



RIZIKÁ KONTAMINÁCIE BIOTICKÝCH A ABIOTICKÝCH ZLOŽIEK ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA KADMIOM A OLOVOM

THE RISK OF CONTAMINATION OF THE BIOTIC AND ABIOTIC ENVIRONMENTAL COMPONENTS BY CADMIUM AND LEAD

JOZEF VARGA, NIKOLA BENKOVÁ

ABSTRACT: *The paper discusses the risk of contamination of potentially toxic Pb and Cd elements and their subsequent negative impact on the biotic and abiotic components of the environment. The ability of Pb and Cd to accumulate toxic effects on organisms is confirmed by a series of researches in the fields of biology, medicine, agriculture and other areas of interest. The paper describes the basic occurrence, characteristic, use of Pb, Cd and their specific risks affecting humans, animals but also important natural processes. It is important to ensure sufficient timing of the risk of contamination with these elements in good time.*

KEYWORDS: *Lead. Cadmium. Contamination. Toxicity. Environment.*

ÚVOD

Riziko kontaminácie zložiek životného prostredia potenciálne toxickými prvkami je významným environmentálnym problémom súčasnosti s negatívnym dopadom na zdravie populácie (Hudáková a kol. 2016). Pritom k prirodzeným zvýšeným obsahom potenciálne toxických prvkov v životnom prostredí výrazne prispieva ekonomická činnosť človeka súvisiaca najmä s hutníckym priemyslom, ťažbou a spracovaním rúd, dopravou, spaľovaním fosílnych palív, či aplikáciou priemyselných hnojív (Marková a kol. 2015). Medzi najznámejšie potenciálne toxické prvky patria Pb, Zn, Cu, Cd, As (Stoepler 2003).

Činnosti týkajúce sa priemyslu, baníctva a likvidácie a spracovania priemyselného odpadu sú zodpovedné za dve tretiny kontaminácie pôdy v Európe, pričom najčastejšie kontaminanty pôdy sú minerálne oleje, ťažké kovy a metaloidy (EEA, 2014). V súčasnosti je takmer na 30% celkovej plochy EÚ prekročená limitná koncentrácia ťažkých kovov (Tóth et al., 2016). Z toho sú 2,8 milióna potenciálne kontaminovaných lokalít, z ktorých je 23 % t.j. 650 000 zaregistrovaných (Payá-Pérez a Rodríguez-Eugenio, 2018). Rozsah problému je významný, náklady na sanáciu a riadenie kontaminovaných lokalít sa odhadujú na 46 miliárd EUR (Ernst a Young 2013). Aktivita politiky v EU pri regulovaní únikov ťažkých kovov do životného prostredia je mimoriadne dôležitá. Smernica EPAR2010/ 75 / EÚ o priemyselných emisiách, ktorá vstúpila do platnosti začiatkom roku 2011 hodnotí a reguluje emisie do všetkých zložiek životného prostredia (ovzdušie, voda a pôda). Rizikovosť potenciálne toxických prvkov je cieľom starších ako aj novších výskumov (Alloway 1990,1995; Wuana a Okiemen 2014).

1. OLOVO

Olovo je charakterizované ako modrasto bielo – striebrolesklý kov. Patrí medzi najrozšírenejšie ťažké kovy a prezentuje sa vlastnosťami akými sú mäkkosť, vysoká kujnosť, dobrá tvárnosť a poddajnosť ako aj odolnosť voči korózii (Thompson 2018).

- Relatívna atómová hmotnosť = 207,2.
- Protónové číslo = 82.
- Objemová hmotnosť (hustota) = 11 340 kg m⁻³.
- Molový objem = 18,2×10⁻⁶ m³ mol⁻¹.
- Teplota topenia = 327,4 °C.
- Teplota varu = 1 748,85 °C.
- E°(Pb²⁺/Pb) = - 0,12 V.
- E°(Pb⁴⁺/Pb²⁺) = +1,8 V.

1.1 Výskyt

Olovo je pomerne rozšíreným stopovým prvkom v zemskej kôre, ktorý sa v prírode vyskytuje ako zmes 4 stabilných izotopov ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb (Adriano, 2001). Jeho vznik je podmienený rozpadom ^{238}U , ^{207}Pb , ^{235}U , ^{208}Pb a ^{232}Th . Jeho rýdza forma je v prírode zriedkavá no jeho výskyt sa spája hlavne s oxidačnými stupňami +II, menej +IV (Polański a Smulikowski 1978).

Najčastejší zdroj výskytu predstavujú olovené rudy galenit PbS , cerusit PbCO_3 , anglesit PbSO_4 , jamesonit $\text{Pb}_5\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ a boulangerit $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Ale môže sa vyskytovať takisto aj v rade minerálov ako sú mimetesit $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, pyromorfit $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, aleskit $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$, altait PbTe , kolarit PbTeCl_2 , burnonit CuPbSbS_3 . V rope sú obsahy Pb nízke, ale naopak v popoloch z ropných produktov sú vysoké, pretože sa kumulujú pri frakcionácii ropy vo vykurovacích olejoch (De Vos et al. 2006; Thompson 2018).

Antropogénne zdroje produkujú najmenej o 1 – 2 rády vyššie obsahy Pb ako prírodné zdroje. Najväčší prvotný príjemca Pb je atmosféra. Na základe celkového obsahu alebo jednotlivých chemicko-mineralogických foriem olova nie je možná identifikácia zdroja kontaminácie. Každý zdroj Pb je totiž charakteristický iným izotopovým zastúpením. Preto sa využíva stanovenie izotopov, pomocou ktorých je možné odlíšiť aj rôzne zdroje znečistenia. Štúdium izotopov olova takto poskytuje vhodný nástroj na zisťovanie zdrojov znečisťovania Pb v rôznych zložkách životného prostredia (Komárek et al. 2007).

1.2 Využitie

Olovo (Pb) je neesenciálny a toxický kov, ktorého biogeochemický cyklus bol do značnej miery ovplyvnený človekom. Začiatky kontaminácie atmosféry Pb sa odhadujú do obdobia pred 5000 rokmi, keď sa v juhozápadnej Ázii začali využívať prvé technológie tavenia zamerané na spracovanie sulfidov obsahujúcich Pb – Ag. Počas éry Rímskej ríše sa výroba olova zvýšila až na 80 000 t ročne (Patterson, 1972; Adriano, 2001). V súčasnosti je olovo do životného prostredia uvoľňované z priemyselnej výroby súvisiacej s ťažbou a tavením. Jeho uvoľňovanie súvisí tiež s používaním baterií, pigmentov, keramiky, plastov, recykláciou a likvidáciou zlúčenín Pb, spaľovaním fosílnych palív. Tetraetyl olova sa stále používa v niektorých krajinách ako antideťonátor do benzínov (Thompson, 2018). Do životného prostredia sa dostáva aj pri aplikácii minerálnych hnojív a čistiarenských kalov (Adriano 2001).

1.3 Olovo ako kontaminujúca látka v abiotických zložkách životného prostredia

Výskumy potvrdzujú prítomnosť Pb v širokom zastúpení tak v abiotických, ako aj biotických zložkách. Vedecká spoločnosť sleduje výskyt olova napríklad v ryži (Shalini 2003), v rašeliniskách, morských sedimentoch (Komárek et al., 2007; Komárek et al. 2008), poľnohospodárskej pôde (Wong et al. 2002) ako aj koncentrácie v krvnej plazme a ostatných častiach ľudského organizmu (Barbosa et al. 2005).

Podľa Európskej komisie je difúzna kontaminácia jedna z ôsmich hlavných hrozieb kvality pôdy (Európska komisia, 2006). Postupná akumulácia Pb v povrchových horizontoch pôd je ovplyvnená schopnosťami olova sorbovať sa na organické látky, ako aj koncentrovať sa v karbonátoch a vo fosfátoch. Nižší odber Pb rastlinami a postupné zvyšovanie obsahov v pôde môže najmä v dlhodobom meradle vážne brzdiť mikrobiálne procesy v pôde (De Vos et al. 2006).

Prírodné Pb obsahuje štyri stabilné izotopy ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) a ^{208}Pb (52,4%) jednoznačne definované pomerom $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Pomerné vzťahy medzi bohatšími izotopmi (^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb) sa stanovujú pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (Komárek et al. 2008).

Európske pôdy po väčšine obsahujú prírodné koncentrácie olova. Výskumy založené na preskúmaní jadier ľadu (Rosman et al. 1994), jazerných sedimentov (Renberg et al. 2002) alebo rašelinísk (Kylander et al. 2010) preukazujú minimálnu kontamináciu pôd v porovnaní s celkový obsahom Pb.

Vyššie riziko znečistenia predstavujú oproti plošným bodové zdroje. Preto sa pozornosť zameriava na miestne zdroje kontaminácie a toxický potenciál atmosférického Pb.

V prírodných vzorkách je určovanie pôvodu Pb komplikovanejšie a existujú určité požiadavky na úspešné použitie izotopov Pb v environmentálnych štúdiách. Napríklad musia byť známe pomery izotopov Pb a ich zdrojov, ktoré prispievajú ku koncentrácii Pb vo vzorke. Dôležitým faktorom určovania izotopov Pb je samotné poznanie izotopového zloženia Pb a aby tento jav nebol ovplyvňovaný fyzikálno-chemickými procesmi frakcionácie v prírodných systémoch napr. počas tvorby pôdy a zvetrávania (Komárek et al. 2008).

Momentálnym funkčným a účinným spôsobom odstraňovania Pb z kontaminovaných vôd či pôd je fytoremediácia s pomocou odporúčaných rastlín schopných viazať ťažké kovy a tým minimalizovať negatívne dopady na životné prostredie (Tangahu et al. 2011). Veľké koncentrácie kovov sa vo vodnom prostredí nachádzajú z nebezpečných chemikálií, ktoré sa uvoľňujú do riek po celom svete v dôsledku globálneho rýchleho rastu populácie, intenzívnych domácich aktivít, rozširovania priemyselnej a poľnohospodárskej činnosti (Srebotnjak et al. 2012; Su et al. 2013; Islam et al. 2015). Rieky nachádzajúce sa v mestských aglomeráciách sú najčastejšie znečisťované z dôvodu vypúšťania neupraveného domáceho a priemyselného odpadu do vodných útvarov, čo vedie k samotnému zvyšovaniu emisií metalovej vody (Khadse et al. 2008; Venugopal et al. 2009). Chovanie kovov v prírodnej vode je funkciou zloženia substrátu sedimentu, zloženia suspendovaného sedimentu a chémie vody (Mohiuddin et al. 2012). Sediment je neoddeliteľnou a dynamickou časťou povodia, s rôznymi biotopmi a prostredím. Informácie o celkových koncentráciách kovov však nie sú dostatočné na posúdenie vplyvu kontaminácie sedimentov na životné prostredie, čo vedie k osobitnému záujmu o chemickú frakcionáciu sedimentu (Jain 2004; Nwuche a Ugoji 2010). Islam et al., 2015 vo výskume znečistenia povrchových vôd a sedimentov ťažkými kovmi potvrdil zvýšené koncentrácie Pb na limity odporúčaných hodnôt, ktoré majú negatívny vplyv na riečne ekosystémy. Podotýka vyššie hodnoty v zimnom období ako v letnom.

Najvyššie hodnoty sa namerali práve pri Pb a Cd. Výskum upovedomuje, že chemická frakcionácia sedimentov by mala byť aj do budúca považovaná za riziko obsahov ťažkých kovov vo vodných ekosystémoch. Obsahy Pb výrazne poklesli po zavedení bezolovnatých benzínov. Zaznamenáva sa kolísanie obsahov Pb v ovzduší v závislosti od miesta. Bežný rozsah koncentrácie v ovzduší sa pohybuje v rozpätí 0,5 – 10 ng.m⁻³. Prístupná ročná koncentrácia Pb v ovzduší by nemala presahovať 500 ng.m⁻³. Emisie po väčšine v súčasnosti pochádzajú z priemyselných činností, dopravy a zo spaľovania fosílnych palív. Spaľovanie uhlia, ropy a odpadov, prevádzka automobilov, oxidácia kokov, tvorí naďalej podstatnú časť zdrojov olova v ovzduší (až 96% z celkových emisií) (Nriagu a Pacyna 1988; Reimann a Caritat 1998).

1.4 Olovo ako kontaminujúca látka v biotických zložkách životného prostredia

Rastliny zachytávajú olovo v najvyšších obsahoch zo zlúčenín aerosólov Pb. Prijatie obsahu olova rastlinami predstavuje schéma listy > stonky > rastlinné pletivá > plody a semená (Svičeková a Havránek 1993). Obsah olova v ovocí a zelenine rastlín v neznečistených oblastiach kolíše od 0,4 – 3,6 mg.kg⁻¹ a málokedy presahuje 3 mg.kg⁻¹.

Tolerancia na vyššie koncentrácie olova v rastlinách je pomerne vysoká a narastá v znečistených oblastiach. Najväčšia miera tolerancie sa namerala u kukurice a čakanky. Tým pádom sa ťažko určujú kritické obsahy Pb v rastlinách, ale navrhujú sa v rozsahu 30-300 mg.kg⁻¹. Vysoký obsah olova v rastlinách spôsobuje poškodzovanie koreňov, chlorózu listov, zníženú klíčivosť a ovplyvňuje samotnú reprodukčnú schopnosť drevín (Kabata-Pendias a Pendias 2001). Olovo so svojou prítomnosťou vo výmenných pozíciách môže kontaminovať rastliny či podzemné vody. Príjímajú Pb rastlinami závisí od typu a množstva organických látok, kationovej výmennej kapacity, zrnitosti pôdy, pH pôdy, povrchu a rozloženia koreňovej sústavy (Silanpää a Jansson 1992). Pri remediácii kontaminovaných pôd sa využíva spôsob chelatácie rastlín pre zvýšenie odberu Pb alebo aplikácia karbonátov bohatých na Fe na zamedzenie pohybu Pb (Kabata-Pendias a Mukherjee 2007).

Olovo sa koncentruje najčastejšie v kostiach, kde má účinnosť kumulatívneho jedu. Pri pasúcich zvieratách hrozí vdychovanie prašného spadu. Do tejto skupiny parí hovädzí dobytok, ovce, kone, ktoré pasením požierajú časti pôdy a môžu sa touto cestou intoxikovať. Prejavy toxicity sa prejavujú znižovaním odolnosti voči chorobám, poškodením obličiek a chudokrvnosťou. Napádané sú priority vnútorné orgány pečene, obličky (Melicherčík a Melicherčíková 2010). Najviac ohrozenou skupinou sú ryby. Pb negatívne vplýva na ich reprodukčné schopnosti a ich vývoj. Toto zistenie sa potvrdilo aj pri iných živočíšnych druhoch, keď dôsledkom kontaminácie olovom boli zmenšené reprodukčné orgány a tak znížená schopnosť rozmnožovania (Schmitt et al. 2005). Najväčšie množstvo Pb sa koncentruje v kostiach. K najčastejšiemu vstupovaniu Pb do ľudského organizmu dochádza vdychovaním a cez potravinový reťazec. V prípade detí sa Pb do organizmu najčastejšie dostáva cez kravské mlieko. Má schopnosť kumulatívneho prvku, ktorý sa hromadí v kostiach a preto sa nazýva kumulatívnym jedom. Napádané sú aj iné časti organizmu: pečeň, mozog, kostná dreň a obličky. Vďaka biochemickým indikátorom je zisťovanie kontaminácie z Pb spoľahlivejšie (obsah olova v krvi, vo vlasoch, sivé sfarbenie pokožky (Barbosa et al. 2005).

Pristúpením k postupnému odstráneniu tetraetylu olova z benzínu došlo k zníženiu atmosférických koncentrácií Pb po celom svete, a tak aj negatívne dopadu na živé organizmy. Ľudia však môžu byť tiež vystavení Pb prostredníctvom kontaminovaných potravín, vody a domáceho prachu a prostredníctvom zostávajúcich priemyselných činností, ako je recyklácia kovov a výroba batérií. V minulosti olovo obsahovali aj domáce nátery stien, ktoré postupne zakázali. Po samotnom vstupe Pb do ľudského organizmu sa pohybuje po niekoľkých dráhach v širšom zmysle od jeho biologickej dostupnosti, a to v závislosti od zdroja. Frakcia absorbovaného Pb závisí hlavne od fyzikálnej a chemickej formy, najmä od veľkosti častíc a rozpustnosti špecifickej zlúčeniny (ATSDR, 1999). Postupne začína priebeh začleňovania Pb do krvi, kde polčas rozpadu Pb je od 10 do 30 rokov (Rainbowitz et al. 1976).

2. KADMIUM

Kadmium je mäkký, strieborne biely kov. V ovzduší sa jeho pary rýchlo oxidujú na oxid kademnatý. Výskyt v prírode je spojený so zinkom a to v pomere 1:100, či 1:1000, pričom Cd sa získava ako vedľajší produkt jeho rafinácie. Kadmium patrí medzi prechodné kovy 12 skupiny periodickej sústavy prvkov spolu so Zn a Hg. Hlavný oxidačný stupeň je +II. V najväčšom množstve emituje Cd oceliarsky priemysel, spaľovne odpadov, vulkanická činnosť a výroba zinku. Má potenciál vplývať toxicky na zdravie zvierat, človeka, kvalitu pôdy. Kadmium je rozptýlený chalkofilný prvok, ktorý v sulfidoch nahrádza Hg, Cu, Pb a najmä Zn v sulfidických mineráloch (najčastejšie ako prímes v sfalerite – ZnS) sfaleritoch). Z týchto rúd tvorí 3-5% prímes ktorá je získavaná ako vedľajší produkt praženia (McLennan a Murray 1999; Bodiš a Rapant 1999).

- Relatívna atómová hmotnosť = 112,41.
- Protónové číslo = 48.
- Objemová hmotnosť (hustota) = 8 650 kg m⁻³.
- Molový objem = 131×10⁻⁶ m³ mol⁻¹.
- Teplota topenia = 321,074 °C.
- Teplota varu = 766,85 °C.
- E°(Cd²⁺/Cd) = - 0,403 V.

2.1 Výskyt

Priemerný obsah Cd v zemskej kôre je veľmi nízky a dosahuje len 0,1 až 0,2 mg.kg⁻¹ (Smith 1999). Nízke obsahy Cd nachádzame vo vyvretých a metamorfovaných horninách, v pieskovcoch a vo vápencoch. Vyššie koncentrácie sa zaznamenávajú v niektorých sedimentárnych fosfátoch, čo predstavuje environmentálne riziko pri ich použití na výrobu fosfaických hnojív. Elementárne kadmium má schopnosť rozpustiť sa v kyslých vodných roztokoch a to vo forme (Cd (OH₂)₆)²⁺. Cd (II) ako jeho jediný redukčný stav je dostupný za miernych podmienok pri strate dvoch 5s elektrónov. Podľa klasifikácie, ktorú uvádza Pearson (1963) sa ľahko polarizovateľný kation Cd nazýva Lewisova kyselina. Preto je veľmi pravdepodobné, že Cd²⁺ sa bude kombinovať s ľahko oxidovanými mäkkými ligandami medzi ktorými majú v samotnej biológii význam hlavne tie, ktoré obsahujú S.

V budúcnosti sa preto očakáva náhrada zinku kadmiumom v mnohých proteínoch a enzýmoch, v ktorých má Zn koordinačnú sféru s prevahou síry. Jednoduchá chémia Cd vo vodných roztokoch naznačuje, že toxická forma Cd je takmer výlučne kationová (Marteli et al. 2006).

2.2 Využitie

Kadmium a jeho zlúčeniny sa využívajú pri galvanickom pokovovaní kovov, ako pigmenty, stabilizátory plastov, v alkalických batériách. Tradičné pokovovanie ocele a hliníka ako aj príprava pigmentov a stabilizátorov strieda výrobu Ni-Cd batérií, výroba zliatin s (Sn, Pb, Zn, Cu), taktiež výroba zrkadiel a nemenej dôležité využitie má aj v elektrotechnike. Produkované „kadmium“ sa vyrába vo forme viacerých typov zliatin, ktoré zlepšujú jeho mechanické a tepelné vlastnosti. Využíva sa v elektrických a spájkovacích aplikáciách. Chalkogenidy ako zlúčeniny Cd majú schopnosť interagovať s fotónmi a disponujú optickými vlastnosťami, ktoré sa využívajú ako prísady do plastov, malieb. Svetlo, ktoré vyžarujú chalkogenidy Cd sa využívajú v elektronike (fotovoltaické články), ale aj v niekoľkých zobrazovacích zariadeniach (Marteli et al. 2006).

2.3 Kadmium ako kontaminujúca látka v abiotických zložkách životného prostredia

Do zložiek životného prostredia sa Cd dostáva pri zvetrávaní rúd a pri erózii zrudnených hornín, z hutníckej výroby farebných kovov (pri získavaní zinku, olova a medi), cez atmosférický spád, priesakmi z úložísk odpadov, stokom odpadových vôd z priemyselných výrob, z aplikácie čistiarenských kalov, z výroby a aplikácie priemyselných hnojív, výroby cementu, spaľovania fosílnych palív a prírodných požiarov (Mc Laughlin 1999).

Vyššie koncentrácie Cd v pôde sa môžu vyskytnúť prirodzene alebo v dôsledku antropických aktivít (Mengel et al. 2004; He et al. 2005; Kirkby and Johnson 2008). K vysokému znečisteniu životného prostredia Cd prispela rafinácia a ťažba rúd, aplikácia fosfátových hnojív s obsahom Cd, splaškových kalov, komunálnych kompostov na poľnohospodárske pôdy. Rastliny, ktoré tolerujú vysoké koncentrácie Cd a najmä rastliny akumulujúce tento kov vo svojich nadzemných častiach, sa dajú využiť pri fytoextrakcii a v prípade, že kov akumulujú v koreňovom systéme, pri fytostabilizácii kontaminovaných pôd (Raskin a Ensley 2000; Schwitzguebel et al. 2009).

Kadmium v pôde pochádza z prírodných aj antropických zdrojov. U prírodných zdrojov ide hlavne o Cd pochádzajúce z materských hornín (pôdotvorných substrátov) – 8,0%. Z antropických zdrojov v pôde sú: fosfatické hnojivá (41,3%), hutníctvo farebných kovov (6,3%), hutníctvo železa (16,7%), spaľovanie fosílnych palív (22,0%), výroba cementu (2,5%), výrobky z Cd (najmä batérie) (2,5%), spaľovanie odpadov (1%). Z priamych aplikácií do pôd sú to najmä: fosfo-sadra, vedľajšie produkty sadrovca, aplikácia kalov, komposty (priemyselné), popoly a ich aplikácia do pôd. Obsah Cd v prirodzených nekontaminovaných pôdach závisia najmä od zrnitosti (od obsahu koloidných zložiek) a kolíšu od 0,22 do 0,51 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Pendias 2001).

Nízkym obsahom Cd disponujú hlavne ľahké piesočnaté pôdy severnej Európy, kde početné výskumy poukazujú na zvyšovanie Cd v povrchových horizontoch pôd, čo ukazuje na väčšie vstupy ako výstupy z pôdy odberom rastlinami a vylúhovaním. Dlhodobé hnojenie pôd fosfatickými hnojivami viedlo k zvýšeniu Cd v poľnohospodárskych pôdach a pasienkoch (Garrett 1994). Pretože mechanizmy pre odbúravanie Cd z pôd chýbajú, pretrvávanie v pôde je dlhodobé. Často ide o jeho kumulatívnu koncentráciu. V pôde je Cd oveľa menej pohyblivejšie ako vo vode a v ovzduší. V pôdach je Cd viazané najmä na íl, oxidy Mn a Fe a vo vrchných pôdnych horizontoch na organickú hmotu (Ainsworth, et al. 1994; Babčan a Ševc 1997). Vo väčšine pôd sa viac ako 99% Cd nachádza v pevnej fáze a len okolo 1% pôdnom roztoku. Koncentrácie kadmia v neznečistených pôdach sa odvíjajú od veľkosti koncentrácie ílu (Mengel et al. 2001). Celkové koncentrácie Cd v extrahovaných roztokoch z neznečistených sa pohybujú v rozmedzí 40-300 nm (Wagner 1993). Kadmium sa vyskytuje v pôdnom roztoku prevažne ako Cd²⁺, ale aj ako Cd-cheláty (Tudoreanu a Phillips 2004).

Ťažké kovy medzi ktoré patrí aj Cd sú bežné látky znečisťujúce ovzdušie, ktoré sú emitované hlavne v dôsledku rôznych priemyselných činností. Pokiaľ sa koncentruje v prízemnej časti ovzdušia, prispieva k ukladaniu a hromadeniu v pôde. Cezhraničné znečisťovanie ovzdušia presahujúce štátne hranice je len jedným zdrojom vystavenia týmto kovom, ale vzhľadom na ich vytrvalosť a potenciál pre globálny atmosférický prenos majú emisie do ovzdušia vplyv aj na najvzdialenejšie regióny (WHO 2007).

K emisiám Cd do atmosféry prispieva aj vulkanická činnosť (820 ton za rok). Zhruba 80-90% Cd emitovaného do atmosféry končí v pôde, kde je viazaný v nevýmenných formách na Al , Fe , Mn oxidy) a preto je jeho transfér do potravného reťazca je obmedzený (OECD 1994). Kontamináciu vody Cd vo veľkej miere zapríčiňujú odpadové kaly z banského priemyslu, ktoré sú vnášané priamo do riečnych sietí. Prirodzenou cestou sa Cd do vodného systému dostáva sopečnou činnosťou (Frankovská et al. 2010).

2.4 Kadmium ako kontaminujúca látka v biotických zložkách životného prostredia

Kadmium sa pomerne ľahko viaže v rastlinách v koreňovej zóne, ako aj v listoch podľa obsahu pohyblivých foriem v prostredí. Do rastlín sa dostáva vo forme jednoduchého kationu Cd^{2+} , alebo vo forme chelátových komplexov. Pohyb Cd z pôd do rastlín (zo živočíchov a človeka) a do potravného reťazca, závisí od celého radu faktorov chemickej, biologickej a environmentálnej povahy (Alloway, 1990). Najchúlostivejšie na pôsobenie Cd sú motýľokveté rastliny, ovos, špenát, reďkovka a mrkva. Arašidy, sója a slnečnica obsahujú prirodzene vyššie obsahy Cd, bez zjavne negatívnych dopadov na zdravie. Toxicita Cd spočíva v narušení procesov fotosyntézy a dýchania, ako aj narušenie štruktúry DNA (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Veľká pozornosť sa venuje obsahom Cd v obilí vzhľadom na ich významnú funkciu v potrave človeka a zvierat.

Tendenciu koncentrácie Cd na kontaminovaných pôdach prejavujú aj trvalé trávne porasty, porasty lúk a pastvín a to hlavne v podzemných - koreňových častiach rastlín. Pretože mnohé rastliny ukazujú pomerne veľkú toleranciu ku zvýšeným obsahom Cd môžu predstavovať nebezpečenstvo kontaminácie človeka a zvierat. Preto sa venuje veľká pozornosť obsahu Cd v druhoch zeleniny, ktoré konzumujú deti (mrkva, šalát). Toxicita Cd voči rastlinným bunkám je vysoká aj pri nízkych koncentráciách. Koncentrácie samotných listov Cd sú pre väčšinu rastlín toxické (White and Brown 2010; Verbruggen et al. 2009). Pôdne živočíchy sú na intoxikáciu Cd veľmi citlivé už pri nízkych koncentráciách. Znižovanie počtu napríklad dážďoviek v pôde negatívne vplyva na pôdnu štruktúru. Vysoké obsahy Cd narúšajú mikrobiálnu aktivitu, ako aj celý ekosystém.

Tvrdosť vody ovplyvňuje samotnú toxicitu, ktorá je pri mäkkejšej vode vyššia. Mäso rýb a zvierat neobsahuje vysoké koncentrácie kadmia. Najvyššie koncentrácie sú vo vnútornostiach (pečeň, obličky). Hlavné príčiny intoxikácie živočíchov Cd je jeho výroba. Pri týchto činnostiach vzniká znečistená veterná suspenzia prášku Cd, ktorý je prítomný na povrchu zeme. Druhým nemenej známym spôsobom šírenia Cd je disperzia sopečných plynov, poľnohospodárske činnosti, ktoré prispievajú k rozptýleniu Cd z pôdy a minerálov, napríklad pri aplikovaní hnojív, čím sa kov zavádza priamo do potravného reťazca a vody. Preto k expozícii Cd dochádza hlavne vdýchnutím a jeho požitím. Metódy založené na absorpcii pomocou röntgenových lúčov dokázali väzbu Cd na organické ligandy O2 a S v obličkách a pečeni morských živočíchov a morských vtákov (Arai et al. 2004; WHO 2007). V iných štúdiách bol zase zistený výskyt Cd-Se väzieb v plazme potkanov (Ikemoto et al. 2004; Gallien et al. 2001).

Podobne ako olovo aj kadmium sa zaraďuje medzi kumulatívne jedy a jeho prienik do organizmu môže byť potravou, dýchaním, vodou a fajčením. Dýchacou sústavou sa do organizmu dostáva najväčší objem Cd z dôvodu prieniku do krvi. Z toho dôvodu fajčiari prijímajú dýchaním viac Cd ako z potravín. Krvou sa Cd transportuje do pečene, kde sa viaže na bielkoviny a v týchto komplexoch je premiestňovaný do ľadvín, kde sa môže akumulovať (Satarug a Moore 2004). Transport a pohyb Cd z pôd do rastlín a potravného reťazca živočíchov a človeka závisí od celého radu faktorov chemickej, biologickej a environmentálnej povahy. Horné dýchacie cesty a pľúca sú najviac vystavené prachu z kadmia a výparom znečistenej atmosféry. Jednou z najvyšších dávok Cd inhalujú obzvlášť fajčiari. Kadmium bolo tiež identifikované ako potenciálny ľudský karcinogén, ktorý spôsobuje rakovinu pľúc (WHO, 2007). Po vstrebaní má Cd u ľudí veľmi dlhý polčas vylúčovania, ktorý sa odhaduje na viac ako 20 rokov (Satarug et al., 2003). Nefajčiarsku populáciu ovplyvňujú prirodzené koncentrácie, akými sú poľnohospodárstvo a priemysel. Biologická dostupnosť, retencia a toxicita sú ovplyvnené niekoľkými faktormi vrátane stavu výživy, ako je nízky stav železa. Predpokladá sa, že značná časť dospelaj populácie nefajčiara má koncentrácie kadmia v moči $0,5 \mu\text{g} / \text{g}$ kreatinínu alebo vyššie v neexponovaných oblastiach. Pre fajčiarov je tento podiel podstatne vyšší. To znamená, že neexistuje žiadna miera bezpečnosti medzi východiskovým bodom a úrovňami expozície vo všeobecnej populácii (Järup a Akesson 2009).

ZÁVER

Kovy patria medzi najdlhšie známe toxické látky v živornom prostredí. Cieľom je priblížiť a upozorniť na riziká kontaminácie biotických a abiotických zložiek, ktoré majú negatívne dopady. Je dôležité poznať zápornú stránku vybraných potenciálne toxických prvkov v každej oblasti života ľudí, aby bolo možné eliminovať dopady a dôsledky. Na druhej strane mnoho oblastí komfortného života ľudstva by bez nich nefungovalo. Preto je dôležité aj za pomoci štátnych a medzinárodných orgánov znížiť záporné stránky na najnižšiu možnú mieru, ktorá by viedla ku rozumnému ale o to róznejšiemu zlepšovaniu environmentálnej situácii vo svete.

LITERATÚRA

- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry bioavailability and risks of metals. 2nd ed. Springer-Verlag. New York Inc. p. 866. ISBN 978-1-4684-9505-8.
- Ainsworth, C. C. - Pilon, J.L. - Gassman, P.L. - Van der Suys, W. G. 1994. Cobalt, cadmium and lead sorption tu hydrous iron oxide. In Soil Science Society of America Journal 58. p. 1615-1623. ISSN 0361-5995.
- Alloway, B. J. 1990. Heavy metals in soils. New York: Halsted Press. ISBN 0470215984.
- Alloway, B. J. 1995. Heavy metals in soils. Glasgow : Blackie and son. Ltd. p. 339. ISBN-10: 021692698X.
- Arai, T. - Ikemoto, A. - Hokura, Y. - Terada, T. - Kunito, S. - Tanabe, I. - Nakai. 2004. Chemical forms of mercury and cadmium accumulated in marine mammals and seabirds as determined by XAFS analysis. Environ. Sci. Technol. 38. p. 6468-6474. ISSN 0013-936X.
- ATSDR. 1999. Toxicological profile for lead. US Department of Health and Human Services, Public Health Service; July 1999.
- Babčan, J. - Ševc, J. 1997. Cadmium (CdII) in systems with organic compounds. Bratislava : Ekológia 16. s. 203-212.
- Barbosa, F. - Tanus-Santos, J.E. - Gerlach, R.F. - Parsons, P.J. 2005. A Critical Review of Biomarkers Used for Monitoring Human Exposure to Lead: Advantages, Limitations, and Future Needs. Environmental Health Perspectives. 113(12), 1669-1674. ISSN 0091-6765.
- Bodiš, D. - Rapant, S. 1999. Geochemický atlas Slovenska - riečne sedimenty. Bratislava : Geologická služba Slovenskej republiky. s. 145.
- De Vos, W et al. 2006. Geochemical atlas of Europe. Interpretation of geochemical maps. Part 2.
- EEA. 2014. Progress in management of contaminated sites: Indicator Assessment. [online]. [cit. 2019-08-21]. Dostupné na internete: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps>.
- Ernst & Young. 2013. Evaluation of expenditure and jobs for addressing soil contamination in Member States. Directorate-General Environment. February 2013.
- European Commission. 2006. Thematic Strategy for Soil Protection. Report COM. p. 231.
- Frankovská, J a kol. 2010. Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. 360 s. ISBN 978-80-89343-38-6.
- Gallien, I. - Caurant, F. - Bordes, M. - Bustamante, P. - Miramand, B. - Fernandez, N. -Quellard, P. - Babin. 2001. Cadmium-containing granules in kidney tissue of the Atlantic white-sided dolphin (*Lagenorhynchus acutus*) off the Faroe Islands. Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol. p. 389-395.
- Garrett, R. G. 1994. The distribution og cadmium in A horizon soils in the prairies of Canada and ad joining United States. s.l. : Current Research 1994 - B, Geological Survey of Canada.
- He Zi. - Yang Xe. - Stoffella P.J. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 19, p. 125-140. ISSN 0946672X.
- Hudáková, M. Coneva, I. Hollá, K. 2016. *Hodnotenie environmentálnych rizík vyplývajúcich z emisií horenia pri požiaroch v budovách*. In: *Krízový manažment*. Žilinská univerzita v Žiline. ISSN 1336-0019. roč. 15 č. 1. s. 26-33.
- Ikemoto, T. - Kunito, H. - Tanaka, N. - Baba, N. - Miyazaki, S. - Tanabe. 2004. Detoxification mechanism of heavy metals in marine mammals and sea birds: interaction of selenium with mercury, silver, copper, zinc, and cadmium in liver. Archives of Environmental Contamination and Toxicology . 47. 402-413. ISSN 0090-4341.
- Islam, M. S. - Ahmed, M. K. - Raknuzzaman, M. - Habibullah -Al- Mamun, M. - Islam, M. K. 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. Ecological Indicators. 48. p. 282-291. ISSN 1470160X.
- Jain, C.K. 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna. India. Water Research. 38, 569-578. ISSN 00431354.
- Järup, L. - Åkesson, A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. Toxicology and Applied Pharmacology . 238. p. 201-208. ISSN 0041008X.
- Kabata-Pendias, A. & Mukherjeem, D. 2007. Trace elements from soil to human. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag. p. 561. ISBN 978-3-540-32713-4.
- Kabata-Pendias, Alina & Henryk Pendias. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press. p. 409. ISBN 0-8493-1575-1.
- Khadse, G.K. - Patni, P.M. - Kelkar, P.S.- Devotta, S. 2008. Qualitative evaluation of Kanhan river and its tributaries flowing over central Indian plateau. Environmental Monitoring and Assessment . 147. p. 83-92. ISSN 0167-6369.

- Kirkby, EA. – Johnson, AE. 2008. Soil and fertilizer phosphorus in relation to crop nutrition. In: White PJ, Hammond JP, eds. The ecophysiology of plant-phosphorus interactions. Dordrecht, The Netherlands: Springer. p. 177–223. ISBN 978-1-4020-8434-8.
- Komárek, M. - Ettlér, V. - Chrástný, V. - Mihaljevič, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review: Environment International. 34. p. 562-577. ISSN 01604120.
- Komárek, M. – Chrástný, V. – Štichová, J. 2007. Metal metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area. Environ International. 33. p. 677–84. ISSN 01604120.
- Kylander, M.E. - Klaminder, J. - Bindler, R. - Weiss, D.J. 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. Earth and Planetary Science Letters. 290. p. 44–53. ISSN 0012821X.
- Marková, I. Osvald, A. Lauko, J. 2015. *Environmentálne riziká chemických látok používaných na hasenie*. In: *Krízový manažment*. Žilinská univerzita v Žiline. ISSN 1336-0019. roč. 14 č. 1. s. 57-63.
- Martelli, A. - Rousselet, E. - Dycke, C. - Bouron, A. - Moulis, J. M. 2006. Cadmium toxicity in animal cells by interference with essential metals. Biochimie. 88. p. 1807–1814. ISSN 03009084.
- Mc Laughlin, M. - Singh, B.R. 1999. Cadmium in Soil and Plants. Dordrecht : Kluwer Academic Publisher. 271 p. ISBN 0792358430.
- Mc Lennan, S. M. - Murray, R.W. 1999. Geochemistry of sediments. Germany : Kluwer Academic Publisher. p. 282-292. ISBN 3-540-4203-4
- Melicherčík, M. – Melicherčíková, D. 2010. Vplyv prostredia a účinky látok na ľudský organizmus. UMB v Banskej Bystrici. ISBN 978-80-557-0005-2.
- Mengel, K. - Lawlor, D. W. - Kirkby, E. A. 2004. Principles of plant nutrition. Annals of Botany. 4. p. 479-480. ISSN 0305-7364.
- Mohiuddin, K.M. - Otomo, K. - Ogawa, Y. - Shikazono, N. 2012. Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan. Environmental Monitoring and Assessment . 184. p. 265–279. ISSN 0167-6369.
- Nriagu, J.O. - Pacyna JM. 1998. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 1988. 333. p. 134–139. ISSN 0028-0836.
- Nwuche, C.O. - Ugoji, E.O. 2010. Effect of co-existing plant specie on soil microbial activity under heavy metal stress. International Journal of Environmental Science & Technology. 7. p. 697–704. ISSN 1735-1472.
- OECD. 1994. Cadmium: Risk reduction monograph. N 5. Paris : Environ. Directorate
- Patterson C.C. 1972. Silver stocks and losses in ancient and medieval times. The Economic History Review. 25. p. 205–35. ISSN 0013-0117.
- Payá-Pérez, A. & Rodríguez-Eugenio, N. 2018. Status of local soil contamination in Europe: Revision of the indicator "Progress in the management Contaminated Sites in Europe, EUR 29124 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg. ISBN 978-92-79- 80072-6.
- Pearson. R.G. Hard and Soft Acids and Bases. 1963. Journal of the American Chemical Society . 85. p. 3533–3539. ISSN 0002-7863.
- Polański, A. – Smulikowski, K. 1978. Geochémia. Bratislava : Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 607 s.
- Rabinowitz. M.B. – Wetherill, G.W. – Kopple, J.D. 1976. Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. Journal of Clinical Investigation . 58. p. 260-70. ISSN 0021-9738.
- Raskin, I. – Ensley, B.D. 2000. Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment. New York: John Wiley and Sons Inc. 304 pp. ISBN 0 471 19254 6.
- Reimann, C. – de Caritat, P. 1998. Chemical elements in the environment. Fact sheets for the geochemist and environmental scientist. Springer, Berlin. 314 p. ISBN 3 540 63670 6.
- Renberg, I. -Brännvall, M.L. - Bindler, R. - Emteryd, O. 2002. Stable lead isotopes and lake sediments – a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. Science of The Total Environment. 292. p. 45–54. ISSN 00489697.
- Rosman, K.J.R. - Chisholm, W. - Boutron, C.F. - Candelone, J.P. - Hong, S. 1994. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. Geochimica et Cosmochimica Acta. 58. p. 3265–3269. ISSN 00167037.
- Satarug, S. - Baker, J.R. - Urbenjapol, S. - Haswell-Elkins, M. - Reilly, P.E. - Williams, D.J. -Moore, M.R. 2003. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. Toxicology Letters. 137. p. 65–83. ISSN 03784274.
- Satarug, S. – Moore, M.R. 2004. Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke. Environmental Health. 112. p. 1099–1103. ISSN 0091-6765.
- Shalini, V. – Dubey, R.S. 2003. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. Plant Science. 164. p. 645-655 ISSN 01689452.
- Schmitt, C. J. – Whyte, J. J. – Brumbaugh, W. G. – Tillit, D. E. 2005. Biochemical effects of lead, zinc, and cadmium from mining on fish in the Tri-States District of northeastern Oklahoma, USA. Environmental Toxicology and Chemistry. 24. p. 1483-1495. ISSN 1552-8618.
- Schwitzguebel, J. P. – Kumpiene, J. – Comino, E. – Vanek, T. 2009. From green to clean a promising and sustainable approach towards environmental remediation and human health for the 21st century. Agrochimica. 53. p. 209–237.
- Sillanpää, M. - Håkan, J. 1992. Status of cadmium, lead, cobalt, and selenium in soils and plants of thirty countries. Rome: FAO. ISBN 92-5-103238-6.
- Smernica Európskeho parlamentu a rady 2010/75/EÚ o priemyselných emisiách.

- Smith, K. S. - Huyck, H. L. O. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. s.l. : Rev. Econ. Geol. 6A. p. 2970.
- Srebotnjak, T. - Carr, G. - De Sherbinin, A. - Rickwood, C. 2012. A global water quality index and hot-deck imputation of missing data. *Ecological Indicators* . 17. p. 108–119. ISSN 1470160X.
- Stoeppler, M. 2003. Heavy metals in soils. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15. VIII–IX. ISSN 01659936.
- Su, S. - Xiao, R. - Mi, X. - Xu, X. - Zhang, Z. - Wu, J. 2013. Spatial determinants of hazardous chemicals in surface water of Qiantang River, China. *Ecological Indicators* . 24. p. 375–381. ISSN 1470160X.
- Svičeková, M. – Havránek, E. 1993. Stanovenie Pb, Cd, Ni, Zn a Cu vo vzorkách liečivých rastlín metódou diferenčnej pulzovej polarografie. *Farmaceutický obzor*, 62, 1, 13–17. ISSN 0014-8172.
- Tangahu, B. V. - Sheikh Abdullah, S. R. - Basri, H. - Idris, M. - Anuar, N. - Mukhlisin, M. 2011. A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*. p. 1-31. ISSN 1687-806X.
- Thompson, L. J. 2018. *Lead*. Third Edition. s.l. : Elsevier. p. 439-443.
- Tóth, G. - Hermann, T. - Szatmári, G. - Pásztor, L. 2016. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Science of the Total Environment*. 565. p. 1054-1062. ISSN 00489697.
- Tudoreanu, L. – Phillips, C.J.C. 2004. Empirical models of cadmium accumulation in maize, rye grass and soya bean plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 84. p. 845–852. ISSN 0022-5142.
- Venugopal, T. - Giridharan, L. - Jayaprakash, M. - Velmurugan, P.M. 2009. A comprehensive geochemical evaluation of the water quality of River Adyar, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 82. p. 211–217. ISSN 0007-4861.
- Verbruggen, N. – Hermans, C. -Schat, H. 2009. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. *Current Opinion in Plant Biology*. 12. p. 364–372. ISSN 13695266.
- Wagner G. J. 1993. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Advances in Agronomy* 51. p.173–212. ISBN 9780120007516.
- White P. J. - Brown P.H. 2010. Plant nutrition for sustainable development and global health. *Annals of Botany*. 105. p. 1073–1080. ISSN 1095-8290.
- WHO. 2007. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Joint WHO I Convention Task Force on Health Aspects of Air Pollution. p. 2–144.
- Wong, S. C. - Li, X. D. - Zhang, G. - Qi, S. H. - Min, Y. S. 2002. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*. 119. p. 33–44. ISSN 02697491.
- Wuana, R. A. - Okieimen, F. E. 2014. *Heavy Metal Contamination of Water and Soil. Analysis, Assessment, and Remediation Strategies*. s.l. : Apple Academic Press. p. 1 - 50. ISBN 978-1-77188-004-6.

Jozef Varga, Mgr.

Katedra životného prostredia, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, Slovensko

e-mail: jvarga2@umb.sk

Nikola Benková, Mgr.

Katedra životného prostredia, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, Slovensko

e-mail: nikola.benkova@umb.sk
