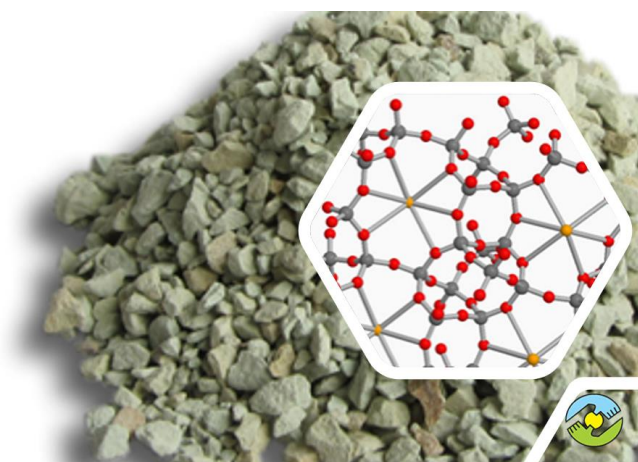


SREČANJE MLADIH RAZISKOVALCEV OSNOVNIH IN SREDNJIH ŠOL



Naslov naloge: **UPORABA ZEOLITA V EKOREMEDIACIJI ZEMLJE
ONESNAŽENE S KADMIJEM**



**Raziskovalna naloga na področju: KEMIJE IN KEMIJSKE
TEHNOLOGIJE**

Avtorice naloge:

Zala Hrast, 9. r, OŠ Kungota

Špela Podgorelec, 9.r., OŠ Kungota

Klara Vičar 9.r., OŠ Kungota

Mentorica: Zdenka Keuc, OŠ Kungota

Marec 2024, Zg. Kungota

Kazalo vsebine

1 UVOD	6
1.1 Namen raziskave	8
1.2 Hipoteze in njihova razlaga	9
1.3 Tehnika dela	10
2 PREGLED LITERATURE	11
2.1 Zeoliti	11
2.1.1 Zeolit -PANACEO Basic-Detox Plus® v prahu	13
2.1.2 Naravni nastanek zeolita	14
2.2 Kadmij (Cd)	15
2.2.1 Strupenost kadmija in možnost vnosa preko živil	17
2.2.2 Kroženja kadmija v okolju	21
2.2.3 Kadmij v živilih	22
3 DEKONTAMINACIJA TAL ONESNAŽENIH S TEŽKIMI KOVINAMI	23
3.1 Postopek pranja tal	24
3.1.1 EDTA	25
4 PRAKTIČNI DEL	27
4.1 Pripomočki in kemikalije	27
4.2 Opis dela	29
4.2.1 Vzorci prsti	29
4.2.3 Priprava vzorcev zemlje	31
4.2.4 Priprava reagentov	32
4.2.5 Priprava negativne kontrole poskusa	35
4.2.6 Umeritvena premica	35
4.3 Izvedba meritev	36
4.4 Odstranjevanje kadmija s spiranjem vzorcev zemlje	38
4.5 Odstranjevanje kadmija pri vzorcih z zeolitom	38
5 REZULTATI z RAZPRAVO	39
5.1 Sestava vzorcev	39
5.2 Učinkovitost zeolita v primerjavi z EDTA	42
6 ZAKLJUČKI	50
6.1 Družbena odgovornost	52
7 UPORABLJENI VIRI	54
Priloga 1 - Transport kadmija v telesu	57

Kazalo slik

Slika 1. Vezava kadmijevih ionov v strukturo zeolita	9
Slika 2. Predstavitev kontroliranega poskusa.....	11
Slika 3. Struktura zeolita	12
Slika 4. Princip ionske izmenjave v zeolitu (Hong s sod., 2019).....	13
Slika 5. Ionska izmenjava v zeoliti med kovinski in OH- ioni (Yingwei s sod., 2022).	13
Slika 6. Naravni nastanek zeolita	14
Slika 7. Struktura zeolita (prirejeno po več avtorjih)	15
Slika 8. Monitoring kovin - preseganje mejnih vrednosti kadmija (NIJZ, 2018).	19
Slika 9. Presnova kovin po izpostavljenosti z absorpcijo preko kože, inhalacije in zaužitjem (Elinder in sod., 1994)	20
Slika 10. Strukturna formula EDTA	26
Slika 11. Mehanizem delovanja EDTA.....	26
Slika 12. Mesta odvzema vzorcev zemlje	29
Slika 13. Drobljenje posušene zemlje in sejanje.....	31
Slika 14. Tehtanje in dodajanje zeolita Panaceo®	32
Slika 15. Priprava raztopin	33
Slika 16. Kadionova strukturna formula (Merck, 2023).....	34
Slika 17. Testerji za kolorimetrično določitev kadmijevih ionov	34
Slika 18. Standardne raztopine Cd(II) ionov	36
Slika 19. Kolorimeter GoPro (Vernier®)	37
Slika 20. Kolorimetrična meritev Cd(II) ionov.....	37
Slika 21. Žarjenje vzorcev zemlje in končni rezultat.....	40
Slika 22. Določanje barve prsti	41
Slika 23. Sušenje vzorcev zemlje	41
Slika 24. Meritve nitratov(V) in nitratov(III)	41

Kazalo preglednic

Preglednica 1. Živila v katerih so bile ugotovljene presežne vrednosti kadmija (Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano RS, OE Maribor, 2018)	7
Preglednica 2. Rezultati merjenja kovin v tleh Prekmurja (NIJZ, 2018).....	19
Preglednica 3. Mejne vrednosti kadmija v zelenjavi na podlagi Uredbe Komisije (ES) št. 1831/2003	23
Preglednica 4. Standardne raztopine.....	36
Preglednica 5. Opis vzorcev zemlje	39
Preglednica 6. Podatki za umeritveno premico	42
Preglednica 8. Sprememba koncentracije kadmijevih ionov po času.....	43

Kazalo grafov

Graf 1. Topnost Cd(II) ionov v odvisnosti od pH pri 25 °C (EPA, 2007)	10
Graf 2. Svetovna proizvodnja kadmija v obdobju od 2010 do 2022 (Statista, 2023)	17
Graf 3. Umeritvena premica	42

Graf 4. Vsebnost Cd^{2+} ionov v filtratu vzorcu zemlje 1, ki smo ji dodali zeolit (Z), EDTA (E) in kontrole izmerjena po 7. in 28 dneh.....	44
Graf 5. Vsebnost Cd^{2+} ionov v filtratu vzorca zemlje 2, ki smo ji dodali zeolit (Z), EDTA (E) in obe kontrolni skupini izmerjena po 7. in 28 dneh.....	44
Graf 6. Vsebnost Cd^{2+} ionov v filtratu vzorcu zemlje 3, ki smo ji dodali zeolit, EDTA izmerjena po 7. in 28 dneh.	45
Graf 7. Samo absorpcija kadmijevih ionov na delce zemlje	45
Graf 8. Koncentracija kadmijevih ionov v vzorcih zemlje z dodanim zeolitom po 28. dneh	46
Graf 9. Koncentracija kadmijevih ionov v vzorcih zemlje z dodano EDTA po 28. dneh	47
Graf 10. Primerjava učinkovitosti dodatka EDTA in zeolita.....	49
Graf 11. Delež kadmijevih ionov v raztopini, če dodamo zeolit ali EDTA ali brez dodatka	50

Kazalo organigramov

Organigram 1. Prikaz praktičnega dela	27
---	----

Okrajšave uporabljene v nalogi

Mestna občina Celje	MOC
Agencija republike Slovenije	ARSO
Nacionalni inštitut za javno zdravje	NIJZ
Republika Slovenija	RS
Območna enota	OE
Etilendiamintetraocetna kislina	EDTA
European protection agency	EPA
Atomski absorpcijski spektrometer	AAS
Plamenski atomski absorpcijski spektrometer	FAAS
Telesna teža	TT
Uredba Evropske komisije	ES

Povzetek

V nalogi smo raziskali uporabo naravnega zeolita pri odstranjevanju kadmija iz onesnažene zemlje. Rezultate smo primerjali s spiranjem zemlje z EDTA. Ugotovili smo, da uporaba zeolita lahko predstavlja učinkovit način čiščenja zemlje onesnažene s kadmijem. Rezultati so celo boljši kot s trenutno uveljavljeno metodo dela, to je spiranjem z EDTA. Zeolit je v 28 dneh nase je vezal od 60 % do 77 % dodanih kadmijevih ionov, v kolikor so bila masna razmerja Cd : zeolit = 1 : 35 in masno razmerje med zeolitom in zemljo 1: 20.

Število besed: 89

Ključne besede: zemlja, kadmij, zeolit

Abstract

In the research, the use of natural zeolite in removing cadmium from contaminated soil was explored. The results were compared with soil flushing using EDTA. It was found that zeolite application can be an effective cleaning method. The results are even better than those obtained with the currently established method, which is soil flushing with EDTA. Over the course of 28 days, cadmium ions were adsorbed by the zeolite from 60% to 77% of the added amount when the mass ratios were Cd : zeolite = 1 : 35 and the mass ratio between zeolite and soil was 1 : 20.

Character count: 101

Keywords: soil, cadmium, zeolite

1 UVOD

Povečane koncentracije kovin v okolju lahko ogrožajo ne samo človekovo zdravje, ampak so nevarne tudi za rastline in živali. Težke kovine, kot so svinec, kadmij in živo srebro, lahko zavirajo rast rastlin, vplivajo na fotosintezo in druge vitalne procese v rastlinah, kar lahko privede do zmanjšane kakovosti in količine pridelka. Čeprav njihove koncentracije v naravi običajno niso visoke, je vnos manjših količin preko prehranjevalne verige lahko velika grožnja tako za živali kot človeka. Poleg tega se težke kovine lahko izpirajo iz tal in končajo v podtalnici ali površinskih vodnih virih in onesnažijo pitno vodo. Slednje prav tako lahko vodi v resne zdravstvene težave.

V praktično vseh monitoringih, ki vključujejo analizo težkih kovin, raziskovalci ugotavljajo, da so tla ali posamična živila, obremenjena z (rahlo) povišanimi vrednostmi le-teh. Obširna raziskava, ki je bila leta 2008 izvedena v mestni občini Celje (v nadaljevanju MOC), je pokazala, da je od 37 makro in mikroelementov kar 16 presegalo dovoljene koncentracije (Zupan, 2016). Med njimi so bile tudi kovine kot so kadmij (Cd), krom (Cr) živo srebro (Hg), svinec (Pb) in cink (Zn). Kadmij je v kar 48 odstotkih odvzetih vzorcev korenja presegal mejno vrednost (Zupan, 2016).

Presežene koncentracije kadmija so bile v letu 2023 izmerjene tudi v korenju pridelanem v zelenjadarstvu v Voklem. Med oktobrskim rednim nadzorom ga je odkrila uprava za varno hrano (SioNet, 2023)¹. Ocena uprave za varno hrano je bila, da je bilo na trgu 1,1 tone oporečnega korenja, ki je presegla mejno vrednost kadmija, to je - 0,1 mg/kg. V spornem korenju so ugotovili vrednost 0,19 mg/kg (SioNet, 2023)¹.

Povišane vrednosti kadmija je v obsežni raziskavi iz leta 2018 objavil tudi nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano republike Slovenije. V različnih regijah Slovenije je vsebnost kadmija v različnih pridelkih presegla mejne vrednosti. Med zelenjavo s povišanimi vrednostmi so prevladovali krompir, česen in čebula (preglednica 1).

¹ Vir: <https://siol.net/novice/slovenija/v-vrtcih-v-radovljici-otroci-jedli-korenje-s-kadmijem-619169>
Povzeto, 8. 11. 2023.

Preglednica 1. Živila v katerih so bile ugotovljene presežne vrednosti kadmija (Žerjal s sod., Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano RS, OE Maribor, 2018)

KRAJ ali OBČINA	PRIDELEK	Cd (mg/kg)	Mejne vrednosti
Veliki Gaber	Krompir	0,19	Krompir, korenje 0,1
Starše	Česen	0,11	Česen, čebula 0,05
Moravske Toplice	Česen	0,095	Špinača, radič, zel. 0,2
Miklavž na Dr. polju	Čebula	0,088	
Trebnje	Rdeča čebula	0,13	
Zdole	Špinača	1,5	
Žabnica	Korenje	0,17	
Zg. Besnica	Zelena (gomolj)	0,33	
Šmarje pri Jelšah	Radič	0,45	

S povišanimi koncentracijami težkih kovin v tleh se trenutno srečujejo tudi prebivalci Črne in Mežice. Analiza 11. vzorcev naplavin, ki so jih od Dravograda do Črne na Koroškem odvzeli 12. avgusta 2023, je pokazala presežne vrednosti svinca, cinka in kadmija². Analize so pokazale, da so bile v vseh odvzetih vzorcih presežene tako mejne vrednosti kadmija v zemlji (1 mg/kg), kot tudi opozorilne vrednosti (2 mg/kg) in to za 8 do 9-krat³.

Razlogi za to onesnaženost so povezani z zgodovino Mežiške doline. Zgornja Mežiška dolina je več kot 300 let imela rudarsko, metalurško in drugo industrijo, kar je pustilo posledice tako na okolju, kot v sedimentu reke Meže. Agencija republike Slovenije za okolje (v nadaljevanju ARSO) zaključuje, da je med poplavami prišlo do premeščanja materiala od gorvodnih proti dolvodnim legam. Nacionalni inštitut za javno zdravje (v nadaljevanju NIJZ), je vse prebivalce in prostovoljce opozarjal, da naj se pri neposrednem stiku z muljem ustrezno zaščitijo, potem, ko so opravili delo, pa roke temeljito umivajo.

² Vir: <https://www.delo.si/novice/obnavljamo-slovenijo/rezultatih-analiz-poplavnega-mulja-v-meziski-dolini/> Povzeto 12.11. 2023

³ Mejna vrednost je koncentracija (mg/kg) kovine v tleh, ki je zdravje človeka še sprejemljiva, če se je to 1-kratni dogodek.

Opozorilna vrednost pa že pomeni škodljive učinke na zdravje človeka ali okolja (Envit, 2023).

Ker je onesnaževanje s težkimi kovinami lahko tudi posledica nepričakovanih vremenskih ujm, ki smo jim bili priča v poletju 2023, sanacija tal pa dolgotrajni proces, ki bistveno vpliva na kakovost in zdravje okolja ter ljudi, smo se odločili, da ta problem preučimo predvsem z vidika čiščenja zemlje v kateri so povišane koncentracije kadmija. Kadmij smo izbrali ker je manj raziskan kot sta svinec ali cink, obenem pa predstavlja eno najbolj toksičnih kovin v našem okolju in zelo resno tveganje za zdravje (Portir, 2019).

1.1 Namen raziskave

Namen raziskovalne naloge je preučiti ali lahko s pomočjo vulkanske kamnine - zeolita klinoptilolita, Panaceo®, očistimo tla onesnaženo s kadmijem. Zeoliti so mikroporozni, kristalinični in alkalni alumosilikatni materiali, ki vsebujejo negativno nabite ione, zato bi lahko nase vezali pozitivno nabite katione kovin (Radziemska in Mazur, 2016). Predpostavili smo, da so zeoliti zaradi svoje zgradbe, kjer je v ospredju zelo velika površina v primerjavi z maso in prostornino, lahko naravna rešitev za odstranjevanje težkih kovin iz zemlje. Učinkovitost zeolitov bomo primerjali z eno od metod, ki jih navaja strokovna literatura, to je spiranjem z etilendiamintetraocetno kislino, EDTA.

V tej nalogi bomo uporabljali na slovenskem trgu prosto dostopen klinoptilolit imenovan Basic-Detox Plus® v prahu. Trenutno se uporablja kot naravni medicinski pripomoček za podporo razstrupljanju in krepitvi pregrade črevesne stene in je dostopen v vseh lekarnah po Sloveniji.

Predpostavili smo, da uporaba naravnega zeolita lahko predstavlja učinkovit način čiščenja, še posebno, če je zeolit pred tem obdelan na način, da dosega visoko stopnjo kristalizacije in pri ionski izmenjavi sodelujejo tudi hidroksidni, OH⁻, ioni. Slednji zvišajo pH zemlje in s tem zavirajo absorpcijo kadmijevih ionov v rastline ter bistveno upočasnijo njihovo gibanje v prsti (graf 1, str. 10). Dodaten razlog za preučitev uporabe zeolita je dejstvo, da so zeoliti v osnovi netoksični in ne predstavljajo okoljskega tveganja.

1.2 Hipoteze in njihova razlaga

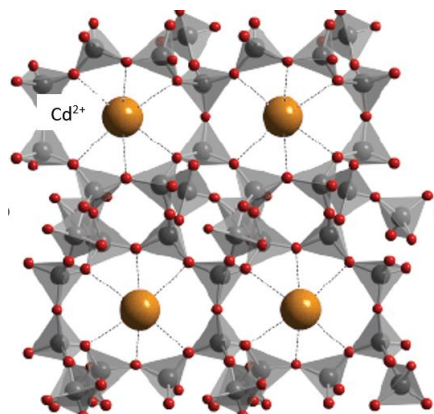
Postavili smo si dve hipotezi:

Hipoteza 1. Zemljo, onesnaženo s težkimi kovinami, kamor sodi kadmij, lahko z uporabo Panaceo® očistimo enako učinkovito kot z metodo spiranja z EDTA.

Hipoteza 2. Panaceo® (zeolit klinoptilolit) bo v enem tednu inkubacije zmožen nase vezati toliko kadmija, da se bo njegova koncentracija znižala vsaj na 50 % začetne.

Razlaga hipotez

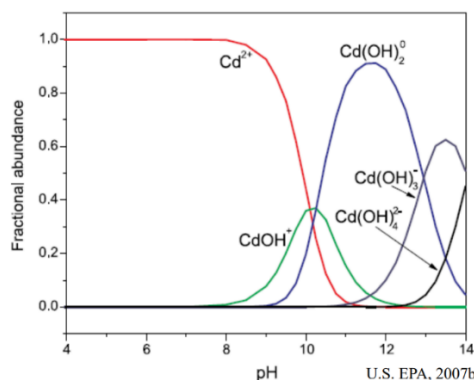
Vezavo kadmija v zeolitu si lahko predstavljamo kot absozrbpcijo, kjer se kadmijevi ioni ujamejo v kletko zeolita in se iz nje ne sproščajo več (slika 1).



Slika 1. Vezava kadmijevih ionov v strukturo zeolita⁴

Kadmij je v naravi prisoten samo kot kadmijev (2+) ion. Zato transport kadmija po ekosistemu ni vezan na spremembo oksidacijskih števil, ampak le tvorbo slabo topnih soli (oborin) z drugimi elementi ali anioni. Kot vidimo iz grafa 1, je dostopnost kadmija zelo povezana s pH zemlje oz. medija v katerem je.

⁴ Shema je prirejena po <https://www.chemtube3d.com/ss-z-clinoptilolite/> Povzeto 12. 11. 2023



Graf 1. Topnost Cd(II) ionov v odvisnosti od pH pri 25 °C (EPA, 2007)⁵

Kadmij je v obliki Cd^{2+} ionov boljše topen v kislem delu lestvice pH. Ko se pH dvigne nad 8, prihaja do obarjanja kadmijevih spojin, kar seveda zmanjša koncentracijo kadmija v vodi oz. zemlji.

1.3 Tehnika dela

V nalogi smo najprej **preučile dostopno literaturo**, v kateri je bila predmet raziskave čiščenje tal, onesnaženih s težkimi kovinami. Želele smo pridobiti informacije o koncentraciji kadmija, ki je naravno prisoten v okolju, kaj so mejne vrednosti, opozorilne vrednosti ter kako lahko določamo koncentracijo kadmija v laboratoriju.

Sledilo je načrtovanje praktičnega dela. Tri vzorce zemlje smo, na ozemlju občine Kungota, odvzele na globini od 5 – 20 cm, jih v šol. laboratoriju najprej opisale in nato razdelile v štiri dele. Prvim trem delom smo dodale znano koncentracijo kadmijevih ionov na kilogram suhe prsti (metoda standardnega dodatka) in dobro premešale. Četrty del je služil kot kontrola. Nato smo vzorcu ena dodale znano količino zeolita, vzorcu dve znano količino raztopine EDTA, vzorec tri je služil kot pozitivna kontrola in vzorec štiri kot negativna kontrola (slika 2).

⁵ Vir: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7147761/> Povzeto: 26. 11. 2023

			
Dodatek zeolita in kadmijevih ionov (Z)	Dodatek EDTA in kadmijevih ionov (E)	Dodatek kadmijevih ionov (K+)	Samo vzorec zemlje (K-)

Slika 2. Predstavitev kontroliranega poskusa

Postopek standardnega dodatka vključuje dodajanje znane količine standardnega analita (Cd^{2+} ionov) k vzorcu in nato merjenje odziva (Kolar, 2008). Kadmijeve ione smo dodali, ker smo predvidevali, da so v vzorcih zemlje, ki smo jih vzeli v občini Kungota, vsebnosti kadmija tako nizke, da jih z metodo dela, ki nam je bila na voljo, ne bomo mogli določiti. Metoda standardnega dodatka je analitska metoda, ki se uporablja tudi takrat, kadar se predvideva, da obstaja možnost kemijske inertnosti ali nehomogenosti vzorca.

Določanje kadmija v vzorcih zemlje, vode ali drugih vzorcih, običajno izvajamo z uporabo kislinkega razklopa in meritvami na plamenskem atomskem absorpcijskem spektrometru (ang. *FAAS*) instrumentu. Ta tehnika dela nam v šol. laboratoriju ni bila na voljo. Zato smo **uporabili fotometrično metodo**, kjer smo si najprej pripravili umeritveno premico in na osnovi enačbe umeritvene premice ter uporabe Vernierjevega kolorimetra, izmerili absorbanco ter izračunali delež kadmijevih ($2+$) ionov v vzorcih zemlje.

2 PREGLED LITERATURE

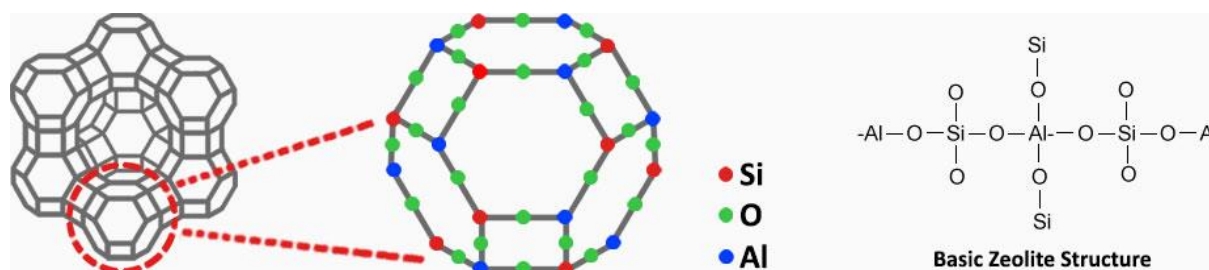
2.1 Zeoliti

Zeoliti so lahko naravni ali sintetični alumosilikatni materiali, ki so zaradi urejenega sistema por znani tudi kot molekularna sita. Njihovo kristalinično in mikroporozno strukturo sestavljajo silikatni, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ in aluminatni $[\text{AlO}_4]^{4-}$ tetraedri, ki so med seboj

povezani s kisikovimi atomi. Negativen naboj tetraedrov nevtralizirajo kationi alkalijskih in zemljoalkalijskih kovin. To so predvsem Na^+ , Ca^{2+} in Mg^{2+} ioni (Pabi's-Mazgaj s sod., 2021).

Struktura zeolitov je bila odkrita 1955. Preučevali so jih zaradi njihove katalitične zmožnosti. Votline v središču zeolita so namreč tako velike, da lahko omogočajo tudi spremembo strukture molekule (Čuš, 2019).

Sintetične zeolite pridobivamo s kristalizacijo alumosilikatnih gelov v alkalnem mediju. Vrsta zeolita je odvisna od razmerja med silicijevimi in aluminijevimi ioni, velikosti por in velikosti osnovnih delcev.

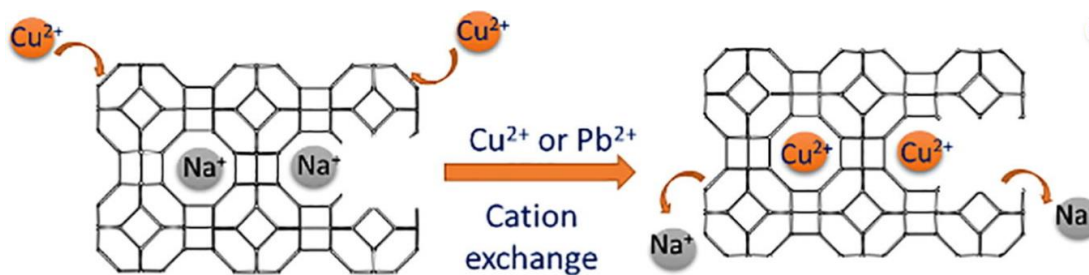


Zeoliti delujejo preko dveh mehanizmov delovanja:

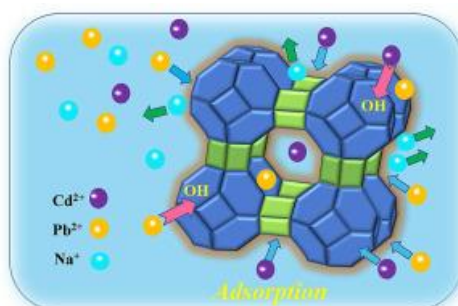
1. adsorpcije in
2. ionske izmenjava.

Na sliki 4 je enostaven prikaz ionske izmenjave med bakrovimi ali svinčevimi ioni in natrijevimi ioni v zeolitu. Na sliki 5 je prikaz ionske izmenjave med kadmijevimi in hidroksilnimi ioni na površini zeolita, ki jo je preučevali Yingwei s sod. (2022) v odpadnih vodah. Učinkovitost odstranjevanja kadmijevih ionov je bila od 487,8 mg/g zeolita do 193,8 mg/g zeolita (Yingwei s sod., 2022).

⁶ Vir slike: <https://www.rotamining.com/what-is-zeolite/> Povzeto: 11. 11. 2023



Slika 4. Princip ionske izmenjave v zeolitu (Hong s sod., 2019)



Slika 5. Ionska izmenjava v zeoliti med kovinski in OH- ioni (Yingwei s sod., 2022).

V nadaljevanju predstavljamo zeolit, ki ga bomo uporabili pri tej nalogi – Panaceo®. Temelji na naravnem zeolitnem klinoptilolitu.

2.1.1 Zeolit -PANACEO Basic-Detox Plus® v prahu

Panaceo Basic-Detox Plus® v prahu je naravni medicinski pripomoček, ki deluje kot kationski izmenjevalec v prebavilih in nekatere težke kovine lahko veže selektivno. Proizvajalec trdi, da Panaceo® krepi fiziološko funkcijo črevesne stene in selektivno zmanjša koncentracijo težkih kovin kot so Pb, Cd, As, Ni in Cr z izmenjavo kationov v pH pogojih črevesja. V celoti se izloči z blatom (Pharmagea, 2023).

V 100 g prahu klinoptilolita Panaceo® je 90 g zeolita, 10 g dolomita (od tega kalcij 2,24 g, magnezij 1,28 g). Zeolit Panaceo® ima povprečno velikost zrn od 4 do 7 mikrometrov

(μm) in je tako optimalne velikosti v razponu priporočene najmanjše in največje velikosti zrn, to je med 1 do 10 mikrometrov (Pharmagea, 2023)⁷.

2.1.2 Naravni nastanek zeolita

Naravni zeoliti nastanejo iz vulkanskega pepela. Ko veter nosi vulkanski pepel, ga na svoji poti odlaga tudi v morja, kjer kristalizira in tvori zeolite, ki se kasneje še mehansko obdelajo. Čas, ki je bil potreben za nastanek naravnih zeolitov, je ocenjen med 50 in 50.000 leti (Pabi's-Mazgaj s sod., 2021).

Prvi korak pri oblikovanju zeolitov torej vključuje vulkansko dejavnost. Po izbruhu vulkana pride vulkanski material v stik z alkalnimi vodami, kot so morska voda ali podzemne vode bogate z minerali. Ta interakcija začne proces hidratacije in razgradnje mineralov v vulkanskem pepelu, kar ustvarja nove minerale, vključno z zeoliti. Zato kemijska sestava vode, pH, temperatura in čas delovanja, igrajo ključno vlogo pri oblikovanju specifičnih vrst zeolitov (Pabi's-Mazgaj s sod., 2021).



Slika 6. Naravni nastanek zeolita

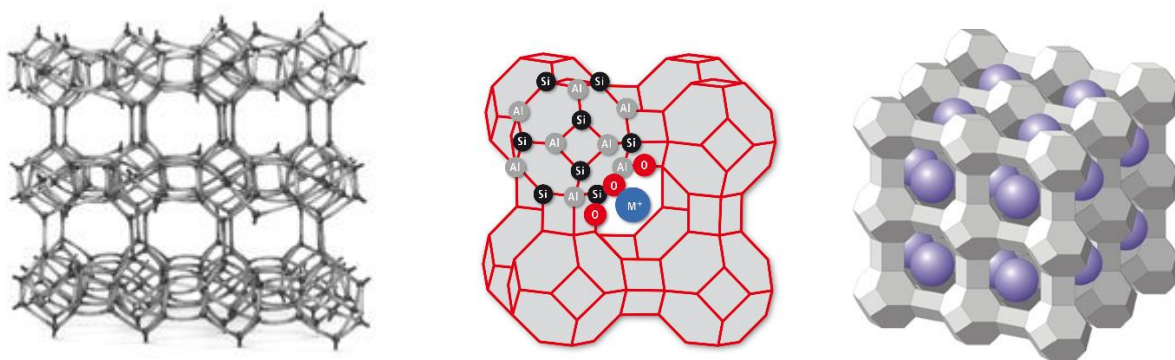
V naravi se zeoliti nahajajo v različnih oblikah in z različnimi primesmi. Znanih je okoli 275 različnih vrst. Med njimi je klinoptilolit eden najbolj razširjenih naravnih zeolitov in z uporabnega stališča, zaradi velikosti por, tudi najpomembnejši (Pabi's-Mazgaj s sod., 2021).

⁷ Dostopno na: <https://www.pharmagea.com/izdelek/panaceo-basic-detox-plus-v-prahu-200-400-g/>
Povzeto 11. 11. 2023.

Za klinoptilolite velja, da imajo veliko specifično površino, nizko gostoto in visoko zmožnost adsorpcije kovinskih ionov. Zmožnost adsorpcije je odvisna tudi od velikosti in razporeditve kanalov in poroznosti zeolita. Delež vode v kanalih je do 25% (Pabi's-Mazgaj s sod., 2021).

Zeoliti so visoko termično stabilni (500 do 1000°C), kar pomeni, da se pri segrevanju njihova struktura ne bo porušila, odstranila se bo le voda. Oddajanje vode je postopno in se konča pri temperaturi nad 360°C. Osušen zeolit je sposoben vodo zopet vsrkati in prevzeti stare lastnosti (Mondale s sod., 1995).

Zeolit deluje kot "kletka", ki lovi snovi s pozitivnim nabojem in jih izolira pred nadaljnjimi biokemičnimi procesi v zemlji oz. organizmu. Kot vidimo na sliki 7 ima strukturo satovja. Jakost vezave ionov in molekul v strukturi zeolita določajo elektrostatski privlaki med kationi in ogrodjem zeolita (Mondale s sod., 1995).



Slika 7. Struktura zeolita (prirejeno po več avtorjih)

2.2 Kadmij (Cd)

Kadmij je mehka, modrikasto-bela, toksična, prehodna kovina, ki se uvršča v 12. skupino periodnega sistema. Leta 1818 sta ga odkrila nemška znanstvenika F. Stromeyer in K. S Lebrecht Hermann ter ga poimenovala po mitološkem bitju Kadmusu, ki naj bi ustanovil mesto Tebe v Grčiji (Portir, 2019). Najbolj pogosto oksidacijsko število kadmija v spojinah je +2. Gostota kadmija je 8,65 g/cm³, kar ga uvršča med težke kovine. Izraz težke kovine se uporablja za elemente, katerih specifična teža je večja od 5 g/cm³ oziroma imajo vrstno število nad 20 (Barcelo in Poschenrieder, 1990).

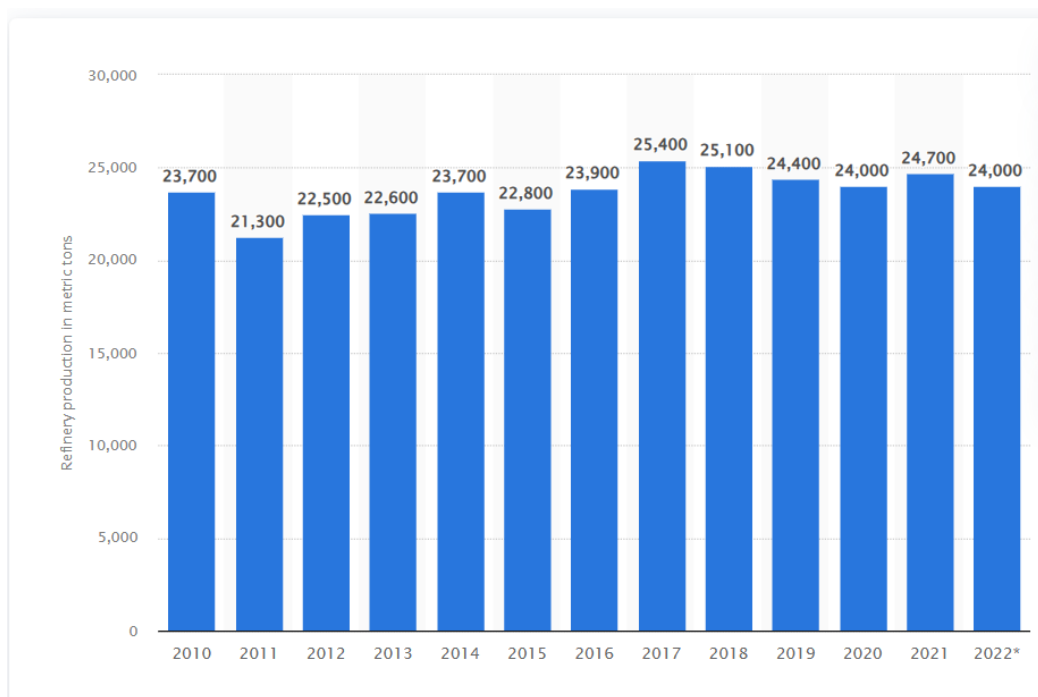
Kadmij je topen v kislinah in netopen v vodi (Stokinger, 1981; Sittig, 1985). V naravi je relativno redek element in ga izjemno redko najdemo v elementarni obliki. Navadno se veže s klorom (kadmijev klorid), žveplom (kadmijev sulfat, kadmijev sulfid), kisikom (kadmijev oksid), ogljikom (kadmijev karbonat) in spremlja cink v njegovih rudah. Skupaj z njim se nahaja v številnih naravnih oblikah, saj imata cink in kadmij podobne kemijske in fizikalne lastnosti (Stokinger, 1981). Ker je kadmij naravno prisoten v rudah skupaj s cinkom, svincem in bakrom, nastaja kot stranski proizvod pri njihovem pridobivanju, taljenju in prečiščevanju (primer cinkarne Celje in pridobivanja cinka in svinca v Mežici).

Kadmij se predvsem uporablja za izdelavo Ni-Cd baterij, potrebujemo pa ga tudi kot (Järup, 2003):

- stabilizatorja v plastičnih izdelkih,
- barvni pigment,
- za zaščitno prevleko kovin (npr. železo, aluminij, jeklo),
- v zlitinah,
- pri elektrogalvaniziranju in kot antikorozivno sredstvo.

Kadmij je kot nečistoča prisoten še v fosfatnih mineralnih gnojilih, fosilnih gorivih (npr. premog, nafta, les), cementu in tobačnih izdelkih (Gotz s sod., 2012). Zato lahko pride v okolje tudi preko odpadnih vod, zgorevanja fosilnih goriv, gnojevke ali odpadkov. Največkrat pa je prisotnost kadmija v okolju indikator človekove aktivnosti (Gotz s sod., 2012).

Svetovna proizvodnja kadmija je prikazana na grafu 3.



Graf 2. Svetovna proizvodnja kadmija v obdobju od 2010 do 2022 (Statista, 2023)⁸

Uporaba kadmija v Evropski skupnosti je upadla v 90-ih letih prejšnjega stoletja, predvsem zaradi njegove toksičnosti in zato postopnega opuščanja kadmija v izdelkih (Direktiva sveta 91/338/EGS), vendar pa iz grafa 2 vidimo, da je v zadnjem desetletju ustalila na 24.000,00 tonah/leto.

Izdelki, ki vsebujejo kadmij, se redko reciklirajo in se v glavnem odlagajo z ostalimi gospodinjstskimi odpadki. Tako lahko onesnažujejo okolje, še posebej, če se takšni odpadki sežgejo (Järup, 2003).

2.2.1 Strupenost kadmija in možnost vnosa preko živil

Za rastline in živali je kadmij neesencialen element (Xu s sod., 2020). Zaradi svoje toksičnosti in akumulacije v rastlinah, živalih in človeku, kadmij predstavlja resno grožnjo zdravju. To velja tudi za koncentracije, ki niso toksične, saj se uspešno kopiči (bioakumulira) v rastlinskih in živalskih organizmih. Ena od najpomembnejših karakteristik kadmija je njegova dolga biološka razpolovna doba, ki znaša 30 let. Slednje

⁸ <https://www.statista.com/statistics/report-content/statistic/598261> Povzeto 26. 11. 2023

vodi v kopičenje kadmija v telesu skozi celo življenje. Primarno je toksičen za ledvice, kjer se večinoma tudi kopiči. Zato daljša in/ali visoka izpostavljenost kadmiju lahko povzroči okvaro ledvic; zelo visoka izpostavljenost pa tudi spremembe na skeletu in kronične bolezni pljuč ter druge bolezni (Goyer in Clarkson, 2001; NIJZ, 2023).

Povprečne vsebnosti kadmija v rastlinah so pod 0,1 mg/kg. Več kadmija (od 0,2 do 2 mg/kg) se nahaja v gobah, oljnih semenih in kakavovih zrnih. Največje koncentracije so bile najdene v morskih algah, morskih ribah in morskih sadežih ter v živilih za posebne prehranske namene. V mesu živali je vsebnost kadmija običajno pod 0,01 mg/kg, medtem ko so koncentracije v ledvicah in jetrih lahko višje (tudi nad 3 mg/kg (NIJZ, 2023).

Vir izpostavljenosti lahko predstavlja tudi uporaba glaziranih keramičnih posod za shranjevanje in pripravo živil. Pri nekadilcih predstavljajo glavni vir vnosa kadmija v telo živila (NIJZ, 2023).

Z namenom preprečevanja povečane izpostavljenosti kadmiju prek živil, vključno s pitno vodo, so predpisane dovoljene mejne vrednosti, ki so pod nadzorom pristojnih inšpekcijskih služb.

V Nacionalnem inštitutu za javno zdravje (2023) navajajo, da je v rastlinah povprečno do 0,1 miligrama kadmija na kilogram, v mesu živali običajno pod 0,01 miligram, višje koncentracije so le v živalskih ledvicah in jetrih (tudi nad 3 mg/kg). Ljudje večino zaužitega kadmija izločijo iz telesa, od tri do pet odstotkov pa ga vsrkajo⁹. Približno polovica se ga razporedi v ledvica, 15 % v jetra in 20 % v mišice, izločanje pa traja zelo dolgo (Goyer in Clarkson, 2001).

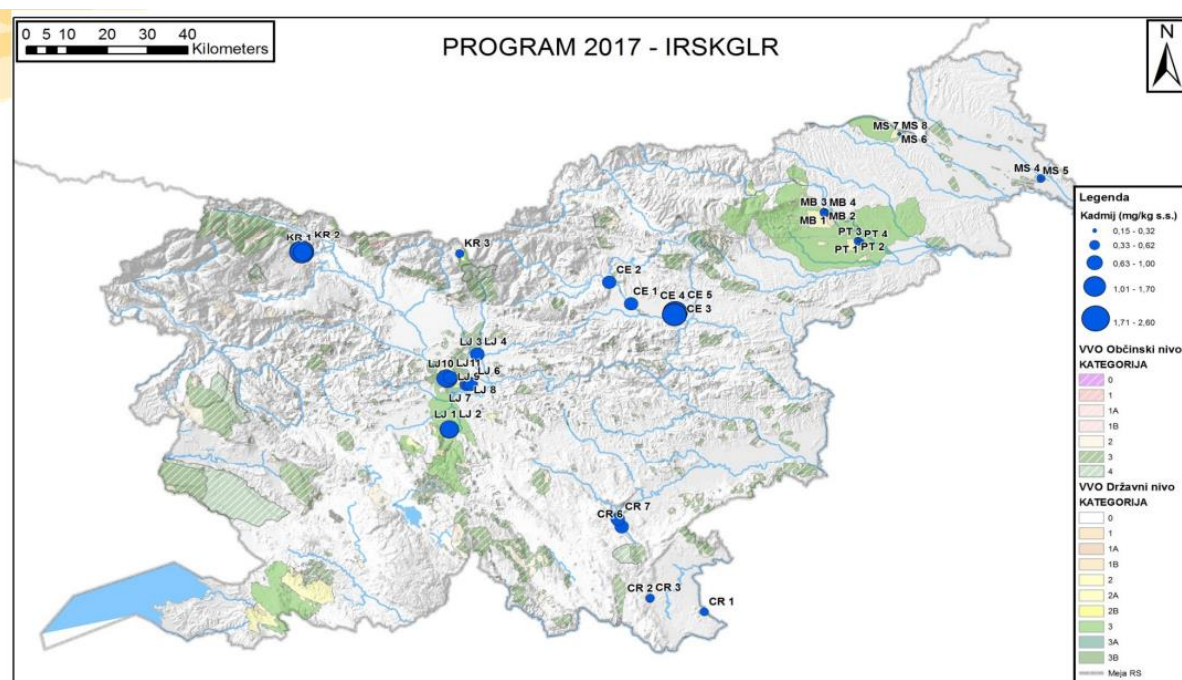
Nacionalni inštitut za javno zdravje, NIJZ, (OE Maribor, 2018) je v raziskavi iz leta 2018 meril vsebnost različnih kovin v zemlji, med drugim tudi kadmija. Kot vidimo iz Preglednice 2 je kadmij v vzorcih, odvzetih iz tal v Prekmurju, v večini primerov presežen.

⁹ Še sprejemljiv mesečni vnos kadmija v telo je 25 gramov na kilogram telesne teže (NIJZ, 2023).

Preglednica 2. Rezultati menjanja kovin v tleh Prekmurja (NIJZ, 2018)

Občina ime	Datum vzorčenja	Globina cm	Hg mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Tl mg/kg	Mo mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	As mg/kg	Ni mg/kg	Cr mg/kg	V mg/kg	Se mg/kg	Mn mg/kg	F mg/kg
ROGAŠOVCI	oktober 2001	20	0	0,13	32,8	88	0,77	0,88	30,7	20,4	10,4	42,3	91	95,7	1,54	1152	
KUZMA	oktober 2010	20	0,058	0,17	13	54	0,13	0	18	12	4,9	24	27	32	0	860	
GORNJI PETROVCI	oktober 2007	5	0,17	0,19	37	35	0	0	6,8	4	2,6	6,5	6,9	10	0	270	
ŠALOVCI	oktober 2001	5	0	0,28	26,9	73,9	0,72	0,34	17,1	14,6	9,48	9,01	63,2	68,3	1,53	874	
ROGAŠOVCI	oktober 2010	5	0,096	0,19	20	65	0,24	0	23	18	9	28	33	42	0	880	
ROGAŠOVCI	oktober 2010	20	0,11	0,13	16	62	0,2	0	23	15	5,6	33	38	45	0	830	130
GRAD	oktober 2010	20	0,075	0,19	14	65	0,16	0	23	15	16	30	35	43	0	810	
CANKOVA	oktober 2010	20	0,067	0,12	21	50	0,24	0	18	19	9,8	24	38	52	0	970	
PUCONCI	oktober 2010	20	0,075	0,19	17	51	0,15	0	18	17	11	24	29	37	0	840	
PUCONCI	oktober 2004	5	0,07	0,27	23,7	73,3	0,24	0,47	25	13	14	32	33,3	36,7	0	700	
MORAVSKE TOPLICE	oktober 2007	5	0,08	0,27	23	59	0,23	0	14	13	8,7	18	13	50	0	900	190
TIŠINA	oktober 2001	5	0	0,28	30,6	71,7	0,69	0,31	12,7	9,1	7,31	13,2	60	58,2	1,5	658	
MURSKA SOBOTA	oktober 2007	20	0,064	0,17	15	62	0,17	0	18	13	7,2	25	31	37	0	710	
MORAVSKE TOPLICE	oktober 2001	20	0	0	22,1	75,8	0,66	0,42	22,5	13,6	11,2	24	70,6	77,1	1,45	797	
MURSKA SOBOTA	november 2005	20	0,15	0,16	19	660	0,2	0	18	9,7	8,6	33	28	35	0	800	270
DOBROVNIK	oktober 2008	20	0,058	0,12	19	61	0,31	0	18	9	8,7	24	36	48	0	330	
MURSKA SOBOTA	oktober 2007	20	0,097	0,33	35	120	0,29	0	39	20	19	49	56	69	0	910	
BELTINCI	oktober 2004	20	0	0,14	24,7	53,3	0,27	0,47	17,7	9	7	22	28,3	36,7	0	333	
LENDAVA	november 2005	20	0,066	0,23	22	84	0,28	0	25	16	11	36	39	48	0	870	
LENDAVA	oktober 2008	20	0,066	0,19	14	59	0,18	0	20	13	9,2	28	32	40	0	670	270
LENDAVA	oktober 2001	20	0	0,29	30,3	88,2	0,73	0,54	27,1	14,3	12,6	24,4	84,3	87,5	1,5	886	
LENDAVA	oktober 2010	20	0,057	0,18	20	73	0,23	0	25	13	12	32	38	54	0	760	320

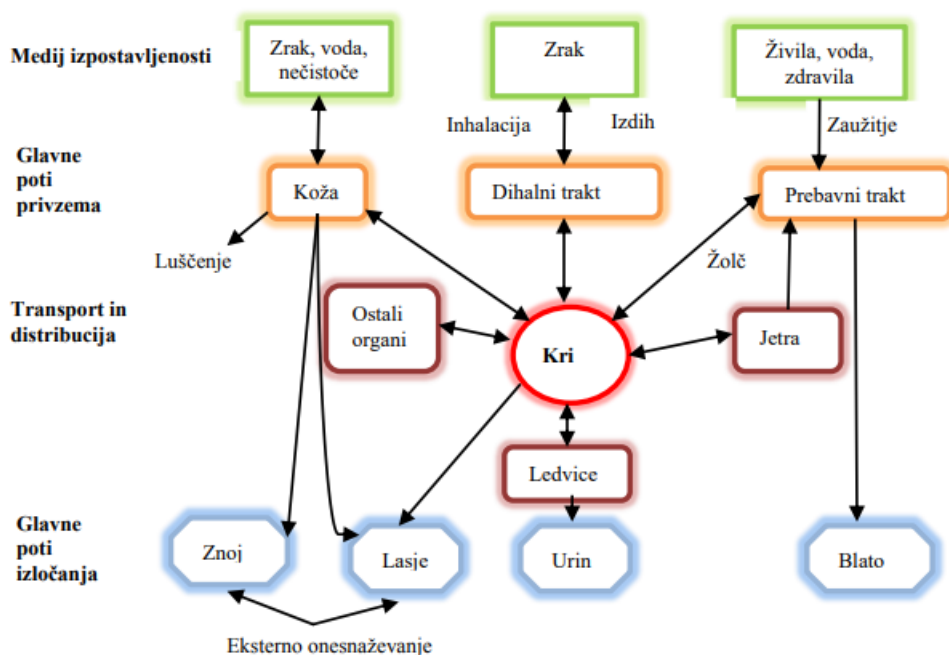
Na sliki 8 so prikazana območja, ki so v letu 2018 bila zabeležena kot sporna za pridelavo varne hrane prav zaradi povišanih koncentracij kadmija.



Slika 8. Monitoring kovin - preseganje mejnih vrednosti kadmija (NIJZ, 2018).

V grobem bi lahko prevzem in pot kadmija v človeškem telesu povzeli na podlagi slike 9. Kadmij vstopi v človeka preko bodisi z dihanjem ali pa z zaužitjem živil in pijač.

Absorpcija kadmija preko kože je zelo majhna (0,5 %), zato je ta vstop manj pomemben (Elinder s sod., 1994).



Slika 9. Presnova kovin po izpostavljenosti z absorpcijo preko kože, inhalacije in zaužitjem (Elinder in sod., 1994)

Med najbolj ogrožene skupine ljudi, zaradi izpostavljenosti kadmiju preko živil, sodijo otroci ter tisti, ki pridelujejo in uživajo vrtnine, pridelane na onesnaženih območjih. Izpostavljenosti prek živil pa lahko močno prispeva aktivno in pasivno kajenje ter poklicna izpostavljenost (Elinder s sod., 1994). Zato so mejne in opozorilne vrednosti za vsebnost kadmija v živilih predpisane z Uredbo evropske komisije (ES) št. 1881/2006 in št. 629/2008.

Otroci so ranljiva skupina ker:

- se njihov sistem še razvija (npr. rast, nezreli telesni organi in tkiva, razvoj, občutljiv imunski sistem),
- so radovedni in raziskujejo svojo okolico z rokami in okušanjem,
- večino svojega časa preživijo na prostem,
- vdihnejo več zraka in zaužijejo več hrane in pijače na telesno težo kot odrasli,
- so zaradi svojega vedenja in navad (npr. plazenje, zaužitje zemlje, igralne aktivnosti, higiena) izpostavljeni večjemu okoljskemu tveganju kot odrasli.

2.2.2 Kroženja kadmija v okolju

V okolju je kadmij del bioloških in geoloških ciklov. Biološki cikel vključuje kopičenje kadmija v živalih in rastlinah ter vključevanje v prehranske verige (Goyer in Clarkson, 2001).

Geološki cikel vključuje talne delce na kater se kadmij lahko veže in se delno raztaplja v vodi. V vodnem okolju ima kadmij relativno dolg zadrževalni čas (Goyer in Clarkson, 2001), tudi več deset let.

Iz poročila Svetovne zdravstvene organizacije je razvidno, da so v pitni vodi občasno zasledili vrednosti kadmija do 5 µg/L, redko pa so bile vrednosti višje od 10 µg/L.

Kadmij v Celjski kotlini

Mesto Celje se zaradi kotlinske lege in pestre industrijske aktivnosti uvršča med najbolj onesnažena slovenska mesta. V letu 1989 je bila narejena prva obsežna raziskava onesnaženosti tal na območju MOC (Lobnik in sod., 1989). Ugotovili so, da na določenih območjih izstopajo vsebnosti kadmija (Cd), svineca (Pb), cinka (Zn), arzena (As) in niklja (Ni). Najbolj pogosto sta dovoljeno vrednost kovin v tleh prekoračila kadmij in cink. Sledile so številne raziskave, ki so bile usmerjene v podrobnejše proučevanje onesnaženosti okolja (Vrščaj in sod., 2007), v preučevanje povezav med vsebnostjo kovin v tleh in vsebnostjo kovin v rastlinah ter ocen tveganja za zdravje, predvsem otrok (Eržen, 2010). Eržen je za pitno vodo iz celjskega javnega vodovodnega omrežja v raziskavi iz leta 2010 ugotavljal, da je vrednost kadmija manj kot 0,1 µg/L. Mejna vrednost kadmija v pitni vodi je 5 µg/L (Pravilnik o pitni vodi, 2004).

Povprečne vsebnosti kadmija v tleh so se gibale med 1,1 in 5,5 mg/kg suhe snovi. Največjo vsebnost kadmija v vrtninah so določili v špinači, korenju in solati. Najmanjše vsebnosti pa so določili v zelju, kumarah in fižolu. Eržen in sod. (2005) so ugotovili, da je vsebnost kadmija v vrtninah z območja MOC precej večja kot v vrtninah, pridelanih drugje v Sloveniji. Najbolj onesnažen del MOC predstavlja območje, kjer je v preteklosti delovala t.i. »Stara cinkarna« s proizvodnjo praženja cinkove rude in talilnico cinka.

Kadmij v Mežiški dolini

Leta 2018 je NIJZ v Mežiški dolini izvedel raziskavo obremenjenosti s težkimi kovinami, kjer so bile v ospredju tri kovine: svinec, cink in kadmij. Rezultati so pokazali izjemno obremenitev s svincem, od 26 do 4483 mg/kg, s kadmijem od 0,17 do 54,43 mg/kg in s cinkom od 51 do 7811 mg/kg (Zupan s sod., 2018). Del tega sedimenta, obremenjenega s težkimi kovinami, se je ob zadnjih poplavah leta 2023 dvignil in onesnažil celotno območje porečja reke Meže.

Zadnji odmevni slovenski primer izpostavljenosti kadmiju v letu 2023 predstavlja korenje, kjer je kadmij presegal mejno vrednost v korenju. Izmerjena vrednost je bila 90% višja kot je mejna vrednost, to je 0,19 mg/kg¹⁰.

2.2.3 Kadmij v živilih

Kot smo že zapisali, kadmij v rastlinah, živalih in ljudeh nima biološke funkcije. V živalih je toksičen že pri nizkih koncentracijah.

Kadmij se dobro razporeja po rastlini. Adriano (1986) je na podlagi premeščanja težkih kovin po rastlini uvrstil kadmij v skupino, kjer je več kovine v koreninah kot v nadzemnem delu rastline. Adriano (1986) je zaključil, da se na splošno največ kadmija akumulira v koreninah oziroma korenih, manj pa v gomoljih, plodovih in semenih. Vendar Alloway (1990) navaja, da korenje, krompir, solata in tobak vsebujejo večje vsebnosti kadmija v listih kot pa v koreninah.

Adriano (1986) je razvrstili užitne dele rastlin glede akumulacije težkih kovin v štiri skupine: visoka, srednja, nizka in zelo nizka akumulacija. V prvo skupino (visoka vsebnost) so med drugim razvrstili solato, špinačo, endivijo in korenje. V skupino z najbolj nizko akumulacijo pa fižol, grah, paradižnik in papriko.

¹⁰ Vir: <https://siol.net/novice/slovenija/v-vrtcih-v-radovljici-otroci-jedli-korenje-s-kadmijem-619169> Povzeto, 8. 11. 2023.

Preglednica 3. Mejne vrednosti kadmija v zelenjavi na podlagi Uredbe Komisije št. 1881/2006

Živilo	Mejna vrednost (mg/kg sv. s.)
Zelenjava in sadje razen listnate zelenjave, svežih zelišč, gob, stebelne zelenjave, korenovk in krompirja	0,05
Stebelna zelenjava, korenovke in krompir razen gomoljne zelene. Pri krompirju se mejna vrednost uporablja za olupljeni krompir.	0,10
Listnata zelenjava, sveža zelišča, gomolja zelena	0,20

Sprejem kadmija iz tal v rastline je odvisen tako od vrste rastlin, kot tudi vsebnosti kadmija in drugih kovin v tleh, od pH tal, od količine organske snovi v tleh itd. (Hellström in sod., 2002).

Vsebnost kadmija v živilu se lahko zmanjša med njihovo pripravo (npr. čiščenje, lupljenje in kuhanje), vendar je to zmanjšanje relativno majhno (Hellström in sod., 2002).

Povprečno so odrasli v Evropski skupnosti izpostavljeni kadmiju preko prehrane med 1,9 in 3,0 µg/kg t. t. na teden (Cadmium in food, 2009).

3 DEKONTAMINACIJA TAL ONESNAŽENIH S TEŽKIMI KOVINAMI

V grobem ločimo dva načina odstranjevanja težkih kovin iz zemlje. Prvi temelji na spremembi oksidacijskega števila kovin v tleh, kar vpliva na njihovo gibljivost in s tem biološko dostopnost. Cilj je stabilizacija težkih kovin in onemogočanje premikanja po ekosistemih ter zmanjšanje dostopnosti za rastline (Peček, 2019). Kadmij nastopa v vseh spojinah kot Cd^{+2} , zato je zanj potrebno iskati druge alternative. Slednja zajema odstranitev težke kovine iz tal, predelavo zemlje in njeno vračanje v naravno okolje. To je precej dražje in v velikem obsegu (npr. poplave) ni ravno poceni (Peček, 2019).

Cilj sanacije oz. čiščenja tal je najti najboljšo rešitev, ki vključuje človeško zdravje in tveganja za naravno okolje. Prav tako je pomembno, da se odločimo ali bomo čistili na mestu samem (*in situ*) ali bomo kontaminirano zemljo odstranili in jo očistili drugje (*ex situ*) (Peček, 2019).

In situ postopki so cenejši, vendar potrebujejo več časa. Eden takšnih je solidifikacija, ki pospeši vezavo onesnažil na talne delce z mehanskim postopkom zbijanja in drobljenja tal. Strokovna literatura navaja tudi remediacijo s pomočjo elektrolize (Peček, 2019). V nadaljevanju je opisanih še nekaj tehnik čiščenja tal.

Bioremediacija je proces, kjer uporabimo mikroorganizme ali encime ali rastline za čiščenje tal. Lahko je učinkovita, vendar učinki niso takojšnji, ampak opazni šele po več letih, celo desetletjih (Leštan, 2002).

Fitokestrakcija (fitoremediacija) je tehnika čiščenja s pomočjo rastlin. Vključuje rastline, ki lahko hiperakumulirajo večje količine težkih kovin. Slabost te metode je, da rastline rastejo počasi in je potrebnih več rastnih ciklov za odstranitev težkih kovin iz zemlje. Fitokstracijskih metod je več (Peček, 2019).

Pri pranju zemlje uporabljamo vodo za ločevanje finih delcev zemlje (glina in mulj) od grobih, večjih delcev (pesek). Postopek je enostaven, vendar zamuden. Postopek lahko pospešimo z uporabo sredstev, ki tvorijo komplekse (t. i. kelatorji kot je EDTA), vendar s tem lahko vnesemo v sistem še eno toksično snov več (Peček, 2019).

Ex situ postopki so praviloma dražji, vendar potrebujejo manj časa.

3.1 Postopek pranja tal

Onesnažila so v zemlji vezana na delce gline, melja¹¹ in organskih snovi. Za izpiranje uporabljamo vodo z aktivnimi snovmi, da se ti delci v njih raztopijo. V ta namen se največ uporabljajo kisline in t.i. kelatna sredstva, saj težke kovine raztopijo in jih vežejo nase. Klorovodikova kislina je najpogostejša alternativa za čiščenje tal. Kombinacija kisline in kelatorja (npr. EDTA) lahko doseže še večjo učinkovitost odstranjevanja.

Postopek izpiranja tal se loči glede na lokacijo pranja prsti. Prvi način je remediacija onesnaženih tal z izpiranjem na mestu, vendar je njena učinkovitost omejena s

¹¹ Melj je fino mleti material, ki je običajno pridobljen iz mletja mineralov, kamnin ali drugih snovi (opomba avtoric).

prepustnostjo tal. Ko topilo reagira z onesnažili, ga prenesemo na površje s črpalkami (Peček, 2019).

Drugi način predstavlja izkop zemljine in homogenizacijo s pomočjo sejanja. S tem odstranimo večje kamne in peščene delce. Nato tla izpiramo z vodo v kateri je mešanica kislin in kelatorjev. Nato onesnaženo vodo odstranimo in zemljo ponovno uporabimo (Peček, 2019).

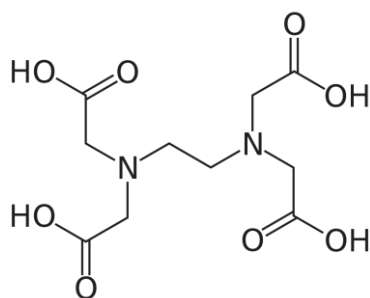
Imperl (2021) je v svoji raziskavi ugotovil, da se z manjšanjem velikosti delcev povečuje delež težkih kovin v sedimentih. Za spiranje je uporabil različne reagente: HCl, EDTA, citronsko kislino, huminsko kislino, DL-mlečno, salicilno, *L*- askorbinsko, jantarno, *DL*-jabolčno, *L*-vinsko, očetno kislino in druge snovi. Ugotovil je, da so vsi uporabljeni reagenti v določeni meri sposobni odstraniti svinec, cink in kadmij iz sedimenta. Najuspešnejši pa so bili:

- EDTA (delež odstranjene kovine: Pb 40 %, Zn 15 % in Cd 55 %),
- citronska kislina (delež odstranjene kovine: Pb 50 %, Zn 60 % in Cd 75%) in
- *DL*-jabolčna kislina (delež odstranjene kovine: Pb 45 %, Zn 60 % in Cd 75 %).

Z optimizacijo spiranja sedimenta s temi reagenti je preveril tudi vpliv pogojev na njihovo učinkovitost odstranjevanja kovin. Za EDTA, ki bo uporabljena tudi v tej raziskavi, so bili ti pogoji naslednji: EDTA 0,01 M, 16 h in razmerje med reagentom in substratom $(R/S) = 5/1$.

3.1.1 EDTA

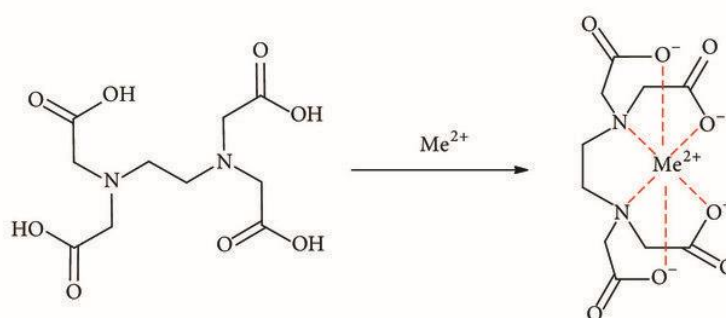
EDTA (etilendiaminteraoctna kislina) predstavlja diamin, ki je na trgu dostopen kot natrijeva sol in zato topen v vodi.



Slika 10. Strukturna formula EDTA¹²

EDTA je štiri protonska kislina, ki ima šest aktivnih mest. Kovinske ione veže v stehiometričnem razmerju 1:1, ne glede na oksidacijsko število iona.

EDTA se veže na centralni kovinski ion preko dveh dušikov in štirih karboksilatnih skupin, v oktaedrični geometriji, kot je prikazano na sliki 11.



Slika 11 Mehanizem delovanja EDTA¹³

Prednost EDTA je njen širok pH interval učinkovitosti vezave kovinskih ionov, ki sega od 2 do 11. Slabost pa je njena slaba biorazgradljivost in nespecifičnost za nekatere ione (Imperl, 2021).

Čeprav je EDTA najpogostejše sredstvo za pranje tal, saj poveča raztapljanje in mobilizacijo težkih kovin, njena visoka koncentracija povzroči raztapljanje oksidov,

¹² Vir slike: <https://allfullformweb.blogspot.com/2020/04/full-form-of-edta-in-chemistry.html>

Uporabljeno: 12. 11. 2023

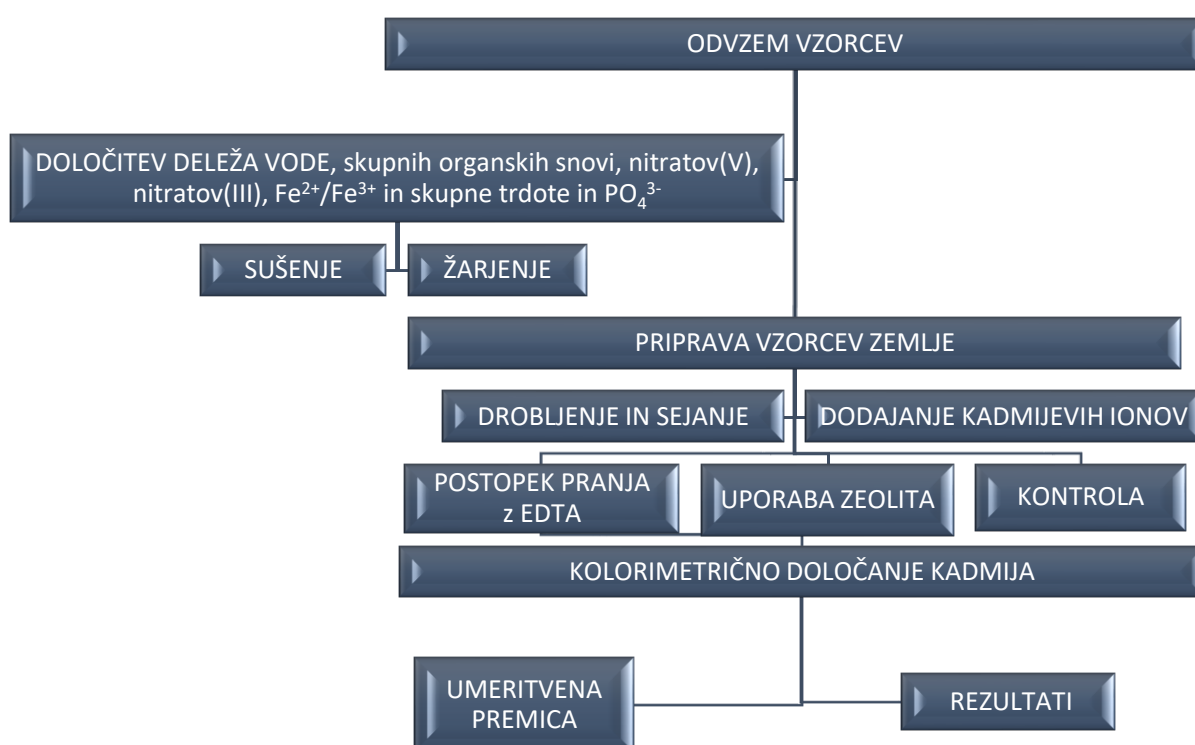
¹³ Vir slike: Deproteinization of Nonammonia and Ammonia Natural Rubber Latexes by Ethylenediaminetetraacetic Acid - Scientific Figure on ResearchGate. Dostopno na:

https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-chelation-reaction-with-metal-ions-and-metal-ions-on-protein-a-mechanism_fig3_320734501 Uporabljeno 12. 11. 2023

karbonatov in organskih snovi, ter spremeni njihovo fizično strukturo, kot tudi kemijske lastnosti tal. Samo zelo razredčena raztopine EDTA minimalno poškoduje tla, zato je postopek zamuden v kontekstu določanja primerne koncentracije in dolgotrajnosti spiranja tal. Nezanemarljiva pa je tudi cena takega spiranja (Imperl, 2021).

4 PRAKTIČNI DEL

Praktični del je prikazan na organigramu 1.



Organigram 1. Prikaz praktičnega dela

4.1 Pripomočki in kemikalije

Pripomočki:

- 3-krat žarilni lonček,
- 3-krat plastična posoda s pokrovom (cca. 1 L),
- 3-krat obroč za žarilni lonček,

- 3-krat lab. stojalo,
- lab. tehtnica (Kern; $\pm 0,001$ g),
- cedilka,
- 3-krat terilnica s pestilom,
- 3-krat steklena posoda s pokrovom ,
- filter papir - beli trak ,
- 3- krat lij za filtriranje z obročem,
- več 50 mL merilnih bučk,
- več 100 mL merilnih bučk,
- več 100 mL erlenmajeric,
- manjši liji za birete,
- prižeme za birete,
- več 50 mL čaš,
- 1L merilna bučka,
- Pasteurjeve pipete,
- 50 mL polnilna pipeta,
- 10 mL merilne pipete,
- manjše 3 plastične posode s pokrovom,
- kuhinjska pečica.

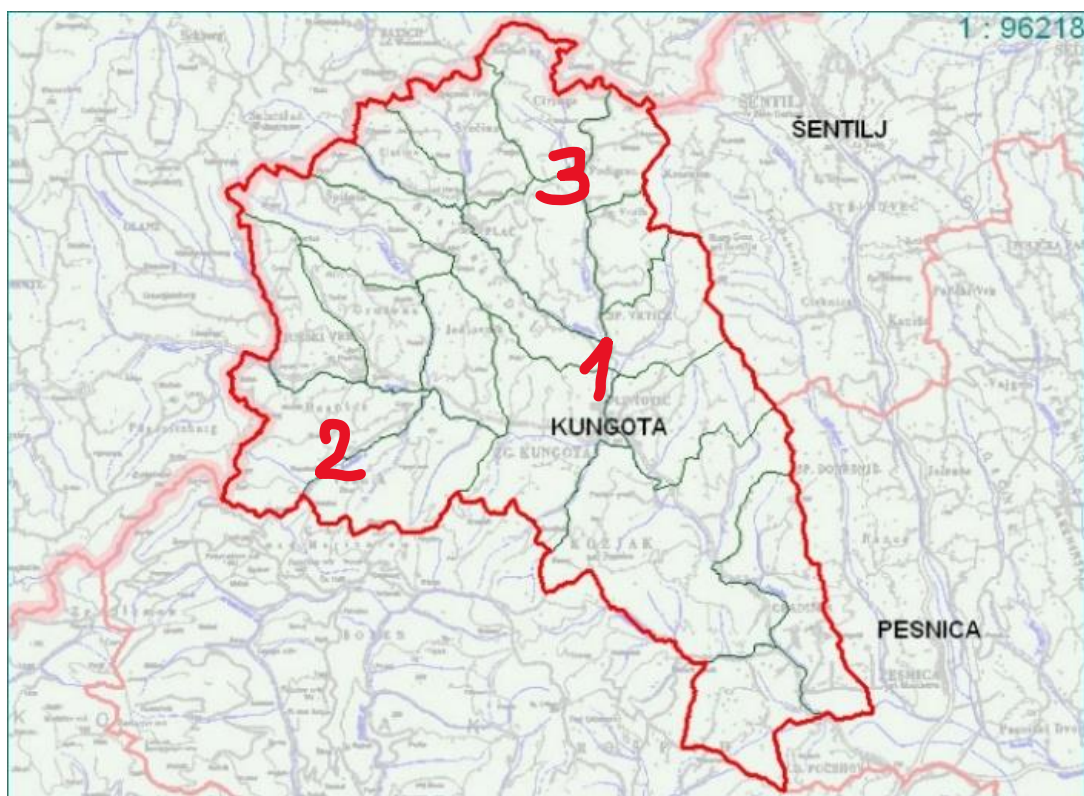
Kemikalije:

- $3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$, 250 g (Kemika Zagreb),
- Visocolor regent za določanje kadmija v vodnih raztopinah (Macherey-Nagel),
- 1 L 0,1 M EDTA,
- Destilirana/deionizirana voda,
- Panaceo® (Pharmagea),
- univerzalni pH lističi,
- hitri testi za analizo zemlje (Macherey-Nagel).

4.2 Opis dela

4.2.1 Vzorci prsti

Odvzem vzorcev vrtno zemlje je bil izveden v septembru 2023. Vzorce zemlje smo odvzeli na globini od 5 cm do globine 30 cm. Odvzeti so bili trije vzorci zemlje, na območju občine Kungota, označeni na sliki 12.



Slika 12. Mesta odvzema vzorcev zemlje

Najprej smo izvedeli osnovno analizo zemlje, ki je zajemala:

- oceno barve, določeno z razmazom po papirju.
- oceno teksture, določeno s prstnim preskusom. Ocena teksture temelji na velikosti delcev in sicer:
 - peščena tla (velikost peščenih delcev 2 mm ali več) so lahka, zračna;
 - ilovnata tla (zelo majhni delci (0,0002 mm) so mazljiva in težka tla;
 - tla bogata z organskimi snovmi.
- določitev pH v vodnem ekstraktu tal z univerzalnim pH lističi (Macherey - Nagel).

- določitev nitratov, nitritov in fosfatov ter skupne trdote s hitrimi testi Macherey-Nagel v vodnem ekstraktu tal.
- delež vode in delež skupnih (gorljivih) organskih snovi.

Barvo zemlje smo določili s prstnim razmazom po belem papirju. Barva zemlje je odvisna od vsebnosti mineralov, organskih snovi, vlažnosti in drugih dejavnikov. Tako lahko zemlja variira od svetlo rjave do temno rjave, črne, sive ali celo rdeče barve, odvisno od prisotnosti različnih mineralov.

Zrnavost ali tekstura prsti je razmerje med mineralnimi delci: peska (premer 2-0,2 mm), melja (0,02-0,002 mm) in gline (premer, manjši od 0,002 mm). Ta lastnost pomembno vpliva na delež vode in zraka v zemlji. Za ugotovitev teksture smo v roko vzeli za eno malo pest zemlje. Nato smo jo primerno navlažili z vodo. Ni smela biti preveč mokra, niti preveč suha. Nato smo zemljo malo stisnili, da se je voda odcedila. Sledilo je gnetenje zemlje in oblikovanje svaljka in obročka. Na osnovi stabilnosti svaljka oz. obročka smo sklepali ali so vzorci zemlje predstavljali:

- peščena tla (razpad svaljka oz. obročka)
- ilovnata tla (svaljek in obroček ohranita svojo obliko)
- tla bogata z organskimi snovmi (humusna tla) (delni razpad svaljka oz. obročka).

Kislost prsti smo določali na naslednji način. Lonček smo napolnili s prstjo, nato pa dodali enako količino destilirane vode kot je bilo zemlje. Dobljeno zmes smo dobro premešali. Premešano smo nato pustili stati 2 minuti. Med tem časom smo pripravili čašo, na kateri smo iz filter papirja oblikovali stožčast filter. Vodo s prstjo smo nato prefiltrirali v čašo in z univerzalnim indikatorskim papirjem izmerili pH. Ta ekstrakt smo uporabili še za določanje dušikovih spojin, fosfatov ter skupne trdote vode.

Delež vode in gorljivih organskih snovi smo določili z žarjenjem. V predhodno prežarjen in stehstan keramičen žarilni lonček smo stekali pribl. 1 g zemlje in žarili do rdečega žara. Za vsak vzorec smo naredili tri paralelke in srednjo vrednost vpisali v preglednico 7.

Maso vode smo izračunali kot razliko v masi pred in po sušenju. Vzorce zemlje smo sušili pri 105 °C, 24 ur. Masni delež vode smo določili kot količnik med maso vode in maso zemlje.

$$w(H_2O)\% = \frac{m(H_2O)}{m(vzorca)} \times 100$$

Maso skupnih organskih snovi smo določili kot razliko v masi zemlje pred in po žarjenju, pri čemer smo odšteli maso vode.

$$w(\text{skupnih organskih snovi})\% = \frac{m(\text{po žarjenju})}{m(\text{vzorca pred žarjenjem})} \times 100 - m(\text{vode})$$

Rezultati so zbrani v preglednici 7.

4.2.3 Priprava vzorcev zemlje

Sušenje vzorcev zemlje

Vse vzorce zemlje smo najprej 24 ur sušili na 105 °C. Ker v šoli sušilnika nimamo, smo to naredili s pomočjo gospodinjske pečice.

Homogeniziranje vzorcev zemlje

Osušeno zemljo smo v terilnici zdrobili do najmanjših možnih delcev, nato pa še presejali skozi sito, ki je imelo mrežico manj kot 1 mm.



Slika 13. Drobljenje posušene zemlje in sejanje

S tem smo pridobili homogeno zmes vzorca zemlje. Vsak vzorec zemlje smo razdelili v štiri dele:

- A. Poskus z zeolitom (oznak Z) + dodatek kadmijevih ionov
- B. Spiranje z EDTA (oznaka E), + + dodatek kadmijevih ionov
- C. Kontrola (oznaka K+) – dodatek kadmijevih ionov
- D. Kontrola (oznaka K-) - brez vseh dodatkov.

4.2.4 Priprava reagentov

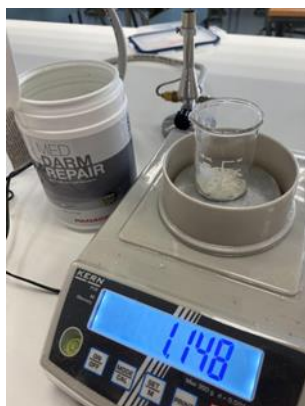
Dodatek zeolita

Zatehtali smo cca. 100,0 g vsakega vzorca zemlje in mu dodali 5,000 g zeolita ter dobro premešali. Koncentracija zeolita v vzorcu je bila: $\frac{5,000 \text{ g zeolita}}{0,100 \text{ kg zemlje}} = 50 \frac{\text{g zeolita}}{\text{kg suhe zemlje}}$

Masni delež zeolita v zemlji je: $w = \frac{5,00 \text{ g}}{105 \text{ g}} = 0,048 \text{ (4,8\%)}$

Masno razmerje zemlja : zeolit = 20 : 1

Vse skupaj smo dobro premešali, homogenizirali in nato s pomočjo 50 mL polnilne pipete dodali 50 mL raztopine kadmijevih(2+) ionov s koncentracijo 4,0 g/L.



Slika 14. Tehtanje in dodajane zeolita Panaceo®

Dodatek kadmijevih ionov

Količina standardnega analita, ki se doda, je običajno izbrana tako, da končna koncentracija analita v vzorcu, ki vsebuje tako neznano količino (že prisotno) kot tudi dodano znano količino standardnega analita, lahko izmerimo. Meritve smo izvajali kolorimetrično, s tehniko, ki nam je bila dostopna v šol. laboratoriju (Vernierjev kolorimeter), torej merjenem absorbance, pri čemer smo morali upoštevati koncentracijsko območje, ki so ga reagenti omogočali.

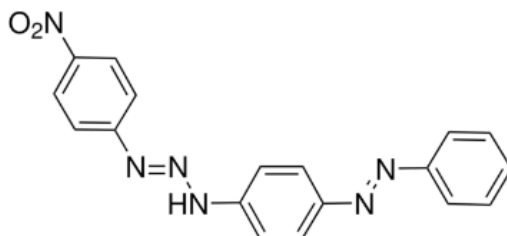
Ker so reagenti, ki smo jih dodali za kolorimetrično določanje občutljivi na koncentracije med 0,1 mg/L do 2,00 mg/L, smo se odločili, da v izhodišču pripravimo raztopino, ki bo imela 100-krat višjo koncentracijo kadmijevih ionov, to je 200 mg/L. Z merilno pipeto smo odmerili 1 mL te raztopine in jo dali v 100 mL merilno bučko ter do oznake nalili deionizirano vodo ter tako dobili koncentracijo 2 mg/L. To količino smo potem dodali zemlji.

Pri vzorčenju (po 7. in po 28. dneh) smo odvzeli 5 mL raztopine, jo prefiltrirali in nato sledili navodilom proizvajalca reagenta za določanje Cd^{2+} ionov, Machery Nagel.



Slika 15. Priprava raztopin

Snov, ki vizualizira kadmije ione se imenuje kation [1-(4-nitrofenil)-3-(4-fenilazofenil)-triazen], ki v prisotnosti kadmijevih($2+$) ionov, v bazičnem okolju, tvori **rdeč kompleks**, ki ga lahko fotometrično zaznamo.



Slika 16. Kadionova strukturna formula (Merck, 2023)¹⁴



Slika 17. Testerji za kolorimetrično določitev kadmijevih ionov

Proizvajalec testerjev (Machery-Nagel) navaja, da je maksimalna absorbanca nastalega kompleksa med 520 nm do 570 nm (λ_{max}).

Priprava izhodišče raztopine kadmijevih ionov

Izhodiščno raztopino (4 g/L) smo pripravili s pomočjo trikadmijevega sulfata(VI) oktahidrata, $3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$. Zatehtali smo $4,000\text{ g } 3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$, d ali v 1 L merilno bučo in do oznake dolili deionizirano vodi.

koncentracijo kadmijevih ionov smo izračunali kot:

$$m(3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}) = 4,00\text{ g/L} \times 1\text{ L} = 4,00\text{ g}$$

$$n_1(3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}) = 3n_2(\text{Cd}^{2+})$$

¹⁴ Napaka meritev, po oceni proizvajalca reagentov je $\pm 0,015\text{ mg/L}$. (opomba avtoric naloge)

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{3 m_2}{M_2}$$

$$m_2(Cd^{2+}) = \frac{m_1 \times M_2}{M_1 \times 3} = \frac{4,00 \text{ g} \times 112,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{769,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 3} = 0,195 \text{ g}$$

$$\delta(Cd^{2+}) = \frac{0,195 \text{ g}}{1 \text{ L}} = 0,195 \text{ g/L} \quad \text{ali} \quad c(Cd^{2+}) = \frac{0,195 \text{ g}}{112,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1 \text{ L}} = 0,00173 \text{ mol/L}$$

To raztopino smo potem 100-krat redčili, kar je pomenilo, da je 100 g zemlje (vzorci označeni z Z, E on K+) vsebovalo 1,95 mg/L kadmijevih ionov. Če poenostavimo, v 100 g zemlje smo dali 0,195 mg kadmijevih ionov.

$$w(Cd^{2+}) = \frac{0,195 \text{ mg}}{0,100 \text{ kg}} = 1,95 \frac{\text{mg Cd(II)}}{\text{kg suhe zemlje}}$$

V kolikor bi vzorci zemlje predhodno že vsebovali kadmijeve ione, bi to seveda vplivalo na meritve. Če privzamemo, da vsi naši vzorci zemlje sodijo med kadmij neobremenjene vzorce zemlje, kjer t.i. naravno ozadje med 0,3 do 0,5 mg (Cd(II))/kg, je napaka meritev lahko tudi 15%.

$$\text{Napak meritev: } \frac{0,30}{1,95} \times 100 = 15 \%$$

4.2.5 Priprava negativne kontrole poskusa

Vsak vzorec zemlje smo posušili, vendar kadmijevih ionov nismo dodali (oznaka K-) Meritve količine kadmijevih v posameznih časovnih intervalih smo izvajali enako kot s testnimi vzorci.

4.2.6 Umeritvena premica

Pripravili smo standardne raztopine, torej raztopine kadmija z znanimi koncentracijami.

Izhodiščno raztopino je imela koncentracijo : $c(\text{Cd}) = 0,00173 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Raztopino smo redčili tako, da smo si pripravili pet 100 mL merilnih bučk. S pomočjo merilne pipete ($\pm 0,01 \text{ mL}$) smo dolili ustrezno prostornino izhodiščne raztopine (preglednica 4) ter do oznake v merilni bučki dolili destilirano vodo.



Slika 18. Standardne raztopine Cd(II) ionov

Preglednica 4. Standardne raztopine

Standardna raztopina	V (0,00173 mol/L), mL [$\pm 0,01 \text{ mL}$]	Množinska koncentracija standardne raztopine, [mol/L]
1	10,00	$1,73 \times 10^{-4}$
2	5,00	$8,65 \times 10^{-5}$
3	2,50	$4,35 \times 10^{-5}$
4	1,00	$1,73 \times 10^{-5}$
5	0,50	$8,65 \times 10^{-6}$

4.3 Izvedba meritev

Kolorimeter smo povezali z računalnikom in aplikacijo Vernier Graphical Analysis.

A. Kalibracija kolorimetra

1. V standardizirano epruveto (ki je že bila del kompleta) smo dali 4,0 mL destilirane vode.
2. Z merilni pipeto smo dodali 0,2 mL reagenta (kadion).
3. Epruveto smo 1 min močno stresali.

4. Nato smo jo položili v stojalo za epruvete in počakali 5 min.
5. Za tem smo raztopino prelili v kiveto in jo položimo v odprtino Vernierjevega kolorimetra¹⁵. In najprej poiskali območje najvišje absorbance. Ta je bila pri 565 nm. S stiskom na tipko »cal« je kolorimeter je pokazal absorbanco 0,00.



Slika 19. Kolorimeter GoPro (Vernier®)

B. Meritev testne raztopine

1. V standardizirano epruveto smo dodali 4 mL vzorca (analita).
2. Z merilni pipeto smo dodali 0,2 mL reagenta (kadion).
3. Epruveto smo 1 min močno stresali.
4. Nato smo jo položili v stojalo za epruvete in počakali 5 min.
5. Raztopino smo prelili v kiveto, jo položili v odprtino Vernierjevega kolorimeter (565 nm) in odčitali vrednost absorbance na zaslonu.
6. Rezultate smo vpisali v preglednico 8.



Slika 20. Kolorimetrična meritev Cd(II) ionov

¹⁵ Kolorimeter omogoča enotočkovno kalibracijo z destilirano vodo za vse štiri valovne dolžine. Kolorimeter vedno kalibramo z destilirano vodo (opomba avtoric).

4.4 Odstranjevanje kadmija s spiranjem vzorcev zemlje

Spiranje zemlje smo izvedeli z 0,1 M raztopino EDTA. Izvedbo smo **priredili** postopku, ki ga je v svoji raziskavi uporabil Imperl (2021).

V 250 mL čašo smo natehtal pribl. 100 g vzorca in s pipeto dodali 10 mL 0,1M raztopine EDTA (razmerje zemlja: EDTA = 10:1). Nato smo raztopino premešali in jo pustili stati 7 dni. V tem času smo raztopino vsak dan dobro premešali.

Po 7 dneh smo raztopino ponovno dobro premešali, pustili, da se spodnji del z zemljo usedel in ločil od zgornjega dela. Iz zgornjega dela smo predvidno, z merilno pipeto, v čašo (50 mL), previdno odpipetirali 5,00 mL raztopine in nato nečistoče odfiltrirali. 1,0 mL filtrata smo prenesli v 50 mL merilno bučko in do oznake dolili destilirano vodo. Nato smo sledili navodilom proizvajalca reagenta za določanje Cd^{2+} ionov, Machery Nagel, ki je opisan v poglavju 4.3. Postopek smo ponovili še po 28 dneh.

4.5 Odstranjevanje kadmija pri vzorcih z zeolitom

Pri vzorcih z dodanimi zeolitom, je le-ta vezal naše vso vodno raztopino dodanih kadmijevih ionov. Zato smo vsakemu vzorcu dodali še nekaj mL destilirane vode in dobro premešali. Na maso dodanih kadmijevih ionov to seveda ni vplivalo, le filtriranje je bilo lažje. Nato smo raztopino premešali in jo pustili stati 7 dni in meritve izvajali podobno kot pri dodatku EDTA. Postopek smo ponovili še po 28 dneh.

5 REZULTATI z RAZPRAVO

5.1 Sestava vzorcev

Preglednica 5. Opis vzorcev zemlje

Meritev	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3
barva	rjava	temno rjava	črno-rjava
tekstura	ilovnata tla z nekaj več peščenih delcev	ilovnata tla z malo peščenih delcev	tla bogata z organskimi snovmi, z malo ilovice, ne mazljiva
pH ($\pm 0,5$)	7,0	6,0	5,0
masa vzorca pred žarjenjem, [$\pm 0,001$ g]	5,695	3,992	4,581
masa po žarjenju, [$\pm 0,001$ g]	3,864	2,496	0,716
w(H ₂ O) in organskih snovi skupaj, %	32,2	37,5	84,4
masa vzorca pred sušenjem, [± 1 g]	1000	980	390
masa vzorca po sušenju, g [± 1 g]	760	690	120
w(H ₂ O), %	24	30	31
delež organskih snovi, %	8,2	7,5	53,4
NO ₂ ⁻ [mg/L]	<1	<1	40
NO ₃ ⁻ [mg/L]	do 10	do 10	do 10
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ [mg/L]	>2	> 2	>2
skupna trdota (karbonatna in ne karbonatna), °d	20 °d	15 °d	25 °d
NH ₄ ⁺ [mg/L]	< 10	< 10	< 10
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	< 3	< 3	< 3

Kot vidimo iz preglednice 5 smo analizirali tri različne vzorce zemlje, ki se razlikujejo glede na teksturo, pH, vsebnost hranil (dušikove spojine), vsebnost raztopljenih trdnih delcev in sposobnost zadrževanja vlage.



Slika 21. Žarjenje vzorcev zemlje in končni rezultat

Vzorec 1 vsebuje največji delež peska, zaradi česar je zemlja groba in odcedna. **Predstavlja peščeno-ilovnata tla.** Zemlja tega tipa se pomladi hitro segreje in je enostavna za obdelavo. Ima pa nižjo vsebnost hranil in hitro izgublja vlago. pH zemlje je nevtralen.

Vzorec 2 predstavlja **ilovnato zemljo**, ki vsebuje visok delež ilovice, kar daje zemlji fino, gosto teksturo. Takšna zemlja dobro zadržuje vodo, je srednje bogata s hranili, lahko se hitro izsuši in razpoka. Zemlja je rahlo kislá. Ilovnata zemlja, zaradi svoje gostote in površine, lahko zadrži več težkih kovin, vključno s kadmijem, če je pH nižji od osem to razpoložljivost kadmija za absorpcijo poveča.

Vzorec 3 predstavlja najbolj kisló zemljo, z največjim deležem organskih snovi, ki so gorljive (**humusna tla**). Delež vode in organskih snovi predstavlja kar 84,4% celotne mase, prevladujejo nitrati(III). Pogosti vzrok visokih koncentracij nitritov v tleh je prekomerna uporaba gnojil ali pa so tla izpostavljena onesnaženju iz odpadnih voda (na primer iz kanalizacije, gnojne jame...) oz. anaerobnim pogojim (npr. močvirna tla). Nizka pH-vrednost v zemlje lahko poveča razpoložljivost kadmija za rastline, kar olajša absorpcijo. Organske snovi oz. humusne kisline povečajo njegovo dostopnost za rastline.

V splošnem velja, da se v tleh z višjo pH-vrednostjo (nevtralna ali alkalna tla) kadmijevi ioni manj absorbirajo, medtem ko se v kislih tleh (z nižjo pH-vrednostjo) absorbirajo bolj intenzivno. To je zato, ker je kadmij v bolj alkalnih pogojih manj mobilen (in s tem manj dostopen rastlinam).

Vsi trije vzorci zemlje so se razlikovali tudi po barvi (slika 22).



Slika 22. Določanje barve prsti

Na sliki 23 vidimo postopek sušenja vzorcev zemlje, ki smo jih uporabljali za nadaljnje raziskave.



Slika 23. Sušenje vzorcev zemlje



Slika 24. Meritve nitratov(V) in nitratov(III)

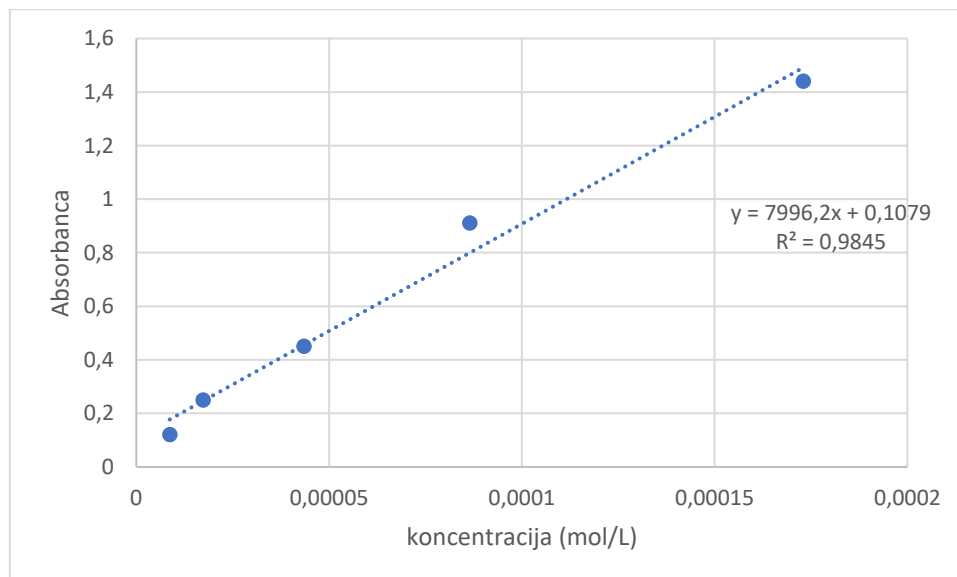
5.2 Učinkovitost zeolita v primerjavi z EDTA

Da bi lahko ocenili učinkovitost vezave kadmijevih(II) ionov na zeolit ali EDTA, smo s pomočjo standardnih raztopin kadmijevih ionov ter umeritve premice izračunali koncentracijo kadmijevih ionov v vzorcih zemlje po 7. dneh in po 28. dneh.

Preglednica 6. Podatki za umeritveno premico

Standardna raztopina	Koncentracija standardne raztopine [mol/L]	Absorbanca pri $\lambda_{565} \text{ nm}$
1	$1,73 \times 10^{-4}$	1,44
2	$8,65 \times 10^{-5}$	0,91
3	$4,35 \times 10^{-5}$	0,45
4	$1,73 \times 10^{-5}$	0,25
5	$8,65 \times 10^{-6}$	0,12

Na osnovi podatkov iz preglednice 6 smo, s pomočjo Excela, narisali graf umeritvene premice.



Graf 3. Umeritvena premica

Enačba premice: $y = 7996,2x + 0,1079$

Preglednica 8 predstavlja osrednji rezultat naše raziskave.

Primer izračuna:

$$0,82 = 7996,2x + 0,1079$$

$$X = (0,82 - 0,1079) / 7996,2 = 7,55 \times 10^{-5}$$

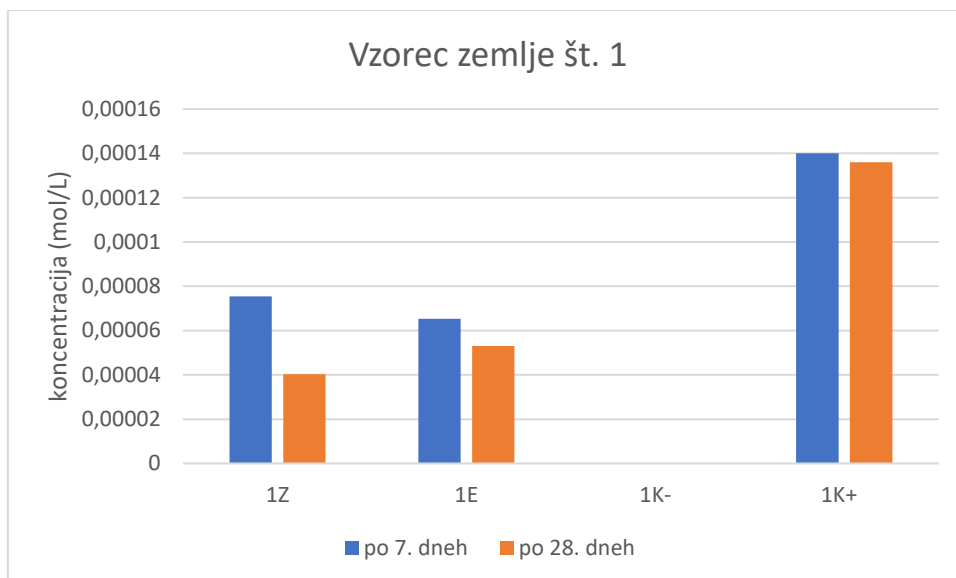
Preglednica 7. Sprememba koncentracije kadmijev ionov po času

Vzorec zemlje	Po 7. dneh		Po 28. dneh	
	Absorbanca pri λ_{565} nm	c (mol/L)	Absorbanca λ_{565} nm	c (mol/L)
1Z	0,82	$7,55 \times 10^{-5}$	0,43	$4,03 \times 10^{-5}$
1E	0,63	$6,53 \times 10^{-5}$	0,53	$5,30 \times 10^{-5}$
1K-	0,00	-	0,00	-
1K+	1,23	$1,40 \times 10^{-4}$	1,20	$1,36 \times 10^{-4}$
2Z	0,73	$7,78 \times 10^{-5}$	0,62	$6,23 \times 10^{-5}$
2E	0,77	$8,28 \times 10^{-5}$	0,75	$8,03 \times 10^{-5}$
2K-	0,00	-	0,00	-
2K+	0,95	$1,05 \times 10^{-4}$	0,91	$1,00 \times 10^{-4}$
3Z	0,63	$6,53 \times 10^{-5}$	0,53	$5,30 \times 10^{-5}$
3E	0,66	$6,90 \times 10^{-5}$	0,63	$6,53 \times 10^{-5}$
3K-	0,05	-	0,00	-
3K+	0,90	$9,90 \times 10^{-5}$	0,90	$9,9 \times 10^{-5}$

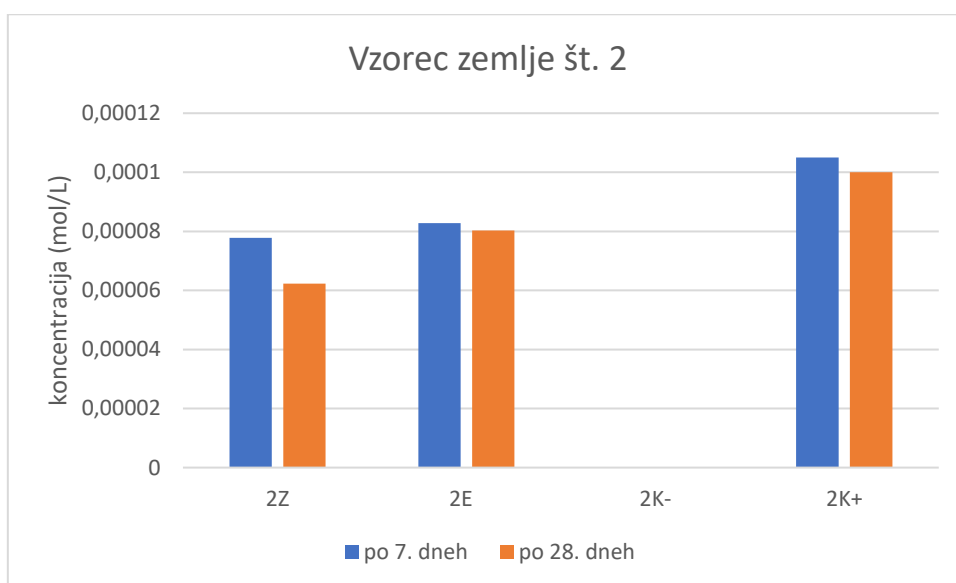
Legenda:

1,2,3	Številka vzorca zemlje
Z	Dodatek zeolita in kadmijevih ionov
E	Dodatek EDTA in kadmijevih ionov
K+	Kontrola, samo dodatek kadmijevih ionov
K-	Kontrola (brez vseh dodatkov)

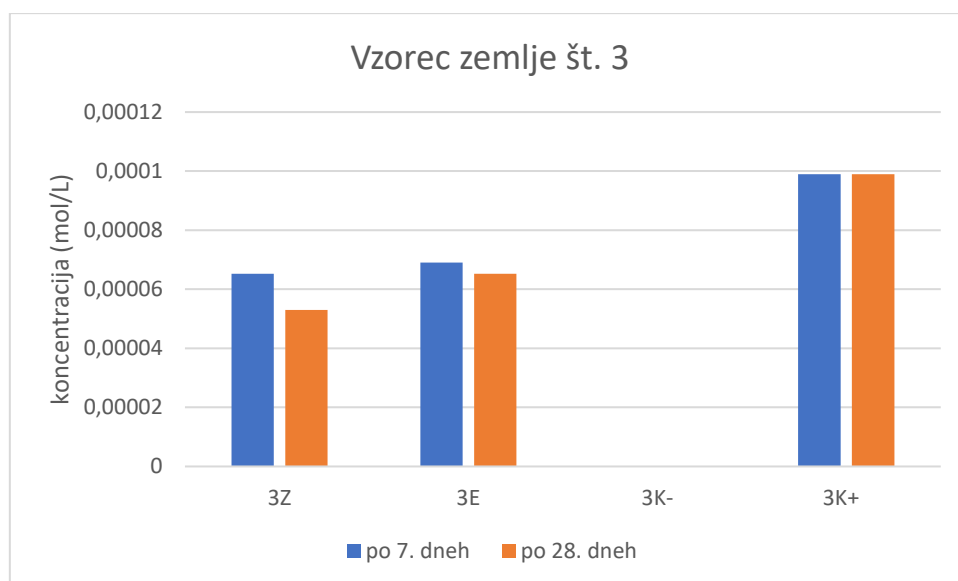
V nadaljevanju bomo grafično predstavili učinkovitost EDTA in zeolita pri odstranjevanju kadmija iz vzorcev zemlje v primerjavi z vzorcem zemlje, ki smo »odstranjevalca« ni imela.



Graf 4. Vsebnost Cd²⁺ ionov v filtratu vzorcu zemlje 1, ki smo ji dodali zeolit (Z), EDTA (E) in kontrole izmerjena po 7. in 28 dneh.

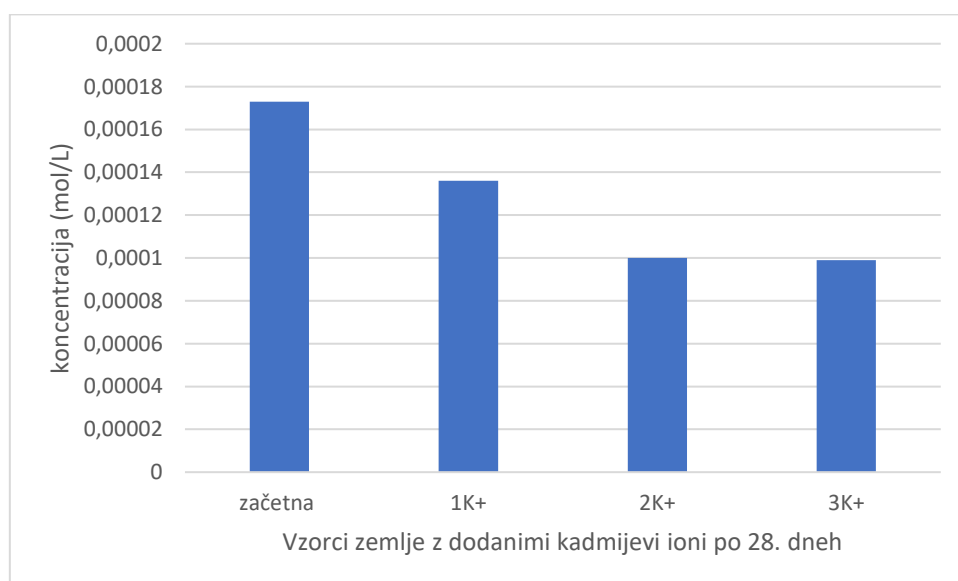


Graf 5. Vsebnost Cd²⁺ ionov v filtratu vzorca zemlje 2, ki smo ji dodali zeolit (Z), EDTA (E) in obe kontrolni skupini izmerjena po 7. in 28 dneh.



Graf 6. Vsebnost Cd^{2+} ionov v filtratu vzorcu zemlje 3, ki smo ji dodali zeolit, EDTA izmerjena po 7. in 28 dneh.

Na grafu sedem vidimo primerjamo med začetno koncentracijo dodanih kadmijevih ionov ter koncentracijo po 28. dnevih za vse tri vzorce zemlje, ki niso imeli »odstranjevalca« kadmijevih ionov.



Graf 7. Samo absorpcija kadmijevih ionov na delce zemlje

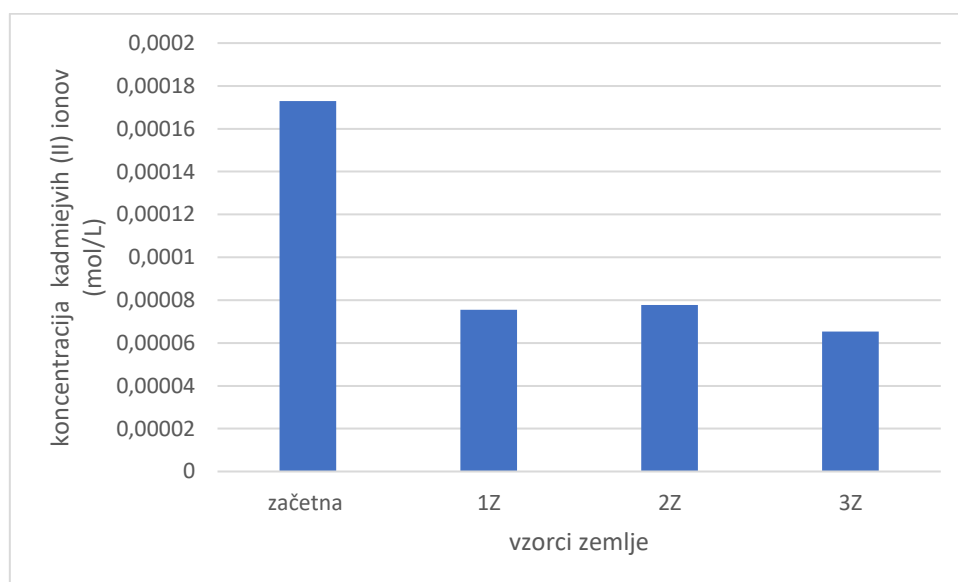
Kot vidimo iz grafa 4, je vzorec št. 1 imel največjo koncentracijo Cd^{2+} ionov v vodni raztopini vzorca zemlje, sledi vzorec 2 in na zadnje vzorec 3. Ker so vsi vzorci imeli dodano enako koncentracijo kadmijevih ionov, je razlika po 7 dneh lahko posledica:

- a) koncentracije kadmijevih ionov, ki je že bila prvotno prisotna v zemlji, vendar je to malo verjetno, saj vzorci zemlje, kjer kadmijevih ionov ni bilo dodanih, niso reagirali z kadionom (reagentom za določanje).
- b) različne mobilnosti kadmijevih ionov povezane s pH zemlje in deležem glinenih delcev oz. organskih snovi na katere bi se kadmijevi ioni lahko vezali.
- c) različne uprašenosti oz. velikosti delcev zemlje, na katere se je lahko kadmij vezal.

Predpostavili smo, da je različna mineralna sestava in posledično tudi različen pH vzorcev zemlje glavi razlog za izmerjene razlike.

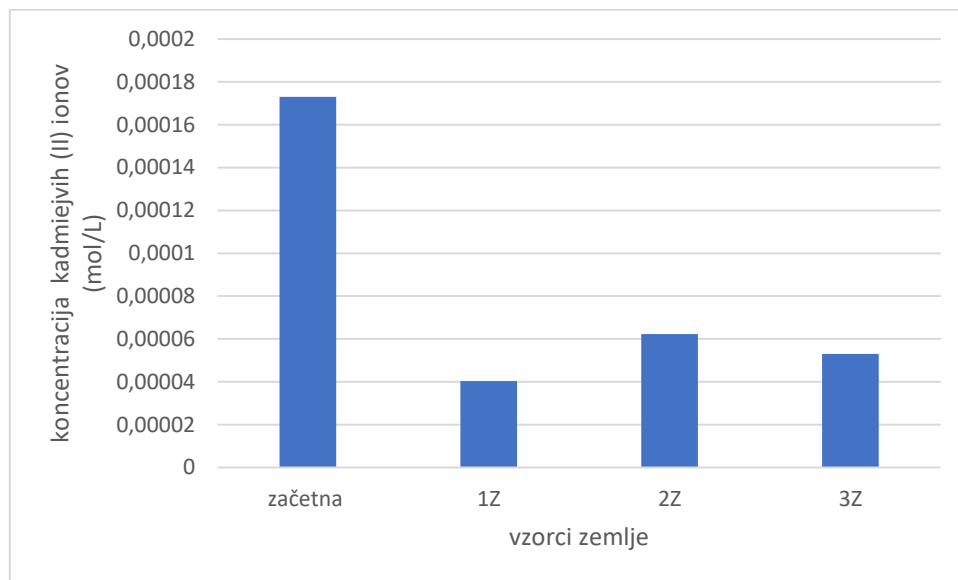
Vzorec zemlje 1 je imel najvišji pH (7) in najnižji delež organskih snovi, kamor bi se kadmijevi(II) ioni lahko vezali. Posledično so bil kadmijevi ioni najslabše mobilni. Brez dodatka zeolita ali EDTA (oznaka 1K+) je v raztopini ostalo 77% kadmijevih ionov, preostanek 23 % se je vezal na delce zemlje (graf 7).

Dodatek zeolita (1Z) je znižal koncentracijo kadmijevih ionov v raztopini na 51% v prvih sedmih dneh in na 23 % v 28 dneh. Iz tega smo zaključili, da bi s konstantnim mešanjem raztopine čas vezave lahko občutno skrajšali že po sedmih dneh (graf 8).



Graf 8. Koncentracija kadmijevih ionov v vzorcih zemlje z dodanim zeolitom po 28. dneh

Dodatek EDTA (1E) je je znižal koncentracijo kadmijevih ionov v raztopini na 48 % v prvih sedmih dneh in na 33 % v 28. dneh. Predvidevamo, da bi konstantno mešanje zmesi čas vezave prav tako skrajšalo (graf 9).



Graf 9. Koncentracija kadmijevih ionov v vzorcih zemlje z dodano EDTA po 28. dneh

Različne količine kationov, ki so že bile prisotne v vzorcih zemlje so prav tako lahko vplivale na učinkovitost EDTA ali zeolita. Ti so tekmovali s kadmijevimi(II) ioni in tako zasedli mesta v zeolitu in so se obenem vezali tudi na EDTA. Na osnovi meritev lahko zaključimo, da sta tako EDTA kot zeolit pomagala pri odstranjevanju kadmijevih(II) ionov, saj so pri vseh treh vzorcih zemlje bile koncentracije nižje, kot brez dodatka EDTA oz. zeolita.

V zemlji, ki ji kadmijevih ionov nismo dodali, s kolorimetričnimi meritvami nismo zaznali prisotnosti kadmija v vzorcu zemlje št. 1 (1K-)

Če povzamemo, vzorec zemlje 1 je po 28 dneh nase vezal 23 % prosto gibljivih kadmijevih ionov, kar pomeni, da je v raztopini ostalo 77 %. Dodatek zeolita, je količino kadmijevih ionov po 28 dneh znižal na 23 % in dodatek EDTA na 33 % začetne koncentracije.

Vzorec zemlje 2 je imel pH 6. V primerjavi z vzorcem ena je imel manj peščenih delcev, manj organskih snovi kot vzorec 1, zato pa več glinenih delcev. Sklepali smo, da je to

razlog znižanja koncentracije kadmijevih ionov (po 28. dneh) na 58 % začetne koncentracije (2K+) (graf 7).

Dodatek zeolita (2Z) je znižal koncentracijo kadmijevih ionov v raztopini na 45 % v prvih sedmih dneh in v 28. dneh na 37 % (graf 8).

Dodatek EDTA (2E) je znižal koncentracijo kadmijevih ionov v raztopini na 48 % v prvih sedmih dneh in v 28 dneh na 38 % (graf 9).

V zemlji št. 2, ki ji kadmijevih ionov nismo dodali, kolorimetrične meritve niso zaznale prisotnosti kadmija v vzorcu zemlje 2 (2K-)

Če povzamemo, vzorec zemlje 2 je po 28 dneh nase vezal 42 % prosto gibljivih kadmijevih ionov, dodatek zeolita, je količino kadmijevih ionov po 28 dneh znižal na 37 % in dodatek EDTA na 38 %. Pri tem vzorcu zemlje večjih razlik med učinkovitostjo zeolita ali EDTA nismo izmerili. Presenetila pa je velika sposobnost vezave kadmijevih ionov na glinene delce, kar pripisujemo dejstvu, da velik del gline predstavljajo alumosilikati.

Vzorec 3 je imel najnižji pH (5) in daleč najvišji del humusnih snovi (skupnih organskih snovi). Iz grafa 6 vidimo, da se je ves kadmij vezal že v prvih sedmih dneh - 57%. Predpostavili smo, da prisotnost organskih snovi z veliko humusa v tleh (vzorec št. 3) zmanjša mobilizacijo onesnaževalcev iz tal, saj humus tvori komplekse s kadmijevimi ioni (graf 7).

Dodatek zeolita (3Z) je znižal koncentracijo kadmijevih ionov v raztopini na 38 % v prvih sedmih dneh in v 28. dneh na 30 %. (graf 8).

Dodatek EDTA (3E) je znižal koncentracijo kadmijevih ionov v raztopini na 40 % v prvih sedmih dneh in v 28. dneh na 38 % (graf 9).

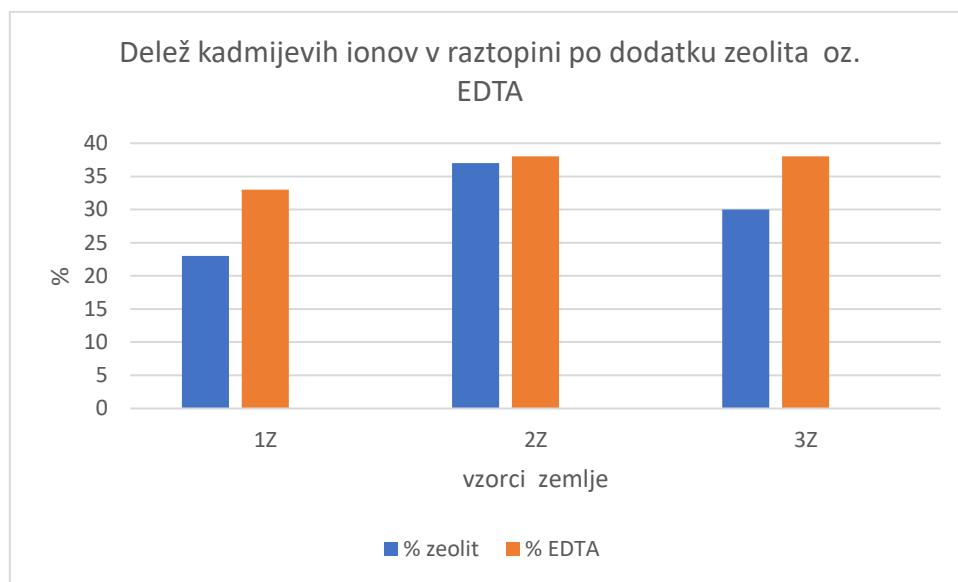
Če povzamemo, vzorec zemlje 3 je po 28 dneh nase vezal 57 % prosto gibljivih kadmijevih ionov, kar je primerljivo z vzorcem št. 2, čeprav je sestava zemlje precej drugačna. Dodatek zeolita, je količino kadmijevih ionov po 28. dneh znižal na 30 % in dodatek EDTA na 38 %.

V zemlji, ki ji kadmijevih ionov nismo dodali, kolorimetrične meritve niso zaznale prisotnosti kadmija v vzorcu zemlje 3 (3K-).

Na osnovi meritev lahko zaključimo:

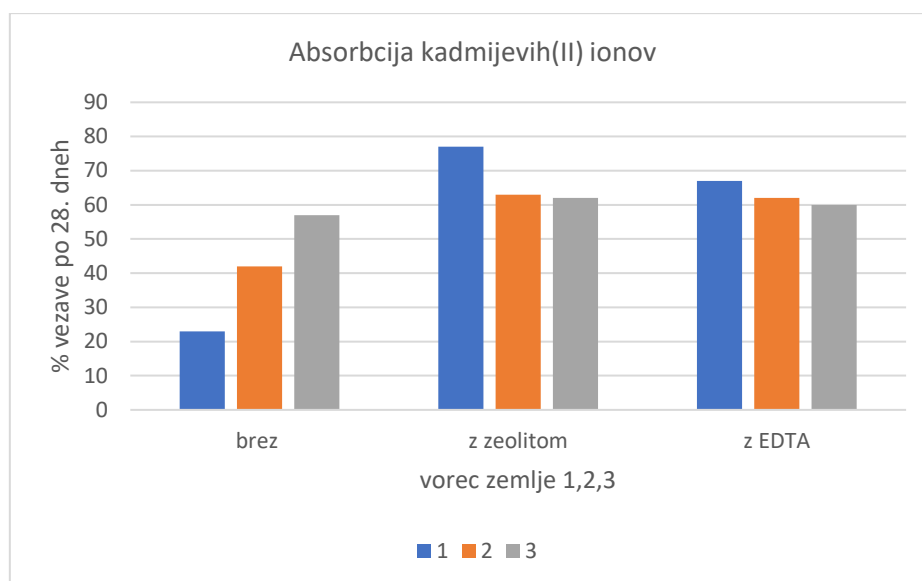
1. **Vsi trije vzorci zemlje so izkazali določeno (samo)sposobnost vezave kadmijevih ionov.** Največ kadmijevih ionov se je vezalo v zemlji, ki je imela izjemno visok delež organskih snovi in nizek pH. Delež (samo)vezanih kadmijevih ionov v preučevanih vzorcih zemlje se je gibal med 23% do 43%.
2. **Dodatek zeolita** je bil v vseh treh vzorcih zelo učinkovit pri vezavi dodanih kadmijevih ionov. Pri vzorcu 3 je nase vezal za 27% več kadmija kot »čista« zemlja, pri vzorcu 2 je bil ta delež 24% in pri vzorcu 1 kar 54% več kot zemlja brez dodatkov.
3. **Dodatek EDTA** je nase vezal 19% več kadmijevih ionov kot »čista« zemlja vzorca tri, 20% več kot vzorec dva in 34% več kot čisto zemlja vzorca ena. Tako EDTA kot zeolit imata podoben trend uspešnost vezave kadmijevih ionov.

Zaključimo lahko, da je dodatek zeolita vsaj toliko učinkovit kot EDTA. Iz grafa 10 pa vidimo, da celo nekoliko bolj.



Graf 10. Primerjava učinkovitosti dodatka EDTA in zeolita

Poglejmo si še primerjavo obeh dodanih reagentov z absorpcijsko kapaciteto zemlje (graf 11) po 28. dneh.



Graf 11. Delež kadmijevih ionov v raztopini, če dodamo zeolit ali EDTA ali brez dodatka

Zaključimo lahko, da je učinkovitost zeolita povezana s sestavo zemlje, prav tako učinkovitost EDTA. Del kadmijevih ionov se veže tudi na delce zemlje, zato je uspešnost dodanega zeolita zelo povezana s sestavo zemlje. V bolj ilovnatih tla, z manj humusnih kislin lahko in nevtralnim ali rahlo bazičnim pH, je zeolit lahko zelo uspešno sredstvo za odstranitev kadmijev ionov. Najslabša je bil absorbcije pri vzorcu zemlje, ki je bil nasprotje temu, torej pri zemlji z veliko organskih snovi in nizkem pH.

6 ZAKLJUČKI

Namen te raziskave izhaja iz reševanja ekološki težav s katerimi so se prebivalci ob porečju reke Meže srečali ob letošnjih katastrofalnih poplavih. Ob dvigu rečnega sedimenta so vrtovi in druge kmetijske površine bile zalite z muljem in blatom, ki je imel večkrat presežene koncentracije kadmija, svineca in cinka. Čeprav so se velike površine do danes očistile, je dejstvo, da vseh težkih kovin s površine zemlje nis(m)o mogli odstraniti.

V nalogi smo raziskali uporabo naravnega zeolita, pri odstranjevanju kadmija iz onesnažene zemlje. Ugotovili smo, da uporaba zeolita lahko predstavlja učinkovit način

čiščenja, še posebno, če pri ionski izmenjavi sodelujejo tudi hidroksidni, OH⁻, ioni kar je primer Panaceo®. Zvišanje pH zemlje zavira absorpcijo kadmijevih ionov v rastline ter bistveno upočasni njihovo gibanje v prsti. To velja tudi za svinčeve in cinkove ione. Zeoliti so netoksični in ne predstavljajo (znanega) okoljskega tveganja. Ker delujejo kot "kletka", ki lovi snovi s pozitivnim nabojem in jih izolira pred nadaljnjimi biokemičnimi procesi v zemlji oz. organizmu, je to zagotovo velika prednost v primerjavi z EDTA, ki se je sicer v vseh treh primerih izkazala kot učinkovito sredstvo. Prednost EDTA je njen širok pH interval efektivne vezave kovinskih ionov ($2 < \text{pH} < 11$), slabost pa je njena slaba biorazgradljivost in nespecifičnost za nekatere ione. Poleg tega prisotnost EDTA v okolju povzroči raztapljanje oksidov, karbonatov in organskih snovi, ter spremeni njihovo fizično strukturo, kot tudi kemijske lastnosti tal (Imperl, 2021), kar za zeolit ne velja. Zeolit nase lahko veže tudi veliko vode, kar pomeni, da bi bil takoj po poplavih lahko odlično sredstvo za hitro revitalizacijo tal, ki bi vključevala sušenje in vezavo ionov težkih kovin.

Na osnovi te raziskave lahko povzamemo, da zeolit klinoptilolit predstavlja zelo naravno rešitev opisanih okoljskih težav. Zemljo, onesnaženo s težkimi kovinami, kamor sodi kadmij, lahko z uporabo Panaceo® očistimo enako učinkovito kot z metodo spiranja z EDTA, ki je uveljavljena metoda spiranja tal, onesnaženih s težkimi kovinami. S tem smo **prvo hipotezo potrdili**. Zeolit »ujame« in zadrži kadmijeve ione in s tem onemogoči premikanje teh ionov v zemlji. Metoda se je na laboratorijski skali izkazala kot uporaben postopek za odstranjevanje kadmija, vendar bi bilo potrebno za potrditev teh rezultatov poskus ponoviti še na način, kot se običajno delajo takšne raziskave, torej s tehniko atomske absorpcijske spektroskopije. Metoda, ki smo jo uporabili mi, je manj natančna, sploh, ko gre za nizke koncentracije, vendar nakazuje, da je učinkovit zeolita zelo povezana s sestavo zemlje in njenim pH.

Koncentracijo kadmija v vzorcu smo izračunali na podlagi spremembe odziva in znane količine dodanega standardnega analita. Po 28. dneh uporabe zeolita je začetna koncentracija (1,95 mg/kg) padla na 0,50 mg/kg pri vzorcu zemlje št. 1 in nekoliko manj pri preostalih dveh vzorcih zemlje. To pomeni več kot 70% zmanjšanje. Vendar na tej osnovi, še ne moremo trditi, da bi se zeolit podobno obnašal tudi pri mnogo višjih koncentracijah kadmijevih ionov ali pri mešanici težkih kovin v zemlji ali pri drugačnih

koncentracijah oz. razmerjih zemlja - zeolit - kadmijevi ioni. Z veliko gotovostjo lahko trdimo le, da samo za izbrane pogoje **potrdili tudi drugo hipotezo**. Panaceo® (zeolit klinoptilolit) je v enem tednu inkubacije zmožen nase vezati toliko kadmija, da se njegova koncentracija zniža na vsaj 50 % začetne, če je koncentracija zeolita v zemlji 5%, koncentracija kadmijevih ionov pa ne presega 2 mg/kg.

Iz grafov od 4 do 8 lahko zaključimo, da se je zeolit v vseh vzorcih zemlje obnašal podobno. Nase je vezal od 77% do 60% kadmijevih ionov, pri čemer je bilo razmerje Cd : zeolit = 1 : 35.

Ker je zeolit samo po sebi neškodljiv za okolje in se tudi v telesu ne presnovi, zaključujemo, da ima velik potencial tudi pri čiščenju večjih površin zemlje. Seveda ostaja nerešeno vprašanje, kako onesnažen zeolit odstraniti iz zemlje. Ker pa je kadmij v zeolitu v inertni obliki, to morda niti tako pomembno. Strokovna literatura pravi, da imajo nekateri zeoliti sposobnost selektivne adsorpcije, kar pomeni, da lahko ciljno odstranijo škodljive snovi, ne da bi pri tem negativno vplivali na koristne elemente v tleh, se njihova uporaba zdi še privlačnejša. Zaradi svoje naravne razpoložljivosti in stabilnosti, bi njihova uporaba lahko zmanjša tveganje za zdravje ljudi in okolja ter pripomogla k obnovi kakovosti tal za kmetijsko uporabo ali druge namene. Zato menimo, da so zeoliti vredni nadaljnjih raziskav na tem področju in sodijo med postopke ekoremediacija, katere cilj je obnoviti ali izboljšati kakovost okolja tako, da se onesnaževala pretvorijo v manj škodljive ali netoksične oblike, ali pa se jih odstrani iz okolja.

6.1 Družbena odgovornost

Uporaba zeolita za odstranjevanje kadmija iz onesnažene zemlje je lahko pomemben primer družbene odgovornosti. Zeolit je naravni material, ki je relativno poceni in okolju prijazen. Njegova učinkovitost pri čiščenju kadmija lahko pomaga zmanjšati škodljive vplive kadmija na okolje in zdravje ljudi. S tem se prispeva k izboljšanju kakovosti tal, zmanjšanju onesnaženosti okolja ter varovanju zdravja in blaginje lokalnih skupnosti. Z uporabo zeolita namesto tradicionalnih, pogosto bolj invazivnih metod čiščenja, se

lahko dosežejo učinkovite rezultate pri manjšem vplivu na okolje, kar je ključno za trajnostni razvoj in družbeno odgovorno ravnanje.

7 UPORABLJENI VIRI

Adriano, D. C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, Springer-Verlag: 533 str.

Alloway, B. J. 1990. Heavy Metals in Soils.- Blackie, John Wiley & Sons, Inc, London and Glasgow, New York, 339 str.

Barceló, J., Poschenrieder, C. 2008. Water Relations as Affected by Heavy Metal Stress: A Review., Journal of Plant Nutrition 13(1): str. 1-37 DOI:10.1080/01904169009364057

Barborič, S. 2010. Vpliv življenjskega okolja na koncentracijo kadmija v krvi pri otrocih. Fakulteta za farmacijo, Univerza v Ljubljani. Diplomaska naloga.

Cadmimim in food (2009). Dostopno na:

<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2009.980>

Čuš. M (2019). Modificiranje zeolitov za izboljšanje selektivnosti pri separaciji plinov. Diplomaska naloga. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru.

Direktiva evropskega parlamenta in sveta o preglednih in predvidljivih delovnih pogojih v Evropski uniji. Dostopno na: <eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017PC0797> povzeto 23. 11. 2023.

Elinder ,C.G, Kjellström, T., Lind, B., Linnman, L., Piscator, M., Sundstedt, K. 1983. Cadmium exposure from smoking cigarettes: variations with time and country where purchased. Environ Res. 1983 Oct;32(1):220-7. doi: 10.1016/0013-9351(83)90209-8. PMID: 6617614.

Envit, K. 2023. Meritve potencialno toksičnih elementov v vzorcih tal. Dostopno na: <https://www.rtvsllo.si/okolje/vzorci-naplavin-v-zgornji-meziski-dolini-kazejo-na-presezne-vrednosti-svinca-cinka-in-kadmija/679668#&gid=1&pid=2> Povzeto 8. 11. 2023.

Feied, C. 2004. Novel Antimicrobial Surface Coatings And The Potential For Reduced Fomite Transmission Of SARS And Other Pathogens. Dostopno na: [file:///C:/Users/zdenk/Downloads/Novel Antimicrobial Surface Coatings And The Poten.pdf](file:///C:/Users/zdenk/Downloads/Novel%20Antimicrobial%20Surface%20Coatings%20And%20The%20Poten.pdf) Citirano: 10. 11. 2023

Eržen. T. 2002. Kadmij in svinec v živilih rastlinskega izvora, pridelanih na območju Teharij in Medloga (MO Celje) - kazalca onesnaženosti okolja. Zdravstveno varstvo, letnik 44, številka 2.

Goyer, R.A. and Clarkson, T.W. 2001. Toxic Effects of Metals. In: Klaasen, C.D., Ed., Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 6th Edition, McGraw-Hill, New York, 861-867.

Gotz, D., Stavropoulos ,H., Sun, J., Wang, F. 2012. ICDA: a platform for Intelligent Care Delivery Analytics. AMIA Annu Symp Proc. 2012; 2012: str. 264-73. Epub 2012 Nov 3. PMID: 23304296; PMCID: PMC3540495.

Hellström, L., Järup, L., Alfvén, T., Carlsson, MD, Grubb, A., Persson B., Pettersson, C., Spång ,G., Schütz A., Elinder, CG. 2000. Low level exposure to cadmium and early kidney damage: the OSCAR

study. *Occup Environ Med*. 2000. Oct; 57(10): str. 668-72. doi: 10.1136/oem.57.10.668. Erratum in: *Occup Environ Med* 2002 Jul; 59(7): str. 497. PMID: 10984338; PMCID: PMC1739874.

Hong, M., Yu, M., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., Zan, Q., Li, R. 2019. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 359, 2019, str. 363-372

Horkendorff, I. Niemantsverdriet J.W. 2003. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Imperl, J. 2021. Določevanje in odstranjevanje težkih kovin iz rečnih sedimentov. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerza v Ljubljani, magistrsko delo.

Järup L. Hazards of heavy metal contamination.. 2003. *Br Med Bull* 68:167-82. DOI: 10.1093/bmb/ldg032. PMID: 14757716

Kolar, M. 2008. Osnove analize kvantitativne kemije. FKKT, Univerza v Mariboru. Dostopno na: <https://www.fkkt.um.si/egradiva/fajli/mitjakolarvajeakiskripta.pdf>

Leštan, D. Ekopedologija. 2002. Biotehniška fakulteta, oddelke za agronomijo, Univerza v Ljubljani.

Lobnik F., Hrustel M., Zupan M., Vrščaj B., Ruprecht J., Šporar M., Hodnik A., Trobiš-Lednik M., Vidic N., Pus T., Virant D., Kočevar H., Hudnik V., Vučko H., Bizjak M., Grgič I., Medved M., Lapajne S., Brumen S., Žerjal E., Vončina E., Štajnbaher D., Štancer A. 1989. Tematska karta onesnaženosti zemljišč Celjske občine. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za agronomijo, Katedra za pedologijo, prehrano rastlin in ekologijo: 159 str

Pravilnik o pitni vodi. Dostopen na: <http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=PRAV3713>

Radziemska, M. in Mazur, Z. "Content Of Selected Heavy Metals in Ni-Contaminated Soil Following. The Application of Halloysite and Zeolite." *Journal of Ecological Engineering* 17 (2016): str. 125-133.

Mondale, K.D.; Carland, R.M.; Aplan, F.F. 1995. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Miner. Eng.* Vol. 8, str. 535–548

NIJZ - Center za zdravstveno ekologijo. Kadmij v živilih. 26. 9. 2022. Dostopno na: <https://nijz.si/moje-okolje/varnost-zivil/kadmij-v-zivilih/> Povzeto. 8. 11. 2023

NIJZ, 2018. Ocena nevarnosti potencialno strupenih elementov, ki se lahko nahajajo v zelenjavi, pridelani na onesnaženih vrtovih. Dostopno na: https://nijz.si/wp-content/uploads/2022/11/enboz_jul_avg_2013.pdf

Pabi's-Mazgaj, E.; Gawenda, T.; Pichniarczyk, P.; Stempkowska, A. 2021. Mineral Composition and Structural Characterization of the Clinoptilolite Powders Obtained from Zeolite-Rich Tuffs. *Minerals* 2021, 11, 1030. <https://doi.org/10.3390/min11101030>

Peček, T. 2021. Odstranjevanje težkih kovin iz kontaminirane zemlje. Diplomsko delo. FKKT, Univerza v Mariboru.

Portir J. 2019. Vsebnost kadmija, svinca ... dveh sortah konoplje (*Cannabis sativa L.*) v lončnem poskusu. Dipl. delo (VS). Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, 2019.

Stokinger, H.E. 2001. Toxicological Sciences, Volume 61, Issue 1, May 2001, Pages 4–5, <https://doi.org/10.1093/toxsci/61.1.4>

UREDBA KOMISIJE (ES) št. 1881/2006 z dne 19. decembra 2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih DIREKTIVA 2002/32/ES EVROPSKEGA PARLAMENTA IN SVETA z dne 7. maja 2002 o nezaželenih snoveh v živalski krmi

United States EPA530-R-10-011 (2007). National Priority Chemicals Trends Report (2005-2007). Section 4. Trends Analyses for Specific Priority Chemicals (2005-2007): Cadmium and Cadmium Compounds (Cadmium) Environmental Protection Agency. Dostopno na: <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/web/pdf/part2.pdf> povzeto 26. 11. 2023

VRŠČAJ, Borut. 2007. Towards soil information for local scale soil protection in Slovenia. V: TOMISLAV, Novak (ur.). Status and prospect of soil information in south-eastern Europe: soil databases, projects and applications. Luxembourg: European Communities.

Zupan, M. 2016. Statistično modeliranje vsebnosti izbranih kovin v vrtninah glede na lastnosti tal na območju Celja. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti, področje agronomije.

Zupan M., Grčman H., Hodnik A., Lobnik F., Kralj T., Ruprecht J., Lapajne S., Istenič B. 2006. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije : poročilo za leto 2005. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja. 98.str.

Zupan M., Grčman H., Hodnik A., Lobnik F. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. ARSO, Ljubljana.

Žerjal, E., Ivanoš, J., Drame, P. 2018. Obremenitve tal s kadmijem in drugimi težkimi kovinami. Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano (NLZOH). Dostopno na: http://www.kgzs-ms.si/wp-content/uploads/2018/04/Cdindrugekovinevtleh_MSobota15022018.pdf Povzeto: 9. 11. 2023.

Xu, L., Zhang, F., Tang, M., et al. 2020. Melatonin confers cadmium tolerance by modulating critical heavy metal chelators and transporters in radish plants. Journal of Pineal Research: Molecular, Biological, Physiological and Clinical Aspects of Melatonin. 2020; 69(1):doi:10.1111/jpi.12659.

Yingwei, L., Baozhong, M., Yubo, L., Chengyan, W. 2022. Adsorption behavior and mechanism of mixed heavy metal ions by zeolite adsorbent prepared from lithium leach residue [Microporous and Mesoporous Materials](#), Vol.e 329, January 2022, str. 111553

Priloga 1 - Transport kadmija v telesu

V krvi se kadmij najpogosteje nahaja v eritrocitih (Nordberg in sod., 1971; cit. po Cadmium in food, 2009).

Najbolj se kadmij akumulira v ledvicah in jetrih (Kotsonis in Klaassen, 1978; cit. po Cadmium in food, 2009), ki vsebujeta približno 40-80 % obremenitve telesa.

Povprečne vsebnosti kadmija v človeških ledvicah so ob rojstvu blizu nič in s starostjo rastejo skoraj linearno do 40-50 mg/kg, ki ga dosežejo med 50-im in 60-im letom starosti. Potem vsebnosti v ledvicah začnejo upadati.

Vsebnosti kadmija v jetrih je ob rojstvu nič. Na vrednost 1-2 mg/kg se poveča med 20-im in 25-im letom starosti (Chung in sod., 1986). Absorbirani kadmij se izloča iz telesa zelo počasi, z urinom in blatom.

V telesu se kadmij transportira in distribuira s krvjo, predvsem do jeter in ledvic.

Ena od najpomembnejših karakteristik kadmija je njegova dolga biološka razpolovna doba (okoli 30 let) (Goyer in Clarkson, 2001), kar vodi v učinkovito kopičenje kadmija v telesu preko celega življenja. Na podlagi pregleda literature in kinetičnih modelov so Nordberg in sod. (1985) izračunali razpolovno dobo za kadmij, v človeških ledvicah od 6 do 38 let in za jetra od 4 do 19 let.

Akutni toksični učinki zaradi zaužitega kadmija se razlikujejo glede na odmere.

- 0,07 mg/kg t. t. – emetični odmerek¹⁶;
- 15 mg/kg t. t. – trebušni krči (gastrointestinalni simptomi), driska, bruhanje;
- 20-30 mg/kg t. t. – znižanje krvnega tlaka in izločanje premajhnih količin urina, šok, obsežna izguba tekočine, pljučni edem, odpoved organov, smrt.

Mednarodna agencija za raziskovanje raka je klasificirala kadmij kot rakotvorno snov za ljudi (skupina 1) na podlagi študij poklicne izpostavljenosti. Novejše študije o izpostavljenosti kadmiju (splošna populacija) so pokazale statistično značilne povezave

¹⁶ Emetični učinek se nanaša na sposobnost neke snovi ali dejavnika, da povzroči bruhanje. Beseda "emetičen" izhaja iz latinske besede "emetere", kar pomeni bruhati (opomba avtoric).

s povečanim tveganjem za raka na pljučih, maternici, mehurju in dojkah (Cadmium in food, 2009).

Ostali toksični učinki kadmija so (Goyer in Clarkson, 2001):

- kronična bolezen pljuč – toksičnost na dihalni sistem,
- povišan krvni tlak in kardiovaskularni učinki,
- nevrološke motnje – motnje vedenja in/ali zmanjšana inteligenca.

Kopičenje kadmija v ledvicah povzroči okvaro ledvic, ki posledično začnejo izločati beljakovine, sladkorje in aminokisline v urin. Kopičenje kadmija v telesu povzroča motnje v metabolizmu kalcija, fosforja in vitamin D, posledično pa zmanjšana mineralizacija in mehčanje kosti ali osteoporoza (izguba gostote in krhkost kosti) (Goyer in Clarkson, 2001).