

EMISSION - IMMISSION LOAD ENVIRONMENT IN RELATION TO THE QUALITY OF HONEY IN TERMS OF SELECTED HEAVY METAL

Peter Lazor, Ján Tomáš, Tomáš Tóth, Juraj Tóth

ABSTRACT

An Foods which contribute to human health is an essential condition of optimal nutrition. Changes in the quality of bee honey are also caused by the contamination with micro-polluting agents, toxic to consumers. Heavy metals in honey are of interest not only for quality control, but can be used also as an environmental indicator. In this work honey samples were collected in different places of Slovakia. From the experimental results the average value for concentration heavy metals in honey part Prievidza ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 2006 - 2008: 0,0599 mg As, 0,0948 mg Cd, 0,0747 mg Cr, 0,0394 mg Hg a 0,1252 mg Pb; in part Šaľa 2006 - 2008: 0,0862 mg As, 0,0942 mg Cd, 0,0736 mg Cr, 0,0341 mg Hg a 0,1626 mg Pb.

Keywords: emission – imission, honey, heavy metals, contamination environment

ÚVOD

Kvalita prírodného prostredia je jedným z faktorov, ktoré sú v živote človeka dôležité z pohľadu zabezpečenia hodnotných a zdraviu nie závadných potravín, ale aj zo vzájomnej spätosti s ich produkciou a samotnej kvality jednotlivých environmentálnych zložiek.

V podmienkach Slovenska monitorovací systém pre cudzorodé látky v potravinách a krmivách pozostáva z troch na seba nadväzujúcich subsystémov, aby sa zabezpečilo úplné pokrytie požadovanej oblasti a súčasne i plynulé prepojenie na nadväzujúce čiastkové monitorovacie systémy, predovšetkým pre ovzdušie, vodu, pôdu a geologické faktory (podložie) t.j. na strane vstupov do potravinového reťazca.

Zdravotná neškodnosť potravín si zasluhuje mimoriadnu pozornosť, pretože priamo ovplyvňuje zdravotný stav obyvateľstva SR. Rôzne kontaminanty sú prirodzenou súčasťou nášho ekosystému a na minimalizovanie ich výskytu v potravinách sú potrebné osobitné opatrenia v celom potravinovom reťazci od kontroly pôdy a vstupov do pôdy cez fytosanitárnu a veterinárnu kontrolu a kontrolu krmív až po monitoring ďalších faktorov potravinového reťazca, ktoré s bezpečnosťou potravín úzko súvisia.

Jedným z faktorov ktorý v následných súvislostiach vplýva, resp. preukázateľne má vplyv na kvalitu potravín a krmív je i kvalita ovzdušia. Okrem monitoringu základných znečisťujúcich látok je vykonávanie monitoringu a emisno – imisná inventarizácia zaťažených oblastí SR ťažkými kovmi opodstatnená a z hľadiska kontaminácie potravín aj žiaduca. Emisie ťažkých kovov (ŤK) z priemyslu majú od roku 1990 klesajúci trend. Klesajúci trend emisií u väčšiny ťažkých kovov ovplyvnilo odstavenie niektorých výrobných zariadení a zmena používaných surovín. V roku 2006 v porovnaní s predchádzajúcimi rokmi však došlo k nárastu emisií Pb, Hg, Cr, As, Ni, Cu a Zn v spaľovacích procesoch v priemysle a k nárastu emisií Pb, Cd, As, Ni, Cu a Zn v priemyselných technológiách.

Cieľom práce bolo vykonať účelový monitoring kontaminácie vzoriek včelieho medu vybranými ťažkými kovmi na stanovištiach v Nitrianskom a Trenčianskom

kraji v oblastiach postihnutých emisno – imisnou činnosťou s využitím výsledkov k determinácii daného územia z pohľadu jeho metalickej záťaže v roku 2006 – 2008.

MATERIÁL A METÓDY

Vzorok včelieho medu sme odobrali na stanovištiach v okrese Prievidza (Oslany, Bystričany, Čereňany, Nováky a Diviaky nad Nitricou) a okrese Šaľa (Horná Kráľová, Močenok, Trnovec nad Váhom, Diakovce a Tešedíkovo) využitím spolupráce s chovateľmi včelstiev v roku 2006 a 2008. Následným spracovaním vzoriek a analýzou obsahu arzenu, kadmia, chrómu, ortuti a olova metódou atómovej absorpčnej spektrofotometrie sme stanovili imisnú záťaž jednotlivých oblastí.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky meraní obsahu vybraných ťažkých kovov na jednotlivých stanovištiach v okrese Šaľa a Prievidza v období 2006 – 2008 sme spracovali do tabuľky 1 – 6.

V okrese Prievidza priemerný obsah As vo vzorkách medu bol v priemere v 2006 roku 0,0561 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 0,0603 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v 2007 a 0,0634 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v 2008 (tabuľka 1, 3, 7). Arzén sa v okrese Prievidza dostáva do prostredia aj po spaľovaní uhlia. Energetické uhlie z Novák, podľa **Baláza a Turčániovej (1998)** obsahuje síru v celkovom množstve 3,00 %, arzén – 264 000 $\text{mg}\cdot\text{t}^{-1}$, popol - 28,21 %, vlhkosť - 8,21 % a železo - 1,44 %.

Tabuľka 1 Priemerný obsah vybraných ťažkých kovov vo včelom mede ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) na stanovištiach v okrese Prievidza (2006)

stanovište \ kov	As	Cd	Cr	Hg	Pb
Bystričany	0,0691	0,1102	0,0754	0,0496	0,2135
Čereňany	0,0456	0,0368	0,0492	0,0179	0,0674
Diviaky n. Nitricou	0,0538	0,0528	0,0411	0,0231	0,0495
Nováky	0,0796	0,1189	0,0847	0,0572	0,1893
Oslany	0,0322	0,0211	0,0427	0,0173	0,0341

Arzén môže, alebo nemusí byť esenciálnou živinou pre ľudí a ak je, potom sa neodhaduje jeho denná potreba (**Bogdanov a kol. 2003**). Interakcie arzenu s ďalšími výživovými

faktormi sú prevažne neznáme, s výnimkou vzájomného antagonizmu so selénom (McLaughlin a kol., 1999).

Stanovené priemerné koncentrácie v okrese Šaľa na jednotlivých stanovištiach vo vzorkách medu sa pohybovali v 2006 v priemere 0,1085 mg.kg⁻¹; 0,0527 mg.kg⁻¹ v 2007 a 0,0974 mg.kg⁻¹ v 2008 (tabuľka 2, 4, 6).

Tabuľka 2 Priemerný obsah vybraných ťažkých kovov vo včelom mede (mg.kg⁻¹) na stanovištiach v okrese Šaľa (2006)

stanovište \ kov	As	Cd	Cr	Hg	Pb
Diakovce	0,0412	0,0976	0,0631	0,0185	0,1646
Horná Kráľová	0,0295	0,0189	0,0379	0,0121	0,0438
Močenok	0,0322	0,0812	0,0596	0,0175	0,1563
Tešedíkovo	0,0397	0,0892	0,0611	0,0149	0,1473
Trnovec n. Váhom	0,2913	0,0879	0,0618	0,0164	0,1576

Priemerné koncentrácie Cd namerané v mede na stanovištiach v okrese Prievidza v 2006 sa pohybovali v priemere 0,0850 mg.kg⁻¹; 0,0961 mg.kg⁻¹ v 2007 a 0,1034 mg.kg⁻¹ v 2008 (tabuľka 1, 3, 7). Najvýznamnejší podiel na rozptyľovaní ťažkých kovov do pôdy majú fosforečné hnojivá, vyrobené na báze alžírskych apatitov, ktoré obsahujú pomerne vysoký podiel Cd. Podľa Danihelku a kol. (1996) je obsah kadmia v uhlí spaľovanom v elektrárni Nováky 1,86 - 2,16 ppm.

V okrese Šaľa sme zistili priemerné obsahy Cd v 2006 - 0,0937 mg.kg⁻¹, v 2007 - 0,0997 mg.kg⁻¹ a 0,0893 mg.kg⁻¹ v 2008 (tabuľka 2, 4, 6).

Tabuľka 3 Priemerný obsah vybraných ťažkých kovov vo včelom mede (mg.kg⁻¹) na stanovištiach v okrese Prievidza (2007)

stanovište \ kov	As	Cd	Cr	Hg	Pb
Bystričany	0,0425	0,1179	0,0799	0,0511	0,2273
Čereňany	0,0472	0,0386	0,0496	0,0089	0,0777
Diviaky n. Nitricou	0,0598	0,0713	0,0817	0,0264	0,0537
Nováky	0,0842	0,1281	0,0764	0,0492	0,2152
Oslany	0,0676	0,0284	0,0399	0,0160	0,0400

Základným zdrojom vstupu kadmia do potravinového reťazca je aplikácia fosforečných hnojív, produkcia železa, ocele a spaľovanie uhlia. Všeobecne sa akceptuje, že ľudia sú najcitlivejšími receptormi na príjem kadmia z prostredia, a to najmä cez potravinový reťazec (Smolders, 2004).

Chrómov je ocelovosivý a neoxidujúci tvrdý kov, ktorý je v základnom stave húževnatý, tvarovateľný a kujný (Costa, Klein, 2006). Zvyčajne sa vyskytuje v oxidačných stupňoch II+, III+ a VI+, pričom III+ je najstálejší, a preto v zložkách životného prostredia nepodlieha výraznému transportu a nevykazuje toxické účinky pre rastliny a živočíchy (Sokolov, Černikov, 1999).

Zistené koncentrácie sa pohybovali v priemere 0,0709 mg.kg⁻¹ (2007); 0,0766 mg.kg⁻¹ (2006) a 0,0734 mg.kg⁻¹ (2008) vo vzorkách v okrese Šaľa. V prírode sa

nevyskytuje rýdzi, ale je súčasťou rúd, predovšetkým chromitu (FeCr₂O₄) a krokoitu (PbCrO₄).

Tabuľka 4 Priemerný obsah vybraných ťažkých kovov vo včelom mede (mg.kg⁻¹) na stanovištiach v okrese Šaľa (2007)

stanovište \ kov	As	Cd	Cr	Hg	Pb
Diakovce	0,0532	0,0983	0,0514	0,2116	0,1672
Horná Kráľová	0,0311	0,0199	0,0630	0,0108	0,0428
Močenok	0,0376	0,0934	0,0647	0,0099	0,1201
Tešedíkovo	0,0475	0,0897	0,0742	0,0168	0,1536
Trnovec n. Váhom	0,0412	0,0975	0,0530	0,0102	0,1141

V okrese Prievidza v roku 2006 stanovený priemerný obsah Cr predstavoval 0,0733 mg.kg⁻¹; 0,0819 mg.kg⁻¹ v 2007 a 0,0689 mg.kg⁻¹ v 2008 (tabuľka 1, 3, 7).

Tabuľka 5 Priemerný obsah vybraných ťažkých kovov vo včelom mede (mg.kg⁻¹) na stanovištiach v okrese Prievidza (2008)

stanovište \ kov (1)	As	Cd	Cr	Hg	Pb
Bystričany	0,0644	0,1796	0,0716	0,0520	0,1995
Čereňany	0,0329	0,0356	0,0511	0,0123	0,0666
Diviaky n. Nitricou	0,0548	0,0573	0,0389	0,0197	0,0532
Nováky	0,0699	0,1200	0,0790	0,0499	0,1644
Oslany	0,0317	0,0211	0,0350	0,0211	0,0300

Na rozdiel od Cr^{VI+}, ktorý je známy svojou mobilitou a tiež svojou toxicitou, sa vyskytuje vo forme roztoku HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ a Cr₂O₇²⁻ (Grebenuk, Charina, 2003). Cr^{VI+} aj Cr^{III+} sa môžu absorbovať priamo pokožkou v závislosti od fyzikálneho stavu, aniónovej formy, koncentrácie a pH roztoku (Costa, Klein, 2006).

Priemerné obsahy Hg v analyzovaných vzorkách na stanovištiach okresu Prievidza zistené v 2006 boli 0,0413 mg.kg⁻¹; 0,0379 mg.kg⁻¹ v 2007 a 0,0390 mg.kg⁻¹ v 2008 (tabuľka 1, 3, 7). Ortuť a jej zlúčeniny sú vysoko jedovaté pre ľudí rastliny a voľne žijúcu zver (Buldini a kol., 2001), keďže ortuť je perzistentná látka a v prostredí sa môže zmeniť na metylortuť – najjedovatejšiu formu, ktorá ľahko preniká placentárnou bariérou a hematocentrickou bariérou a môže poškodiť vyvíjajúci sa mozog (Aksenova, 2000; Beljaeva, 2000).

Tabuľka 6 Priemerný obsah vybraných ťažkých kovov vo včelom mede (mg.kg⁻¹) na stanovištiach v okrese Šaľa (2008)

stanovište \ kov	As	Cd	Cr	Hg	Pb
Diakovce	0,0356	0,1031	0,0711	0,0171	0,1720
Horná Kráľová	0,0377	0,0136	0,0365	0,0100	0,0389
Močenok	0,0289	0,0769	0,0499	0,0097	0,1692
Tešedíkovo	0,0401	0,0799	0,0580	0,0137	0,1392
Trnovec n. Váhom	0,2474	0,0836	0,0786	0,0195	0,1643

Na stanovištiach v okrese Šaľa bol obsah Hg stanovený v 2006 v priemere $0,0199 \text{ mg.kg}^{-1}$; $0,0648 \text{ mg.kg}^{-1}$ v 2007 a $0,0175 \text{ mg.kg}^{-1}$ v 2008 (tabuľka 2, 4, 6).

Do potravín sa dostáva z prírodných ale aj ľudských zdrojov. Porovnateľne k nízkym koncentráciám ortuti v požívateľnej vegetácii, huby akumulujú vyššie množstvo celkovej ortuti a metylortuti (**Cappon, Smith, 2003**).

Obsah olova v analyzovaných vzorkách v priemere predstavoval $0,1385 \text{ mg.kg}^{-1}$ zistené na stanovištiach v okrese Prievidza v 2006; $0,1535 \text{ mg.kg}^{-1}$ v 2007 a $0,0835 \text{ mg.kg}^{-1}$ v 2008. Vo väčšine štúdií sa prívod olova potravinami považuje za približne 70% celkového denného príjmu vstrebaného olova zo všetkých zdrojov. Podiel celkového prívodu pochádzajúci z potravín závisí od koncentrácie olova v ovzduší, vode a iných zdrojoch (**Rojas a kol., 1999**).

Na stanovištiach v okrese Šaľa priemerné namerané hodnoty Pb v 2006 predstavovali $0,1674 \text{ mg.kg}^{-1}$ v 2007 – $0,1495 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $0,1709 \text{ mg.kg}^{-1}$ v 2008 (tabuľka 2, 4, 6). Nie menej zaujímavým zdrojom znečistenia prostredia zlúčeninami olova je i doprava, a to najmä v dôsledku používaných olovnatých antidektonačných prostriedkov v motorových benzínoch (**Dobrovoľskij, Nikitin, 1990**).

ZÁVER

Cieľom práce bolo vykonať na stanovištiach v Nitrianskom a Trenčianskom kraji v oblastiach postihnutých emisno – imisnou činnosťou účelový monitoring kontaminácie vzoriek včelieho medu vybranými ťažkými kovmi s využitím výsledkov k determinácii daného územia z pohľadu jeho metalickej záťaže v 2006 – 2008.

Z dosiahnutých experimentálnych výsledkov vyplýva, že priemerné hodnoty namerané vo vzorkách medu v oblasti Prievidza boli: $0,0599 \text{ mg.kg}^{-1}$ As, $0,0948 \text{ mg.kg}^{-1}$ Cd, $0,0747 \text{ mg.kg}^{-1}$ Cr, $0,0394 \text{ mg.kg}^{-1}$ Hg a $0,1252 \text{ mg.kg}^{-1}$ Pb; a v oblasti Šaľa: $0,0862 \text{ mg.kg}^{-1}$ As, $0,0942 \text{ mg.kg}^{-1}$ Cd, $0,0736 \text{ mg.kg}^{-1}$ Cr, $0,0341 \text{ mg.kg}^{-1}$ Hg a $0,1626 \text{ mg.kg}^{-1}$ Pb.

REFERENCES

- AKSENOVA, M. 2000. Tjaželye metaly – mechanizmy nefrotoksičnosti. Nefrologija i dializ. 2000. s. 56 – 58.
- BALÁŽ, P., TURČANIOVÁ, Ľ. 1998. Inovácia alkalického lúhovania uhlia mechanochemickou cestou. In: *Acta Montanistica Slovaca*. 1998. 3, s. 348 – 350.
- BELJAEVA, N. 2000. Značimost' morfologičeskich pokazatelej v gigieničeskich issledovanijach. In: *Gigiena a sanitarija*. 2000. s. 56 – 58.
- BOGDANOV, S., IMDORF, J., CHARRIERE, P., KILCHENMANN, V. 2003. The contaminants of the bee colony. Switzerland : Swiss Bee Research Centre. 2003. s. 1-12.
- BULDINI, L., CAVALLI, J., MEVOLI, S., SHARMA, L. 2001. Ion chromatographic and voltammetric determination

of heavy and transition metals in honey. In: *Food Chemistry*. 2001. 73, s. 487 - 495.

CAPPON, J., SMITH, C. 1995. Chemical form and distribution of mercury and selenium in edible seafood. In: *Toxicol. Environ. Chem.* 1995. 14, s. 10 - 21.

CELLI, G., MACCAGNANI, B. 2003. Honey bees as biondicators of environmental pollution. In: *J. Bulletin of Insectology*. 2003. 56, s. 137 – 139.

COSTA, M., KLEIN, C. 2006. Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans. In: *Critical Reviews in Toxicology*, Vol. 36, No. 2. 2006. s. 155 - 163.

DANIHELKA, P. a kol. 1996. Ann. Int. Pittsburgh Coal. In: *Chemical Abstracts*. 1996. 126, s. 188.

DOBROVOĽSKIJ, V., NIKITIN, D. 1990. Funkcii počv v biosfere i ekosistemach. Ekologičeskoe značenie počv. Moskva : Nauka. 1990. 261 s.

EGYŮDOVÁ, I., ŠTURDÍK, E. 2004. Ťažké kovy a pesticidy v potravinách. In: *Nova Biotechnologica*. 2004. 155, s. 155 – 173.

GREBENOK, A., CHARINA, G. 2003. Migracija biogennych elementov po počvennomu profilju. In: *Materialy IV. Regional'noj naučno – praktičeskoj konferencii*. 2003. s. 405 – 407.

MCLAUGHLIN, J., PARKER, R., CLARKE, J. 1999. Metals and micronutients – food safety issues. In: *Field Crops Res.*, 60. 1999. s. 143 - 163.

ROJAS, E., HERRERA, A., POIRER, WEGMAN - OSTROSKY, P. 1999. Are metals carcinogens? In: *Mutat. Res.*, 443, 1999. s. 157 - 181.

SMOLDERS, E. 2004. Risk assessment of metals - cadmium as a case study. Dostupné na internete : (<http://www.ktbl.de/english/projects/aromis/smolders.pdf>).

SOKOLOV, A., ČERNIKOV, B. 1999. Atlas razpredelenija tjaželych metallov v obektach okružajušej sredy. Moskva : Nauka. 1999. 163 s.

Contact address:

Peter Lazor, Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra Slovakia, Email: peter.lazor@uniag.sk.

Ján Tomáš, Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra Slovakia, Email: jan.tomas@uniag.sk.

Tomáš Tóth, Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra Slovakia, Email: tomas.toth@uniag.sk.

Juraj Tóth, Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra Slovakia, Email: juraj.toth@uniag.sk.