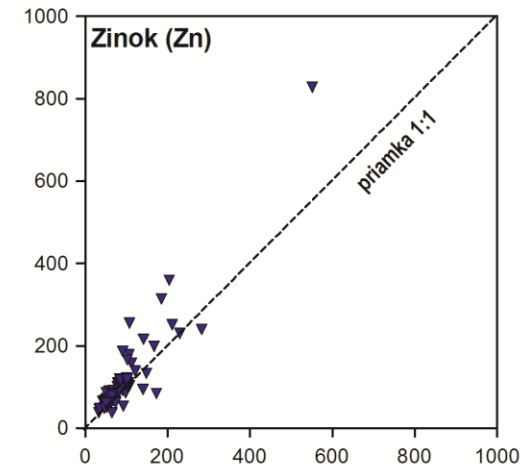
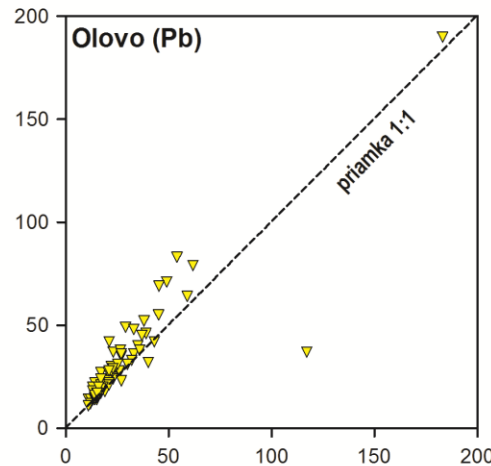
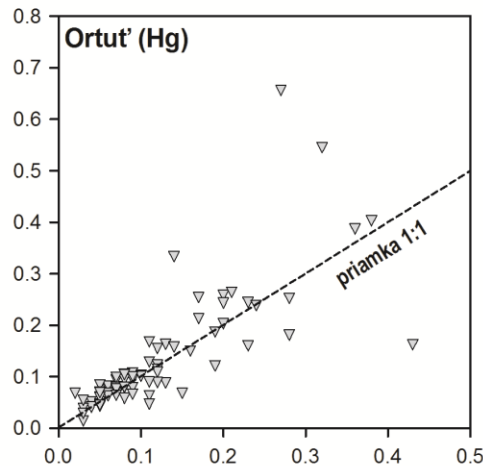
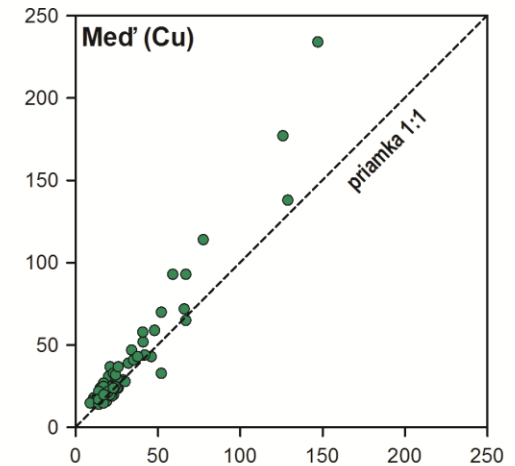
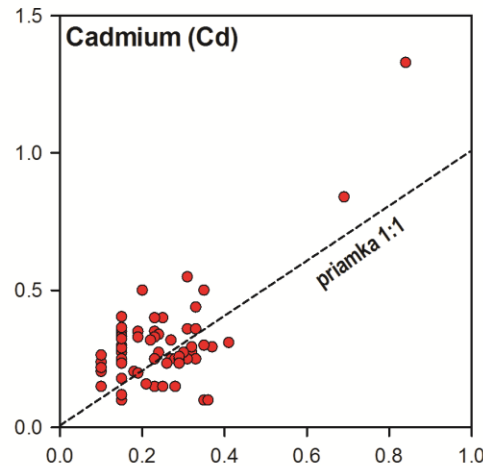
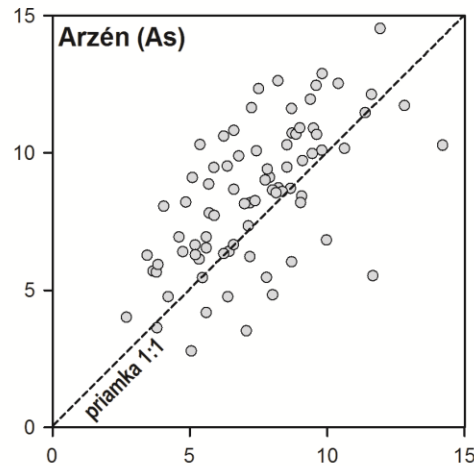


Diagram zobrazujúci súčet obsahov kovov a As v pôdach podľa veku urbánnej zóny v Bratislave; rozdielne malé písmená indikujú štatistické rozdiely medzi skupinami vypočítané analýzou MANOVA

1. Celkové obsahy a distribúcia

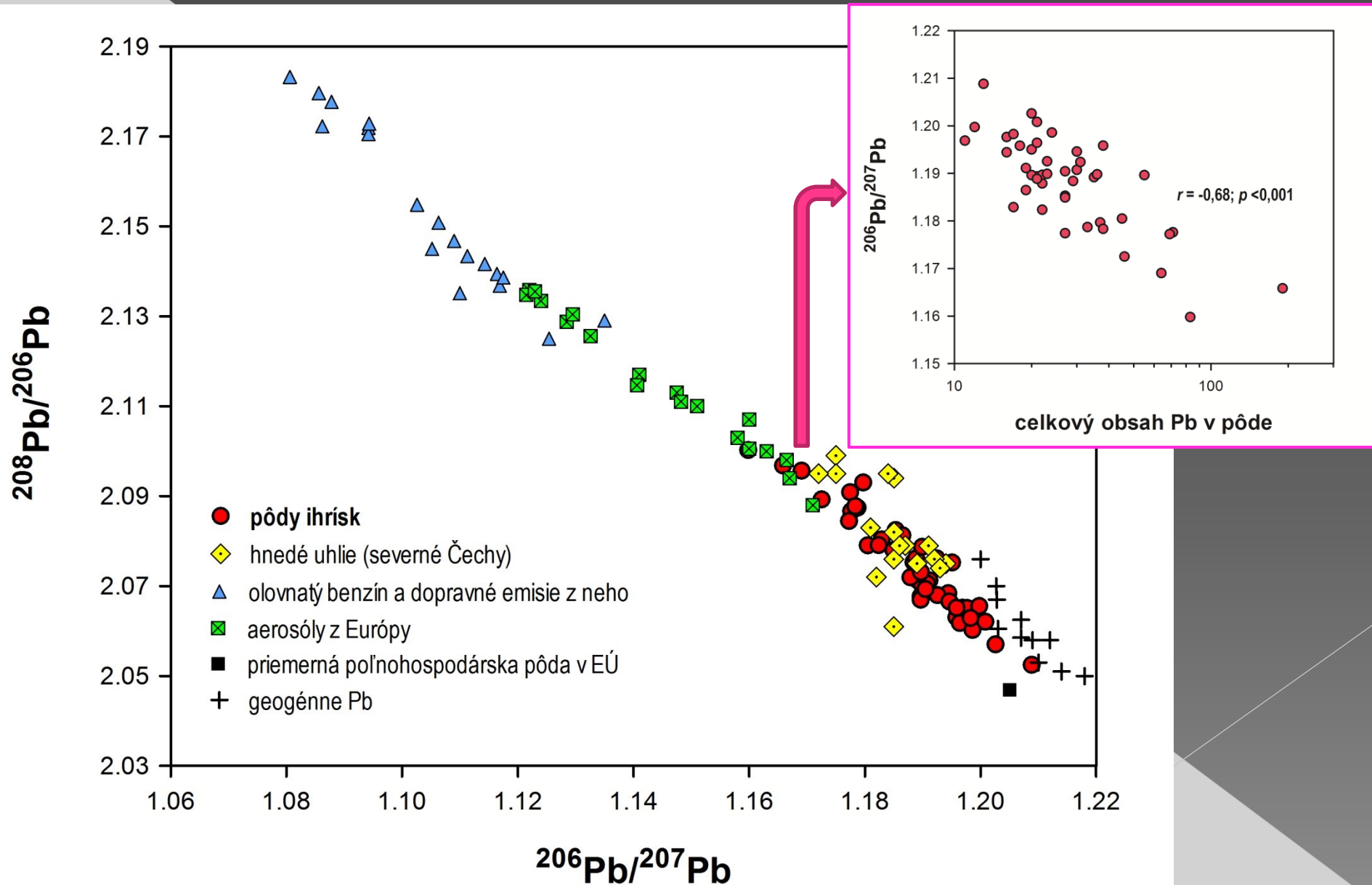
celkový obsah vo frakcii <0,15 mm



celkový obsah vo frakcii <2,00 mm

Porovnanie celkových obsahov prvkov medzi pôdnymi frakciami pod 2,00 mm a 0,15 mm

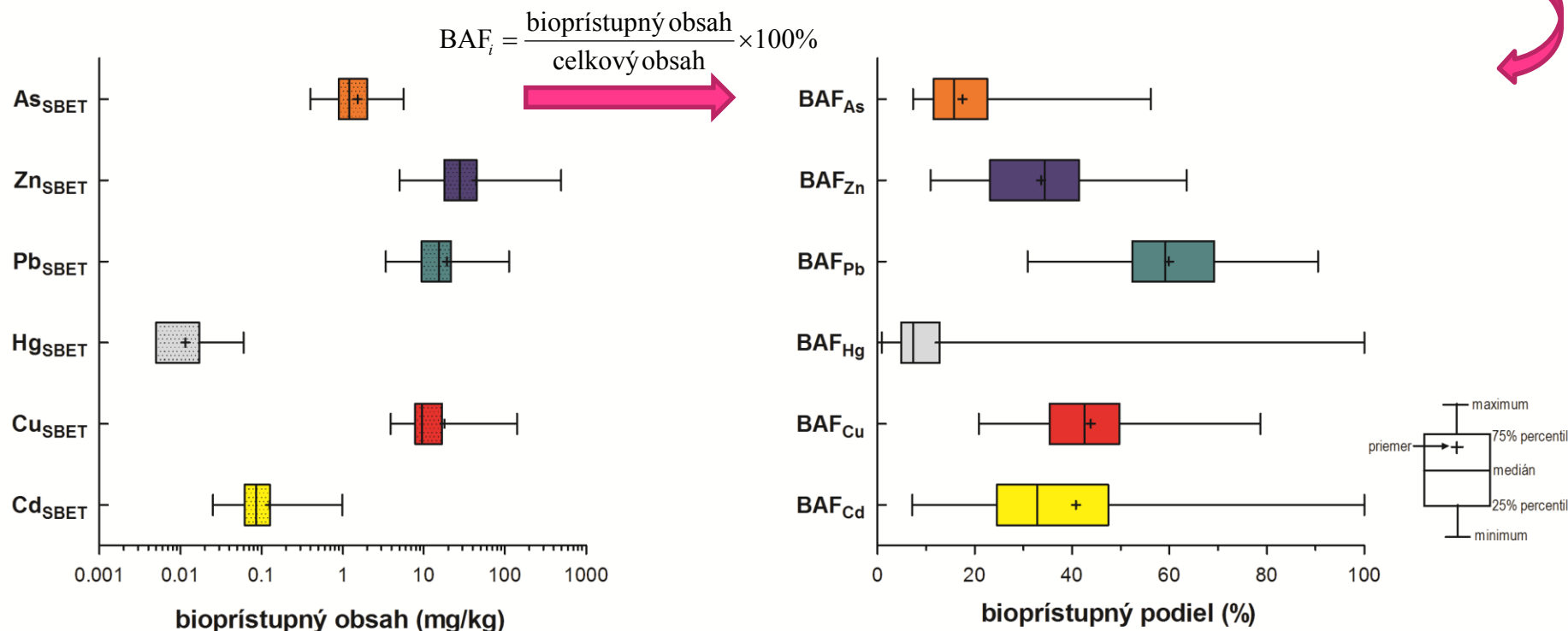
2. Izotopy olova v pôdach



3. Bioprístupnosť

Podľa relatívneho vyjadrenia v % z celkového obsahu, bioprístupnosť klesala v poradí:

Pb > Cu > Cd > Zn > As > Hg



Základné štatistické veličiny (aritmetický priemer, medián, interval, 25% a 75% percentil) pre rozpustnosť kovov a As v žalúdku človeka po príjme pôdy s veľkosťou častíc menej ako 150 μm (orálna bioprístupnosť)

4. Zhodnotenie potenciálneho zdravotného rizika

□ hodnoty priemernej dennej dávky (**ADD**) a expozičnej koncentrácie (**C_{air}**) kovov a As pre tri hlavné expozičné cesty sa počítajú podľa štandardných rovníc (US DoE 2004; US EPA 2016):

príjem pôdy →
$$ADD_{ing} = \frac{C_{SBET} \times SingR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

inhalácia pôdy →
$$C_{air} = \frac{C_{Tot} \times EF \times ED}{PEF \times AT}$$

dermálny kontakt →
$$ADD_{derm} = \frac{C_{Tot} \times SA \times SL \times ABF \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

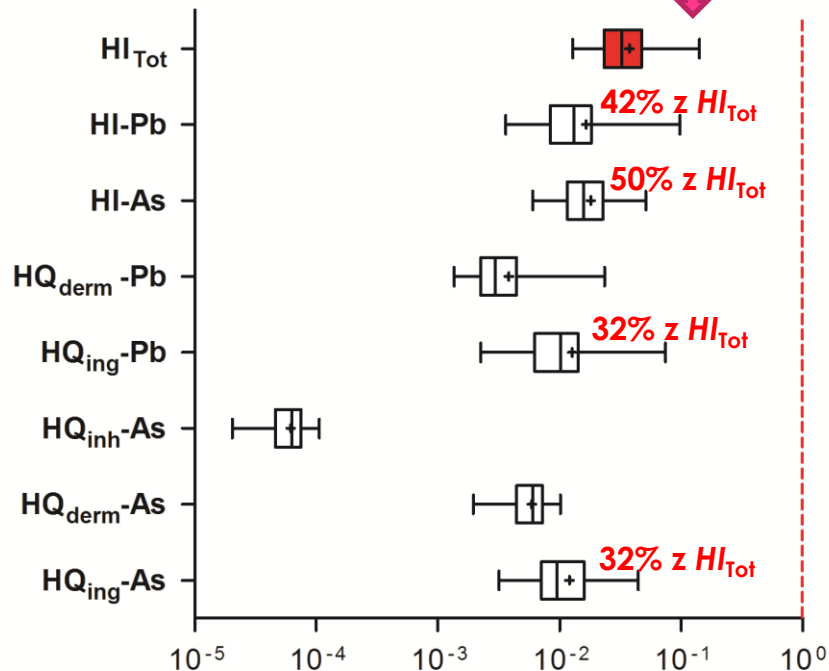
- nekarcinogénne (chronické) zdravotné riziko: $HQ = \frac{ADD}{RfD}$ a $\frac{C_{air}}{RfC}$
- karcinogénne (bezprahové) zdravotné riziko: $Risk = ADD \times SF$ a $C_{air} \times UR$

4. Zhodnotenie potenciálneho zdravotného rizika

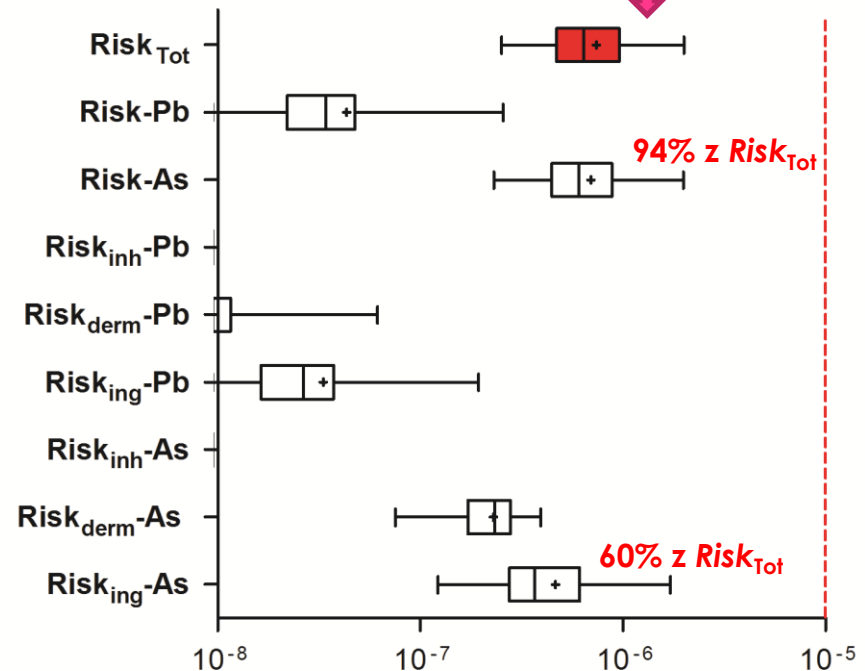
zo všetkých 6 sledovaných prvkov (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn), k celkovému nekarinogénnemu zdravotnému riziku u detí vo veku 1 až 6 rokov prispieva najviac As a Pb prostredníctvom ingescie pôdy (spolu ~64%) a celkovo až 92%-ami

z karcinogénnych prvkov (As, Cd, Pb), k celkovému karcinogénnemu zdravotnému riziku u detí vo veku 1 až 6 rokov prispieva najviac As prostredníctvom ingescie pôdy (60%) a celkovo až 94%-ami

nekarinogénne riziko



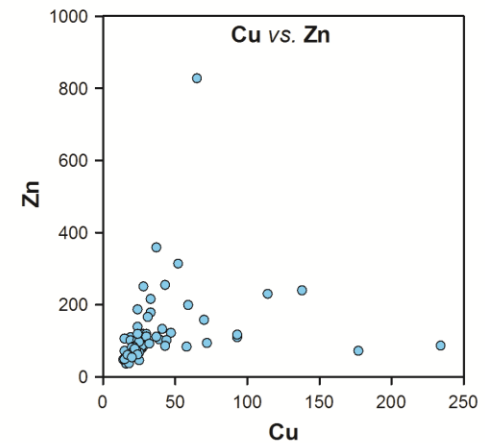
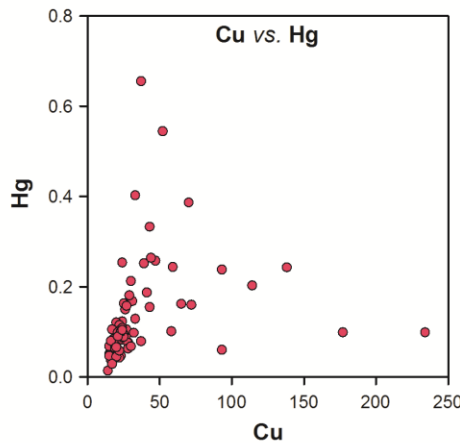
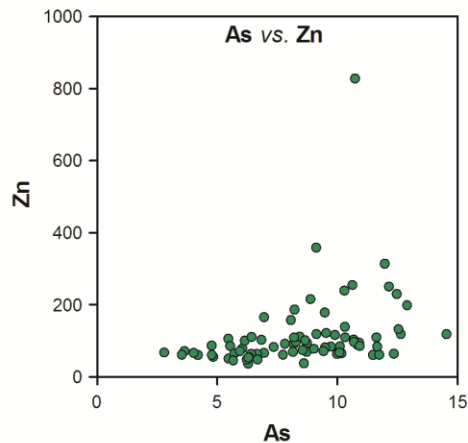
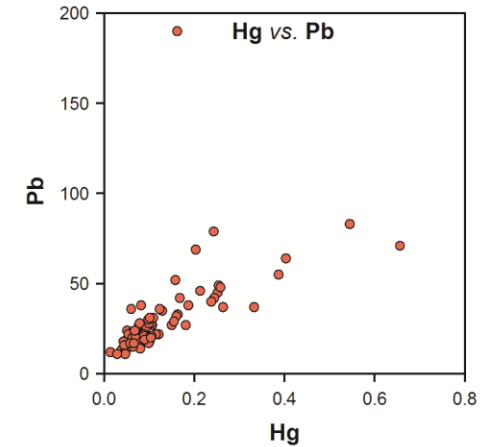
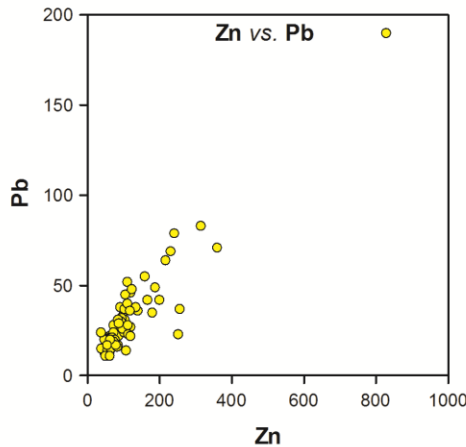
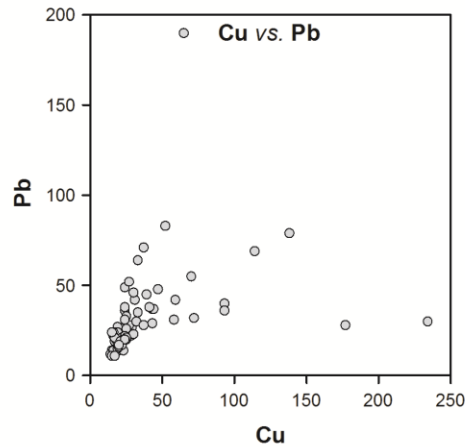
karcinogénne riziko



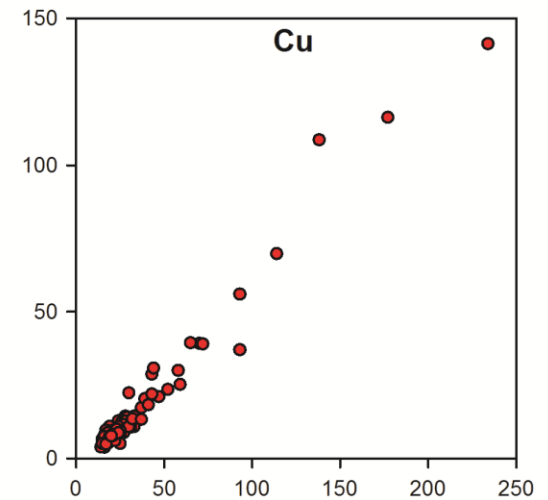
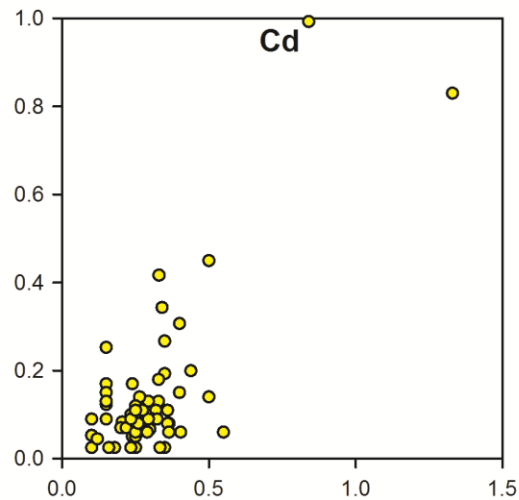
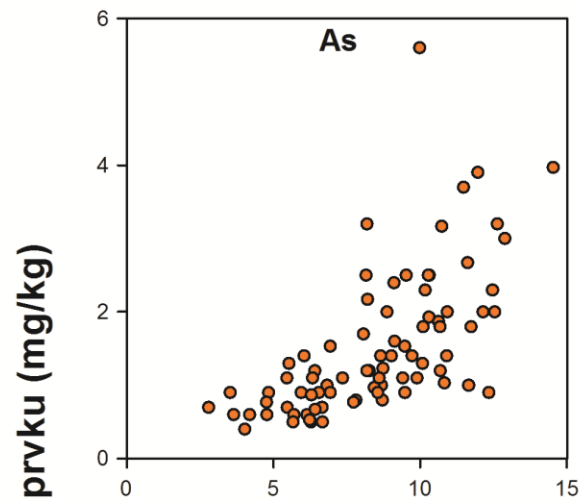
5. Vzájomný vzťah medzi prvkami

Signifikantné kladné vzťahy medzi prvkami v pôdach nie sú náhodné – *odrážajú podobnosť v ich pôvode a v geochemickom správaní*

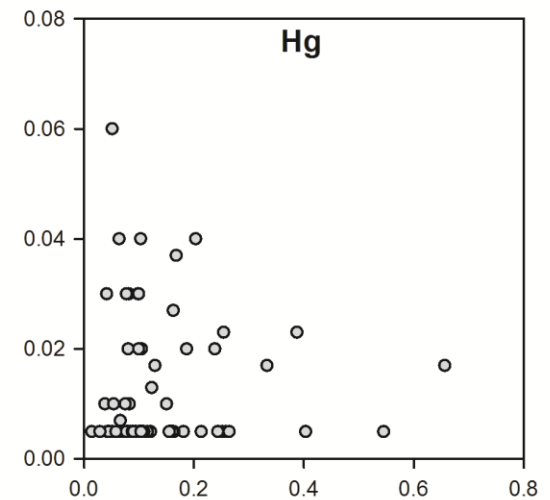
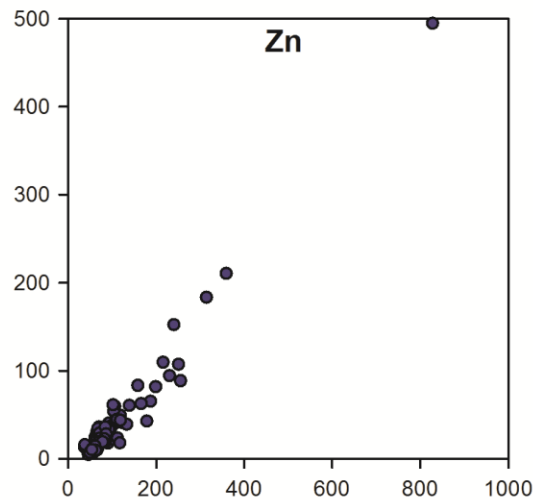
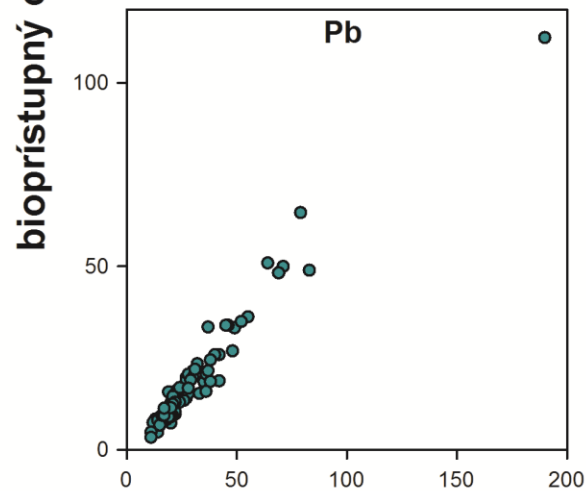
Vybrané vzájomné vzťahy medzi párami celkových obsahov prvkov v pôdach (mg/kg)



6. Pôdne vlastnosti vs. bioprístupnosť



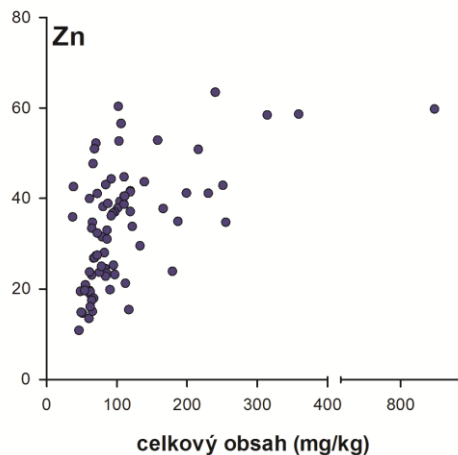
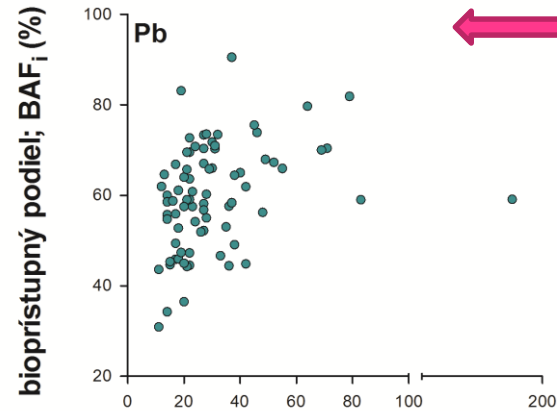
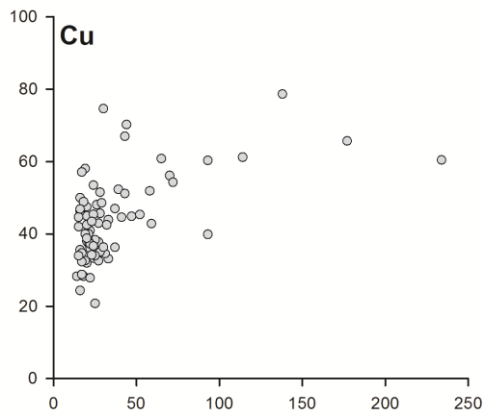
Okrem Hg, bioprístupný obsah je silne závislý od celkového obsahu v pôde



celkový obsah prvku v pôde (mg/kg)

6. Pôdne vlastnosti vs. bioprístupnosť

Podobne, bioprístupné podiely závisia signifikatne od celkového obsahu v pôde, avšak iba v prípade typických „**urbánnych**“ prvkov – **Cu**, **Pb** a **Zn**



6. Pôdne vlastnosti vs. bioprístupnosť

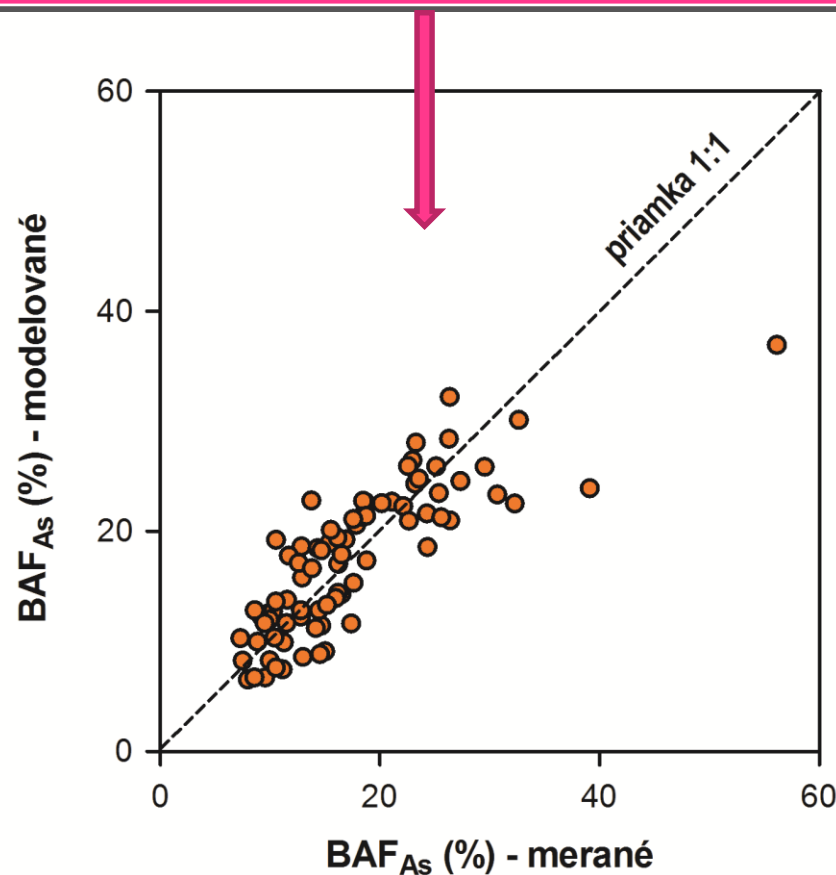
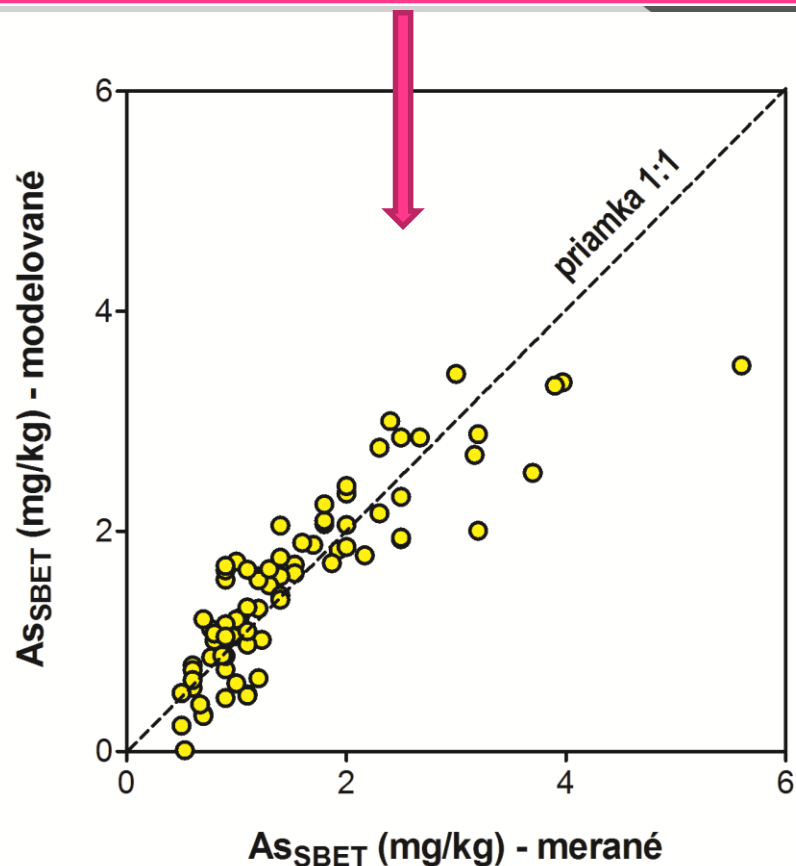
viacnásobná lineárna regresia

$$As_{SBET} = 0,919(0,445)^* + 0,211(0,022)^{***} As_{Tot} + 1,317 \times 10^{-4}(1,555 \times 10^{-5})^{***} Fe_{Tot} - 3,358 \times 10^{-4}(3,712 \times 10^{-5})^{***} Fe_{DCB} - 6,004 \times 10^{-4}(3,458 \times 10^{-4}) Fe_{HH}$$

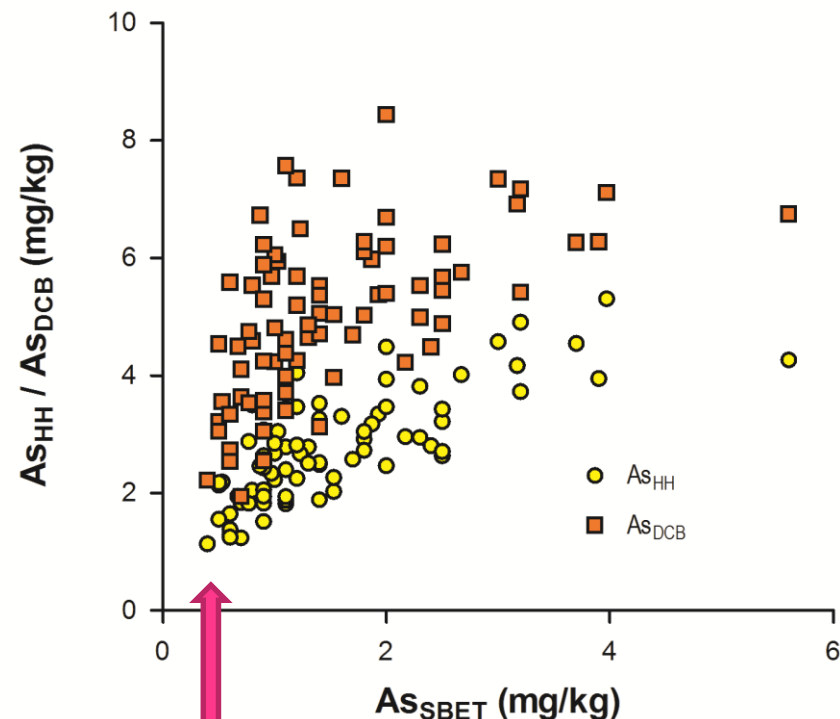
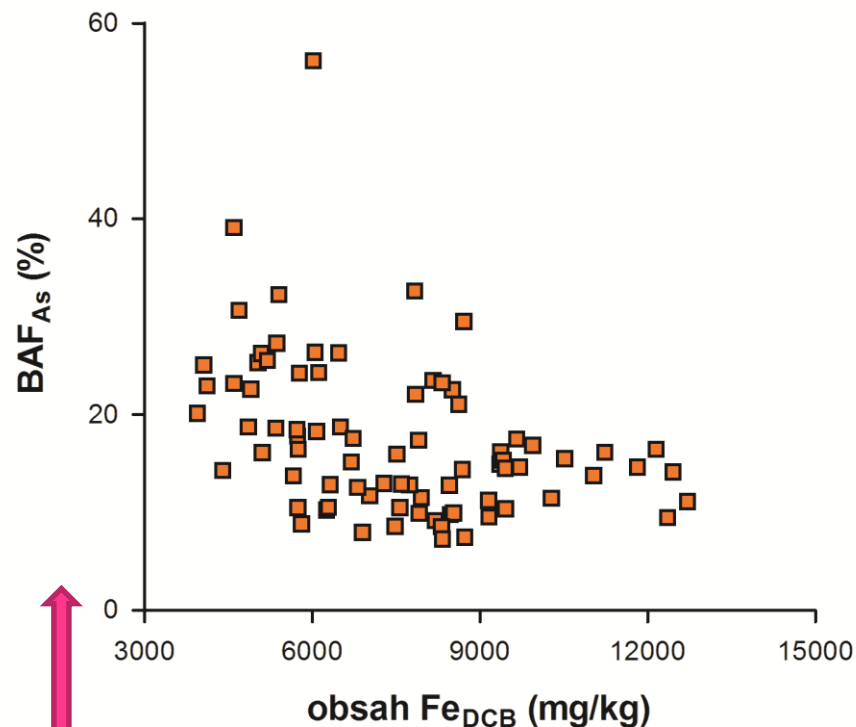
n = 76, adj. R² = 0,7515, Fstatistic = 60,74, p = <2,20×10⁻¹⁶

$$BAF_{As} = 9,749(10,239) + 1,479 \times 10^{-3}(1,500 \times 10^{-4})^{***} Fe_{Tot} - 3,674 \times 10^{-3}(3,696 \times 10^{-4})^{***} Fe_{DCB} - 6,311 \times 10^{-3}(3,424 \times 10^{-3}) Fe_{HH} + 2,567(1,321)pH$$

n = 79, adj. R² = 0,6589, Fstatistic = 39,16, p = <2,20×10⁻¹⁶

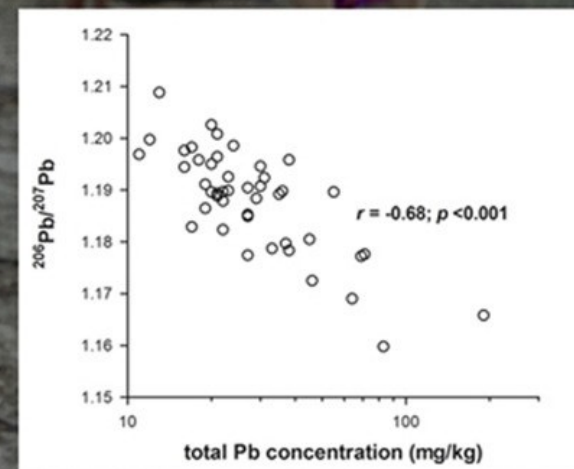
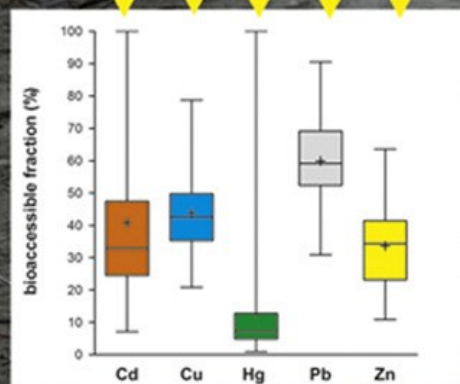
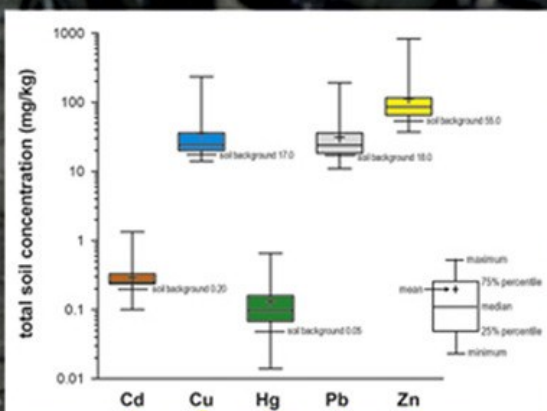


6. Pôdne vlastnosti vs. bioprístupnosť



Trend klesajúcej bioprístupnosti arzénu (BAF_{As} (%)) s rastúcim obsahom železa (Fe) extrahovateľného do roztoku ditionan-citran-hydrogenuhličitan sodný (Fe_{DCB})

Silný vzťah medzi bioprístupným obsahom arzénu (As_{SBET}) a selektívne extrahovaným obsahom arzénu (As_{HH} / As_{DCB}) v pôdach



Žakujem Vám
za pozornost'

Cd

Cu

Zn

Hg

Pb