

## ZMENY OBSAHOV VÝZNAMNÝCH NUTRIENTOV VO VZŤAHU K OBSAHU NAJRIZIKOVEJŠÍCH KOVOV V ZRNE PSEUDOOCERÁLŇ.

### CHANGES OF THE IMPORTANT NUTRIENTS IN RELATION TO THE CONTENT OF THE MOST RISK METALS IN PSEUDOCEREALS GRAINS.

Melicháčová, Silvia - Tóth, Tomáš - Bajčan, Daniel - Čéry, Juraj - Lazor, Peter

#### ABSTRACT

Threatening of the environment is connected with great exploitation of natural resources, with contamination of water, soil, atmosphere, with inputting of foreign matters into the environment and food chain, with impacts into the landscape, etc.

Soils in northern hemisphere have been contaminated with various heavy metals and are sources of the most risk elements to crops, mainly to pseudocereals. These plants contain special secondary metabolites called polyphenolic substances. The greatest group is presented by flavonoids, which are also present in grain of amaranth and millet. Therefore the aim of this work was to evaluate the relations between contents of heavy metals in grain and contents of rutin, quercetin in grain of amaranth and millet. Also the verification of sorbents effects on heavy metals contents were observed.

The contents of heavy metals were determined in soil with using of aqua regia and ammonium nitrate, then method of AAS to determine the content of metals in grains. The content of flavonoids was determined by HPLC.

The rutin content was higher in grains of both crops cultivated on contaminated soils.

From our results it is obvious that together with risk elements content lowering in grain of amaranth in variants with using of soil from Dudince locality also lowering of rutin and quercetin contents lowering in amaranth grain occurred.

It is necessary to monitor the contamination of primary raw materials due to their use in food industry.

**KEY WORDS:** anthropogenic activities, pseudocereals, risk metals, flavonoids, sorbents

#### ÚVOD

Pôda je nepostrádateľnou zložkou mestského i vidieckeho životného prostredia. Avšak vplyvom nadmerného zaťažovania rizikovými stopovými prvkami sa pôda stáva ich potenciálnym zdrojom aj pre biologický kolobeh.

Postupnými negatívnymi antropogénnymi procesmi dochádza k narušeniu rôznych funkcií pôdy, pričom jej schopnosť poskytovať zdravotne neškodné komodity je značne znížená. Ekologické riziko sa vyhodnocuje v súvislosti s transferom akumulovaných ťažkých kovov do rastlín.

Antropogénne činnosti nepochybniteľne prispievajú k zvýšeným koncentráciám najrizikovejších kovov v pôde. Kontaminované pôdy olovom či kadmium sú pozoruhodným environmentálnym problémom.

V pôde môže dôjsť k narušeniu kolobehu pôda - rastlina - zvierat - človek (Brady, Weil, 1999).

Pôdy na severnom a strednom Slovensku sa vyznačujú vyššími obsahmi ťažkých kovov a geochemickými anomáliami. Preto je potrebné minimalizovať riziká vstupu toxických kovov do rastlín, následne do potravinového reťazca tak, aby výsledná potravinová komodita spĺňala hygienické limity pre potravinovú bezpečnosť (Vollmannová, 2006).

Mnohé rastlinné druhy obsahujú rozličné skupiny fenolických zložiek s antioxidačnou aktivitou, vrátane flavonoidov, lignanov a jednoduchých fenolických kyselín (Bravo, 1998). Často diskutovanou otázkou vo výskume je možný zvyšujúci sa obsah fenolických látok v konzumných častiach plodín pri súčasnom zvýšenom obsahu ťažkých kovov v týchto častiach.

Pseudobilniny pestované hlavne v severných oblastiach krajín obsahujú mnohé funkčné zložky (flavonoidy - rutín, kvercetín) pôsobiace v prevencii chorôb látkovej premeny, nádorových ochorení, a pod.

Cieľom práce bolo zistiť vzájomný vzťah medzi obsahom flavonoidov v zrne pseudocereálií, obsahom ťažkých kovov v pôde a ich obsahom v zrne sledovaných plodín. Súčasne bol verifikovaný účinok aplikovaných sorbentov na zmeny obsahov kovov v pôde a následne v zrne laskavca a prosa: **zeolit** (zvýšenie sorpčnej schopnosti pôdy), **kaustik** a **mletá magnezitová hornina** (úprava pôdnej reakcie).

## MATERIÁL A METÓDY

V nádobových experimentoch boli použité pôdy z lokality Sered' z Dolnopovažskej zaťaženej oblasti a Dudince z Pohronskej zaťaženej oblasti. Po uskutočnení chemických analýz pôd boli pripravené nádoby s pôdami. Realizované boli 3 varianty v štyroch opakovaniach.

lokalita Sered'		lokalita Dudince	
<b>variant A<sub>1</sub></b>	NPK	<b>variant A<sub>2</sub></b>	NPK
<b>variant B<sub>1</sub></b>	NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH	<b>variant B<sub>2</sub></b>	NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH
<b>variant C<sub>1</sub></b>	NPK + 10 g MMH + 5 g kaustik	<b>variant C<sub>2</sub></b>	NPK + 10 g MMH + 5 g kaustik

Testovanými pseudocereáliami boli laskavec ohnutý (*Amaranthus retroflexus* L.) a proso siate (*Panicum miliaceum* L.). Následne boli stanovené obsahy ťažkých kovov v zrnách pestovaných plodín po predchádzajúcej mineralizácii suchou cestou metódou AAS.

Obsah flavonoidov (flavonolu rutínu a jeho glykozidu kvercetínu) v zrnách bol stanovovaný metódou HPLC. Pri vyhodnocovaní biologického materiálu bola použitá štatistická metóda analýzy variancií ANOVA (štatistická jedno- a dvojfaktorová analýza rozptylu).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

V pôdach z lokality Dudince a Sered' boli stanovené obsahy fyto toxických foriem ťažkých kovov, ktoré sú pre rastliny najprístupnejšie. V pôde z lokality Dudince (kontaminácia kadmíom a olovom) boli obsahy fyto toxických foriem vyššie ako obsahy týchto foriem v pôde z lokality Sered' (relatívne „čistá“ pôda z pohľadu obsahu sledovaných kovov).

V tabuľke 1 sú uvedené výsledky stanovenia obsahu fyto toxických foriem dvoch rizikových kovov v pôdnom extrakte  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $c=1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) a v extrakte lúčavkou kráľovskou v pôde zo záujmových lokalít v  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

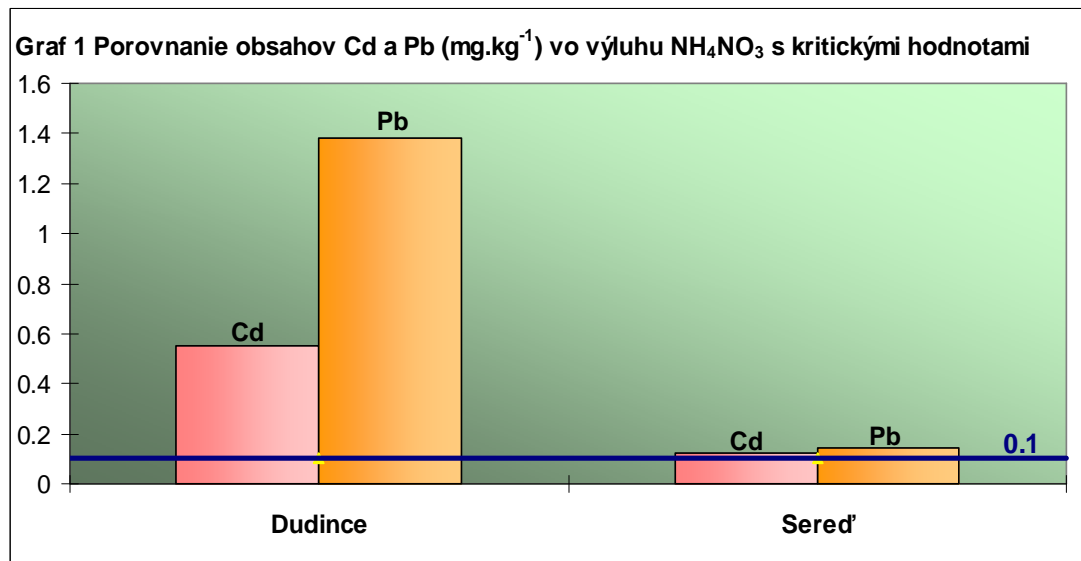
**Tabuľka 1 Obsahy rizikových prvkov stanovených vo výluhu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a lúčavky kráľovskej v pôde z dvoch lokalít v  $\text{mg.kg}^{-1}$**

Obsahy najrizikovejších prvkov v $\text{mg.kg}^{-1}$	Cd	Pb
lokalita Dudince (výluh $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ )	9,45	1318,00
lokalita Sereď (výluh $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ )	0,62	27,40
lokalita Dudince (výluh $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )	0,55	1,38
lokalita Sereď (výluh $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )	0,12	0,14

Obsahy Cd a Pb v pôdnom výluhu lúčavkou kráľovskou (pôda z lokality Dudince) prevyšovali hygienické limity z vyššie citovaného zákona (obsah Pb bol dokonca 18,8-násobne vyšší ako limitná hodnota).

Avšak obsahy sledovaných rizikových kovov stanovených v pôdnom výluhu lúčavkou kráľovskou (pôda Sereď) boli nižšie ako hygienické limity uvedené v zákone č. 220/2004.

Graf 1 znázorňuje obsahy najrizikovejších kovov v pôdnom výluhu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  porovnané s limitnými hodnotami zákona.



Obsahy uvedených ťažkých kovov v pôdnom výluhu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  v pôdach z oboch lokalít boli vyššie v porovnaní s kritickou hodnotou legislatívneho určenia - zákona č. 220/2004 Z.z. O ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy (obsah kadmia až 5,5-násobne a obsah olova 13,8-násobne - pôda z lokality Dudince).

**Tabuľka 2** Obsah rizikových kovov v zrne laskavca ohnutého v  $\text{mg.kg}^{-1}$  z dvoch kľúčových lokalít

Lokalita	Variant	Cd	Pb
	Sereď	A <sub>1</sub> NPK	0,11
B <sub>1</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH		0,12	0,83
C <sub>1</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik		0,14	0,72
Dudince	A <sub>2</sub> NPK	3,30	0,90
	B <sub>2</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH	2,90	0,90
	C <sub>2</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik	1,80	0,80

Aplikované materiály nemali takmer žiaden vplyv na obsahy Cd a Pb v zrne laskavca vo variantoch s použitím pôdy z lokality Sereď. Opačná situácia bola pri hodnotení zmeny obsahov týchto kovov v zrne laskavca vo variantoch s použitím pôdy z lokality Dudince. Obsah Cd bol dokonca významne znížený o 83 % aplikáciou mletej magnezitovej horniny (MMH) a kaustiku.

**Tabuľka 3** Obsah rizikových kovov v zrne prosa siateho v  $\text{mg.kg}^{-1}$  z dvoch kľúčových lokalít

Lokalita	Variant	Cd	Pb
	Sereď	A <sub>1</sub> NPK	0,49
B <sub>1</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH		0,40	0,30
C <sub>1</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik		0,29	0,20
Dudince	A <sub>2</sub> NPK	1,64	0,94
	B <sub>2</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH	1,38	0,90
	C <sub>2</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik	1,21	0,84

Obsah Cd v zrne prosa vo variantoch s použitím pôd z oboch lokalít bol znížený aplikáciou kombinácie zeolitu a MMH a signifikantne aj aplikáciou kaustiku a MMH. Obsah Pb v zrne pseudocereálie bol tiež aplikovanými materiálmi znížený, nie však signifikantne.

**Tabuľka 4 Obsahy rutínu a kvercetínu v zrne laskavca ohnutého ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) z nádobového pokusu s použitím pôdy z kľúčových lokalít**

Lokalita	Varianty	Rutín	Kvercetín
	Sereď	A <sub>1</sub> NPK	6,30
B <sub>1</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH		4,07	0,77
C <sub>1</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik		5,59	0,75
Dudince	A <sub>2</sub> NPK	7,31	0,81
	B <sub>2</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH	5,44	0,74
	C <sub>2</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik	6,41	0,74

Vo variantoch s aplikovaním základného hnojenia (kontrolný variant A<sub>1</sub>, resp. A<sub>2</sub>) bol stanovený najvyšší obsah rutínu v porovnaní s jeho obsahom vo variantoch s aplikovanými materiálmi.

Z našich výsledkov vyplýva, že znižovaním rizikových kovov v zrne laskavca vo variantoch s pôdou z lokality Dudince, dochádza aj k znižovaniu obsahov rutínu a kvercetínu.

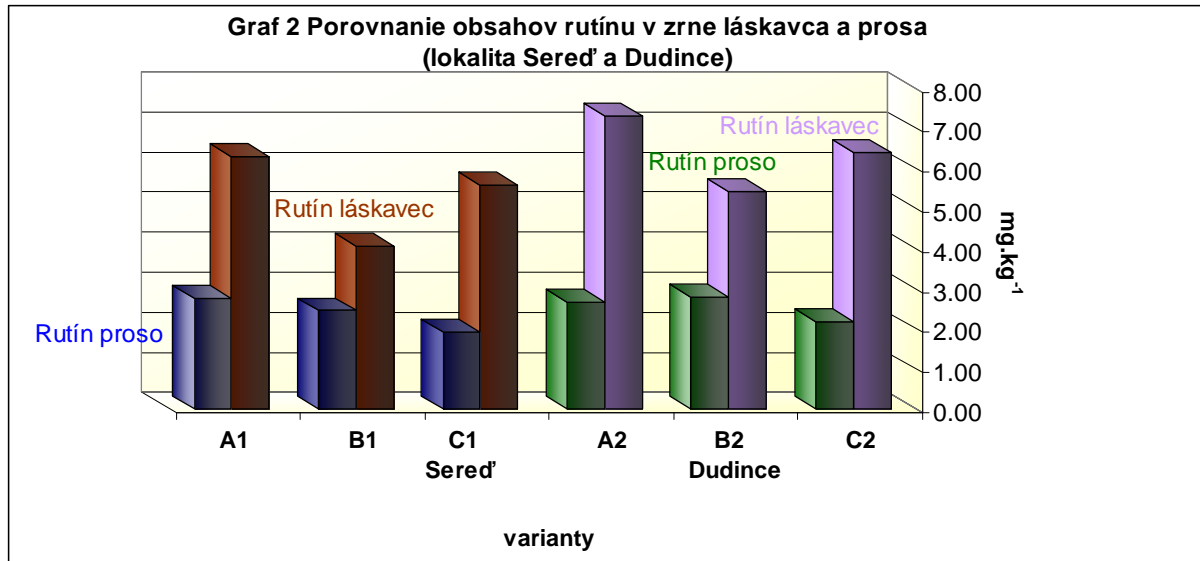
Obsahy Pb a Cd v zrne laskavca vo variantoch s použitím pôdy z lokality Sereď neboli znížené aplikáciou prírodnej horniny, ani aplikáciou priemyselných odpadov, avšak obsah rutínu bol znížený aplikáciou zeolitu a MMH signifikantne, tiež aj aplikáciou kaustiku a MMH a obsah kvercetínu bol znížený aplikáciou kaustiku a MMH, ale aj aplikáciou zeolitu a MMH.

**Tabuľka 5 Obsahy rutínu a kvercetínu ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) v zrne prosa siateho z nádobového pokusu s použitím vzoriek pôd z kľúčových lokalít**

Lokalita	Varianty	Rutín	Kvercetín
	Sereď	A <sub>1</sub> NPK	2,76
B <sub>1</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH		2,46	0,83
C <sub>1</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik		1,91	0,90
Dudince	A <sub>2</sub> NPK	2,67	0,76
	B <sub>2</sub> NPK + 20 g zeolit + 20 g MMH	2,81	0,80
	C <sub>2</sub> NPK + 10 g MMH + 5g kaustik	2,19	0,73

Aplikácia kaustiku a MMH sa prejavila významným znížením obsahu rutínu v zrne prosa z nádobového pokusu s použitím dvoch rôznych pôd, ako aj znížením obsahu rutínu v zrne s použitím pôdy z lokality Dudince. Znížením sa prejavila aj aplikácia zeolitu a MMH na obsah rutínu v zrne prosa vo variantoch s použitím pôdy z lokality Sereď.

Graf 2 znázorňuje obsahy stanoveného rutínu v zrne laskavca a prosa vo variantoch s použitím kontaminovanej i relatívne čistej pôdy.



V grafe 2 sú znázornené obsahy rutínu v zrnách pseudocereálií, pričom zrno láskavca sa vyznačovalo vyšším obsahom tohto významného flavonolu v porovnaní s jeho obsahom v zrne prosa. Obsah rutínu v zrne oboch sledovaných plodín bol vyšší vo variantoch s použitím kontaminovanej pôdy (lokality Dudince).

## ZÁVER

Mnohé pseudocereálie sa opäť stávajú súčasťou pestovania mnohých bioproducentov a keďže sú pestované hlavne v severných regiónoch mnohých štátov, kde sú pôdy zaťažené kumulovanými ťažkými kovmi, je nutné sledovať možnú kontamináciu primárnych surovín. Naša práca predstavuje možné riešenie aplikáciou rôznych priemyselných odpadov alebo prírodných hornín do pôdy s cieľom upraviť pôdne vlastnosti. Aj podľa VOLLMANNOVEJ (2006) je z týchto dôvodov potrebné minimalizovať riziká vstupu toxických kovov do rastlín a následne do potravinového reťazca tak, aby výsledná potravinová komodita spĺňala hygienické limity pre potravinovú bezpečnosť.

Z našich výsledkov vyplýva, že znižovaním rizikových kovov v zrne láskavca vo variantoch s pôdou z lokality Dudince dochádza aj k znižovaniu obsahov rutínu a kvercetínu v zrne tejto pseudocerálie.

Naša práca tiež dopĺňa poznatky o obsahoch flavonoidov v zrnách vybraných pseudocereálií a možnej zmene ich obsahov vplyvom zvýšených množstiev rizikových kovov.

## LITERATÚRA

- BRADY, N.C. - WEIL, R.R. 1999. The nature and properties of soils. 12<sup>th</sup> edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- VOLLMANNOVÁ, ALENA - TÓTH, TOMÁŠ - LAHUČKÝ, LADISLAV - MUSILOVÁ, JANETTE - JOMOVÁ, KLAUDIA. 2006. Kumulácia medi a kadmia alternatívnymi plodinami. In: Chemické Listy 100, s. 709-722 (2006).

## KONTAKTNÁ ADRESA:

Ing. Silvia Melicháčová, PhD., Ing. Mgr. Tomáš Tóth, PhD., RNDr. Daniel Bajčan, PhD., Ing. Juraj Čéry, Ing. Mgr. Peter Lazor, PhD., Katedra chémie FBP, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, tel. 037/641 4378, e-mailová adresa: melichac@afnet.uniag.sk