THE RISK ELEMENTS CONTENT IN SOIL, SWEET CORN (*ZEA MAYS* L. CONVAR. *SACCHARATA*) AND SPINACH BEET (*SPINACIA OLERACEA*) CROPPED IN INTENSIVELY AGRICULTURAL USED AREA OF MIDDLE SLOVAKIA

Szabóová G., Tomáš J., Peltznerová L., Árvay J

Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food sciences, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovak Republic

E-mail: gabriela.szaboova@post.sk

ABSTRACT

The aim of this work was the observing of the content of selected heavy metals in the area of middle Slovakia and also the quality of grown products. The monitoring of heavy metals content in vegetables is very important because vegetable consumption is high.

In our work the site Sikeres situated near Veľký Krtíš was observed. Soil samples were collected by means of surface tranship with 5 second screen using GPS from 13 sampling sites. Swet corn and Spinach samples were collected by the same points in year 2009.

Soil samples were analysed to determine changeable soil reaction, heavy metals total content in aqua regia extrakt, as well as their mobile forms in NH_4NO_3 lixivium whit c = 1 $mol.dm^{-3}$. Atomic absorption spectrometry on apparatus *VARIAN AA 240 FS* was final analysed. Swet corn and Spinach samples were mineralised by means of microwave decomposition (*MAARS X-press*) and consequently measured in *VARIAN AA 240 Z* graphite oven.

The results were processed into content maps with computer program ArcView 3.2. The results reffer that on this parcel was enhanced mobile form of lead content in samples from all sampling sites in range from 0.18 – 0.25 $mg.kg^{-1}$. Also the Swet corn and Spinach yield was analyzed and we can state that the highest acceptable amount for lead in corn was exceeded and the values ranged from 1.506 to 2.231 $mg.kg^{-1}$.

Key words: siol contamination, heavy metals, swet corn, spinach

Acknowledgments: This work has been supported by *VEGA 08-023-00*

ÚVOD

V dôsledku antropogénnej činnosti človeka dochádza ku kontaminácii jednotlivých zložiek životného prostredia vzduch - voda - pôda rôznymi kontaminujúcimi látkami, z ktorých sa v posledných rokoch venuje zvýšená pozornosť ťažkým kovom v pôdach a hlavne v rastlinách. Ťažké kovy, ktoré sa dostanú do pôdy, sú nedostupné pre rastliny. Vplyvom procesov prebiehajúcich v pôde, však časť ťažkých kovov prechádza do biologicky dostupných foriem a je prijímaná rastlinami, tím dochádza ku kontaminácii rastlinnej produkcie (Aleksejev, 1987; Cibulka, 1991; Kola, 1988; Petíková, 1990).

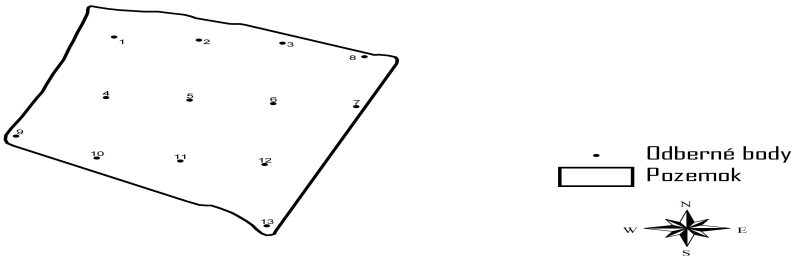
Prijateľnosť kovov rastlinami závisí od mnohých faktorov napr. chemickej formy, v akej je viazaný kov, jeho rozpustnosti a pod.. Medzi dôležité patrí pH pôdy. Olovo a kadmium sú toxické prvky. Oba kovy majú nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie (Vinas, Pardo-Martínez,&Hernández-Córdoba, 2000). Zelenina s relatívne širokou listovou plochou, napríklad špenát alebo kapusta môže prijímať vo zvýšenej miere tieto prvky ak sa pestujú v blízkosti ich zdrojov (Gama,da Silva, &Lemos,2006)..

Oblasť stredného a južného Slovenska je najvýraznejším producentom potravinárskych surovín rastlinného pôvodu, najmä zeleninových produktov. Preto je potrebné venovať pozornosť zdravotnej nezávadnosti dopestovanej zeleniny, ktorá sa konzumuje aj v čerstvom stave.

MATERIÁL A METODIKA

Sledovaný pozemok Sikeres sa nachádza na strednom Slovensku, v okrese Veľký Krtíš,v katastri obce Vinica. Lokalizačné koordináty pozemku sú: 48°06,834´ severnej šírky (φ) a 19°08,169´ východnej dĺžky (λ). Rozloha pozemku je 16,5 ha. Na podklade 5 sekundového sme určili 13 odberných miest. Parcelné identifikačné číslo je 3707/1. Bonitovaná pôdno-ekologická jednotka tohto pozemku je 0448002. Pôdny typ HM1-hnedozem luvizemná a pôdny druh stredná ťažká – hlinitá. Nadmorská výška týchto bodov sa pohybovala v intervale 162 – 170 m n. m.. Pozemok je charakterizovaný rovinným reliéfom. Lokalizáciu a hranice pozemku znázorňuje obrázok 1.

Obr.1 Hranice pozemku a lokalizácia odberových bodov



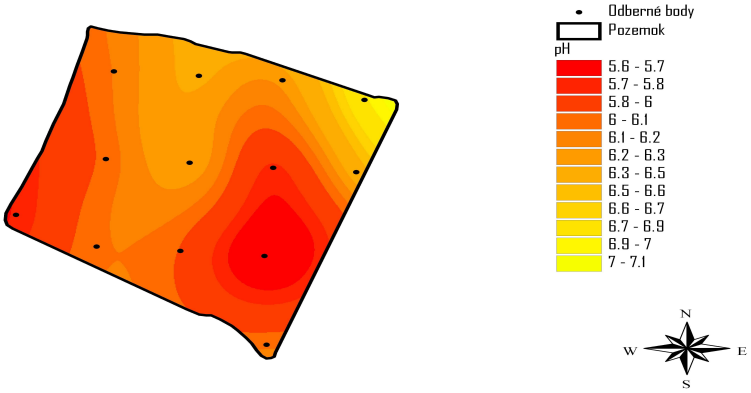
Odber vzoriek pôdy a nadzemnej biomasy sme vykonávali pomocou metodiky vytipovania, navigovania a lokalizácie za použitia príručného navigačného zariadenia GPS – GARMIN 60 Cx, z hĺbky 0,0 – 0,2 m (pôda). Odberné miesta sme určili prekrytím pozemku rastrom s hustotou mriežky 5 sekundy. Vzorky boli spracované a upravené podľa príslušných noriem (Linkeš, 1997).

Pre zhodnotenie rizika mobility a prechodu rizikových prvkov sme vykonali analýzy na zistenie výmennej pôdnej reakcie – pH_{CaCl2}. Následne sme vo všetkých pôdnych vzorkách sme zisťovali celkový obsah ťažkých kovov (Cd, Pb) v extrakte lúčavky královskej a ich mobilné formy vo výluhu NH_4NO_3 (c = 1 mol.dm^{-3}). Vzorky zeleniny (kukurica - v štádiu mliečnej zrelosti a špenát – v štádiu plnej zrelosti) sme odobrali z identického odberného bodu v tom istom roku (2009). Tieto vzorky sme podrobili analýze na stanovenie obsahu sledovaných ťažkých kovov po mineralizácii „mokrou cestou“ mikrovlnným rozkladom na prístroji *MARS X-press*. Analytickou koncovkou pri pôde aj pri rastlinnom materiály bola atómová absorbčná spektrometria na prístroji *VARIAN AA 240 Z*.

VÝSLEDKY

Mobilita, prístupnosť a správanie sa sledovaných ťažkých kovov v pôde ale aj v systéme pôda - rastlina je v najväčšej miere závislá od pôdnej reakcie. V tejto práci sme zisťovali hodnotu výmennej pôdnej reakcie pH – $CaCl_2$. Jej hodnota na sledovanom pozemku sa pohybovali v intervaloch: 5,58 – 6,92, pričom takéto hodnoty výmennej pôdnej reakcie je možné slovne zhodnotiť ako pôdu kyslú až neutrálnu. Najnižšiu pôdnu reakciu sme lokalizovali na odberných bodoch 12 (5,58), 9 (5,77), 6 (5,83). Plošnú interpretáciu zmien pH na pozemku v horizonte A znázorňuje obrázok 2.

Obr. 2 Plošné znázornenie výmennej pôdnej reakcie v horizonte A na sledovanom pozemku



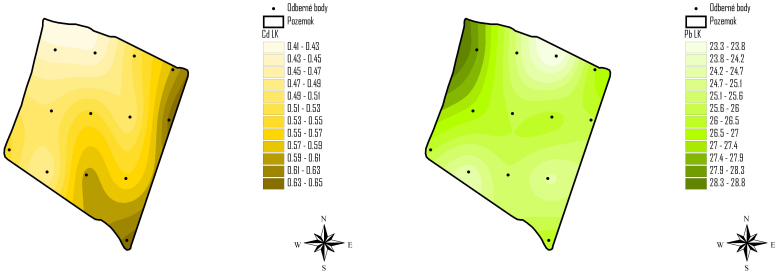
Obsah vybraných ťažkých kovov v pôde sme sledovali v extrakte lúčavky kráľovskej, ktorý reprezentuje pseudototálny obsah ťažkých kovov v pôde. Pseudototálny z toho dôvodu, že toto extrakčné činidlo nie je schopné rozložiť silikátovú a alumosilikátovú frakciu a teda rizikové prvky obsiahnuté v týchto zložkách pôdy sa do výluhu nedostanú. Obsah kadmia a taktiež obsah olova nebol v porovnaní s limitnou hodnotou (LH) (Cd – 0,7 mg.kg^{-1}, Pb - 70 mg.kg^{-1}, zákon 220/2004) zvýšený ani na jednom odbernom mieste. Intervaly obsahov sledovaných ťažkých kovov vo vzorkách pôdy získaných z extraktu lúčavky kráľovskej sú uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Základné ukazovatele, definujúce situáciu kontaminácie sledovaného pozemku celkovými obsahmi ťažkých kovov v mg.kg^{-1}

	min.	max.	medián	sm. odch.	LH (mg.kg^{-1})	Prekročenie LH (%)
Cd	0,44	0,64	0,54	0,07	0,7	< LH – < LH
Pb	23,43	28,03	25,98	1,16	70,0	< LH – < LH

pozn. LM – limitná hodnota

Obr. 3 Plošné znázornenie celkového obsahu kadmia a olova v extrakte lúčavky kráľovskej na pozemku Sikeres v horizonte A v mg.kg^{-1} (žltá - Cd; zelená – Pb)



Z literatúry je známe, že o prechode ťažkých kovov do rastlín nerozhoduje len ich celková koncentrácia v pôde, ale aj ich mobilita, na ktorú majú najväčší vplyv vlastnosti pôdy (Merian, 1991).

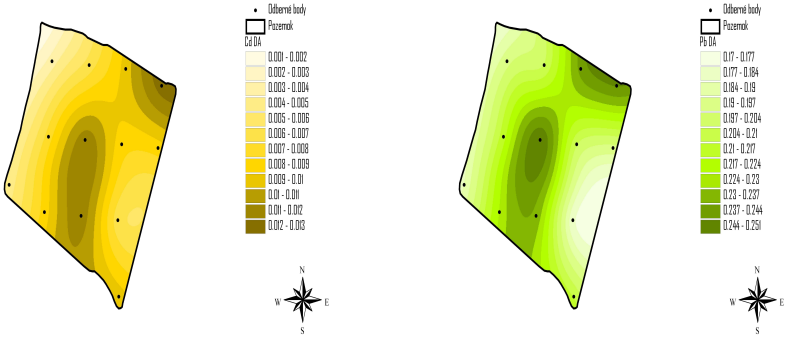
Prijateľnosť ťažkých kovov rastlinami sa uskutočňuje prostredníctvom pôdneho roztoku, preto ich celkový obsah v pôdnom profile nie je limitujúci. Prechod sledovaných ťažkých kovov do pôdneho roztoku a teda aj do pestovanej plodiny ovplyvňuje mnoho faktorov, ako napríklad forma chemickej väzby, jeho rozpustnosť a teda aj mobilita. Medzi najdôležitejšie činitele, vplývajúce na transfer prvkov do rastlín patrí pôdna reakcia. Na zistenie obsahu mobilných foriem Cd a Pb sme použili vylúhovací roztok NH_4NO_3 s c = 1 mol.dm^{-3}. Získané výsledky sme porovnávali s platnými kritickými hodnotami (KH), uvedenými v **zákone 220/2004**. Všetky získané údaje a štatistické ukazovatele sú uvedené v tabuľke 2. Na obrázku 4 sú znázornené obsahy mobilných frakcií kadmia a olova v horizonte A.

Tab. 2 Základné ukazovatele, definujúce situáciu kontaminácie sledovaného pozemku mobilnými frakciami ťažkých kovov v mg.kg^{-1}

	min.	max.	medián	sm. odch.	KH (mg.kg^{-1})	Prekročenie KH (%)
Cd	0,004	0,01	0,01	0,003	0,1	< KH – < KH
Pb	0,18	0,25	0,21	0,023	0,1	80 - 150

pozn. KH – kritická hodnota

Obr. 4 Plošné znázornenie obsahu mobilných foriem kadmia a olova v NH_4NO_3 na pozemku Sikeres horizonte A v mg.kg^{-1} (žltá - Cd; zelená – Pb)



Na pozemku Sikeres sme zaznamenali prevýšenie kritickej hodnoty obsahu iba pri olove. Obsah olova sa pohyboval v intervale 0,18 – 0,25 mg.kg^{-1}, čo znamená prekročenie limitu (0,1 mg.kg^{-1}) pri najvyššej koncentrácii o 150 % (OB 5). Pri najnižšej koncentrácii to bolo prekročenie o 80 % (OB 12). Obsah kadmia neprekročil kritické hodnoty stanovené zákonom. Jeho obsah sa pohyboval v intervale 0,004 – 0,01 mg.kg^{-1}.

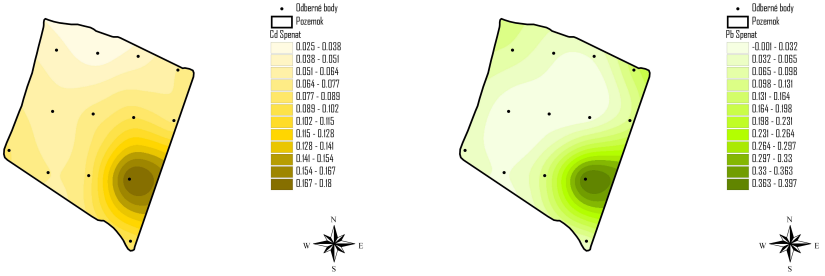
V roku 2009 sa na sledovanom pozemku pestoval špenát siaty ozimný (*Spinacia oleracea*) a taktiež kukurica siata cukrová (*Zea mays L. convar. saccharata*). Najvyššie povolené množstvo (NPM) a všetky základné údaje a štatistické ukazovatele sú uvedené v tabuľke 3. Na obrázku 5 a 6 sú znázornené obsahy sledovaných prvkov (Cd a Pb) v dopestovaných plodinách.

Tab. 3 Základné ukazovatele, definujúce situáciu obsahov ťažkých kovov v dopestovaných plodinách v mg.kg^{-1}

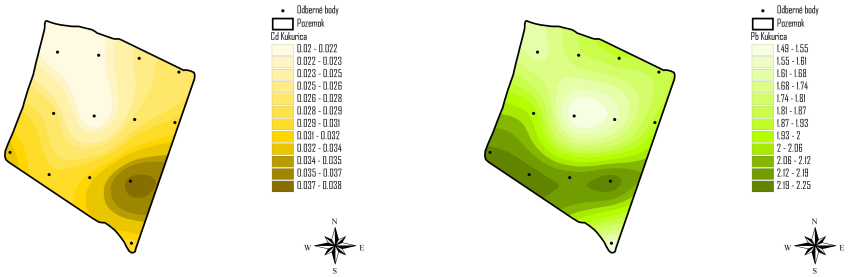
	min.	max.	medián	sm. odch.	NPM (mg.kg^{-1})	Prekročenie NPM (%)
Cd špenát	0,031	0,178	0,070	0,036	0,2	<NPM - <NPM
Pb špenát	0,010	0,389	0,060	0,101	0,3	<NPM – 29
Cd kukurica	0,021	0,038	0,027	0,005	0,05	<NPM - <NPM
Pb kukurica	1,506	2,231	1,870	0,261	0,1	1406 - 2131

pozn. NPM - najvyššie povolené množstvo

Obr. 5 Plošné znázornenie obsahu kadmia a olova v dopestovanom špenáte na pozemku Sikeres mg.kg^{-1} (žltá - Cd; zelená – Pb)



Obr. 6 Plošné znázornenie obsahu kadmia a olova v dopestovnej kukurici na pozemku Sikeres mg.kg^{-1} (žltá - Cd; zelená – Pb)



V prvej analyzovanej plodine, špenáte, bol obsah sledované prvku Cd v intervale 0,031 – 0,178 mg.kg^{-1}. V tomto prípade najvyššie povolené množstvo (NPM) stanovené Potravinovým kódexom (PK) nebolo prekročené ani v jednom prípade. Čo sa týka druhého sledovaného prvku Pb, v porovnaní s NPM (0,3 mg.kg^{-1}) bol prekročný jeho obsah na jednom odbernom bode (OB 12) a to o 29 %. Toto zistenie úzko koreluje s hodnotou pH, ktorá bola na tomto bode najnižšia.

V zrne cukrovej kukurice zbieranej v konzumnej zrelosti nebol obsah kadmia, podobne ako pri špenáte, prekročený ani na jednom odbernom bode. Získané údaje sa pohybovali v intervale 0,021 – 0,038 mg.kg^{-1}. Úroveň kontaminácie semena dopestovanej produkcie olovom bola prekročená celoplošne, získané údaje sa pohybovali v intervale 1,506 – 2,231 mg.kg^{-1} a pozitívne korelujú s mobilnými frakciami olova. Najvyššie povolené množstvo Pb (0,1 mg.kg^{-1}) stanovené PK SR bolo maximálne prekročené na odbernom mieste 12 a to o 2131 %, čo taktiež koreluje s výmennou pôdnou reakciou.

ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo zhodnotiť hygienický stav sledovaného pozemku Sikeres a zistiť koncentrácie jednotlivých rizikových prvkov (Cd, Pb) v dopestovanej produkcii, ktorá je predovšetkým určená na potravinárske účely. Následne získané výsledky porovnať s platnými legislatívnymi normami.

Celkový obsah sledovaných prvkov vo vrchnej vrstve ornice celoplošne neprekračoval limitné hodnoty stanovené príslušnou legislatívnou normou. Pri ich mobilných frakciách bola situácia odlišná. Hoci obsah kadmia bol pod kritickou hodnotou na celom pozemku, pri olove sme zistili celoplošnú kontamináciu. Čo sa týka dopestovanej produkcie, v prvom prípade obsah kadmia bol hlboko pod NPM a pri olove bola norma prekročená len na jednom odbernom bode a to o 29 %, čo je pravdepodobne spôsobené najnižšou hodnotou výmennej pôdnej reakcie na tomto bode a taktiež slabým koreňovým systémom špenátu. Pri druhej plodine bola situácia, čo sa týka kadmia, takmer identická ako pri špenáte. NPM nebola prekročná ani na jednom odbernom bode. Avšak v prípade olova jeho obsah v kukurici korešponduje s obsahom jeho mobilných foriem zistených v pôde. Tu bola legislatívna norma prekročená v rozpätí 1406 – 2131 %.

Získané výsledky jasne charakterizujú hygienickú kvalitu sledovaného pozemku a taktiež kvalitu dopestovanej produkcie. Predovšetkým kvalita kukurice cukrovej je v tomto prípade diskutabilná. Preto je potrebné aplikovať také agrotechnické opatrenia, ktoré imobilizujú rizikové kovy v zložkách pôdy a následne zabránia ich prieniku do pestovaných plodín. A kedže sú tieto suroviny využívajú predovšetkým ako mraziarenske, je potrebné zabezpečiť dôkladnejší monitoring tejto oblati, ktorá je poľnohospodársky intenzívne využívaná.

LITERATÚRA

Aleksejev, V. J.(1987): Jaželye metally v povach i rasteniac. Agropromizdat, Leningrad, s. 141.

Cibulka, J.(1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfé., Academia Praha.

Gama,E.M.,daSilva,L.A.,Lemos,V.A.(2006): Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. Journal of Hazardous Materials,136,757762

Kolá, L.(1988): Cesty k omezení vstupu tžkých kov do zemdlské produkce. Seminá SVTS,

„Cizorodé látky v pd a rostlin“, Tábor

Linkeš, V. (1997): Monitoring pôd Slovenskej republiky. In: Súčasný stav monitorovaných vlastností pôd. VÚPÚ, Bratislava, s. 128

Merian, E**. (**1991): Metals and their compounds in the environment. Occurience, analysis and biological relevance. VCH Verlagsgeselschaft mbH., D 6940, Weinhein, 1991

Petíková, V.(1990): Výskyt imisí v ovzduší a obsah tžkých kov v zemdlských plodinách. Rostlinná výroba, 36 (4): s. 367-377

Potravinový kódex Slovenskej republiky 2004. Najvyššie prípustné množstvá kontaminantov v potravinách platné v Slovenskej republike

Vinas,P., Pardo-Martínez, M., Hernández-Córdoba, M.(2000): Rapid determination of selenium,lead and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization. Analytica Chimica Acta, 412,121130

ZÁKON 220/2004 Z.Z. O ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy z 10. marca 2004. In : Zbierka zákonov SR, čiastka 69 z 28. apríla 2004, MP SR Bratislava, s. 2278 – 2315