
ANALYSIS OF CADMIUM AND NICKEL ENTRY FROM SOIL TO PLANT PRODUCTION AFTER THE APPLICATION OF BIOSLUDGE ON VPP KOLÍŇANY

Tóth J., Tóth T., Bončíková B., Szabóová G., Árvay J.

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

E-mail: JurecLBF@centrum.sk

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the level of risk elements of the transition observed soil-plant system after application of biosludge as a potential source of heavy metals. The content of the elements in the soil, we have obtained analysis prescribed by the relevant legislation. The total content of cadmium in the soil exceeded the limit value in almost all scenarios. In the case of nickel we did not exceed the limit value in either scenario. Exceeding the critical value of mobile forms of nickel was recorded in either variant. Level shift monitoring of risk elements from soil to crops was different depending on the type of crops and alternative fertilization. Although our results indicate a possible risk of entry of hazardous elements in soil, application of this method biosludge fertilization is not generally possible risk.

Key words: biosludge, heavy metals, mobility

Acknowledgments: The project was financed by the project VEGA n. 110339108

ÚVOD

Pôdu chápeme ako živý a neustále sa vyvíjajúci trojrozmerný prírodno – historický útvar, ktorý vznikol vplyvom pôsobenia atmosféry, biosféry, hydrosféry a litosféry. Z hľadiska využívania pôdy a z ekologického hľadiska môže pôda zahrňovať aj permeabilný materiál podložia, ktorý môže byť aj rezervoárom pozemných vôd. Takto definovaná pôda môže dosahovať značné hĺbky a v tomto kontexte sa pod pojmom pôda môže rozumieť aj územie – krajina (**Hronec et al., 2002**).

Aplikácia biokalu v tekutej forme, alebo vo forme odvodnených kalov na ornú pôdu je možná, avšak je nutné zohľadniť nároky poľnohospodárskych plodín, ako aj pôdy musia vyhovovať určitým kritériám, t.j. vhodné pH, sorpčná kapacita, obsah škodlivín v pôde i v kaloch a pod. Jedným zo spôsobov pri využívaní alternatívnych zdrojov energie je aplikácia vyhnitého substrátu po kontinuálnej výrobe bioplynu a následne sledovanie jeho komplexného vplyvu na stav pôdnej hygieny so zreteľom na vstup ťažkých kovov. (**Chlpík, Pospíšil, 2004**).

Ťažké kovy patria medzi nedegradovateľné kontaminanty, ktoré sa vyznačujú rozdielnym zdrojom pôvodu, vlastnosťami ako aj pôsobením na živé organizmy (**Tóth et al., 2005**). K ťažkým kovom patria biologicky nezastupiteľné mikroelementy (napr. Cu, Zn, Fe). Ako i početné neesenciálne chemické prvky (Cd, Pb, Cr, atď.). Toxické su aj biologicky nezastupiteľné mikroelementy, ak prekročia určitú koncentráciu (**Tomáš et al., 2001; Tóth et al., 2000**). Z hľadiska obsahu rizikových prvkov sa kladú vysoké nároky najmä na produktívne časti rastlín, ktoré sa využívajú vo výžive ľudí.

MATERIÁL A METODIKA

Obsah kadmia a niklu v pôde aplikáciou biokalu získaného po kontinuálnej kofermentácii živočíšnych odpadov a energetických plodín sme zisťovali v podmienkach poloprevádzkového pokusu na Výskumnej báze SPU v Kolíňanoch. Záujmová plocha je situovaná východne od obce Kolíňany na parcele „Letisko“. Severnou hranicou je štátna cesta Nitra – Zlaté Moravce, východnou hranicou letisko VPP a juhozápadnou hranicou je koryto miestneho potoka. Výskum aplikácie biokalu po výrobe bioplynu z rastlinných a živočíšnych odpadov pri zachovaní udržateľnosti pestovateľských technológií.

Tab. 1 Lokalizácia odberu pôdnych vzoriek a ich charakteristika

Označenie	Lokalita	BPEJ	Pôdny typ	Pôdny druh	Parcela
K 1	Kolíňany	0244402	HMa - hnedozem kultizemná	stredne ťažká	Letisko
K 2	Kolíňany	0244402	HMa - hnedozem kultizemná	stredne ťažká	Letisko
K 3	Kolíňany	0244402	HMa - hnedozem kultizemná	stredne ťažká	Letisko
K 4	Kolíňany	0244402	HMa - hnedozem kultizemná	stredne ťažká	Letisko

Varianty pokusu :

- Kontrola : bez aplikácie biokalu
- Variant 1 : aplikácia biokalu na jeseň – 50 t.ha⁻¹
- Variant 2 : aplikácia biokalu na jar – 50 t.ha⁻¹

Realizácia výskumu v roku 2009/2010 prebiehala podľa harmonogramu prác v súlade s vytýčenými cieľmi .

Odber a úprava pôdných vzoriek

Pri výbere a identifikácii lokalít, odbere a úprave pôdných a rastlinných vzoriek sme postupovali podľa Závazných metodík rozborov pôd, ČMS – Pôda, (Fiala et al. 1999). V jednotlivých horizontoch a na rôznych pestovateľských plochách sme uskutočnili chemické analýzy na obsah rizikových prvkov (Ni a Cd). Pôdne vzorky sme odoberali pedologickou sondou z troch hĺbok 0 – 0,1 m; 0,20 – 0,30 m a 0,35 – 0,45 m.

Rastlinný materiál

Vzorky rastlinného materiálu sme odoberali v plnej zrelosti a analyzovali sme produktívne časti pestovaných plodín podľa osevného postupu. Odber vzoriek rastlinného materiálu sme uskutočnili z toho istého miesta, z ktorého sme odobrali pôdne vzorky. Vzorky sme vysušili (pri 106 °C) a pred analyzovaním zhomogenizovali pomletím. V rastlinných vzorkách sme následne stanovili obsahy sledovaných ťažkých kovov (Cd a Ni) po predchádzajúcej mineralizácii suchou cestou plameňovou AAS.

Odber vzoriek rastlinného materiálu sme uskutočnili v plnej zrelosti a obsah rizikových prvkov sme stanovovali v produktívnych častiach :

- jačmeň – zrna,
- slnečnica – nadzemná biomasa,
- cukrová repa – buľvy, nadzemná biomasa,
- kukurica na siláž – nadzemná biomasa.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnotenie rizikových prvkov v aplikovanom biokale

Rozbor aplikovaného biokalu sa uskutočnil pred jeho aplikáciou do pôdy. Analýza obsahu sledovaných rizikových prvkov preukázala, že medzná hodnota stanovená zákonom nebola prekročená ani u jedného z dvoch prvkov (tab.2).

Tab. 2 Obsah ťažkých kovov v aplikovanom biokale a porovnanie s medznými hodnotami (podľa Zákona 188/2003 Z.z.) v mg.kg⁻¹

	Popol %	Sušina %	Ni	Cd
vstup	27,31	4,72	9,7	0,74
výstup	47,98	7,12	10,5	1,41
medzná hodnota			300	10

Vstup – nevyhnutý substrát Výstup – vyhnutý substrát

V substráte, získanom po kontinuálnej výrobe bioplynu sme zistili, že v procese „vyhňovania“ prišlo k nárastu podielu popola a sušiny. V prípade rizikových prvkov sme zistili, že zastúpenie niklu a kadmia bolo vo vyhnutom substráte vyššie ako vo vstupnom substráte. Priemerný obsah kadmia v biokale predstavuje 10,75 % podiel z medznej hodnoty. Obsah niklu v biokale je rádovo nižší ako je medzná hodnota. Z vyššie uvedeného vyplýva, že aplikovaný biokal z hľadiska obsahu kadmia a niklu spĺňal legislatívne stanovené limitné hodnoty a je vhodný na aplikáciu do poľnohospodárskej pôdy.

Hodnotenie obsahu rizikových prvkov v pôdach

Obsah sledovaných rizikových prvkov v pôde stanovených vo výluhu lúčavky kráľovskej je uvedený v tabuľke č. 3. Pri hodnotení získaných výsledkov sme zaznamenali prekročenie maximálnych obsahov kadmia v pôde. Prekročenie limitnej hodnoty sme zaznamenali na úrovni 101,7 % u kadmia. Priemerný obsah kadmia v pôde je 0,71 mg.kg⁻¹.

Obsah niklu je nižší ako je limitná hodnota pre jeho obsah v pôde stanovená v zákone č. 220/2004. Úroveň obsahu niklu je 65,1 % z limitnej hodnoty.

Pri hodnotení novej kontaminácie dopestovanej produkcie je dôležitý obsah mobilných foriem rizikových prvkov v pôde. (tab. 3). Obsah kadmia dosahuje úroveň 39,6 % limitnej hodnoty s priemerným obsahom v pôdach 0,040 mg.kg⁻¹. Obsah niklu je veľmi nízky, nedosahujúci ani 10 % z limitnej hodnoty. Ani v tom to prípade sme nezaznamenali významný vplyv aplikácie biokalu na obsah rizikových prvkov v pôde v porovnaní sledovaných variantov pokusu.

Tab. 3 Obsah rizikových prvkov v pôde stanovených vo výluhu lúčavky kráľovskej a výluhu 1 mol.dm⁻³ NH₄NO₃ v porovnaní s limitnými hodnotami (podľa Zákona č. 220/2004) v mg.kg⁻¹

(V – variant pokusu : A : kontrola B : kal aplikovaný na jeseň, C : kal aplikovaný na jar)

označenie	lokalita	parceta	H	pH/KCl	Ni (výluh lúčavky kráľovskej)	Cd (výluh lúčavky kráľovskej)	Ni(Výluh 1 mol.dm ⁻³ NH ₄ NO ₃)	Cd (Výluh 1 mol.dm ⁻³ NH ₄ NO ₃)
K1	Kolíňany	Letisko	A	3,40	33,00	0,78	0,125	0,035
			B	4,60	34,80	0,80	0,065	0,029
			C	4,70	33,90	0,79	0,145	0,032
K2	Kolíňany	Letisko	A	4,70	34,20	0,81	0,140	0,038
			B	6,43	33,90	0,78	0,105	0,034
			C	6,30	32,50	0,70	0,115	0,032
K3	Kolíňany	Letisko	A	5,80	34,00	0,82	0,120	0,042
			B	5,94	33,40	0,79	0,105	0,040
			C	5,40	30,50	0,69	0,050	0,040
K4	Kolíňany	Letisko	A	6,43	31,50	0,70	0,160	0,049
			B	6,45	30,60	0,64	0,150	0,043
			C	5,89	29,60	0,66	0,135	0,042
Limitná hodnota					50	0,7	1,5	0,1
Priemerný obsah v celom súbore pôd					32,51	0,71	0,131	0,040
% pomer vo vzťahu k limitnej hodnote					65,1	101,7	8,8	39,6

Obsah rizikových prvkov v produktívnych častiach rastlín

Cieľom sledovania kontaminácie pôd ťažkými kovmi je aj predikcia ich vstupu do potravinového reťazca. Z hľadiska obsahu rizikových prvkov sa kladú vysoké nároky najmä na produktívne časti rastlín, ktoré sa využívajú vo výžive ľudí ako rastlinné produkty, suroviny potravinárskeho priemyslu, krmoviny, z ktorých ťažké kovy prechádzajú do rôznych živočíšnych produktov. (Merian, 1991; Tomáš, 2003; Hronec et al, 2002). Najvyššie prípustné množstvá niklu a kadmia sú uvedené v tabuľke č. 4.

Tab. 4 Najvyššie prípustné množstvá v rastlinách v mg.kg⁻¹

plodina	Ni	Cd	
obilniny	3,0	0,1	Potravinový kódex SR
olejniny	x	0,5	Potravinový kódex SR
cukrová repa	x	0,1	Potravinový kódex SR
krmoviny	5,0	1,0	Vyhláška MP SR č. 3158/2003

Hodnotenie obsahu rizikových prvkov v rastlinnej produkcii

Z hľadiska hygienického hodnotenia sme posudzovali obsahy sledovaných rizikových prvkov v porovnaní so Zákonom o potravinách č. 152/1995, Potravinárskym kódexom SR a Výnosom MP SR 1497/1997-100 o krmovinách

Problematikou kontaminácie pôdneho fondu a vstupu rizikových prvkov na Výskumnej báze SPU v Kolíňanoch v rámci riešenia projektov VEGA zaoberali mnohí autori, ako Pospíšil et al. (2004), Chlpík et al. (2004), Tóth et al. (2005).

Obsah sledovaných rizikových prvkov v produktívnych častiach rastlín v pestovateľskom roku 2009 je uvedený v tabuľke č. 5.

Tab. 5 Obsah těžkých kovů pestovatel'ských plodinách v $mg.kg^{-1}$

variant		Plodina		Ni	Cd
1	kontrola	slnečnica	nadzemná biomasa	2,40	0,93
2	kal jeseň			3,00	0,85
3	kal jar			2,70	0,91
4	kontrola	jačmeň	zrno	0,55	0,15
5	kal jeseň			0,35	0,19
6	kal jar			0,40	0,10
7	kontrola	cukr.repa	buľvy	2,20	0,31
8	kal jeseň			1,10	0,22
9	kal jar			2,05	0,35
10	kontrola	cukr.repa	listy	3,70	1,21
11	kal jeseň			4,00	0,76
12	kal jar			3,00	1,08
13	kontrola	kukurica	siláž	3,10	0,25
14	kal jeseň			2,00	0,22
15	kal jar			2,10	0,24

Pre posudzovanie obsahu rizikových prvkov v slnečnici platia limitné hodnoty : Cd : 1,0 mg.kg⁻¹, Ni : 5,0 mg.kg⁻¹. Z porovnaní vyplýva, že obsah niklu je vo všetkých variantoch pod stanovenou hodnotou. Najvyšší obsah bol u kadmia, kde sa zaznamenali prekročenie limitnej hodnoty o 0,1 mg.kg⁻¹ oproti limitnej hodnote. Kadmium malo zvýšený obsah v pôde, čo sa prejavilo aj jeho zvýšeným príjmom slnečnicou.

Jačmeň jarný

Ak by sme predpokladali využitie dopestovaného jačmeňa na sladovnícke účely, musíme ho posudzovať z hľadiska obsahu rizikových prvkov na základe Potravinárskeho kódexu SR, kde sú stanovené tieto hodnoty najvyšších prípustných množstiev (NPM) : Cd : 0,1 mg.kg⁻¹, Ni : 6,0 mg.kg⁻¹. Z tabuľky 5 vyplýva, že obsah niklu je pod hodnotou NPM pre tento prvok. Priemerný obsah kadmia v pôde je 0,15 mg.kg⁻¹, čo je prekročenie NPM o 44 %. Zvýšený príjem kadmia jačmeňom je dôsledok jeho vysokého obsahu v pôde, ako aj výrazného zastúpenia mobilných foriem Cd v pôde. Z hygienického hľadiska dopestovaný jačmeň nie je vhodný na potravinárske a sladovnícke využitie v dôsledku zvýšeného obsahu kadmia v zrne.

Cukrová repa

U cukrovej repy sme hodnotili obsah rizikových prvkov v listoch aj v bulvách a zistili sme, že rastliny cukrovej repy kumulujú v nadzemnej biomase v priemere o 95 % viac rizikových prvkov ako v bulvách. Z hľadiska hodnotenia listov cukrovej repy vychádzame zo skutočnosti, že skrojky cukrovej repy sa využívajú ako krmivo, resp. ako súčasť siláže, preto sme obsahy rizikových prvkov hodnotili z krmovinnárskeho hľadiska. Limitné hodnoty podľa Vyhlášky MP SR sú : Cd : 1,0 mg.kg⁻¹, Ni : 5,0 mg.kg⁻¹. Obsah niklu je nižší, ako je stanovené legislatívou, avšak obsah kadmia je vyšší ako je stanovená legislatívne hodnota (1,0 mg.kg⁻¹). Priemerný obsah Cd v listoch cukrovej repy je 1,24 mg.kg⁻¹, čo je viac o 24 % ako je limitná hodnota. Bulvy cukrovej repy sme posudzovali podľa Potravinárskeho kódexu SR, kde sú stanovené tieto hodnoty najvyšších prípustných množstiev (NPM) : Cd : 0,1 mg.kg⁻¹ a Ni : 6,0 mg.kg⁻¹. K prekročeniu NPM došlo v prípade a kadmia. Vo všetkých variantoch bolo prekročené NPM pre obsah kadmia, a to v priemere o 224 % ! Dopestovaná cukrová repa z hygienického hľadiska nie vhodná ani na prípravu krmív ani na ďalšie spracovanie v cukrovarníckom priemysle

Kukurica na siláž

Biomasu silážnej kukurice sme posudzovali z hľadiska jej využitia na priame skrmovanie, resp. ako silážnej plodiny, tj. ako krmovinu, kde sú stanovené tieto limitné hodnoty : 100 mg.kg⁻¹, Cd : 1,0 mg.kg⁻¹, Ni : 5,0 mg.kg⁻¹. Obsahy niklu a kadmia sú nižšie ako je limitná hodnota. Z pohľadu hodnotenia biomasy silážnej kukurice možno konštatovať, že z hľadiska obsahu kadmia a niklu nie je zvýšený obsah týchto prvkov v nadzemnej biomase. Aplikácia biokalu nemala žiadny vplyv na príjem týchto prvkov rastlinami kukurice. Podobne ako v prípade cukrovej repy, tak aj u pestovanej kukurice sa javí aplikácia biokalu na jeseň vhodnejšia ako na jar, nakoľko príjem kadmia a niklu je nižší u variantu s jesennou aplikáciou biokalu.

ZÁVER**Na základe analýzy rastlinnej produkcie vyplýva, že :**

- obsah Cd v biomase sľečnice je vyšší ako je limitná hodnota,
- z hygienického hľadiska dopestovaný jačmeň nie je vhodný na potravinárske a sladovnícke využitie v dôsledku zvýšeného obsahu kadmia v zrne,
- dopestovaná cukrová repa z hygienického hľadiska nie vhodná ani na prípravu krmív ani na ďalšie spracovanie v cukrovarníckom priemysle,
- vzhľadom k tomu, že neboli prekročené limitné hodnoty je možné použiť biomasu silážnej kukurice na priame skrmovanie.

LITERATÚRA

1. CHLPÍK, J., POSPÍŠIL, R. 2004. Plošná charakteristika mechanických a chemických vlastností pôdy na Výskumnej báze Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre, lokalita Koliňany. In : Acta fytotechnica et zootechnica, roč. 7, 2004, č 1., s. 6-10.
2. FIALA, K., KOBZA, J., MATÚŠKOVÁ, J. BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BŮRIK, V., LITAVEC, T., HOUŠKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D., PECHOVÁ, B. 1999. Záväzné metódy rozborov pôd – čiastkový monitorovací systém – pôda. Bratislava. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, 1999, 139 s.. ISBN 80-85361-55-8
3. HRONEC, O., TÓTH, J., TOMÁŠ, J. 2002. Cudzorodé látky a ich riziká. Košice: Harlequin Quality, 2002, 200 s. ISBN80-968824-0-4
4. MERIAN, E. 1991. Metals and Their Coumpounds in the Environment. Occurence, Analysis and Biological Relevance. Weinhein: VCH Verlag GmbH., 1991, 1438 p. ISBN 3-527-26521-X
5. TOMÁŠ, J., TÓTH, J., LAZOR, P. 2001- Heavy Metals Content and Distribution in Soils in Relation to Soil Hygiene. In *Polnohospodárstvo*, vol 47, (1), 2001, p. 11 – 26
6. TÓTH, T., POSPÍŠIL, R., PARILÁKOVÁ, K., MUSILOVÁ, J., BYSTRICKÁ, J. 2005. Distribúcia ťažkých kovov v pôdach aplikáciou substrátu po výrobe biokalu. In *ChemZi*, vol. 1 (1), 2005, p. 108 – 109.
7. TÓTH, J., TOMÁŠ, J., LAZOR, P. 2000. Hodnotenie bioprístupnosti kadmia, olova, medi, zinku a chrómu v silne kontaminovanej fluvizemi. In *Acta fytotechnica et Zootechnica*, vol. 3, (1), 2000, p. 25 – 28.
8. TOMÁŠ, J., VOLLMANNOVÁ, A., TÓTH, T. a i. 2003. Liming of extremmly acid soil in relation to soil hygiene. In: *Chemické listy*, roč. 97, 2003, č. 8 s. 801