

EVALUATION OF HEAVY METALS CONTENT IN SOIL AND HARVESTED PRODUCTION IN ENVIRONMENTALLY UNLOADED AREA OF CENTRAL SLOVAKIA

Szabóová G., Tomáš J., Bončíková D., Bajčan D.

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

E-mail: gabika.szaboova@gmail.com

ABSTRACT

The aim of this work were pointed to importance of the monitor and evaluation of soil as well as evaluation of the quality and wholesomeness of the production on the reference plot in unloaded and heavily utilized agricultural area of central Slovakia.

Soil samples were analysed to determine changeable soil reaction, humus content in soil Tyurin in modification of the method according to Nikitin, heavy metals total content in aqua regia extrakt, as well as their mobile forms in NH_4NO_3 lixivium whit $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Atomic absorption spectrometry on apparatus *VARIAN AA 240 FS* was final analysed. Heavy metal content of harvested production (*Pisum sativum L.*) was determined after “wet” mineralization (*MAARS Xpress*) and consequently measured in *VARIAN AA 240 Z* graphite oven. The data were presented in the form of printed content maps which were created by ArcView 3.2 computer program.

Results of the study pointed out, that level of the furrow layer contamination of the observed plot is relatively low, which creates favorable conditions for the elimination of the transition of observed contaminants through the system soil-plant-food material. Results of the observed contents of the heavy metals, reached by this study, confirmed the hypotheses of the level of contamination of the pea plant production *Pisum sativum, L.*

Key words: contamination, heavy metals, cadmium, chrome

Acknowledgments: This work has been supported by *VEGA 1/0339/08*

ÚVOD

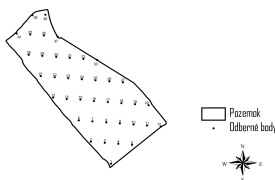
Problém kontaminácie ťažkými kovmi vystúpil do popredia nástupom priemyselnej revolúcie, kedy technologické postupy pri využívaní uhlia a iných prírodných zdrojov viedli k intenzívnej tvorbe emisných zlúčenín, ktorých súčasťou boli okrem oxidov uhlíka, síry a dusíka aj ťažké kovy (Zhenli et al., 2005). Vo väčšine vyspelých krajín je v súčasnosti prvoradou úlohou starostlivosť o kontaminovanú pôdu z dôvodu perzistencie ťažkých kovov v životnom prostredí a negatívneho pôsobenia na prostredie a ľudské zdravie (Cui et al., 2005).

K ťažkým kovom patria jednak biologicky nezastupiteľné mikroelementy (napr. Cu, Zn) ako i početné neesenciálne chemické prvky (Cd, Pb, Cr atď.). V pôdach sa nachádzajú v rôznych koncentráciách, oxidačných stupňoch i väzbách. Ich riziká spočívajú v ekotoxícite i v kumulácii v abiotických a biotických zložkách prostredia. Toxické sú aj biologicky nezastupiteľné mikroelementy ak prekročia určitú koncentráciu (Cances et al., 2003; Bajčan et al., 2007; Tóth et al., 2007).

Zvyšovaním obsahu ťažkých kovov v pôde dochádza zároveň k nárastu ich obsahu v potravinách rastlinného ako aj živočíšneho pôvodu, čo má za následok nepriaznivý vplyv na zdravie ľudí. Ďalším nepriaznivým dôsledkom pôsobenia rizikových prvkov je pokles úrody a kvality poľnohospodárskych plodín. Preto sa kontaminácia pôd ťažkými kovmi zaraďuje k najvýznamnejším problémom ochrany pôd a životného prostredia (Jómová et al., 2005)

MATERIÁL A METODIKA

Sledovaný pozemok Békató sa nachádza v katastrálnom území obce Vinica v okrese Veľký Krtíš. Záujmový pozemok je lokalizovaný na nasledovných koordinátoch: 48°06,963' severnej šírky (φ) a 19°06,275' východnej dĺžky (λ). Rozloha pozemku je 57,6 ha. Odberové miesta (39) predstavujú spojnice 5 sekundového rastra, ktorým sme prekryli plochu pozemku. BPEJ pozemku je 0448002 z čoho vyplýva, že pôdny typ pôdy pozemku je hnedozem luvizemná - HMI, pôdny druh stredne ťažká – hlinitá. Nadmorská výška týchto bodov sa pohybovala v intervale 192 – 197 m n. m.. Pozemok je charakterizovaný rovinným reliéfom. Hranice a presná lokalizácia sledovaného pozemku je znázornená na obrázku č. 1.



Obr.1 Hranice pozemku a lokalizácia odberových bodov

Vzorky pôdy sme odobrali v roku 2009. Odber vzoriek pôdy a rastlinného materiálu sme vykonávali pomocou metodiky vytipovania, navigovania a lokalizácie za použitia príručného navigačného zariadenia GPS – GARMIN 60 Cx, z hĺbky 0,0 – 0,3 m (pôda). Odberné miesta sme určili prekrytím pozemku rastrom s hustotou mriežky 5 s.. Vzorky sme spracovali a upravili podľa príslušných noriem (Linkeš et al., 1997). Vo všetkých vzorkách pôdy sme následne stanovili výmennú pôdnu reakciu a obsahu humusu, ako aj obsahy sledovaných rizikových prvkov, pričom analytickou koncovkou bola atómová absorbná spektrometria na prístroji *VARIAN AA 240 FS* :

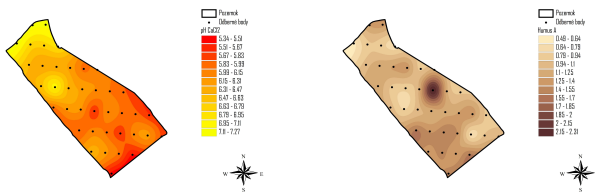
- pôdna reakcia pH/CaCl₂ – výmenná pôdna reakcia,
- obsah organického uhlíka oxidometricky Ľurinovou metódou,
- výpočet obsahu humusu v pôde Ľurinovou metódou v modifikácii podľa Nikitina.
- obsah Cd, Cr vo výluhu lúčavky kráľovskej,
- obsah Cd, Cr vo výluhu 1 mol.dm⁻³ NH₄NO₃,

Vzorky rastlinného materiálu (struky hrachu siateho – *Pisum sativum*) sme odobrili v štádiu technologickej zrelosti v roku 2009 z každého odberného bodu. Po vylúpaní z hrachu sme semená podrobili analýze na stanovenie obsahu sledovaných ťažkých kovov po mineralizácii „mokrou cestou“ mikrovlnným rozkladom na prístroji *MARS X-press*. Analytickou koncovkou bola taktiež atómová absorbná spektrometria na prístroji *VARIAN AA 240 Z*.

VÝSLEDKY A DISKUZE

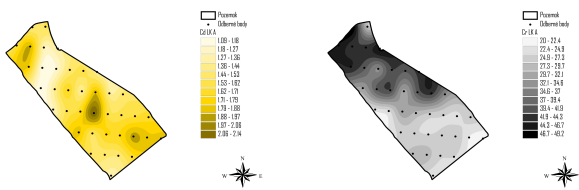
Pôdna reakcia je limitujúci faktor správania sa ťažkých kovov v pôdnom prostredí a vo veľkej miere vplýva na ich prechod systémom pôda – rastlina – potravinárska surovina (Abbas et al., 2007). Pôdna reakcia sledovaného pozemku je definovaná najmä substrátom, na ktorom pôda vznikla. Medzi dôležité faktory ovplyvňujúce pôdnu reakciu patria aj klimatické podmienky, ktoré na stanovišti prevládajú. Podľa Atlasu SR (2002) sa na sledovanom pozemku sa vyskytuje pôda slabo kyslá až slabo alkalická. Náš výskum toto tvrdenie potvrdil, pričom na sledovanom pozemku sa výmenná pôdna reakcia pohybovala v intervale 6,08±0,45 (medián ± smerodajná odchýlka). Pomerne vysoká hodnota smerodajnej odchýlky poukazuje na relatívne vysokú variabilitu nameraných údajov, čo je spôsobené pravdepodobne veľkou plochou pozemku vo vzťahu k intenzívnej poľnohospodárskej činnosti a aktívnemu zavlžovaniu. Namerané údaje výmennej pôdnej reakcie vytvárajú prostredie v ktorom bude pravdepodobne silne eliminovaný prechod kontaminantov systémom pôda – rastlina (Rooney et al., 2006).

Obsah humusu, resp. kvalita (podiel humínových a fulvo kyselín) patrí medzi základné faktory, ktoré ovplyvňujú správanie sa rizikových prvkov v pôdnom prostredí a taktiež vplýva na acidobázickú rovnováhu pôdneho roztoku. Na sledovanom pozemku sa obsah humusu pohyboval v intervale 1,15±0,31 %. Takéto obsahy humusu v pôde je možné definovať ako nízke (slabo až stredne humózna pôda) s priemerným rizikom prechodu ťažkých kovov do potravinového reťazca (Madejon et al., 2006). Získané údaje o výmennej pôdnej reakcii a obsahu humusu na sledovanej ploche sú znázornené na obr.2.



Obr. 2 Plošné znázornenie charakteristiky výmennej pôdnej reakcie (vľavo) a obsahu humusu v % (vpravo) na sledovanom pozemku

Extrakcia rizikových prvkov lúčavkou kráľovskou predstavuje ich pseudototálny obsah v pôde, ktorý definuje ich celkových obsah v takmer všetkých jej zložkách (okrem silikátov a alumosilikátov – z dôvodu neschopnosti ich rozložiť). Obsah kadmia sa v orníčovom horizonte pohyboval v intervale $1,56 \pm 0,23 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo na úrovni mediánu predstavuje prekročenie limitnej hodnoty ($0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) o viac ako 125 %. Najvyššiu koncentráciu kadmium dosahovalo na odbernom mieste 16 v strednej časti pozemku, čo zároveň koreluje aj s najnižšou zistenou hodnotou výmennej pôdnej reakcie. Obsah chrómu sa na pozemku pohyboval na úrovni strednej hodnoty $29 \pm 8,36 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pomerne vysoká hodnota smerodajnej odchýlky poukazuje na vysokú variabilitu a nehomogenitu obsahu chrómu na sledovanom pozemku. Najvyššiu hodnotu obsahu Cr sme zaznamenali na odberných miestach 37 a 38. Získané údaje o obsahu Cd a Cr na sledovanej ploche sú znázornené na obr.3.



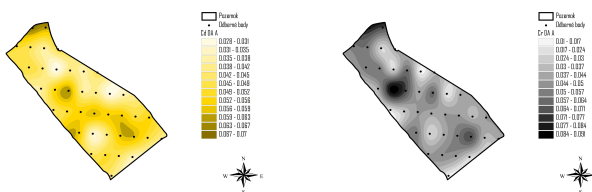
Obr. 3 Plošné znázornenie pseudototálneho obsahu sledovaných rizikových prvkov (Cd: žltá; Cr: sivá) na sledovanom pozemku v mg.kg^{-1}

Celkový obsah rizikovým prvkom nie je smerodajným indikátorom ich biopristupnosti (Feng et al., 2005; Alvarez et al., 2006). Z toho dôvodu je potrebné identifikovať obsah mobilných frakcií, ktoré sa nachádzajú v pôdnom roztoku a sú teda ľahko prijateľné rastlinami. Tento obsah sme získali pôsobením NH_4NO_3 s $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

V prípade jedného z najväčších kontaminantov – kadmia, obsah jeho mobilných frakcií úzko koreloval s jeho obsahom vo výluhu lúčavky kráľovskej, čo je vo veľkej miere spôsobené takmer identickým priebehom výmennej pôdnej reakcie na sledovanom pozemku. Obsah mobilnej frakcie Cd sa pohyboval v intervale $0,046 \pm 0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. Aj pri najvyššej koncentrácii, ktorú sme zaznamenali ($0,068 \text{ mg.kg}^{-1}$ – odberný bod 38) nedošlo k prekročeniu kritickej hodnoty ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$).

¹), avšak táto hodnota nekorelovala s jeho celkovým obsah na sledovanom odbernom bode. Obsah chrómu sa na úrovni mediánu pohyboval v intervale $0,045 \pm 0,017$ mg.kg^{-1} . V prípade chrómu legislatíva neurčuje kritickú hodnotu, avšak je možné konštatovať, že v porovnaní s celou plochou pozemku došlo k lokálne extrémnemu zvýšeniu koncentrácie sledovaného prvku na odberných miestach 22 a 38 ($0,80$ a $0,90$ mg.kg^{-1}), čo je v porovnaní so strednou hodnotou zvýšenie až o 100 %.

Zvýšené koncentrácie mobilných foriem sledovaných rizikových prvkov lokálneho charakteru naznačujú na ich zvýšený prechod systémom pôda – rastlina, čo sa môže negatívne prejaviť na hygienickej kvalite nadzemnej fytomasy a dopestovaných bobúľ hrachu záhradného (Árvey, 2009). Plošné znázornenie obsahu mobilných foriem Cd a Cr na sledovanej ploche sú znázornené na obr.4.



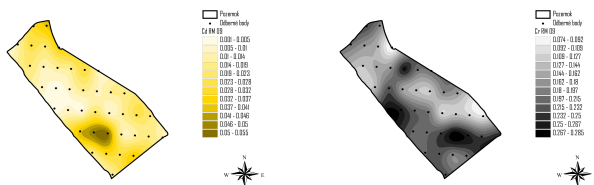
Obr. 4 Plošné znázornenie obsahu mobilných foriem sledovaných rizikových prvkov (Cd: žltá; Cr: sivá) na sledovanom pozemku v mg.kg^{-1}

Plodiny z čeľade *Fabaceae* patria medzi druhy, ktoré sú charakteristické pomerne veľkou listovou plochou vo vzťahu k celkovému habitu rastliny (najmä hrach), čo napovedá aj na zvýšený prechod rizikových prvkov z pôdy prostredníctvom transpiračného prúdu.

Strukoviny, obzvlášť hrach, sú plodiny, ktoré sa využívajú na monitoring úrovne kontaminácie agroekosystému ťažkými kovmi (Hattab et al., 2009), z čoho vyplýva, že pre túto čeľaď je charakteristický zvýšený príjem rizikových prvkov.

Obsah kadmia v semenách hrachu záhradného sa pohyboval v intervale $0,016 \pm 0,012$ mg.kg^{-1} , čo nasvedčuje na vysokú variabilitu obsahu sledovaného prvku vo vzorkách z celého pozemku. Obsah kadmia v semenách hrachu prekročil najvyššie prípustné množstvo (ďalej NPM) iba na jednom odbernom bode (8), pričom pravdivosť tohto údaju potvrdzuje aj obsah Cd na vedľajšom odbernom bode, kde bola jeho koncentrácia na úrovni NPM ($0,05$ mg.kg^{-1}). Najväčšiu hodnotu obsahu Cd sme zaznamenali na odbernom bode 8 a 7, čo je v negatívnej korelácii s obsahom jeho mobilných frakcií, avšak v pozitívnej korelácii s výmennou pôdnou reakciou.

V prípade chrómu sme zaznamenali v strednej časti pozemku 3 lokálne zvýšené hodnoty v porovnaní s celou plochou pozemku (odberné body 9, 10 a 13). Je obsah sa pohyboval na úrovni strenej hodnoty v intervale $0,20 \pm 0,05$ mg.kg^{-1} , pričom ani v jednom prípade sme nezaznamenali prekročenie NPM ($4,0$ mg.kg^{-1}). Všetky získané údaje sa pohybovali hlboko pod NPM. Plošné znázornenie obsahu Cd a Cr v semenách hrachu sú znázornené na obr. 5.



Obr. 5 Plošne znázornenie obsahu sledovaných rizikových prvkov v semenách hrachu sieteho (Cd: žltá; Cr: sivá) dopestovaného na sledovanom pozemku v mg.kg⁻¹

ZÁVĚR

V predkladanej práci sme hodnotili stupeň kontaminácie poľnohospodársky využívaného pozemku, ktorý je lokalizovaný v južnej časti stredného Slovenska. Pozemok sa nachádza v environmentálne nezaťaženej lokalite ktorá sa intenzívne využíva na produkciu potravín. Samotný monitoring prebiehal v roku 2009.

Základné ukazovatele zraniteľnosti pôdy nepredstavovali zvýšené riziko možného prechodu sledovaných kontaminantov do dopestovanej produkcie – semien hrachu sieteho (*Pisum sativum*, L.). Celkový obsah ťažkých kovov nepredstavoval zvýšené riziko kontaminácie produkcie, aj keď v prípade kadmia sme zaznamenali celoplošne zvýšené koncentrácie vo vzťahu k platnej legislatíve, keďže pre posudzovanie rizika je smerodajný najmä obsah ich mobilných frakcií. Toto konštatovanie potvrdili aj výsledky analýz obsahu mobilných frakcií, pričom sme nezaznamenali prekročenie kritických hodnôt ani v jednom prípade. Kvalitu dopestovanej produkcie potvrdili aj analýzy na zistenie obsahu ťažkých kovov v dopestovanej produkcii, pričom zvýšenú koncentráciu nad najvyššie povolené množstvo sme zaznamenali len v jednom prípade u kadmia.

Na základe získaných výsledkov analýz pôdy a dopestovanej produkcie je možné konštatovať, že pôdne prostredie je hygienicky neškodné a dopestovaná produkcia spĺňa všetky hygienické ukazovatele vo vzťahu k jej ďalšiemu použitiu.

LITERATURA

- Abbas, S. T., Sarfras, M., Mehdi, S. M., Hassan, G., Rehman, O. U. (2007): Trace element accumulation in soil and rice plants irrigated with the contaminated water. *Soil Tillage resources* 94(2): 503 – 509.
- Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M.I. (2006): Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geodetka* 132(3-4): 450–463.
- Árvay, J. (2009): Monitoring poľnohospodársky využívaných pôd a na nich dopestovaných plodín pomocou GPS v rôzne environmentálne zaťažených oblastiach Slovenska. Dizertačná práca, Nitra: SPU, 185.
- Atlas krajiny Slovenskej republiky (2002). Bratislava: MŽP SR a Esprit spol. s r.o., 342. ISBN: 80-88833-27-2.
- Bajčan, D., Lahučký, L., Stanovič, R., Árvay, J. (2007): Hygiena poľnohospodárskych plodín dopestovaných na metalicky zaťažených aluviálnych pôdach. IX. Banskoštiavnické dni 2007. Zvolen: TU Zvolen, s. 33-38 ISBN 978-80-228-1786-8.
- Cances, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E., Benedetti, M. F. (2003): Metal ions in soil and its solution: experimental data and model result. *Geoderma*, 113(3-4): 341-355.
- Cui, Y. J., Zhu, Y. G., Zhai, R. H., Huang, Y., Qiu, Y., Liang, J. Z. (2005). Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. *Environment International* 31(6): 784–790
- Feng, X.H., Tan, W.F., Liu, F. (2005): The pathways of birnessite formation in alkali medium. *Science in China*, 48(3): 1418-1431.
- Hattab, S., Chouba, L., Ben Kheder, M., Mehouchi, T., Boussetta, H. (2009): Cadmium and copper induced DNA damage in *Pisum sativum* roots and leaves as determined by the Comet assay. *Plant Biosystème*, 143 (S1): S6 – S11.
- Jomová, K., Zima, M., Hegedusová, A., Tóth, T. (2005): Vstup ťažkých kovov do konzumnej časti cíccera v závislosti od pôdnych vlastností. Zborník z 57. zjazdu chemických spoločností. Tatranské Matliare, sept. 2005. *ChemZi*, 1/1, s.265- 266, ISSN 1336-7242.
- Linkeš, V., Kobza, J., Švec, M., Ilka, P., Pavlenda, P., Barančíková, G., Matuščíková, L. (1997): Monitoring pôd SR. Súčasný stav monitorovaných vlastností pôd 1992-96., VÚPÚ Bratislava, ÚKSUP Bratislava, Lesoprojekt Zvolen, 128s., ISBN 80-85361-35-3.
- Madejon, P., Murillo, J. M., Maranon, T., Cabrera, F., Soriano, M. A. (2003): Trace element and nutrient accumulation in sunflower plants two years after the Aznalcollar mine spill. *Science of Total Environment*, 307(1-3): 239 – 257.

Rooney, C. P., Zhao, F. J., McGrath, S. P. (2006): Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(3): 726 – 732.

Tóth, T., Lazor, P., Vollmannová, A., Tomáš, J., Jomová, K., Čéry, J. (2007). Vstup ťažkých kovov do pôdy. *Chemzi: slovenský časopis o chémii pre chemické vzdelávanie, výskum a priemysel*. - Bratislava : Slovenská chemická spoločnosť, 3 (1): 125, ISSN 1336-7242.

Zhenli, L. He., Xiaoe, E. Y., Stoffella, P. J. (2005): Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2–3): 125 – 140.