

EX-SITU PREVERENIE IMOBILIZAČNÉHO ÚČINKU DIFERENCOVANE AKTIVOVANÝCH HUMÍNOVÝCH KYSELÍN NA HLAVNÉ KONGENÉRY PCB LÁTKOK

EX-SITU VERIFICATION OF IMMOBILIZATION EFFECT OF DIFFERENTIALLY ACTIVATED HUMIC ACIDS ON MAIN CONGENERS OF PCB's

Ing. Štefan Tóth, PhD.1, Ing. Gejza Szanyi2, Ing. Mariana Gubová3, Ing. Pavol Porvaz, PhD.1, Ing. Štefan Dupfák, PhD.1, Mgr. Judita Šmajdová2
INPPC-VÚA Michalovce, 2HUMAC Košice, 3VPÚ Košice

Abstrakt

K prioritám rozvinutej spoločnosti (Slovensko/EÚ) patrí rozvoj tzv. multifunkčného poľnohospodárstva, z agroekologického hľadiska takého, ktoré nielen produkuje, ale podieľa sa aj na ochrane životného prostredia a udržiavaní prirodzeného charakteru krajiny. Aby sa takto rozsiahlo zadefinované cieľe podarilo naplniť, je nevyhnutné riešenie aj problémov súvisiacich so starými ekologickými záťažami, ktoré znečisťujú životné prostredie a hlavne poľnohospodársku pôdu. Jednou z takýchto lokalít je oblasť Zemplína, ktorá je považovaná za jednu z najzateženejších oblastí polychlorovanými bifenyli (PCB) v celej Európe. Na Zemplíne sú PCB považované za všadeprítomné, čo obzvlášť platí pre okolie mesta Strážske. Riešenie tejto závažnej problematiky je hlavné pre ľudí okresu Michalovce, Sobrance a z časti aj Trebišov, vysoko aktuálne aj 36 rokov od ukončenia výroby výrobkov založených na báze PCB. Priemerné hladiny PCB v obyvateľstve Slovenska patria medzi najvyššie v porovnaní s publikovanými údajmi z iných krajín, pričom priemerná hladina v telách obyvateľov okresu Michalovce bola ešte 4x vyššia oproti porovnávacej skupine z okresu Stropkov. Aj tento stav poukazuje na skutočnosť, že životné prostredie okresu Michalovce je výrazne kontaminované. Keďže PCB do ľudského organizmu vstupujú hlavne cez potravinový reťazec, riešenie uvedeného problému je orientované prevažne pre poľnohospodársku prvovýrobu s cieľom chrániť zdravie ľudskej populácie.

Kľúčové slová: environmentálna záťaž, PCB, hygienická kvalita, Stredný Zemplín, humínové kyseliny



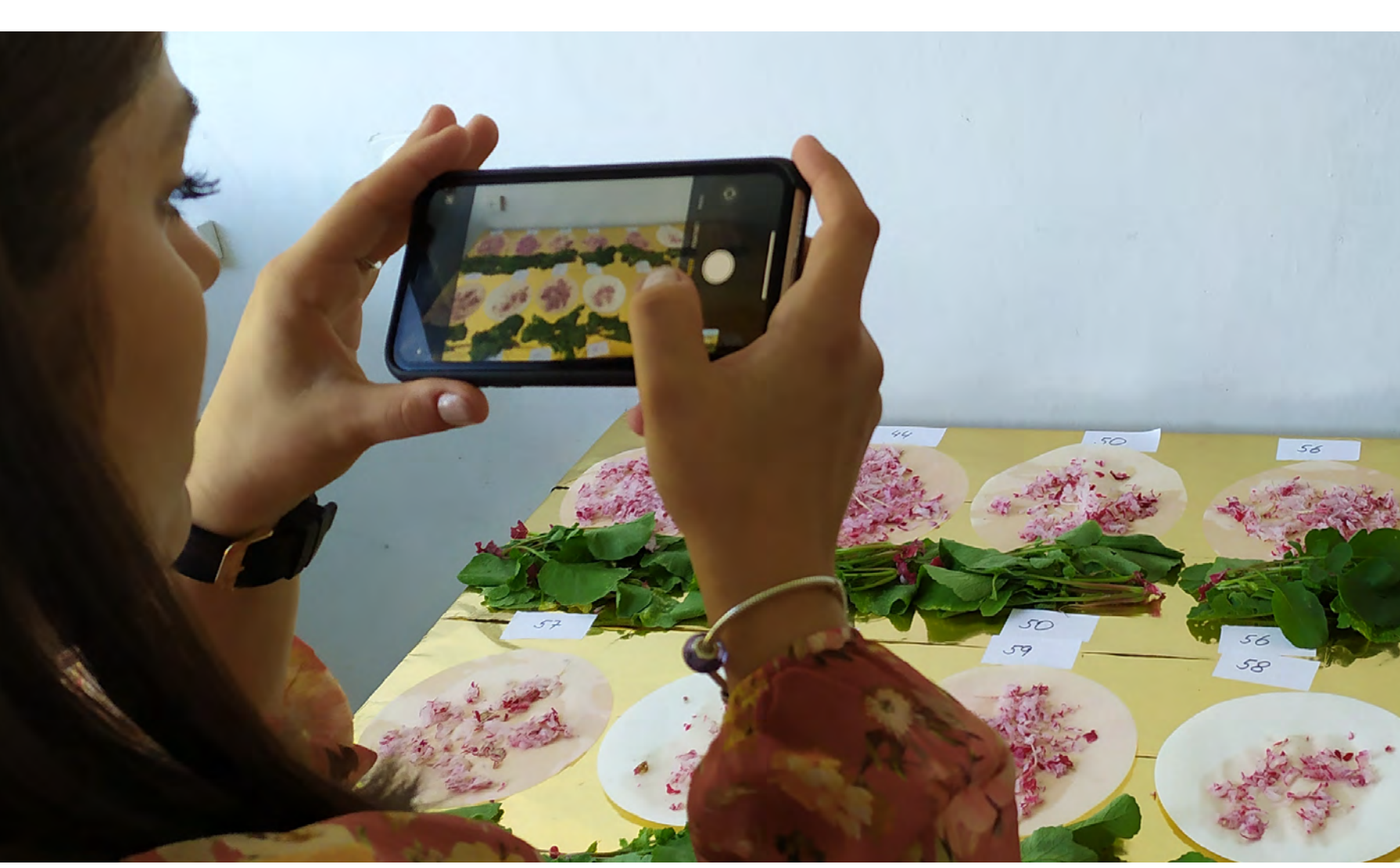
ODBER SEDIMENTU VYSOKO KONTAMINOVANÉHO PCB LÁTKAMI, MAREC 2020



OČISTENÉ VZORKY RASTLÍN ODOBRATÉ PRI PRVOM ODBERE, 9. SEPTEMBER 2020



KONTAMINOVANIE SUBSTRÁTU, 3. AUGUST 2020



SPRACOVANÉ VZORKY ULOŽENÉ PRE VOLNÉ USUŠENIE BEZ PRIAMEHO SLNEČNÉHO SVITU A PRI DOBROM ODVETRVÁVANÍ

2. Materiál a metódy

2.1 Implementácia pracovného plánu/plnenie

- odber vzoriek pôdy z kontaminovanej a kontrolnej oblasti
 - odber sedimentu - marec/júl 2020,
 - odber pôdy z kontaminovanej a kontrolnej oblasti - apríl/júl 2020
- založenie nádobového pokusu - ex-situ vegetačného screeningu s modelovou plodinou krátkodobého typu - reďkvička siata *Raphanus sativus* L. var. *sativus*, hybrid VINARA F1
 - kontaminácia pôdy - 3. august 2020,
 - aplikácia humínových kyselín do pôdy/substrátu - 3. august 2020,
 - výsev modelovej plodiny - 10. august 2020,
 - začiatok vzhádzania - 14. august 2020
 - odber vzoriek rastlín - 4 termíny (9. 16. 19. a 29. september 2020)
 - odber vzoriek pôdy - 30. september 2020
- analýza pôdneho a rastlinného materiálu
 - sušenie, spracovanie a príprava rastlín - od odberu po 2. október 2020
 - analýza rastlín - 14. až 22. októbra 2020

Tab. 1: vybrané chemické parametre pôdy/substrátu a zaradenie k pôdnemu druhu (Mehlich 3 / Novák).

parameter	Nt %	P mg/kg	K mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg	pH / KCl	C-ox %	humus %	obsah fl.častic	pôdny druh
Substrát 1	0,178	50,8	202,6	5982,7	478,1	6,61	1,629	2,808	38	stredne ťažká pôda
Substrát 2	0,191	68,5	297,8	3244,7	480,7	6,32	1,850	3,188	32	stredne ťažká pôda

Tab. 2: obsah kongenérů PCB v dnovom sedimente odpadového kanálu (vysoko kontaminovaný), a poľnohospodárskej pôde s hranične/podlimitne kontaminovanej oblasti, v µg/kg.

Variant / kongenér	28	52	101	138	153	180	Σ
Sediment	2,246	4,340	2,799	2,978	2,963	2,610	17,936
Pôda - Substrát 2	0,008	0,012	0,021	0,043	0,041	0,037	0,162

2.2 Kontaminácia

Substrát 1 bol kontaminovaný sedimentom, základom substrátu 1 bola pôda odobratá z nekontaminovanej/kontrolnej oblasti vzdialenej 30 km od Strážskeho (zdroja) vzdušnou čiarou. Pri kontaminácii bola použitá dávka 100 g sedimentu (pri obsahu sušiny 50 %) na 4 kg pôdy - kontaminovaný substrát bol uložený do nádoby ako horná vrstva (0-15 cm), pod ktorou bola uložená spodná nekontaminovaná vrstva (15-30 cm). Pred uložením do nádob, sedimentom kontaminovaný substrát bol podľa variantov ošetrený príslušným humínovým preparátom (HUMAC / Agro - Enviro - Sorbent), v prepočte na plochu nádoby jednotnou dávkou 3 t/ha. Zároveň sa vytvorili 2 kontrolné bezhumínové varianty (nekontaminovaný a kontaminovaný sedimentom). Počet opakovaní bol 2, číslovanie opakovaní/variantov bolo znáhodnené označením nádob.

2.3 Diferencovaná dávka

Pôda pre Substrát 2 bola odobratá z kontaminovanej oblasti, dnový sediment pre kontamináciu tohoto substrátu použitý nebol. Na Substráte 2 sme založili:

- 2 varianty ošetrené preparátom HUMAC Enviro s diferencovanou dávkou
 - 3 t/ha,
 - 6 t/ha,
- 1 kontrolný variant, bez ošetrenia humínovým preparátom.

Postup ošetrenia humínovým preparátom a uloženie substrátu do nádob bolo podobné ako pri Substráte 1. Pôda pre účely analýzy na obsah PCB, finalny stav po ukončení pokusu, bola pôda odobratá 1 deň po ukončení termínov odberu rastlinného materiálu.

2.4 Laboratórne analýzy

Obsah kongenérů PCB v pôdnych a rastlinných vzorkách bol stanovený GC/ECD, v národnom referenčnom laboratóriu pre PCB látky, v Štátnom veterinárnom a potravinovom ústave v Košiciach.

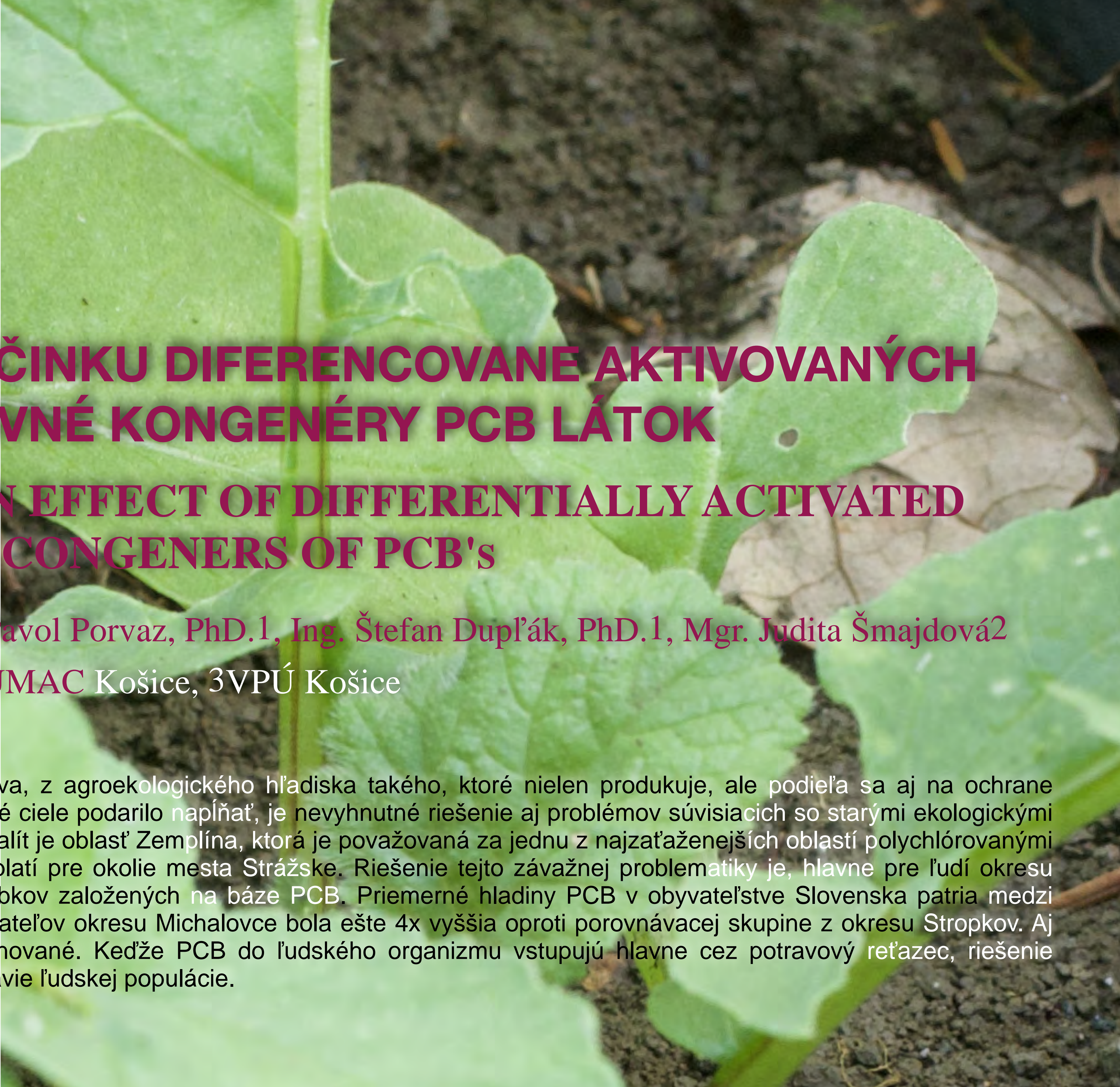
4. Záver

Efekt diferencovane aktivovaných prípravkov domáceho pôvodu na báze humínových kyselín na imobilizáciu PCB látok v pôde v skríningových podmienkach (na základe výsledkov ex-situ nádobového pokusu s modelovou plodinou typu krátkej vegetačnej doby) je preverený - a je potvrdený. Sumárny obsah kongenérů PCB sa vplyvom diferencovane aktivovaných prípravkov na báze humínových kyselín znížil v buľve reďkvičky siatej o 29,40 až 73,20% v porovnaní s kontrolným ošetrením. V listoch reďkvy bolo toto zníženie v rozmedzí 23,02 – 61,71%. Súčasne sa znížil obsah kongenérů PCB uvoľnených z pôdy do pôdneho výluhu o 32,24 – 49,36%.

Z environmentálne favorizovateľného charakteru čiarkových výstupov vyplýva potreba uplatniť opciu pre nastolenie následného projektovo podchyteného vedeckotechnického riešenia problematiky v in-situ prevádzkových podmienkach na poľnohospodársky využívannej pôde lokalizovanej v blízkosti zdroja znečistenia pre obdobie 2021/24+ so syntetickým cieľom zadefinovať fyto technicky realizovateľný postup imobilizácie/dekontaminácie PCB látok.

Pre dosiahnutie environmentálne vysoko favorizovateľného charakteru a čím dlhšej trvanosti synteticky cieleho fyto technického postupu imobilizácie PCB látok, ako aj z odlišne podmieneného charakteru čiarkových výstupov (krátkodobý ex-situ vegetačný screening), v ďalšom riešení je nevyhnutné sa zamerať na potrebu:

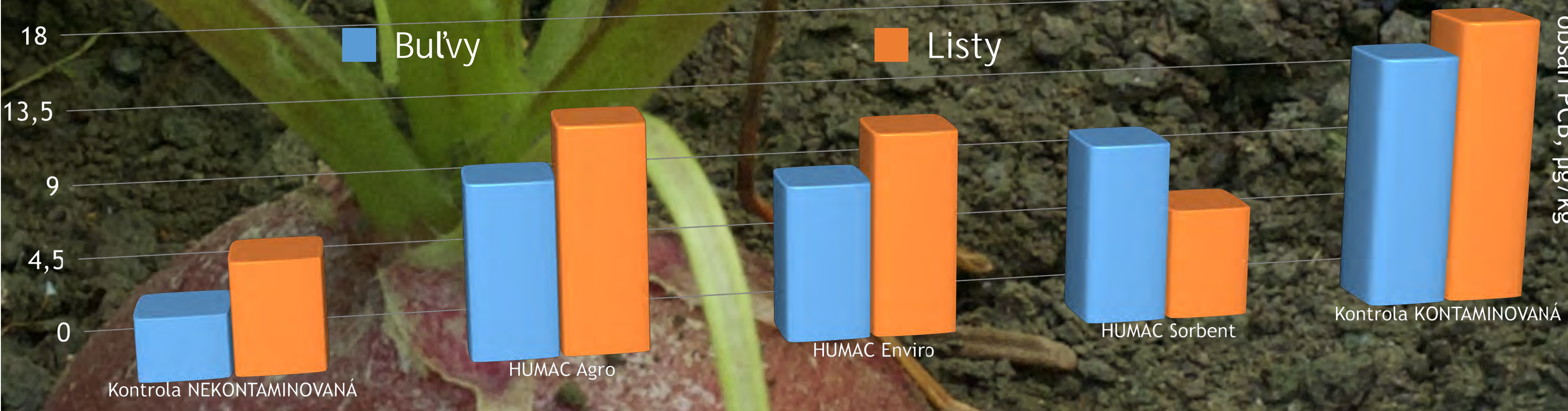
- eliminovať/znížiť vplyv väčšieho počtu a odlišne pôsobiacej agro-ekologických a technologických faktorov v in-situ prevádzkových podmienkach
- vyvážiť vzájomne opačne pôsobiace efekty samotných diferencovane aktivovaných humínových kyselín
- preveriť trvanosť environmentálne favorizovateľného efektu.



3. Výsledky

Tab. 3 a Graf 1: Obsah kongenérů PCB v rastlinnom materiáli modelovej plodiny (B - buľvy, L - listy) podľa variantov založených na Substráte 1, v µg/kg.

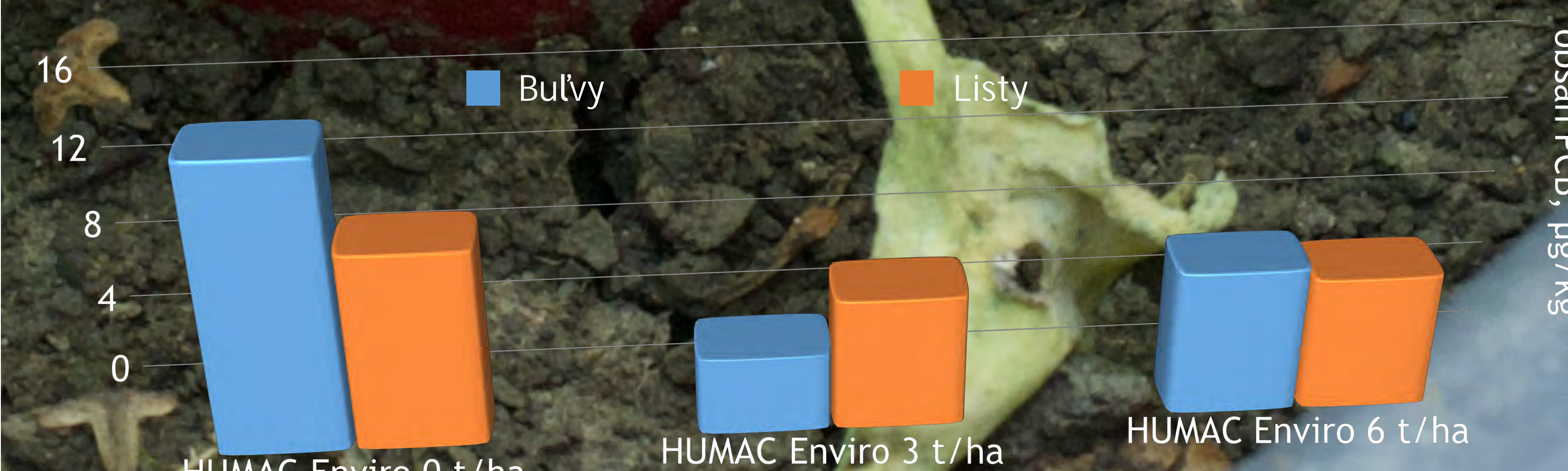
Variant / kongenér	B/L	28	52	101	138	153	180	Σ
HUMAC Agro	B	0,64	1,13	2,56	2,55	2,66	0,94	10,49
	L	0,97	2,96	2,26	2,93	2,96	1,53	13,61
HUMAC Enviro	B	0,72	1,45	1,93	2,11	2,27	0,96	9,44
	L	0,91	2,58	2,40	2,43	2,76	1,28	12,36
HUMAC Sorbent	B	0,71	1,68	2,37	2,54	2,67	1,03	11,00
	L	0,44	0,91	1,76	1,39	1,60	0,67	6,77
Kontrola NEKONTAMINOVANÁ	B	0,75	2,80	3,45	3,07	4,18	1,33	15,58
	L	0,99	2,05	3,05	3,23	3,60	1,72	17,68
Kontrola NEKONTAMINOVANÁ	B	0,45	<0,16	1,21	0,70	0,93	0,44	3,73
	L	0,81	1,38	0,87	1,24	1,64	0,74	6,68



⇒ aplikované humínové preparáty radu HUMAC / Agro - Enviro - Sorbent pri svojej melioratívnej dávke 3 t/ha dokázali znížiť obsah sledovaných kongenérů PCB v buľvách aj v listoch modelovej plodiny.

Tab. 4 a Graf 2: Obsah kongenérů PCB v rastlinnom materiáli modelovej plodiny (B - buľvy, L - listy) podľa variantov založených na Substráte 2, v µg/kg.

Variant / kongenér	B/L	28	52	101	138	153	180	Σ
HUMAC Enviro 3 t/ha	B	0,70	<0,16	0,86	1,87	2,42	0,92	6,87
	L	<0,14	<0,16	0,57	1,41	2,62	1,06	6,99
HUMAC Enviro 6 t/ha	B	<0,14	<0,16	0,72	2,94	3,57	1,64	10,21
	L	<0,14	<0,16	0,72	2,94	3,57	1,64	10,21



⇒ aplikovaný humínový preparát HUMAC Enviro pri svojej melioratívnej dávke 3 t/ha, ako aj násobnej dávke 6 t/ha, znížil obsah sledovaných kongenérů PCB v buľvách aj v listoch modelovej plodiny.

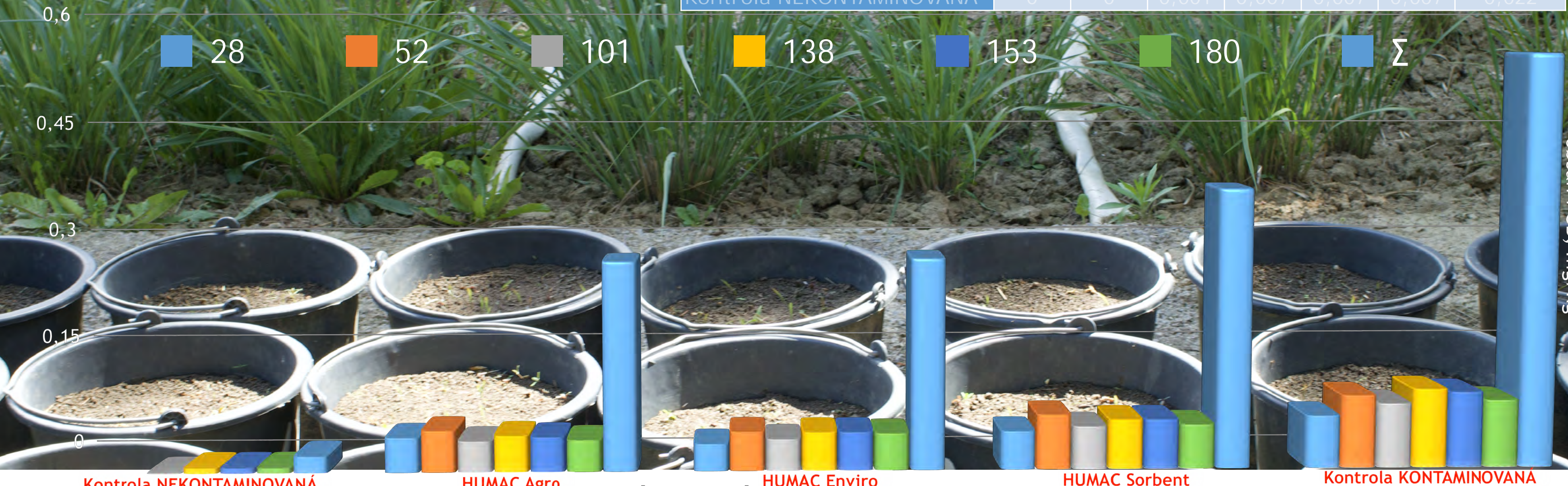
⇒ vyššia účinnosť nižšej dávky HUMAC Enviro, resp. nižšia účinnosť vyššej dávky HUMAC Enviro vysoko pravdepodobne súvisí so silnejším fytohormonálnym efektom humínových kyselín pri ich vyššej dávke.

⇒ potreba vyvážiť vzájomne opačne pôsobiace efekty samotných diferencovane aktivovaných humínových kyselín, čo je možné v in-situ prevádzkových podmienkach, kde je tiež nevyhnutné eliminovať/znížiť aj vplyv väčšieho počtu a odlišne pôsobiacej agro-ekologických a technologických faktorov (tzn. polyvariantné riešenie a primeraná časová náročnosť).

REĎKVIČKA SIATA *RAPHANUS SATIVUS* L. VAR. *SATIVUS*, HYBRID VINARA F1 - VZORKA Č. 54: HUMAC ENVIRO, JEDINEC PRED ODBEROM

Tab. 5 a Graf 3: Obsah kongenérů PCB v pôdnom materiáli podľa variantov založených na Substráte 2, v mg/kg.

Variant / kongenér	28	52	101	138	153	180	Σ
HUMAC Agro	0,036	0,052	0,042	0,061	0,051	0,049	0,397
HUMAC Enviro	0,036	0,052	0,042	0,061	0,051	0,049	0,397
HUMAC Sorbent	0,036	0,052	0,042	0,061	0,051	0,049	0,397
Kontrola NEKONTAMINOVANÁ	0,036	0,052	0,042	0,061	0,051	0,049	0,397
Kontrola NEKONTAMINOVANÁ	0,036	0,052	0,042	0,061	0,051	0,049	0,397



⇒ aplikované humínové preparáty radu HUMAC / Agro - Enviro - Sorbent pri svojej melioratívnej dávke 3 t/ha dokázali znížiť obsah sledovaných kongenérů PCB nielen v buľvách a v listoch modelovej plodiny, ale znížili obsah sledovaných kongenérů PCB aj v samotnej pôde/extrakte.



POHLAD NA AREÁL BÝVALÉHO VÝROBCU PCB LÁTKOK, CHEMKA STRÁŽSKÉ Š.p., SYNTETICKÝM CIEĽOM NAŠICH AKTIVÍT JE VYPRACOVAŤ FYTOTECHNICKY REALIZOVATEĽNÝ POSTUP IMOBILIZÁCIE/DEKONTAMINÁCIE PCB LÁTKOK, RESP. TAKÝTO POSTUP ZÁROVEN TECHNOLOGICKY AJ UPLATNIŤ V POĽPREVÁDZKOVÝCH PODMIENKACH NA POĽNOHOSPODÁRSKY VYUŽÍVANEJ PÔDE V BLÍZKOSTI ZDROJA ZNEČISTENIA S HRANIČNÝMI/PODLIMITNÝMI HODNOTAMI KONTAMINÁCIE



Spíské zemiaky: originálny regionálny produkt

Projektová podpora

Táto práca bola vypracovaná s podporou MPRV SR, série úloh odbornej pomoci

- č.79/2020 "Preverenie imobilizačného efektu diferencovane aktivovaných humínových kyselín na hlavné kongenéry PCB látok ex-situ s opciou následného riešenia in-situ"
- č.77/2021 "Založenie in-situ poloprevádzkových pokusov pre skoncipovanie fyto technického opatrenia na imobilizáciu/dekontamináciu PCB látok na poľnohospodársky využívannej pôde"
- 61/2022 "Kontinuita in-situ poloprevádzkových pokusov pre skoncipovanie fyto technického opatrenia na imobilizáciu/dekontamináciu PCB látok na poľnohospodársky využívannej pôde"
- č. 61/2023 "Terminácia in-situ poloprevádzkových pokusov pre skoncipovanie fyto technického opatrenia na imobilizáciu/dekontamináciu PCB látok na poľnohospodársky využívannej pôde"

