ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

KADMIUM V PŮDÁCH, KONTAMINACE A REMEDIACE

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.

Bakalant: Martina Vaníčková

Praha, 2020

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Martina Vaníčková

Krajinářství
Územní technická a správní služba

Název práce

Kadmium v půdách, kontaminace a remediace

Název anglicky

Cadmium in soils, contamination and remediation

Cíle práce

Cílem práce je formou literární rešerše shrnout poznatky o kadmiu, především s ohledem na jeho působení v životním prostředí, kontaminaci tímto prvkem a dostupné metody remediace. Budou popsány jeho základní vlastnosti a zdroje a též výskyt a chování v životním prostředí, především v půdě a ve vodě. Posány a diskutovány budou též vlivy na živé organismy, rostliny a člověka. V závěrečné části budou shrnuty a diskutovány metody remediace půd kontaminovaných kadmiem.

Metodika

Rešerše bude vypracována s využitím odborné literatury, převážně zahraničních odborných knih a odborných článků. Informace shrnuté v rešerši budou strukturovány jasně a logicky, aby poskytly přehledný souhrn dané problematiky.

Doporučený rozsah práce

cca 30- 40 stran dle potřeby

Klíčová slova

toxicita, stabilizace, imobilizace, fytoextrakce

Doporučené zdroje informací

ADRIANO, D C. *Trace elements in terrestrial environments : biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals.* New York: Springer, 2001. ISBN 0-387-98678-2.

Alloway, B.J. (Ed.), 2013. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, London.

Bolan, N.S., Adriano, D.C., Mani, P.A., Duraisamy, A., 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. Plant Soil 251, 187–198.

Tajudin, S.A.A., Azmi, M.A.M., Nabila, A.T.A., 2016. Stabilization/Solidification Remediation Method for Contaminated Soil: A Review. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 136, 012043

Předběžný termín obhajoby

2019/20 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 25. 3. 2020

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 25. 3. 2020

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 27. 03. 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Kadmium v půdách, kontaminace a remediaci vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila, a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů. Jsem si vědoma, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla. Jsem si vědoma, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzi tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne _____

Poděkování

Děkuji mé vedoucí práce Ing. Zuzaně Vaňkové Ph.D. za rady, věcné připomínky při konzultacích a vypracovávání mé bakalářské práce.

Kadmium v půdách, kontaminace a remediace

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřená na kadmium. Kadmium je jeden z rizikových prvků. Rizikové prvky mají negativní vliv na rostliny, půdu i zdraví člověka. Půda je důležitým místem v životním prostředí. Z půdy se Cd dostává kořeny do rostlin, potom se může dostat do potravního řetězce a odtud do lidského těla. Kadmium se vyskytuje v ledvinách a játrech, nejvíce poškozuje vnitřní orgány a kosti. Schopnost kumulace v lidském těle vede k těžkým zdravotním problémům, někdy dokonce ke smrti. Proto je potřeba omezit jeho výskyt a mobilitu v půdě včetně možného vstupu do potravního řetězce. Remediační techniky na odstranění Cd mohou být skládkování, vytěžení a vymývání kadmia z půdy nebo fytoremediace. Fytoremediace se dělí např. na fytoextrakci a fytostabilizaci. Fytoextrakce využívá zelené rostliny k čištění půdy od kontaminantů, kdy tyto jsou přijaty do nadzemních částí rostlin a následně odstraněny se sklizní. Naproti tomu fytostabilizace se snaží snižovat mobilitu Cd v půdě. Stabilizace imobilizuje kontaminanty a snižuje jejich biologickou dostupnost. Ke snížení mobility a biologické dostupnosti kontaminantů v půdě se využívají organická a anorganická aditiva. Mezi které patří například biochar, vápnění, fosfáty nebo jíly. Využití organických i anorganických aditiv vedlo ke snížení absorpce Cd rostlinami a představuje nákladově efektivní řešení remediace.

Klíčová slova: Kadmium, toxicita, stabilizace, imobilizace, fytoextrakce

Cadmium in soils, contamination and remediation

Abstract

This Bachelor thesis is focused on cadmium. Cadmium is one of the risk elements. Risk elements have a negative effect on plants, soil and human health. Soil is an important place in the environment. From the soil, Cd gets its roots, then it can get into food chain and from there into the human body. Cadmium occurs in the kidneys and liver, most damaging the internal organs and bones. The ability to accumulate in the human body leads to severe health problems, sometimes even death. Therefore, it is necessary to limit its occurrence and mobility in the soil including possible entry into the food chain.

Remediation techniques to remove Cd removal can be landfill, extraction and leaching of cadmium from the soil or phytoremediation. For example, phytoremediation is divided into phytoextraction and phytostabilization. Phytoextraction uses green plants to clean the soil of contaminants, when these are accepted into the above-ground parts of the plants and then removed with harvest. By contrast, phytostabilization seeks to reduce Cd mobility in soil. Stabilization immobilizes contaminants and reduces their bioavailability. Organic and anorganic additives are used to reduce the mobility and bioavailability of soil contaminants. These include, for example, biochar, liming, phosphates or clays. The use of both organic and anorganic additives has resulted in reduced absorption of Cd by plants and represents a cost-effective solution to remediation.

Keywords: Cadmium, toxicity, stabilization, immobilization, phytoextraction

Obsah

1 Úvod 10

2 Cíl práce 11

3 Kadmium 12

3.1 Obecné vlastnosti kadmia 12

3.2 Zdroje a výskyt kadmia v ŽP 13

3.3 Produkce kadmia 15

4 Kadmium v rostlinách 17

4.1 Absorpce a transport v rostlinách 17

4.2 Koncentrace v rostlinách 20

4.3 Biochemické funkce 22

4.4 Interakce s jinými prvky 23

5 Kadmium v půdách 25

5.1 Obsah kadmia v půdě 25

5.2 Kontaminace půdy 26

6 Kadmium v potravinovém řetězci 29

7 Dopad kadmia na lidské zdraví 30

8 Remediační techniky 33

8.1 Promývání půdy 34

8.2 Fytoremediace 35

8.2.1 Fytostabilizace 37

8.2.2 Fytoextrakce 38

8.3 Bioremediace 39

8.4 Skládkování 40

8.5 Stabilizace kadmia v kontaminovaných půdách 40
8.5.1 Organická aditiva 41
8.5.2 Anorganická činidla 48
9 Diskuze 53
10 Závěr 54
11 Seznam použitých zdrojů 55

1 Úvod

Znečištění životního prostředí rizikovými prvky představuje velký problém. Když se rizikové prvky, jako například kadmium, dostanou do půdy, představují riziko pro rostliny i živočichy. Znečištění kadmiem ve vodě, půdě, v rostlinách i v potravě se stalo problémem od minulého století, hlavně kvůli zemědělské revoluci. Přírodní a antropogenní zdroje jsou zodpovědné za uvolňování kadmia do půdy, kde přetrvává po dlouhou dobu, a nakonec může vést k jeho pohybu v potravním řetězci. Tím pádem je velmi obtížné kadmium odstranit. Klasické metody odstraňování kovů z půd jsou velmi nákladné a také nešetrné k životnímu prostředí.

Kadmium je kov toxický pro rostliny i živočichy a kontaminant životního prostředí, který musí být z životního prostředí odstraňován. Při odstraňování rizikových prvků z půdy se využívá mnoho remediačních technik, jako například vytěžení, promývání půdy nebo techniky fytoremediace. Fytoremediace využívá k odstraňování rizikových prvků i jiných toxických látek z půdy rostliny.

Techniky, které pomáhají minimalizovat rizika kadmia v potravinovém řetězci např. *in situ* imobilizace organickými či, anorganickými činidly jsou nákladově efektivní. Biochar, organické odpadní materiály, kompost, fosforečná hnojiva, vápno a zeolit jsou běžně používanými činidly k remediaci půd kontaminovaných Cd.

2 Cíl práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout poznatky o kadmiu, především s ohledem na jeho působení v životním prostředí, kontaminace tímto prvkem a dostupné metody v remediaci. Budou popsány vlastnosti kadmia, zdroje, výskyt a chování v životním prostředí, především v půdě. Popsány a diskutovány budou též vlivy na živé organismy, rostliny a člověka. V závěrečné části budou shrnuty a diskutovány metody remediaci půd kontaminovaných kadmiem.

3 Kadmium

3.1 Obecné vlastnosti kadmia

Kadmium bylo objeveno v lékárně v Magdeburgu v roce 1817 německým chemikem Friedrichem Stromeyerem jako příměs nerostu smithsonitu ($ZnCO_3$), když byla prodávána zinková běloba, pocházející z huti v Salzgitteru. Při kontrole čistoty se po vyžíhání zbarvila hnědě a při srážení jejího roztoku plynným sirovodíkem vznikla nažloutlá sraženina. Stromeyerovi se tak podařilo identifikovat nový prvek (Emsley, 2011).

Kadmium je bílý, měkký, lesklý a tažný kov odolný proti korozi. Svými vlastnostmi uvedenými v tabulce (Tab.1) je velmi podobný zinku. Často je označován jako kov 20. století (Byrne et al. 2009). V periodické tabulce prvků je umístěno v 5. periodě 12. skupiny.

Tab. 1 – Vlastnosti kadmia (Greenwood et al. 1993).

Vlastnost	**Kadmium**
Teplota tání [°C]	320,8
Teplota varu [°C]	765
Atomové číslo	48
Atomová hmotnost	112,41
Hustota (25 °C) [g. cm^{-3}]	8,65
Elektronegativita	1,7

Je to vysoce karcinogenní kov, který může vyvolat toxické reakce i při nízké koncentraci (Khan et al. 2015). Sloučeniny kadmia jsou velice jedovaté. Je zařazen na 7. pozici mezi 20 silných toxinů díky své vysoké rozpustnosti a toxické povaze (Hamid a kol. 2019). I přes to byl jodid kademnatý používán jako lék na klouby nebo omrzliny.

Dalšími produkty obsahujícími Cd jsoustabilizátory pro polyvinylchlorid (PVC) a slitiny (Kubier et al. 2019). Kadmium se používá v galvanizaci a regulačních tyčích pro jaderné reaktory. Později našlo uplatnění ve žlutých nebo červených pigmentech různých barev a nátěrů. Více než 80% současné spotřeby Cd se používá k výrobě dobíjecích baterií.

I domácí spotřebiče, automobily a nákladní auta, zemědělské nářadí, části letadla, průmyslové nástroje, ruční nářadí a spojovací prostředky všeho druhu (např. matice, šrouby, šrouby, hřebíky) jsou obvykle potažené Cd (Kirkham, 2006).

Má také uplatnění v polovodičích, i v laboratorních přístrojích (Petrlík a Válek, 2014). Kadmium se také používá ve fotografii, při čištění kaučuku a ve fungicidech (Kabata-Pendias, 2011).

Nejčastěji ho můžeme najít v oxidačním stavu +2, ale může se vyskytovat i v oxidačním stavu +1. Reaguje se sírou, halogeny i dalšími nekovy. Kadmium je snadno rozpustné v HNO_3, ale pouze pomalu rozpustné v HCl a H_2SO_4. Jeho nízká teplota tání je velmi cenná vlastnost, protože tvoří důležité slitiny s nízkým bodem tání (Adriano, 2001).

Kadmium je získáváno jako vedlejší produkt z tavení a rafinace Zn. Žádné rudy nejsou těženy a zpracovávány výhradně za účelem poskytnutí Cd. Obecně připadají 3 kg kadmia z jedné tuny výroby zinku (Kabata-Pendias et al. 2007).

Kadmium je považováno za jeden z nejvíce ekotoxických kovů, které mají nepříznivé účinky na biologické procesy lidí, zvířat a rostlin. Tento kov má nepříznivý potenciál ovlivňovat životní prostředí ale i kvalitu potravin (Kabata-Pendias, 2011).

3.2 Zdroje a výskyt kadmia v ŽP

Kadmium se v přírodě vyskytuje jen velmi vzácně např. v zemské kůře. Jeho poměr v zemské kůře je asi 0,15 – 0,2 mg/kg (Kabata-Pendias et al. 2007). Je řazen na 64. místo dle koncentrace v zemské kůře (Adriano, 2001). Přirozený obsah Cd v půdě se však značně mění podle matečné horniny, intenzity zvětrávání a následného transportu (Khan et al. 2017). Tento kov se v přírodě vyskytuje jen zřídka v čisté formě, ale převážně jako sulfid kademnatý (CdS). Kadmium je obsaženo v minerálech, jako jsou sfalerit, biotit, a zejména smithsonit (Kabata-Pendias, 2011).

Jak už bylo zmíněno, Cd se v přírodě vyskytuje ve většině půd a vod v nízkých koncentracích a je uvolňováno do prostředí buď přirozenými zdroji nebo antropogenními aktivitami. Avšak antropogenní zdroje jsou mnohokrát významnější. Mezi přírodní zdroje Cd patří např. sopečné erupce, lesní požáry, větrem šířený prach a mořský aerosol (Khan et al. 2017). Více než 90 % Cd se uvolňuje do životního prostředí z antropogenních zdrojů včetně používání a spalování fosfátových paliv, hutnických prací, odpadů z cementářského průmyslu, čistírenských kalů, komunálních a průmyslových odpadů a těžby, tavení a zpracování kovových rud (Khan et al. 2017). I přes kontrolu emisí kovů z ovzduší ve vyspělých zemích můžeme označit použití fosfátových hnojiv a atmosférický

spad jako hlavní zdroje kadmia v životním prostředí (Kabata-Pendias, 2011). Celosvětová průměrná roční emise přírodního Cd je přibližně 1300 t (Kubier et al. 2019).

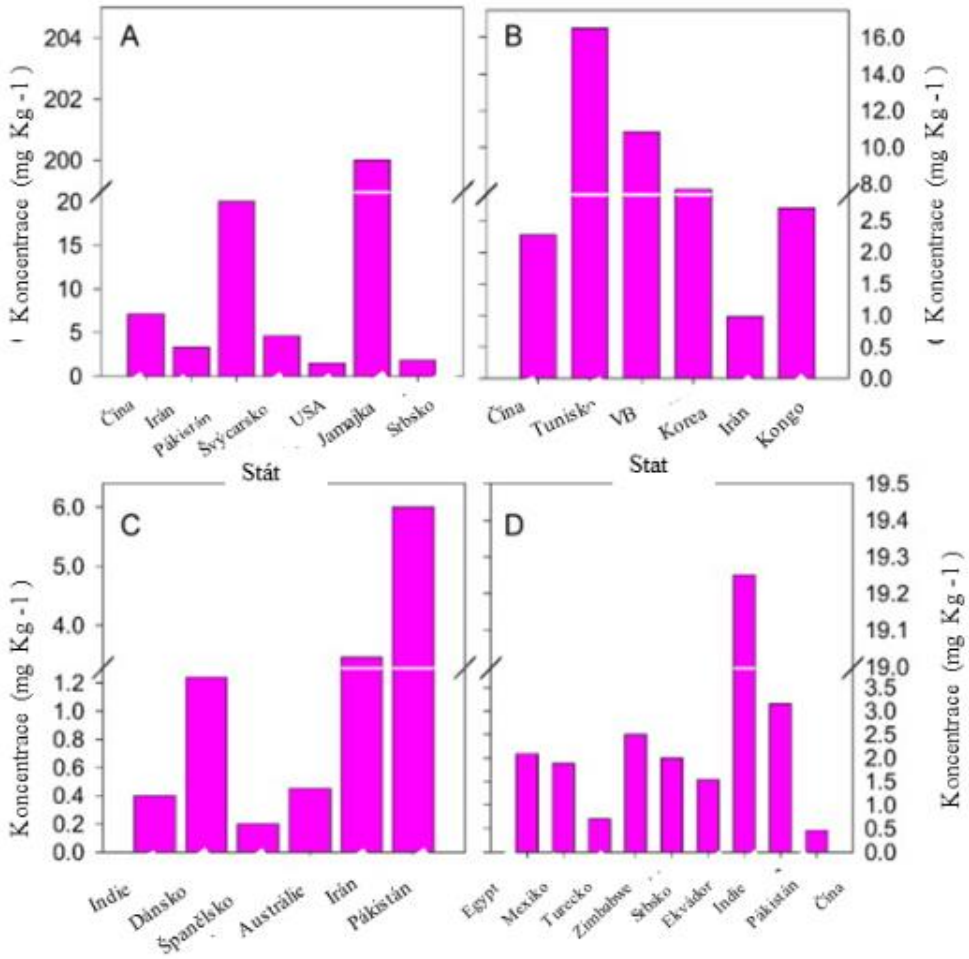
Kadmium se vyskytuje v rudách používaných při výrobě fosfátových hnojiv, kde jeho koncentrace může být až 340 ppm. S rozšířeným využitím fosfátových hnojiv v zemědělství může narůstat kontaminace půdy Cd. Koncentrace u fosfátových hnojiv používaných v Evropě byly pozorovány v rozmezí od 0,1 do 120 mg/kg (Khan et al. 2017). Na rozdíl od východní Evropy je v zemědělských půdách západní Evropy výrazně vyšší obsah Cd, což je způsobeno odlišným původem P u hnojiv používaných v zemědělství (Kubier et al. 2019). Jiné zdroje atmosférického Cd pocházejí ze spalování uhlí, ropy, papíru a městských organických odpadů. Z atmosféry se pak Cd po nějaké době dostává do půdy a do vody (Petrlík a Válek, 2014).

Velké množství (67 %) se používá při výrobě Ni-Cd baterií. Kvůli celosvětové silné poptávce po Cd, zejména v průmyslu baterií Ni-Cd, se do atmosféry každý rok uvolní přibližně 30 000 t Cd, přičemž odhadem je 4 000–13 000 t pocházejících z průmyslových činností (Gallero et al. 2012).

Těžební činnosti uvolňují Cd do půdy z těžebních lokalit do okolní půdy. I průmyslové použití kadmia vedlo k dramatickému nárůstu problémů životního prostředí. Kontaminace řek a toků Cd v odpadních vodách z těžebních operací může ovlivnit široké oblasti a může postihnout stovky obyvatel. V Kanadě v Ontariu jsou půdy v blízkosti těžby a tavení silně kontaminovány kovy včetně Cd z let provozu. Podobné dopady vlivu těžby a tavení v půdách a jejich následné účinky na kvalitu potravinářských plodin byly pozorovány v polském regionu Horní Slezsko (Adriano, 2001).

Městská oblast, která je vystavena po dobu asi 100 let kontaminací průmyslovými a chemickými látkami, má asi 10 ppm Cd v horních 2,5 cm půdy oproti 0,2 ppm na venkově (Adriano, 2001).

Listová zelenina pěstovaná v zahradách v Bostonské oblasti měla 0,8 až 9,1 ppm Cd, což ukazuje na vliv automobilových emisí na znečištění půdy v městských oblastech. Městská půda (Obr.1-C) je znečištěna Cd z průmyslových procesů a emisí z vozidel. Zavlažování odpadních vod také ve větší míře přispívá ke kontaminaci zemědělské půdy Cd (Obr.1-D) (Khan et al. 2017). V Číně za rok 2009 byly celkové odhadované emise Cd 743 t, z čehož 57 % přispěly průmyslové procesy (Khan et al. 2017).



Obrázek 1– Koncentrace Cd v půdě v různých zemích (A) přírodní zdroje, (B) půda ovlivněná těžbou, (C) městská půda, (D) půda zavlažovaná splaškovou odpadní vodou (Khan et al. 2017).

3.3 Produkce kadmia

Spojené státy vyprodukovaly ve čtyřicátých letech minulého století, 70 % světové produkce kadmia. V roce 1969 už jen 34 %, Japonsko 16 % a Sovětský svaz 14 %. Od sedmdesátých let Spojené státy snižovaly produkci až do roku 1994, kdy představovala pouze 5,6 % z celosvětové produkce 18 100 tun. Celková celosvětová produkce Cd v roce 2015 byla přibližně 24 900 t. V roce 2016 činila celosvětová produkce Cd 23 000 t (Khan et al. 2017).

Hlavními producenty Cd byly Belgie, Německo, bývalý Sovětský svaz, Kanada, Spojené státy a Japonsko. Významnými odběrateli byli Belgie, Německo, Spojené království, bývalý Sovětský svaz, Spojené státy a Japonsko (Adriano, 2001).

Cenový index byl hlavním faktorem spotřeby Cd, ale nyní už mají větší význam environmentální aspekty. Například v Japonsku využití kadmia dramaticky klesalo po dopadu choroby Itai-Itai v povodí řeky Jinzu. Ve Švédsku bylo použití kadmia omezeno na základě vzrůstajících hladin Cd v lidských tkáních (Adriano, 2001).

Předpokládá se, že míra depozice Cd v průmyslových zemích bude dále snížena kvůli přísným předpisům v oblasti životního prostředí a snížené produkci Cd (Kabata-Pendias et al. 2007).

4 Kadmium v rostlinách

4.1 Absorpce a transport v rostlinách

Kadmium má významné negativní dopady na rychlost růstu a výživové hodnoty rostlin. Většina rostlin pěstovaných v půdě kontaminované Cd trpí nedostatkem živin. V kořenové oblasti způsobuje Cd nedostatek minerálů tím, že soutěží o absorpci s minerály, které mají podobné chemické vlastnosti, jako je Ca a Mg (Khan et al. 2017).

Příjem Cd z půdy rostlinami závisí na jeho koncentraci a biologické dostupnosti. Vstup těžkých kovů do rostlinných buněk nastává prostřednictvím stejných transportních systémů používaných k provádění absorpce makro a mikroživin (Khan et al. 2017).

Některé faktory prostředí, jako je koncentrace Cd v půdě, okolní teplota a intenzita světla, ale i druh rostlin a doba působení mohou ovlivnit distribuci kovu mezi stonky a kořeny (Kabata-Pendias et al. 2007). Kadmium je poměrně snadno transportováno v celé rostlině po příjmu kořeny. Hromadění kovů v rostlinách je způsobeno spíše příjmem kořeny ze znečištěných půd než přímým ukládáním kovů na povrch rostlin (Adriano, 2001). Koncentrace kadmia jsou často vyšší v kořenech než ve výhoncích, což naznačuje, že transport Cd do xylému je ve většině rostlin omezený (Gallero et al. 2012).

Kadmium má v rostlině omezenou pohyblivost a jeho koncentrace je vázána na stáří listů (Adriano, 2001). Koncentrace Cd v rostlinách je daleko vyšší v listové zelenině a kořenech než v jiných částech rostlin (Kabata-Pendias et al. 2007). Vyšší rostliny mohou absorbovat Cd v závislosti na dostupnosti a koncentraci z půdy nebo vody, málo je ho odebíráno přímo z atmosféry (Gallero et al. 2012).

Hromadění kadmia v rostlinách závisí na různých vlastnostech půdy (např. koncentrace Cd v půdě, rhizosférická speciace, pH půdy, obsah organických látek, kationtová výměnná kapacita, redox potenciál a obsah jílu) (Tab.2) a úrovně rostlin (např. rostlinné druhy a genotypy). Tyto faktory ovlivňují mobilitu Cd a biologickou dostupnost v půdě (Rizwan et al. 2018).

Tab.2 – Faktory ovlivňující absorpci Cd z půdy rostlinami (Kabata-Pendias et al. 2007).

Faktor	Příjem Cd rostlinami
pH ↓	Zvýšení
Salinita půdy ↑	Zvýšení
Koncentrace Cd ↑	Zvýšení
sorpce kovů pomocí Cd ↑	Snížení
Jíl, oxidy Fe a Mn ↑	Snížení
kapacita výměny kationtů ↑	Snížení
Provzdušňování	Snížení

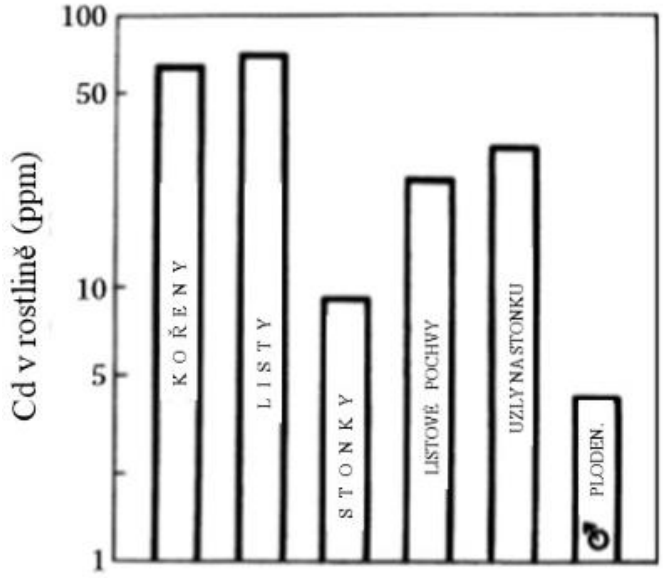
Kadmium nemá ve vyšších rostlinách žádnou známou fyziologickou roli, ale je snadno zachyceno z půdy a je přemístěno do nadzemních rostlinných tkání (Alloway et al. 2010).

Buněčná stěna je hlavním místem pro zobrazení těžkých kovů. Studie buněčné frakcionace naznačují, že rostliny citlivé na Cd mají nižší koncentrace Cd ve buněčných stěnách (Gallero et al. 2012).

Zástupci listové zeleniny, jako je hlávkový salát, špenát a tuřín nashromáždily 175 až 354 ppm Cd, když byly pěstovány na půdě předem ošetřené čistírenským kalem s obsahem Cd až 640 ppm. Například ředkvičky mohou akumulovat 5 ppm Cd, pokud jsou pěstovány na půdách obsahujících 0,6 ppm Cd. Listy rajčete, zelí, papriky, ječmene, kukuřice, hlávkového salátu, červené řepy a tuřínů pěstovaných na živných roztocích s koncentrací Cd 0,1 až 0,5 ppm obsahovaly až 200 až 300 ppm (Adriano, 2001). Vysoké koncentrace Cd mohou způsobit redukci Ca, Mg a K v tkáních rajčat (Khan et al. 2017).

Bylo prokázáno, že Cd narušuje absorpci mikroživin jako Cu, Fe, Zn a Mo v rostlinách střední a malé velikosti, jako je například divoký česnek. U slunečnice byl snížen příjem základních živin díky přítomnosti Cd, což způsobilo vyčerpání P, Mn, Fe a Mg v jejích listech (Khan et al. 2017).

Rotace plodin a hnojení ovlivňuje koncentrace Cd v hlízách brambor a obilných zrnech, která jsou hlavní rostlinnou stravou evropské populace. Původ Cd je dalším důležitým faktorem, který řídí jeho rozpustnost a dostupnost pro rostliny (Kabata-Pendias. 2011).



Obrázek 2- Distribuce Cd v rostlinách kukuřice pěstovaných v půdě s 5 mg Cd/ kg (Kabata-Pendias, 2011).

Distribuce Cd v rostlinných orgánech je velmi variabilní a jasně ilustruje jeho rychlý transport z kořenů do vrcholových částí rostlin a do listů (Obr. 2) (Kabata-Pendias, 2011). Přenos Cd do rostliny se obecně měří jako poměr mezi koncentracemi Cd v rostlině a koncentrací Cd v příslušné půdě (Khan et al. 2017), jak je vysvětleno v rovnici:

$$RPF = C_{rostl.} / C_{půda}$$

Kde RPF je rostlinný přenosový faktor, $C_{rostl.}$ představuje koncentraci Cd v rostlině a $C_{půda}$ představuje koncentraci Cd v půdě (Khan et al. 2017). Hodnoty RPF pro Cd se liší podle druhu rostliny a závisí na mnoha faktorech včetně pH půdy, textury, struktury, organických látek, geologie a geografických rysů oblasti a použitých půdních úprav. Hodnoty PTF vypočtené z různých studií jsou uvedeny v tabulce 3**.**

Tab.3- Koncentrace Cd (mg kg^{-1}) v půdě, a jeho bioakumulace v zelenině a rostlinný přenosový faktor (PTF) (Khan et al. 2017).

Cd v půdě	Druhy rostlin	Cd v rostlinných tkáních	PTF
0,30	Brambor	0,11	0,366
7,61	Fazole	0,24	0,013
7,43	Okurka	0,66	0,088
7,43	Špenát	1,06	0,142
7,43	Zelí	0,71	0,095
0,14	Brambor	0,7	5
0,14	Brambor	6,3	45
5,54	Listový salát	0,213	0,0384
5,54	Špenát	0,361	0,065
0,80-2,58	Listový salát	0,40-0,91	0,5
0,84	Špenát	0,52	0,619

4.2 Koncentrace v rostlinách

Obsah Cd v rostlinách je velkým problémem. Srovnání obsahu Cd v potravinách produkovaných za nekontaminovaných podmínek z různých zemí vykazuje nejvyšší koncentraci Cd nejen v listové zelenině, ale také v mrkvi a bramborách (Tab. 4). Maximální povolené limity pro Cd (v mg/kg) jsou pro obilná zrna - 0,10; většinu zeleniny, včetně brambor - 0,05; a listovou zeleninu a houby - 0,20 (Kabata-Pendias, 2011). Údaje o obsahu Cd u obilných zrn v Polsku uváděly průměrné hodnoty jako 0,06 mg/kg, střední koncentrace Cd byly zaznamenány v zrnech pšenice z Franci 0,045 mg/kg. Průměrná koncentrace Cd v pšeničných zrnech odebraných v Německu je 0,057 mg/kg a v USA 0,03 mg/kg.

V současné době je zvláštní pozornost věnována obsahu Cd v mrkvi, která má hlavní využití v dětské výživě v EU. Obzvláště mrkvová pole jsou vysoce hnojena fosfáty.

Průměrné koncentrace Cd v komerčně pěstované mrkvi v různých zemích jsou (v mg/kg): Švédsko 0,32; Rumunsko (průmyslová oblast) 0,23; Polsko (průmyslová oblast) 0,20 a (venkovská oblast) 0,04 (Kabata-Pendias, 2011).

Tab. 4- Obsah Cd (mg/kg) v potravinách (Kabata-Pendias, 2011).

Rostlina	Rozpětí hodnot
Obilniny	0,005-0,032
Pšenice	0,02-0,07
Ječmen	0,013-0,022
Luštěniny	0,001-0,03
Brokolice	0,01
Kapusta	0,005-0,01
Hlávkový salát	0,029-0,4
Mrkev	0,03-0,24
Cibule	0,08
Brambory	0,016-0,3
Rajče	0,03
Špenát	0,043-0,15

Kromě toho mohou být rostliny samy nejen zdrojem expozice Cd, ale některé rostliny, jako jsou mořské řasy, mohou také hrát klíčovou roli při cyklování stopového kovu v ekosystému (Zhang and Reynolds, 2019). Také houby mají velkou schopnost absorbovat Cd z růstových médií. Příkladem může být mochomůrka červená (*Amanita muscaria L.*) rostoucí v neznečištěných lesních v půdách s relativně nízkým obsahem Cd (0,34 mg/kg) a obsahující Cd v koncentraci 29,9 mg/kg. Obsah Cd v půdách a v kulturních rostlinách se zvýšil z 0,04 na 0,1 mg/kg a z 0,04 na 0,12 mg/kg, se zvyšujícím se hnojením z 5 na 70 kg P/ha. Neustálé zvyšování obsahu Cd v půdách a snižování pH půdy, znamená zvýšené riziko přechodu Cd do potravinového řetězce (Kabata-Pendias, 2011).

Tab. 5- Průměrné hladiny a rozmezí koncentrace Cd v travách a jeteli ve stadiu nezralého růstu z různých zemí (mg/kg) (Kabata-Pendias, 2011).

Stát	Trávy		Jetele	
Kanada	-	0,21	-	0,28
Česká republika	-	0,6	-	-
Francie	-	0,16	-	0,11
Německo	0,05-1,26	0,27	0,02-0,35	0,16
Německo	0,03-0,14	0,07	0,04-0,18	0,08
Island	0,07-0,14	0,10	-	-
Polsko	0,05-1,25	0,32	0,07-1,0	0,46
Spojené státy americké	0,03-0,3	0,16	0,02-0,2	-
Kazachstán	0,1-0,55	0,22	-	-

Hladiny kadmia u jetele a trávy jsou v různých zemích poměrně podobné (Tabulka 5). Rozpětí průměrných hodnot je (v mg/kg) 0,07–0,27 a 0,8–0,46 pro trávy a jetel (Kabata-Pendias, 2011).

4.3 Biochemické funkce

Kadmium je považováno za toxický prvek pro rostliny a základní příčinou jeho toxicity jsou jeho rušivé enzymatické aktivity. U mladých rostlin jsou pozorovány změny růstových parametrů, ale fotosyntetická aktivita je téměř nezměněna. Stárnutím rostlin se jejich citlivost na Cd zvyšuje. Nadměrné množství Cd může snížit absorpci železa rostlinami, které ovlivňuje rychlost fotosyntézy (Hamid et al. 2019). Protože mobilita Cd je ve srovnání s jinými těžkými kovy vysoká (Mortensen et al. 2018).

Kadmium je také vysoce cytotoxické a způsobuje bobtnání a degeneraci mitochondrií, čímž vyvolává nekrózu, chlorózu listů, červenohnědé zbarvení okrajů nebo žil listů, zpomaluje růst kořenů a výhonků a snižuje příjem živin (Khan et al. 2017).

Fytotoxicita je způsobena narušením metabolických procesů v rostlinách. Příznaky zvýšené hladiny Cd jsou zpomalení růstu kořenů, poškození vnitřních a vnějších struktur kořene, snížená vodivost vody v kořenech a translokace živin vedoucí k nerovnováze živin,

snížení obsahu chlorofylu (Adriano, 2001). Při aplikaci Cd do půdy se u česneku snižuje délka listů a hmotnost listů divokého česneku.

Přebytek Cd má inhibiční dopad na Calvinův cyklus a zejména ruší funkce ribulózy (Kabata-Pendias, 2011). Šlechtění rostlin může být důležitým nástrojem ke snížení koncentrací Cd (Alloway et al. 2010).

4.4 Interakce s jinými prvky

Interakce Cd s jinými prvky jsou důsledkem soutěže o stejná vazebná místa na transportních proteinech, které zajišťují jejich vstup do buněk. To má za následek zvýšenou absorpci a akumulaci Cd, což vede k jeho výrazným toxickým účinkům (Dukic-Cocic et al. 2020).

Je známo, že Zn je konkurenčním iontem pro Cd a potlačuje příjem Cd. Absorpce Cd závisí na obsahu Zn v půdě. Rostliny obecně absorbují více Cd, pokud je obsah Zn nízký (Kirkham, 2006). Poměr mezi těmito dvěma prvky je v rostlinných tkáních považován za biologicky důležitý. Je tedy pravděpodobné, že když je Zn přidán do půdy, ve které je tento prvek okrajově až silně deficitní, může být výraznější antagonistický účinek na absorpci Cd rostlinami (Adriano, 2001).

Úzké spojení Cd a Zn v geologických ložiscích a chemická podobnost těchto dvou prvků se přenáší do biologických systémů. Kadmium nemá žádnou známou biologickou funkci, ale Zn je esenciálním prvkem. Kadmium a Zn mají podobné iontové struktury, elektronegativity a chemické vlastnosti. Na interakci Cd a Zn poukazuje mnoho studií a všechny výsledky lze shrnout tak, že ve většině případů Zn snižuje absorpci Cd kořenovými i listovými systémy (Kabata-Pendias, 2011).

Interakce Cd a Fe souvisejí s poruchami fotosyntetického aparátu. Jen mírný přebytek Fe má detoxikační vliv na rostliny vystavené Cd, i když je dávka toxická. Účinky interakce Cd a Fe na fotosyntézu mají pravděpodobně nepřímou povahu. Například u Cd a Se byly pozorovány vzájemné antagonistické účinky na některých plodinách (Kabata-Pendias, 2011).

Interakce Cd a P se projevují v účincích P na absorpci Cd rostlinami. Tyto reakce zřejmě probíhají v kořenech, a tak se vliv P na půdu může u různých půd a plodin lišit. Antagonistický vliv Cd na absorpci P rostlinami je významný pro růst rostlin.

Vztah Cd a Ca je vysoce propojen s kolísáním pH půdy. Interakce Cd s několika základními prvky (např. Mg a K) jsou pozorovány a mohou souviset s rušivým účinkem Cd na buněčnou membránu, která narušuje jejich absorpci a transport uvnitř rostlinných orgánů (Kabata-Pendias, 2011).

5 Kadmium v půdách

5.1 Obsah kadmia v půdě

V půdách se Cd vyskytuje v koncentracích 0,01 až 1 mg/kg s celosvětovou průměrnou hodnotou 0,36 mg/kg (Kubier et al. 2019). Hlavní určující faktor obsahu Cd v půdách je původní materiál. V nekontaminovaných půdách je obsah Cd primárně řízen strukturou půdy v rozmezí od 0,01 do 0,3 mg/kg v písčitých půdách a od 0,2 do 0,8 mg/kg v hlinitých půdách. Všechny vyšší hodnoty pravděpodobně značí antropogenní podíl na vstupu Cd (Kabata-Pendias, 2011). Kadmium je nejpohyblivější v kyselých půdách v rozmezí pH 4,5-5,5, zatímco v alkalické půdě je Cd spíše pohyblivé. Obecně jsou koncentrace Cd v sedimentárních horninách (0,01 až 2,6 mg/kg) vyšší než koncentrace ve vyvřelých horninách (0,07 až 0,25 mg / kg) nebo metamorfovaných horninách (0,11 až 1,0 mg/kg) (Kubier et al. 2019).

Oblasti ovlivněné hutnictvím vykazovaly koncentrace Cd v povrchové půdě od 0,20 do 350 ppm. Obecně je úroveň Cd v zemědělských půdách asi 1 ppm. V Dánsku byla zjištěna průměrná koncentrace Cd 0,22 ppm pro zemědělské půdy, u nichž se předpokládá, že se ročně zvýší o 0,6 % v důsledku atmosférické depozice a používání fosforečných hnojiv (Adriano, 2001).

V rozsáhlém průzkumu obdělávaných i nekultivovaných půd ve Švédsku bylo zjištěno v průměru 0,22 ppm Cd pro všechny půdy. V Japonsku celostátní průzkum obsahu Cd v nekontaminovaných půdách z polí odhalil průměrnou koncentraci Cd 0,23 ppm. Lehké písčité půdy v Polsku obsahují 0,22 mg/kg Cd, zatímco jílové půdy obsahují 0,31 a těžké hlinité půdy obsahují 0,51 mg/kg (Adriano, 2001).

Ukázalo se, že ačkoliv koncentrace Cd v nekontaminovaných půdách jsou <1 ppm, jeho hladina v půdách může být podstatně zvýšena v důsledku lidských aktivit nebo v důsledku zvětrávání hornin s vysokým obsahem Cd (Adriano, 2001).

Nekontrolované a nesprávné postupy likvidace odpadu významně zvýšily koncentrace Cd v půdě (Khan et al. 2017). Hodnota pH a organická hmota jsou dva z nejdůležitějších půdních faktorů, které řídí dostupnost Cd, avšak maximální přípustný limit Cd v půdě by neměl překročit 3 μg/g (Tab.6) (Kirkham, 2006).

Tab.6 – Maximální přípustné limity kadmia v půdě a rostlinách (Ashraf et al. 2019).

Kov	Půdy (µg / g)	Rostlina (µg / g)
Kadmium (Cd)	3	0,2

5.2 Kontaminace půdy

Kontaminace půdy Cd je celosvětovým problémem. Globální obavy týkající se znečištění životního prostředí a zdraví člověka vedly k aktivnímu průzkumu kontaminovaných míst a návrhů na remediační opatření. Některé země (např. Švédsko) si stanovily cíle k nápravě a definovaly konkrétní ukazatele úspěchu. Počet a rozsah kontaminovaných míst je však tak vysoký, že cíle nejsou příliš splněny. Nové strategie pro úpravu půdy po kontaminaci jsou naléhavě nutné (Kumpiene, 2018).

Kadmium je v půdním profilu obecně poměrně imobilní. Mobilita kadmia závisí na chemické formě. Chemická forma je závislá na složení vod (srážek), zejména na pH a obsahu některých aniontů, které mohou s Cd tvořit stabilní komplexní sloučeniny, dále pak na redoxním potenciálu, který ovlivňuje stabilitu různých forem kovů. Závisí i na obsahu organického uhlíku, neboť jeho množství ovlivňuje adsorpci, a tím i mobilitu Cd. Důležitý je ale také půdní typ, který ovlivňuje rychlost migrace Cd (Adriano, 2001).

V jílovité půdě, která byla zavlažována splaškovou vodou po dobu 14 let, se zvýšený obsah Cd vyskytoval do hloubky 75 cm. Tato zóna akumulace odpovídala hloubce, ve které byla splašková voda zapravena a také paralelně s distribucí humusu (Adriano, 2001). Většina znečištění Cd, až 90 %, z aplikace čistírenského kalu na půdu zůstává v horní, 15 cm hluboké vrstvě půdy (Kabata-Pendias et al. 2007).

Půdní struktura je důležitým faktorem, který řídí obsah Cd v půdách. Předpokládá se, že půdní mikrobiální aktivita hraje významnou roli v chování Cd v půdách. Některé mikroorganismy (např. *Actinomycete R27*) prokázaly zvýšenou schopnost akumulace Cd. Tato remediační technika založená na obohacení půd mikroorganismy byla nedávno navržena pro půdy kontaminované Cd (Kabata-Pendias, 2011).

Obsahy Cd nad 3 mg/kg se obecně považují za indikující kontaminovanou půdu. Lokálně koncentrace Cd v půdě nad 3 mg/kg lze nalézt i bez antropogenní kontaminace. Například v zalesněných oblastech může obsah Cd dosáhnout až 10 mg/kg

(Kubier et al. 2019). Zvýšení úrovně Cd v půdách může být také litogenního (geogenního) původu. Příkladem jsou třeba aluviální půdy na Slovensku, kde je pozorována vysoká koncentrace Cd do 222 mg/kg v hloubce 100–120 cm. Ve Francii jsou také některé půdy vysoce znečištěné. Uvádí se, že obsahují více než 100 mg/kg Cd z průmyslových zdrojů Cd. Nejvyšší koncentrace Cd (v mg/kg) se uvádějí u půd v okolí závodů na průmyslové zpracování kovů, například v Belgii, v Polsku a ve Spojených státech (Kabata-Pendias, 2011).

Hlavními zdroji Cd v půdách je atmosférická depozice, zejména z kovových hutí (do 1 000 g/ha/rok) a P hnojiva (až 150 g/ha/rok). Fosfátová hnojiva jsou nepřetržitým zdrojem Cd v půdách a mohou obsahovat až kolem 40mg/kg Cd. Fosfátová hnojiva uváděná na trh v Brazílii obsahují Cd v rozmezí od <3 do 43 mg/kg (Kabata-Pendias et al. 2007). Nejvyšší překročení povolených limitů bylo zjištěno v Egyptě a v Anglii (Staffordshire) (Tab. 7) (Hamid et al. 2020).

Tab. 7- Lokality překračující povolené limity kontaminace Cd (Hamid et al. 2020)

Země (město)	Cd (mg kg^{-1})	Přípustný limit (země)	pH půdy
Španělsko (Barakaldo)	4,5	1 (mg kg^{-1})	8,74
Španělsko (Azkoitia)	0,40	1 (mg kg^{-1})	7,5
Čína (Tianjin)	2,1	≤ 0,60 (mg kg^{-1})	7,4
Čína (Yixing)	5	≤ 0,30 (mg kg^{-1})	5,36
Čína (Xinxiang)	0,88	≤ 0,60 (mg kg^{-1})	8,3
Čína (Xiangtan)	1,42	≤ 0,30 (mg kg^{-1})	5,01
Čína (Youxi)	15,44	≤ 0,30 (mg kg^{-1})	5,70
Belgie (Sclaigneaux)	24	≤ 10 (mg kg^{-1})	6,57
Rakousko (Arnoldstein)	12,5	≤ 10 (mg kg^{-1})	5,97
Česká republika (Trhové Dušníky)	42,7	≤ 4(mg kg^{-1})	6,6
Nigérie	0,00 – 1,02	3 (µg g^{-1})	5,14-6,73
Nový Zéland	0,79	3 (mg kg^{-1})	6,3
Nový Zéland	0,61	3 (mg kg^{-1})	5,6
Pákistán (Multan)	7,35	0,6 (mg kg^{-1})	7,23

Korea (Seosan)	17	<4 (mg kg^{-1})	6,3
Malajsie (Kuala Lumpur)	5,20	0,80 (mg kg^{-1})	7,83
Egypt (Charbia)	122	≤ 10 (mg kg^{-1})	7,89
Irán (Zanjan)	41,2	0,80 (mg kg^{-1})	7,19
Velká Británie (Staffordshire)	119	1,8 (mg kg^{-1})	6,2

6 Kadmium v potravinovém řetězci

Hlavním záchytným místem pro Cd je půda. Ta působí jako bariéra, která zabraňuje vstupovat do lidského potravního řetězce a chrání před jeho toxickými účinky (Hamid et al. 2019). Přetížení půdy však způsobuje uvolňování do potravinového řetězce, jak je pozorováno v mnoha částech světa (Hamid et al. 2019).

Aplikace organických hnojiv a pesticidů, likvidace odpadů a průmyslová kontaminace ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti půdy a půdu celkově (Kabata-Pendias, 2011). Přírodní zdroje Cd, které hrají menší roli, mění funkce a vlastnosti půdy spíše než antropogenní činnost, a to rychle a intenzivně (Hamid et al. 2019).

Zvýšené hladiny Cd v půdě vykazují toxické účinky na půdní mikroby, což oslabuje jejich ekologické funkce (Hamid et al. 2019). Půdní mikroby jsou první živé bytosti, které jsou ovlivněny toxicitou Cd v půdě. Mikrobiální společenství jsou citlivá a mění se. Enzymatické aktivity v půdě jsou důležitým parametrem pro regulaci obsahu organických látek a cyklování živin. Tyto činnosti jsou ovlivněny kontaminací Cd prostřednictvím změn mikrobiálního chování, snížení aktivity půdní bioty. Nárůst znečištění Cd v půdě tedy nepříznivě ovlivňuje půdní biotu, což je důležitý faktor pro remediaci znečištěných lokalit (Hamid et al. 2019).

Studie naznačují, že toxicita u obratlovců je výsledkem oxidačního stresu a poškození DNA (Zhang and Reynolds, 2019). Je však logické, že riziko půdního Cd u savčích druhů volně žijících živočichů, kteří jsou mu jsou vystaveni prostřednictvím potravinového řetězce, může být stejně velké, jako riziko pro lidské zdraví.

Riziko znečištění Cd u savců a ptáků v potravním řetězci je obtížné posoudit v životním prostředí. Divoká zvěř má rozsáhlé stanoviště a vztahy příčiny a následku jsou ve volné přírodě vždy nejasné. V současné době existuje jen málo důkazů o tom, že poškození volné přírody připisujeme Cd. Koncentrace Cd v ledvinách, naznačují riziko pro krtky a bobry ve vysoce kontaminovaných půdách (Alloway et al. 2010). Je zapotřebí dalších studií, aby se pochopila biologická dostupnost Cd v potravinovém řetězci a aby byly lépe pochopeny molekulární mechanismy pro toxicitu vyvolanou Cd (Zhang and Reynolds, 2019).

7 Dopad kadmia na lidské zdraví

Kadmium je jedním z mála prvků, které nemají v lidském ani zvířecím organismu žádnou známou funkci. Jeho toxicita je však známa (Ghorbel-Abid and Trabelsi-Ayda, 2015). Když rostlina přijme Cd ze znečištěné půdy, představuje to vážné riziko pro lidské zdraví (Obr. 3). Vyluhování Cd z půdního profilu je velmi pomalý proces, takže horní vrstva může obsahovat vysoký obsah Cd, a to někdy až na toxické úrovni (Hamid et al. 2019).

Od 90. let bylo Cd a jeho sloučeniny klasifikovány Mezinárodní agenturou pro výzkum (IAR) rakoviny jako „Kategorie I“ a podle americké Agentury pro ochranu životního prostředí (US EPA) byly zařazeny do kategorie „Skupina-B1“.

Hlavní cestou toxicity pro člověka je využití potravinářských plodin pěstovaných na kontaminovaných místech. Příjem Cd zemědělskými plodinami je hlavním zdrojem expozice člověka mimo povolání. Produkty z obilovin (26,9 %), zelenina (16,0 %) a hlízy (13,2 %) jsou údajně největšími zdroji příjmu Cd pro člověka, s výjimkou kouření (Yang et al. 2020). Zelí, mrkev, brambory z Horního Slezska v Polsku, v oblasti se znečištěním Cd, měly hladiny Cd 2–4násobky místního maximálního přípustného obsahu Cd (Zhang and Reynolds, 2019). Spotřeba kontaminované zeleniny by proto měla být co nejvíce minimalizována, aby se snížily nepříznivé účinky na zdraví. Podobně by měla být zavedena různá remediační opatření pro kontaminovanou půdu, aby se koncentrace Cd snížila na bezpečný limit (Khan et al. 2017).

Dalším významným zdrojem Cd je kouření. Cigareta obsahuje asi 0,5–2 µg Cd, z nichž přibližně 10 % je kuřákem vdechováno (Khairy et al. 2014). Lidské plíce absorbují 40-60 % Cd z tabákového kouře. Průměrný padesátiletý nekuřák má tělo zatíženo 15 mg Cd, zatímco stejně starý kuřák vykazuje hodnoty Cd 30 mg. Chronické vdechování, může způsobit plicní onemocnění, které má za následek dušnost. Prvním orgánem při inhalační expozici Cd jsou plíce, odkud je poměrně rychle krví dopravováno do jater.

Zvýšený příjem kontaminovaných potravin může způsobit vážné poškození plic, ledvin, jater, varlat ale i kostí, krve a může způsobit rakovinu a další fatální zdravotní poruchy (Adriano, 2001). Dlouhodobá expozice Cd a jeho sloučeninám může způsobit bronchiolitidu a renální účinky. Nejčastější se Cd ukládá v játrech, ledvinách a kostních tkáních.
Podle WHO je tolerovatelný měsíční příjem Cd 25 µg/kg tělesné hmotnosti vzhledem k jeho dlouhému biologickému poločasu u lidí 10 až 35 let (Kubier et al. 2019).

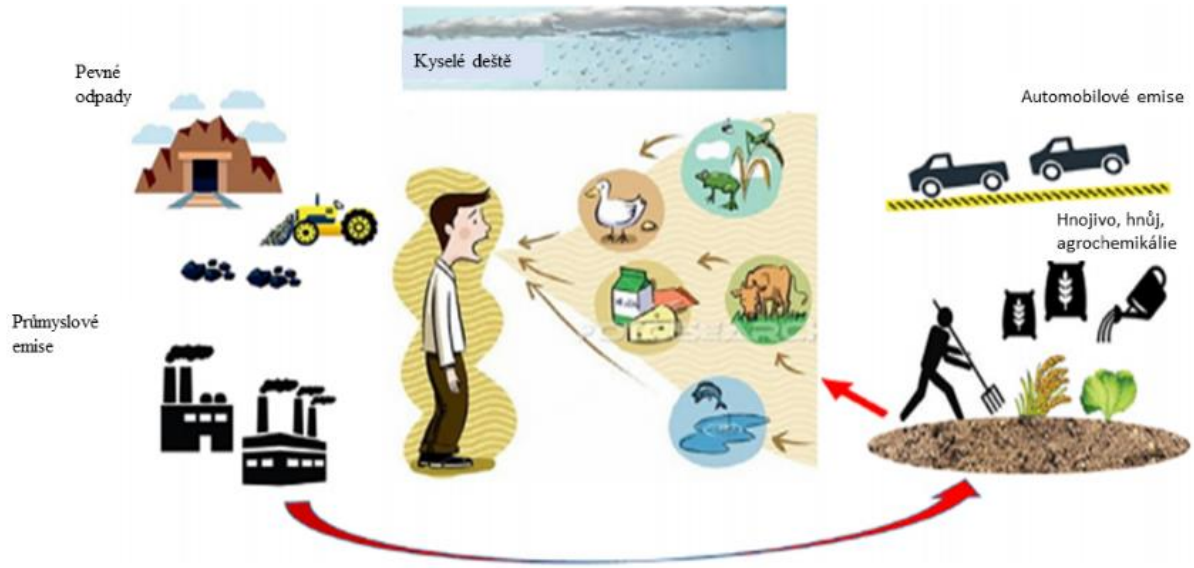
Doporučený limit obsahu Cd Světovou zdravotnickou organizaci (WHO) v pitné vodě činí 0,003 mg/l. Smrtelná dávka při perorálním příjmu pro člověka je 350 – 3 500 mg Cd. Akutní otrava se projevuje pocitem na zvracení, zvracením, průjmy, křečemi trávicího ústrojí, bolestmi hlavy, zvýšením sliněním, v případě vysoké dávky akutním selháním ledvin, srdce, plic a smrtí v průběhu 24 hodin až 14 dnů.

V současnosti znečištění půdy Cd vážně ohrožuje kvalitu rýže. Ta se stává hlavní cestou expozice Cd pro člověka představujícím zdravotní riziko. V důsledku toho je třeba vyvinout účinné techniky ke snížení akumulace Cd v rýži. Rýže (*Oryza sativa* L.) je hlavní základní obilnou plodinou, která živí většinu populace na světě. Asi mediálně nejznámějším případem chronické intoxikace je nemoc Itai-Itai, která byla identifikována na počátku 50.let v Japonsku podél řeky Jinzu, do které vypouštěla své odpadní produkty ocelářská společnost Kamioka Mining. Kadmium a jiné těžké kovy pocházely ze strusky z dolu 30 km proti proudu. V souvislosti se zavlažováním okolních rýžových polí byla půda, a tedy rýže kontaminována Cd až do roku 1960. Voda z řeky byla také používána v domácnostech pro zásobování pitnou vodou. (Kubier et al. 2019). Pacientky byly hlavně ženy, které konzumovaly místně pěstovanou rýži. Chronická intoxikace Cd vyvolala dysfunkci ledvin, což vedlo ke zvýšenému vylučování Ca a k osteomalacii (změkčení kostí) a osteoporózy (demineralizace kostí). V povodí Jinzu bylo nakonec uznáno 188 případů této choroby (Alloway, 2010). V důsledku toho bylo nutné vyměnit 15 km^2 horní vrstvy půdy v kontaminované oblasti (Kubier et al. 2019).

Vzhledem k výše uvedeným nepříznivým účinkům Cd na zdraví je nutné zajistit, že koncentrace Cd v potravinářských plodinách splňují regulační normy stanovené různými agenturami, jako je např. Světová zdravotnická organizace (WHO).

U žen je pozorována větší akumulace v ledvinách než u mužů. Poločas Cd v ledvinách je přibližně 10 let. K vylučování uloženého Cd z těla dochází velmi pomalu, klidně po celá desetiletí. Je vylučováno především močí (Khan et al. 2017). Způsobuje rozvoj rakoviny prsu u exponovaných žen. Vysoká úroveň expozice Cd ovlivňuje hladinu globulinu vázajícího testosteron, a tak ovlivňuje pohlavní hormony (Khan et al. 2017). První studie naznačující souvislost mezi kadmiem a rakovinou prostaty a ukázaly zvýšené riziko nemoci u pracovníků exponovaných na pracovišti v továrně na nikl-kadmiové baterie. Druhá studie u hutnických pracovníků zaznamenala významné zvýšení úmrtnosti na rakovinu prostaty, ale žádný důkaz o zvýšeném riziku onemocnění. Novější studie však neprokázaly souvislost mezi profesní expozicí kovům a rakovinou prostaty. (Byrne et al. 2009).

Hodnocení rizika Cd v Evropě vedly k závěru, že současná expozice Cd v EU je nad přijatelnými limity a že je třeba přijmout protiopatření ke snížení vystavení Cd. Snížení rozptýlených emisí Cd přinese účinky na snížení Cd potravinového řetězce pouze ve velmi dlouhodobém horizontu, protože převládají zbytkové účinky Cd v půdě. Například koncentrace Cd v P hnojivech obecně neovlivňují koncentrace Cd v plodinách v prvních letech po aplikaci. Z teoretického hlediska je kouření prvním faktorem, který by měl být regulován v zájmu nižší expozice člověka Cd (Alloway et al. 2010).



Obr. 3- Schématický diagram kontaminace půdy Cd, absorpce rostlinami a vstup do potravinového řetězce (Hamid, 2019).

8 Remediační techniky

Remediace je pokus o navrácení původních vlastností danému prostředí. Využívané remediační techniky pro půdu jsou vytěžení kontaminované půdy, promývání půdy, stabilizační metody, bioremediace nebo fytoremediace. Vytěžení může být nepraktické díky vysokým nákladům, velikosti plochy kontaminace, hloubce kontaminace, a stupni narušení na daném místě.

Většina technik je použitelná *in situ*, zatímco skládkování a promývání půdy jsou prováděny *ex situ*. Ve srovnání s úpravou *in situ* vyžaduje zpracování půdy *ex situ* dodatečné náklady na výkop půdy, dopravu, likvidaci. *In situ* imobilizace Cd ve znečištěné půdě je považován za jednu z nejefektivnějších technik pro snížení koncentrace biologicky dostupného Cd v rýži. (Tajudin, 2016).

Rýže z jižní části Číny obsahuje více Cd než rýže ze severní části Číny. Možnými důvody jsou kyselejší půdy, nadužívání dusíkatých hnojiv, znečištění zavlažováním a atmosférickým ukládáním a pěstování rýže s vyšší afinitou k akumulaci Cd v jižní Číně (Kubier et al. 2019).

Mechanismy nápravy jsou založeny na dvou základních principech. Prvním je úplné odstranění kontaminantů a druhým je přeměna kontaminantů na méně škodlivé formy pomocí technologií. Použití první metody je omezeno z důvodu vysoké energetické náročnosti a nepříznivých účinků na strukturu a produktivitu půdy (Ashraf et al. 2019).

Remediace půd kontaminovaných kovy s využitím rostlin je však ekonomická a šetrná k životnímu prostředí a závisí na biologické dostupnosti kontaminujících prvků (Ashraf et al. 2019).

Fytoremediace je dekontaminace půdy s využitím rostlin. Využívají k odstranění cizorodých látek rostliny, případně ve spolupráci s bakteriemi a houbami. Fytoremediační metody můžeme rozdělit podle toho, jakým způsobem rostlina pracuje, takže například fytoextrakce nebo fytostabilizace.

Chemická stabilizace je metoda založená na aplikaci stabilizačních činidel za účelem imobilizace kontaminantů a snížení jejich biologické dostupnosti. Tato technika minimalizuje riziko kontaminace potravinového řetězce. Děje se tak snížením příjmu kovu rostlinami a omezením pohybu kontaminaci mimo lokalitu. Vzhledem k výše uvedeným hrozbám spojených s toxicitou Cd byla remediace lokalit znečištěných Cd zkoumána různými technikami remediace. Mezi těmito technikami se objevuje životaschopná

stabilizace pomocí organických aditiv (Mahar et al. 2015). Četné studie prokázaly úspěchy imobilizačních strategií Cd v půdě, např. přidání organických látek, produktů na bázi Fe nebo Mn-oxyhydroxidu může být účinné v prostředích kontaminovaných vysokým množstvím Cd. Je známo, že kontrola pH půdy je kritickým faktorem ve všech takových studiích (Alloway et al. 2010).

V mnoha zemích je za řešení problému zodpovědný aktér, který způsobil znečištění, přičemž se běžně uplatňuje zásada „znečišťovatel platí“. Pokud k znečištění došlo již dávno, nebo pokud strana, která problém způsobila, nemůže být odpovědná, je odpovědnost přenesena na vlastníka půdy (Kumpiene et al. 2018).

8.1 Promývání půdy

Promývání půdy je jednou z mála alternativ trvalého ošetření, která odstraňuje rizikové kovy z půdy. V této technice je jemná část půdy oddělena od hrubé frakce půdy, což způsobuje snížení objemu kontaminované půdy (Ashraf et al. 2019).

Promývání půdy zahrnuje proplachovací proces *in situ* s promývacími rozpouštědly s následnou extrakcí rizikových kovů *ex situ* (Ashraf et al. 2019). Vytěžená půda z kontaminovaného místa je odvezena, potom rozdrcena a proseta, aby se odstranily hrubé materiály. Prosetá půda se důkladně promíchá s promývacím roztokem, který se následně odfiltruje. Roztok na promývání se znovu používá (Tajudin, 2016).

Ideální promývací roztok by měl dramaticky zlepšit rozpustnost a pohyblivost kontaminujících rizikových prvků, ale slabě interagovat s půdními složkami a měl by být netoxický a biologicky rozložitelný (Tajudin, 2016).

Proces promývání půdy obsahuje fyzikální separaci, chemickou extrakci nebo kombinaci obou. Fyzikální separace koncentruje kovové kontaminanty do menšího objemu půdy využíváním rozdílů v určitých fyzikálních vlastnostech mezi částicemi obsahujícími kovy a částicemi půdy. Chemická extrakce se týká technik, které se pokoušejí rozpustit kovové kontaminanty z půdy pomocí extrakční tekutiny obsahující chemická činidla, jako jsou kyseliny nebo chelatační činidla (Ashraf et al. 2019).

Rozpouštědla se používají podle povahy kontaminantů přítomných v půdě. Jako rozpouštědla se pro mytí půdy používá řada chemikálií, které zahrnují organické kyseliny (Ashraf et al. 2019).

Chlorid vápenatý a chlorid železitý byly vhodnými chemickými látkami při promývání půdy pro použití v rýžových půdách kontaminovaných kadmiem. Postupná extrakce půdy Cd odhalila, že $CaCl_2$ extrahoval hlavně biologicky dostupnou frakci půdního Cd (Makino et al. 2006).

Promývání půdy lze použít samostatně nebo ve spojení s jinými technologiemi zpracování. Z ekonomického a environmentálního hlediska může být mytí půdy účinnou alternativou ke stabilizaci a skládkování. V Evropě bylo úspěšně prováděno promývání půdy, částečně díky regulačním opatřením přijatým k drastickému omezení skládkování. Technologie promývání půdy se často používá ke snížení objemu půdy a zbytků uložených na skládkách. Promývání půdy v Evropě se většinou provádí v pevných zařízeních, zatímco mobilní zařízení na mytí půdy se zdá být běžnější v USA a Kanadě.

Technologie promývání půdy má mnoho výhod. Procesy se pokoušejí trvale odstranit kovy z půdy a v určitých případech mohou umožnit recyklaci kovu, objem kontaminované půdy je výrazně snížen, zpracovaná zemina může být vrácena na místo a doba trvání procesu je obvykle krátká až střednědobá ve srovnání s jinými způsoby extrakcí (Ashraf et al. 2019).

8.2 Fytoremediace

Koncept fytoremediace byl poprvé představen v roce 1983. Tato technika je stále ve fázi testování. Tato technologie využívá zelené rostliny k čištění životního prostředí od kontaminantů. Hlavními výhodami fytoremediace postup prováděný *in situ* a je levný ve srovnání s jinými technologiemi pro remediaci (Kirkham, 2006). Tahle technika je nejlepším přístupem k ošetření půd kontaminovaných kovy a může být použita v kombinaci s jinými tradičními postupy remediace (Khalid et al. 2017).

Fytoremediace je široce uznávána jako účinná a ekologická strategie pro remediaci kontaminované půdy. Jednou z charakteristických vlastností této techniky je menší narušení povrchové půdy, což je výhodné pro zachování úrodnosti půdy. Je to tedy ekonomický a environmentálně šetrný způsob detoxikace kontaminantů (Zhang et al. 2010).

Fytoextrakce může být úspěšná, pokud použité rostlinné druhy mohou absorbovat a ukládat vysokou koncentraci kovových kontaminantů ve svých částech. Na rozdíl od fyzikálních a chemických úprav, které nezvratně mění vlastnosti půdy, fytoremediace obecně zlepšuje fyzikální, chemickou a biologickou kvalitu kontaminovaných půd (Tajudin, 2016). Tato

technika má však také některé nevýhody, jako je pomalá rychlost růstu rostlinných druhů akumulujících kovy a dlouhé období potřebné pro fytoremediaci.

Fytoremediační proces je ovlivněn různými faktory, jako je nerovnoměrné rozdělení znečišťujících látek, pH půdy, patogeny, živiny, vlhkost a teplota. Pro úspěch této technologie je nutná identifikace druhů rostlin, které mají vysokou produkci biomasy a akumulaci těžkých kovů.

Od 70. let 20. století byly rostliny testovány a používány při remediaci u půd a mokřadů kontaminovaným kovem. V 80. letech 20. století bylo zahájeno vládní i komerční zavádění technologie čištění kontaminovaných míst. V průběhu let byla tato technologie intenzivně zkoumána a rychle rozvíjena (Tajudin, 2016).

Obecně je fytoremediace rozdělena do dvou typů technik: fytoextrakce, pomocí které jsou kovy absorbovány rostlinami z půdy a akumulovány ve výhoncích a listech a fytostabilizace, prostřednictvím které jsou kontaminanty imobilizovány v půdě kořeny rostlin. Fytostabilizace se používá tam, kde fytoextrakce není možná nebo žádoucí a snaží se imobilizovat kontaminanty ve znečištěné půdě a snížit jejich tok do životního prostředí (Zhao et al. 2006).

Ideální rostlina pro fytoremediaci je rostlina s vysokou produkcí biomasy, snadno sklizitelná a s vynikající kapacitou pro toleranci a akumulaci rizikových prvků (Kirkham, 2006).

Mnoho druhů rostlin je považováno za akumulátory, schopné tolerovat vyšší koncentrace Cd ve svých nadzemních částech. Tyto rostliny se označují jako hyperakumulátory. Byla u nich prokázána schopnost akumulovat fytotoxické prvky v rozsahu 50 - 500krát vyšším, než mají průměrné rostliny (Lasat, 2000). Doposud bylo identifikováno jen několik hyperakumulátorů Cd včetně penízku modravého (*Thaspi caerulescens*). Nicméně, mnoho hyperakumulátorů roste pomalu a mají nízkou produkci biomasy, tudíž je vyžadován na dekontaminaci znečištěného místa delší časový úsek. Nejvhodnější rostliny pro fytoextrakci jsou například slunečnice roční (*Helianthus annuus*), druhy *Brassica* a kukuřice setá (*Zea mais*) i tabák *(Nicotiana tabacum*) je hyperakumulátor Cd. Len setý i cukrová třtina jsou také vhodné pro fytoremediaci a bioakumulaci kovů.

Plody *Brassica* jsou ekonomicky důležité pro celosvětovou produkci ropy. Výhody druhů *Brassica* jsou vysoká produkce biomasy, rychlý růst a schopnost odstraňovat rizikové prvky. Jsou tedy vhodnější pro fytoextrakci půd kontaminovaných Cd než jiné rostliny tolerantní k Cd (Rizwan et al. 2018). Kadmium se může akumulovat v různých

tkáních druhů *Brassica,* aniž by narušovalo růst nebo vývoj rostlin, a tento druh lze použít k produkci biopaliva, pokud je pěstováno v degradované půdě (Rizwan et al. 2018).

Biomasa s obsahem kovu by mohla být zpracována nebo odstraněna kompostováním, přímým zneškodněním, vyluhováním, pyrolýzou nebo spalováním biomasy. Mezi nimi se spalování biomasy s obsahem rizikových prvků ukázalo jako účinná alternativní technika, která snižuje objem biomasy až o 99 %. Ale spalování biomasy zatížené rizikovými prvky není vhodné, protože může způsobit riziko pro životní prostředí.

Odstranění Cd fytoremediací je pouze možnost z dlouhodobého hlediska (Alloway et al. 2010). V současné době je technika stále ve stadiu vývoje. Je třeba dalšího výzkumu a vývoje, abychom pochopili interakce v systému půda-kov-chelát-rostlina a rostlinné mechanismy řídící absorpci, translokaci a akumulaci rizikových prvků (Tajudin, 2016).

8.2.1 Fytostabilizace

Fytostabilizace je přístup založený na použití rostlin k minimalizaci rizik spojených s půdami kontaminovanými kovy (Ashraf et al. 2019). Cílem této techniky je snížení mobility a biologické dostupnosti rizikových prvků a následně omezení jejich vyluhování a vstupu do podzemních vod a potravinového řetězce (Khalid et al., 2017). Tato technika zahrnuje fyzikální a chemickou imobilizaci kovových kontaminantů jejich sorpcí na kořeny a fixací s různými stabilizačními činidly (Hamid et al. 2019).

Ve fytostabilizaci rostlinné kořeny absorbují škodliviny z půdy a drží je v rhizosféře. Hlavními cíli aplikace rostlin je omezit dostupnost kontaminantů, snížit erozi půdy a snížit migraci kontaminantů (Ashraf et al. 2019). Fytostabilizace je závislá na strategii řízení a není dlouhodobá, protože na konci kovové kontaminanty v půdě přetrvávají (Ashraf et al. 2019).

Kromě několika výhod, zejména fyzické stabilizace povrchové půdy, snížené eroze a pronikání vody, a dokonce i znehybnění kontaminantů v kořenové zóně, může vegetace způsobit nežádoucí účinky. Patří mezi ně schopnost rostlin vylučovat organické molekuly a měnit pH půdy, což, jak je ukázáno v některých studiích, by mohlo zvýšit vyluhování a příjem Cd rostlinami (Kumpiene et al. 2011).

8.2.2 Fytoextrakce

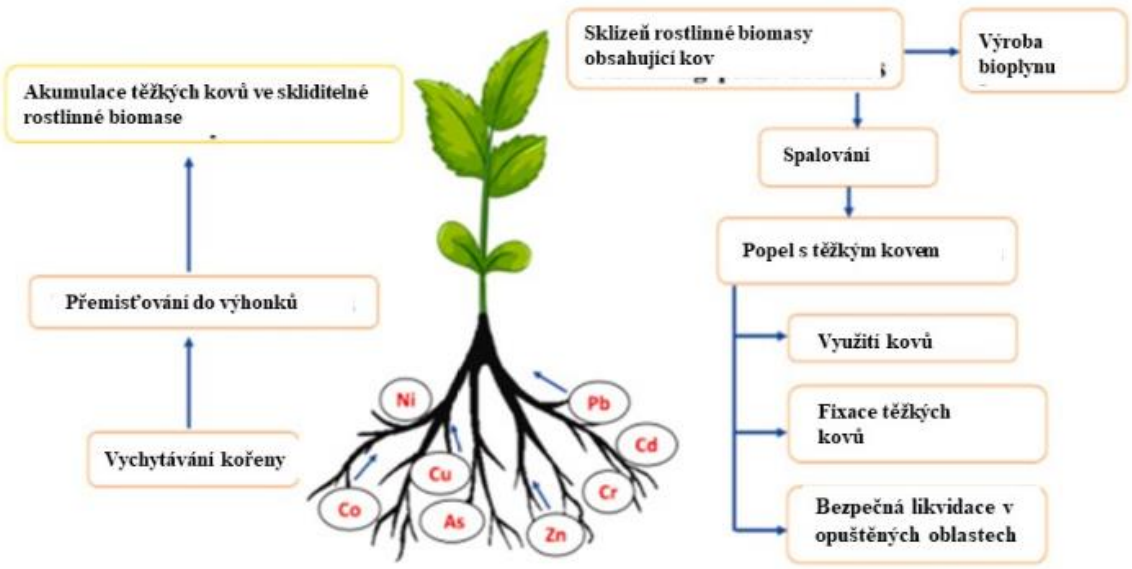
Fytoextrakce je fytoremediační technika, která využívá absorpci rostlin k odstranění kovů a jiných kontaminujících látek z půdy, sedimentů nebo vody. Tato technologie se spoléhá na rostliny, které přemísťují rizikové prvky do jejich nadzemních částí (Kirkham, 2006). Úspěšná fytoextrakce vyžaduje, aby znečištěné médium bylo vyčištěno na úroveň, která je v souladu s environmentálními předpisy.

Fytoextrakce se zdá být jednoduchou a ekonomickou technikou pro remediaci půd znečištěných kovy. Ve fytoextrakci jsou implementovány rychle rostoucí rostliny, které odstraňují těžké kovy z půdy a vody (Ashraf et al. 2019). K čištění kontaminovaných půd lze použít mnoho různých rostlin, ale při zvažování fytoextrakce je velmi důležitá rychlost růstu (Kabata-Pendias et al. 2007).

Fytoextrakce zahrnuje dva přístupy, které zahrnují kontinuální, přirozenou a chemicky indukovanou fytoextrakci (Ashraf et al. 2019). Kontinuální fytoextrakce je přístup, který zahrnuje odstranění kovových kontaminantů sítí kořenů a poté směřuje do horních rostlinných tkání nad zemí (Obr.4).

Úspěch fytoextrakce závisí na několika faktorech, včetně koncentrace kontaminantů v půdě, biologické dostupnosti kovů pro příjem kořeny a schopnosti rostlin zachytit, absorbovat a akumulovat kovy v jejich tkáních. Také závisí na vysoké biomase rostlinných druhů a biologické dostupnosti kovů pro příjem rostlin (Sheoran et al. 2016).

Sklizená rostlinná biomasa může být použita pro výrobu bioplynu. Tento přístup je nejlepší ke snížení koncentrace kovových kontaminantů v půdě, aniž by to ovlivnilo vlastnosti půdy. Kovy lze obnovit ze skliditelných částí rostlin. Na rozdíl od převládajících remediačních technik by byla tato nová ekologická technologie desetkrát úspornější (Ashraf et al. 2019). Sklizená rostlinná biomasa po fytoextrakci může být použita pro produkci bioenergie. Biomasa z fytoextrakce by měla být po sklizni spálena a popel by měl být zpracován za účelem získání kovů nebo jednoduše uložen na skládku. Použití jako krmivo pro zvířata nebo jako potravina pro lidi je zakázáno. Pokud se pro extrakci kovů používají stromy, musí být kořeny vytěženy a zlikvidovány na konci procesu (Tajudin, 2016).



Obr. 4 – Proces fytoextrakce těžkých kovů (Ashraf et al, 2019)

Účinnost fytoextrakce je určována dvěma klíčovými faktory: produkcí biomasy a faktorem biokoncentrace kovů. Tato technika vyžaduje významné zlepšení. I poté může být použitelnost omezena, protože absorpce kovu může způsobit rizika pro životní prostředí (Tajudin, 2016).

Potenciál fytoextrakce lze kvantitativně posoudit pomocí biokoncentračního faktoru , translokačního faktoru a doby fytoremediace Biokoncentrační faktor je měřítkem účinnosti rostliny při koncentraci kovů do tkání z okolního prostředí. Translokační faktor je měřítkem účinnosti rostlin při přemísťování koncentrovaných kovů z jejich kořenů do nadzemních částí. Translokační faktor je tedy poměr koncentrace těžkých kovů v nadzemních rostlinných tkáních ke koncentracím v jeho kořenech a je tedy nejdůležitější při sklizni nadzemních částí rostlin (Ashraf et al. 2019).

8.3 Bioremediace

Bioremediace je ekologický a udržitelný proces eliminace rizikových prvků v životním prostředí. Tato technika využívá mikroorganismů, (plísně, bakterie, prvoci, kvasinky, řasy, atd.) zelených rostlin nebo enzymů k ošetření kontaminovaných míst tak, aby znovu získala své přírodní funkce (Li et al. 2017). Tato technika se běžně používá pro detoxikaci organických polutantů v půdě a podzemních vodách (Tajudin, 2016).

Bioremediace je varianta biodegradace. Proces biodegradace se týká všech přirozených procesů, které jsou uskutečňovány bakteriemi a jinými mikroorganizmy či vyššími organismy a vedou k destrukci organických molekul. Bioremediace je tedy biodegradační metodou, která vede k ozdravení kontaminovaného prostředí (Horáková, 2006).

Při čištění půd se obvykle používá bioremediace spolu s dalšími technikami, jako je proplachování půdy a fytoextrakce. Bioremediace snižuje rizika nežádoucí přirozené transformace kontaminujících látek v prostředí.

Mikrobiální populace využívá toxické těžké kovy jako zdroj výživy při bioremediaci. Existují dvě místa, na kterých lze provádět bioremediaci: na kontaminaci na místě *in situ* nebo na kontaminaci, která je odvezena z místa svého původu *ex situ* (Verma, 2019).

8.4 Skládkování

Je to nejjednodušší technika remediace půdy, jejímž prostřednictvím je kontaminovaná zemina odstraněna z původního místa a přepravena na bezpečnou skládku k likvidaci. Bezpečná skládka obsahuje nepropustné složky.

Skládkování je zavedenou technikou čištění míst s nebezpečnými odpady. Před rokem 1984 se jednalo se o nejčastější způsob likvidace odpadu používaného v USA. Celkové náklady v USA na skládkování se pohybují od $ 300 za tunu až $ 500 za tunu. Aby se snížily náklady na likvidaci, mělo by se na skládkování uvažovat pouze u půdy vytěžené z oblastí s vysokou kontaminací (Tajudin, 2016).

8.5 Stabilizace kadmia v kontaminovaných půdách

Chemická stabilizace kovů v kontaminované půdě byla studována po celá desetiletí. Chemická stabilizace je metoda založená na aplikaci stabilizačních činidel za účelem imobilizace kontaminantů a snížen jejich biologické dostupnosti. Bylo zjištěno, že z kontaminované půdy můžou být odstraněny kontaminanty nebo kontaminované půdní frakce nebo mohou být kovy v půdě imobilizovány. Fyzikální stabilizace *in situ* je metoda

založená na aplikaci činidel ke stabilizaci kontaminantů a snížení jejich biologické dostupnosti (Khan et al. 2017).

Chemická imobilizace neodstraňuje nebo nevylučuje kontaminanty z půdy. Místo toho se drasticky snižuje mobilita Cd a rozpustnost rizikových prvků a jejich koncentrace v půdním roztoku, což minimalizuje potenciální transport do rostlin, mikroorganismů a vody (Tajudin et al. 2016).

Stabilizace kovů v půdě byla předmětem několika studií. Bylo zjištěno, že má šanci nahradit praxi vytěžení a skládkování (Kumpiene, 2018).

Různá stabilizační činidla, např. organické, anorganické a minerální látky lze použít ke snížení mobility kovů v kontaminovaných místech. Stabilizace jílovými minerály zahrnuje povrchovou adsorpci, iontovou výměnu a srážení snižující dostupnost a absorpci kovů rostlinami. Stabilizace kovů *in situ* by tedy mohla nabídnout proveditelné řešení pro řešení výše uvedených problémů spojených s kontaminací Cd (Tajudin, 2016).

8.5.1 Organická aditiva

Organická aditiva označují materiály organického původu. Mají potenciál zlepšit fyzikální a chemické i biologické vlastnosti půdy i růst rostlin (Hamid et al. 2019). Začlenění organických látek, např. statkových hnojiv, drůbežího hnoje, prasečího hnoje, kompostů a splaškových kalů může obnovit půdní živiny a může pomoci v půdě udržovat organickou hmotu (Obr. 5). Tyto materiály se používají jako přídavky do půdy, přímo nebo po předběžné úpravě, např. kompostováním (Kumpiene et al. 2018). Obsah organických látek v půdě je důležitý pro biologickou dostupnost Cd (Mortensen et al., 2018). Odpad z chovu zvířat a čistírenské kaly jsou hlavním zdrojem organických kompostů (Kirkham et al., 2006).

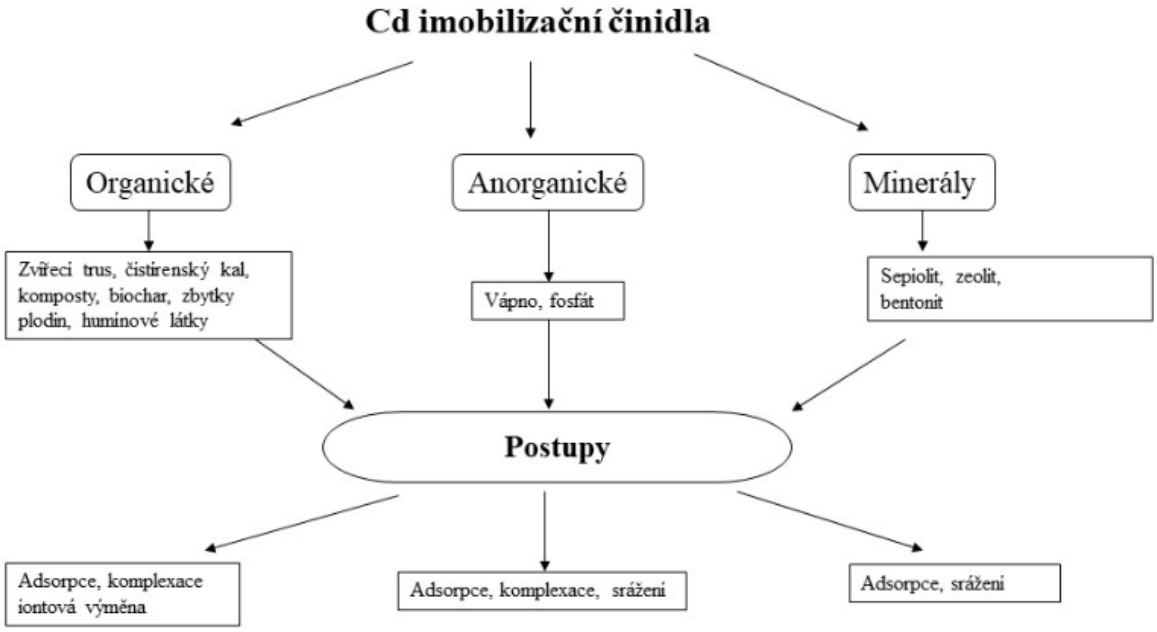
Organická aditiva mají potenciál zvyšovat půdní mikrobiální aktivitu, která může zlepšit růst a pomáhá rostlinám snášet škůdce nebo stres. Organická hmota nejen zlepšuje hojnost a funkčnost mikrobů, ale také zlepšuje kvalitu a úrodnost půdy (Hamid et al., 2019). Aplikace organických látek mění pH půdy, zvyšuje obsah uhlíku, zlepšuje kapacitu zadržování vody, podstatně zlepšuje obsah makroživin v půdě a také snižuje biologickou dostupnost kovů (Hamid et al., 2019). Půdy s přirozeně nízkým pH a nízkým obsahem organických látek vykázaly nejvyšší zvýšení pH (Mortensen et al. 2018).

Už několik desetiletí se využívá organických odpadů jako prospěšné úpravy půdy pro zemědělství (Khan et al., 2017). Jejich použití v zemědělství bylo obhajováno kvůli jejich četným výhodám, zatímco jejich role v imobilizaci se ukázala jako nejslibnější přínos v remediaci životního prostředí (Hamid et al., 2019).

Rostoucí poptávka lidské populace po potravě, zvýšení průměrného příjmu domácnosti a změny životního stylu a stravovacích návyků vedly k intenzivní živočišné produkci. Velké množství organických odpadů se běžně produkuje v živočišném a drůbežářském průmyslu (Khan et al., 2017). Toto zvýšení živočišné výroby pro uspokojení potřeb člověka na jídlo vedlo k různým problémům životního prostředí. Nejčastěji využívané zdroje, z nichž pochází hnůj, jsou drůbež, prasata, ovce a dobytek (Khan et al., 2017).

Navzdory úspěchu, který vědci uvedli, je potenciál organických aditiv pro dlouhodobou remediaci půdy kontaminované Cd stále sporný (Khan et al. 2017). Bylo oznámeno, že organická aditiva jsou účinnější v raných stádiích kontaminace. Na druhé straně může přidání organických aditiv někdy také vykazovat kontrastní účinek tím, že zvyšuje absorpci Cd a hromadění v částech rostlin (Hamid et al. 2019).

S ohledem na ekonomiku a potenciál organických látek je používání organických aditiv nejhospodárnější, nejšetrnější k životnímu prostředí (Hamid et al. 2019).



Obr. 5 – Klasifikace stabilizačních činidel pro imobilizaci Cd a jejich související procesy (Hamid et al. 2019).

Rozpuštěná organická hmota s nízkou molekulovou hmotností má silný vliv na migraci a mobilitu Cd v půdě. Ukázalo se, že aplikace organických aditiv na Cd znečištěnou půdu zvyšuje vyplavování Cd ve srovnání s původní půdou (Khan et al. 2017). Rozpuštěná organická hmota v půdě a organické matrice, jako je hnoj, kompost a splaškové kaly, obsahují přírodní ligandy. Přírodní ligandy jsou organické molekuly, které se vážou na kovy. Použití organických aditiv v Cd znečištěné půdě řídí přenos Cd z půdy do rostliny zvyšováním pH půdy. Se zvyšováním pH půdy se koncentrace Cd v půdním roztoku snižují a také se snižují akumulace Cd rostlinami (Khan et al. 2017).

Hlavním faktorem ovlivňujícím toxicitu Cd v půdě jeho biologická dostupnost. Vliv organických aditiv na mobilitu a biologickou dostupnost Cd je ovlivněn typem půdy. Obecně dostupné množství Cd v půdě klesá s nárůstem obsahu organických látek a jílu v půdě (Khan et al. 2017).

Anorganická a organická aditiva zaznamenala výrazné snížení obsahu Cd s aplikací vápence, Zn, Mn a kompostu. Jako další aditiva do půdy lze také použít různé jiné organické odpady které se vyrábějí v malém množství, ale účinně snižují mobilní obsah kovů v půdě. Byly použity odpady z papírny pro rostlinnou výrobu na zemědělské půdě nebo rekultivaci těžební lokality. Rekultivace dolů s kalem z papírny často vyžaduje další živiny s vysokým obsahem uhlíku a dusíku (Hamid et al. 2019).

Díky použití organických aditiv je Cd méně mobilní, ale celková koncentrace stále zůstává stejná a může být zvýšena, pokud organická aditiva obsahují Cd (Khan et al. 2017). Sorpce Cd s organickou hmotou se snižuje se zvyšující se hloubkou půdy v důsledku stárnutí a následné degradace organické hmoty (Kubier et al. 2019).

8.5.1.1 Odpadní kaly

Dalším významným organickým odpadem vyprodukovaným na celém světě jsou upravené odpadní kaly z čistíren odpadních vod. V Evropě se ročně vyprodukuje 10 milionů tun kalů. Z celkového množství vyrobených kalů se v zemědělství používá 36 %. V USA se každý rok vyprodukuje 7,2 milionu tun kalů, z nichž přibližně 49 % se používá v zemědělství (Khan et al. 2017). Často jsou čistírenské kaly označovány jako hlavní zdroj kontaminace stopovými kovy v půdě (Kirkham et al. 2006).

Odpadní kaly jsou organické látky bohaté na živiny. Správně ošetřené a zpracované se používají jako hnojiva a půdní aditiva pro zlepšení a udržování produktivní půdy a zvýšení růstu rostlin. Protože jsou však odpadní kaly komunálním vedlejším produktem, představují řadu kontaminantů (Palanasootiya et al. 2020).

Použití odpadních kalů jako půdního meliorantu vzbudilo v mnoha zemích obavy veřejnosti. Navzdory četným výhodám aplikace kalů na půdu je tento materiál považován za jeden z hlavních zdrojů kontaminace kovy v těchto půdách (Kumpiene et al. 2018). Opakovaná aplikace kalů výrazně zvýšila koncentraci Cd v půdě v důsledku velkého množství dostupného Cd (Khan et al. 2017).

Aplikace kalů na znečištěnou půdu může zlepšit komplexaci nebo adsorpci Cd, čímž se snižuje jeho dostupnost a akumulace v potravinovém řetězci (Hamid et al. 2019). Velkým problémem je Cd uvolňované z gumy, když pneumatiky přejíždějí ulicemi, a po dešti se Cd splachuje do kanalizačních systémů, kde se shromažďuje v kalu (Kirkham, 2006).

8.5.1.2 Biochar

Biochar je sorbentový materiál pro odstraňování anorganických a organických polutantů, což je levnější a účinnější alternativa aktivního uhlí. Biochar lze připravit pyrolýzou (anaerobním spalováním) odpadní biomasy (Kumpiene et al. 2018). Biochar je nově budovaný vědecký termín. Je definován jako „produkt obsahující uhlík, když se biomasa, jako je dřevo, hnůj nebo listy, zahřívá v uzavřené nádobě s malým nebo nedostupným vzduchem “ (Mahtab et al. 2013). Složení a vlastnosti biopaliva závisí na surovině a podmínkách pyrolýzy (Kumpiene et al. 2018). Významné zvýšení klíčivosti semen, růstu rostlin a výnosů plodin bylo zaznamenáno v půdách doplněných o biochar (Mahtab et al. 2013).

Vzniklá pevná látka je bohatá na uhlík s vysokým obsahem základních živin a při jejím smíchání s půdou by mělo dojít k několika pozitivním aspektům jako lepšímu zadržování živin, vody a adsorpci přítomných kontaminantů v půdě, včetně zvýšení obsahu uhlíku v půdě ve prospěch plodnosti půdy

Bylo hlášeno přibližně 18% zvýšení kapacity zadržování vody v půdě obsahující biochar (Mahtab et al. 2013). Biochar se vyznačuje pórovitou strukturou a velkou povrchovou plochou, což jej předurčuje jako výhodný sorbent pro velké množství látek,

které je na sebe schopen vázat. Z tohoto důvodu je aplikace biocharu do půdy navrhována jako vhodná strategie nejen pro zvýšení kvality půdy, ale také jako prostředek pro remediaci kontaminovaných půd.

Pro výrobu biocharu lze použít různé druhy materiálů, jako např. dřevěný odpad, statková hnojiva, arašídové skořápky, trávy, hnůj, zbytky plodin, podestýlky brojlerů, kukuřice, bavlníkového semene, dubové kůry, pomerančové kůry, topolového dřeva a sójových bobů (Kumpiene et al. 2018). Biochar z ořechových skořápek má vysokou zásaditost, velký objem pórů a plochu. Jako udržitelný, rychlý a účinný doplněk půdy pro remediaci Cd ukázal biochar získaný z ořechových skořápek slibnou perspektivu. Mohlo by to snížit pohyblivost kadmia, (Qiu et al. 2018).

Imobilizace kovů pomocí biocharu závisí na řadě faktorů, např. na vstupním materiálu, fyzikálně-chemických vlastnostech konkrétního biocharu a aplikační dávce. Avšak výsledky ukazují, že biochar má vysokou sorpční kapacitu pro těžké kovy. Vyšší aplikační dávky biocharu mají tendenci zvyšovat imobilizaci kovů v půdě (Kumpiene et al. 2018). Biochar může snížit koncentraci kovů ve fazoli, česneku a pepři, ale stále je třeba studovat, aby se zjistila jeho účinnost ve srovnání s jinými organickými aditivy (Hamid, 2019).

Stabilizace pomocí aplikace biocharu zahrnuje řadu procesů, např. iontovou výměnu a fyzikální adsorpci (Hamid et al. 2019). Je důležité si uvědomit, že přidání biocharu v kyselých půdách může pomoci snížit dostupnost kovů, ale jeho dopad v neutrálních nebo alkalických půdách může být pomalý. Biochar má obecně neutrální až alkalické pH. Hodnota pH biochar závisí na různých faktorech, včetně typu suroviny a termochemického procesu výroby (Mahtab et al. 2013). Pro aplikaci biocharu do půdy nejsou nutná žádná další ošetření (Hamid et al. 2019).

Použití biocharu jako sorbentu v životním prostředí může mít nepochybně silné důsledky. Například biochar by mohl nahradit aktivní uhlí, protože má stejné nebo dokonce větší sorpční kapacitu pro kontaminanty. Díky své nákladově efektivní výrobě jsou hojně využívány zemědělské odpady. Díky tomu by byl biochar levnější ve srovnání s aktivním uhlím (Mahtab et al. 2013).

Imobilizace Cd pomocí biocharu je však v polních pokusech často méně účinná než v laboratoři. Avšak tříletý polní experiment potvrzoval biochar jako udržitelný zdroj ke zmírnění znečištění Cd v rýžovém poli (Hamid et al. 2019). Skutečná půda je však složitější než čistá média (jako je voda a vzduch) nebo simulovaná půda v laboratoři (Qiu, 2019).

Nejdelší terénní studie trvala pouze pět let. Doba je však klíčovým aspektem při hodnocení účinnosti nápravných opatření v kontaminovaných polních lokalitách. Většina terénních studií zjistila, že aplikace biocharu vedl k významnému snížení absorpce stopových kovů (zejména Cd) rostlinami. Je známo, že zvýšení pH půdy po přidání biocharu snižuje rozpustnost kovů (Kumpiene et al. 2018).

Účinnost biocharu závisí na vlastnostech znečištěného místa, velikosti pozemku, časovém rozmezí aplikace a faktorech prostředí, jako je vlhkost a teplota. Většina studií byla provedena na malých pozemcích o rozloze 1–20 m^2, přičemž pouze jedna studie pokrývala plochu větší než 1000 m^2. Variabilita výsledků v polních pokusech má tendenci klesat s rostoucí velikostí pozemku (Kumpiene et al. 2018).

Většina terénních studií biochar také používala vysoké aplikační dávky, 10–50 t/ha, pravděpodobně k zajištění pozitivních výsledků imobilizace kovů, ale tento přístup by časem byl velice nákladný a neudržitelný. Většina terénních studií zjistila, že změna biocharu vedla k významnému snížení absorpce stopových kovů (zejména Cd, Pb a Zn) i rostlinami (Kumpiene et al. 2018).

Schopnost biocharu imobilizovat stopové kovy zůstává poměrně konstantní v průběhu času a může se dokonce zvyšovat s přibývajícím věkem materiálu (Kumpiene et al. 2018). Výhody zahrnují zejména výrobu energie a zmírňování změny klimatu (Mahtab et al. 2013). Biochar je vysoce odolný vůči degradaci, je schopen udržet pozitivní účinky jeho aplikace na delší období ve srovnání s jinými organickými činidly, jako je kompost nebo rašelina (Kumpiene et al. 2018).

8.5.1.3 Kompost, hnůj

Kompostování je proces, při kterém dochází k degradaci organických odpadů, zejména mikrobiologickými procesy. V důsledku degradace kompost obvykle vykazuje vysoký obsah rostlinných živin a humusových látek. Zdroje materiálu pro kompostování jsou tak rozmanité s různými vlastnostmi, včetně přítomnosti potenciálně kontaminujících látek (např. léčiva, kovy v kompostu z čistírenských kalů) (Kumpiene et al. 2018). To může negativně ovlivnit kvalitu půdy.

Kompost jsou stabilizované organické materiály a jsou účinné při snižování obsahu kovů v rostlinných částech. Přidání kompostu ze zvířecího odpadu může snížit absorpci Cd v důsledku přítomnosti huminových látek (Hamid et al. 2019).

Různé odpady např. kuřecí hnůj, kaly z čistíren odpadních vod se intenzivně používají jako činidla k imobilizaci rizikových prvků stejně jako zdroj živin (Kirkham et al. 2006). Ovčí hnůj účinně redukoval obsah Cd (57 %) ve vojtěšce pěstované v kontaminované půdě (Hamid et al. 2019). Vyšší imobilizace Cd v půdě a snížený obsah Cd byly hlášeny u rýže s použitím kravského hnoje (Hamid et al. 2019). Další hnoje, (např. prasečí, kozí nebo ovčí) jsou také hojně produkovány po celém světě a díky vysokým množství oxidů Fe / Mn ve svém složení byly považovány za cenné látky imobilizující kovy.

Další studie uvádí zlepšení chemických a biologických vlastností půdy s přídavkem kompostu (Hamid et al. 2019).

Například koncentrace Cd v čistírenských kalech z druhé největší čistírny odpadních vod na světě Seiny Aval (Paříž) se mezi lety 1980 a 2000 snížily> desetkrát, (Alloway, 2010). Ve vzorcích hnoje z různých čínských provinciích byly zaznamenané různé obsahy Cd, kdy se jeho hladina pohybovala mezi 0 a 10 mg kg^{-1} (Khan et al. 2017).

Odpady z chovu zvířat a čistírenské kaly jsou významnými zdroji organického kompostu, který pomáhá zlepšovat strukturální a výživnou kvalitu půdy, což vede ke zlepšení růstu rostlin a biomasy (Hamid et al. 2019).

Přidávání kompostu následně zlepšuje pH půdy, primárně snižuje dostupnost kovů a konečnou toxicitu. Koncentrace Cd byly významně sníženy v půdním roztoku ve vrchních 5 cm půdy a mírně ve střední 12 cm pod povrchem (Khan et al. 2017).

Ve tříletém experimentu aplikace kompostu zeleného odpadu zvýšila koncentraci dostupného Cd o 24 % ve srovnání s kontrolou, zatímco kompost z drůbežího hnoje zvýšil jeho celkovou koncentraci o 76 % (Khan et al. 2017). Pokus v květináčích po dobu tří let potvrdil snížení dostupnosti Cd při aplikaci drůbežího hnoje a kompostu (Hamid et al. 2019).

8.5.2 Anorganická činidla

Bylo oznámeno, že anorganická aditiva jsou účinnější než organická aditiva na snížení biologické dostupnosti a toxicity kovů v rostlinách (Ashraf et al. 2019). Může to být způsobeno tím, že anorganická aditiva poskytují vhodnější vazební místa pro kovy. Anorganická aditiva zahrnují jíly, zeolity, uhlí, oxidy Fe, Mn, Al, uhličitan vápenatý (Ashraf et al. 2019).

8.5.2.1 Vápnění

Vápnění je stará praxe, která omezuje příjem Cd a dalších kovů rostlinami. Účinnost vápnění na absorpci rostlinami do značné míry závisí na relativní změně pH a koncentrace Ca^{2+} v půdním roztoku (Kabata-Pendias et al. 2007). Vápno, tradiční zemědělský půdní meliorant, bylo testováno na imobilizaci kovů. Vápno snižuje pohyblivost kovů v důsledku změny pH půdy, ale tento účinek je často krátkodobý (Kumpiene et al. 2018). Použití vápna jako jediného prostředku pro imobilizaci kovů je proto neobvyklé. Vápno se obvykle používá jako doplněk proti působení acidifikačního účinku jiných doplňků, jako je síran železnatý nebo kyselina fosforečná (Kumpiene et al. 2018).

Účelem vápenných materiálů je zabránit dlouhodobému poklesu pH. Vápno může podstatně zvýšit pH půdy a jeho aplikace může snížit příjem Cd rostlinami. Mezi různé typy vápenatých materiálů patří mletý uhličitan vápenatý ($CaCO_3$), oxid vápenatý (CaO) nebo pálené vápno, hydroxid vápenatý ($Ca(OH)_2$) (Hamid et al. 2019).

Aplikace vápna zvýší kompetici mezi vápníkovými ionty a kovy, čímž se sníží pohyblivost a příjem rostlinami. Hrách pěstovaný v půdě s vápnem vykazoval pokles obsahu Cd v rostlinných částech ve srovnání s těmi, které byly vypěstovány v nepřítomnosti vápna. Aplikace vápna a Zn hnojiv výrazně snížila absorpci Cd salátem. Použití samotného vápna snížilo obsah Cd v rýži na 25 %. Půdní vápnění nemá překvapivě žádné konzistentní účinky na koncentrace Cd v plodinách, ačkoli jsou účinky obecně prospěšné, pokud jsou koncentrace Cd v plodinách vysoké, jako například v půdách s vysokým Cd nebo velmi nízkým pH (Alloway et al. 2010).

8.5.2.2 Popel

Po spalování lesů se aplikuje popel na půdu, a tím se stimuluje růst vegetace. To už praktikovali primitivními lovci a národy sbírajícími rostliny. Počátkem neolitu bylo zahájeno mýcení lesních porostů. Dnes se popel používá hlavně pro recyklaci živin v lesní půdě (Kumpiene et al. 2018). Spalování dřeva vytváří až 1% hmotnosti popela, a popel je tedy významným vedlejším produktem z elektráren na biopaliva (Mortensen et al. 2018).

Díky důležitým fyzikálně-chemickým vlastnostem popílku, jako je příznivé pH, vysoká kapacita zadržování vody, nízká objemová hmotnost a přítomnost podstatných rostlinných živin, z něj činí potenciální meliorant půdy (Palansootiya et al. 2020).

Během spalování tuhého paliva vznikají dva druhy pevného odpadu, popílek, který obsahuje jemné částice a spodní popel, který představuje nehořlavý zbývající materiál (Kumpiene et al. 2018). Spodní popel je mnohem heterogennější než popílek, který se využívá pro účely zlepšení půdy. Popílek je jemný homogenní materiál tvořený hlavně oxidem křemičitým, oxidem hlinitým, oxidem železa a vápníku i řadou dalších prvků, např. S, Cl, Cr, Cd, Zn, As, Se, Br, Pb atd. Chemické a mineralogické složení popílku se velmi liší v závislosti na typu a složení výchozího materiálu a typu spalovny (Kumpiene et al. 2018). Popílek je vysoce reaktivní materiál a kvůli stárnutí a povětrnostním vlivům se v průběhu času mění některé klíčové vlastnosti (např. pH, pufrovací kapacita a rozpustnost prvků) (Kumpiene et al. 2018). Hodnota pH popílku je vysoce alkalická, zatímco popílek z uhlí může být kyselé nebo vysoce alkalické v závislosti na složení uhlí. Protože se složení popela může výrazně lišit, mělo by to také mít vliv na mobilitu kovů a fytotoxicitu v kontaminované půdě (Kumpiene et al. 2018). Protože popel obsahuje cenné rostlinné živiny, je také účinným hnojivem (Mortensen et al. 2018).

Terénní studie popela jako aditiva do půdy se provádějí pro dva účely, prvním je zlepšit stav živin v půdě a usnadnit růst biomasy v lesnictví, nebo snížit fytotoxicitu kontaminované půdy a podpořit revegetaci neúrodných půd (Kumpiene et al. 2018). Velikost pozemků použitá v těchto studiích se pohybuje od 10 m^2 do 3 ha.

Hlavní výhodou popela oproti vápnu je však jeho vysoká pufrovací kapacita vůči okyselení. Kromě toho popel obsahuje podstatná množství hlavních živin, jako jsou P a K, a bylo prokázáno, že usnadňuje zdravý růst rostlin po více než deseti letech po aplikaci (Kumpiene et al. 2018).

Přestože použití popela pro zlepšení půdy je starověká praxe, nebyla rozšířena na remediaci kontaminovaných půd, a to i přes dobré výsledky týkající se snížené dostupnosti kovů v půdě. Pozitivní dopady aplikace popela mohou převažovat nad negativními dopady. Terénní studie, které zahrnují dlouhá časová období, tj. více než deset let, by měly zvýšit důvěru v tuto metodu (Kumpiene et al. 2018).

8.5.2.3 Fosfátové směsi

Fosfáty byly poprvé popsány jako možný prostředek imobilizace kontaminantů už v roce 1974 (Kumpiene et al. 2018). Do půdy se přidávají aditiva obsahující fosfáty, aby se zlepšila úrodnost půdy nebo sanovala kontaminovaná půda. Snížené pH půdy v důsledku použití fosfátů způsobilo zvýšení rozpustnosti Cd (Palansootiya et al. 2020).

Bylo sledováno, že aplikace fosforečných hnojiv ovlivňuje obsah Cd v půdě a rostlinách. Fosfátová hnojiva by mohla ovlivnit iontovou sílu půdy, čímž se snižuje sorpce Cd. Apatit snížil mobilitu Cd a biologickou dostupnost pro rostliny. Mezitím fosforečnan vápenatý a hydroxyapatit snižují příjem kovů plodinami (Hamid et al. 2019).

8.5.2.4 Činidla založená na bázi železa, manganu a hliníku

Za zmínku stojí oxidy Fe, Mn, Al, ty jsou považovány za účinné adsorbenty pro různé znečišťující látky (Hamid et al. 2019). Kvůli jejich velkému množství v litosféře tvoří hliník, železo a mangan důležité minerály typu oxidů, oxyhydroxidů a hydroxidů v půdě.

Oxidy kovů se obecně vyznačují amfoterním charakterem, malou velikostí částic, velkou povrchovou plochou s reaktivními povrchovými místy a nízkou běžnou hodnotou pH v půdě (Palansootiya et al. 2020).

Vysoká měrná plocha oxidů Al, Mn z nich činí atraktivní sorbenty pro kovy, což vede ke snížené biologické dostupnosti kontaminantů (Hamid et al. 2019). Oxidy Al jsou vysoce reaktivní sloučeniny a mohou být používány jako sorbenty v prostředí odpadních vod a vykazují vysokou tendenci k imobilizaci Cd. Aktivovaný Al_2O_3 působí jako sorbent Cd ve znečištěné vodě (Hamid et al. 2019). Oxidy Mn se vyskytují přirozeně v půdě a můžou stabilizovat Cd v půdě.

Laboratorní studie prokázaly, že účinnost imobilizace Cd díky oxidům Fe je až 99 %. Oxidy Fe snižují mobilitu Cd sorpcí nebo srážením (Hamid et al. 2019). Při pokusech o remediaci půdy bylo testováno široké spektrum materiálů a sloučenin na bázi železa. I když tyto nové materiály vykazují slibné adsorpční vlastnosti, jejich výrobní náklady stále zůstávají vysoké. Jejich celkovou účinnost lze zvýšit použitím kompozitů nano velikosti. Většina Cd je vázána na organickou hmotu v půdách s pH <6,5, zatímco oxidy Fe se stávají nejdůležitějšími adsorpčními složkami při pH> 6,5 (Alloway, 2010).

Železo přidané do půdy vytváří ferrihydrit, krystalický oxyhydroxid, který reaguje s kovem a snižuje jeho pohyblivost. Oxyhydroxidy železa se pomalu transformují na oxidy Fe (např. goethit, hematit), které mají nižší měrné povrchové plochy a reaktivity. To by mohlo způsobit uvolnění sorbovaného kovu a časem zvýšit jeho vyluhování (Kumpiene et al. 2018).

Laboratorní i terénní studie prokázaly, že železo snižuje pH půdy. Použití červeného kalu ukázalo různé účinky na imobilizaci Cd (Kumpiene et al. 2018). Červený kal s vápnem neprokázal žádný rozdíl mezi ošetřeními, pokud jde o extrahovatelné Cd 25 měsíců po ošetření. Terénní testy obvykle vykazují výrazně méně účinnou imobilizaci kovů (nebo vůbec žádný účinek) ve srovnání s laboratorními testy (Kumpiene et al. 2018).

8.5.2.5 Zeolity, štěrkový kal

Mezi další změny půdy testované v polních studiích patří zeolity a štěrkový kal. Byly použity samostatně nebo v kombinaci s jinými výše zmíněnými materiály (Kumpiene et al. 2018). Štěrkový kal je odpadní produkt štěrkového průmyslu, který obsahuje illit, kalcit a křemen. Zeolity jsou minerály s remediačním potenciálem. Nacházejí se hojně v přírodě s negativně nabitými vrstvenými aluminosilikáty, což z nich činí dobrý sorbent (Hamid et al. 2019). Přírodní zeolity jsou dobře známé vysokou adsorpční kapacitou pro mikroprvky a stopové kovy. Díky této vlastnosti je zeolity vysoce doporučeno použít jako doplněk půdy pro stabilizaci kovů na znečištěných místech (Kumpiene et al. 2018).

Terénní studie využívající zeolity a některé další alternativní činidla jsou neobvyklé, výsledky jsou proměnlivé a je těžké vyvodit obecné závěry o jejich vhodnosti pro dlouhodobou imobilizaci na kontaminovaná místa. Dlouhodobé terénní studie jsou rozhodující nejen pro hodnocení stabilizační účinnosti činidel, ale také pro lepší pochopení chování těchto materiálu v přírodních klimatických podmínkách (Kumpiene et al. 2018).

8.5.2.6 Jílové materiály

Jílové minerály jsou přirozeně se vyskytující minerály nacházející se na zemském povrchu (Palansootiya et al. 2020). Obvykle se skládají z oxidu křemičitého a hliníku. Byly též testovány jako půdní sorbenty ke snížení biologické dostupnosti kovů (Hamid et al. 2019). Vyměnitelné kationty a anionty přítomné v jílovitých minerálech z nich činí dobrý nástroj pro imobilizaci kontaminantů. Jíly jsou většinou nabité negativně a účinně se používají jako adsorbenty pro odstraňování kovů z půdního roztoku (Hamid et al. 2019). V poslední době se jíly používají jako stabilizační činidlo pro znečištěnou půdu a vodní prostředí. Jíly byly široce používané při odstraňování a skladování nebezpečných chemických látek (Hamid et al. 2019).

Sepiolit je jílový minerál a vykazuje silnou sorpční kapacitu pro Cd. Sepiolit byl použit pro imobilizaci Cd v půdě ve mnoha experimentech. Aplikace sepiolitu zvýšila pH půdy a snížila biologickou dostupnost stopových kovů pro plodiny. Kompatibilita sepiolitu s ostatními organickými a anorganickými činidly je také dobře známá (Hamid et al. 2019). V alkalických půdách je Cd většinou méně pohyblivé. Pokud se pH dostane do alkalické oblasti má Cd tendenci srážet se na povrchu jílových minerálů (Kabata-Pendias et al. 2007).

Jíly byly hodnoceny z hlediska jejich čistících vlastností, protože se předpokládá, že působí jako filtr a čistička znečišťujících látek. Výsledky poskytují další podporu tohoto názoru a potvrzují, že některé jíly by mohly být slibným činitelem v boji proti znečišťujícím látkám těžkých kovů na skládkách odpadů, pokud se používají jako bariéry proti znečištění v úložištích odpadu (Ghorbel-Bbid and Trabelsi-Ayda, 2015).

9 Diskuze

Rizikové prvky se do životního prostředí dostávají přírodní ale primárně antropogenní činností, při které jsou uvolňovány do okolí. Mezi hlavní činnosti lze zařadit průmysl, těžbu rud a spalování fosilních paliv, využívání chemikálií a P hnojiv na půdu. Nebo při výrobě Ni-Cd baterií, při které se do ovzduší uvolňuje velké množství emisí.

V budoucnosti bude potřeba dalších laboratorních ale hlavně terénních studií, které by trvaly delší čas. Kromě laboratorních studií zaměřených na karcinogenitu je třeba důkladněji prozkoumat dopad expozice kadmia v životním prostředí na výskyt rakoviny prsu a prostaty v různých populacích (Byrne et al. 2009). Bylo vypočteno, že pro dlouhodobou ochranu životního prostředí by měla být Cd atmosférická depozice snížena o 50 % (Kabata-Pendias et al. 2007).

Nakládání se znečištěnou půdou je významně ovlivněno rozhodnutími orgánů, které v obcích často provádějí územní plánování. Vzhledem k tomu, že veřejné orgány jsou odpovědné za efektivní rozhodování, je důležité, aby byly dobře informovány o úplných nákladech a výhodách různých metod nakládání s kontaminovanou půdou (Kumpiene et al. 2018). Veřejné orgány jsou často povinny dodržovat zásadu předběžné opatrnosti. Proto mohou také bránit posunu k používání alternativních remediačních technik. Z tohoto důvodu musí strategie pro obhajobu metod imobilizace *in situ* zahrnovat relevantní a spolehlivé informace, které jsou určeny široké veřejnosti (Kumpiene et al. 2018).

Sdružení arnika testovalo písek na pražských pískovištích. Zadáním šetření bylo, změření hodnot v šesti městských částí. Vybraná pískoviště jsou např. v Dejvicích nedaleko tříd Jugoslávských partyzánů a Evropské, na Proseku u dálnice D8, v Holešovicích, u Hlavního nádraží, v Malešicích (spalovna odpadů a teplárna), na Spořilově u jižní spojky. U 8 vzorků byly překročeny limity hodnot Cd. Děti jsou totiž daleko náchylnější na toxicitu Cd než dospělí, u nich i nízká úroveň expozice Cd může způsobit nepříznivé účinky na zdraví (Khan et al. 2017). Téměř u všech testovaných pískovišť byly překročeny limity koncentrace Cd. Řešením je využívání veřejné dopravy nad osobní automobilovou a kontrola znečišťujících provozů spaloven a tepláren (Kabátová, 2016).

10 Závěr

Tato bakalářská práce se věnuji podrobné charakteristice Cd, jsou zde shrnuty jeho toxické vlastnosti. Je popsána cesta do potravinového řetězce a dopady na zdraví lidí i na životní prostředí. Většina remediačích technik se používá *in situ*, některé jako například promývání půdy, skládkování jsou založeny na *ex situ*. Takové techniky jsou náročnější na vykopání půdy a přepravu. Dalšími technikami mohou být metody fytoremediace, zejména fytoextrakce a fytostabilizace. Fytoextrakce je vhodná metoda pro remediaci míst s velkým rozšířením a relativně nízkými koncentracemi kontaminantů v mělkých hloubkách. Ve srovnání s jinými remediačními technikami je fytoremediace nákladově efektivní i ekologicky vhodná. Nicméně její nevýhoda je časová náročnost a nízká účinnost. V současnosti je fytoremediace ve vývojové fázi. Je potřeba více výzkumu k hledání hyperakumulátorů s vysokým potenciálem biomasy k úspěšné fytoremediaci kadmiem kontaminované půdy.

Zdá se, že i použití organických aditiv ke snížení absorpce Cd rostlinami představuje nákladově efektivní řešení nápravy. Jejich aplikace na zemědělské půdy nejen fyzicky zlepšuje půdu, ale také poskytuje základní živiny půdě a rostlinám. Organická aditiva také zlepšují růst rostlin a zvyšují produkci biomasy. Organické látky v půdě, oxyhydroxidy Fe, Al a Mn a jílové minerály jsou tři hlavní adsorbenty Cd v půdě. Pro remediaci půd kontaminovaných Cd se také doporučují biochar, kompost a vápnění.

11 Seznam použitých zdrojů

ADRIANO, D. C., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry. Bioavailability, and Risks of Metals. Second Edition. USA: Springer. ISBN 978-0-387-21510-5.

ALLOWAY, B. J., 2010: Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Third Edition. University of Reading Whiteknights, Reading. UK. springer, ISBN 978-94-007-4470-7.

ASHRAF, S., ZAHIR, A., 2019: Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. Ecotoxicology and Environmental Safety 174. P. 714-727.

BYRNE, C, DIVEKARB, S.D., STORCHAN, G.B., PARODI, D.A., MARTIN, M.B., 2009: Cadmium — A metallohormone? Toxicology and Applied Pharmacology 238. P. 266-271.

ĐUKIĆ-ĆOSIĆ, D., BARALIĆ, K. a JAVORAC, D., 2020: An overview of molecular mechanisms in cadmium toxicity. Current Opinion in Toxicology 19. P. 56-62.

EMSLEY, J., 2011: Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. Oxford University Press, Oxford.

GALLERO, S., PENA, L.B., BARCIA, R. A., 2012: Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. Environmental and Experimental Botany 83. P. 33-46

GHORBEL-ABID, I., TRABELSI-AYADI, M., 2015: Competitive adsorption of heavy metals on locals landfill clay. Arabian Journal of Chemistry 8. P. 25-31

GREENWOOD, N.N., 1993: Chemie prvků. 1. vyd., Earnshaw A. Praha: Informatorium. ISBN 80-854-2738-9. s.794-1635

HAMID, Y., TANG, L., SOHAIL, M.I., 2019: An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain. Science Of The Total Environment 660. P. 80-96

HAMID, Y., TANG, L., 2019: Organic soil additives for the remediation of cadmium contaminated soils and their impact on the soil-plant system: A review. Science of The Total Environment 707. P.121-136

HORÁKOVÁ, D., 2006: Bioremediace. Brno: Masarykova Univerzita, Dostupné z: <http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace_FRVS_2006-2.pdf. ISSN 1802-12810.

KABATA-PENDIAS, A. MUKHERJEE, A. B., 2007: Trace Elements from Soil to Human. Berlin: Springer, ISBN 3-540-32713-4.

KABATA-PENDIAS, A., 2011: Trace Elements in Soils and Plants. Fourth edition. Boca Raton: CRC Press, ISBN 978-1-4200-9368-1.

KABÁTOVÁ, Š., 2016: Karcinogenní kadmium na dětských hřištích? Může mít vliv i na plodnost, tvrdí odbornice Dostupné z: <https://www.lidovky.cz/domov/karcinogenni-kadmium-na-detskych-hristich-mohou-mit-i-vliv-na-plodnost-tvrdi-odbornice.A161006_150149_ln_domov_sk>

KHAIRY, M., SHENASHEN, M.A. EL-SAFTYAB, S.A., 2014: Environmental remediation and monitoring of cadmium. TrAC Trends in Analytical Chemistry 62. P. 56-68

KHAN, M., KHAN, S., KHAN, A., ALAM, M., 2017: Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. Science of The Total Environment 601-602. P. 1591-1605

KIRKHAM, M.B., 2006: Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. Geoderma 137. P. 19-32

KUBIER, A., WILKINB, R.T., PICHLERA, T., 2019: Cadmium in soils and groundwater: A review. Applied Geochemistry 108. P.104-140

KUMPIENE, J., ANTELOB, J., BRÄNNVALL, E., 2019: In situ chemical stabilization of trace element-contaminated soil – Field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field – A review. Applied Geochemistry 100.P. 335-351

LIA, H., LUO, H., WEN, LI, Y., 2017: Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures. Environmental Pollutin 224. P. 622-630

MAHTAB, A., RAJAPAKSHA, A.U., LIM, J.E., 2014: Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. Chemosphere 99. P. 19-33

MAKINO, T., SUGAHARA, K., SAKURAI, Y., TAKANO, H., 2006: Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals. Environmental Pollution 144. P. 2-10

MORTENSEN, L. H., RØNNA, R., VESTERGÅRD, M., 2018: Bioaccumulation of cadmium in soil organisms – With focus on wood ash application. Ecotoxicology and Environmental Safety 156. P. 452-462

PALANSOORIYA, K. N., SHAHEEN, S.M., CHEN, S.S., 2020: Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. Environment International 134. P.32-38

PETRLÍK, Jindřich Rndr., Válek, Petr Ing, 2014: Chemické látky: Kadmium [online]. Dostupné z: <https://arnika.org/kadmium>

PYRZYNSKA, K., 2019: Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering 7. P.102-105

QIU, Z., CHEN, J., TANG, J., 2018: A study of cadmium remediation and mechanisms: Improvements in the stability of walnut shell-derived biochar. Science of The Total Environment 636. P. 80-84

RIZWAN, M., ALI, S., ZIA UR REHMAN, M.,2018: Cadmium phytoremediation potential of Brassica crop species: A review. Science of The Total Environment 631-631. P. 1175-1191

SHEORAN, V., SHEORAN, A.S., POONIA, P., 2016: Factors Affecting Phytoextraction: A Review. Pedosphere 26. P. 148-166

SPOSITO, G., 2008: The Chemistry of Soil. Second edition. New York: Oxford University Press, ISBN 978-0-19-531369-7.

SU, M., SHIH, K., KONG, L., 2017: Stabilizing cadmium into aluminate and ferrite structures: Effectiveness and leaching behavior. Journal of Environmental Management 187. P. 340-346

VERMA, S., KUILA, A., 2019: Bioremediation of heavy metals by microbial process. Environmental Technology & Innovation 14. P.100-169

YANG, Y., XIONG, J., TAO, L., CAO, T., TANG, W., ZHANG, J., YUA, X., 2020: Regulatory mechanisms of nitrogen (N) on cadmium (Cd) uptake and accumulation in plants: A review. Science of The Total Environment 708. P.135-185

ZHANG, H., REYNOLDS, M., 2019: Cadmium exposure in living organisms: A short review. Science of The Total Environment 678. P. 761-767