

Bioprístupnosť kadmia ovplyvnená vybraným remediačným médiom

Bioavailability of cadmium affected by the selected remediation medium

Jana Urminská

Industrial fertilizers have a significant benefits, which can be supplemented by alternative fertilizers. Biodegradable materials from gardens are used by produce quality fertilizer. The garden compost was analyzed for nutrient and risk elements in term of fertility and environmental protection. The aim of this research was to analyze and evaluate the agricultural soil and the garden compost of the selected garden of Nitra–Zobor to determine the concentrations of cadmium in the agricultural soil and the garden compost and assess the riskiness of the impact Cd on the agroecosystems. Selective sequential extractions are used for fractionation of solid element forms in contaminated accumulative mediums. The analyses of the agricultural soil and the garden compost samples were carried out by the atomic absorption spectrometry method with using by seven–steps selective sequential extraction (speciation by Ziehen and Brümmer). Cadmium concentrations in different fractions of the agricultural soil varied from 0.21 to 0.963 mg·kg⁻¹ dry matter and the agricultural soil and the garden compost (relationship 1:1) varied from 0.077 to 1.242 mg·kg⁻¹ dry matter. Available forms of Cd in the agricultural soil in the year of 2016 represented 53 % share and the agricultural soil with the garden compost (relationship 1:1) 44% share. The problematic of cadmium effect to the agroecosystems is high actual, because the cadmium is a high risk element.

agricultural soil, bioavailability, cadmium, garden compost, Nitra–Zobor

V súčasnosti sa poľnohospodárska výroba snaží o trvalo udržateľné hospodárenie, kedy ide o zachovanie rovnováhy medzi príjmom a výdajom živín v pôde, čo si vyžaduje nemalé úsilie zo strany všetkých zúčastnených (33). Pri súčasnom vývoji cien priemyselných hnojív a poklesom produkcie hospodárskych hnojív v dôsledku znižovaní stavov hospodárskych zvierat je potrebné venovať zvýšenú pozornosť iným alternatívam vhodných na zlepšenie tejto negatívnej situácie, ktorej výsledok postupne rezultuje do negatívneho pôsobenia na pôdu i úrodu (33). Nedostatočná aplikácia organických hnojív vyúsťuje do postupného deficitu organickej hmoty v pôde, čo prispieva k znižovaniu pôdnej úrodnosti, a tým pádom v konečnom dôsledku aj do znižovania rastlinnej produkcie (33). V tomto prípade zohrávajú dôležitú úlohu zhodnotiteľné odpadové látky. V poľnohospodárskej praxi pri optimalizácii výživy rastlín sú dlhodobo zrejme mnohé výrazné benefity v používaní priemyselných hnojív (LAD 27, DASA 26/13 a mnohé iné). V súčasnosti, na zúrodňovanie pôdy pre malopestovateľov a záhradkárov, je možné využiť záhradný kompost, ako doplnkovú alternatívu pre výživu rastlín. Separovaný zber biologicky rozložiteľného odpadu predstavuje strategickú možnosť splnenia agrochemických a recyklačných cieľov. Na odpady sa pozeráme nielen ako na jeden z determinujúcich činiteľov kvality životného prostredia, ale predovšetkým ako na suroviny s pozmenenou hodnotou – na druhotné suroviny, ktoré slúžia ako zdroj energie, zdroj krmív pre živočíšnu výrobu, hnojivových zložiek pre rastlinnú výrobu a udržiavanie pôdnej úrodnosti (22). Odpad predstavuje pestrú zmes chemických a biologických látok (8, 9, 22). Z poľnohospodárskeho hľadiska patrí biodegradácia odpadov kompostovaním medzi jednu z najvhodnejších a najvýhodnejších zhodnocujúcich metód v odpadovom hospodárstve (5). Kompostovacia technológia predstavuje prirodzene riadený biochemicko–biologický proces, pri ktorom mikroorganizmy rozkladajú použité substráty na humusové látky, ktoré sú vhodné za určitých podmienok na zúrodňovanie pôdy (12). Dané chemické

látky sú významné pre rastlinné ekosystémy (2, 8, 9, 13, 22). Najdôležitejšími stanovovanými vlastnosťami pri chemickej analýze biodegradovateľného materiálu sú: obsah biologicky rozložiteľných organických látok, vlhkosť, koncentrácia rizikových prvkov, pH, obsah dôležitých živín (22). Kompostovanie, je to presne riadený aeróbnny proces, ktorým sa biologicky rozložiteľný organický odpad premieňa na organicko–minerálne hnojivo (12, 22). Pre optimálny priebeh biodegradácie je dôležité vhodné zloženie vstupných substrátov, ktoré musia zabezpečiť požadované parametre z hľadiska fyzikálno–chemického aj biologického a dodržanie správneho výrobného postupu (14). Technológiu kompostovania v Slovenskej republike upravuje norma STN 46 5735 „Priemyselné komposty“ (26). Táto norma stanovuje najvyššie prípustné množstvá rizikových prvkov v kompostovateľných odpadoch, ako aj kvalitatívne znaky kompostu. Postupy ako pripraviť kompost sú popisované v rôznych publikáciách o záhradkárstve (12), dôležité je použiť len netoxické, biologicky rozložiteľné organické látky (26). Kompost musí pozostávať zo zelených, šľavnatých a mäkkých nekontaminovaných surovín bohatých na živiny vhodných pre proces kompostovania, ktoré urýchľujú proces biodegradácie, ako sú šupky z tuzemského ovocia a zeleniny, vňate, pokosená tráva, a surovín chudobnejších na živiny, ktoré majú vyšší obsah uhlíka a zaručujú udržanie dutín na zásobovanie kompostu vzduchom, napríklad piliny, štiepky, lístie, ihličie, kôra (12, 22). V komposte, aby mohli prebiehať potrebné procesy zrenia a konečný produkt bol nutrične kvalitný, je treba zabezpečiť potrebnú vlhkosť 40–60%, prísun kyslíka, minimálny obsah organickej hmoty 20%, obsah organických látok v sušine kompostu 50–80%, obsah dusíka 2–3% hmotnosti organickej hmoty, obsah fosforu 0,5–1,5%, kompost naočkovať pôdnou mikroflórou s dostatkom ílovitých častíc (prídavkom zeminy alebo surového kompostu), kompost upraviť pomocou vhodných očkovačiek alebo kompostovacích substrátov (22, 32). Miešaním vstupných surovín, odstraňujeme jednotvárnosť, čo sa týka obsahu živín a aj zabraňujeme nežiadúcim chemickým zmenám v kompostovacej zakládke (12). Kompostovanie biologicky rozložiteľných organických materiálov predstavuje technológiu prirodzenej recyklácie, ktorá vychádza z prirodzených, udržateľných a ekonomických princípov (12). Súčasťou každej jednotlivej zložky životného prostredia je pestrá paleta chemických prvkov. V súčasnosti v dôsledku zvýšenej rôznorodnej antropogénnej činnosti dochádza k neúmernému zvyšovaniu koncentrácie najmä rizikových prvkov v špecifických prostrediach (16, 24, 30). Ako popisujú viacerí autori, k takýmto vysoko rizikovým prvkom sa zaraďuje aj kadmium. Riziko jeho pôsobenia je v jeho biopristupnosti a následne toxickom pôsobení na živé organizmy (9, 10, 30). Definícia biologickej dostupnosti prvku vychádza z faktu, že celkový obsah prvku v danom médiu neposkytuje dostatok informácií pre posúdenie vplyvu daného prvku na organizmus a charakterizuje teda ten podiel prvku, ktorý je v danom systéme biologicky aktívny (29). V prípade suchozemských rastlín, ide o také formy prvku v pôde, ktoré môžu byť prijímané koreňmi rastlín počas vegetačného cyklu a môžu ovplyvniť životný cyklus daných rastlín (29). Biopristupnosť kadmia je ovplyvňovaná najmä pH, zrnitosťou, obsahom organickej hmoty, väzbovosťou s oxidmi a hydroxidmi a obsahom minerálnych solí (9, 30). Taktiež je daná formou a vyplývateľnými frakciami toxického prvku v prostredí (9, 30). Pôda predstavuje komplexnú zmes rôznych fáz, zvlášť zvyškov

po zvetrávaní a erózii ílovitých minerálov, alumosilikátov, oxi–hydroxidov železa a mangánu, sulfidov, karbonátov a častíc pochádzajúcich z biologickej a priemyselnej aktivity, ktoré boli transportované kvapalnou fázou (19). Pre stanovenie biopristupných foriem prvku v pôde, je možné použiť široké spektrum extrakčných činidiel, kedy extrahovateľnosť prvkov závisí od použitia vybraného extrakčného činidla, od zdroja kontaminácie pôdy a od konkrétnych pôdnych vlastností (29). Sekvenčné extrakčné postupy na základe preddefinovaných postupov poskytujú informácie o detailnej biopristupnosti a o riziku kontaminácie prostredia (16, 17, 18, 23, 25, 30). Pri frakcionácii, realizovanej sekvenčnou extrakciou, dochádza k postupnému vymývaniu jednotlivých tuhých fáz z akumulčných médií a spolu s nimi k vymývaniu kovov asociovaných v týchto fázach (19). Metódy, ktoré využívajú k stanoveniu prístupnosti prvku rôzne silné extrakčné činidlá, nachádzajú uplatnenie pri hodnotení reálnych rizík súvisiacich s aplikáciou kompostov obsahujúcich rizikové prvky (8). Kadmium je kumulatívny jed, vysoko toxický pre všetky organizmy (10, 16, 18, 20, 21, 27, 30). Negatívny dopad u rastlín sa prejavuje zníženou fotosyntetickou aktivitou, zasahuje do premien zlúčenín dusíka, prejavuje sa poškodením membránových systémov, pôsobí retardačne na koreňovú sústavu a spôsobuje chlorózy až nekrózy s celkovým poklesom biomasy a výnosov až o 22 percent (20). Najviac sa akumuluje v koreňoch a listoch rastlín, preto k najrizikovejším patrí koreňová a listová zelenina (25). V rámci pôdneho profilu má tendenciu koncentrovať sa vo vrchných horizontoch. V pôdach sa najviac vyskytuje vo forme kationu Cd^{2+} . Pri vyššom pH vytvára komplexné ióny, molekuly $CdOH^+$, $Cd(OH)_2$, $CdCl_4^{2-}$, $CdSO_4$, $CdCl_3^-$, $CdCO_3$ a organické cheláty (15). Dôležitú úlohu pri migrácii, aktivite a rozpustnosti kadmia majú pôdne pH, zrnitosť, obsah organickej hmoty, mikroorganizmy, oxidačno–redukčný potenciál (16, 20, 30). S rastúcou hodnotou pH klesá rozpustnosť kadmia, a preto je v alkalických pôdach imobilné a kumulované (10, 27). Vysoké koncentrácie kadmia (1,9–83,4 mg·kg⁻¹ Cd) ako uvádzajú viacerí autori, sú v pôdach, ktoré sú hnojené kontaminovanými fosforečnými hnojivami. Cieľom výskumu bolo analyzovať poľnohospodársku pôdu a záhradný kompost princípom atómovej absorpčnej spektrometrie, stanoviť koncentrácie kadmia a zhodnotiť potenciálnu biopristupnosť metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie v týchto akumulčných médiách, dôležitých pre pestovanie poľnohospodárskych plodín.

Materiál a metódy

Pôdny kryt, má v monitorovaní životného prostredia významnú úlohu najmenej z dvoch hľadísk. Jednak ako nenahraditeľná zložka krajiny pre produkciu a výrobu potravín a dôležitých surovín, a jednak ako zložka s obrovským regulačným a detoxikačným potenciálom. Hodnotenie sledovaného územia bolo založené na terénnych pozorovaniach a chemických analýzach poľnohospodárskej pôdy a záhradného kompostu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie a selektívnej sekvenčnej extrakcie vybraného územia záhradnej lokality Nitra–Zobor. Analýzy sa uskutočnili na Katedre chémie, FBP, SPU Nitra. Záhradný kompost bol vytvorený na základe platnej legislatívy, určenej pre výrobu a spracovanie biodegradabilných organických odpadových materiálov. Predmetom sledovania boli tie pôdne vlastnosti, u ktorých je predpoklad vývojových zmien súvisiacich s degradačnými, resp. regradáčnými

procesmi, ako je napríklad kontaminácia pôd. Metodika odberu pôdnych vzoriek sa riadila podľa platnej legislatívy pre poľnohospodársky využívané pôdy a podľa ČMS Pôda (3). Monitorovacia kruhová lokalita pre odber sledovaných parametrov bola rozdelená na dve časti. Prvá časť pozostávala z poľnohospodársky využívanej pôdy bez aplikácie záhradného kompostu a druhá časť bola ovplyvnená záhradným kompostom. Odber pôdnych vzoriek sa uskutočňoval zo závrtovej sondy umiestnenej v strede lokality kruhového tvaru o polomere 10 m, z hĺbky 0–0,1 m a okrem toho sa uskutočnil odber 5–tich separátnych vzoriek len z povrchového horizontu, z náhodne určených miest plochy sledovanej lokality, s hmotnosťou 0,250 kg pre chemické analýzy. Vzorky boli homogenizované a vysušené pri teplote 40 °C pod žiarivkami po dobu 48 hodín. Následne boli vzorky ručne rozdrvené na jemnozeme (priemer ôk síta 0,125 mm). pH bolo stanovené vo vodných výluhuoch 1 mol·dm⁻³ KCl, podľa záväznej metodiky pre pôdy a zeminy (6). Analýza výluhov vzoriek sa uskutočnila za použitia lúčavky kráľovskej (2,5 cm³ HNO₃ a 7,5 cm³ koncentrovanej HCl) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie v plameni acetylénu – vzduchu na základe charakteristickej absorpcie žiarenia na rezonančných snímačoch na prístroji Varian AA 240 FS. Metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie boli stanovené jednotlivé frakcie kadmia v poľnohospodárskej pôde a v záhradnom komposte (vzorka pozostávala z poľnohospodárskej pôdy zmiešanej spolu so záhradným kompostom v pomere 1:1). Bioprístupnosť bola sledovaná podľa metodiky Ziehen a Brümmer (28, 35). Pre pôdy bolo vyvinutých mnoho extrakčných postupov, ktoré predstavujú najpraktickejšiu formu hodnotenia mobility prvkových kontaminantov v špecifických prostrediach (31). Použitie sedemkrokovvej metódy podľa Ziehena a Brümmera, je extrakčnou metódou stanovenia dôležitých frakcií z pôdneho prostredia. Ide o postupnú extrakciu prvkov z jednej navážky (2 g) pôdy, na základe ich rozdielnej rozpustnosti. Analyzované frakcie obsahovali: 1. – mobilné formy rizikových prvkov, 2. – ľahko prístupné formy rizikových prvkov, 3. – prvky viazané na Mn–oxidy, 4. – prvky viazané na organickú hmotu. Uvedené frakcie predstavovali tie formy rizikového chemického prvku, ktoré sú pre organizmy v danom prírodnom prostredí prístupné a predstavujú najväčšie riziko pre vstup do napr., rastlinného organizmu. Ďalšie frakcie, 5. – prvky viazané na amorfné Fe–oxidy a 6. – prvky viazané na kryštalické Fe–oxidy, sú formy potenciálne mobilné, s nízkym rizikom vstupu. Reprezentovali tie formy chemických prvkov v sledovanom médiu, ktoré nie sú organizmami prijateľné, ale za určitých špecifických podmienok (napr. zmena Eh, pH alebo spolupôsobenie iného chemického prvku) sa môžu transformovať na formu prijateľnú organizmami. Frakcia 7. – reziduálna, reprezentovala prvky v takej podobe, v ktorej nepredstavujú reálne riziko pre rastlinné organizmy prítomné v danom prostredí. Daná frakcia obsahovala tie chemické formy prvkov, ktoré nie sú organizmami prijateľné, nachádzajú sa v chelátovej forme a sú viazané väčšinou na silikáty, ílové minerály (28, 30).

Analytický postup (30, 35):

1. Frakcia: mobilné formy rizikových prvkov

Extrahovadlom, pre mobilné formy rizikových prvkov v pôde je 1 mol·dm⁻³ NH₄NO₃. Presne 2,0 g jemnozeme II. sa zalialo 50 cm³ extrahovadla a extrahovalo na rotačnej trepačke 24 hod. pri teplote 20 °C. Sediment sa odstrá-

nil odstredovaním pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 minút. Supernatant sa prefiltraval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš a stabilizoval sa pridaním 0,5 cm³ 65% HNO₃. Ako extrahovadlo bol použitý dusičnan amónny. Dusičnany sú akceptované ako iónovymenné extrakčné činidlá. Ich iónovymenné reakcie majú kation konkurenčný charakter. Po jeho aplikácii do pôdy, dochádza k ovplyvneniu pH.

2. Frakcia: ľahko prístupné formy rizikových prvkov

Extrahovadlom, pre ľahko prístupné formy rizikových prvkov je 1 mol·dm⁻³ octan amónny pH 6,0. Sediment po 1. extrakcii sa zalial 50 cm³ 1 mol·dm⁻³ octanom sodným a vzorka sa extrahovala trepaním na rotačnej trepačke počas 24 hod. Odstredovaním pri 3 000 otáčkach za minútu, počas 15 minút sa získal supernatant, ktorý sa prefiltraval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš a stabilizoval sa pridaním 0,5 cm³ 65% HNO₃. K sedimentu sa pridalo 25 cm³ 1 mol·dm⁻³ NH₄NO₃. Zmes sa extrahovala 10 min. pri 20 °C trepaním. Následným odstredovaním pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 minút sa získal ďalší supernatant, ktorý sa po prefiltrovaní pridol do 2. frakcie. K 1. frakcii sa pridalo extrahovadlo octan amónny. Okyslelý pufrovaný octan amónny je najpoužívanejším extrakčným činidlom rozpúšťajúcim uhličitan. Úplné rozpustenie uhličitanov okyslenými octanmi, ale závisí od kryštalinity uhličitanovej fázy a obsahu uhličitanov v pôde.

3. Frakcia: rizikové prvky viazané na Mn–oxidy

Extrahovadlom frakcie viazanej na Mn–oxidy je roztok, ktorý obsahuje 0,1 mol·dm⁻³ NH₂OH · HCl a 1 mol·dm⁻³ octanu sodného pH 6,0. Ku sedimentu po 2. frakcionácii sa pridalo 50 cm³ extrahovadla a zmes sa extrahovala na rotačnej trepačke 30 min., pri 20 °C. Supernatant sa získal odstredovaním pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 min. a následným prefiltrovaním do polyetylénových fliaš. Extrakt sa stabilizoval pridaním 0,5 cm³ 37% HCl. K sedimentu sa pridalo 25 cm³ 1 mol·dm⁻³ octanu amónneho a po 10 min. extrakcii trepaním sa zmes odstredila pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 minút. Supernatant sa prefiltraval do výluhu 3. frakcie, sediment sa znovu zalial 25 cm³ 1 mol·dm⁻³ octanom sodným. Po extrakcii a odstredení sa supernatant prefiltraval a spojil s 3. frakciou. Extrakčné médium bolo vhodné na použitie, pretože zabraňuje znovuvytráženiu po uvoľnení do roztoku.

4. Frakcia: rizikové prvky viazané na organickú hmotu

Extrahovadlom pre tieto prvky viazané na organickú hmotu je amónna soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej 0,025 mol·dm⁻³ NH₄–EDTA pH 4,6. Sediment z 3. frakcie sa zalial 50 cm³ extrahovadla a zmes sa extrahovala trepaním 90 min. pri 20 °C. Supernatant sa oddelil odstredovaním pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 min. a prefiltraval sa cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš. K sedimentu sa pridalo 25 cm³ 1 mol·dm⁻³ octanu amónneho pH 4,6. Zmes sa extrahovala trepaním 10 min. pri 20 °C. Odstredovaním pri 3 000 otáčkach za minútu sa získal supernatant, ktorý sa prefiltraval cez Filtrak 390 do výluhu 4. frakcie.

5. Frakcia: rizikové prvky viazané na amorfné Fe–oxidy

Extrahovadlom týchto prvkov viazaných na amorfné Fe–oxidy je 1 mol·dm⁻³ octan amónny pH 4,6. K sedimentu po 4. extrakcii sa pridalo 25 cm³ extrahovadla a extrakcia trepaním v tme trvala 4 hod. pri teplote 20 °C. Odstrede-

Tabuľka 1: Zastúpenie koncentrácií kadmia v jednotlivých frakciách z poľnohospodárskej pôdy a pôdy so záhradným kompostom (pomer 1:1)

Table 1: Representation of cadmium concentrations in different fractions of the agricultural soil and the agricultural soil and the garden compost (relationship 1:1)

Lokalita (1)	Koncentrácia v mg·kg ⁻¹ suchej hmoty (3)						
	1. frakcia (2)	2. frakcia	3. frakcia	4. frakcia	5. frakcia	6. frakcia	7. frakcia
Poľnohospodárska pôda (4)	0,25	0,811	0,674	0,211	0,255	0,483	0,963
Poľnohospodárska pôda a záhradný kompost (1:1) (5)	0,278	0,548	0,373	0,077	0,065	0,332	1,242

(1) locality, (2) fraction, (3) concentrations in mg.kg⁻¹ dry matter, (4) the agricultural soil, (5) the agricultural soil and the garden compost

ním pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 min. sa získal supernatant, ktorý sa prefiltraval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš. Sediment sa následne extrahoval trepaním s 25 cm³ 0,2 mol·dm⁻³ oxalátu amónneho počas 10 min. pri 20 °C v tme. Po odstredení pri 3000 otáčkach za minútu počas 15 min. sa získal supernatant, ktorý sa prefiltraval do výluhu 5. frakcie.

6. Frakcia: rizikové prvky viazané na kryštalické Fe-oxidy
 Extrahovadlom rizikových prvkov viazaných na kryštalické Fe-oxidy je roztok 0,1 mol·dm⁻³ kyseliny askorbovej a 0,2 mol·dm⁻³ oxalátu amónneho pH 3,25. Sediment z 5. frakcie sa extrahoval 50 cm³ extrahovadla varom vo vodnom kúpeli pri teplote 96 °C počas 30 minút. Po ochladení sa zmes odstredila pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 min. a supernatant sa prefiltraval cez Filtrak 390 do polyetylénových fliaš. K sedimentu sa pridalo 25 cm³ 0,2 mol·dm⁻³ oxalátu amónneho. Zmes sa extrahovala trepaním 10 min. pri teplote 20 °C v tme. Supernatant sa získal odstredení pri 3 000 otáčkach za minútu počas 15 min. Po prefiltrovaní sa pridalo do výluhu 6. frakcie.

7. Frakcia: reziduálna frakcia

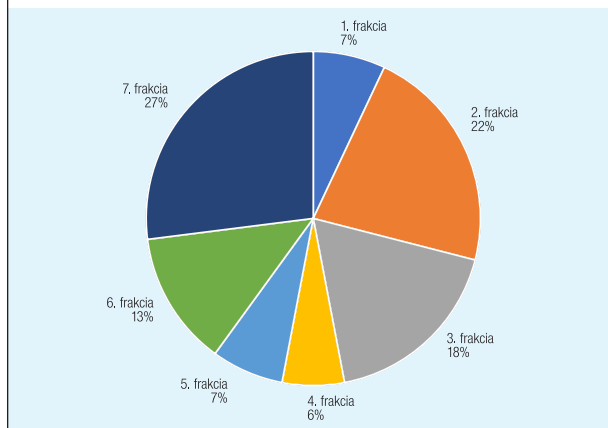
Extrahovadlom reziduálnej frakcie sú 65% HNO₃ a 72% HClO₄. K sedimentu po 6. extrakcii sa pridalo 15 cm³ 65% HNO₃ a 5 cm³ 72% HClO₄. Zmes sa preliala do odparovacích misiek a na pieskovom kúpeli a odparovala pri teplote 80–120 °C do bielo-hnedého zafarbenia. Po vychladnutí sa pridalo 5 mol·dm⁻³ HNO₃ a roztok sa opatrne prefiltraval do polyetylénových fliaš. Extrakt sa do objemu 100 cm³ doplnil 5 mol·dm⁻³ HNO₃.

Výsledky a diskusia

Jednotlivé extrahovateľné podiely frakcií kadmia z poľnohospodárskej pôdy a zmiešanej poľnohospodárskej pôdy spolu so záhradným kompostom v pomere 1:1, uvádza obr. 1. a 2. Zastúpenie koncentrácií kadmia v jednotlivých frakciách poľnohospodárskej využívannej pôdy a poľnohospodárskej využívannej pôdy zmiešanej so záhradným kompostom v pomere 1:1, uvádza tabuľka 1. Metódou selektívnej sekvenčnej extrakcie bolo zistené, že v poľnohospodárskej pôde (obr. 1) sa kadmium nachádzalo najmä v 7. reziduálnej frakcii, s podielom 27%. Frakcia kovov viazaných na organickú hmotu (4. frakcia), spolu s prijateľnými frakciami 1. – 3. (od 7% do 22%) tvorili 53% podiel. 5. frakcia, kovy viazané na amorfne Fe-oxidy, tvorila 7% podiel, 6. frakcia bola zastúpená 13% z celkovej koncentrácie kadmia. Vo výskumných prácach bolo zistené, že kadmium ako rizikový prvok vykazuje intenzívnu mobilitu a bioprístupnosť pre vzťah pôda – rastlina – človek – prístupné formy pre organizmy, často krát presahujúce viac ako 50% (9, 11, 18, 20, 30).

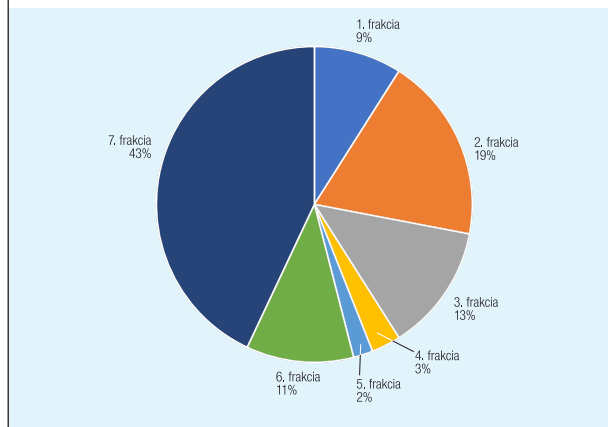
Obr. 1: Frakcionácia kadmia – poľnohospodárska pôda (záhrada)

Fig. 1: Fractination of cadmium – the agricultural soil (garden)



Obr. 2: Frakcionácia kadmia – poľnohospodárska pôda a záhradný kompost (pomer 1:1)

Fig. 2: Fractination of cadmium – the agricultural soil and the garden compost (relationship 1:1)



V poľnohospodárskej využívannej pôde zmiešanej spolu so záhradným kompostom v pomere 1:1 (obr. 2), sa kadmium nachádzalo najmä v 7. frakcii, s podielom 43%. Prijateľné formy frakcií 1. – 4. predstavovali 44% podiel. 5. frakcia, tvorila 2 % podiel, 6. frakcia bola zastúpená 11% z celkovej koncentrácie kadmia v pôde a v záhradnom komposte. Na základe zistenia dominantného zastúpenia kadmia v reziduálnej frakcii, je možné predpokladať ako uvádzajú viacerí autori, že sa nachádza tento prvok prevažne viazaný v silikátoch (7, 34). Z našich výsledkov vyplynulo, že reziduálne frakcie predstavovali pre pôdu neovplyvnenú kompostom len 27% podiel, ale pre poľno-

hospodársky využiteľnú pôdu, do ktorej bolo pridané organicko–minerálne hnojivo, až 43%. Daný stav je pozitívny pre rastlinný ekosystém. Toxicita kadmia je pre každú zložku životného prostredia významná – varujúca, pretože zasahuje do časti abiotickej aj biotickej sféry (1, 10, 21). Tento prvok neprejavuje žiadnu esenciálnu funkciu. Príjem kadmia z pôdy do rastlín neovplyvňuje iba druh rastliny a koncentrácia kadmia v pôde, ale závisí aj od pôdnych vlastností, predovšetkým od pôdnej reakcie (4, 16).

V hodnotení mobility a bioprístupnosti rizikových prvkov v životnom prostredí, ako uvádzajú viacerí autori je pH rozhodujúcim a kľúčovým parametrom. Platí, že vo väčšine prípadov dochádza k uvoľňovaniu adsorbovaných rizikových prvkov pri znižovaní pH špecifického prostredia (16, 30). Hodnota pH/KCl analyzovaných vzoriek varíovala od 6,2 do 7,1. Najintenzívnejšie ho prijímajú rastliny z kyslých pôd, chudobných na vápnik a humus. K výraznému zvýšeniu rozpustnosti kadmia dochádza, keď je pH Cd < 6,5 (16). Všeobecne sa uplatňuje pravidlo, že potenciálna prístupnosť rizikových prvkov je v nepriamej úmere s hodnotou pôdnej reakcie (24). Pohyblivosť kadmia (20, 27), a tým aj jeho bioprístupnosť je najvyššia v kyslých pôdach v rozmedzí pH od 4,5 do 5,5, v alkalickom prostredí je Cd prevažne menej pohyblivé. Pri posune pH do alkalického oblasti má kadmium tendenciu precipitovať na povrchu ílových minerálov. Pri pH > 7,5 je mobilita Cd riadená rozpustnosťou CdCO₃, prípadne Cd₃(PO₄)₂ (27, 30). Fytotoxický efekt sa prejavuje rôznorodo, ako zmenami vnútornými, tak aj vonkajšími. Medzi najčastejšie uvádzané prejavy fytotoxicity kadmia (4, 10, 20, 27) patria chloróza listov, hnednutie a retardácia koreňov, znížená fotosyntetická aktivita, narušenie transpirácie a klíčivosti rastliny, poškodenie membránových systémov, červeno–hnedé sfarbenie listovej žilnatinu, tvorba fialovohnedých škvŕn na listoch, nekróza listov a celkový pokles biomasy spôsobený opadávaním listov. V porovnaní bioprístupnosti jednotlivých frakcií sledovaných vzoriek ja možné uviesť nasledovné zistenie: prvá frakcia vzorky pôdy so zastúpením 7% predstavovala nižší podiel oproti vzorke pôdy so záhradným kompostom (9%). Daná situácia nie je prijateľná pre životné prostredie. Následne, ale pre ostatné bioprístupné frakcie bola situácia odlišná a prijateľná pre rastlinný ekosystém, pre pestované poľnohospodárske plodiny. Druhá frakcia vzorky pôdy predstavovala 22% podiel a spolu so záhradným kompostom sa vyplaviteľný podiel znížil na 19% podiel. Podobne aj tretia frakcia s 18% sa znížila na 13%, podiel 6% vo štvrtej frakcii sa znížil na 3%. Je evidentné, že významnú úlohu v chemických zmenách toxického vplyvu kadmia zohráva aplikácia organicko–minerálneho hnojiva (10). Analyzované vyplaviteľné koncentrácie kadmia v poľnohospodárskej pôde neovplyvnenej hnojivovým materiálom predstavovali celkove 53% podiel a vo vzorke s pridaným záhradným kompostom, klesol podiel vyplaviteľných rizikových frakcií na 44%. K podobným výsledkom dospeli vo výskumnej práci Hegedúsová et al. (10), Hanč et al. (8), Hanč et al. (9). kde aplikáciou vybraného remedičného média sa nezvyšoval prístupný obsah sledovaného prvku v pôde. Ak je pôda významná pre poľnohospodársku výrobu, pre ochranu špecifických ekosystémov, tak človek nemôže znižovať kvalitu pôdy vo vzťahu k týmto funkciám. Záhradný kompost sa využíva k úprave chemicko–fyzikálnych podmienok pôd, najmä pre svoj vhodný obsah živinových látok. „Surový kompost“ starý 2 až 6 mesiacov obsahuje množstvo aktívnych mikroorganizmov. Nie je vhodný, aby sa hneď zapracovával do

pôdy (maximálne na jeseň), pretože nesmie spôsobovať škody v poľnohospodárstve, musí byť dostatočne vyzretý. Dá sa vhodne použiť v mulčovaní pôdy. „Vyzretý kompost“ je starý 6 až 12 mesiacov, je možné ho použiť na zúrodňovanie kedykoľvek. Najmä je vhodný pri jarnej výsadbe (12). Aplikácia je vhodná v objeme 10–15 kg záhradného kompostu na 1 až 2 m² povrchovej plochy poľnohospodárskej pôdy. Pri výsadbe je vhodné použiť kompost zmiešaný s pôdou v pomere 1:1. Pre zeleninu je vhodný aplikčný pomer 5 litrov na 1 m² a pre kvety približne 3 litre na 1 m². Zlepšuje sa tým pôdna štruktúra a živinový potenciál pôdy. Jeden m³ kvalitného kompostu o hmotnosti približne 500 kg stačí na hnojenie 100 m² plochy záhrady (12, 26). Pozitívny účinok záhradného kompostu na zlepšenie kvality, rastu a úrody rastlín, pri dodržaní zásad výroby, bol potvrdený viacerými autormi. Komposty zvyšujú mikrobiologickú aktivitu v pôde, čím sa stimuluje tvorba humusu. Bolo by vhodné zvýšiť ich aplikáciu v reálnej praxi, keďže výsledky poukazujú na ich široký pozitívny vplyv na pôdu a úrodu plodín (33).

Záver

V sledovaných vzorkách pôdy a záhradného kompostu bolo analyticky zistené, že bioprístupné formy kadmia v poľnohospodársky využívanej pôde boli zastúpené s podielom 53% a vo vzorkách poľnohospodársky využívanej pôdy spolu so záhradným kompostom zmiešaným v pomere 1:1, s podielom 44%. Reziiduálna frakcia v neovplyvnenej pôdy dosiahla len 27% podiel, spolu s frakciami 5. a 6., hodnotu 47%, zatiaľ čo u zmesi pôdy s kompostom dosiahla až 43% podiel, spolu s frakciami 5. a 6. až 56% podiel. Daná situácia je prijateľná pre pestované poľnohospodárske plodiny, pre životné prostredie. Najväčšie možnosti biotechnologického zužitkovania odpadov a druhotných surovín v poľnohospodárstve pripadá predovšetkým na substráty fytoomasy, ktoré sa vyznačujú vysokým podielom celulóznych látok, ale aj metabolizovateľných sacharidov, odpady zo živočíšnej výroby najmä močovka, maštaľný hnoj a iné. Výhodou záhradného kompostovania je, že odpady sa v priebehu biodegradácie zbavujú choroboplodných zárodkov pôsobením vyšších teplôt a organické látky sa vracajú do uzavretého kolobehu látok v prírode. Hlavnou úlohou tohto procesu je produkcia stabilizovanej organickej hmoty, redukcia zápachov a deštrukcia patogénov a parazitov. Dochádza k inaktivácii patogénov a transformácii organických foriem dusíka a fosforu na anorganické formy, ktoré sú dostupnejšie pre poľnohospodárske plodiny (22).

Literatúra

- (1) ALLOWAY, B. J. 1990. Heavy metals in soils, London: Blackie Press, 1990, 339 p.
- (2) ČERMÁK, O. – KEBÍSEK, M. 2008. Odpadové hospodárstvo. Bratislava: STU, 140 s.
- (3) ČMS PŮDA – dostupné na <https://enviroportal.sk/environmentalne-temy/zlozky-zp/poda/cms-poda>.
- (4) DADOVÁ, J. 2013. In http://sparc.fpv.umb.sk/kat/ken/akta/index.php?option=com_content&view=article&id=209:kadmium-ako-toxicky-prvok&catid=32:prehadove-tudie-&Itemid=32
- (5) DANIŠOVÁ, M. 2013. Vplyv vybranej zhodnocujúcej metódy odpadov na biodegradáciu látok v životnom prostredí. Diplomová práca, FAPZ, SPU Nitra, 2011, 102 s.
- (6) FIALA, K. 1999. Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. Bratislava: VÚPOP Bratislava, 1999, 142 s.

- (7) FYTIANOS, K. – LOURANTOU, A. 2004. Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. In *Env. Int.*, 30, 2004, 1, p. 11–17.
- (8) HANČ, A. – TLUSTOŠ, P. – SZÁKOVÁ, J. – HABART, J. 2009a. Použití jednoduché a postupné extrakce ke zhodnocení chování Zn v kompostech a půdě. In *Chemické listy* (103), p. 931–934.
- (9) HANČ, A. – TLUSTOŠ, P. – SZÁKOVÁ, J. – HABART, J. 2009b. Changes of Cd mobility during composting and after soil application. In *Waste managm.*, 20, p. 2282–2288.
- (10) HEGEDŮSOVÁ, A. – HEGEDŮS, O. – MUSILOVÁ, J. 2006. Riziká kontaminácie pôd kadmíom. Nitra: UKF, edícia *Prírodovedec* č. 222, 2006, 89 s.
- (11) HILLER, E. – JURKOVIČ, Ľ. – ŠUTRIEPA, M. 2010. Metals in the surface sediments of selected water reservoirs, Slovakia. In *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 84, 2010, p. 635–640.
- (12) Kompostovanie [online] Dostupné na <http://www.bioodpady.sk> a <http://www.priateliazeme.sk>
- (13) CHMIELEWSKÁ, E. – KURUC, J. 2008. Odpady. Bratislava: Epos, 2008. 366 s.
- (14) JURÍŠ, P. et al. 2000. Hygienické a ekologické požiadavky na recykláciu organických odpadov. Košice, 2000. 158 s.
- (15) KABATA – PENDIAS, A. – PENDIAS, H. 1984. Trace Elements in Soils and Plants. London: CRC Press, London, 1984, 365 p.
- (16) KHUN, M. – ĎURŽA, O. – MILIČKA, J. – DLAPA, P. 2008. Environmentálna geochémia. Bratislava: Geo–grafika Bratislava, 2008, 278 s.
- (17) LIU, E. – SHEN, J. – LIU, X. 2005. Geochemical features of heavy metals in core sediments of northwestern Taihu Lake, China. In *Chinese J. of Geoch.*, 24, 2005, 1, p. 73–81.
- (18) LIU, H. – LI, L. – YIN, CH. – SHAN, B. 2008. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake. In *Journal of Environmental Sciences (Elsevier)*, 20, 2008, 4, p. 390–397.
- (19) MACKOVÝCH, D. – NOVÁKOVÁ, J. – ŠOLTÝSOVÁ, H. 1999. Experimentálne práce v oblasti špeciácií ťažkých kovov v riečnych sedimentoch. In *Zborník referátov „Geochémia 1999“*, PRIF UK a GSSR Bratislava, 1999, 134 s.
- (20) MAKOVNÍKOVÁ, J. – BARANČÍKOVÁ, G. – DLAPA, P. – DERCOVÁ, K. 2006. Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. In *Chemické listy*, 100, 2006, s. 424–432.
- (21) NORDBERG, G. F. – NOGAWA, K. – NORDBERG, M. – FRIBERG, L. Cadmium. In NORDBERG, G. F. – FOWLER, G.F. – NORDBERG, M. – FRIBERG, L. 2007. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Amsterdam: Elsevier; 2007. p. 445–486.
- (22) NOSKOVIČ, J. – ONDRIŠÍK, P. – PORHAJAŠOVÁ, J. – RAKOVSKÁ, A. – URMINSKÁ, J. – JEDLOVSKÁ, L. 2011. Ochrana a tvorba životného prostredia. Nitra: SPU, 2011. 116 s.
- (23) PANDA, U. CH. – RATH, P. – SAHU, K. CH. – MAJUMDAR, S. – SUNDARAY, S. K. 2006. Study of geochemical association of some trace metals in the sediments of Chilika Lake: A multivariate statistical approach. In *Environmental monitoring & Assessment*, vol. 123, 2006, 1–3, p. 125–150.
- (24) RITTER L. – SOLOMON K. – SIBLEY P. – HALL. K. – KEEN P. – MATTU G. – LINTON B. 2002. Sources, pathways and relative risks of contaminants in surface water and groundwater. In *Journal of Toxicology a Environmental Health, Canada, part A*.
- (25) SHEN, J. – LIU, E. – ZHU, Y. – HU, S. – QU, W. 2007. Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China. In *Hydrobiologia*, 581, 2007, 1, p. 141–150.
- (26) STN 46 5735, časť Priemyselné komposty; dostupné na www.sutn.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=63785
- (27) TLUSTOŠ, P. – SZÁKOVÁ, J. – ŠICHOROVÁ, K. – PAVLÍKOVÁ, D. – BALÍK, J. 2007. Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. Vědecký výbor fytosanitární a životního prostředí, Praha, 26 s.
- (28) TÓTH, T. 2007. Stanovenie frakcií a mobility kadmia a niklu v pôde po aplikácii biokalu. In: *Acta environ. univers. comenianae*, 15, 2007, 1, s. 66–77.
- (29) TREMLOVÁ, J. – SZÁKOVÁ, J. – TLUSTOŠ, P. 2010. Hodnocení možného vlivu rizikových prvků obsažených v půdě na organizmus člověka. In *Chemické listy* 104, p. 349–352.
- (30) URMINSKÁ, Jana. 2011. Riziko vplyvu vybraných ťažkých kovov v sedimentoch sledovaných bansko–štiavnických vodných nádrží na životné prostredie. Habilitačná práca, FAPZ, SPU Nitra, 2011, 177 s.
- (31) VOJTEKOVÁ, V. – KRAKOVSKÁ, E. 2006. Frakcionačná analýza sedimentov – limitácie selektivity sekvenčného lúhovania. In *Chemické listy*, 100, 2006, s. 1096–1104.
- (32) VYHLÁŠKA č. 577/2005 Z. z. MP SR, ktorou sa ustanovujú typy hnojív, zloženie, balenie a označovanie hnojív.
- (33) Zdrojový materiál – Ing. Mária Kmeťová – dostupné na <http://www.agroporadenstvo.sk/nove-poznatky-poda?article=301>
- (34) ZHANG, S. – WANG, S. – SHAN, X. 2002. Distribution and speciation of heavy metals in surface sediments from Guanting reservoir, Beijing. In *Journal of Environmental Science & Health*, 37, 2002, 4, p. 465.
- (35) ZIEHEN, H. – BRÜMMER, G. W. 1991. Ermittlung der mobilität und Bindungsformen von chwermetallen in Boden mittels sequentielerextraktionen. In *Mitt. Dtsch. Gesl.* 66, 1991, s. 439–442.

doc. RNDr. Jana Urminská, PhD.,
Katedra environmentalistiky a zoológie,
FAPZ, SPU v Nitre, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra,
e-mail: jana.urminska@uniag.sk

Vyjadrujem veľké poďakovanie vedeniu
a pracovníkom Katedry chémie, FBP, SPU v Nitre