

VEDECKÁ RADA FAKULTY BIOTECHNOLÓGIE
A POTRAVINÁRSTVA
SLOVENSKEJ POĽNOHOSPODÁRSKEJ UNIVERZITY
V NITRE
Katedra skladovania a pracovania rastlinných produktov

**Možnosti minimalizácie vstupu rizikových kovov do
cereálnych surovín a potravín**

**Possibilities of minimalization of risk metals into the cereal
raw materials and foods**

Autoreferát dizertačnej práce
na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor
vo vednom odbore: 6:1:13. Spracovanie poľnohospodárskych produktov v študijnom
programe doktorandského štúdia Technológia potravín

Ing. Rastislav Mikuška

NITRA, 2007

Dizertačná práca bola vypracovaná v externej forme doktorandského štúdia na Katedre skladovania a spracovania rastlinných produktov, Fakulty biotechnológie a potravinárstva Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre.

Doktorand: Ing. Rastislav Mikuška
Katedra skladovania a spracovania rastlinných produktov
Fakulta biotechnológie a potravinárstva
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre

Vedúci dizertačnej práce: prof. Ing. Zdenka Muchová, CSc.
Katedra skladovania a spracovania rastlinných produktov
Fakulta biotechnológie a potravinárstva
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre

Oponenti: prof. Ing. Ján Tomáš, CSc.
Katedra chémie
Fakulta biotechnológie a potravinárstva
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre

doc. RNDr. Alžbeta Hegedüsová, PhD.
Katedra chémie
Fakulta prírodných vied
Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre

Ing. Ľudovít Slezoch
Hordeum s. r. o.
Sládkovičovo

Autoreferát bol odoslaný dňa

Stanovisko k dizertácii vypracovala Katedra skladovania a spracovania rastlinných produktov, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre.

Obhajoba doktorandskej dizertácie sa koná dňa.....oh pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v študijnom odbore 6.1.13 Spracovanie poľnohospodárskych produktov, študijnom programe doktorandského štúdia Technológia potravín, na Fakulte biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, vymenovanou predsedom odbornej komisie dňa.....

Miesto konania: Katedra hodnotenia a pracovania živočíšnych produktov
Fakulta biotechnológie a potravinárstva
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre,
Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

Miestnosť: seminárna miestnosť

S dizertačnou prácou sa možno oboznámiť na dekanáte Fakulty biotechnológie a potravinárstva SPU v Nitre.

Predseda komisie pre obhajoby v študijnom odbore 6.1.13. Spracovanie poľnohospodárskych produktov, študijnom programe doktorandského štúdia Technológia potravín .

prof. Ing. Zdenka Muchová, CSc.
FBP SPU v Nitre

ABSTRAKT

Prienik rizikových látok do rastlinnej produkcie ohrozuje hygienickú a tým zdravotnú aj výživovú hodnotu potravín z nich vyrobených. Preto sa celosvetovo sústavne sleduje, vyhodnocuje a skúma proces množného transféru ťažkých kovov do potravinového reťazca. Cieľom práce je štúdium prieniku a kumulácie Cd, Pb, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Cr v jednotlivých častiach zrna, čo má veľký význam z hľadiska správnej voľby mlynsko-pekárskych technológií jeho spracovania na konzum. Výskum bol realizovaný v konkrétnych podmienkach výrobných praxe vybraných rizikových oblastí SR, hlavne Stredného Spiša, Gemeru, doplnené o poznatky z regiónov Horná Nitra a Hont. V práci sú uvedené originálne výsledky kumulácie týchto prvkov v hlavných častiach zrna – endosperme /vnútorného, vonkajšieho/ a otrubných vrstiev /šrotové so zárodokom a vymieľacie s aleurónom/ získané laboratórnym mletím. Pokusným pečením bol overený prienik hodnotených prvkov až do finálnych potravín /chlieb/. Spracovávané a porovnávané boli vzorky obilnín *Triticum aestivum*, L. /ozimná a jarná forma/, *Hordeum sativum*, L., /ozimná a jarná forma/, *Triticale* a *Avena sativa*, L., z úrody rokov 2001-2005. Okrem kumulácie spomínaných deviatich prvkov, charakterizované sú znaky, ktoré nám umožňujú posúdiť rozhodujúce technologické vlastnosti zrna a múk z neho vymletých. Výsledky ukázali nárast kumulácie jednotlivých prvkov podľa stupňa vymletia zrna od stredu endospermu k obalom, konkrétne: mlynské frakcie /MF/ v poradí: MF I < MF II < MF III < MF IV. K prekročeniu stanovených maximálnych limitov dochádza väčšinou v otrubných častiach /MF III, MF IV/, ale pri Pb, v prípade jarnej pšenice a tirtikale aj v múke /MF II/, čo sa prejavilo aj vo výsledkoch pokusného pečenia. Ukazuje sa tak, že zrno, ktoré pochádza z kontaminovaných oblastí ťažkými kovmi, nie je vhodné, nielen na výrobu celozrnných výrobkov, ale často ani na klasické pekárske výrobky z necelozrnných múk bez toho, aby bolo zmiešané s vysokým podielom nekontaminovanej produkcie. Nekontaminované zrno použité v zmesi na zámel musí byť rozborom potvrdené, nestačí, aby bolo len z inej oblasti. Podľa našich zistení sa nadlimitné hodnoty ťažkých kovov nachádzajú aj v skladoch potravinárskych obilnín, ktoré sa nepovažujú za rizikové.

ABSTRACT

Risk stuffs income into the plant productions endangers the hygienic, health and nutrition foods value planted from them. Therefore lots of countries monitor, rate and research process of possible transfer of heavy metals into the food chain. The aim research is to study the income and accumulation of Cd, Pb, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni and Cr in individual parts of grain – it has high significance from correct choose milling-backing technology view, its treat for consume. This research was realized in conditions of production practice, selected from risk regions of SR, especially Stredny Spiš, Gemer, research is supplemented by experience from regions of Horná Nitra and Hont. Researched work presents the original results of these metals accumulation in main parts of grain – endosperm /inside, outside/ and bran parts/grinding bran with germ and milling bran with aleurone layer/ obtained from laboratory milling. Income researched metal into final foods /bread/ was verified by the experimental baking. Samples of cereal - wheat *Triticum aestivum* L., /winter and spring variety/, barley *Hordeum sativum* L., /winter and spring variety/, triticosecale *Triticosecale sativum* L., /crossbreed of rye and wheat/ and oats *Avena sativa* L., from yield 2001- 2005, were treated and compared. Apart from the accumulation of mentioned nine heavy metals, signs were characterized which help us to state the significant technologic properties of grain and flours obtained from it. Results showed the increase of individual metals accumulation by degree of milling grain, from central part – endosperm to layers, tangibly: milling fractions /MF/ in following order: MF I < MF II < MF III < MF IV. Maximal acceptable levels were overstepped especially in bran parts/MF III and MF IV/, but Pb content /spring wheat, triticale/ was overstepped in flour /MF II/, it displayed in results from laboratory baking. Obtained results confirmed that grain from contaminated regions by heavy metals are unsuitable for production of the whole-grain products, but often unsuitable for classic baking products from non- whole-grain flours, flours must be mixed with high volumes of non- contaminated grain. Uncontaminated grain used in mixture must be confirmed by analysis, not only from another regions. From our results over acceptable levels of heavy metals are in stores of food corn plants, which are not classified as the risk ones.

ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

AAS - atómovej absorpčnej spektrofotometrie

ČP – číslo poklesu /pádové číslo/

G₀ – množstvo mokrého lepku bez odležania cesta

G₃₀ – množstvo mokrého lepku po 30 min odležaní cesta

HP – hrubý proteín

MF I – mlynská frakcia 1 /múka zo šrotovej pasáže, stred endospermu zrna/

MF II – mlynská frakcia 2 /múka z vymieľacej pasáže/

MF III – mlynská frakcia 3 /vymieľacie otruby/

MF IV – mlynská frakcia 4 /otruby šrotové/

NL – dusíkaté látky, tzv. hrubý proteín /HP/

PK – potravinový kódex

OH – objemová hmotnosť

OP – ozimná pšenica

O_V – objemová výdatnosť výrobkov pokusného pečenia

Q₃₀ – napučovanie lepku po 30 min odležaní cesta

SDS – sedimentačný test s dodecylsulfátom sodným

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. CIEĽ PRÁCE	7
3. MATERIÁL A METÓDY	8
3.1.Materiál	8
3.2.Použitie metódy hodnotenia	8
4. VÝSLEDKY PRÁCE	11
5. NÁVRH NA VYUŽITIE VÝSLEDKOV	20
6. ZÁVER	21
7. ZOZNAM PUBLIKOVANÝCH PRÁC AUTORA SÚVISIACE S RIEŠENOU PROBLEMATIKOU	24

1. ÚVOD

Problém výskytu ťažkých kovov vo vzduchu, pôde a vode, je vážnym svetovým problémom. Je všeobecne známe, že vnášanie cudzorodých látok, (medzi ktoré zaraďujeme aj ťažké kovy) do životného prostredia negatívne ovplyvňuje život flóry, fauny a rovnako aj život človeka. Ich negatívny vplyv na životné prostredie je zdôraznený skutočnosťou, že ťažké kovy sú biologicky nedegradabilné. Ťažké kovy vstupujú do potravinového reťazca človeka cestou pôda– rastlina– živočích - potravina. Pre lepšie porozumenie účinku, prieniku, mobility ťažkých kovov musíme podrobne poznať jednotlivé články vstupnej cesty týchto kovov k človeku.

V súčasnosti sa venuje významná pozornosť najmä poľnohospodárskej pôde ako prvému článku prieniku ťažkých kovov k človeku. Bilancia pôdných vstupov a výstupov ťažkých kovov je podkladom na posúdenie miery ich akumulácie v pôdach. Prioritou výskumu v tejto oblasti je hľadať cesty a spôsoby znižovania prieniku týchto kovov do potravín. K týmto cestám patrí vhodný výber pestovateľskej lokality, vhodný výber pestovaných druhov, prípadne odrôd rastlín, vhodne a správne hnojenie i ošetrovanie chemickými prípravkami. V neposlednej miere má svoje opodstatnenie aj správny výber vhodného spôsobu spracovania poľnohospodárskej produkcie, ktorý sa tiež môže podieľať na znižovaní obsahu ťažkých kovov vo finálnych produktoch - potravinách. Musíme hľadať také spôsoby, ktorými by sme docielili produkciu hygienicky nezávadných potravín a tým zvyšovali potravinovú bezpečnosť. Celkový obsah ťažkých kovov v rastlinných produktoch je daný hlavne ich výskytom v pestovanom prostredí a dostupnosťou pre rastliny. V prirodzených podmienkach je obsah ťažkých kovov v rastline podmienený genetickým potenciálom rastliny, no súčasné nekontrolované antropogénne znečistenie vedie k zvýšeniu ich obsahu v rastlinách. Aj keď sa venuje v poslednom období zvýšená pozornosť minimalizácii vstupov ťažkých kovov do potravinového reťazca i naďalej pretrvávajúci negatívny vplyv zhoršeného životného prostredia, na zdravotný stav obyvateľstva. Prejavuje sa zvýšeným výskytom alergických, onkologických a kardio-vaskulárnych ochorení, ktoré v environmentálne vyspelých krajinách zaznamenávajú stagnujúci až klesajúci trend.

Predmetom nášho záujmu sú obilniny-plodiny, ktoré sú potravinársky najviac využívané a v normálnom /nekontaminovanom/ prostredí nepatria – hlavne ich plod =

zrno k rizikovým surovinám. Preto naše skúmanie bolo orientované na kontaminované oblasti Slovenska, v ktorých môžeme lepšie sledovať prienik a rozmiestenie kovov v jednotlivých častiach zrna, čo má veľký význam z hľadiska správnej voľby potravinárskych (mlynsko-pekárskych) technológií spracovania obilnín na konzum. Aplikáciou vhodných technológií, ako pestovateľských, tak aj spracovateľských môžeme významne prispievať k znižovaniu rizika nadlimitného výskytu rizikových, ťažkých kovov v cereálnych potravinách.

2. CIEĽ PRÁCE

Hlavným cieľom práce bolo v kontaminovaných oblastiach stredného Spiša a Gemeru:

- získať čo najobjektívnejšie poznatky o distribúcii a kumulácii Cd, Pb, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, hlavných častiach zrna, reprezentujúce hlavné mlynské produkty /múky a otrubné časti s klíčkom/ štyroch druhov obilnín;
- porovnať získané poznatky s výsledkami skúmania kontaminácie vo vybraných skladovateľských organizáciách iných lokalít /Horná Nitra, Hont/;
- realizovať pokusné pečenie zo získaných múk porovnateľných druhov *Triticum aestivum*, L., *Triticale*/ a zhodnotiť prienik skúmaných prvkov do finálneho produktu;
- porovnať stanovené obsahy ťažkých kovov s maximálne prípustným obsahom legislatívne danom v Potravinovom kódexe;
- uskutočniť všetky technologické charakteristiky potrebné pre realizáciu a hodnotenie pokusného zámelu a pečenia;
- zhodnotiť a navrhnúť možnosti efektívneho využitia dopestovanej produkcie obilnín v súvislosti s minimalizáciou možnosti prieniku ťažkých kovov do cereálnych potravín;

3. MATERIÁL A METÓDY

3.1. MATERIÁL

Spracovávané a porovnávané boli vzorky zrna obilnín, *Triticum aestivum*, L., /ozimné odrody Balada, Hana, Vlada a jarná odroda Aranka/, *Hordeum sativum*, L., /ozimná odroda Mirko a jarná odroda Kompakt/, *Triticale*, W., /odroda Kitaro/ a *Avena sativa*, L., /odroda Zlat'ák/. Vzorky zrna obilnín pochádzajú s pestovateľských lokalít Gemerská Poloma, Spišská Nová Ves, Kluknava, Rybany a Hontianske Nemce. Skúmané lokality patria ku kontaminovaným regiónom Slovenska – Stredný Spiš, Horná Nitra a Stredne Pohronie. Výskum prebiehal počas obdobia rokov 2001 až do 2005.

3.2. POUŽITÉ METÓDY HODNOTENIA

Bežné metódy:

- **vlhkosť** /%/ /zrno, mlynské frakcie/ prístroj elektrický vlhkomer /orientačne/, presne sušením. Postup: vlhkosť v % stanovená podľa STN 56 05 12 – 7 „Stanovenie vody“ z návažky 10 g múky sušenej v sušiarňi 1 hodinu pri teplote 130°C.

Výpočet: ;

$$V = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad \text{/\%/}$$

V= vlhkosť v %

a = hmotnosť skúšanej vzorky v g

b = hmotnosť vzorky po vysušení v g

- **objemová hmotnosť** /g.l⁻¹ / /zrno,/ váhy, odmerné valce – súčasť tzv. hektolitrovej váhy, prepočet na štandardnú vlhkosť /14%/

- **HTZ** /g/ /zrno/ odrátanie 1000 zrn pomocou elektronického počítača zrn /prístroj Numigral/ ich následné zváženie a prepočet na štandardnú sušinu.

Špecifické:

-**popol** – v % t.j. nespáliteľný anorganický zvyšok, ktorý zostane po spálení skúšanej vzorky pri teplote 900 ± 25° C podľa STN /ISO 2171 „Stanovenie popola“ z návažku od 2 do 5 g /podľa predpokladaného obsahu /, bez použitia urýchľovačov.

Výpočet :

$$P = \frac{m_1 \times 100}{m_0} \times \frac{100}{100 - H}$$

P = popol v %

m_0 = hmotnosť skúšanej vzorky v g

m_1 = hmotnosť zvyšku v g

H = obsah vody v %

- **N- látky, tzv. hrubý proteín** /%/ /zrno, múka/ - podľa Kjeldahla, STN ISO 1871 /56 0020/ .Princíp metódy: rozklad organických látok kyselinou sírovou za prítomnosti katalyzátorov, zalkalizovanie reakčného produktu, destilácia a titrácia voľného amoniaku a následným prepočtom za pomoci koeficienta pre pšenicu a tritikale 5,7 a jačmeň 6,25 sa stanoví obsah N-látok.

- **mokrý lepok** /%/ podľa STN 461011 / v celozrnom šrote a múke/ vypieraním z cesta vytvoreného pomocou 2% NaCl, pod tečúcou vodou a jeho vlastnosti napučiavosť lepku v ml podľa STN 461011 a ťažnosť v cm.

- **číslo poklesu** /s/ v celozrnom šrote a múke, za pomoci viskozimetra Perten falling number 1500, zmeriame aktivitu amyláz /ICC- standard 107/. Číslo poklesu vyjadruje čas v sekundách od ponorenia viskozimetrickej skúmavky do vriacej vody vrátane času potrebného na miešanie viskozimetrickým miešadlom špecifikovaným spôsobom, ako aj času potrebného na pokles miešadla o určenú vzdialenosť vo vodnom géle pripravenom z múky alebo celozrného mletého šrotu, ktorý je obsiahnutý vo viskozimetrickej skúmavke, v ktorej dochádza skvapalneniu. Princíp metódy podľa STN 461018 je rýchle zmazovatenie vodnej suspenzie múky alebo celozrného mletého výrobku vo vriacom vodnom kúpele a následne meranie stekutého škrobu α –amylázou prítomnej vo vzorke.

- **pokusný zámel**- na mlyne Quadrumat Senior fy Brabender /2 mlynské stolice – šrotová a vymieľacia, dvojdielny vyosievač /s vyhodnotením výťažnosti /%/ jednotlivých mlynských produktov - frakcií/:

mlynská frakcia 1 /MF1/ - stred endospermu, múka zo šrotovej pasáže

mlynská frakcia 2 /MF2/- múka z vymieľacej pasáže

mlynská frakcia 3 /MF3/- vymieľacie otruby

mlynská frakcia 4 /MF4/- otruby šrotové

- **ťažké kovy v mlynských frakciách** Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Pb,Cd. Vo vzorkách po zmineralizovaní a prefiltrovaní boli pomocou atómovej absorpčnej spektrofotometrie

stanovené ťažké kovy na KCH FBP SPU. Použitý prístroj AAS PYE UNICAM SP-3. Princíp AAS: meranie vlnovej dĺžky žiarenia. Každá látka absorbuje žiarenie tej vlnovej dĺžky, ktorú sama môže emitovať. Voľné atómy v plynnom stave absorbujú žiarenie tých vlnových dĺžok, ktoré samy po excitácii emitujú. Navážené množstvá rastlín (5 g sušiny) boli spopolnené pri teplote 500°C. K spopolneným rastlinným vzorkám sme pridali 10 ml 2M HNO₃. Po rozpustení popola sme vzorky prefiltrovali cez filtračný papier - modrá páska, doplnili na objem 50 ml destilovanou vodou a v takto pripravenom výluhu atómovou adsorpčnou spektroskopiou sme stanovili obsahy jednotlivých ťažkých kovov /mg. kg⁻¹ /.

- **stanovenie sedimentačnej hodnoty /SDS test/, podľa STN 46 1021.** Podstata metódy spočíva v pôsobení SDS činidla /dodecylsulfátu/ v slabo kyslom prostredí na vodnú suspenziu pšeničného šrotu, pripravenú a premiešanú s SDS činidlom za podmienok metódy, v následnom ponechaní suspenzie v pokoji a odpočítaní objemu sedimentu po presne stanovenom čase. Vyjadruje sa v mililitroch po prepočte na obsah vody 14%. Rýchlosť sedimentácie závisí od množstva a kvality bielkovín pšeničného šrotu.

- **pokusné pečenie zo získaných múk** / z mlynských frakcií I a II/, Pokusné pečenie bolo realizované s 300 g pšeničnej /MF 1 + MF 2/, 4 % droždia, 1,8 % soli, 1 % cukru, voda podľa väznosti, kysnutie ~ 45´ pri 26°C, pečenie ~ 45´ pri počiatkovej teplote 230°C vo formách 127 x 127 mm v automaticky regulovanej peci s kysiarňou /TP 270/. Získané výrobky sú hodnotené senzoricke a objektívne.

-**senzorické hodnotenie upečených výrobkov** – pomocou zmyslových orgánov a deskriptorov pri hodnotení nasledovných znakov: farba striedky, chuť a vôňa, pružnosť striedky, farba kôrky

- **objektívne hodnotenie výrobkov** - merný objem výrobkov, objemová výdatnosť, špecifický merný objem, výťažnosť hotového výrobku, tvar výrobku a straty pečením. V striedke je zisťovaný aj prienik sledovaných prvkov stanovených v použitej surovine. Výsledné obsahy ťažkých kovov v jednotlivých mlynských frakciách a výrobkoch boli posudzované podľa „ Limitných hodnôt rizikových látok“ a podľa „ Potravinového kódexu SR“ – Výnosu ministerstva pôdohospodárstva SR a ministerstva zdravotníctva SR č. 981/1996 – 100 z 20.mája 1996 a následnej úpravy v roku 2003.

Použité metódy spracovania údajov:

- klasické neparametrické testovanie hypotéz a popis distribúcie údajov /test podľa Kendala, Spermana, miery centrálnej tendencie a rozptylu/.
- zhluková analýza multidimenzionálnych dát /aglomeratívne hierarchické metódy, dendrogramy/

Dáta boli spracované v prostredí R, R software environment for statistical computing and graphics. 2007, dostupné na internete <http://www.r-project.org/>

4. VÝSLEDKY PRÁCE

Odlišná zaťaženosť (kontaminácia) pôd ťažkými kovmi v skúmaných lokalitách, zvýraznená aj každoročnou zmenou stanovišťa v rámci rotácie pestovaných plodín (osevný postup) sa významne prejavuje v kontaminácii, prieniku týchto látok do jednotlivých častí zrna. Predmetom prvého roku nášho výskumu bola Spišsko-gemerská oblasť Slovenska – regióny Spišská Nová Ves, Kluknava a Gemerská Poloma. V prvom roku nášho takto zameraného skúmania, v roku 2001, boli nadlimitné hodnoty Cd (nad $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) zistené hlavne pri ovse v otrubnatých častiach zrna MF III a MF IV (tab. 4. 1-4..3). Všeobecne najviac Cd kumuloval ovos > jačmeň a pšenica na lokalite Kluknava > Spišská Nová Ves > Gemerská Poloma. Pri Pb boli limity (max. $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) prekračované aj v endosperme, o čom svedčia hodnoty v MF I a MF II. Najviac Pb kumuloval ovos > jačmeň > pšenica v lokalitách Kluknava a Spišská Nová Ves > Gemerská Poloma. Pri Cu sa podlimitné hodnoty (pod 5 mg.kg^{-1}) vyskytovali len v endosperme pšenice (MF I, MF II). V ďalších pšeničných frakciách (otrubnatých), tak ako v jačmeni a ovse vo všetkých častiach zrna, boli zistené vyššie hodnoty. Tento prvok najviac kumuloval jačmeň > ovos > pšenica na lokalite Spišská Nová Ves > Kluknava > Gemerská Poloma.

Tabuľka 4.1. Obsah rizikových kovov v mg.kg⁻¹ v jednotlivých mlynských frakciách skúmaných obilnín v lokalite Gemerská Poloma /priemerné hodnoty/

Druh	Obsah ťažkých kovov v mg.kg ⁻¹								
	Cd	Pb	Cu	Cr	Zn	Mn	Fe	Ni	Co
Pšenica									
MF I.	0,02	0,56	4,15	0,22	7,15	6,08	20,76	0,07	0,09
MF II.	0,02	0,48	4,44	0,24	14,09	14,39	12,67	0,09	0,22
MF III.	0,07	0,64	10,23	0,42	59,90	72,61	62,43	0,24	0,20
MF IV.	0,10	0,66	11,26	0,68	56,91	69,71	88,22	0,50	0,28
Jačmeň									
MF I.	0,04	1,30	7,49	0,40	17,98	18,91	51,83	0,37	0,33
MF II.	0,04	0,99	8,58	0,42	26,96	24,53	42,88	0,33	0,15
MF III.	0,04	0,86	13,91	0,39	33,28	20,90	48,01	0,38	0,15
MF IV.	0,04	0,69	7,59	0,42	32,25	18,54	62,56	0,24	0,18
Ovos									
MF I.	0,04	1,17	5,02	0,35	18,8	40,59	124,80	0,77	0,22
MF II.	0,06	0,95	6,92	0,71	35,26	69,04	63,64	1,55	0,09
MF III.	0,07	1,05	11,36	0,39	53,35	93,10	72,38	1,76	0,14
MF IV.	0,06	0,86	5,85	0,55	36,79	73,35	60,32	1,66	0,18

Pri Cr sa nevyskytli nadlimitné obsahy (nad 3 mg.kg⁻¹) v žiadnej časti zrna skúmaných obilných druhov na žiadnej lokalite. Odlišná tendencia kumulácie Cr v endosperme v otrubnatých častiach nie je tak výrazná ako pri iných prvkoch. Len pri pšenici sa potvrdzuje tendencia vyššej kumulácie Cr v otrubnatých častiach.

Pri Ni bol limit pre cereálne výrobky (max. 3 mg.kg⁻¹) prekročený len pri ovse v otrubnatých častiach zrna (MF III a MF IV) na lokalitách Spišská Nová Ves a Kluknava. Aj obsah Zn, Mn, Co a Fe pre ktoré potravinárska legislatíva neurčuje maximálne prípustné obsahy v cereáliách a výrobkoch z nich, môžeme považovať za vysoké, hlavne vo vysoko vymletých mlynských frakciách reprezentujúcich vonkajšiu časť endospermu a otrubnatých častí, vrátane klíčkov. Toto tvrdenie vyplýva z porovnávania našich zistení s databázou Výskumného ústavu potravinárskeho v Bratislave, ktorá zhromažďuje výsledky rozborov ako v zrne, tak aj v mlynských výrobkoch o rôznom stupni vymletia a rôznych pekárskych produktoch. Z porovnávania vyplýva, že hodnoty Zn nad 50 mg.kg⁻¹, Mn nad 49 mg.kg⁻¹, Fe nad 25 mg.kg⁻¹ a Co nad 0,09 mg.kg⁻¹ môžeme považovať za veľmi vysoké.

Tabuľka 4.2 Obsah rizikových kovov v mg.kg⁻¹ v jednotlivých mlynských frakciách skúmaných obilnín v lokalite Kluknava /priemerné hodnoty/

Druh	Obsah ťažkých kovov v mg.kg-1								
	Cd	Pb	Cu	Cr	Zn	Mn	Fe	Ni	Co
Pšenica									
MF I.	0,05	0,33	2,02	0,48	10,83	9,92	21,25	0,33	0,09
MF II.	0,07	0,56	3,27	0,51	22,32	25,63	20,04	1,18	0,09
MF III.	0,19	0,91	18,33	0,84	85,25	99,23	76,07	2,00	0,40
MF IV.	0,17	1,54	10,44	0,55	65,50	67,91	68,47	1,57	0,40
Jačmeň									
MF I.	0,06	1,40	8,16	0,63	31,57	32,38	68,21	1,51	0,13
MF II.	0,08	1,44	7,59	0,55	48,36	34,03	49,31	1,44	0,36
MF III.	0,17	1,40	9,20	0,74	61,35	30,11	49,75	1,13	0,33
MF IV.	0,63	1,18	21,78	0,81	60,72	14,06	50,31	0,52	0,25
Ovos									
MF I.	0,13	1,05	8,09	0,39	30,98	35,47	75,47	2,29	0,35
MF II.	0,23	2,46	10,15	0,92	73,20	97,08	82,05	2,58	0,42
MF III.	0,22	2,19	15,50	0,92	82,60	93,11	133,20	5,69	0,35
MF IV.	0,13	1,24	6,38	0,52	32,63	56,99	52,38	3,76	0,14

Tabuľka 4.3 Obsah rizikových kovov v mg.kg⁻¹ v jednotlivých mlynských frakciách skúmaných obilnín v lokalite Spišská Nová Ves /priemerné hodnoty/

Druh	Obsah ťažkých kovov v mg.kg-1								
	Cd	Pb	Cu	Cr	Zn	Mn	Fe	Ni	Co
Pšenica									
MF I.	0,05	0,37	2,51	0,48	9,56	13,40	26,32	0,14	0,19
MF II.	0,06	0,47	3,78	0,55	26,27	45,09	33,52	0,44	0,36
MF III.	0,18	1,93	19,00	0,84	86,82	145,27	98,88	1,39	0,44
MF IV.	0,14	1,65	8,80	0,77	58,64	94,42	82,21	0,99	0,52
Jačmeň									
MF I.	0,06	1,62	14,74	0,52	37,52	23,37	58,84	0,66	0,19
MF II.	0,06	1,77	12,16	0,85	44,14	23,39	40,62	0,48	0,22
MF III.	0,10	1,95	18,21	0,66	48,90	24,69	59,56	0,66	0,44
MF IV.	0,09	1,25	5,17	0,52	47,03	22,63	51,13	0,55	0,22
Ovos									
MF I.	0,13	1,19	7,36	0,33	29,67	34,74	86,62	2,40	0,24
MF II.	0,15	2,37	8,32	0,40	49,35	100,92	64,33	2,94	0,29
MF III.	0,19	2,16	17,04	1,14	74,58	102,13	89,32	4,15	0,46
MF IV.	0,22	1,05	5,55	0,77	57,46	43,10	72,32	4,25	0,45

Na základe celkového zhodnotenia jednotlivých výsledkov za rok 2001 môžeme konštatovať, že boli zistené výrazné rozdiely v obsahu rizikových prvkov tak v jednotlivých častiach zrna, charakterizovanými štyrmi mlynskými frakciami ako aj medzi skúmanými druhmi obilnín i medzi jednotlivými lokalitami.

V nasledujúcich rokoch sme skúmali kumuláciu sledovaných prvkov (topografie výskytu) v hlavných častiach zrna pestovaných druhov obilnín na najviac kontaminovanej lokalite Kluknava. V autoreferáte uvádzame výsledky z rokov 2002 (tab.4. 4) a 2003 (tab. 4. 5). V roku 2002 sa potvrdila tendencia nadlimitnej kumulácie Cd i Cu v otrubnatých častiach všetkých druhov obilnín. Na niektorých stanovištiach (honoch) sa zvýšená kumulácia Cd zistila aj v endosperme pšenice (MF I, MF II) a jačmeňa (MF II). Pb sa kumulovalo, okrem stredu zrna (MF I), viac v ďalších jeho častiach (MF II – MF IV), kde dosiahlo nadlimitné hodnoty (nad $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) pri všetkých skúmaných druhoch obilnín. Zistené rozdiely sú štatisticky významné. Naše výsledky ukázali, že Cr a Ni nie sú rizikom tejto nami hodnotenej lokality. Nadlimitné hodnoty sa nezistili, ale tendencia ich vyššej kumulácie v otrubnatých častiach (MF III a MF IV) v porovnaní s endospermom (MF I a MF II) je aj tu evidentná.

Tiež pri ďalších prvkoch Fe, Mn, Zn, Co sa prejavila ich zvýšená kumulácia v otrubnatých častiach (MF III a MF IV), kde sa zistili, hlavne pri pšenici a tritikale, veľmi vysoké hodnoty Zn, Fe i Co.

Pokusné pečenie bolo uskutočnené s pokusne vymletými pšeničnými a tritikalovými múkami. Výsledky rozborov striedky upečených výrobkov potvrdili silnú súvislosť obsahu sledovaných 9 prvkov v striedke s ich obsahom v použitých múkach (tab. 4. 4 a 4. 5). Nadlimitné hodnoty Cd boli síce zistené len v striedke výrobku z pšenice č. 4 (forma jarná), ale obsah Pb a Zn bol vysoký vo všetkých výrobkoch.

Vzhľadom na rotáciu plodín v osevnom slede sú zistenia ohľadom množstva prieniku ťažkých kovov v roku 2003 v rámci skúmaných druhov v porovnaní s rokom 2002 odlišnejšie (tab. 4. 6). Zmeny súvisia s obsahom ťažkých kovov na konkrétnej parcele a ich prístupnosťou pre rastlinu v hodnotenom období (odlišný priebeh počasia). Nárast kumulácie jednotlivých prvkov podľa stupňa vymletia zrna $\text{MF I} < \text{MF II} < \text{MF III} < \text{MF IV}$ zostal však zachovaný.

Tabuľka 4.4 Ťažké kovy v mlynských frakciách /mg.kg⁻¹/ úrody 2002 v regióne Kluknava

Druh	Obsah ťažkých kovov v mg.kg ⁻¹									
	MF	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
pšenica	I.	6,7	2,4	4,9	1,2	0,1	0,1	0,13	0,1	0,13
ozimná	II.	3,3	3,7	7,3	1,5	0,06	0,13	0,1	0,33	0,19
Dráhy	III.	115,2	44,7	76,3	10,2	0,27	0,7	0,23	0,8	0,33
	IV.	64,7	65,4	90,4	10,8	0,3	0,83	0,33	0,9	0,33
pšenica	I.	10,4	1,4	4,5	1,4	0,05	0,17	0,17	0,1	0,12
ozimná	II.	6,3	2,5	4,9	1,4	0,07	0,1	0,1	0,5	0,17
Hôra	III.	34,3	28,7	42,2	5,9	0,07	0,43	0,2	0,6	0,24
	IV.	63	58,2	82,8	8,3	0,3	0,73	0,37	1,03	0,41
pšenica	I.	13,7	2,7	8,0	1,8	0,07	0,27	0,03	0,3	0,23
ozimná	II.	8,2	3,7	9,9	2	0,07	0,23	0,03	0,3	0,29
Dlhé	III.	41,3	38,7	108,6	9,8	0,33	0,9	0,07	0,9	0,51
	IV.	85,5	69,2	172,1	13,2	0,33	1,77	0,37	1,2	0,73
pšenica	I.	8,4	1,6	7,2	1,7	0,07	0,03	0,13	0,3	0,32
jarná	II.	7,4	2,2	7,3	1,8	0,17	0,07	0,13	0,43	0,34
Za	III.	42	24	82,8	7,4	0,17	0,4	0,27	0,6	0,54
Hornád	IV.	64,4	51,4	164,3	10,4	0,4	0,77	0,33	1,0	0,8
Triticale	I.	9,5	2,5	5,8	1,6	0,03	0,17	0,03	0,13	0,1
Hlina	II.	9,4	4,0	9,3	2,0	0,1	0,17	0,13	0,37	0,08
	III.	51,3	39,9	119,1	9,7	0,3	0,83	0,2	1,33	0,32
	IV.	67,2	60,8	137,8	11,2	0,4	1,23	0,4	1,03	0,2
jačmeň	I.	48,7	5,5	9,7	2,8	0,03	0,1	0,13	0,13	0,16
jarný	II.	26,2	9,1	23,2	3,7	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2
Lúky	III.	44,7	21,8	56,7	8,4	0,33	0,33	0,33	1,0	0,29
	IV.	46,9	15,2	43,5	6,2	0,23	0,27	0,4	0,73	0,29
jačmeň	I.	52,7	5,8	11,9	3,4	0,2	0,3	0,27	0,37	0,21
jarný	II.	28,4	7,8	20,6	4,4	0,13	0,13	0,27	0,47	0,26
Stará	III.	35,3	10,4	31	6,9	0,2	0,27	0,27	0,73	0,3
Ves	IV.	44,1	12,9	38,9	5,9	0,2	0,43	0,37	1,03	0,42
jačmeň	I.	43,6	5,1	13,3	3,4	0,13	0,2	0,2	0,3	0,15
ozimný	II.	29,9	7,4	19,9	4,8	0,17	0,1	0,3	0,85	0,34
Sv.	III.	45,8	9,3	31,3	9,9	0,2	0,33	0,37	0,9	0,49
Anna	IV.	47,6	9,2	33,7	5,6	0,27	0,33	0,3	1,03	0,33

Tabuľka 4.5 Ťažké kovy v mlynských frakciách v úrode z roku 2003 v (mg.kg⁻¹)

Druh	Obsah ťažkých kovov v mg.kg ⁻¹										
	vzorka	frakcie	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
Pšenica		MF I.	20,4	3,7	6,3	1,4	0,05	0,15	0,1	0,1	0,04
ozimná		MF II.	15,4	5,2	7,1	1,7	0,1	0,1	0,1	0,2	0,05
Šejby		MF III.	96	67,9	66,8	11	0,35	0,8	0,15	1,8	0,14
		MF IV.	108,9	67,1	63,6	10,2	0,35	1,1	0,2	1,8	0,17
Pšenica		MF I.	17,0	3,8	7,0	1,7	0,1	0,05	0	0,2	0,07
jarná		MF II.	13,3	4,7	7,9	2,0	0,1	0,1	0	0,35	0,07
Hlina		MF III.	70,5	47,6	65,5	10,4	0,15	0,85	0,05	1,45	0,23
		MF IV.	113,8	89,3	102,4	10,2	0,25	1,65	0,2	1,7	0,32
Tritikale		MF I.	14,9	2,1	4,5	1,6	0,15	0,07	0,05	0,05	0,05
Pračkurovec		MF II.	9,2	3,7	8,0	2,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,06
		MF III.	63,1	37,7	77,1	14,9	0,35	0,6	0,2	1,45	0,18
		MF IV.	89,3	47,8	92,2	12,7	0,35	0,75	0,2	1,7	0,17
Jačmeň		MF I.	93,4	8,1	17,2	4,6	0,15	0,25	0,35	0,65	0,06
jarný		MF II.	119,8	14,9	31,6	7,2	0,4	0,25	0,25	0,9	0,08
Kolinovské		MF III.	48,9	14,6	40,3	9,3	0,1	0,25	0,15	0,85	0,08
Lazy		MF IV.	61,3	13,8	46,3	6,4	0,2	0,35	0,1	0,95	0,08
Jačmeň		MF I.	76,3	7,5	15,0	3,5	0,15	0,2	0,2	0,51	0,05
jarný		MF II.	29,7	12,9	26,9	5,2	0,15	0,2	0,1	0,51	0,06
Do chotára		MF III.	51,7	15,7	41,7	9,2	0,15	0,35	0,3	0,9	0,09
		MF IV.	68,6	14,6	48,0	6,5	0,15	0,45	0,3	1,0	0,1

K prekročeniu stanovených maximálnych limitov dochádza väčšinou v otrubnatých častiach (MF III, MF IV), ale pri Pb, v prípade jarnej pšenice a tritikale, aj v múke (MF II), čo sa prejavilo aj vo výsledkoch pokusného pečenia v tomto roku (tab. 4. 7).

Tabuľka 4.6 úroda 2002 Pokusné pečenie - Ťažké kovy a popol v striedke /mg.kg⁻¹/ v sušine

Druh	Obsah ťažkých kovov v mg.kg ⁻¹										
	Vzorka	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Cd	Ni	Cr	Pb	popol
Ozimná pšenica	Dráhy	7,8	2,85	6,05	1,4	0,1	0,11	0,1	0,16	0,38	1,88
Ozimná pšenica	Hôra	12,45	2	4,6	1,25	0,06	0,11	0,15	0,16	1,15	1,7
Ozimná pšenica	Dlhé	14,15	3,45	9,8	1,9	0,07	0,2	0,25	0,03	0,33	2
Jarná pšenica	Za Hornád	8,85	2	7,25	1,75	0,15	0,3	0,1	0,15	0,38	1,9
Tritikale	Hlina	9,35	3,15	9,1	1,9	0,08	0,1	0,15	0,15	0,35	2,02

Tabuľka 4.7 Pokusné pečenie- obsah ťažkých kovov a popola v striedke (mg.kg^{-1}) v sušine, rok 2003

Druh vzorka	Obsah ťažkých kovov v mg.kg^{-1}									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Cd	popol
Ozimná Pšenica Šejby	12,5	1,73	5,2	0,8	0,1	0,2	0,33	0,27	0,94	1,95
Jarná Pšenica Hlina	10,87	2,87	8,63	1,27	0,03	0,27	0,4	0,27	0,56	2,07
Tritikale Pračkurovec	4,97	1,43	5,8	1,03	0,14	0,14	0,47	0,23	3,52	1,87

V roku 2004 a 2005 sa náš výskum zamerlal na rozborov zŕn, mlynských frakcií a upečených výrobkov, získaných v iných oblastiach SR, kde sa nachádzajú skladovateľské organizácie potravinárskych obilnín. Zaujímavými sa ukázali lokality Hornej Nitry /okolie PD Rybany – Poľnoslužby Bebrava/ a lokalita Hontianske Nemce. Opäť sa potvrdili nadlimitné hodnoty ťažkých kovov prevažne v MF III a MF IV (tab. 4. 8 a 4. 9). Hraničné hodnoty pre Cr a Ni neboli prekročené ani v jednej vzorke, avšak najviac nebezpečný ťažký kov – kadmium dosahovalo nadlimitné hodnoty už v MF I – stred endospermu a tento obsah postupne narastal smerom k obalovým častiam zrna, rovnaká situácia nastala i pri Pb.

Tabuľka 4.8 Obsah ťažkých kovov v mlynských frakciách z úrody 2004

varianty lokalita	frakcie	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
		(mg.kg-1)								
Pšenica ozimná	MF I.	15,20	7,65	9,10	1,85	0,05	0,20	0,15	0,30	0,13
	MF II.	20,00	23,20	18,30	3,05	0,05	0,15	0,15	0,50	0,15
Hont. Nemce	MF III.	110,65	148,35	96,05	14,65	0,25	1,40	0,20	0,90	0,24
	MF IV.	121,45	126,60	80,25	14,85	0,70	1,85	0,45	1,30	0,24
Pšenica ozimná Rybany	MF I.	26,95	4,55	8,55	2,15	0,05	0,05	0,10	0,65	0,21
	MF II.	24,15	11,20	12,90	2,80	0,10	0,05	0,10	1,10	0,32
	MF III.	119,90	91,20	78,00	13,75	0,40	0,75	0,20	1,00	0,39
	MF IV.	150,90	123,80	83,70	13,75	0,65	1,05	0,45	1,40	0,43

Tabuľka 4.9 Obsahy ťažkých kovov v mlynských frakciách z úrody 2005

varianty	frakcie	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
		(mg.kg ⁻¹)								
Pšenica ozimná Hont. Nemce	MF I.	11,27	6,93	7,10	1,37	0,05	0,13	0,10	0,20	0,10
	MF II.	15,30	17,30	12,10	2,03	0,05	0,13	0,10	0,30	0,10
	MF III.	88,33	115,67	75,37	8,47	0,20	0,70	0,20	0,87	0,14
	MF IV.	111,95	128,65	76,40	9,85	0,55	1,50	0,40	1,10	0,20
Pšenica ozimná Rybany	MF I.	19,17	4,00	7,80	1,90	0,05	0,05	0,10	0,30	0,08
	MF II.	19,40	14,30	12,00	2,27	0,10	0,05	0,10	0,37	0,11
	MF III.	103,30	90,00	73,77	10,60	0,40	0,67	0,20	0,90	0,25
	MF IV.	140,40	114,25	73,55	10,15	0,60	0,80	0,40	1,39	0,34

Tabuľka 4.10 Hodnoty ťažkých kovov v upečených výrobkoch v (mg.kg⁻¹) v rokoch 2004 a 2005

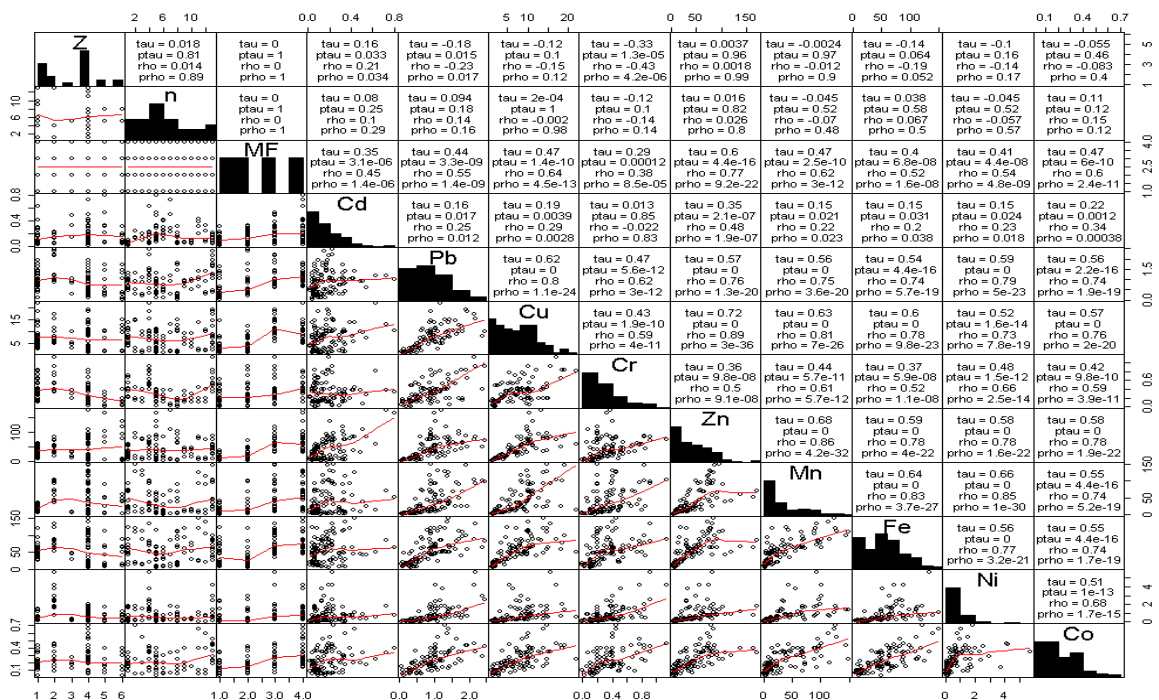
Druh vzorka	Obsah ťažkých kovov v mg.kg ⁻¹									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Cd	popol
Rybany rok 2004	18,07	7,07	11,33	1,57	0,13	0,3	0,27	0,5	0,12	0,66
Hont. Nemce rok 2004	13,1	13,8	13,1	1,6	0,2	0,4	0,24	0,6	0,13	0,68
Hont. Nemce rok 2005	12,85	7,0	8,58	1,45	0,08	0,13	0,25	0,45	0,1	0,64
Rybany rok 2005	13	9,13	9,2	1,54	0,13	0,38	0,2	0,5	0,9	0,67

Pri vyhodnotení obsahu ťažkých kovov v upečených výrobkoch (tab. 4. 10), zistené nadlimitné hodnoty súviseli s ich zastúpením v mlynských frakciách, z ktorých boli vyrobené, hlavne z pohľadu obsahu Co, Pb a Cd. Ostatné hodnoty obsahov ťažkých kovov, vyhovovali požiadavkám potravinárskeho kódexu. Hodnoty obsahu ťažkých kovov počas sledovaného roku 2005 (tab.8) sa výrazne nemenili, pričom si zachovávali svoje vysoké hodnoty podobne ako v roku 2004. Vysoké hodnoty kobaltu boli zaznamenané okrem MF III a MF IV už i v MF II, pri zrne z lokality Rybany. Podlimitné hodnoty najviac toxických prvkov Pb a Cd, sme zistili iba v MF I.

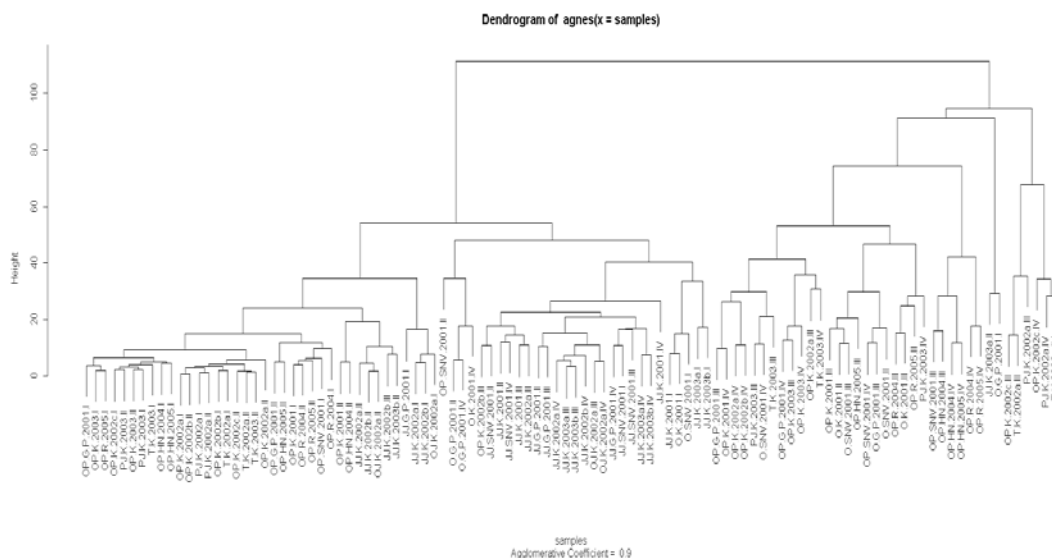
Štatistické vyhodnotenie získaných výsledkov

Naše výsledky potvrdili existujúce synergické vzťahy medzi Zn a Mn, Zn a Co, Co a Mn, Fe a Ni i Mn, Mn a Co, ale sa nepotvrdil ani jeden antagonický vzťah (obr.1).

Obrázok 1. Ťažké kovy vo všetkých plodinách/ nám prezentuje, že medzi Cd a Pb, Cd a Zn, Cd a Mn, Cd a Fe, Cd a Ni, Cd a Co je slabá závislosť, rovnako je to medzi Cd a Cu, pri vysokej, štatistickej významnosti. Veľmi slabá závislosť bola zistená vo vzťahu Cd a Cr. Silná závislosť, ktorá je štatisticky vysoko významná bola zistená vo vzťahoch Pb a Cu, Pb a Zn, Pb a Mn, Pb a Fe, Pb a Ni, Pb a Co, len pri vzťahu Pb a Cr bola štatisticky vysoko významná stredná závislosť. Pri medi bola zistená silná korelácia k Zn, Mn, Fe, Ni, Co, štatisticky vysoko významná. Chróm bol charakterizovaný strednou závislosťou k Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Co. Zinok a mangan silne korelovali k Fe, Ni, Co, na vysokej hladine významnosti. Rovnaká situácia nastala a pri prvkoch Fe Ni a Co a vo vzťahoch medzi nimi.



Obr. 1 Maticový rozptylový diagram s neparаметrickými koreláciami nad diagonálou pre ťažké kovy vo všetkých sledovaných plodinách



Obrázok 2 dendrogram, vyjadruje pomocou vetvenia a rozloženia jednotlivých ramien, vzťahy – obsahov ťažkých kovov v jednotlivých mlynských frakciách. Naše výsledky potvrdili vysoko štatisticky preukazné rozdiely medzi obsahmi jednotlivých ťažkých kovov medzi rastlinnými druhmi aj mlynskými frakciami

5. Návrh na využitie poznatkov pre ďalší rozvoj vedy

Naše získané výsledky a poznatky o distribúcii a kumulácii Cd, Pb, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, v základných mlynských frakciách, reprezentujúcich súčasne dôležité časti zrna a mlynské výrobky, pomáhajú rozšíriť túto oblasť poznania, ktorá ohrozuje bezpečnosť potravín /nielen cereálnych/, nakoľko najviac kontaminované časti sa využívajú na kŕmenie hospodárskych zvierat tak sa dostávajú aj do potravín živočíšneho pôvodu. Pre ďalšiu vedeckú prácu v tejto oblasti navrhujeme preto:

– **skúmať účinky rôznych spôsobov remedácie /ozdravovania/ pôd, predovšetkým a, bioremedáciou – za pomoci využitia mikroorganizmov, napr. mikroorganizmy typu *Geobacteraceae*, druh *Geobacter metallireducens*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus* a *Arthrobacter*.**

b, fyto remedáciou /t.j. fyto remedáčnými technológiami/ – za pomoci využitia rastlín na dekontamináciu pôdy, prípadne podzemnej vody.

- **pravidelne monitorovať kvalitu a stav pôdnej hygieny**, napríklad sledovaním správania sa bioindikátorov /hlavne mikroorganizmov, ktoré sú schopné monitorovať, kvalitu životného prostredia
- na základe dostatočne veľkého množstva dát z takéhoto dlhodobého /min. päť-ročného/ výskumu, **vypracovať určité modely umožňujúce predikciu „ozdravovania“** výroby potravinárskych surovín v rizikových /kontaminovaných/ regiónoch Slovenska.
- získané dáta spolu s ďalšími informáciami od prvovýrobcov takýchto regiónov /monitoring „pôdnej hygieny“ konkrétnych stanovišť/, by sa mali **centrálne zhromažďovať** a byť sprístupnené pre potreby výskumu a znalostnej ekonomiky.

6. ZÁVER

Aj keď v posledných rokoch došlo k určitému poklesu emisií na Slovensku, vďaka útlmu niektorých výrobných podnikov najmä v oblasti Stredného Spiša, rozsiahlym rekonštrukciám odlučovacích zariadení, optimalizáciou spaľovacích režimov, inštaláciou ekologických zariadení, zmenou technológií spaľovania a moderným integrovaným emisným monitorovacím systémom, problém znečistenia životného prostredia ťažkými kovmi stále existuje.

Naše výsledky štvorročného výskumu technologických /mlynárensko-pekárskych vlastností/ štyroch druhov obilnín *Triticum aestivum*, L., /ozimná i jarná forma/, *Triticosecale*, L., *Hordeum vulgare*, L., *Avena sativa*, L., dopestovaných v štyroch rizikových /kontaminovaných/ regiónoch Slovenska: Stredný Spiš, Gemer, Horná Nitra, čiastočne Hont, nám umožňujú uviesť nasledovné závery, z ktorých je možné vyvodit' odporúčania pre prax:

1, Obsah nami stanovených rizikových prvkov /ťažkých kovov/ v skúmaných plodinách mal stúpajúcu tendenciu v lokalitách:

Hontianske Nemce /Hont/ < Rybany /Horná Nitra/ < Gemerská Poloma /Gemer/ < Spišská Nová Ves /Spiš/ < Kluknava /Spiš/.

2, Zo skúmaných obilných druhov najviac ťažkých kovov akumuloval ovos > jačmeň > tritikale > pšenica jarná > pšenica ozimná

3, Obsah ťažkých kovov stúpala od stredu endospermu k obalom v nasledovnom poradí: MF I < MF II < MF III < MF IV, s malými výnimkami v rámci nízkovymletých /MF II \geq MF I/ a vysokovymletých /MF III = MF IV/ mlynských frakcií. Zistené výsledky sú štatisticky vysoko významné / $\alpha \leq 0,01$ /.

4, Rozbory striedky pokusne upečených produktov potvrdili zachovanie nadlimitných obsahov ťažkých kovov, ktoré boli zistené v príslušných mlynských produktoch /MF I + MF II/, z ktorých boli upečené.

5, Maximálne povolené obsahy ťažkých kovov ustanovené Potravinovým kódexom SR boli najviac prekročené pri Cd > Pb > Cu > Cr > Ni /pri hodnotení počtu prekročených vzoriek/. Pri prvkoch, pre ktoré nie je stanovený limit /maximálna povolená hodnota/ sa najvyššie obsahy pohybovali pri Co > Fe > Zn > Mn. Z pohľadu výskytu množstva sledovaných deviatich prvkov môžeme zostaviť nasledovné celkové poradie Co > Cd > Fe > Pb > Cu > Zn > Mn > Ni, pri zohľadnení aj ich toxicity dostávame poradie Cd > Pb > Cu > Fe > Zn > Co > Mn > Ni, pričom prvky v tomto poradí od medi až po nikel sa zaraďujú k stopovým prvkom a preto je ťažké zostaviť ich poradie podľa toxicity. Toxicita týchto prvkov sa prejavuje iba v väčších koncentráciách ich výskytu.

6, Na základe štatistických výpočtov sa potvrdila silná pozitívna korelácia medzi niektorými sledovanými prvkami. Najmä pri medi bola zistená vysoká závislosť k Zn, Mn, Fe, Ni, Co, tento synergický vzťah súvisí s prirodzeným výskytom medi v mednatých rudách chalkopyrit, bornit. Existujúci synergický vzťah medzi Pb a Zn je tiež daný ich prirodzeným spoločným výskytom v horninách.

7, Technologická akosť skúmaných materiálov, hlavne pšeníc bola priemerná u tritikale a ovsá nízka. Lepok pri pšenici sa pohyboval v roku 2002 pod požadovaných 25% v zrne, tiež hrubý proteín /dusíkaté látky/ bol pod 12%, s výnimkou jarnej pšenice /nad 13%/. Tritikale malo veľmi nízky, až nevyhierateľný lepok. V roku 2003 sa pri pšenici celkovo väčšina znakov zlepšila /Kluknava/. Lepšie technologické /mlynsko – pekárske/ vlastnosti boli zistené pri pšenici zo skladovateľských organizácií, hlavne

v regióne Horná Nitra /Rybany/, lepok nad 25%, hrubý proteín nad 11,5% s vysokou hmotnosťou tisíc zrn a objemovou hmotnosťou zrna. Hodnotený jačmeň jarný dosiahol v daných podmienkach niektoré parametre, ktorými by bol vhodný na sladovanie – hrubý proteín pod 11% s vysokou aktivitou α – amyláz a dobrou hmotnosťou tisíc zrn, väčšinou nad 40g. Ovos /plevnatý/ nedosiahol požadované parametre a aj vzhľadom na skutočnosť, že nebol v ďalších rokoch zaradený v oševnom slede vybraných honov, nemohol byť predmetom nášho ďalšieho výskumného záujmu.

8, Podľa predpokladu najviac tzv. predných múk /mlynská frakcia I a II/ poskytovala pšenica, ktorú nasledovalo tritikale. Jačmeň a ovos nám poskytovali vysoké podiely otrubných častíc /mlynská frakcia III a IV/. Obsah popola, ako najvýznamnejší ukazovateľ mlecieho procesu, zodpovedá stupňu vymletia. Rovnako, ako obsah ťažkých kovov, stúpala od nízkovymletých /MF I < MF II/ k vysokovymletým produktom /MF III < MF IV/. Ukazuje sa tak, že vysoké hodnoty popola môžu slúžiť ako signál možnej prítomnosti aj ťažkých kovov. V súvislosti s hrubým proteínom, hmotnosťou tisíc zrn a vyrovnanosťou sa ukázalo, že pri vyššom obsahu bielkovín v menšom zrne bol obsah popolovín a ťažkých kovov vyšší.

9, Aj keď sa všeobecne deklaruje, že v rizikových oblastiach sa rastlinná produkcia nevyužíva pre výrobu potravín, je nereálne myslieť si, že takéto oblasti sa obhospodarujú a budú obhospodarovať len osobitným spôsobom /bioremidácia, fytozemidácia/ a produkcia je a bude určená len na technické účely a nie aj na kŕmenie hospodárskych zvierat a časť i na mlynské spracovanie. Preto odporúčame začleniť rastliny ako napr. slnečnicu ročnú alebo repku ozimnú /tzv. hyperakumulátory/ do osevných postupov, alebo vyčleniť niektoré hony z rotácie a pestovať na týchto pozemkoch liečivé rastliny /rumanček kamilkový, ľubovník bodkovaný/, ktoré sa zaraďujú k fytozemidačným viacročným rastlinám s veľmi dobrými účinkami na ozdravovanie zamorenej pôdy ťažkými kovmi

10, Potvrdilo sa, že získané zrna pšenice nie je vhodné na výrobu celozrnných výrobkov, z dôvodu vysokej kontaminácie ťažkých kovov v obalových častiach zrna, prezentujúcich mlynské frakcie MF III a MF IV. Vzhľadom však na ich nižší obsah v nízko vymletých frakciách /hlavne MF I/, ukazujú sa určité možnosti potravinárskeho využitia produkcie, ale len ako ich malý /presne vypočítateľný/ podiel v zmesi zrna

pripravovaného na zámel. Pri zostavovaní zmesi na zámel sa musia zohľadňovať požadované parametre finálnych výrobkov s dôrazom na obsah ťažkých kovov v jednotlivých častiach zrna. Pre správne zostavenie zmesi na zámel sa vyžadujú odborné vedomosti, umožňujúce pochopiť súvislosti medzi zložením, vlastnosťami zrna a jeho jednotlivých častí, ktoré sa dostávajú /v určitom množstve, v závislosti od vymletia/ do konkrétnych múk. Pritom musíme pravidelne kontrolovať obsah sledovaných znakov – hodnôt ťažkých kovov vo všetkých vstupných surovinách /zrne/ použitých na zmiešavanie, nestačí, aby boli len z inej oblasti. Ako pomôcka pri zostavení zmesi na zámel sa využíva pravidlo zmiešavania.

11, V procese prípravy zrna na mletie v mlynoch dochádza počas tzv. odierania zrna /lúpanie, brúsenie/ k odstráneniu časti najviac kontaminovaných periférnych vrstiev zrna, na základe tohto treba venovať zvýšenú pozornosť i tejto fáze prípravy zrna na mletie. Tiež alternatívny spôsob mletia „debraning“ umožňuje postupne odstrániť najviac kontaminované časti zrna, obaly so zárodkom a „odkrytý“ čistý a najmenej kontaminovaný endosperm, je možné vymieľať na klasické typy múk.

7. ZOZNAM PUBLIKOVANÝCH PRÁC SÚVISIACE S RIEŠENOU PROBLEMATIKOU

1. MUCHOVÁ Z., MIKUŠKA R., 2004. Kvalita mlynských produktov z pohľadu kontaminácie ťažkými kovmi. In: Rizikové faktory potravného reťazca, Zborník 4 medzinárodnej vedeckej konferencie, Nitra SPU ,2004, s. 173-175
2. MIKUŠKA R., MUCHOVÁ Z., 2005. Kvalita dlhodobo skladovanej potravinárskej pšenice z pohľadu kontaminácie ťažkými kovmi. In: Rizikové faktory potravného reťazca V, Zborník 5 medzinárodnej vedeckej konferencie, Nitra SPU , 2005, s. 230-234
3. MIKUŠKA R., 2007. Možnosti potravinárskeho využitia pšenice dopestovanej v rizikových oblastiach Slovenskej republiky. V. Vedecká konferencia študentov a doktorandov s medzinárodnou účasťou, Nitra SPU, 2007, 27s.
4. MIKUŠKA R., MUCHOVÁ Z., 2007. K problematike kumulácie rizikových prvkov v cereálnych surovinách a potravinách, Ekológia, Bratislava, 2007, odovzdané do tlače