

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Nina BOBNAR

**PROSTORSKA VARIABILNOST IZBRANIH KOVIN
V TLEH NA TREH NJIVSKIH LOKACIJAH V
OKVIRU RAZISKAV ONESNAŽENOSTI TAL
SLOVENIJE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Nina BOBNAR

**PROSTORSKA VARIABILNOST IZBRANIH KOVIN V TLEH NA
TREH NJIVSKIH LOKACIJAH V OKVIRU RAZISKAV
ONESNAŽENOSTI TAL SLOVENIJE**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**SPATIAL VARIABILITY OF SELECTED METALS IN SOIL AT
THREE ARABLE LOCATIONS WITHIN THE RESEARCH OF SOIL
POLLUTION IN SLOVENIA**

GRADUATION THESIS
University Studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija kmetijstva - agronomije. Opravljeno je bilo na Katedri za pedologijo in varstvo okolja na Oddelku za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bile opravljene vse fizikalno-kemijske analize. Vzorci tal pa so bili vzeti leta 2009 v Ložnici pri Celju, Cirkovcih (občina Kidričevo) ter Lukavcih (občina Kidričevo).

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je za mentorico diplomskega dela imenovala prof. dr. Heleno GRČMAN in za somentorico izr. prof. dr. Damijano KASTELEC

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:	prof. dr. Gregor OSTERC Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
Članica:	prof. dr. Helena GRČMAN Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
Članica:	izr. prof. dr. Damijana KASTELEC Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
Članica:	doc. dr. Marjetka SUHADOLC Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora:

Podpisana izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, ne izključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Nina BOBNAR

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 631.453:546.7/.8(497.4)(043.2)
KG	Onesnaženost tal/kovine v tleh/kovine v sledovih/njive/prostorska variabilnost/monitoring/ROTS/Slovenija
AV	BOBNAR, Nina
SA	GRČMAN, Helena (mentor)/ KASTELEC, Damijana (somentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2016
IN	PROSTORSKA VARIABILNOST IZBRANIH KOVIN V TLEH NA TREH NJIVSKIH LOKACIJAH V OKVIRU RAZISKAV ONESNAŽENOSTI TAL SLOVENIJE
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	X, 33 str., 31 pregl., 16 sl., 23 vir.
IJ	Sl
JI	sl/en
AI	Preučevali smo ustreznost vzorčenja tal z vidika ponovljivosti rezultatov in reprezentativnosti združenega vzorca glede na prostorsko variabilnost antropogenih (Cd, Cu, Pb, Zn) in geogenih (Mn, Ni) kovin ter talnih lastnosti (pH, organska snov) na treh izbranih lokacijah (Ložnica pri Celju, Cirkovce, Lukavci) z enotno rabo tal. Odvzem vzorcev in analiziranje smo opravljali v skladu s predpisi projekta Raziskave onesnaženosti tal Slovenije (ROTS), pri čemer smo dodatno odvzeli tudi posamezne vzorce tal iz vseh šestih odvzemnih mest, ki sicer sestavljajo združen vzorec posameznega vzorčnega mesta. Na Centru za pedologijo in varstvo okolja na Biotehniški fakulteti smo jih homogenizirali, sušili, mleli ter sejali. Analizirali smo vrednosti pH, vsebnost organske snovi (s titracijo po metodi Walkley-Black) ter vsebnost kovin v tleh z razklopom z zlatotopko. Na osnovi primerjave med meritvami posameznih vzorcev in združenih vzorcev smo ugotovili, da je vzorčenje združenega vzorca smiselno, predvsem za vrednost pH in kovine z značilnim antropogenim izvorom. Združeni vzorec je izkazoval manjšo variabilnost meritev in večinoma tudi ustrezal povprečju in intervalu zaupanja na osnovi meritev posameznih vzorcev. Koeficienti variacije so bili različni pri različnih kovinah, kot tudi globinah, segali so od 2,5 % do 40,1 %. Na lokaciji Ložnica pri Celju smo potrdili, da je prostorska variabilnost geogenih elementov v tleh manjša od variabilnosti antropogenih, razen za merjenje organske snovi. Na primeru neonesnaženih lokacij, razlik med geogenimi in antropogenimi elementi nismo mogli potrditi, ker so bili vsi elementi v koncentracijah, ki so značilne za geogeni izvor. Priprava združenega vzorca ima manjši pomen za zagotavljanje reprezentativnosti na neonesnaženih lokacijah kot na onesnaženih.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 631.453:546.7/.8(497.4)(043.2)
CX Soil pollution/metals in soil/monitoring/soil/spatial variability/arable land/Slovenia
AU BOBNAR, Nina
AA GRČMAN, Helena (supervisor), KASTELEC, Damijana (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of agronomy
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of agronomy
PY 2016
TI SPATIAL VARIABILITY OF SELECTED METALS IN SOIL AT THREE ARABLE LOCATIONS WITHIN THE RESEARCH OF SOIL POLLUTION IN SLOVENIA
DT Gratuation thesis (University studies)
NO X, 33 p., 31 tab., 16 fig., 23 ref.
LA sl
AL sl/en
AB We investigated the suitability of soil sampling in terms of occurrence of results and the representativeness of the aggregate sample depending on the spatial variability of the anthropogenic (Cd, Cu, Pb, Zn) and geogenic (Mn, Ni) metals and soil properties (pH, organic matter) in three selected locations (Ložnica in Celje, Cirkovce, Lukavci) with the same land use. The sampling and analysis were performed in accordance with the rules of the project Research of soil pollution in Slovenia (composite sample), and we also took additional 6 individual samples from the same sampling sites. Soils were homogenized, dried, milled and sowed at the Centre for Soil and Environmental Science at the Biotechnical Faculty. We analyzed the pH, organic matter content (by titration according to the method of Walkley-Black) and the content of metals in the soil dissolved with aqua regia. Based on the comparison between the measurements of individual and composite soil samples, we found out collecting that the composite sample makes sense, especially for pH and contents of metals with a characteristic anthropogenic origin. With the composite sample was smaller variability in measurement recorded and mostly it also matches the average and confidence interval based on measurements of single samples. Coefficients of variation were from 2.5% to 40.1% and differed for the various metals as well as depths. In location Ložnica in Celje we confirmed that the spatial variability of geogenic elements in the soil is less than anthropogenic variability, except for the soil organic matter measurement. In the case of unpolluted locations, the differences between geogenic and anthropogenic elements could not be confirmed because all elements were in concentrations that are characteristic of geogenic origin. Preparation of composite sample is of a lesser importance when to ensuring representativeness at unpolluted than at contaminated sites.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD).....	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI.....	X
1 UVOD	1
1.1 POVOD ZA NALOGO	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 TLA	2
2.1.1 Sestava tal, zgradba tal	2
2.1.2 Mineralni del tal	2
2.1.3 Organska snov	3
2.1.4 pH v tleh	3
2.1.5 Kovine v tleh	4
2.1.5.1 Kadmij	5
2.1.5.2 Baker.....	5
2.1.5.3 Nikelj	6
2.1.5.4 Svinec	6
2.1.5.5 Mangan	6
2.1.5.6 Cink	7
2.1.6 Mejne in kritične imisijske vrednosti snovi v tleh	7
2.2 MONITORING TAL.....	8
2.3 RAZISKAVE ONESNAŽENOSTI TAL - ROTS	9
2.3.1 Homogenizacija, arhiviranje in predpriprava vzorcev.....	12
3 MATERIAL IN METODE	14
3.1 OPIS VZORČNEGA OBMOČJA.....	14
3.2 TALNI VZORCI	14
3.2.1 Določitev vzorčnih mest	14

3.2.2	Vzorčenje tal	16
3.3	ANALITSKE METODE	17
3.3.1	Standardna pedološka analiza tal	17
3.3.1.1	Organska snov v tleh	17
3.3.1.2	pH tal	18
3.3.2	Razklop z zlatotopko	18
3.3.2.1	Določanje vsebnosti kovin v zlatotopki	18
3.4	STATISTIČNE METODE	18
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	19
4.1	MERITVE TALNIH LASTNOSTI NA IZBRANIH LOKACIJAH	19
4.1.1	Organska snov	19
4.1.2	pH.....	20
4.2	meritve kovin na izbranih lokacijah	21
4.2.1	Kadmij.....	21
4.2.2	Baker.....	22
4.2.3	Nikelj.....	23
4.2.4	Svinec.....	24
4.2.5	Mangan.....	25
4.2.6	Cink.....	26
4.3	PRIMERJAVA VARIABILNOSTI TALNIH LASTNOSTI IN VSEBNOSTI KOVIN.....	27
4.3.1	Variabilnost talnih lastnosti	28
4.3.2	Variabilnost vsebnosti kovin	28
5	SKLEPI IN UGOTOVITVE	29
6	POVZETEK	30
7	VIRI.....	31
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Slovenska uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba ..., 1996)	7
Preglednica 2: Globine vzorčenja glede na rabo tal in oznaka odvzetih slojev	11
Preglednica 3: Prikaz koeficienta variacije (KV %) za vrednosti organske snovi (OS), pH ter izbranih kovin v tleh za združene ter posamezne vzorce na dveh globinah 0–20 cm in 20–30 cm na obravnavanih lokacijah Ložnica pri Celju, Cirkovce ter Lukavci	28

KAZALO SLIK

str.

Slika 1: Mreža vseh vzorčnih točk izbranih opazovanih lokacij ROTS (Zupan in sod., 2008).....	10
Slika 2: Pregled lokacije, oris vzorčne elipsoide ter globine vzorčenja pri sistemu ROTS (Zupan in sod., 2008).....	11
Slika 3: Celostna predpriprava vzorcev (Zupan in Tič, 2008)	12
Slika 4: Tri izbrane njivske lokacije v sklopu projekta ROTS (Google Zemljevidi, 2016)	14
Slika 5: Njiva I – Ložnica pri Celju (foto: N. Bobnar, 2009).....	15
Slika 6: Njiva II – Cirkovce (foto: N. Bobnar, 2009).....	15
Slika 7: Njiva III – Lukavci (foto: N. Bobnar, 2009).....	16
Slika 8: Izkopi odzemnih mest na izbrani njivski lokaciji (foto: N. Bobnar, 2009).....	16
Slika 9: Prikaz vsebnosti organske snovi (%) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ) v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah	20
Slika 10: Prikaz vrednosti pH v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ) v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah	21
Slika 11: Prikaz koncentracije kadmija (Cd) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ) v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah	22
Slika 12: Prikaz koncentracije bakra (Cu) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah	23
Slika 13: Prikaz koncentracije niklja (Ni) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah	24
Slika 14: Prikaz koncentracije svinca (Pb) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah	25
Slika 15: Prikaz koncentracije mangana (Mn) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah	26

Slika 16: Prikaz koncentracije cinka (Zn) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah 27

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Cd	kadmij
Cu	baker
Ni	nikelj
Pb	svinec
Mn	mangan
Zn	cink
pH	kislost tal
OS	organska snov
sod.	sodelavci
npr.	na primer
oz.	oziroma
ROTS	Raziskave onesnaženosti tal Slovenije
NPVO	Nacionalni program varstva okolja v Republiki Sloveniji
ReNPVO	Nacionalni program varstva okolja
CPVO	Center za pedologijo in varstva okolja

1 UVOD

1.1 POVOD ZA NALOGO

Glavni povod za raziskavo in izdelavo diplomske naloge so bile raziskave onesnaženosti tal in rastlin, ki že vrsto let potekajo na Centru za pedologijo in varstvo okolja na Biotehniški fakulteti in ki predstavljajo zasnovo monitoringa tal v Sloveniji.

Projekt Raziskave onesnaženosti tal Slovenije (ROTS) je nastal v času priprave nacionalnega programa varstva okolja v Republiki Sloveniji (NPVO), v letu 1999, in bil prenovljen v resoluciji nacionalnega programa varstva okolja (ReNPVO) leta 2004. Cilj tega projekta je bil pridobiti informacijo o stanju kakovosti tal v Sloveniji in monitoring kakovosti tal. Trenutno poteka na lokacijah, izbranih v sistematični mreži v razdalji 4 x 4 km za negozdne površine pod 600 m nadmorske višine in 8 x 8 km za površine nad 600 m n. v., po natančno opredeljeni metodologiji (Zupan in sod., 2008). Vzorčenje združuje postopke točkovnega vzorčenja (odvzem vzorcev iz talnih slojev po globini) in povprečnega ploskovnega vzorčenja. Združeni vzorci so pridobljeni iz 30 podvzorcev, odvzetih iz šestih odzemnih mest na krožnici/elipsi premera 50–100 m, pri čemer je središče kroga izbrana vzorčna lokacija glede na mrežo 4 x 4 km; vzorčimo v dveh oziroma treh globinah, odvisno od rabe tal (Zupan in sod., 2008).

Projekt ROTs iz ugotavljanja stanja kakovosti tal prehaja v fazo monitoringa, kar pomeni ponovno vzorčenje tal na isti lokaciji. Ob tem se pojavljajo problemi pri interpretaciji rezultatov v primerjavi s predhodnim vzorčenjem: razlike v koncentraciji posameznega elementa so lahko posledica onesnaženja in naravnih procesov premeščanja snovi ali variabilnosti posameznega elementa v tleh. Obstaja negotovost pri vrednotenju časovnih sprememb v primerjavi s prostorsko variabilnostjo.

V okviru diplomske naloge smo za tri izbrane vzorčne lokacije ugotavljali variabilnost rezultatov, dobljenih z analizo talnih vzorcev iz posameznih vzorčnih mest v primerjavi z analizo združenih vzorcev za dva pedološka parametra (vsebnost organske snovi in pH) ter vsebnost 6-kislinsko topnih elementov. Glavni cilj je bil ugotoviti, ali je združevanje talnih vzorcev glede na variabilnost tal upravičeno. Opredelili smo variabilnost geogenih in antropogenih elementov v tleh na izbranih vzorčnih lokacijah.

V našem delu smo predvideli sledeče hipoteze:

- 1) Predpostavljamo, da je prostorska variabilnost geogenih elementov (Ni, Mn) v tleh manjša od variabilnosti tistih elementov, ki imajo pogosto tudi antropogen doprinos (Pb, Cd, Zn, Cu).
- 2) Predpostavljamo, da dajejo združeni vzorci dobro oceno za povprečno vsebnost kovin v tleh.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TLA

2.1.1 Sestava tal, zgradba tal

Tla so zgrajena iz mineralnih snovi različnih velikosti (glina, melj, pesek, skelet), organskih snovi (humus), vode, zraka in živih organizmov. Tla so specifičen medij, naravna tvorba na zemeljskem površju, ki pod vplivom hidrosfere, biosfere in atmosfere dosega rodovitnost, sposobnost, da oskrbujejo rastline, hkrati pa jim nudijo tudi možnost fizične opore (Zupan in sod., 2004).

Razlikujejo se po številnih morfoloških, fizikalnih in kemijskih lastnostih, ki se spreminjajo tudi z globino tal. Zgradbo tal definira zaporedje talnih horizontov, to je slojev tal, ki se razlikujejo po morfoloških, kemijskih in fizikalnih lastnostih in jih lahko ugotovljamo z izkopom talnega profila. Talni profil je prečni prerez tal od površja do matične podlage.

Sestavljajo ga različni sloji oz. horizonti tal (Zupan in sod., 2004):

O – organski horizont, ki ga sestavlja sveža ali delno razkrojena organska snov

A – humusno akumulativni horizont, ki ga sestavljajo mineralni delci, premešani z organsko snovjo

B – mineralni horizont, v katerem se lahko tudi kopičijo snovi, izprane iz horizontov A in E (Bt horizont)

E – izprani ali eluvijalni horizont

C – mineralni horizont preperle matične podlage oz. preperina

R – horizont trdne oz. skalovite matične kamnine

G – horizont gleja, v katerem so izraženi znaki redukcijskih in sekundarnih oksidacijskih procesov

Svežemu vzorcu tal rečemo tudi talna gruda, ki mu lahko določimo morfološke lastnosti tal: konsistenco, strukturo, teksturo, barvo, organsko snov, vlažnost, prekoreninjenost, skelet ter novotvorbe.

Človeštvo se mora začeti zavedati, da so tla neobnovljiv naravni vir, predvsem zaradi zelo počasnega nastajanja, ki ima velik pomen za obdelovanje in posledično obstoj.

2.1.2 Mineralni del tal

S preperevanjem matične podlage v tla prihajajo mineralni delci. Te delce ločimo po premeru; skeletni delci imajo premer od 2 mm naprej. Po velikosti pa drobnejše delce delimo na pesek (0,05–2 mm), melj (0,002–0,05 mm) in glino (< 0,002 mm) (Zupan in sod., 2004). Tekstura tal je razmerje med posameznimi velikostnimi delci in je zelo pomembna fizikalna lastnost. Z njo določamo gibanje vode v tleh, kapaciteto tal za vodo, sposobnost za obdelovanje in rodovitnost tal ter zračnost. Kadar so tla topla in zračna,

vendar slabo zadržujejo vodo in hranila, je to posledica prevladovanja peščenih delcev v tleh. Takim tлом pravimo tudi lahka tla, saj se lažje obdelujejo. Tla s pretežno glinastimi in meljastimi delci so gosta, slabo zračna, slabo prepustna za vodo in težka za obdelovanje. Najprimernejša tla za obdelovalne površine in rast kultur so srednje težka (meljasto-ilovnata in ilovnata tla). Optimalna enakomerna razporeditev peska, melja ter gline v tleh daje pravišnje razmerje za lahko obdelavo, dobro zadrževanje vode in mineralnih snovi ter dobro odcednost (Zupan in sod., 2004).

2.1.3 Organska snov

Organska snov v tleh so živi organizmi, odmrli rastlinski in živalski ostanki in humus. Vsako leto se mineralizira oz. razkroji približno 70–90 % organskih ostankov in rastlinskih hranil (nitrat, fosfat, sulfat, ogljikov dioksid, voda ...), 10–30 % organskih ostankov se po delnem razkroju sintetizira v humus, ki predstavlja bolj ali manj stalno zalogo organske snovi v tleh oziroma bolj stabilen del organske snovi (Zupan in sod., 2004).

Humus nastaja na več načinov: iz razgradnje produktov odmrle rastlinske biomase in mikrobnih izločkov. Opredeljen je tudi kot neživi del organske snovi in predstavlja njeno večino. Vsebnost organske snovi vpliva na številne lastnosti tal: na zadrževanje vode in hranil ter njihovo dostopnost rastlinam, pH tal, tvorbo strukturnih agregatov. Vsebnost organske snovi v tleh je odvisna od geografske lege, klimatskih dejavnikov (padavine, temperatura). Bolj je območje hladno in vlažno, tem počasneje se organska snov razgrajuje (Zupan in sod., 2008).

Količina organske snovi se z globino zmanjšuje, razporeditev pa je odvisna od rabe tal. V gozdu je izrazita akumulacija organske snovi v zgornjih plasteh tal (organski horizonti) z ostrim preходом v mineralne horizonte. Pri travniških tleh je akumulacija organske snovi v zgornjih horizontih manj izrazita kot v gozdu, vendar je še vedno dobro diferenciran zgornji humusno akumulativni horizont, globine 5–8 cm, kjer je aktivnost rastlinskih korenin največja. Na obdelovalnih površinah je količina organske snovi zaradi oranja (vsakoletnega obračanja) enakomerno razporejena v obdelovalnem humusno akumulativnem horizontu. Temu je prilagojena tudi globina vzorčenja tal. V okviru projekta ROTS vzorčimo tla na travniških zemljiščih v dveh globinah (0–5 cm, 5–20 cm), medtem ko na njivah, ki jih orjemo, vzorčimo tla na globini 0–20 cm. Po podatkih ROTS je povprečna vsebnost organske snovi na travniških zemljiščih v zgornjem sloju (0 do 5 cm) 11,2 %, v sloju 5 do 20 cm je 6,0 %, v spodnjem sloju (20 do 30 cm) pa 3,4 %. Za njivska zemljišča je v obdelovalnem sloju tal 3,9 % vsebnosti organske snovi (Zupan in sod., 2008).

2.1.4 pH v tleh

Na pH tal vplivajo različni dejavniki – od matične podlage, procesov spiranja, razgradnje organske snovi, rastlin, vpliva korenin, talne favne pa vse do človeških posegov v tla preko gnojil ter obdelovanja. Optimalna pH-vrednost je zelo pomembna za vzdrževanje stabilne strukture tal, tvorbo humusa, biološko aktivnost, vlažnost tal. Vsaka kultura ima za rast in

razvoj optimalno območje pH-vrednosti, večina jih uspeva v zmerno kislih do nevtralnih tleh (Campbell in sod., 1983).

Oprelitev tal glede na vrednosti potencialne kislosti (Zupan in sod., 2008): < 4,6 močno kislila tla, 4,6–5,5 kislila tla, 5,6–6,5 slabo kislila tla, 6,6–7,2 nevtralna tla, 7,3–8,0 šibko alkalna tla.

Optimalna pH-vrednost je odvisna predvsem od teksture tal in vsebnosti humusa. Čim lažja so tla in čim več humusa vsebujejo, tem nižja je optimalna pH-vrednost. Potencialna kislost tal vpliva na topnost (predvsem v kislem okolju – nizek pH) in s tem dostopnost anorgansko nevarnih snovi (kovin). Predvsem Zn, Cd, Cu in v manjši meri tudi Pb so veliko bolj topni v pH območju 4–5 kot v pH območju 5–7. S staranjem tal se zaradi procesov izpiranja snovi skozi talni profil gornje plasti tal počasi zakisajo, k temu procesu pa prispeva tudi odvzem bazičnih kationov s pridelkom (Eriksson, 1989).

2.1.5 Kovine v tleh

Kovine so elementi s kovinski lastnostmi. Pogosto jih povezujemo z onesnaževanjem okolja. Imajo značilne fizikalne lastnosti: značilno se lesketajo (imajo sij, lesk), imajo večjo gostoto, so raztegljive, po navadi imajo visoko tališče, so trdne in dobro prevajajo elektriko ter toploto. Te lastnosti so večinoma posledica slabe vezi atoma z zunanjimi elektroni. V majhnih količinah sicer niso nevarne; največji problem za okolje (tla, vodo, zrak), ljudi in rastline nastopi, ko se ti elementi prekomerno nakopičijo v nekem okolju (Baker, 1990).

Poznamo različne izvore kovin v tleh, tako naravne ali geogene izvore ter antropogene. Med geogenimi izvori prevladuje preperevanje matične podlage, sodelujejo lahko pa tudi gozdni požari in izbruhi vulkanov. O antropogenih izvori govori takrat, ko je povzročitelj človek. Antropogeni izvori so različne emisije: aerosol, suspendirani delci, blata čistilnih naprav, izpušni plini, sredstva za varstvo rastlin, namakalne vode, mineralna gnojila. Povzročitelji so različni energetski objekti, promet, industrija, individualna kurišča (Leštan in sod., 1997).

Vnos kovin v okolje je trajen in nepovraten poseg. Narava sama pozna načine razgraditve mnogih, tudi toksičnih snovi. Vendar se kovine kot prvine v tleh ne razgrajujejo, ampak ostajajo. Samo sprejem kovin v nadzemne dele rastlin, izpiranje in erozija tal prispevajo k zmanjševanju vsebnosti kovin v tleh. Koncentracija kovine v tleh se po ocenah strokovnjakov zmanjša za polovico pri cinku v 70 do 510 letih, pri kadmiju v 13 do 1100 letih, pri bakru od 310 do 1500 letih, za svinco pa od 740 do 5900 letih (Kabata-Pendias, 2001). Med glavne antropogene kovine uvrščamo Cd, Cu, Pb, Zn. Ni in Mn pa sta večinoma geogenega porekla.

Na mobilnost in dostopnost kovin v tleh za rastline vplivajo talne lastnosti. V zgornjih slojih tal – predvsem travniških, kjer je več organske snovi kot v spodnjih slojih na obdelovalnih površinah – je dostopnost kovin manjša. Prav tako velja, da se z naraščanjem deleža gline ter pH-ja zmanjšuje dostopnost kovin v tleh (Leštan, 2002).

Za določanje dostopnih deležev kovin se uporabljajo različno močne ekstrakcijske raztopine: 0,43M HNO_3 , 0,01 M CaCl_2 in 1 M NH_4NO_3 (Zupan, 2016), za skupno vsebnost pa močne kisline in mešanice kislin. V okoljskih študijah zelo pogosto uporabljajo mešanico klorovodikove in dušikove kisline ali zlatotopko.

V 90-ih letih je prišlo do ukinitve mnogih tovarn ali obratov, kar je povzročilo neurejeno stanje zemljišč in objektov. V Sloveniji imamo s potencialno strupenimi kovinami onesnažena tla na območju Jesenic, kjer so povečane vsebnosti kadmija, cinka, železa in arzena (Lapajne in sod., 1999), na območju Mežiške doline, kjer so tla onesnažena s kadmijem, cinkom, in svincem (Ribarič Lasnik in sod., 2002), Celjske kotline, kjer so površine onesnažene s kadmijem, cinkom, in svincem, onesnažena pa so tudi območja ob vpadnicah zaradi izpušnih plinov, kjer so povečane vsebnosti kadmija in svinca (Vidic in sod., 1997). Na območju Celja je bilo leta 1989 kar 486 ha od 2866 ha onesnaženih s kovinami, na katerih bi morali nujno ustaviti kmetijsko dejavnost (Lobnik in sod., 1991).

2.1.5.1 Kadmij

Kadmij je srebrnobela kovina antropogenega izvora. Nastaja predvsem zaradi topilniške dejavnosti, rudarstva, kovinske industrije, izgorevanja fosilnih goriv, mineralnih gnojil in odlaganja odpadkov. V neonesnaženih tleh je kadmij v zelo majhnih koncentracijah, povprečno do 0,35 mg/kg (Adriano, 2001). V sloju od 5 do 20 cm so koncentracije večinoma nekoliko manjše (mediana 0,48 mg/kg), kar potrjuje antropogeni izvor. Kmetijstvo ni najpogostejši izvor kadmija, kar kažejo vzorci, vzeti na obdelovalnih površinah (0–20 cm). Tu je vsebnost kadmija manjša, in sicer je njegova mediana 0,32 mg/kg. Največ ROTS vzorcev, onesnaženih s kadmijem, je bilo iz območja Celja in Zasavja, posamezne točke pa se pojavijo tudi drugod po Sloveniji. Ti vzorci so presegali mejno imisijsko vrednost (22 % površinskih vzorcev) ter opozorilno imisijsko vrednost (14 % površinskih vzorcev). V Sloveniji je mediana določena na podlagi (116 vzorcev) za zgornji sloj tal, ki je za Cd 0,5 mg/kg (Zupan in sod., 2008).

2.1.5.2 Baker

Baker je svetlo rdeče barve s kovinskim leskom. Glavni antropogeni izvor Cu so železarne in jeklarne, metalurška industrija in sredstva za zaščito lesa, saj v obliki aerosolov (skupaj z Cd, Pb) onesnažujejo okolje. Najbolj onesnažena so kmetijska zemljišča (sadjarstvo, vinogradništvo), kjer so več let zapored uporabljali fitofarmacevtska sredstva na osnovi bakra. V površinskih vzorcih ROTS, odvzetih iz obdobja od 1989 do 2007, so bile koncentracije Cu od 2,2 do 151 mg/kg (mediana 26,3 mg/kg). Na njegov naravni izvor kažejo koncentracije v sloju od 5 do 20 cm, ki so večinoma nekoliko večje (mediana 27 mg/kg). V vzorcih, odvzetih na globini od 0 do 20 cm na obdelovalnih površinah, je mediana 25 mg/kg. Na nekaterih vrtovih in vinogradniških tleh zasledimo tudi povečane vsebnosti bakra. Lahko se ga uporablja tudi v ekološki pridelavi, saj je baker aktivna snov fungicidov in dovoljen v Sloveniji (Zupan in sod., 2008).

2.1.5.3 Nikelj

Nikelj je srebrno bela kovina, žilava in obstojna na zraku, odporna proti kislinam in bazam. Antropogenost niklja v tleh povezujemo z železarnami, jeklarnami, rafinerijami, metalurgijami in odlaganjem blat čistilnih naprav. V Sloveniji ni veliko naravnih preperevanj nekaterih magmatskih in metamorfnih kamnin, kar drugod povzroča visoke koncentracije Ni. Pri nas pa so z nikljem deloma bogati flišni skladi. V površinskih vzorcih ROTS, odvzetih iz obdobja od 1989 do 2007, so bile koncentracije Ni od 3 do 182 mg/kg tal (mediana 29,2 mg/kg). Na njegov naravni izvor ter sočasno dejstvo, da kmetijstvo ni izvor onesnaženosti v tleh, kažejo koncentracije v obdelovalnem sloju, ki so od 12,4 do 139 mg/kg (mediana 31,9 mg/kg). Na Koprskem in Goriškem, kjer prevladuje fliš, je nekaj površinskih ter podpovršinskih vzorcev, kjer je mejna imisijska vrednost presežena. V Sloveniji je na podlagi 116 vzorcev določena mediana niklja, ki znaša 31 mg/kg (Zupan in sod., 2008).

2.1.5.4 Svinec

Svinec je zelo mehka in upogljiva kovina ter spada pod najpogostejša antropogena onesnažila tal. Nastaja predvsem iz sledečih razlogov: taljenje rud, rudarstvo, rafinerije, fosilna goriva, promet in odlaganje odpadkov. Kmetijstvo je v preteklosti tudi z uporabo fitofarmaceutskih pripravkov na osnovi Pb prispevalo k onesnaževanju. V površinskih vzorcih ROTS, odvzetih iz obdobja od 1989 do 2007, so bile koncentracije Pb od 13 do 2050 mg/kg tal, (mediana 42 mg/kg). Na njegov antropogeni izvor kažejo nekoliko nižje koncentracije v podpovršinskem sloju (od 5 do 20 cm), ki so od 3 do 770 mg/kg (mediana 37 mg/kg). Tam se svinec dobro veže na organsko snov. Njegove soli so najbolj topne pri $\text{pH} < 5$. Manjše koncentracije Pb, od 8 do 160 mg/kg (mediana 30 mg/kg) pri vzorcih, odvzetih na obdelovalnih površinah iz globine od 0 do 20 cm, potrjujejo, da kmetijstvo ni izvor onesnaženosti v tleh (Zupan in sod., 2008).

2.1.5.5 Mangan

Mangan je predvsem geogeni element ter izredno trda in mehansko odporna kovina. Kadar govorimo o antropogenem onesnaženju z manganom, je to posledica metalurgij, blata čistilnih naprav in kmetijstva (mineralna in organska gnojila ter fitofarmaceutska sredstva). V površinskih vzorcih ROTS, odvzetih iz obdobja od 1989 do 2007, so bile koncentracije Mn od 30 do 2600 mg/kg tal (mediana 860 mg/kg), v podpovršinskih vzorcih od 20 do 2900 mg/kg (mediana 870 mg/kg). Na njegov geogeni izvor kažejo večje vsebnosti v spodnjem sloju tal, kar so ugotovili pri projektu ROTS. Vrednosti v obdelovalnem sloju so od 6 do 2300 mg/kg (mediana 810 mg/kg), s čimer lahko potrdimo, da kmetijstvo ni vzrok onesnaženja z manganom. V Sloveniji nimamo predpisanih mejnih, opozorilnih in kritičnih vrednosti, poznamo pa mediano za zgornji sloj tal, ki je za Mn 834 mg/kg (Zupan in sod., 2008).

2.1.5.6 Cink

Na zraku dokaj obstojen element se v naravi nahaja v skoraj vseh kamninah zemeljske skorje, tudi kot sulfid in karbonat. Od matične podlage pa je odvisna količina Zn v tleh. Kadar govorimo o antropogenem izvoru cinka, mislimo predvsem na rudarjenje in taljenje rude, odlaganje odpadkov in blat čistilnih naprav, industrijo tekstila, mikroelektronike in metalurgije. K onesnaženju prispeva tudi kmetijstvo s fitofarmacevtskimi sredstvi ter mineralnimi in organskimi gnojili. Z organsko snovjo tvori Zn v tleh topne in netopne komplekse, na ta način ga je prisotnega kar 60 %. V površinskih vzorcih ROTS iz obdobja 1989–2007 so koncentracije Zn v območju od 2,4 do 1570 mg/kg tal (mediana 99 mg/kg). Na antropogeni vpliv kaže vsebnost cinka v podpovprečnih vzorcih od 16 do 1060 mg/kg (mediana 95 mg/kg). Kmetijstvo ni največji izvor onesnaževanja tal s cinkom, saj so bile vrednosti pri vzorcih vzetih za ROTS v obdelovalnem sloju tal od 24 do 660 mg/kg (mediana 88 mg/kg). V Sloveniji je za cink za zgornji sloj tal na podlagi 116 vzorcev določena mediana 77,5 mg/kg, (Zupan in sod., 2008). Cink je za žive organizme (rastline, živali, ljudi) esencialen element, saj ima pomembno vlogo za rast in razvoj (Graham in sod., 2012).

2.1.6 Mejne in kritične imisijske vrednosti snovi v tleh

S pomočjo zakonodaje lahko ovrednotimo rezultate vsebnosti kovin v tleh glede na zakonsko določene meje, opozorilne in kritične vsebnosti snovi v tleh, ki so zapisane v Uredbi (1996) (preglednica 1).

Mejna vrednost je vrednost, ki je večja, a še sprejemljiva ter ne predstavlja negativnih vplivov na zdravje človeka in okolje.

Opozorilna vrednost je vrednost, pri kateri pri določenih vrstah rabe tal obstaja verjetnost škodljivih učinkov ter vplivov na človeka in okolje.

Kritična vrednost je vrednost, ki predstavlja tako visoko koncentracijo nevarnih snovi, da tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali, ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Preglednica 1: Slovenska uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba ..., 1996)

Merjene kovine (mg/kg)	Mejna vrednost	Opozorilna vrednost	Kritična vrednost
Cd	1	2	12
Cu	60	100	300
Ni	50	70	210
Pb	85	100	530
Zn	200	300	720

2.2 MONITORING TAL

Monitoring tal je spremljanje lastnosti tal v času in prostoru.

Programi monitoringa tal so v Evropi zelo pogosti, a se redno izvajajo le v nekaterih državah. Zaradi finančnih omejitev v nekaterih državah tudi vzorčenje tal ne poteka povsod na 5–10 let. Monitoring sistemi temeljijo na sistematični mreži vzorčnih lokacij. Vzorčenje tal v različnih državah pa poteka različno po globini vzorčenja, lastnostih tal, vrsti in rabi tal ter kombinaciji vsega naštetega. Spremljanje osnovnih lastnosti obdelovalnih površin poteka predvsem na tleh s kmetijsko rabo. Strategije in sistemi vzorčenja se v različnih državah (Albanija, Belgija, Bolgarija, Hrvaška, Češka, Italija, Romunija in Rusija) močno razlikujejo med seboj, s čimer je ovirana primerljivost rezultatov ter njihova interpretacija. Na mednarodni ravni le program ICP/IMAP ponuja možnost primerjave rezultatov monitoringa med sodelujočimi državami. Zaradi zelo počasnega spreminjanja značilnosti, kakovosti tal in podtalnice je težko odkriti dolgoročne spremembe le s pomočjo monitoring metode (Madrid, 2006).

V Avstriji se program monitoringa izvaja z uporabo sistematične mreže v razdalji 4 x 4 km (včasih 1 x 1 km) na gozdnih, travniških in obdelovalnih površinah. Analizirajo osnovne talne lastnosti, vsebnosti kovin v tleh, vsebnost organske snovi v tleh na globinah tal 0–5 cm, 5–10 cm, 10–20 cm, 20–30 cm in 30–50 cm. Vzorčenje je bilo predvideno na 5 ali 10 let, a je bilo sprejeto, da je možna tudi manjša frekvenca vzorčenja, saj je npr. za vsebnost Pb lahko pričakovati vidne spremembe v tleh šele po obdobju 50-ih let (Lovison., 1994).

V Angliji in Walesu se monitoring izvaja drugače. V geokemičnih atlasih Anglije in Walesa najdemo zemljevide v merilu 1:250000. Ti so razvrščeni glede na tip tal, vsebnost organske snovi in koncentracije kovin v zgornjem sloju tal (0–15 cm). Zemljevidi temeljijo na Nacionalnem popisu tal, ki so ga izvajali v letih med 1978 in 1982. Skupaj je bilo analiziranih 5692 vzorcev tal na osnovi sistematične mreže 5 x 5 km (Lark, 2006).

V mnogih nemških zveznih deželah že obstajajo vzorčne lokacije, na katerih se redno izvajajo monitoring vzorčenja. Prva monitoring mreža je bila vzpostavljena na Bavarskem leta 1985. Analize vključujejo osnovne pedološke parametre, organske nevarne snovi, anorganske nevarne snovi in meritve bioloških aktivnosti. Zaradi različnih strategij vzorčenja in analiz rezultati niso vedno primerljivi med seboj (Van Duijvenbooden, 1998).

V Liechtensteinu so leta 1987 sestavili monitoring mrežo, ki je vsebovala 83 vzorčnih lokacij. Te so bile odčitane na sistematični mreži v razdalji od 1 x 1 km do 4 x 4 km. Analiza je bila opravljena za osnovne lastnosti tal ter za koncentracijo kovin v tleh (Van Duijvenbooden, 1998).

V Franciji so leta 1984 sestavili monitoring mrežo, določili so 100 vzorčnih lokacij, na katerih naj bi potekala analiza tal v predvidenem časovnem intervalu enkrat na pet let. Leta 1991 so vzorčili le še 11 vzorčnih lokacij (Morvan, 2008).

Od leta 1986 v Švici izvajajo sistem monitoringa na 102 vzorčnih lokacijah. Vzorčenje poteka na površinah z različno rabo tal. 50 % vzorčnih lokacij je na kmetijskih zemljiščih, 30 % na gozdnih zemljiščih, ostalih 20 % vzorčenih lokacij pa predstavlja površine, kot so zaščitena nacionalna območja in alpske doline. Na globinah 0–5 cm in 0–20 cm poteka vzorčenje tal v časovnem intervalu enkrat na pet let. Analize se opravljajo za osnovne lastnosti tal ter kovine v tleh (Van Duijvenbooden, 1998).

Na Nizozemskem so začeli z izvajanjem sistema monitoring tal leta 1988. Vzorčeno je bilo 40 lokacij v velikosti ploskve 20 x 20 m. Zasnova monitoring sistematične mreže temelji na statističnem pristopu. Monitoring vzorčne lokacije so bile izbrane v kombinaciji z vrsto in rabo tal. Izbranih je bilo 10 najpomembnejših kombinacij; štiri monitoring vzorčne lokacije so bile izbrane iz vsake kombinacije. Vzorčenje je potekalo na dveh globinah: 0–10 cm in 10–30 cm. Na vsaki vzorčni lokaciji in na obeh globinah je bilo vzetih 160 posameznih vzorcev in združenih v štiri homogene vzorce. Z analizo teh vzorcev so prišli do podatkov o lastnosti tal, koncentraciji kovin v tleh in organskih onesnaževalcih. Pozornost analize so posvetili tudi biokemičnim spremembam. Na podlagi statističnih analiz je bilo določeno, da vzorčenje tal po monitoring metodi zadostuje enkrat na vsakih pet let, saj so se pokazale statistično značilne razlike pri koncentraciji kovin v tleh. Zaradi manjših površin na vzorčnih lokacijah je bilo mogoče določiti le splošno razmerje med obremenitvijo in kakovostjo zemlje, zato se je končni monitoring izvajal le na kmetijskih površinah. Določili so, da v monitoring raziskave vključijo vzorčne lokacije predvsem kmetijskih površin, ki so pokazale onesnaženje (s pesticidi, kovinami in z gnojili). Odločeno je bilo tudi, da v sistem monitoringa vključijo zemljišča z nizko podtalnico (Van Duijvenbooden, 1998).

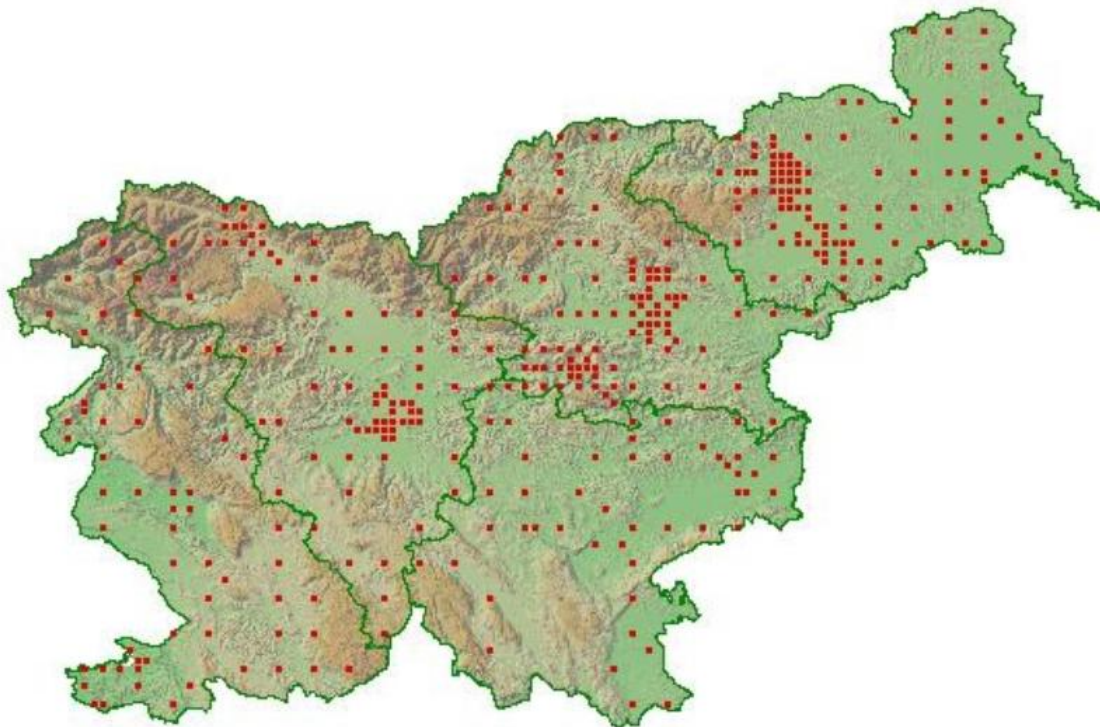
2.3 RAZISKAVE ONESNAŽENOSTI TAL - ROTS

V Sloveniji se je poleg že uveljavljenega rednega monitoringa kakovosti zraka in voda uvedel še monitoring kakovosti tal. Monitoring tal pomeni ponovno vzorčenje na lokaciji, kjer so bili vzorci že odvzeti pred najmanj petimi leti.

Zametki monitoringa tal v Sloveniji in s tem spremljanja onesnaženosti tal segajo v leto 1994. Sledile so priprave nacionalnega programa varstva okolja v Republiki Sloveniji (NPVO), ki je predvidel vzorčenje na mreži 4 x 4 km. Ker je bilo izvedenih premalo vzorčenj, je bila v letih 2004–2005 narejena revizija. Sprejeta je bila resolucija o nacionalnem programu varstva okolja (ReNPVO). V okviru ReNPVO so bile dokončno opredeljene metode vzorčenja in določene koordinate mreže vzorčnih mest v Sloveniji (Zupan in sod., 2008).

ROTS je v Sloveniji pomemben projekt, saj je opredelil enotno metodologijo spremljanja talnih lastnosti ter določil mrežo vzorčnih lokacij za meritve in primerjavo le-teh. Izbira lokacij poteka v sistematični mreži v razdalji 4 x 4 km za negozdne površine pod 600 m n. v. in 8 x 8 km za površine nad 600 m n. v. Vzorčne lokacije so določene na podlagi topografske karte 1:25000 oziroma s pomočjo ortofoto posnetkov v kombinaciji z GPS-napravo. Do leta 2016 je bilo izvedeno vzorčenje na vseh lokacijah mreže 16 x 16 km. Odvzem vzorcev združuje postopke točkovnega vzorčenja (odvzem vzorcev po globini) in

povprečnega ploskovnega vzorčenja. V projektu ROTS se tla vzorči v združenem vzorcu, ki je odvzet iz šest vzorčnih mest, na krožnici premera 50–100 m (premer kroga odvzemnih mest je prilagojen tako, da zajema območje homogene rabe tal), do globine 30 cm (Zupan in Tič, 2008).

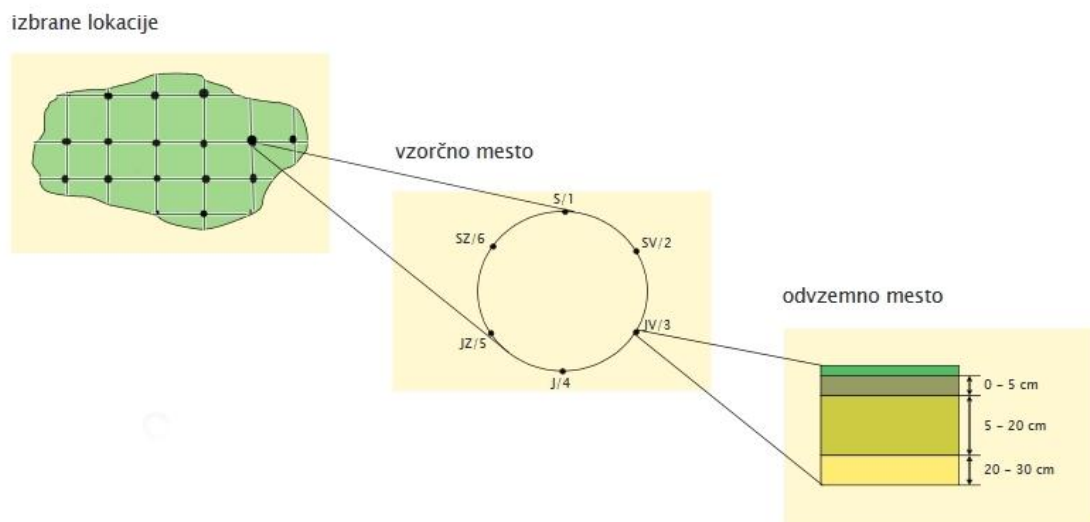


Slika 1: Mreža vseh vzorčnih točk izbranih opazovanih lokacij ROTS (Zupan in sod., 2008)

Na vsaki lokaciji sistematčne mreže z ločljivostjo 4 x 4 km se začrta krog s središčem, določenim s koordinatami lokacije in radijem velikim 25–50 m. Na krožnici se določi šest vzorčnih mest na približno enakih razdaljah. Na vsakem vzorčnem mestu se po šest vzorcev pridobi iz vsake od dveh ali treh različnih globin. Tako dobljene talne vzorce nato združimo, da dobimo en združen talni vzorec na lokacijo. Vzorčenje poteka v globinah 0–5 cm, 5–20 cm ter 20–30 cm. Lik kroga se lahko spremeni tudi v elipsoidno obliko, predvsem je pomembno, da je odvzem vzorcev na območju homogene rabe tal. Kadar ni možno ali smotrno vzorčenje na presečišču koordinat izbrane lokacije zaradi različnih ovir (vodna površina, stavba, tlakovano, infrastrukturni objekt, skalovitost, jarek ...) ter vzrokov (pestra raba tal, meja med dvema ali več vrstami rabe tal ...), takrat središčno točko vzorčenja zamaknemo za največ do 200 m. Pri tem moramo upoštevati prioriteto določitve vzorčenja: trajni nasadi z orano/rigolano vrhnjo plastjo > njive > travniki, pašniki > vrtovi > gozd. Terensko delo oz. odvzem vzorcev se opravi vsako leto v jesenskem času (september–november), saj je takrat večina pridelkov že pobranih, novi pa še niso bili posejani ter zemljišče še ni preorano (preglednica 2, slika 2).

Preglednica 2: Globine vzorčenja glede na rabo tal in oznaka odvzetih slojev

TRAVINJE IN DRUGE ZELENE POVRŠINE		GOZD		NJIVA	
Globina	Oznaka sloja	Globina	Oznaka sloja	Globina	Oznaka sloja
0–5 cm	A	0–5 cm	A	0–20 cm	D
5–20 cm	B	5–20 cm	B	20–30 cm	C
20–30 cm	C	20–30 cm	C		



Slika 2: Pregled lokacije, oris vzorčne elipsoide ter globine vzorčenja pri sistemu ROTS (Zupan in sod., 2008)

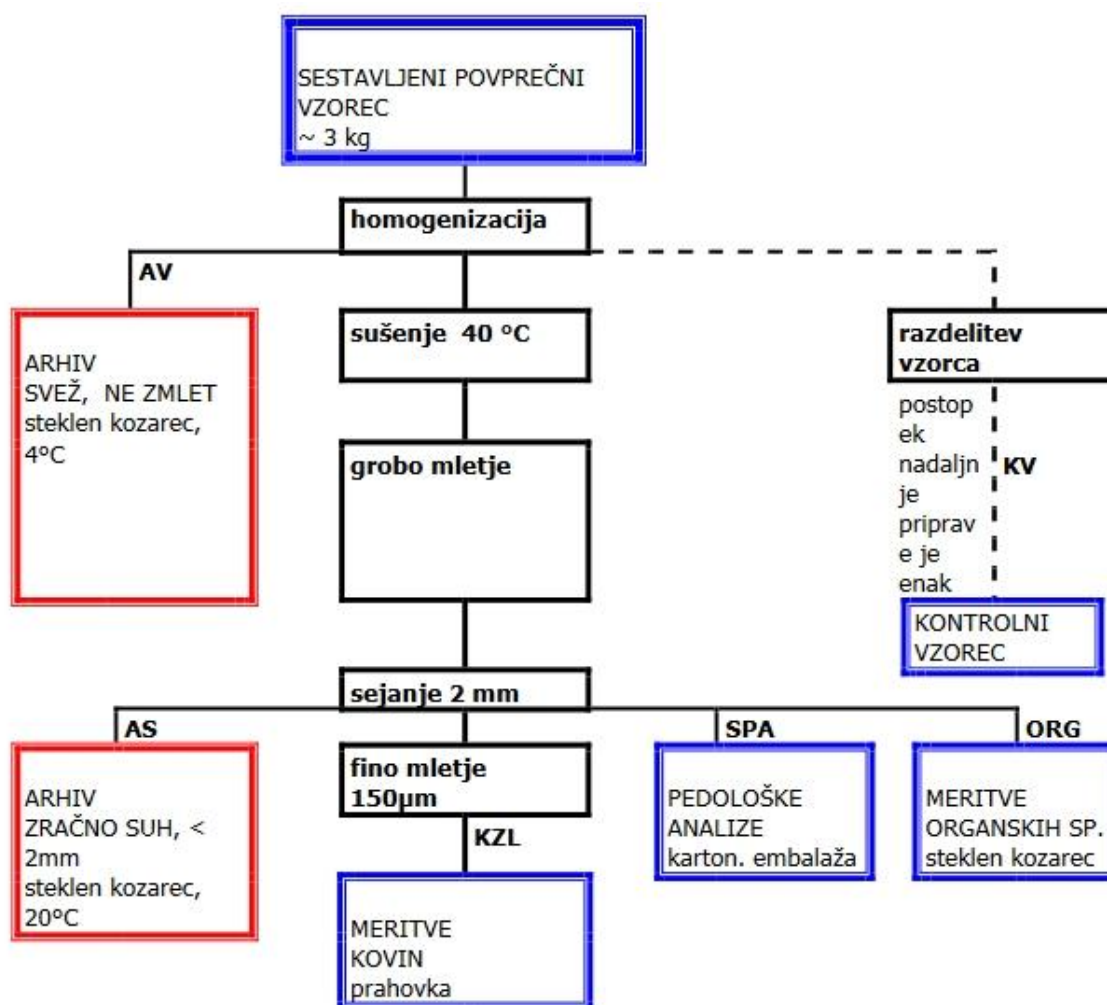
Na podlagi laboratorijskih analiz združenega vzorca tal dobimo podatke o sledečih lastnostih tal: osnovne pedološke parametre (teksturo, pH, vsebnost organske snovi, makro hranila ...), organske nevarne snovi ter anorganske nevarne snovi. Sledeče rezultate analiz sistem tolmači s pomočjo predpisanih vrednost iz Uredbe o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednosti nevarnih snovi v tleh (1996), Uradni list RS 68/96. Z vzorčenjem z združenim vzorcem izgubimo del informacije o posameznih vzorcih, tako tudi ne poznamo ekstremnih vrednosti posameznih lastnosti tal. Lahko se zgodi, da zaradi razredčenja spregledamo kritično koncentracijo opazovane komponente. Prednost uporabe združenih vzorcev je v tem, da zelo zmanjšamo stroške analiziranja, trajanje laboratorijskega dela, dobimo tudi bolj reprezentativno oceno parametrov kot z meritvijo posameznih vzorcev.

Metode pri projektu ROTS se ne spreminjajo ter potekajo po enotnih navodilih, občasno pa se le dopolnijo z uporabo novejših kart, razvojem znanja, laboratorijskih preizkusih ter načinu opazovanja rezultatov (Zupan in sod., 2008).

2.3.1 Homogenizacija, arhiviranje in predpriprava vzorcev

Predpriprava vzorcev in homogenizacija je poglavitnega pomena za nadaljnje natančno analiziranje vzorcev. Pomembna je ustreznost laboratorijev, v katerem se izvede analiza, ki mora imeti za to ustrezne kapacitete:

- usposobljeno osebje,
- prostor za sprejem vzorcev,
- prostor za homogenizacijo,
- prostor za hrambo suhih in svežih vzorcev (slika 3).



Legenda:

AV – sveži arhiv

AS – suhi arhiv

KV – kontrolni vzorec

KZL – anorganska analitika – kovine po zlatotopki

SPA – standardna pedološka analiza

ORG – organska analitika – organsko nevarne snov

Slika 3: Celostna predpriprava vzorcev (Zupan in Tič, 2008)

Posamezne vzorce tal združimo ter jih močno premešamo oziroma homogeniziramo. S tem zagotovimo homogene lastnosti celotnega vzorca tal. Kose kamnov, sveže ali suhe rastlinske ostanke, živali, večji skelet in antropogene primesi (gradbene ostanke) pred tem odstranimo.

Za ROTS od homogenizirane celote odvmemo približno 1 kg vzorca ter ga shranimo v steklen kozarec za svež arhiv (AV). Preostalo količino damo v sušilnik in sušimo pri temperaturi 40° C. Posušene vzorce, ki smo jih sušili s pomočjo zraka, zdrobimo v keramični terilnici ali ustreznem mlinu. Nato zmleti vzorec presejemo in razdelimo na štiri alikvote (250–500g): en del vzorca shranimo v steklen kozarec – suhi arhiv (AS), drugi del prav tako v stekleni kozarec ali PE-vrečko za analizo organskih nevarnih snovi, tretji del shranimo v kartonsko embalažo in je namenjen analizi osnovnih pedoloških lastnosti, četrti del pa analizi vsebnosti kovin. Pred izvedbo postopka razklopa z zlatotopko je potrebno vzorec dodatno zmleti na velikost delcev < 160 µm.

Od začetka vzorčenja se sveži vzorec (sveži arhiv) dve leti hrani, suhi arhiv lahko zavržemo ob zaključku projekta ROTS oziroma tudi kasneje, če tako zahteva naročnik projekta (analize vzorcev tal).

Kontrolni vzorec, z katerim preverimo, ali so naši rezultati vzorčenja sprejemljivi, oziroma razdeljeni vzorec laboratorijskih postopkov dobimo tako, da vodja predpriprave vzorcev naključno izbere vzorce (5–10 % od celotnega števila vzorcev v enem letu projekta ROTS), ki se v fazi homogenizacije razdelijo na pol – razdeljeni vzorec.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 OPIS VZORČNEGA OBMOČJA

Naš začetek terenskega dela se je začel 30. oktobra 2009 v občini Celje, nadaljeval v občini Kidričevo in nato še v občini Križevci, kjer smo na treh njivskih lokacijah izkopali odvezna mesta za analizo tal. Lokacije na štajerskem območju smo izbrali, ker smo na osnovi predhodnih raziskav projekta ROTS ta območja že poznali kot onesnažena (Celje) in že obravnavana v monitoring sistemu. Obravnavali smo dve njivi ter eno zatravljeno njivo (slika 4).



Slika 4: Tri izbrane njivske lokacije v sklopu projekta ROTS (Google Zemljevidi, 2016)

3.2 TALNI VZORCI

3.2.1 Določitev vzorčnih mest

Vsako točko lokacije (koordinate) smo posebej poiskali s pomočjo GPS naprave ter topografske karte v merilu 1:25000. Točke smo predhodno določili na podlagi predhodnih raziskav iz sistema Raziskave onesnaženosti tal Slovenije (ROTS), ki so predvidene za monitoring točko.

Lokacija 1 – ($X = 519021$ m, $Y = 122046$ m, na 247 m n. v.) Kraj Ložnica pri Celju. Njiva je zatravljena približno 10 let, vegetacijo sestavljajo trave, zeli, metuljnice, vzorčenje je potekalo na 6 vzorčnih mestih. Tip tal je slabo izražen amfiglej. Matična podlaga je prodnato peščen aluvij (slika 5).



Slika 5: Njiva I – Ložnica pri Celju (foto: N. Bobnar, 2009)

Lokacija 2 – ($X = 557000$ m, $Y = 140000$ m, na 243 m n. v.) Kraj Cirkovce, občina Kidričevo. Njiva po koruzi, cca. 14 dni po setvi ozimnega ječmena, vegetacija: ozimni ječmen, vzorčenje je potekalo na 6 vzorčnih mestih. Tip tal so distrična rjava tla. Matična podlaga so nekarbonatni nanosi Drave (slika 6).



Slika 6: Njiva II – Cirkovce (foto: N. Bobnar, 2009)

Lokacija 3 – ($X = 588985$ m, $Y = 155985$ m, na 179 m n.v.) Kraj Lukavci, občina Križevci. Sveže zaorano strnišče koruze, malo marmoracij, a ne na vseh mestih vzorčenja. Ni vegetacije, vzorčenje je potekalo na šest vzorčnih mestih. Tip tal so distrična rjava tla, matična podlaga pa rečni nanos – aluvij (slika 7).



Slika 7: Njiva III – Lukavci (foto: N. Bobnar, 2009)

3.2.2 Vzorčenje tal

Iz središča točk, določenih s pomočjo GPS-naprave ter topografske karte v merilu 1:25000, smo odmerili približno 25 m ter na tej krožnici premera 50 m skopali šest odvzemnih mest (polprofilov do globine 30 cm). Pri izkopih smo bili pozorni, da je bila povsod homogena raba tal. Vsako odvzemno mesto na vseh treh lokacijah smo označili s točkami od 1 do 6 za lažjo orientacijo. Prvo se je vedno začelo na severu, ostala pa so mu sledila v smeri urinega kazalca (slika 8).



Slika 8: Izkopi odvzemnih mest na izbrani njivski lokaciji (foto: N. Bobnar, 2009)

Odvzemna mesta so v globino merila 30 cm. Iz vsakega smo odvzeli dva vzorca tal, prvega na globini 0–20 cm (sloj D) in drugega 20–30 cm (sloj C). Vzorec posameznega odzema mesta na krožnici predstavlja posamezen oz. individualni vzorec posamezne globine. Na vsaki lokaciji smo vzorce iste globine vseh šestih odzemnih mest združili, kar predstavlja združen vzorec posamezne globine. Tako smo odvzeli po 14 vzorcev, 6 posameznih in en združen vzorec za sloj D in enako za sloj C. Torej 1 lokacija = 6 odzemnih mest x 2 globini + združen vzorec x 2 globini. Na treh lokacijah smo tako skupaj odvzeli 42 vzorcev zemlje. Vzorce odvzete zemlje smo zbirali v plastičnih vedrih. V vedra smo predhodno vstavili PE vrečke, da ni prišlo do kontaminacije z ostalimi vzorci. V laboratoriju smo odvzete talne vzorce pretresli iz veder v papirnate vrečke. Vse vzorce smo natančno označili s številko in črko npr. II/D₂, kar pomeni druga lokacija, drugo odzemno mesto in globina 0–20 cm (sloj D).

Sledeče postopke, homogenizacijo, arhiviranje ter predpripravo vzorcev smo opravili na Centru za pedologijo in varstvo okolja. Vzorce s terena smo preko noči shranili v hladilnik, naslednji dan pa jih homogenizirali, zdrobili grude ter odstranili delce korenin, slame ter večje kamne. Del homogeniziranih vzorcev smo odvzeli ter shranili v stekleni kozarec za sveži arhiv (AV), drugi del pa dali v sušilnik, kjer so se sušili 10 dni pri 40°C. Zračno suhe vzorce smo zdrobili v keramični terilnici ter presejali skozi sito z odprtinami, manjšimi od 2 mm, ter pred vsakim novim trenjem in sejanjem primerno očistili instrumente, da ni prišlo do mešanja vzorcev. Dobljene vzorce smo nato razporedili še na 4 enake dele: prvega smo shranili v steklen kozarec – suhi arhiv (AS), drugega v PE vrečko za analizo organsko nevarnih snovi, tretjega v kartonske škatlice za analizo osnovnih pedoloških parametrov, četrtega pa analizo kovin. Vse vzorce smo ustrezno in natančno označili.

3.3 ANALITSKE METODE

Vsa analitika je bila narejena na vsakem od šestih posameznih vzorcih in v treh ponovitvah združenega vzorca.

3.3.1 Standardna pedološka analiza tal

Na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani so bile določene osnovne pedološke lastnosti tal: količina organske snovi (s titracijo po metodi Walkley-Black) in pH vzorcev tal s suspenzijo 0,01 M CaCl₂.

3.3.1.1 Organska snov v tleh

Organsko snov v tleh smo določili s titracijo po metodi Walkley-Black. Talni vzorec 0,5 g smo natehtali v 200 ml bučke in prelili z 10 ml K₂CO₂O₇, rahlo premešali in dodali 20 ml H₂SO₄ (96 %). Po 20 minutah smo v bučko dolili deionizirano vodo do oznake 200 ml ter zopet močno premešali. Nato smo 20 ml vzorca s pipeto prenesli v 50 ml erlenmajerice, dodali 10 kapljic H₃PO₄ (85 %) in žličko 0,2 g NaF ter zopet pomešali. Sledilo je dodajanje 3 kapljic indikatorja difenilamina (0,5 g indikatorja raztopimo v 20 ml deionizirane vode in dodamo 100 ml konc. H₂SO₄) ter titriranja z raztopino (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ (0,5 mol L⁻¹) do

barvnega preskoka v smaragdno zeleno. Iz razlike med slepo vrednostjo in vzorcem smo izračunali vsebnost organske snovi vzorcu. ($V_c/SL-1 \times 10 \times 1,34$).

3.3.1.2 pH tal

V laboratoriju smo za pripravo 0,01 M raztopine CaCl_2 v 1 L dH_2O raztopili 1,47 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pripravili smo 50 ml čaše, v katere smo dali žličko (10 g) posameznega vzorca ter prelili s 5 x 7,5 ml 0,01 M raztopine CaCl_2 . Vzorce smo pustili, da so se preko noči prepojili, nato smo jih do 5-krat temeljito premešali ter s tem odstranili odvečni zrak. Vzorce smo pustili stati preko noči. Naslednji dan smo najprej kalibrirali elektrode pH-metra s pomočjo raztopine pH 4 ter pH 7, nato pa izmerili pH naših vzorcev. Meritve združenih vzorcev smo ponovili 3-krat.

3.3.2 Razklop z zlatotopko

V ahatni terilnici smo talne vzorce (< 2 mm) dodatno zmleli in presejali skozi plastično sito (160 μm). Zaradi morebitnih nečistoč steklovine, kemikalij itd. smo pri vsakem razklopu naredili tudi slepi vzorec. V reakcijsko posodo smo natehtali 3 g vzorca, ga navlažili s približno 0,5 ml vode in nato dodali še 21 ml 37 % HCl ter po kapljicah 7 ml 65 % HNO_3 . V digestoriju smo dobljeno reakcijsko mešanico na sobni temperaturi pustili stati 16 ur oz. preko noči, da so se vzorci prepojili. Naslednji dan smo dobljeno reakcijsko mešanico segrevali 2 uri v termo bloku pod povratnim hladilnikom. Po končanem razklopu smo ekstrakte prefiltrirali skozi filtrirni papir v 100 ml bučke, nato sprali z minimalno količino 65 % HNO_3 in dopolnili z deionizirano vodo do oznake 100 ml. Pri postopku razklopa z zlatotopko smo uporabili standardni referenčni material, ki je uporaben v med laboratorijskih primerjavah (Wepal 2004. $\frac{3}{4}$, Wageningen Universitij, Wageningen, Netherlands).

3.3.2.1 Določanje vsebnosti kovin v zlatotopki

S pomočjo atomskega absorpcijskega spektrofotometra (AAS) smo izmerili koncentracijo kovin Cd, Cu, Ni, Pb, Mn, Zn.

3.4 STATISTIČNE METODE

Namen statistične analize je bil primerjava rezultatov, dobljenih na podlagi treh meritev združenega vzorca in na podlagi šestih posameznih vzorcev. Ocenili smo povprečje in variabilnost izbranih talnih lastnosti. Izračunali smo povprečja izbranih spremenljivk in njihovih standardnih napak ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje na podlagi šestih posameznih vzorcev. Poleg tega smo izračunali še koeficiente variacije (KV%) za primerjavo variabilnosti talnih lastnosti, izmerjenih na posameznih in združenih talnih vzorcih. Rezultate smo grafično predstavili v programu Microsoft Office Excel 2007.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

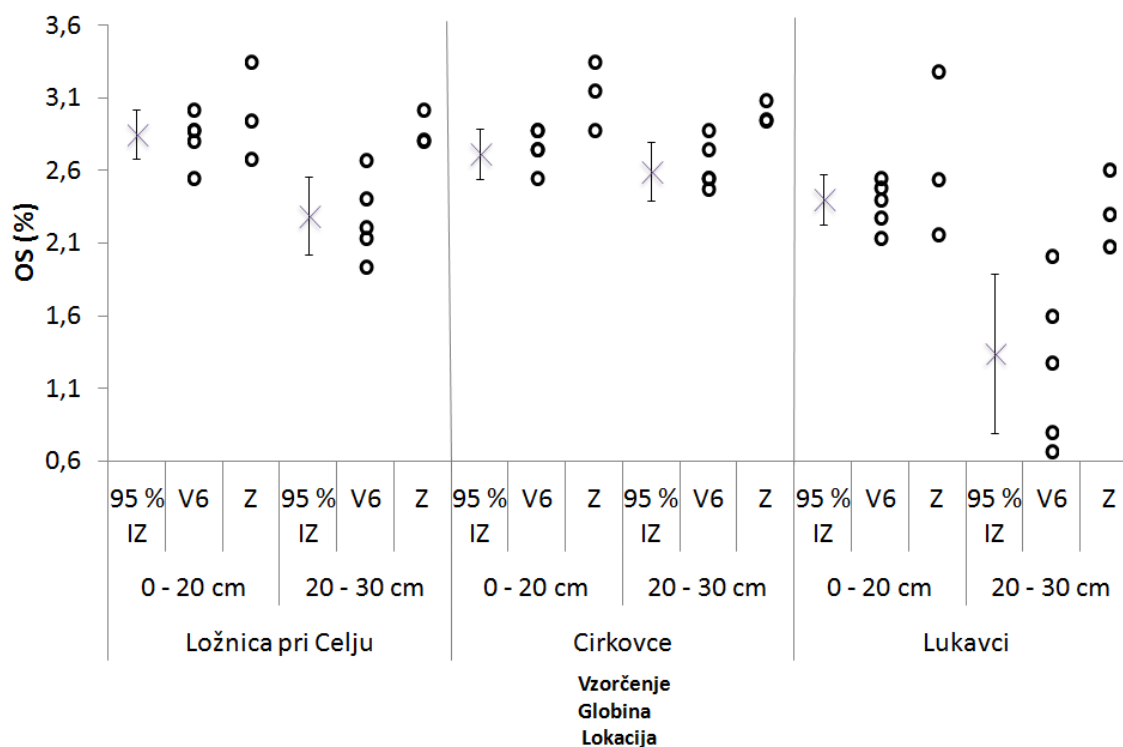
4.1 MERITVE TALNIH LASTNOSTI NA IZBRANIH LOKACIJAH

4.1.1 Organska snov

Slika 9 prikazuje vsebnosti organske snovi (%) v tleh za posamezen vzorec in združene vzorce ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje, izračunano na podlagi posameznih vzorcev v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah (Ložnica pri Celju, Cirkovce ter Lukavci).

Vsebnost organske snovi v vzorcih tal je bila od 0,67 % do 3,35 %. Kot smo pričakovali, je bilo v vseh primerih več organske snovi v vrhnjem sloju tal.

Združeni vzorec mora reprezentativno predstavljati povprečne lastnosti tal na lokaciji. To pomeni, da pričakujemo, da so meritve združenega vzorca v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja, ki smo ga dobili na podlagi meritev šestih posameznih vzorcev. Meritve organske snovi v združenem vzorcu so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev le v dveh primerih za zgornji sloj tal v Ložnici pri Celju, enem primeru zgornjega sloja v Cirkovcih ter v dveh primerih zgornjega sloja v Lukavcih. To kaže na težavo pri homogenizaciji delcev organske snovi v vzorcih. Zatehta posameznega delca korenine ali slame lahko bistveno vpliva na rezultat vsebnosti organske snovi, ker je količina vzorca za analizo zelo majhna (0,2 do 1 g). Zaradi pričakovane manjše vsebnosti delcev organskih ostankov v spodnjih slojih tal smo za spodnje plasti predvidevali boljše ujemanje združenih vzorcev s povprečjem meritev posameznih vzorcev. Proti pričakovanju so bili vsi rezultati meritev OS na podlagi združenih vzorcev iz spodnje globine tal izven meja 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev, in sicer so bile vrednosti večje.



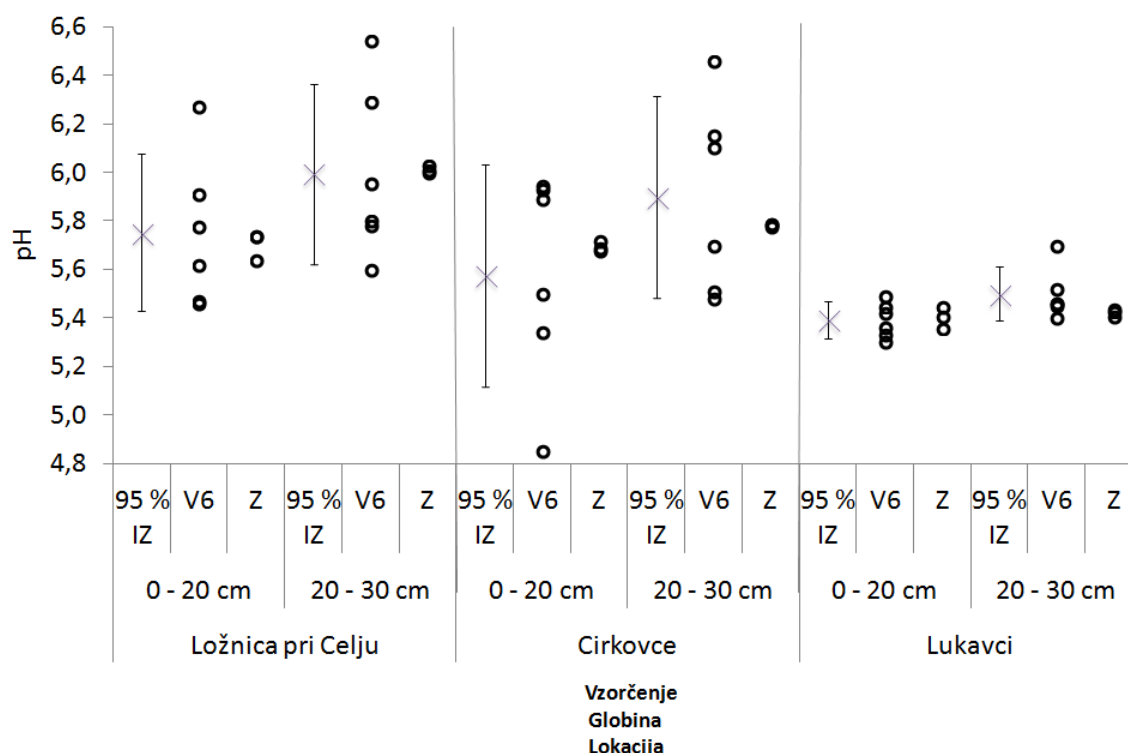
Slika 9: Prikaz vsebnosti organske snovi (%) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ) v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.1.2 pH

Na sliki 10 so prikazane vrednosti pH v tleh za posamezne in združene vzorce ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje, izračunano na podlagi posameznih vzorcev v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah (Ložnica pri Celju, Cirkovce ter Lukavci).

Vrednost pH v vzorcih tal je bila od 4,8 do 6,5. To je območje kislih tal, kar je v naravnih talnih razmerah najpogostejše. Nekoliko nižje povprečne vrednosti pH v zgornjem sloju tal v primerjavi s spodnjim slojem lahko razložimo z naravnimi procesi, kot so biološka aktivnost rastlinskih korenin in talne faune, ki znižuje pH vrednost tal, izpiranje bazičnih kationov iz zgornjih v spodnje plasti tal in odvzem bazičnih kationov s pridelki. Večinoma je pH zgornjih slojev nižji kot v spodnjih slojev tal.

Meritve vsebnosti pH v povprečnih združenih vzorcih so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev na obeh globinah na vseh treh izbranih lokacijah. Presenetila nas je velika variabilnost meritev posameznih vzorcev, predvsem v Ložnici pri Celju in Cirkovcah, kar kaže na veliko prostorsko variabilnost te lastnosti. Združevanje vzorcev v primeru pH vrednosti zagotovi reprezentativnost lokacije, seveda pa izgubimo podatek o prostorski variabilnosti. Ugotavljamo tudi, da homogenizacija pri meritvah pH ne predstavlja težav, ker je zatehta oziroma volumski odmerek tal dovolj velik (cca. 10 g tal).



Slika 10: Prikaz vrednosti pH v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ) v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.2 MERITVE KOVIN NA IZBRANIH LOKACIJAH

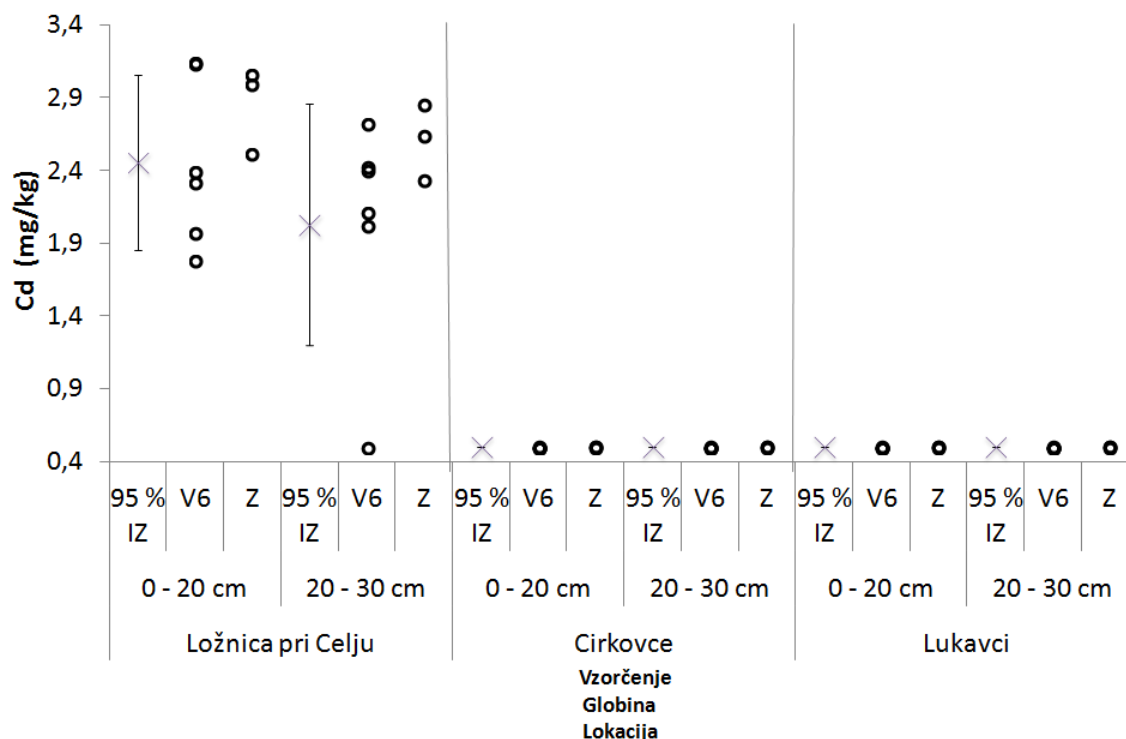
Slike od 11 do 16 prikazujejo meritve laboratorijske analize vsebnosti kovin v tleh za posamezne in združene vzorce ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje, izračunano na podlagi posameznih vzorcev v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah (Ložnica pri Celju, Cirkovce ter Lukavci).

4.2.1 Kadmij

Slika 11 prikazuje, da je bila koncentracija kadmija v vzorcih tal od 0,5 mg/kg do 3,14 mg/kg. Lokacija Ložnica pri Celju je onesnažena s kadmijem, saj vrednosti vzorčenj na tej lokaciji presegajo opozorilne vrednosti 2 mg/kg (Uredba ..., 1996). Na lokacijah Cirkovce in Lukavci so bile koncentracije Cd najnižje ter pod mejno vrednostjo < 1mg/kg (Uredba ..., 1996), zato jih nismo mogli komentirati in statistično obdelati. Njiva v Ložnici pri Celju rahlo presega opozorilno vrednost 2 mg/kg v Sloveniji, kar kaže na antropogeni vpliv, sicer pa je celjsko območje zaradi delovanja stare cinkarne že dolgo poznano kot onesnaženo. Veliko odstopanje enega vzorca/vzorčnega mesta v vsebnosti Cd v spodnjem sloju tal pojasnjujemo s prostorsko variabilnostjo in ne kot analitsko napako.

Meritve koncentracije kadmija v združenem vzorcu so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev v vseh primerih. Kljub temu nas je presenetila variabilnost meritev združenega vzorca, kar kaže,

da dodatno mletje na 160 μ m frakcijo bistveno ne izboljša homogenizacije vzorca. Verjetno bi homogenost izboljšalo, če bi vključili večjo količino vzorca v dodatno mletje.

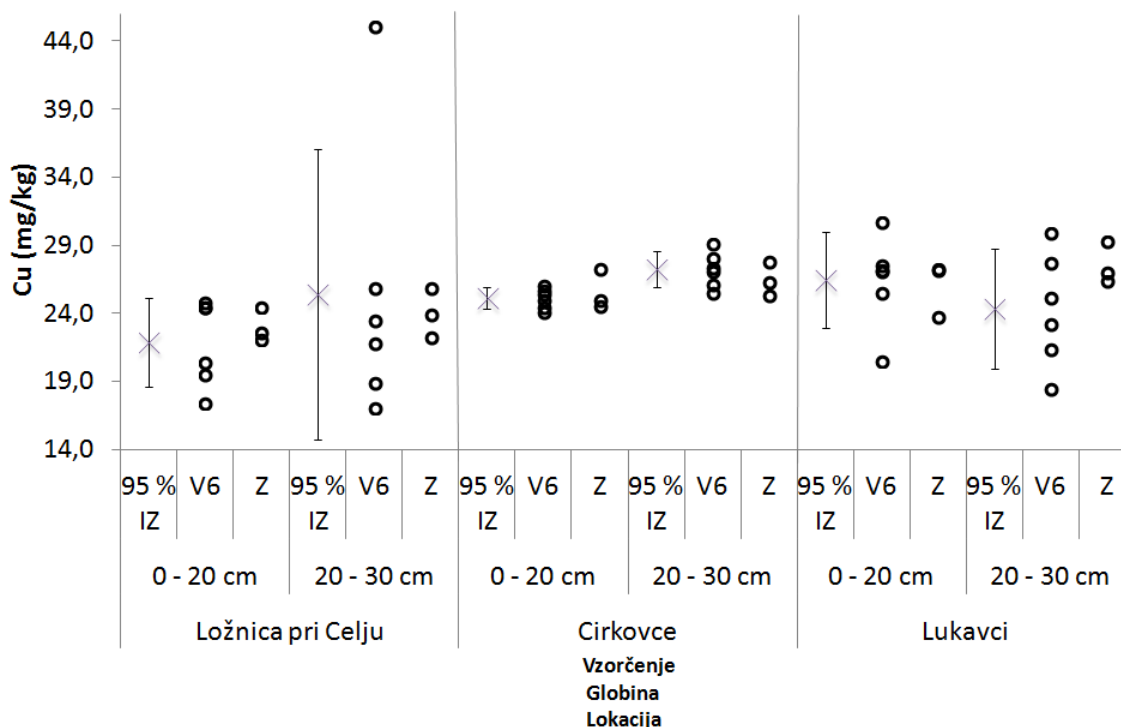


Slika 11: Prikaz koncentracije kadmija (Cd) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ) v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.2.2 Baker

Iz slike 12 je razvidno, da je bila koncentracija bakra v vzorcih tal od 17,06 mg/kg do 45,1 mg/kg. Meritve kažejo, da vzorčene lokacije niso onesnažene, saj so bili vsi vzorci izmerjeni pod mejno vrednostjo 60 mg/kg (Uredba ..., 1996). Veliko odstopanje ene posamezne meritve v Ložnici pri Celju lahko pojasnimo bodisi z napako pri meritvi ali z lokalnim antropogenim vplivom. Meritve združenega vzorca bolj potrjujejo drugo možnost.

Meritve koncentracije bakra v združenem vzorcu so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev v vseh primerih v Ložnici pri Celju, ter Lukavcih, v Čirkovcih pa v dveh primerih za zgornji ter spodnji sloj.



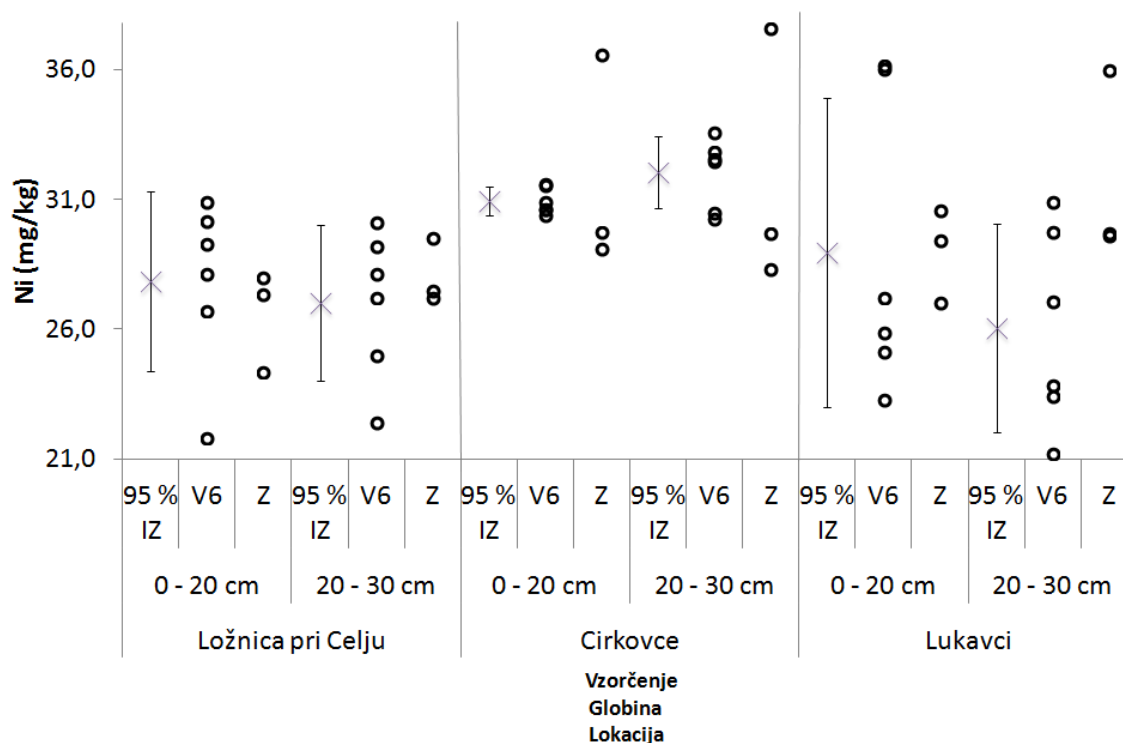
Slika 12: Prikaz koncentracije bakra (Cu) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.2.3 Nikelj

Slika 13 prikazuje, da je bila koncentracija niklja v vzorcih tal od 21,8 mg/kg do 37,6 mg/kg, to je pod mejno vrednostjo snovi v tleh, ki je 50 mg/kg (Uredba ..., 1996). Vzorčne lokacije torej niso onesnažene z nikljem.

Meritve koncentracije niklja v združenem vzorcu so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev v vseh primerih v Ložnici pri Celju, vseh primerih zgornjega ter v dveh primerih spodnjega sloja v Lukavcih. Posamezne meritve združenih vzorcev, ki zelo odstopajo, lahko verjetno opredelimo kot posledico napake oziroma variabilnosti pri meritvi. Vse kovine so bile izmerjene iz skupne ekstrakcijske raztopine, kar pomeni, da se variabilnost vzorca pri zatehti odraza na vseh merjenih kovinah. Ker nekatere kovine kažejo dobro ponovljivost, smo variabilnost meritev Ni v združenih vzorcih lahko pojasnili le z variabilnostjo v fazi merjenja na AAS.

Zanimiva je velika variabilnost meritev posameznih vzorcev v Lukavcih ter tudi v Ložnici pri Celju, kar kaže na prostorsko variabilnost niklja. Za Ni, ki je tipičen geogeni element, smo pričakovali manjšo in med lokacijami bolj izenačeno prostorsko variabilnost.

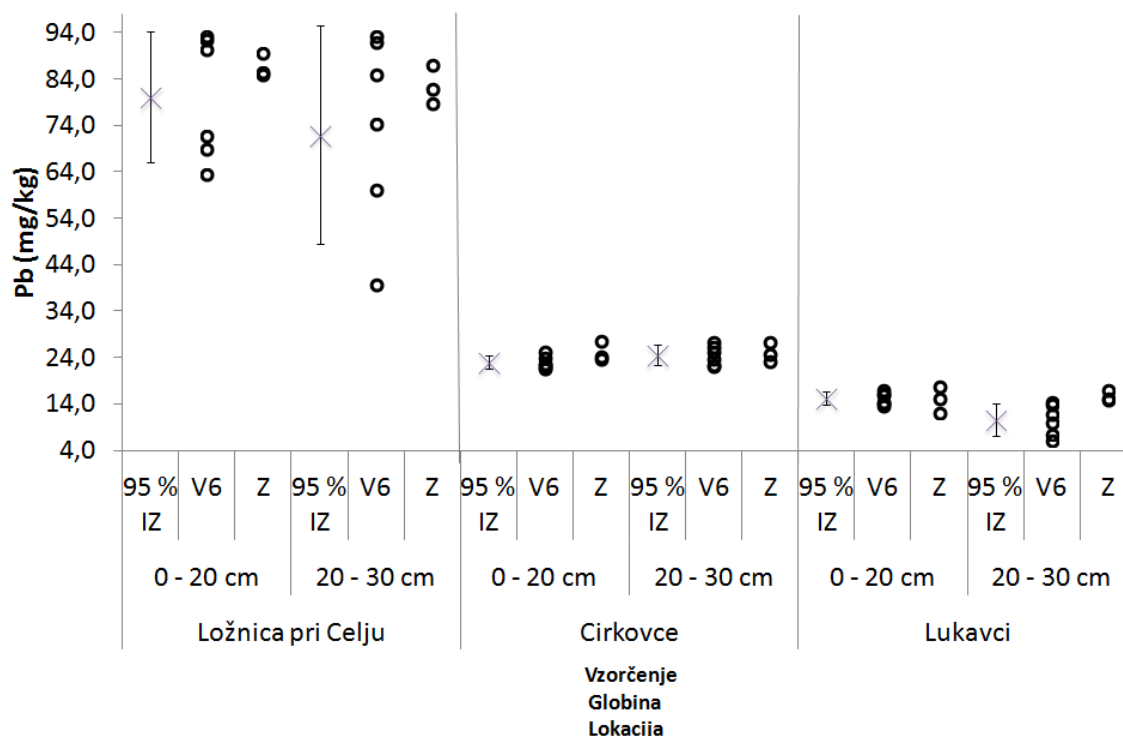


Slika 13: Prikaz koncentracije niklja (Ni) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.2.4 Svinec

Slika 14 prikazuje koncentracije svinca v vzorcih tal, ki so bile od 6,37 mg/kg do 92,47 mg/kg. Po vsebnosti Pb izstopa lokacija Ložnica pri Celju, saj so bile meritve na tej lokaciji tik pod opozorilno vrednostjo 100 mg/kg (Uredba ..., 1996). Rahlo antropogeno onesnaženje pojasnjujemo z vplivom delovanja stare cinkarne v Celju. Iz slike tudi vidimo, da je prostorska variabilnost Pb v tleh na lokacijah, kjer ni antropogenega vpliva, manjša kot na lokacijah z antropogenim vplivom.

Meritve koncentracije svinca v združenem vzorcu so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev v vseh primerih v Ložnici pri Celju. Zaradi zelo ozkega intervala zaupanja, izračunanega na osnovi posameznih vzorcev, ki je posledica majhne prostorske variabilnosti, posamezne meritve združenih vzorcev izpadejo iz intervala zaupanja.

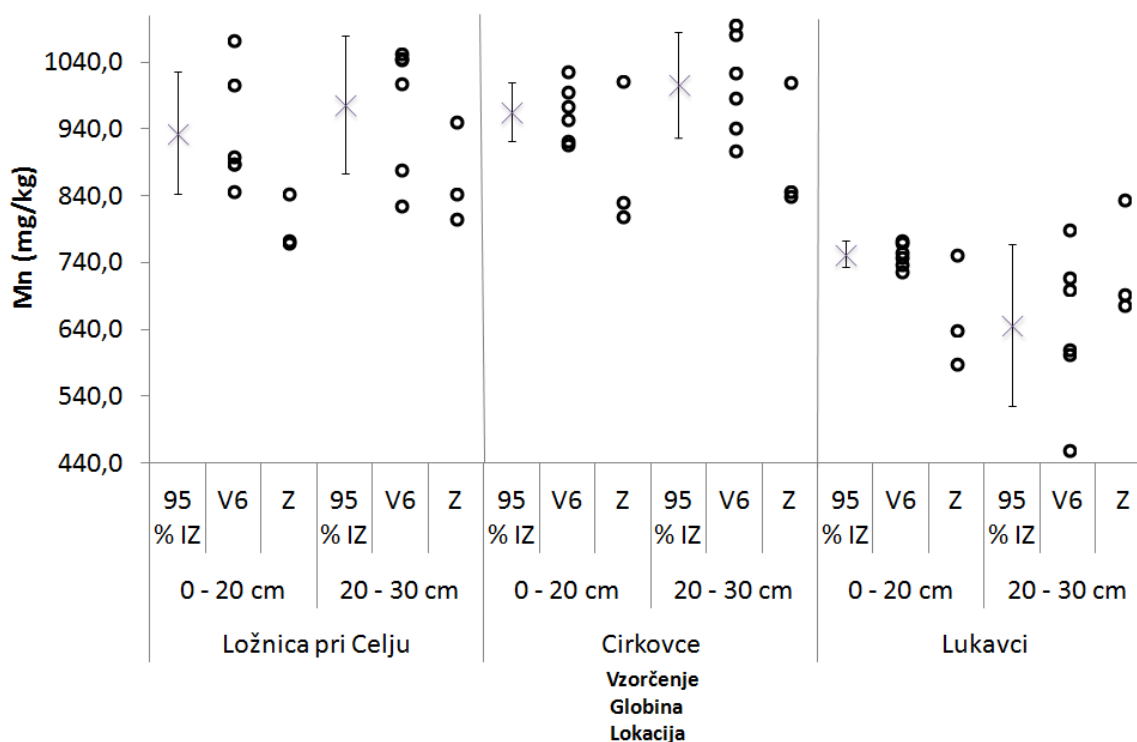


Slika 14: Prikaz koncentracije svinca (Pb) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.2.5 Mangan

Slika 15 prikazuje koncentracijo mangana v vzorcih tal, ki je bila od 460,46 mg/kg do 1096,53 mg/kg. Za mangan v slovenski zakonodaji nimamo predpisanih mejnih, opozorilnih in kritičnih vrednosti, lahko pa vrednosti primerjamo s slovenskimi srednjimi vrednostmi. Mediana za Slovenijo je 865 mg/kg (Zupan in sod., 2008), kar pomeni, da so vsebnosti Mn na lokaciji Ložnica pri Celju ter Cirkovce rahlo večje od mediane za slovenska tla, na lokaciji Lukavci pa manjše. Na lokacijah Ložnica pri Celju in Cirkovce smo zabeležili večjo vsebnost Mn v spodnjem sloju tal, kar nam potrjuje njegov geogeni izvor.

Meritve koncentracije Mn v združenem vzorcu zgornjega sloja tal so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev v enem primeru v Ložnici pri Celju, Cirkovcih in Lukavcih. Za spodnji sloj tal so bile meritve združenega vzorca v intervalu zaupanja v enem primeru v Ložnici pri Celju in Cirkovcih, v Lukavcih pa v dveh primerih. Na dveh vzorčenih lokacijah smo opazili večjo variabilnost združenih vzorcev, kar nam podobno kot na primeru Ni kaže na variabilnost v fazi merjenja.

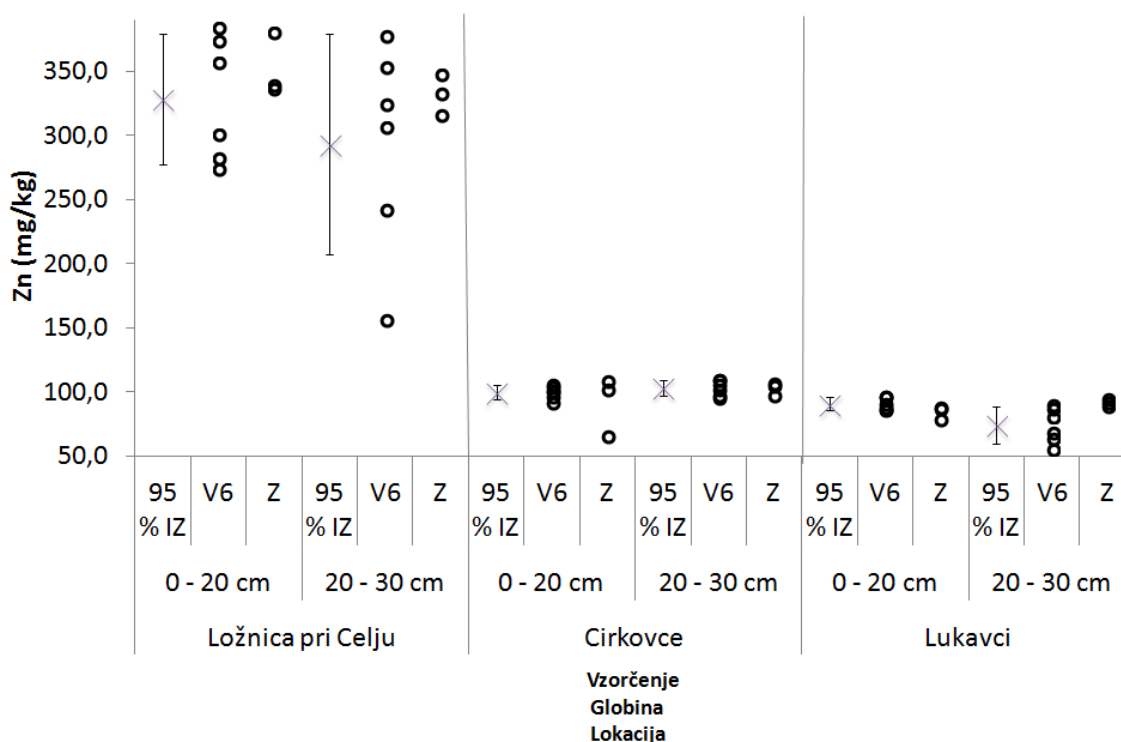


Slika 15: Prikaz koncentracije mangana (Mn) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.2.6 Cink

Slika 16 prikazuje koncentracije cinka v vzorcih tal. Koncentracija Zn v tleh je bila od 55,47 mg/kg do 383,93 mg/kg. Za lokacijo Ložnica pri Celju velja, da koncentracije cinka presegajo opozorilno vrednost, ki je 300 mg/kg (Uredba ..., 1996). Povečana koncentracija cinka v tleh je tako kot za Cd in Pb predvsem posledica onesnaženja, to je antropogenega vpliva stare celjske cinkarne.

Meritve koncentracije Zn v združenem vzorcu so bile v mejah 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje, dobljenega na podlagi posameznih vzorcev v Ložnici pri Celju za zgornji in spodnji sloj. V Cirkovcah in Lukavcih, ki imata podobno kot za Pb zelo majhno prostorsko variabilnost (ozek interval zaupanja na osnovi meritev posameznih vzorcev), nekatere meritve združenega vzorca kljub dobri ponovljivosti ne padejo v interval zaupanja.



Slika 16: Prikaz koncentracije cinka (Zn) v tleh za posamezne (V6) in združene vzorce (Z) ter 95-odstotni interval zaupanja za povprečje posameznih vzorcev (95 % IZ), v dveh globinah na izbranih treh njivskih lokacijah

4.3 PRIMERJAVA VARIABILNOSTI TALNIH LASTNOSTI IN VSEBNOSTI KOVIN

Variabilnost merjenih parametrov smo primerjali na osnovi izračunanega koeficienta variacije. Koeficient variacije (%) je merilo za primerjavo razpršenosti podatkov okoli dveh aritmetičnih sredin; prikazuje razmerje med standardnim odklonom in aritmetično sredino. Preglednica 3 prikazuje meritve KV (%) za vse merjene lastnosti. Koeficienti variacije so zelo različni, od 0,1 do 40,1 %. Pričakovano je bilo, da je variabilnost združenih vzorcev manjša kot variabilnost meritev posameznih vzorcev, ker ob predpostavki dobre homogenizacije ne zajema prostorske variabilnosti.

Preglednica 3: Prikaz koeficienta variacije (KV %) za vrednosti organske snovi (OS), pH ter izbranih kovin v tleh za združene ter posamezne vzorce na dveh globinah 0–20 cm in 20–30 cm na obravnavanih lokacijah Ložnica pri Celju, Cirkovce ter Lukavci

Lokacija	globina (cm)	Vzorčenje	OS	pH	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni
Ložnica pri Celju	0–20	V6	5,7	5,4	23,3	14,4	16,8	14,8	9,3	11,8
	0–20	Z	11,3	1,0	10,5	5,5	3,0	7,0	5,2	7,3
	20–30	V6	11,1	5,9	38,9	40,1	28,1	27,8	10,0	10,6
	20–30	Z	4,2	0,3	10,5	7,6	5,0	4,7	8,8	4,6
Cirkovce	0–20	V6	6,1	7,8	-	2,9	6,2	5,0	4,4	1,7
	0–20	Z	7,5	0,4	-	5,8	8,4	25,5	12,6	13,0
	20–30	V6	7,4	6,7	-	4,7	8,5	5,5	7,5	4,1
	20–30	Z	2,7	0,1	-	4,8	8,7	4,9	10,8	15,7
Lukavci	0–20	V6	6,8	1,4	-	12,7	8,6	5,3	2,5	19,6
	0–20	Z	21,3	0,8	-	7,5	18,9	6,0	12,7	6,3
	20–30	V6	39,2	1,9	-	17,3	31,3	18,6	17,8	14,7
	20–30	Z	11,4	0,3	-	5,6	7,8	3,1	11,8	11,5

4.3.1 Variabilnost talnih lastnosti

Za vrednost pH vidimo, da je pri združenih vzorcih KV % manjši kot pri posameznih vzorcih, kar kaže, da je z vidika pridobitve reprezentativne slike smiselno vzorčiti združene vzorce namesto posameznih. Bistveno bolj je variabilna meritev organske snovi v tleh. To velja tako za posamezne kot za združene vzorce, pri čemer ni pravila glede globine tal. Kot smo že omenili, ostajajo tudi po mletju in sejanju skozi 2 mm sito v talnih vzorcih delčki rastlin (npr. koreninice), ki jih lahko neenakomerno zajamemo pri zatehtavanju vzorca za analizo. Ker je pri analizi organske snovi zatehta zelo majhna, je vpliv tega lahko velik. KV za organsko snov so bili do 39 %.

4.3.2 Variabilnost vsebnosti kovin

Naša raziskava je vključevala eno izrazito onesnaženo lokacijo (Ložnica pri Celju) in dve neonesnaženi (Cirkovce in Lukavci). Kot smo pričakovali, so koeficienti variabilnosti za posamezne vzorce večji na onesnaženi lokaciji Celje kot na neonesnaženih lokacijah. Še posebej to velja za Cu, Zn in Pb, ki so značilni antropogeni elementi. Verjetno bi enako ugotovili tudi za Cd, vendar so bile vrednosti na obeh neonesnaženih lokacijah pod mejo določljivosti, zato KV nismo mogli izračunati. Za onesnaženo lokacijo Ložnica pri Celju tudi velja, da je KV za posamezne vzorce za vse merjene kovine večji kot za združene vzorce, kar pomeni, da z združevanjem izgubimo informacijo o variabilnosti, vsebnosti posameznih kovin je zelo velika. Pri obeh neonesnaženih lokacijah tega pravila nismo mogli potrditi. V posameznih primerih je namreč KV za združene vzorce večji, kot za posamezne vzorce, kar je posledica slabe homogenizacije ali napake pri analizi vzorcev.

5 SKLEPI IN UGOTOVITVE

Na osnovi izvedene raziskave smo ugotovili, da je za meritve pH in večino kovin način združevanja šestih posameznih vzorcev združen vzorec, kot poteka v sistemu vzorčenja ROTS, ustrezen. To še zlasti velja za onesnažena območja, kot je bila v našem primeru lokacija Ložnica pri Celju. Za vse merjene kovine in meritve pH so bili koeficienti variacije za združeni vzorec manjši kot v primeru meritev posameznih vzorcev. Za večino kovin, z izjemo mangana, smo tudi ugotovili, da meritve združenega vzorca padejo v 95-odstotni interval zaupanja meritev posameznih vzorcev. Pri neonesnaženih lokacijah (Cirkovce, Lukavci) to velja samo za pH, medtem ko za kovine tega nismo mogli potrditi. V veliko primerih so namreč meritve združenega vzorca padle iz intervala zaupanja za meritve posameznih vzorcev. Koeficienti variabilnosti so bili manjši za posamezne vzorce kot za združene. Rezultati kažejo, da je na neonesnaženih lokacijah prostorska variabilnost podobna tisti, ki izhaja iz variabilnosti pripravljenega vzorca in variabilnosti meritve.

Posebej bi izpostavili težave pri meritvah organske snovi, ki izhajajo iz težav pri homogenizaciji. Ostanke rastlinskih tkiv (stebela, koreninice, slama ...) je namreč zelo težko zmleti in homogenizirati, zaradi česar je njihov delež pri zatehtavanju vzorcev za analizo lahko zelo variabilen, še posebej takrat, ko je zatehta zelo majhna. V prihodnosti bo zato potrebno posvetiti več pozornosti homogenizaciji vzorcev z vidika rastlinskih ostankov v tleh.

Ne glede na to, da združeni vzorec lahko zelo dobro odraža stanje v naravi (zagotavlja reprezentativnost), bi bilo za vrednotenje časovnih sprememb potrebno poznati prostorsko variabilnost. Ta bi morala biti na vseh monitoring ploskvah določena vsaj enkrat (npr. pri prvem vzorčenju).

Na primeru onesnažene lokacije Ložnica pri Celju smo potrdili obe postavljeni hipotezi, razen za merjenje organske snovi. Na primeru neonesnaženih lokacij pa razlik med geogenimi in antropogenimi elementi nismo mogli potrditi, ker so bili vsi elementi v koncentracijah, ki so značilne za geogeni izvor. Priprava združenega vzorca ima manjši pomen za zagotavljanje reprezentativnosti na neonesnaženih lokacijah kot na onesnaženih.

6 POVZETEK

Namen diplomske naloge je bil preveriti ustreznost vzorčenja tal, ki poteka v okviru Raziskav onesnaženosti tal Slovenije (ROTS) z vidika ponovljivosti rezultatov in reprezentativnosti združenega vzorca glede na prostorsko variabilnost. V raziskavo smo zajeli tri lokacije na štajerskem območju, od katerih je bila ena onesnažena (z znanim antropogenim vplivom) – Ložnica pri Celju ter dve neonesnaženi lokaciji – Cirkovce pri Ptuj in Lukavce pri Ljutomeru.

Na vseh treh izbranih lokacijah smo izvedli vzorčenje tal, kot se izvaja v okviru Raziskav onesnaženosti tal Slovenije (združen vzorec šestih odvzemnih mest po globinah 0–20 in 20–30 cm), pri čemer smo dodatno odvzeli tudi posamezne vzorce iz vseh šestih odvzemnih mest. V laboratoriju smo izvedli pripravo vzorcev (homogenizacija, sušenje, mletje, sejanje) ter nato analizirali talne lastnosti (organsko snov in pH) ter izbrane kovine v tleh (Cd, Cu, Ni, Pb, Mi Zn). Med obravnavanimi kovinami so nekatere tipično antropogene (Cd, Cu, Pb in Zn) ter dve, ki sta večinoma geogenega izvora (Ni in Mn).

Tekom raziskave se je izkazalo, da so na neonesnaženih lokacijah (Cirkovce, Lukavci) tudi elementi, ki jih večinoma povezujemo z antropogenim izvorom, predvsem geogenega izvora, torej izhajajo iz preperevanja matične podlage. Lokacija Ložnica pri Celju je izkazala onesnaženost s Cd, Pb in Zn, kar lahko obrazložimo z vplivom bližine stare cinkarne v Celju. Vsebnosti Cd in Zn so bile med opozorilno in kritično vrednostjo, Pb med mejno in opozorilno vrednostjo.

Na osnovi primerjave med meritvami posameznih vzorcev in združenih vzorcev smo ugotovili, da je vzorčenje združenega vzorca smiselno. To potrjujejo rezultati za pH in kovine z značilnim antropogenim izvorom na onesnaženi lokaciji; združen vzorec je izkazoval manjšo variabilnost meritev in večinoma tudi ustrezal povprečju in intervalu zaupanja na osnovi meritev posameznih vzorcev. Meritve kovin na neonesnaženih lokacijah in geogenih elementov na onesnaženi lokaciji niso potrdili tega; prostorska variabilnost je bila podobna variabilnosti, ki izhaja iz analitskih postopkov (priprava ekstrakcije in meritev).

Homogenizacija vzorcev je zelo pomembna, kar smo ugotovili predvsem pri meritvah organske snovi. Težko je namreč zmleti in homogenizirati organske ostanke (stebila, koreninice, slamo ...). Pri zatehtavanju vzorcev za analizo je lahko delež večjih delcev zelo variabilen, predvsem kadar je zatehta zelo majhna. Priporočamo bolj skrbno in natančno homogenizacijo vzorcev z vidika rastlinskih ostankov v tleh.

Združen vzorec lahko zelo dobro odraža stanje v naravi (zagotavlja reprezentativnost), za natančno vrednotenje časovnih sprememb pa bi bilo vseeno potrebno poznati prostorsko variabilnost. Priporočljiva bi bila določitev prostorske variabilnosti na vseh monitoring ploskvah (npr. pri prvem vzorčenju).

7 VIRI

- Adriano D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments biogeochemistry bioavailability and risk of metals. 2nd. ed., New-York, Springer-Verlag: 533 str.
- Baker D.E. 1990. Copper.V: Heavy metals in soils. Alloway B.J. (ed.). London, Blackie, John Wiley & Sons: 151–174
- Campbell P.G. C., Stokes P. M., Galloway J. N. 1983. The effect of atmospheric deposition on the geochemical cycling and biological availability of metals. V: Heavy metals in the Environment. Heidelberg International Conference, CEP Consultants, Edinburgh: 760–763
- Eriksson J.E. 1989. The influence of pH, soil type and time of adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil. Water, Air and Soil Pollution, 48: 317–335
- Google Zemljevidi. 2016.
<http://www.google.si/zemljevidi> (26. avgust. 2016)
- Graham R. D., Knez M., Welch R. M. 2012. How much Nutritional iron deficiency in humans globally is due to an underlying zinc deficiency. Advances in Agronomy, 115: 1-40
- Kabata-Pendias A. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd edition. CRC, Boca Raton, Press LLC, Florida: 413 str.
- Lapajne S., Babič M., Vončina E., Štajnbaher D., Cencič-Kodba Z. in Rep, P. 1999. 'Meritve onesnaženosti tal in rastlin na območju KS Slovenski Javornik in Koroška Bela'. Končno poročilo, Celje, Inštitut za okolje in prostor: 28 str.
- Lark R.M. 2006. Spatio-temporal variability of some metal concentrations in the soil of eastern England, and implications for soil monitoring. Geoderma 133: 363–379
- Leštan D., Zupan M., Hudnik V., Lobnik F. 1997. Kemikalije v tleh. V: Kemizacija okolja in življenja-do katere meje? Lah A. (ed.). Ljubljana, Slovensko ekološko gibanje: 392 str.
- Leštan D. 2002. Študijsko gradivo za dodiplomski študij ekopedologije. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 268 str.
- Lobnik F., Hrustel M., Zupan M., Vrščaj B., Hodnik A., Omerza V., Andoljšek L., Ruprecht J., Šporar M., Virant D., Vidic N., Prus T., Hudnik V., Kozak E., Vučko H., Bizjak M., Grgič I., Medved M., Lapajne S., Brumen S., Žerjal E., Vončina E., Štajnbaher D., Štancer A. 1991. Vpliv onesnaženosti tal na nekatere rastline na območju občine Celje. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo, prehrano in ekologijo: 143 str.

- Lovison G. 1994. Design and analysis of composite sampling procedures: a review. V: Handbook of statistics. Vol. 12. Patil, G. P (ur.) London, Elsevier Science: 17–34
- Madrid L. 2006. Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities. *Journal Environmental Monitoring*, 8: 1–8
- Morvan X. 2008. Soil monitoring in Europe: A review of exsisting systems and requirements for harmonisation. *Science of the Total Environment*, 391: 1–12
- Ribarič Lasnik C., Eržen I., Pokorný B., Zaluberšek M., Kugonič N., Mavsar R., Šešerko M. in Al Sayegh Petkovšek S. (2002) 'Primerjalna študija onesnaženosti okolja v zgornji Mežiški dolini med stanji v letih 1989 in 2001'. Končno poročilo. Celje, Inštitut za okolje in prostor: 32 str.
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. 1996. Ur. l. RS, št. 68/96
- Van Duijvenbooden W. 1998. Soil monitoring systems and their suitability for predicting delayed effects of diffuse pollutants. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 67: 189-196
- Vidic N.J., Ivacič M., Zupan M. 1997. A case study of heavy metal pollution along roadways in Slovenia. V: Fourth international conference on the biogeochemistry of trace elements, 23-26. junij 1997. Berkley, California. Iskander I.K., Hardy S.E., Chang A.C., Pierzyski (eds.). Extended abstracts: 45-46
- Zupan M. 2016. Statistično modeliranje vsebnosti izbranih kovin v vrtninah glede na lastnosti tal na območju Celja. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 108 str.
- Zupan M., Tič I. 2008. Navodilo za odvzem vzorcev v projektu Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Ljubljana, Infrastrukturni center za pedologijo in varstvo okolja: 13 str.
- Zupan M., Grčman H., Lobnik F. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Ljubljana, Agencija RS za okolje: 63 str.
- Zupan M., Grčman H., Kočevar H. 2004. Navodila za vaje iz pedologije. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja, 47 str.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. Heleni GRČMAN za dragocene nasvete med študijem, za vso posredovano znanje in strokovne nasvete pri izdelavi diplomskega dela ter predvsem za navdih in dobro voljo.

Somentorici izr. prof. dr. Damijani KASTELEC hvala za vso pomoč ter potrpežljivost pri razlagi statističnih analiz.

Zahvala gre tudi vsem družinskim članom, ki so mi vedno nesebično stali ob strani ter me spremljali tako v dobrih kot slabih trenutkih. Za vašo neizmerno potrpežljivost, podporo in neskončne ure pomoči predvsem v času študija ter pri uresničevanju mojih sanj sem vam resnično hvaležna.

To delo posvečam svojim hčerkama Pii in Sari ter tudi babici Mariji. Naj bo to spomin na vztrajnost in dokaz, da se z dobro voljo in potrpežljivostjo lahko vse naredi, četudi ne ob pravem času.

Zahvaljujem se tudi tistim, ki so na kakršenkoli način pomagali pri izdelavi diplomskega dela oziroma me spodbujali pri dokončanju le-tega ter jih nisem posebej omenila.

Iskrena hvala vsem iz srca!