

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Nadja BAČAC

**VPLIV NEKATERIH TALNIH LASTNOSTI
NA FRAKCIONACIJO SVINCA IN CINKA V
ONESNAŽENIH TLEH CELJSKE REGIJE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2005

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Nadja BAČAC

**VPLIV NEKATERIH TALNIH LASTNOSTI
NA FRAKCIONACIJO SVINCA IN CINKA V ONESNAŽENIH TLEH
CELJSKE REGIJE**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**RELATIONSHIP OF SOME SOIL PROPERTIES TO
FRACTIONATION OF LEAD AND ZINC IN CONTAMINATED
SOILS
OF THE CELJE REGION**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2005

Staršem,
dragim Prijateljem
ter Vsem,
ki so mi pomagali
tekom študija
in pri nastanku
tega Dela.
Tistim,
ki so zaupali
vame in me
spodbujali.
Sebi.

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Eksperimentalno delo smo opravili na Centru za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Analize težkih kovin z metodo atomske emisijske spektrometrije z induktivno sklopljeno plazmo smo opravili na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je dne 15. 09. 2004 za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Domna Leštana.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Katja VADNAL
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Domen LEŠTAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Helena GRČMAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora: 06. maj, 2005

Diplomsko delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Nadja Bačac

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 631.453:546.47:546.815:504.05(497.4Celje)(043.2)
KG ekologija tal/onesnaženost tal/težke kovine/svinec/Pb/cink/Zn/sekvenčna ekstrakcija/frakcionacija tal/Celje/celjska regija
KK AGRIS P01/T01
AV BAČAC, Nadja
SA LEŠTAN, Domen (mentor)
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI 2005
IN VPLIV NEKATERIH TALNIH LASTNOSTI NA FRAKCIONACIJO SVINCA IN CINKA V ONESNAŽENIH TLEH CELJSKE REGIJE
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP XII, 48 str., 12 pregl., 15 sl., 46 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Za preučevanje smo izbrali kmetijska tla celjske regije, ki so kot posledica industrializacije, predvsem zaradi dolgoletnega delovanja topilnice cinka Cinkarne Celje, onesnažena s težkimi kovinami, in sicer s cinkom, pa tudi s svincem. Za kvalitetno oceno ekološkega vpliva onesnaženja tal ni dovolj samo podatek skupne vsebnosti težkih kovin, pač pa tudi podatek, v kakšni talni frakciji se te težke kovine nahajajo v tleh, ter od talnih lastnosti. Z modificirano metodo sekvenčne ekstrakcije po Tessieru in sod. (1979) smo ugotavljali vezavo težkih kovin na posamezne talne frakcije. Analize talnih vzorcev so pokazale, da so v tleh deleži svinca in cinka v oblikah, ki so rastlinam neposredno dostopne, to so topne v talni raztopini in izmenljive s talnih koloidov, zelo majhni. V karbonatni frakciji, ki je rastlinam potencialno dostopna, je bil delež svinca in cinka večji, od 2,0 do 43,5% za svinec in od 3,9 do 35,1% za cink. Največji delež svinca, do 71,1%, je bil vezan na organsko snov, nekoliko manj ga je bilo v preostanku, do 53,4%. Največji delež cinka smo izmerili kot preostali cink, in sicer do 75,3%, nekoliko manj cinka je bilo vezanega na organsko snov, do 56,2%. Statistično, z linearno regresijo, smo analizirali vpliv talnih lastnosti in skupne vsebnosti svinca in cinka na frakcionacijo svinca in cinka. Za frakcionacijo svinca smo ugotovili statistično značilne ($p < 0,05$) odvisnosti od pH tal, skupne vsebnosti svinca, vsebnosti organske snovi in melja. Za frakcionacijo cinka smo ugotovili statistično značilni ($p < 0,05$) odvisnosti od pH tal in od skupne vsebnosti cinka. Ugotovili smo, da višanje pH tal vpliva na zmanjšanje deleža svinca in cinka, topnega v talni raztopini, izmenljivega ter vezanega na Fe in Mn okside. Delež cinka, vezanega na organsko snov, se z višanjem pH zveča. Delež svinca in cinka, vezanega na karbonate, se veča s skupno vsebnostjo svinca in cinka.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 631.453:546.47:546.815:504.05(497.4Celje)(043.2)
CX soil ecology/soil pollution/heavy metals/lead/Pb/zinc/Zn/sequential extraction/soil fractionation/Slovenia/Celje region
CC AGRIS P01/T01
AU BAČAC, Nadja
AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
PY 2005
TI RELATIONSHIP OF SOME SOIL PROPERTIES TO FRACTIONATION OF LEAD AND ZINC IN CONTAMINATED SOILS OF THE CELJE REGION
DT Graduation Thesis (University studies)
NO XII, 48 p., 12 tab., 15 fig., 46 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Agricultural soils from the Celje region heavy metal contaminated with zinc and also lead due to industrialization – mostly by the smelting activities of Cinkarna Celje – were subject to our study. Total content of heavy metals in soils is not a sufficient criterion for estimating ecological effect of the soil contamination. Additionally one needs to consider also about distribution (fractionation) of heavy metals in soil. A modified sequential extraction procedure according to Tessier *et al.* (1979) was used to determine the distribution of lead and zinc amid different fractions of soils. The analysis of soil samples revealed, that soil samples contain only small shares of lead and zinc directly available to plants in a form soluble in soil solution and exchangeable from the soil colloides. In more stable forms of lead and zinc analyzed in the carbonate fraction the shares of lead and zinc were higher and ranged from 2,0 to 43,5% for lead and from 3,9 to 35,1% for zinc. The majority of lead was bound to soil organic matter, wit up to 71,1%, and in the residual fraction, wit up to 53,4%. Zinc was concentrated in the residual fraction, wit up to 75,3%, and the smaller share was found in the organic fraction, wit up to 56,2%. Statistical analysis was performed to detect correlations among soil properties, total soil lead and zinc concentrations and lead and zinc soil fractionation. A statistical significant ($p < 0,05$) relationship was found between soil pH, the total lead content, soil organic metter, soil mineral phase and lead fractionation. Soil pH and total zinc content had a statistically significantly ($p < 0,05$) influence on zinc fractionation. Increasing soil pH lowered the presence of lead and zinc in the soil solution, the shares of exchangeable lead and zinc and the shares of lead and zinc bound to Fe and Mn oxides. The share of zinc bound to soil organic matter increases with increasing soil pH. The shares of lead and zinc bound to carbonates increased with the total lead and zinc content in the soil.

KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Okrajšave in simboli	X
Slovarček	XII
1 UVOD	1
1.1 CILJ IN NAMEN RAZISKAVE	2
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 TEŽKE KOVINE	3
2.1.1 Kaj so težke kovine in njihov izvor	3
2.1.2 Svinec	3
2.1.2.1 Onesnaževanje tal s svincem	5
2.1.3 Cink	6
2.1.3.1 Onesnaževanje tal s cinkom	7
2.1.4 Toksičnost težkih kovin	7
2.1.4.1 Toksičnost svineca	8
2.1.4.2 Toksičnost cinka	8
2.2 ZAKONODAJA S PODROČJA ONESNAŽEVANJA IN VARSTVA TAL	9
2.3 PROCESI V TLEH IN TALNE LASTNOSTI, KI VPLIVAJO NA FRAKCIONACIJO TEŽKIH KOVIN	11
2.4 FRAKCIONACIJA TEŽKIH KOVIN V TLEH	14
2.4.1 Določanje frakcionacije težkih kovin – metoda sekvenčnih ekstrakcij	15
3 MATERIAL IN METODE	19
3.1 MATERIAL	19
3.1.1 Opis vzorčnega območja	19
3.1.2 Vzorčenje tal	19
3.1.3 Talne lastnosti	20
3.2 ANALITSKE METODE	22
3.2.1 Določanje osnovnih talnih lastnosti	22
3.2.2 Določanje skupne vsebnosti težkih kovin v tleh	22
3.2.3 Določanje frakcionacije težkih kovin v tleh – metoda sekvenčnih ekstrakcij	22
3.3 STATISTIČNA ANALIZA	25

4	REZULTATI IN DISKUSIJA	27
4.1	TALNE LASTNOSTI	27
4.2	FRAKCIONACIJA SVINCA IN CINKA	28
4.2.1	Frakcionacija svinca	28
4.2.2	Frakcionacija cinka	28
4.3	VPLIV TALNIH LASTNOSTI NA FRAKCIONACIJO SVINCA IN CINKA	33
4.3.1	Vpliv talnih lastnosti na frakcionacijo svinca	33
4.3.2	Vpliv talnih lastnosti na frakcionacijo cinka	37
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	41
5.1	RAZPRAVA	41
5.2	SKLEPI	42
6	POVZETEK	43
7	VIRI	44
7.1	CITIRANI VIRI	44
7.2	DRUGI VIRI	48

KAZALO PREGLEDNIC

Pregl. 1:	Antropogeni izvori težkih kovin (cit. po Ross, 1994: 7)	4
Pregl. 2:	Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti nevarnih snovi v tleh v mg kg ⁻¹ (Uredba ..., 1996).	11
Pregl. 3:	Vrednosti osnovnih talnih lastnosti 30 lokacij celjske regije.	20
Pregl. 4:	Skupne vsebnosti Pb in Zn v tleh (mg kg ⁻¹) 30 lokacij celjske regije.	21
Pregl. 5:	Pregled reagentov v postopku sekvenčnih ekstrakcij, modificirana metoda (Tessier in sod., 1979).	24
Pregl. 6:	Posamezne talne lastnosti glede na njihovo najnižjo in najvišjo vrednost (zgornji in spodnji rang) za 30 talnih vzorcev celjske regije.	27
Pregl. 7:	Vsebnosti Pb v posameznih frakcijah (mg kg ⁻¹) 30 talnih vzorcev celjske regije.	29
Pregl. 8:	Vsebnosti Zn v posameznih frakcijah (mg kg ⁻¹) 30 talnih vzorcev celjske regije.	30
Pregl. 9:	Deleži Pb v posameznih frakcijah (%) 30 talnih vzorcev celjske regije.	31
Pregl. 10:	Deleži Zn v posameznih frakcijah (%) 30 talnih vzorcev celjske regije.	32
Pregl. 11:	Rezultati modela enostavne linearne regresije ($p < 0,05$) za frakcionacijo Pb v odvisnosti od talnih lastnosti in skupne vsebnosti Pb za 30 talnih vzorcev celjske regije.	36
Pregl. 12:	Rezultati modela enostavne linearne regresije ($p < 0,05$) za frakcionacijo Zn v odvisnosti od talnih lastnosti in skupne vsebnosti Zn za 30 talnih vzorcev celjske regije.	39

KAZALO SLIK

Sl. 1: Zemljevid celjske regije z označenimi vzorčnimi točkami (Leštan in sod., 2003).	19
Sl. 2: Shema procesa sekvenčnih ekstrakcij; metoda modificirana po Tessieru in sod. (1979).	23
Sl. 3: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, topnega v talni raztopini (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).	34
Sl. 4: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije izmenljivega Pb v tleh (%) od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).	34
Sl. 5: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na karbonate v tleh (%), od skupne vsebnosti Pb v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).	34
Sl. 6: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na karbonate v tleh (%), od deleža melja v tleh (%) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).	34
Sl. 7: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na Fe in Mn okside v tleh (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).	35
Sl. 8: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na organsko snov v tleh (%), od deleža organske snovi v tleh (%) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).	35
Sl. 9: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije preostalega Pb v tleh (%) od skupne vsebnosti Pb v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).	35

- Sl. 10: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, topnega v talni raztopini (%) od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli) 38
- Sl. 11: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije izmenljivega Zn v tleh (%) od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli). 38
- Sl. 12: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, vezanega na karbonate v tleh (%), od skupne vsebnosti Zn v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli). 38
- Sl. 13: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, vezanega na Fe in Mn okside v tleh (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli). 38
- Sl. 14: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, vezanega na organsko snov v tleh (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli). 39
- Sl. 15: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije preostalega Zn v tleh (%) od skupne vsebnosti Zn v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli). 39

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AAS	atomska absorpcijska spektrometrija
ICP-AES	atomska emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo
CEC	kationska izmenjalna kapaciteta
Eh	redoks potencial
pH	Negativni logaritem koncentracije vodikovih [H ⁺] ionov v neki raztopini. Izraža mero za kislost ali bazičnost vodnih raztopin.
Al	aluminij
As	arzen
Cd	kadmij
Co	kobalt
Cr	krom
Cu	baker
Fe	železo
Hg	živo srebro
Mn	mangan
Mo	molibden
Ni	nikelj
P	fosfor
Pb	svinec
Sb	antimon
Se	selen
Sn	kositer
Sr	stroncij
Ti	titan
Tl	talij
U	uran
V	vanadij
Zn	cink
CaCl ₂	kalcijev klorid
Ca(NO ₃) ₂	kalcijev nitrat
H ₂ O	voda
H ₂ O ₂	vodikov peroksid
H ₂ S	vodikov sulfid
HCl	klorovodikova kislina, vodikov klorid
HF	fluorovodikova kislina, fluorovodik

HNO ₃	dušikova (V) kislina
HOAc	ocetna kislina
KNO ₃	kalijev nitrat
K ₄ P ₂ O ₇	kalijev difosfat
MgCl ₂	magnezijev klorid
MgCl ₂ ·6H ₂ O	magnezijev klorid heksahidrat
Mg(NO ₃) ₂	magnezijev nitrat
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	magnezijev nitrat heksahidrat
NH ₄ C ₂ O ₄	amonijev oksalat
NH ₂ OH·HCl	hidroksilamin hidroklorid
NH ₄ OAc	amonijev acetat, amonacetat
NaNO ₃	natrijev nitrat
NaOAc	natrijev acetat
NaOCl	natrijev perklorid
PbBr	svinčev bromid
PbBrCl	svinčev bromklorid
PbCO ₃	svinčev karbonat
Pb(OH)Br	svinčev hidroksibromid
PbS	svinčev sulfid
PbSO ₄	svinčev sulfat
DIN-kislina	35 ml HNO ₃ (65%) v 1 litru deionizirane vode
Zlatotopka	zmes koncentrirane HCl in koncentrirane HNO ₃ v razmerju 3:1; topi zlato in platino.
WHO	Svetovna zdravstvena organizacija (World Health Organization)
EPA	Agencija za varstvo okolja (Environmental Protection Agency)
CPVO	Center za pedologijo in varstvo okolja na Biotehniški fakulteti

SLOVARČEK

Frakcionacija težkih kovin

Porazdelitev težkih kovin v tleh kot različne kemijske zvrsti med različne talne faze ali frakcije.

Razklop

Kemični postopki, s katerimi spremenimo netopne snovi v topne.

Remediacija tal

Postopki čiščenja ali sanacije onesnaženih tal; tehnologije obsegajo fizikalne, kemijske in biološke metode, potekajo na mestu onesnaženja (*in situ*) ali izven mesta onesnaženja (*ex situ*) s predhodnim izkopom tal ter kot kombinacija obeh.

1 UVOD

Posledica industrializacije, urbanizacije in intenzivnega kmetijstva so tla, onesnažena s težkimi kovinami. Glavne vire takega onesnaženja v veliki meri predstavljajo izgorevanje fosilnih goriv, taljenje rud, uporaba mineralnih gnojil in fitofarmaceutskih sredstev, odpadna blata in gošče komunalnih čistilnih naprav, promet, emisije kemijske in druge težke industrije (Leštan in sod., 2003). V mnogih državah ureja omejitve v zvezi z onesnaženjem tal zakon, v Sloveniji je to Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba ..., 1996).

Kovine so sicer v tleh naravno prisotne; nastajajo s preperevanjem matične podlage in se v tleh pojavljajo v različnih koncentracijah. Kovine v sledovih so tiste kovine, ki se pojavljajo v zelo nizkih koncentracijah, težke kovine pa tiste med njimi, ki imajo gostoto večjo od 5 g cm^{-3} . Kovine v sledovih so lahko esencialne, organizmom nujno potrebne za delovanje njihovega metabolizma, ter neesencialne; vse so v visokih koncentracijah za organizme toksične.

Za kmetijstvo predstavljajo tla, onesnažena s težkimi kovinami velik problem, saj lahko težke kovine prehajajo v prehranjevalno verigo in postanejo nevarne tako za zdravje ljudi kot živali. Kemijska oblika, v kateri se težke kovine nahajajo v tleh, je pri tem bistvena, saj določa biodostopnost in mobilnost težkih kovin v tleh. Poznavanje skupne vsebnosti težkih kovin v tleh je pomemben kriterij, a ne tudi zadosten za oceno ekološkega vpliva. Zato je pomembno upoštevati, da se težke kovine v tleh nahajajo v talni raztopini, vezane izmenljivo na mineralni del tal, vezane na železove in manganove okside, vezane na organsko snov in vezane na karbonate (Leštan in sod., 2003). Vezavo težkih kovin na te talne frakcije ugotavljamo z metodo zaporednih, sekvenčnih, ekstrakcij, pri čemer za ekstrakcijo talnih frakcij uporabljamo zaporedje reagentov z različnimi kemičnimi lastnostmi.

Aktivnost kovin v onesnaženih tleh in njihova dostopnost rastlinam sta močno odvisni od frakcionacije težkih kovin v tleh (Maiz in sod., 2000). Kovinski ioni, topni v talni raztopini in izmenljivi iz talnih koloidov, predstavljajo frakcije, neposredno dostopne rastlinam (Leštan in sod., 2003). Variabilnost talnih lastnosti, kot so pH tal, kationska izmenjalna kapaciteta, vsebnost organske snovi, vsebnost mineralnega dela in skupna vsebnost težkih kovin, pogosto onemogoči neposredno sklepanje na usodo in toksičnost težkih kovin v tleh.

Povod za raziskovalno nalogo so bili rezultati predhodnih raziskav tal celjske regije, ki so kazali na močno onesnaženost tega območja s težkimi kovinami, in sicer s cinkom in tudi s svincem (Lobnik in sod., 1994), zaradi tamkajšnje intenzivne metalurške in kemične

industrije. Taka tla imajo velik vpliv na okolje, zato je še toliko bolj pomembno, da poznamo oblike, v katerih se težke kovine nahajajo v tleh, in dejavnike, ki vplivajo na njihovo obnašanje v tleh.

1.1 CILJ IN NAMEN RAZISKAVE

1. Z izbrano metodo sekvenčnih ekstrakcij ugotoviti deleže svinca in cinka, vezane na različne talne frakcije, na podlagi talnih vzorcev z različnih lokacij onesnaženega območja celjske regije.
2. Pokazati verjetne odvisnosti med posameznimi talnimi frakcijami svinca in cinka ter posameznimi talnimi lastnostmi na podlagi talnih vzorcev z različnih lokacij onesnaženega območja celjske regije. Ugotoviti, katere so te odvisnosti.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Predvidevamo, da je frakcionacija svinca in cinka odvisna od talnih lastnosti.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TEŽKE KOVINE

2.1.1 Kaj so težke kovine in njihov izvor

Težke kovine so kovine, katerih specifična gostota je večja od 5 g cm^{-3} oziroma atomsko število nad 20 (Barceló in Poschenrieder, 1990) in se v okolju pojavljajo v zelo nizkih koncentracijah ter predstavljajo manj kot 1% zemeljske skorje. Spadajo med elemente v sledovih.

Naravna vsebnost težkih kovin je posledica preperevanja matične podlage in je odvisna od mineralne sestave kamnine, na kateri se tla nahajajo ter biogeokemičnih procesov v tleh. Poleg naravnega izvora težkih kovin pa so kot vir onesnaženja pomembni številni antropogeni izvori (preglednica 1).

Težke kovine v tleh so stabilni, obstojni in trajni onesnaževalci okolja. V tleh se ne razgrajujejo, pač pa kopičijo. Njihova razpolovna doba v tleh je od nekaj deset do več tisoč let. Po nekaterih izračunih je razpolovna doba za koncentracijo svinca v tleh od 740 do 5400 let in za koncentracijo cinka v tleh od 70 do 510 let, odvisno od vrste tal, vsebnosti organske snovi in padavin (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Glavne poti usode težkih kovin so: vezava na organsko snov (imobilizacija), mobilizacija, kationska izmenjava, adsorpcija in desorpcija anionov, sprejem v rastline in spiranje skozi talni profil; k zmanjšanju vsebnosti težkih kovin v tleh prispevajo sprejem težkih kovin v rastline, spiranje in erozija tal (Kabata-Pendias in Pendias, 1984).

2.1.2 Svinec

Svinec (Pb) je kemijski element IV-A skupine periodnega sistema elementov, z atomskim številom 82, z atomsko maso $207,19 \text{ g mol}^{-1}$ in specifično gostoto $11,35 \text{ g cm}^{-3}$. Pojavlja se v oksidacijskih stanjih +2 in +4.

Pb se nahaja v večini kamnin zemeljske skorje. Več ga je v kislih vrstah magmatskih kamnin in ilovnatih sedimentih ($10\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$), medtem ko ga je v ultramafičnih kamninah in apnenčastih sedimentih manj ($0,1\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$) (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Svinec se lahko v tleh nahaja v čistih mineralnih oblikah. Primarna oblika je galenit ali svinčev sulfid (PbS), ki ima tudi največji gospodarski pomen. Poleg tega v tleh najdemo še gospodarsko manj zanimiva anglesit ali svinčev sulfat (PbSO₄) in cerusit ali svinčev karbonat (PbCO₃) (Mulligan in sod., 2001; Kabata-Pendias in Pendias, 1984).

Koncentracija Pb v tleh je odvisna od matične podlage in antropogenega vnosa Pb. Pb se v tleh najpogosteje nahaja v obliki nedostopnih koordinacijskih ionskih zvrsti, kot so: $\text{Pb}(\text{CO}_3)$, $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{Cl})^+$, PbHCO_3^+ . V nizkih koncentracijah se svinec nahaja v talni raztopini v ionski obliki Pb^{2+} , vendar se v kislih tleh koncentracija svineca v talni raztopini lahko zviša in s tem se poveča dostopnost svineca.

Pb je med težkimi kovinami v tleh najmanj mobilna (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Močno se veže na adsorpcijski kompleks tal, zato večinoma ostaja v vrhnjih slojih tal, vezan na netopne stabilne mineralne oblike (Imperato in sod., 2003) – na glinene minerale in na organsko snov, v kateri so pogosto ugotovljene največje koncentracije Pb (Kabata-Pendias in Pendias, 1984) – kot tak je težko dostopen za rastline.

Biološka dostopnost Pb je odvisna od pH tal, deleža organske snovi in deleža glinenih delcev v tleh (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Sprejem Pb v rastline je pasiven, stopnja sprejema pa je odvisna predvsem od pH tal. Absorpcija Pb poteka večinoma preko koreninskih laskov, Pb se v koreninah tudi kopiči, translokacija v nadzemne dele pa je omejena in počasna (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Na onesnaženih območjih pride do nalaganja Pb iz atmosfere na nadzemne dele rastlin.

Ionski radij Pb je podoben ionskemu radiju kalija (K), zato lahko Pb izomorfno nadomesti K v silikatnih kristalnih strukturah (Davies, 1990). Geokemijske lastnosti iona Pb^{2+} so podobne dvovalentnim zemeljsko alkalijskim kovinam, zato ima svinec sposobnost zamenjave barijevega iona Ba^{2+} , stroncijevega iona Sr^{2+} in celo kalcijevega iona Ca^{2+} na sorptivnih mestih (Kabata-Pendias in Pendias, 1984).

2.1.2.1 Onesnaževanje tal s svincem

Svinec se v tleh lahko nahaja naravno, kot smo opisali v poglavju 2.1.2. Njegova povprečna koncentracija je $20 \mu\text{g g}^{-1}$ tal (Ross, 1996). K bistveno višjim koncentracijam svineca v tleh, kot so naravne, prispevajo antropogeni izvori svineca.

Pridobivanje in raba svineca imata že dolgo zgodovino. Že pred 2000 leti so Rimljani poznali tehnologijo za taljenje svinčevih zlitin. Zaradi fizikalnih lastnosti svineca so ga uporabljali predvsem v gradbeništvu za vodovodne cevi (Ross, 1994).

V današnjem času predstavljajo antropogeni izvori svineca v tleh precejšnje tveganje za žive organizme, za zdravje človeka. Onesnaževalci so številni: metalurška industrija in topilnice rud, bogatih s svincem; ob prometnih cestah in v mestih z gostim prometom so tla onesnažena s svincem zaradi motorjev z notranjim izgorevanjem, za katere smo včasih uporabljali gorivo s primesmi svineca; kmetijska zemljišča so onesnažena s svincem zaradi gnojenja s komposti in aktivnimi blati čistilnih naprav ter uporabe nekaterih insekticidov

(Leštan, 2002: 191); pomembna pri onesnaževanju s Pb sta še recikliranje akumulatorjev ter sežiganje in odlaganje odpadkov. Uporaba svinca je največja v avtomobilski industriji, kar 60% celotne uporabe svinca, in v gradbeništvu, sledi mu industrija barv (Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Adriano, 1986).

Večina emisij svinca, predvsem iz metalurških dejavnosti, se pojavlja v mineralnih oblikah, kot so PbS, PbCO₃ in PbSO₄, medtem ko se svinec v emisijah iz avtomobilskih izpuhov in pri izgorevanju fosilnih goriv deponira v obliki nestabilnih halidnih soli, kot so svinčev bromid (PbBr), svinčev bromklorid (PbBrCl), svinčev hidroksibromid (Pb(OH)Br), ki lahko hitro preidejo v okside, karbonate in sulfate (Kabata-Pendias in Pendias, 1984).

2.1.3 Cink

Cink (Zn) je kemijski element II-B skupine periodnega sistema elementov, z atomskim številom 30, z atomsko maso 65,37 g mol⁻¹ in specifično gostoto 7,13 g cm⁻³. Pojavlja se v oksidacijskem stanju +2.

Zn se enakomerno nahaja v vseh kamninah zemeljske skorje. V splošnem ga je več v kamninah vulkanskega izvora kot v sedimentih, najmanj ga je v peščenjakih (10-30 mg kg⁻¹). V bazičnih vulkanskih kamninah ga je 70-130 mg kg⁻¹ in v kislih vrstah 50-60 mg kg⁻¹ ter v sedimentih in skrilavcih 97-120 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Adriano, 1986; Leštan, 2002: 188). Cink se v tleh najpogosteje pojavlja kot cinkova svetlica ali cinkov sulfid (ZnS) (Leksikon ..., 1982: 137)

Zn se v večini talnih tipov kopiči v zgornjih plasteh tal, kjer se veže adsorpcijsko na glinene minerale in organsko snov (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Najbolj pogosta in tudi mobilna oblika so cinkovi ioni Zn²⁺. V talni raztopini pa se pojavljajo še druge ionske zvrsti cinka: ZnCl⁺, ZnOH⁺, ZnHCO₃⁺, Zn(OH)₂, ZnO, ZnCO₃, ZnO₂²⁻.

Mobilnost Zn ionov je odvisna od pH tal. Najbolj mobilni so v kislih (pH 4-5) mineralnih tleh, v alkalnem (pH 7-8) se veže na minerale glin in na organske komponente tal, s katerimi tvori topne in netopne komplekse. Topnost in dostopnost Zn je v negativni zvezi z nasičenostjo tal s kalcijevimi in fosforjevimi spojinami (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Dostopnost cinka zavirajo tudi baker, železo, mangan in dušik.

Cink vstopa v rastline v hidratizirani obliki ali kot Zn²⁺ ion. Sprejem cinka v rastlino je odvisen predvsem od rastlinske vrste – mnoge rastline imajo veliko toleranco na povečane vsebnosti Zn (Kabata-Pendias in Pendias, 1984) – od reakcije tal in prisotnosti antagonističnih ionov, kot so kalcij, železo, baker, fosfor in nikelj. Nevarno je, kadar ga zaradi podobne kemične sestave zamenjuje kadmij, ki deluje precej bolj toksično. Cinka je

v rastlinah največ v koreninah, v nadzemnih delih, predvsem v starejših listih, najmanj ga je v plodovih. Kadar je koncentracija cinka v tleh velika, je tudi transport po rastlini večji in obratno (Kabata-Pendias in Pendias, 1984).

2.1.3.1 Onesnaževanje tal s cinkom

Cink se v tleh lahko nahaja naravno, kot smo opisali v poglavju 2.1.3. Njegova povprečna koncentracija je od 10 do 300 $\mu\text{g g}^{-1}$ tal (Leštan, 2002: 188). K bistveno višjim koncentracijam cinka v tleh, kot so naravne, prispevajo antropogeni izvori cinka.

Začetek izkoriščanja cinka sega v obdobje 500 let pred našim štetjem, danes pa je cink četrta najpogosteje uporabljena kovina. Največ se uporablja v avtomobilski industriji kot antikorozijsko sredstvo, v farmacevtski industriji za proizvodnjo mazil in zdravil, v kemični industriji predvsem za proizvodnjo belil, barv in v proizvodnji pločevine ter v kmetijstvu v sredstvih za varstvo rastlin in v mineralnih gnojilih (Adriano, 1986); cink se v obliki topnih organskih kompleksov, neposredno dostopnih rastlinam, pojavlja v mestnih odpadnih blatih, ki se uporabljajo kot organska gnojila (Kabata-Pendias in Pendias, 1984), prav tako je pogost stranski proizvod pri galvanizaciji in metalurških procesih. Pri pridobivanju in predelavi cinka predstavlja največji problem tudi hkratno onesnaženje s kadmijem, ki je za okolje veliko bolj obremenilen in bolj toksičen kot cink.

2.1.4 Toksičnost težkih kovin

Kovine v sledovih so lahko v nizkih koncentracijah nujno potrebne (esencialne) za pravilno delovanje živega organizma ali pa nepotrebne (neesencialne). Kadar je njihova količina močno presežena, jih večina postane toksičnih. Alloway (1990) ločuje tri dejavnike, ki ponazarjajo, ali je nek element esencialnega pomena za rast in razvoj organizma: organizem ne more rasti in razviti svojega življenjskega kroga brez zadostne količine tega elementa, elementa ne more v celoti nadomestiti drug element, element neposredno vpliva na organizem in sodeluje pri presnovi.

Težke kovine se v tleh akumulirajo in lahko od tod onesnažujejo talno raztopino ter na ta način, preko rastlin, prehajajo v višje nivoje prehranjevalne verige. Možen je tudi vnos težkih kovin v organizem z geofagijo, to je z vnosom prsti z namernim ali neprostovoljnim zaužitjem prsti, tudi zaradi slabo oprane hrane. Po nekaterih ocenah odrasla oseba zaužije 10 mg prsti na dan (Abrahams, 2002, cit. po Finžgar, 2003: 10).

Toksični vplivi težkih kovin pri živali in človeku se odražajo v kancerogenosti, mutagenosti, v blokadi encimskih aktivnosti in motnjah presnove ter se akumulirajo v organizmu; pri rastlinah se toksičnost kaže v inaktivaciji encimov, v blokiranju

funkcionalnih skupin biološko pomembnih molekul in v poškodbah celičnih membran (Ross, 1994).

2.1.4.1 Toksičnost svinca

Pb je prevladujoč in zelo razširjen onesnaževalec. Toksične učinke svinca so poznali že v Stari Grčiji. Na listi, ki jo objavlja ameriška Agencija za varstvo okolja (EPA), in ki trenutno vključuje 275 nevarnih snovi, je svinec po oceni tveganja glede na potencialno nevarnost za človeka uvrščen na prvo mesto (Leštan, 2002: 217).

Za rastline svinec sicer ni esencialen element, po nekaterih raziskavah pa naj bi svinčeve soli v nizkih koncentracijah (2-6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ tal) pozitivno vplivale na rast rastlin (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). V rastlinskih tkivih lahko svinec zaradi biološkega antagonizma zamenja kalcij in nekatere druge elemente. Toksični učinki svinca na rastline se kažejo kot inhibicija respiracije in fotosinteze (Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Leštan, 2002: 191). Po nekaterih podatkih lahko rastline zaradi zmanjšane translokacije svinca v nadzemne dele tolerirajo tudi od 500 do 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ tal Pb (Adriano, 1986).

Glavna pot vnosa svinca v telo človeka je zaužitje prsti in vdihovanje s svincem bogatih prašnih delcev (vetrna erozija tal). Svinec zaužijemo tudi s hrano. Po podatkih Svetovne zdravstvene organizacije (WHO) je zmerno zaužitje 20-282 $\mu\text{g dan}^{-1}$ Pb, za nevarno se šteje, če zaužijemo več kot 500 $\mu\text{g dan}^{-1}$ Pb (WHO, 1996a). Posebno ogrožena skupina so otroci, ki 50% svinca zaužijejo direktno z geofagijo iz onesnaženih tal in ga 40-50% sprejetega njihovo telo tudi zadrži. Odrasli zadržijo 10-50% sprejetega svinca (Leštan, 2002: 191).

Svinec pri človeku povzroča metabolne, krvne in ledvične bolezni, ovira vezavo Fe na protoporfirin, povzroča anemijo, pri odraslih tudi hipertenzijo. Svinec povzroča motnje v reprodukciji, sorazmerno neovirano prehaja skozi placento. Pri otrocih, ki še nimajo popolnoma razvite bariere med krvjo in možgani, lahko prehaja direktno v možgane in jih poškoduje, kar se odraža kot hiperaktivnost, izpad motoričnih funkcij, encefalopatije, zaostalosti. Zastrupljanje s svincem je eden glavnih zdravstvenih problemov v številnih delih sveta. Zlasti velja to za dolgotrajno uživanje svinca v koncentracijah, ki naj bi bile sicer nestrupene (Leštan, 2002: 191).

2.1.4.2 Toksičnost cinka

Zn je v nasprotju s svincem esencialen element za rastline, živali in človeka. V rastlinah ima vlogo aktivatorja nekaterih encimov (dehidrogenaz, proteinaz in fosfohidrolaz) in omogoča neovirano rast in razvoj. Pogosto ga v tleh celo primanjkuje, ker je vezan na trdno fazo tal, ali pa njegovo dosegljivost za rastline zmanjšujejo antagonistični kalcij,

železo, baker in nikelj. Fitotoksičnost cinka za rastline se pojavi predvsem v kislih tleh, kjer se lahko pojavijo višje koncentracije dostopnega cinka v tleh (Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Leštan, 2002: 188). Pri večini rastlin je meja toksičnosti za cink $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ suhe snovi (Adriano, 1986).

Pri človeku in živalih se prav tako lahko rad pojavi primankljaj cinka, saj ga v hrani pogosto primanjkuje. Pomanjkanje cinka se kaže v slabem apetitu, anemiji, zaostali rasti, spolni nedozorelosti, slabšem imunskem sistemu in kožnih ranah. Moten je metabolizem ogljikovih hidratov, metabolizem proteinov ter ekspresija genov. Po priporočilih WHO je dnevna potreba za odrasle organizme $15\text{-}22 \text{ mg dan}^{-1}$ cinka. Maksimalna sprejemljiva količina za vnos cinka je 1 mg kg^{-1} telesne teže na dan. Količine, ki so večje od 150 mg dan^{-1} , povzročajo oslabitev imunskega sistema; zaradi cinkovega antagonizma z bakrom lahko večje količine cinka povzročijo pomanjkanje bakra v telesu (WHO, 1996b; Leštan, 2002: 188-189).

2.2 ZAKONODAJA S PODROČJA ONESNAŽEVANJA IN VARSTVA TAL

Po Uredbi o ugotavljanju onesnaženosti kmetijskih zemljišč in gozda (Uredba ..., 2004) so tla onesnažena takrat, kadar vsebujejo toliko škodljivih snovi, da se zmanjša njihova samoočiščevalna sposobnost, poslabšajo fizikalne, kemijske in biotične lastnosti, je zavirana ali preprečena rast rastlin, se onesnažuje podtalnica oziroma rastline, ali je zaradi škodljivih snovi kako drugače okrnjena trajna rodovitnost tal.

Škodljive oziroma po terminologiji Zakona o varstvu okolja (Zakon ..., 1993) nevarne snovi, ki lahko povzročijo onesnaženje tal, so:

- nevarni in posebni odpadki: gošče kumunalnih in drugih čistilnih naprav ter greznic, razne odpadne snovi iz industrije, kompostirane odpadne snovi, radioaktivni odpadki in podobni odpadki
- oporečne vode in zrak
- gnojevka in gnojnica
- mineralna gnojila
- fitofarmacevtska sredstva
- mulj iz rečnih strug in jezer
- druge potencialno škodljive snovi, ki neugodno delujejo na lastnosti tal ter zavirajo rast rastlin ali onesnažujejo zrak in vodo.

Problemi z onesnaženostjo tal s težkimi kovinami in toksičnost težkih kovin sta številne države privedla do omejevanja pridelave hrane na onesnaženih območjih; določene so bile

tudi dovoljene vrednosti vnosa težkih kovin pri gnojenju tal s komposti in blati čistilnih naprav.

Države po svetu so sprejele zakonodaje s področja onesnaževanja in varstva tal, ki pa se razlikujejo v dovoljenih vrednostih škodljivih snovi v tleh. V Sloveniji področje težkih kovin v tleh obravnava Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba ..., 1996) (preglednica 2). Na osnovi ekotoksikoloških študij, ocen tveganja za rastline, živali, ljudi, pitno vodo in druge dele okolja so definirane različne vrednosti za imisije snovi v tleh* (Uredba ..., 1996):

- mejna imisijska vrednost je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni takšno obremenitev tal, da se zagotavljajo življenjske razmere za rastline in živali, in pri kateri se ne poslabšuje kakovost podtalnice ter rodovitnost tal. Pri tej vrednosti so učinki ali vplivi okolja na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi.
- Opozorilna imisijska vrednost je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni pri določenih vrstah rabe tal verjetnost škodljivih učinkov in vplivov na zdravje človeka in okolje.
- Kritična imisijska vrednost je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Tla v Sloveniji so v splošnem dokaj neonesnažena s težkimi kovinami v primerjavi z industrijsko bolj razvitimi zahodnimi državami, obstaja pa kar nekaj območij, kjer so koncentracije težkih kovin v tleh povišane. Območje Celja je močno onesnaženo z Zn, s Cd in Pb (Lobnik in sod., 1994). Na območju Jesenic v bližini železarne so zelo visoke vsebnosti Ni, Co, Cr, Fe, Mn, Cd, Zn in Pb, zaradi dolgoletne obremenitve tal in obsežnih padavin so povišane koncentracije teh kovin tudi v globjih plasteh tal (Zupan, 1999, cit. po Grčman, 2001: 3). Območje Ljubljane ni močno onesnaženo, povečane vsebnosti Pb, ki izvira iz prometa, so predvsem ob glavnih cestah, svinca pa je preveč tudi v spodnjih plasteh tal, Mestna deponija je preobremenjena z Zn, s Cu in Pb (Leštan in sod., 1999/2000). S Pb in z Zn ter s Cd je onesnažena Mežiška dolina (Prpić-Majić in sod., 1996, cit. po Grčman, 2001: 3; Kerin, 1974, cit. po Grčman, 2001: 3; Souvent, 1992, cit. po Grčman, 2001: 3), s Hg je onesnažena Idrija (Leštan in sod., 1999/2000). Onesnažena so tudi območja ob prometnicah (Vidic in sod., 1997, cit. po Grčman, 2001: 3).

* Imisija snovi v tleh je gostota posamezne nevarne snovi v tleh in se izraža v mg ali $\mu\text{g kg}^{-1}$ mase suhih tal (Uredba ..., 1996).

Preglednica 2: Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti nevarnih snovi v tleh v mg kg^{-1} (Uredba ..., 1996).

Nevarna snov:	Mejna vrednost (mg kg^{-1} suhih tal)	Opozorilna vrednost (mg kg^{-1} suhih tal)	Kritična vrednost (mg kg^{-1} suhih tal)
Kovine ekstrahirane z zlatotopko (razen Cr^{6+})			
Cd in njegove spojine	1	2	12
Cu in njegove spojine	60	100	300
Ni in njegove spojine	50	70	210
Pb in njegove spojine	85	100	530
Zn in njegove spojine	200	300	720
Celotni Cr	100	150	380
Šestvalentni Cr^{6+}			25
Hg in njegove spojine	0,8	2	10
Co in njegove spojine	20	50	240
Mo in njegove spojine	10	40	200
As in njegove spojine	20	30	55

Tla, ki so močno onesnažena, so mrtva tla, saj so izgubila samoočiščevalno sposobnost, ki je pogojena predvsem z mikroorganizmi v tleh. Taka tla lahko očistimo z različnimi metodami remediacije, to je z metodami čiščenja tal.

2.3 PROCESI V TLEH IN TALNE LASTNOSTI, KI VPLIVAJO NA FRAKCIONACIJO TEŽKIH KOVIN

Težke kovine se v tleh nahajajo v različnih ionskih oblikah, topnih v talni raztopini, in v različnih oblikah trdne faze tal. To porazdelitev težkih kovin v tleh med posamezne talne frakcije imenujemo frakcionacija težkih kovin. Oblike težkih kovin, ki so topne v talni raztopini in izmenljive s talnih koloidov, so mobilne in dostopne rastlinam. Kovine, vezane v kristalne rešetke glinenih mineralov, so nedostopne. Oblike težkih kovin, vezane na karbonate, železove in manganove okside ter vezane na organsko snov, so nemobilne in rastlinam nedostopne, odvisno od prisotnih fizikalnih in kemičnih lastnosti tal. Na splošno je v tleh le majhen del kovin v sledovih v rastlinam dostopnih oblikah (Kabala in Singh, 2001).

Frakcionacija in s tem biodostopnost težkih kovin je v veliki meri odvisna od porazdelitve težkih kovin med trdno in tekočo fazo v tleh. Premeščanje težkih kovin med obema fazama, od dostopnih do nedostopnih oblik in obratno, torej frakcionacijo težkih kovin v tleh, določajo številni procesi v tleh (Rieuwerts in sod., 1998; Leštan, 2002: 152):

- **Kationska izmenjava** je izmenljiva sorpcija kationov – prav tako kationov težkih kovin – na negativno nabitih površinah talnih koloidov, to je na površinah mineralov glin in humusa. Kationi iz talne raztopine s svojim pozitivnim nabojem nevtralizirajo negativni naboj površine talnih koloidov, ki se izmenjujejo glede na pH talne raztopine ter glede na koncentracijo in afiniteto kationov do izmenjalnih mest na talnih koloidih. Izraz ionska izmenjava je skupni izraz za kationsko in anionsko adsorpcijo, slednja v tleh poteka v manjšem obsegu.
- **Specifična adsorpcija** je proces vezave ionov težkih kovin z nabitimi površinami glinenih mineralov, s humusom in predvsem s hidriranimi kovinskimi oksidi, pri čemer se tvori kovalentna vez. Težke kovine se na izmenjalna mesta vežejo specifično v naslednjem prednostnem zaporedju: $Cd < Zn < Cu < Pb$. Specifična adsorpcija je odvisna od pH tudi ob nizkih koncentracijah težkih kovin. Vezna mesta za specifično adsorpcijo so selektivna za specifične katione težkih kovin, kar pomeni, da morebitna povečana koncentracija drugih kovinskih kationov bistveno ne vpliva na vezavo nekega specifičnega kationa težke kovine, če je njegova afiniteta do veznega mesta velika. Obraten proces adsorpcije je desorpcija.
- **Obarjanje** je proces, s katerim se težke kovine oborijo iz talne raztopine v obliki trdne faze kot fosfati, karbonati, sulfati ali hidroksidi. Na obarjanje vpliva pH talne raztopine in je manjše v kislih tleh. Obraten proces obarjanja je raztapljanje.
- **Nastanek koordinacijskih, kompleksnih spojin** je vezava enega ali večih organskih ali anorganskih ligandov na centralni kovinski ion. Organski ligandi so lahko topne huminske in fulvo kisline ter citronski in oksalni kislina, med anorganskimi ligandi pa sta najpomembnejša hidroksidni in kloridni ion. Berrow in Mitchell (1980, cit. po Rieuwerts in sod., 1998) navajata, da se do 99% težkih kovin v talni raztopini nahaja v obliki koordinacijskih spojin. Na vezavo težkih kovin v koordinacijskih spojinah pomembno vpliva afiniteta liganda do težke kovine.
- **Prodiranje v kristalne strukture mineralov** in izomorfna izmenjava ionov.
- **Biološka imobilizacija in mobilizacija** sta procesa, ki označujeta, prvi, prehod težkih kovin iz tal v žive organizme, predvsem v rastline, in drugi, nadaljevanje te poti po prehrabnih nivojih in verigah.

Na zgoraj naštetih procesih vplivajo talne lastnosti (Rieuwerts in sod., 1998; Leštan, 2002: 153):

- **pH tal** je najpomembnejši dejavnik, ki vpliva na koncentracijo topnih in s tem rastlinam dostopnih, v talni raztopini prisotnih težkih kovin. Topnost težkih kovin je pri nizkih pH vrednostih talne raztopine večja. Pri nizkem pH talne raztopine je

koncentracija protonov (H^+) večja, zato H^+ ioni močno konkurirajo in izpodrivajo katione težkih kovin iz tistih veznih mest talnih koloidov, ki sicer niso odvisna od pH. Elliott in sod. (1986, cit. po Rieuwerts in sod., 1998) ter Evans (1989, cit. po Rieuwerts in sod., 1998) navajajo, da se v kislih pogojih s procesi adsorpcije, ki prevladajo nad procesi obarjanja, zniža koncentracija težkih kovin v talni raztopini, in da v alkalnih pogojih poteka obraten proces, da je specifična adsorpcija prav tako odvisna od pH tal in lahko nevtralen pH pri nastanku koordinacijskih spojin povzroči dodatno imobilizacijo težkih kovin, proces nastajanja koordinacijskih spojin pa je manjši v kislih tleh.

- **Delež organske snovi v tleh** vpliva na obseg kationske izmenjave težkih kovin in specifične adsorpcije težkih kovin. Organska snov ima veliko sposobnost adsorpcije zaradi močno izraženega negativnega naboja in velike disperznosti. Kadar je delež vsebnosti organske snovi v tleh velik, se težke kovine večinoma akumulirajo v zgornjih talnih horizontih (Čirić, 1989: 87-88). Poleg tega težke kovine tvorijo z raztopljeno organsko snovjo v tleh koordinacijske spojine, le-te, raztopljene v talni raztopini, omogočajo izpiranje težkih kovin iz tal.
- **Tekstura tal** vpliva na razporeditev težkih kovin med frakcije peska, melja in gline v tleh (in s tem na topnost težkih kovin v tleh), in sicer v naslednjem prednostnem zaporedju: glina > melj > pesek (Andersson, 1979, cit. po Rieuwerts in sod., 1998). Na splošno velja, da se težke kovine zadržujejo večinoma v frakcijah finejših talnih delcev – kot je glina (< 2 μm) – ki imajo zaradi svoje majhnosti večjo specifično površino, s katero lahko reagirajo težke kovine.
- **Delež gline v tleh** označuje vsebnost glinenih mineralov v tleh, ki omogočajo adsorpcijo težkih kovin tako z ionsko izmenjavo kot s specifično adsorpcijo (Farrah in Pickering, 1977, cit. po Rieuwerts in sod., 1998). Količina adsorbirane težke kovine je za različne tipe glinenih mineralov različna, večinoma pa neodvisna od pH talne raztopine. Riffaldi in sod. (1976, cit. po Rieuwerts in sod., 1998) pa ugotavljajo, da je glina poleg organske snovi glavni dejavnik, ki vpliva na adsorpcijo svinca v tleh.
- **Železovi in manganovi oksidi** vplivajo na znižanje koncentracije težkih kovin v talni raztopini z reakcijami obarjanja težkih kovin v netopne spojine ter s specifično adsorpcijo težkih kovin. Afiniteta oksidov do težkih kovin je različna. Manganovi oksidi imajo močnejšo afiniteto do svinca, med tem ko imajo do cinka tako železovi kot manganovi oksidi približno enako afiniteto.
- **Ostali kationi in anioni v talni raztopini** lahko, kadar so v tleh prisotni v višjih koncentracijah, vplivajo na večje tekmovanje za vezna mesta na trdnih fazah tal, ki so na razpolago za ionsko izmenjavo ali specifično adsorpcijo. To lahko vodi do višjih koncentracij težkih kovin v talni raztopini. Med nekaterimi kationi se zaradi podobnih kemičnih lastnosti pojavlja antagonizem, na primer kompeticija

med kationi kalcija in svinca; kompeticija med bakrom, železom, manganom in na drugi strani cinkom, tudi kadmij je znan antagonist cinku. Koncentracija tako organskih kot anorganskih anionov v talni raztopini lahko pomembno vpliva na topnost težkih kovin v tleh, tvorijo se kompleksne in stabilne spojine s težkimi kovinami, na primer nastanejo slabo topne soli med anioni fosfatov, anioni sulfatov in kationi svinca, kar vpliva na zmanjšanje količine svinca prisotnega v talni raztopini (Farrah in Pickering, 1977).

- **Redoks potencial (Eh)** predstavlja težnjo tal in drugih sistemov po sprejemanju ali oddajanju elektronov, kar ustvarja razliko potencialov in s tem omogoči prenos elektronov. Redoks skrajšano pomeni oksidacijsko-redukcijske reakcije, pri katerih poteka tok elektronov z reducenta k oksidantu. Visok redoks potencial lahko zasledimo v suhih, zračnih tleh, medtem ko se mokra tla in bogata z organsko snovjo nagibajo k nizkemu redoks potencialu (Evans, 1989). V splošnem velja, da so težke kovine in druge anorganske komponente tal bolj topne v mokrih tleh, torej v tleh z nizkim Eh.
- **Kationska izmenjalna kapaciteta (CEC)** je v največji meri odvisna od količine in vrste glinenih mineralov, organske snovi ter železovih in manganovih oksidov. V splošnem velja, da tla z večjim CEC sprejmejo večje količine težkih kovin (Adriano, 1986).

2.4 FRAKCIONACIJA TEŽKIH KOVIN V TLEH

Onesnaževanje s težkimi kovinami predstavlja veliko tveganje za okolje in zdravje, saj se težke kovine kopičijo v tleh, možen je njihov sprejem v rastline in s tem prehod težkih kovin v prehranjevalno verigo ter nevarnost onesnaževanja podtalnice in s tem pitne vode ter drugih voda.

Za določitev onesnaženosti nekega območja se največkrat uporabljajo metode za določitev skupne vsebnosti neke težke kovine. Te metode temeljijo na razklopu z močnimi kislinami ali na analizah z rentgenskimi žarki (x žarki) (Tessier in sod., 1979). Na težke kovine v tleh vplivajo geokemični in biogeokemični procesi, zaradi česar so težke kovine porazdeljene med različne talne faze ali frakcije (Rieuwerts in sod., 1998), kot smo že opisali v poglavju 2.3. Vse te oblike težkih kovin nimajo enakega vpliva na okolje in niso v celoti dostopne rastlinam in mobilne. Tako podatek o skupni vsebnosti težkih kovin v tleh ni zanesljiv in zadosten indikator biodostopnosti in mobilnosti posameznih frakcij težkih kovin v tleh (Rieuwerts in sod., 1998) in kot tak ne predstavlja zadostnega kriterija onesnaženja in dejanske stopnje tveganja. Navsezadnje lahko tla, onesnažena s težkimi kovinami, tudi čistimo, zato je za uspešnost remediacije takih tal potrebno poznavanje pojavnih oblik težkih kovin in njihove interakcije s tlemi (Tessier in sod., 1979; Ross, 1994).

Da bi torej lahko pojasnili za kakšno onesnaženje tal dejansko gre, moramo ugotoviti oblike oziroma frakcije, v katerih se težke kovine pojavljajo v tleh in s tem njihovo mobilnost in dosegljivost. Pri tem uporabimo metode za določitev frakcionacije težkih kovin v tleh, od katerih so vedno bolj v uporabi sekvenčne ekstrakcije.

Glavne oblike težkih kovin v tleh, ki jih lahko določamo s tehnikami sekvenčnih ekstrakcij, so (Berrow in Burridge, 1980, cit. po Ross, 1994):

1. Relativno mobilne oblike težkih kovin:
 - težke kovine v talni raztopini:
ioni, molekule, koordinacijske spojine, koloidi
 - izmenljive težke kovine:
lahko izmenljivi ioni v anorganskih in organskih frakcijah.
2. Relativno nemobilne oblike težkih kovin:
 - težke kovine v adsorpcijskih kompleksih: čvrsto vezani ioni
 - težke kovine, vključene v oborjenih seskvioksidih in netopne soli
 - težke kovine, vezane v kristalnih strukturah sekundarnih mineralov.

Reakcije, ki kontrolirajo frakcionacijo težkih kovin v tleh, so (glej tudi poglavje 2.3, stran 12): ionska izmenjava, adsorpcija in desorpcija, obarjanje in raztapljanje, tvorba površinskih kompleksov, vključevanje v kristalno strukturo sekundarnih mineralov ter biološka imobilizacija in mobilizacija.

Te reakcije so določene z lastnostmi tal (glej tudi poglavje 2.3, strani 12-14): s pH tal, z vsebnostjo organske snovi, s teksturo in strukturo tal, z vsebnostjo ter tipom glin in glinenih mineralov v tleh, z vsebnostjo in tipom železovih, manganovih in aluminijevih oksidov v tleh, z zračnostjo tal in nasičenostjo tal z vodo oziroma z redoks potencialom tal, s kationsko izmenjalno kapaciteto.

2.4.1 Določanje frakcionacije težkih kovin – metoda sekvenčnih ekstrakcij

Metoda sekvenčnih ekstrakcij je kemijski laboratorijski postopek izločanja težkih kovin iz talnih vzorcev v zaporednih ekstrakcijah z uporabo različnih ekstrakcijskih raztopin, s katerimi spreminjamo pogoje ekstrakcije, na primer ustvarimo rahlo kislo razmere, spremenimo redoks potencial raztopine, oksidiramo kompleksnejše strukture, kot je organska snov (Leštan in sod., 2003; Wassay in sod., 1998). Z vsako zaporedno ekstrakcijo izločimo težke kovine, ki so vezane na točno določeno komponento tal oziroma vezane na točno določeno talno frakcijo.

Pomen metode sekvenčnih ekstrakcij je ugotavljanje deležev težkih kovin v tleh, vezanih na posamezno talno frakcijo. To pomeni, da z metodo ugotavljamo, kolikšen je delež težkih kovin, prisotnih v talni raztopini, izmenljivo vezanih na talne koloide, vezanih na karbonate, vezanih na železove in manganove okside in vezanih na organsko snov ter obstoječih kot netopni preostanek. Metoda nam tako podaja informacijo o deležih rastlinam dostopnih težkih kovin, to je o mobilnih oblikah težkih kovin – vodotopne in s tem prisotne v talni raztopini, izmenljive s talnih koloidov (Kabala in Singh, 2001) – ter informacijo o deležih rastlinam nedostopnih težkih kovin, to je nemobilnih oblikah težkih kovin, kamor štejemo preostale frakcije. Te lahko poimenujemo tudi potencialno dostopne, ki to lahko postanejo zaradi procesov preperevanja in razgradnje.

V literaturi je zaslediti različne postopke metod sekvenčnih ekstrakcij za določanje oblik težkih kovin v tleh, ki pa se razlikujejo v številu zaporednih ekstrakcij ter vrsti in zaporedju uporabljenih reagentov. Na splošno se ekstrakcije začnejo z manj agresivnimi reagenti, ki so bolj selektivni za posamezne oblike težkih kovin, in končajo z bolj agresivnimi reagenti, ki so manj selektivni za posamezne oblike težkih kovin (Ross, 1994).

Do sedaj so bile uporabljane številne in različne metode sekvenčnih ekstrakcij. Večina jih je razvita na osnovi sheme, ki jo je leta 1979 prvi razvil in objavil A. Tessier s sodelavci. Njihova shema sekvenčnih ekstrakcij je bila razvita na podlagi ekstrakcij težkih kovin iz onesnaženih rečnih sedimentov in ločuje pet skupin talnih frakcij. Le-te so, sodeč po drugi literaturi, tudi sicer med najpogosteje uporabljanimi za določanje frakcionacije težkih kovin v tleh:

I. Izmenljivo vezane težke kovine

Težke kovine v tej skupini so na talne delce nespecifično adsorbirane in ionsko izmenljive. Procese adsorpcije in desorpcije dosežemo z reagenti, ki vplivajo na spremembe v ionski sestavi vode. Ti sprožijo sprostitve ionov, ki so z elektrostatičnimi privlačnimi silami vezani na negativno nabitih površinah talnih koloidov (Tessier in sod., 1979).

II. Težke kovine, vezane na karbonate

Večja kot je vsebnost karbonatov v tleh, večja je puferska sposobnost tal, posledično pa je tudi večja sposobnost takih tal za zadrževanje težkih kovin (Cabral in Lefebvre, 1998). Frakcija je dovzetna za spremembe pH. Čas, ki je potreben za raztapljanje karbonatov, je odvisen od vrste karbonatov, njihove vsebnosti, velikosti vzorca in velikosti talnih delcev (Tessier in sod., 1979).

III. Težke kovine, vezane na železove in manganove okside

Frakcija zajame težke kovine vezane na amorfne ali na kristalizirane železove, manganove, pa tudi aluminijeve okside. Ti oksidi so tako posamič kot skupaj odlična skladišča težkih kovin; v tleh so relativno stabilni, dokler so pogoji v tleh aerobni, nestabilni postanejo v

anaerobnih pogojih, ko preidejo v talno raztopino. Železovi in manganovi oksidi so v tleh prisotni kot konkrecije in prevleke na talnih delcih. Selektivni reagenti, ki jih izberemo za ekstrakcijo te talne frakcije, ne smejo reagirati z organsko snovjo ali silikatnimi minerali (Tessier in sod. 1979; Cabral in Lefebvre, 1998).

IV. Težke kovine, vezane na organsko snov

Težke kovine se vežejo na organsko snov z različnimi mehanizmi (z adsorpcijo, s tvorbo koordinacijskih spojin, s peptizacijo) ali pa so vezane v različnih živih organizmih. Organska snov se razgradi v procesih oksidacije, pri čemer pride do sprostitve ionov težkih kovin v talno raztopino (Tessier in sod., 1979).

V. Težke kovine, vezane v preostanku

Po ekstrakciji prvih štirih frakcij preostanek vsebuje v glavnem primarne in sekundarne minerale. Težke kovine so vezane v njihovi kristalni strukturi. V naravi se te težke kovine sprostijo le pod dolgotrajnimi vplivi okolja. V postopku ekstrakcije pa jih lahko sprostimo z razklopom z močnimi, koncentriranimi kislinami pri povišani temperaturi (Tessier in sod., 1979; Cabral in Lefebvre, 1998).

Pri metodi sekvenčnih ekstraktij se za izločitev posamezne talne frakcije uporabljajo ustrezni selektivni reagenti. Različni avtorji pri frakcionaciji uporabljajo različne reagente, vendar pa kljub številnim modifikacijam metod sekvenčnih ekstraktij prevladujejo splošna načela o vrsti reagenta za posamezno frakcijo (Ross, 1994):

- I. Za ekstrakcijo frakcije topnih težkih kovin in težkih kovin, izmenljivih s talnih koloidov: razredčene raztopine soli kalcijevega klorida (CaCl_2), kalcijevega nitrata ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), kalijevega nitrata (KNO_3), magnezijevega klorida (MgCl_2), magnezijevega nitrata ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), natrijevega nitrata (NaNO_3).
- II. Za ekstrakcijo frakcije težkih kovin, vezanih na karbonate: amonacetat (NH_4OAc), natrijev acetat (NaOAc).
- III. Za ekstrakcijo frakcije težkih kovin, vezanih na železove in manganove okside: reducirajoči reagenti hidroksilamin hidroklorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), amonijev oksalat ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$).
- IV. Za ekstrakcijo frakcije težkih kovin, vezanih na organsko snov: oksidirajoči reagenti vodikov peroksid (H_2O_2), natrijev perklorid (NaOCl), kalijev difosfat ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$).
- V. Za ekstrakcijo frakcije težkih kovin v preostanku oziroma vezanih v kristalno strukturo sekundarnih mineralov: kombinacija močnih, koncentriranih kislin dušikove (V) kisline (HNO_3) in fluorovodikove kisline (HF) ali HNO_3 in klorovodikove kisline (HCl) pri povišani temperaturi.

Metoda sekvenčnih ekstraktij je relativno preprosta, pa vendarle lahko v njenih postopkih naletimo na kar nekaj težav: občutljivost na variabilnosti pri izvedbi postopka, omejitve pri selektivnosti reagentov, ponovna adsorpcija ali obarjanje težkih kovin v različnih fazah ekstrakcije, preobremenitev kemijskega sistema ekstrakcije pri visokih vsebnostih težkih kovin (Ramos in sod., 1994; Chlopecka in sod., 1996). Tudi Förstner (1993) in Ross (1994) opozarjata na dejavnike, ki lahko vplivajo na rezultate in uspešnost metode: sušenje talnih vzorcev v peči s prisilnim prezračevanjem, čas ekstrakcije, izbira ekstrakcijskega reagenta, razmerje med maso tal in volumnom ekstrakcijske raztopine, volumen ekstrakcijske posode, ekstrakcijska temperatura ter čas in intenzivnost stresanja ekstrakcijskih raztopin. Kljub vsem tem težavam, ki imajo določen vpliv, pa metode sekvenčnih ekstraktij ostajajo široko uporabljan postopek pri preučevanju tal, onesnaženih s težkimi kovinami (Leštan in sod., 2003).

3 MATERIAL IN METODE

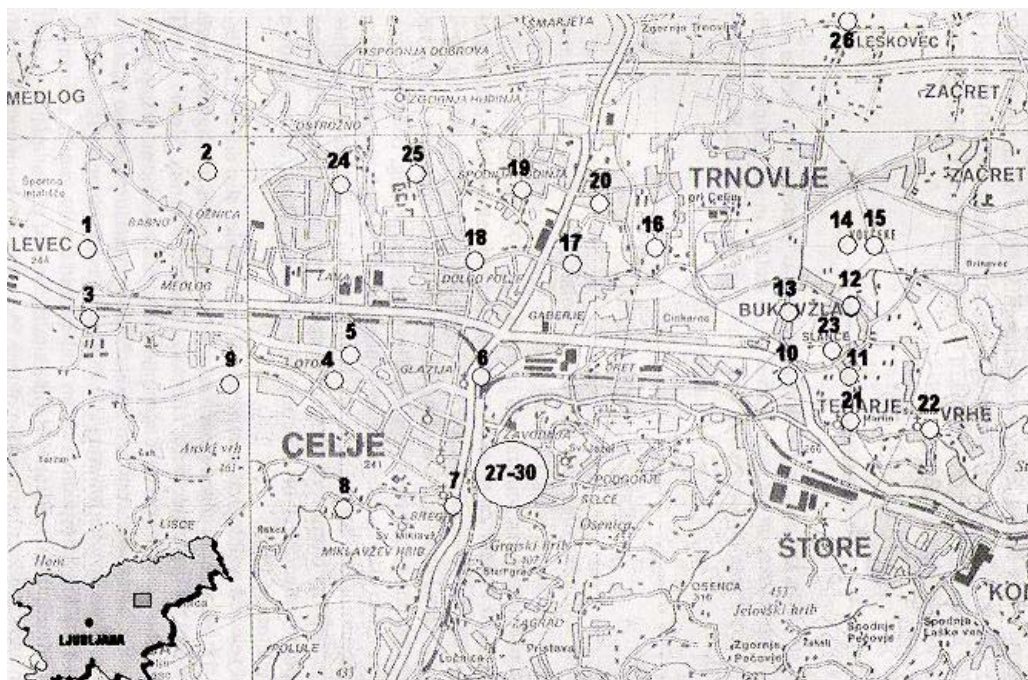
3.1 MATERIAL

3.1.1 Opis vzorčnega območja

Celjsko regijo smo izbrali na podlagi predhodnih raziskav Centra za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) (Lobnik in sod., 1989; Lobnik in sod., 1991). Le-te so kazale na onesnaženost tega območja s težkimi kovinami, in sicer s cinkom in tudi s svincem (Lobnik in sod., 1994). V celjski regiji se nahaja pestra industrijska dejavnost. Predvsem sem spadajo topilnica cinka, opekarna in jeklarna. Topografsko gledano je regija kotlina, za katero so značilne temperaturne inverzije, zaradi katerih se hladen zrak zadržuje na dnu kotline. V tako imenovanih jezerih hladnega zraka prihaja do zelo visokih koncentracij škodljivih snovi, ki se nato z vetrovi širijo preko cele kotline na območja, bolj oddaljena od vira onesnaženja (Leštan in sod., 2003; Lobnik in sod., 1989).

3.1.2 Vzorčenje tal

Talni vzorci, katerih vzorčenje je potekalo v okviru CPVO, so bili vzeti na 30 lokacijah celjske regije, pokritih s travnjem. Globino vzorčenja, 0-5 cm, smo izbrali zato, ker se glavnina koreninskega sistema travniških rastlin nahaja v tem območju. Lokacije vzorčenja so prikazane na sliki 1.



Slika 1: Zemljevid celjske regije z označenimi vzorčnimi točkami (Leštan in sod., 2003).

3.1.3 Talne lastnosti

Nekatere pomembnejše talne lastnosti in skupne vsebnosti svinca in cinka v tleh, ki smo jih uporabili za nadaljne analize, so podane v preglednicah 3 in 4. Talne lastnosti so predhodno analizirali sodelavci CPVO.

Preglednica 3: Vrednosti osnovnih talnih lastnosti 30 lokacij celjske regije.

Lokacija	pH (CaCl ₂)	Organska snov (%)	Pesek (%)	Melj (%)	Glina (%)	Kationska izmenjalna kapaciteta (mmol _c 100 g ⁻¹)
1	6,8	7,2	23,6	60	16,4	37,9
2	6,5	12,3	27	46,9	26,1	47,2
3	7,1	7,5	28,8	54,8	16,4	36,3
4	7,2	13,2	46,3	43,4	10,3	45,4
5	7	8,1	19,3	55	25,7	41,8
6	7	9,6	44,8	39,6	15,6	35,4
7	7	5,5	54,2	33,9	11,9	31,4
8	6,7	9,6	16	52,1	31,9	41,6
9	7,2	4	61,8	28,2	10	30,9
10	7	6,9	26,8	46	27,2	42,8
11	5,5	10,7	27,3	50,6	22,1	33,6
12	6,2	13	21,1	61,8	17,1	38,5
13	6,6	8,1	22	54,3	23,7	38,3
14	4,6	7,1	31,6	47,6	20,8	26,3
15	5,1	10,1	22,8	51,2	26	36,5
16	6,9	5,9	11,7	66,2	22,1	30,4
17	7,1	4	30,3	38,5	31,2	38,6
18	6,8	5,5	56,5	29,2	14,3	32,1
19	7	8	43,2	38,7	18,1	37
20	6,9	5,5	23,1	55,6	21,3	35,5
21	6,7	17,6	29,7	40	30,3	56,8
22	5,6	7,9	56,6	26,4	17	27,3
23	6,8	17,1	32,2	47,8	20	51,3
24	6,1	7,8	13,6	60,9	25,5	40,6
25	5,9	14,3	24	52,5	23,5	44,1
26	7,4	3,7	43,8	44,8	11,4	25,4
27	7,5	3,3	44	45	11	25
28	7,4	3	46,4	42,5	11,1	24,4
29	7,4	4	43,1	45,1	11,8	25,3
30	6,8	9,5	17	73	10	32,1

Preglednica 4: Skupne vsebnosti Pb in Zn v tleh (mg kg^{-1}) 30 lokacij celjske regije.

Lokacija	Skupni Pb (mg kg^{-1})	Skupni Zn (mg kg^{-1})
1	43,4	208
2	192	457
3	75,3	302
4	447	2848
5	223	619
6	1504	6178
7	94,2	351
8	86,1	427
9	46,2	170
10	185	809
11	376	1477
12	323	2100
13	202	1173
14	128	571
15	80,2	507
16	138	809
17	1690	5458
18	175	639
19	434	1540
20	380	1191
21	362	2420
22	192	704
23	369	2460
24	132	300
25	285	659
26	135	658
27	123	615
28	118	577
29	166,85	840
30	121,08	525

3.2 ANALITSKE METODE

Analize talnih vzorcev so potekale v laboratoriju CPVO. Za analize smo uporabili zračno suha tla, presejana skozi 2 mm sito. Analize, opisane pod točkama 3.3.1 in 3.3.2 so predhodno opravili sodelavci CPVO.

3.3.1 Določanje osnovnih talnih lastnosti

Kislost je bila določena elektrometrično v suspenziji 10 ml talnega vzorca in 50 ml 0,01 M CaCl_2 (SIST ISO 10390, 1996).

Organska snov je bila določena po metodi Walkley-Black (SIST ISO 14235, 1999).

Tekstura je bila določena s sedimentacijsko pipetno metodo (Janitzky, 1986; Soil survey laboratory methods manual, 1992). Teksturni razred je bil določen po ameriški teksturni klasifikaciji.

Kationska izmenjalna kapaciteta je bila določena kot vsota bazično delujočih kationov (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) in izmenljive kislosti (H^+) tal (Soil survey laboratory methods manual, 1992). Za določitev izmenljivih bazičnih kationov je bila uporabljena ekstrakcija z amonijevim acetatom, za določitev izmenljive kislosti pa ekstrakcija z BaCl_2 in trietanolaminom.

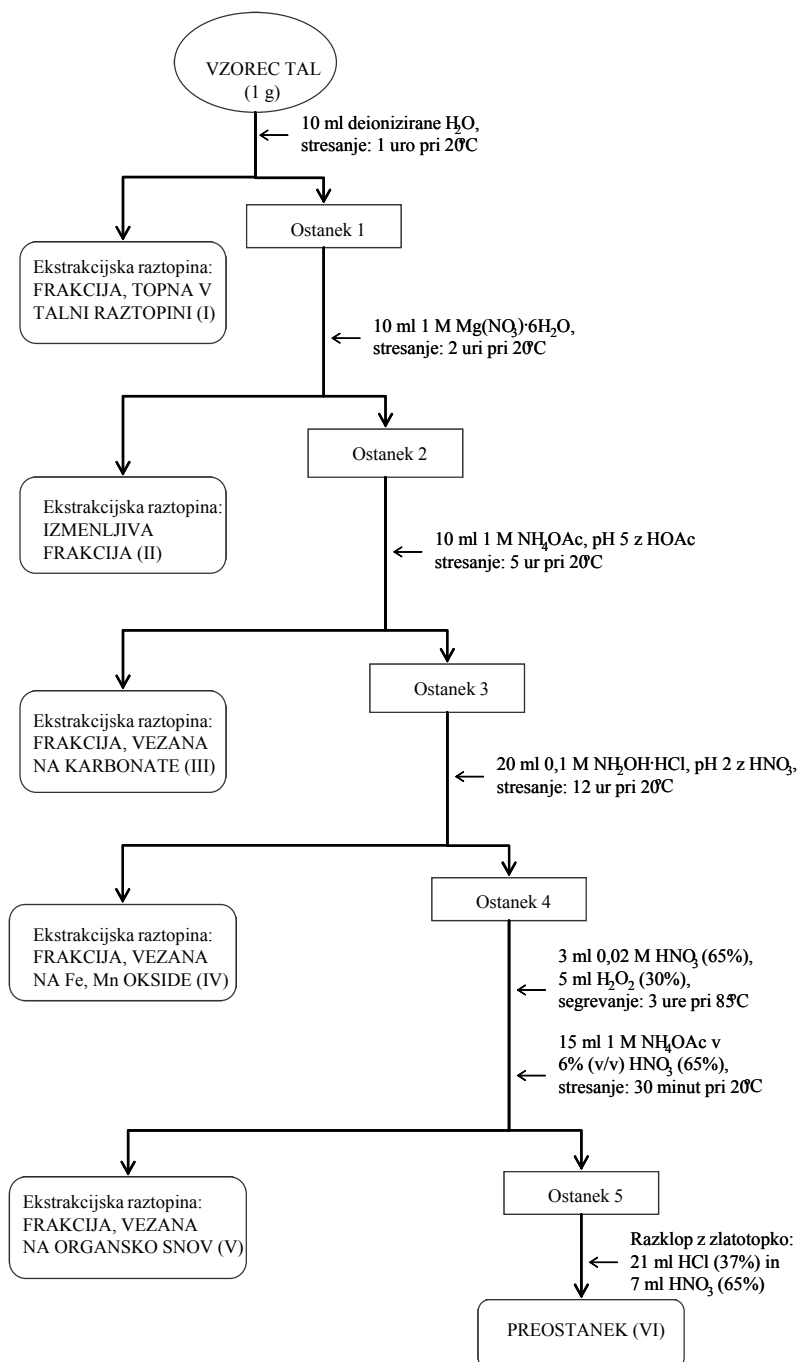
3.3.2 Določanje skupne vsebnosti težkih kovin v tleh

Skupna vsebnost težkih kovin v talnih vzorcih je bila določena po razkroju z zlatotopko (SIST ISO 11466, 1995; ISO/DIS 11047, 1995). Posamezen element je bil pomejen z metodo AAS (Perkin Elmer 1100). Kontrola analitskih postopkov je bila zagotovljena s slepimi vzorci in s standardnim referenčnim materialom (BCR 141R, Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium).

3.3.3 Določanje frakcionacije težkih kovin v tleh – metoda sekvenčnih ekstraktij

Frakcionacijo težkih kovin tridesetih talnih vzorcev celjske regije s talnimi lastnostmi, podanimi v preglednicah 3 in 4, smo določili z modificirano metodo sekvenčnih ekstraktij (Tessier in sod., 1979). Metoda, pri kateri smo s šestimi zaporednimi ekstraktijami v treh ponovitvah ob uporabi različnih ekstrakcijskih reagentov izločili težke kovine, vezane na posamezne talne frakcije, je prikazana na sliki 2 in povzeta v preglednici 5. Za vzorce smo uporabili 1 g zračno suhih tal. V postopku smo uporabljali stresanje ($400 \text{ streslajev min}^{-1}$) pri sobni temperaturi, 20°C . Po vsaki ekstrakciji smo s centrifugiranjem (4500 rpm , 3000 g , $r = 16 \text{ cm}$) ločili ekstrakcijsko raztopino (supernatant) od ostanka. Od II. frakcije dalje smo

ponovili ekstrakcijo še z 8 ml deionizirane vode (H_2O) ter vodni ekstrakt dodali ekstrakcijski raztopini. Težke kovine v ekstrakcijskih raztopinah smo izmerili z atomsko emisijsko spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES, Thermo-Jarrell Ash, Atomscan 25). Kontrolo analitskih postopkov smo zagotovili s slepimi vzorci in standardnim referenčnim materialom (BCR 60, Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium).



Slika 2: Shema sekvenčnih ekstrakcij; modificirana po Tessieru in sod. (1979).

Kontaminacijo vzorcev smo skozi celoten postopek preprečili s pranjem laboratorijskih posod s HNO_3 (65%) in nato z večkratnim splakovanjem z deionizirano vodo. Z istim namenom smo uporabljali deionizirano vodo ter posebno čiste kemikalije, testirane na možne težke kovine v sledovih.

Preglednica 5: Pregled reagentov v postopku sekvenčnih ekstrakcij, modificirana metoda (Tessier in sod., 1979).

Fracija težke kovine	Ekstrakcijska raztopina (reagent za 1 g zračno suhih tal)
Topna v talni raztopini (I)	10 ml deionizirane H_2O
Izmenljiva (II)	10 ml 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 ml deionizirane H_2O
Vezana na karbonate (III)	10 ml 1 M NH_4OAc (pH 5), 8 ml deionizirane H_2O
Vezana na Fe in Mn okside (IV)	20 ml 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 2), 8 ml deionizirane H_2O
Vezana na organsko snov (V)	3 ml 0,02 M HNO_3 (65%), 5 ml H_2O_2 (30%), 15 ml 1 M NH_4OAc v 6% (v/v) HNO_3 (65%), 8 ml deionizirane H_2O
Preostanek (VI)	Zlatotopka: 21 ml HCl (37%) in 7 ml HNO_3 (65%)

Težke kovine, topne v talni raztopini

V polipropilenske 50 ml centrifugirke smo natehtali 1 g zračno suhih, skozi 2 mm sito presejanih tal in dodali 10 ml deionizirane H_2O ter stresali 1 uro na stresalniku pri sobni temperaturi. Suspenzijo smo centrifugirali 40 minut. Supernatant, to je bistro ekstrakcijsko raztopino, smo odpipetirali v 20 ml polipropilensko plastenko ter ga shranili pri temperaturi 4°C do analize z ICP-AES (Thermo-Jarrell Ash, Atomscan 25), s katero smo določili vsebnost Pb in Zn za to frakcijo.

Izmenljive težke kovine

Ostanku iz prejšnje ekstrakcije smo dodali 10 ml 1 M raztopine $\text{Mg}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, stresali na stresalniku 2 uri pri sobni temperaturi in nato centrifugirali 40 minut. Supernatant smo odpipetirali v 20 ml polipropilensko plastenko. Ostanku smo dodali 8 ml deionizirane H_2O , stresali na stresalniku 5 minut, ponovno centrifugirali in supernatant dodali supernatantu ekstrakcije z $\text{Mg}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ter plastenko shranili pri temperaturi 4°C do analize z ICP-AES (Thermo-Jarrell Ash, Atomscan 25), s katero smo določili vsebnost Pb in Zn za to frakcijo.

Težke kovine, vezane na karbonate

Ostanku iz prejšnje ekstrakcije smo dodali 10 ml 1 M raztopine NH_4OAc (pH 5 smo uravnali z HOAc), stresali na stresalniku 5 ur pri sobni temperaturi in nato centrifugirali 40 minut. Supernatant smo odpipetirali v 20 ml polipropilensko plastenko. Ostanku smo dodali 8 ml deionizirane H_2O , stresali na stresalniku 5 minut, ponovno centrifugirali in supernatant dodali supernatantu ekstrakcije z NH_4OAc ter plastenko shranili pri

temperaturi 4°C do analize z ICP-AES (Thermo-Jarrell Ash, Atomscan 25), s katero smo določili vsebnost Pb in Zn za to frakcijo.

Težke kovine, vezane na Fe in Mn okside

Ostanku iz prejšnje ekstrakcije smo dodali 20 ml 0,1 M raztopine $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 2 smo uravnali s HNO_3), stresali na stresalniku 12 ur pri sobni temperaturi in nato centrifugirali 40 minut. Supernatant smo odpipetirali v 20 ml polipropilensko plastenko. Ostanku smo dodali 8 ml deionizirane H_2O , stresali na stresalniku 5 minut, ponovno centrifugirali in supernatant dodali supernatantu ekstrakcije z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ter plastenko shranili pri temperaturi 4°C do analize z ICP-AES (Thermo-Jarrell Ash, Atomscan 25), s katero smo določili vsebnosti Pb in Zn za to frakcijo.

Težke kovine, vezane na organsko snov

Ostanku iz prejšnje ekstrakcije smo dodali 3 ml 0,02 M raztopine HNO_3 (65%) in centrifugirke namestili v vodno kopel s temperaturo 85°C. Vzorcju smo postopoma dodali 5 ml H_2O_2 (30 %) in segrevali 3 ure, da je ves H_2O_2 izparel. Ohlajenemu vzorcju smo dodali 15 ml 1 M NH_4OAc v 6% (v/v) HNO_3 (65%), stresali 30 minut pri sobni temperaturi in centrifugirali 40 minut. Supernatant smo odpipetirali v 20 ml polipropilensko plastenko. Ostanku smo dodali 8 ml deionizirane H_2O , stresali na stresalniku 5 minut, ponovno centrifugirali in supernatant dodali supernatantu ekstrakcije z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ter plastenko shranili pri temperaturi 4°C do analize z ICP-AES (Thermo-Jarrell Ash, Atomscan 25), s katero smo določili vsebnost Pb in Zn za to frakcijo.

Ostanek

Ostanek iz prejšnje ekstrakcije smo iz centrifugirk kvantitativno prenesli v steklene posodice za razklop, dodali zlatotopko, to je 21 ml HCl (37%) in 7 ml HNO_3 (65%). Posodice smo opremili s povratnimi hladilniki in reakcijsko mešanico pustili stati 16 ur pri sobni temperaturi, nato pa jo segrevali 2 uri, ohladili in filtrirali skozi filter papir (črni trak) v 100 ml bučko in dopolnili z DIN-kislino (35 ml HNO_3 (65%) v 1 litru deionizirane vode) do 100 ml. Ekstrakcijsko raztopino smo prelili v 20 ml polipropilensko plastenko ter jo shranili pri temperaturi 4°C do analize z ICP-AES (Thermo-Jarrell Ash, Atomscan 25), s katero smo določili vsebnost Pb in Zn za to frakcijo.

3.3 STATISTIČNA ANALIZA

Rezultate meritev smo statistično analizirali z računalniškima programoma Statgraphics 4.0 in Microsoft Excel. Za ugotavljanje odvisnosti med talnimi lastnostmi, skupno vsebnostjo Pb in Zn ter talnimi frakcijami Pb in Zn smo izbrali metodo enostavne linearne regresije. Z razsevnimi grafikoni smo prikazali rezultate medsebojnih odvisnosti. Pri

statističnem sklepanju smo uporabili koeficient determinacije (r^2), s katerim smo ponazorili, kolikšen odstotek variabilnosti določene odvisne spremenljivke je z regresijskim modelom pojasnjen. Preostali del variabilnosti odvisne spremenljivke s tem regresijskim modelom ostane nepojasnen. Upoštevali smo 5% interval zaupanja.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 TALNE LASTNOSTI

Vrednosti posameznih talnih lastnosti so precej različne (glej preglednici 3 in 4). Njihov razpon glede na najmanjšo in največjo vrednost povzemamo v preglednici 6.

Preglednica 6: Posamezne talne lastnosti glede na njihovo najmanjšo in največjo vrednost za 30 talnih vzorcev celjske regije.

Talna lastnost	Najmanjša vrednost	Največja vrednost
pH tal	4,6	7,5
Organska snov (%)	3,0	17,6
Pesek (%)	11,7	61,8
Melj (%)	26,4	66,2
Glina (%)	10,0	31,9
Kationska izmenjalna kapaciteta (mmol _c 100 g ⁻¹)	24,4	56,8
Skupna vsebnost Pb (mg kg ⁻¹)	43,4	1690
Skupna vsebnost Zn (mg kg ⁻¹)	170	6178

pH tal je zmerno kisel (4,6) do rahlo bazičen (7,5) in je poglavitni faktor, ki vpliva na frakcionacijo svinca in cinka v tleh. Topnost svinca in cinka se poveča pri nizkih vrednostih pH, reakcije adsorpcije prevladajo nad reakcijami obarjanja in reakcijami nastajanja kompleksnih spojin. Vendar pa se adsorpcija zmanjšuje proporcionalno z nižanjem pH vrednosti, kar pripisujemo kompeticiji kationov svinca oziroma kationov cinka s protoni (H⁺) za adsorpcijska mesta na talnih koloidih (Leštan in sod., 2003). Pri tem so pomembne adsorpcijske reakcije pri pH vrednostih tal od 3 do 5 za svinec ter od 5 do 6,5 za cink. Reakcije obarjanja in reakcije nastajanja kompleksnih spojin tako za svinec kot za cink prevladujejo pri pH vrednosti tal od 6 do 7 (Rieuwertts in sod., 1998).

Delež organske snovi v tleh variira od 3,0 do 17,6%. Te vrednosti predstavljajo običajne vrednosti, ki so značilne za trajno travinje. Organska snov pomembno vpliva na frakcionacijo svinca in cinka v tleh s tvorbo kompleksnih spojin s svincem oziroma s cinkom ter z adsorpcijo in ionsko izmenjavo. Karboksilne skupine humusnih snovi ionizirajo ob zvišanem pH tal in formirajo bolj stabilne kovinske komplekse (Leštan in sod., 2003).

Tekstura talnih vzorcev prav tako močno variira. Frakcija gline pomembno vpliva na frakcionacijo svinca in cinka. Gline adsorbirajo svinec in cink v procesih ionske izmenjave in specifične adsorpcije. Adsorpcija je večinoma neodvisna od pH tal, vendar pa je le-to odvisno od različnih tipov glinenih mineralov (Leštan in sod., 2003).

Kationska izmenjalna kapaciteta je funkcija pH tal, vsebnosti organske snovi tal ter vsebnosti in tipa glinene frakcije v tleh ter se potemtakem spreminja glede na posamičen talni vzorec (Leštan in sod., 2003).

4.2 FRAKCIONACIJA SVINCA IN CINKA

Z metodo sekvenčne ekstrakcije smo ugotovili porazdelitev svinca in cinka po posameznih talnih frakcijah. Rezultati frakcionacije svinca in cinka v talnih vzorcih (mg kg^{-1}) za izbrane lokacije so prikazani v preglednicah 7 in 8. Standardne odklone (σ) smo izračunali za tri ponovitve za posamezen talni vzorec pri vsaki frakciji in so bili tako pri frakcionaciji svinca kot pri frakcionaciji cinka manjši od 10%. Končne izkoristke frakcionacije svinca in cinka smo izračunali ob upoštevanju izkoristkov vseh šestih stopenj sekvenčne ekstrakcije, tako variirajo v razponu od 70,1 do 139,5%. Povprečni končni izkoristek je dober in znaša za frakcionacijo svinca 91,2% ter za frakcionacijo cinka 86,7%.

4.2.1 Frakcionacija svinca

Frakcionacija svinca po deležih v posameznih talnih frakcijah je prikazana v preglednici 9. Največ svinca je bilo vezanega na organsko snov (35,8 – 71,1%) in na karbonate (2,0 – 43,5%) ali pa se je izločil v zadnji frakciji kot preostali Pb (10,4 – 53,4%). Močno zvezo med svincem in organsko maso so opisali tudi Kabata-Pendias in Pendias (1984) in temelji na raziskavah mnogih raziskovalcev. Li in Thornton (2001) poročata o značilni zvezi svinca in karbonatne frakcije. Kljub temu so Chlopecka in sod. (1996) ter Ramos in sod. (1994) ugotovili, da je večina Pb vezana na Fe in Mn okside ter na organsko frakcijo. V nasprotju s temi ugotovitvami je bil za večino naših talnih vzorcev delež frakcije Pb, vezanega na Fe in Mn okside, precej majhen (0 – 16,1%). Deleži svinca v oblikah, ki so neposredno dostopne rastlinam, to je topne v talni raztopini in izmenljive, se gibljejo večinoma v ničnih vrednostih, o podobnih nizkih vrednostih poročajo tudi drugi avtorji (Chlopecka in sod., 1996; Maiz in sod., 2000; Ramos in sod., 1994). Frakcionacijo svinca so za celjsko regijo opisali Leštan in sod. (2003) ter podobno tudi za Mežiško dolino Leštan in Grčman (2001).

4.2.2 Frakcionacija cinka

Frakcionacija cinka po deležih v posameznih talnih frakcijah je prikazana v preglednici 10. Zn je bil med posamezne frakcije sekvenčne ekstrakcije enakomerneje razporejen kot svinec. Delež frakcije cinka, topnega v talni raztopini, je bil zelo majhen (0 – 2,3%), prav tako delež izmenljivega cinka (0 – 28,5%). Prevladovali sta frakcija cinka, vezanega na organsko snov (14,8 – 56,2%), in frakcija preostalega cinka (14,2 – 75,3%). Kabala in Singh (2001) ter Rivero in sod. (2000) prav tako poročajo, da je frakcija preostalega cinka

Preglednica 7: Vsebnosti Pb v posameznih frakcijah (mg kg^{-1}) 30 talnih vzorcev celjske regije.

Lokacija	Skupni Pb (mg kg^{-1})	Frakcionacija Pb (mg kg^{-1})					Preostali Pb	Izkoristek (%)
		Topen v talni raztopini	Izmenljivi	Vezen na karbonate	Vezen na Fe, Mn okside	Vezen na organsko snov		
1	43	0,00 ± 0,00*	0,00 ± 0,00	1,24 ± 0,17	3,24 ± 0,21	34,79 ± 8,99	21,26 ± 1,20	139,5
2	192	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	10,19 ± 0,60	5,77 ± 0,43	133,77 ± 2,67	39,66 ± 0,50	98,6
3	75	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	7,49 ± 0,31	0,00 ± 0,00	37,78 ± 5,06	23,61 ± 3,31	91,5
4	447	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	48,15 ± 1,47	0,05 ± 0,09	257,57 ± 7,37	66,39 ± 2,15	83,3
5	223	0,05 ± 0,09	0,00 ± 0,00	22,86 ± 0,05	0,00 ± 0,00	96,58 ± 2,64	39,54 ± 0,46	71,3
6	1504	0,03 ± 0,04	0,00 ± 0,00	354,89 ± 56,51	3,31 ± 1,00	644,73 ± 86,48	192,38 ± 11,14	79,5
7	94	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	14,39 ± 0,44	0,00 ± 0,00	33,17 ± 0,42	27,22 ± 2,29	79,4
8	86	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	7,47 ± 0,38	3,46 ± 0,34	50,98 ± 3,41	23,63 ± 3,66	99,3
9	46	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	4,86 ± 0,25	0,00 ± 0,00	16,05 ± 1,98	23,97 ± 0,95	97,1
10	185	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	23,43 ± 2,33	0,25 ± 0,23	102,44 ± 5,29	39,65 ± 3,12	89,6
11	376	0,20 ± 0,19	2,87 ± 0,94	52,52 ± 2,48	53,85 ± 3,98	189,75 ± 4,22	34,88 ± 1,85	88,8
12	323	0,05 ± 0,03	0,00 ± 0,00	38,57 ± 0,77	10,97 ± 0,38	211,43 ± 7,33	42,77 ± 1,92	94,1
13	202	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	21,40 ± 0,34	11,58 ± 1,26	96,96 ± 1,92	38,85 ± 1,77	83,6
14	128	0,08 ± 0,08	1,95 ± 0,47	19,55 ± 0,10	17,33 ± 15,02	56,55 ± 1,25	23,54 ± 2,07	93,0
15	80	0,07 ± 0,02	0,00 ± 0,00	7,13 ± 0,20	5,71 ± 5,20	49,60 ± 1,31	27,34 ± 1,47	112,0
16	138	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	16,15 ± 0,58	0,02 ± 0,03	78,72 ± 9,59	33,29 ± 1,45	92,9
17	1690	0,07 ± 0,08	0,00 ± 0,00	676,61 ± 70,45	10,81 ± 1,94	676,80 ± 45,43	190,44 ± 14,85	92,0
18	175	0,02 ± 0,04	0,00 ± 0,00	38,75 ± 0,48	8,94 ± 0,75	101,42 ± 4,97	25,15 ± 1,74	99,6
19	434	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	105,38 ± 8,54	0,08 ± 0,11	179,92 ± 4,42	46,39 ± 4,33	76,4
20	380	0,04 ± 0,04	0,00 ± 0,00	76,00 ± 16,75	0,19 ± 0,30	147,59 ± 11,53	45,10 ± 2,89	70,8
21	362	0,06 ± 0,08	0,00 ± 0,00	57,72 ± 2,03	0,93 ± 0,36	214,59 ± 2,56	39,35 ± 1,03	86,4
22	192	0,06 ± 0,06	0,00 ± 0,00	35,67 ± 3,81	27,77 ± 5,55	100,45 ± 2,61	20,27 ± 1,05	95,9
23	369	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,00	60,57 ± 12,93	0,08 ± 0,07	225,30 ± 31,64	46,55 ± 2,52	90,1
24	132	0,06 ± 0,04	0,00 ± 0,00	5,67 ± 0,06	14,95 ± 1,38	73,91 ± 5,17	34,81 ± 1,70	98,0
25	285	0,02 ± 0,04	0,00 ± 0,00	35,28 ± 4,65	2,84 ± 1,04	200,37 ± 0,54	43,44 ± 10,29	98,9
26	135	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	10,45 ± 0,70	1,02 ± 0,94	76,20 ± 4,13	24,90 ± 4,11	83,4
27	123	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	9,09 ± 0,51	1,76 ± 0,24	74,20 ± 12,17	21,10 ± 18,32	86,3
28	118	0,01 ± 0,09	0,00 ± 0,00	11,11 ± 1,48	1,21 ± 1,11	59,75 ± 1,52	24,81 ± 1,15	82,1
29	167	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	14,35 ± 1,59	2,56 ± 1,09	88,31 ± 0,99	26,07 ± 4,01	78,7
30	121	0,06 ± 0,05	0,00 ± 0,00	3,94 ± 0,55	2,25 ± 0,21	79,06 ± 5,55	42,54 ± 7,20	105,6

*Rezultati so predstavljeni kot povprečje treh ponovitev ± standardni odklon (σ).

Preglednica 8: Vsebnosti Zn v posameznih frakcijah (mg kg^{-1}) 30 talnih vzorcev celjske regije.

Lokacija	Skupni Zn (mg kg^{-1})	Frakcionacija Zn (mg kg^{-1})					Izkoristek (%)	
		Topen v talni raztopini	Izmenljivi	Vežan na karbonate	Vežan na Fe, Mn okside	Vežan na organsko snov		Preostali Zn
1	208	0,00 ± 0,00*	0,01 ± 0,01	17,77 ± 0,20	36,41 ± 1,05	67,92 ± 18,77	83,73 ± 1,47	99,0
2	457	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	16,75 ± 0,27	33,03 ± 0,45	88,79 ± 1,68	247,57 ± 1,37	84,5
3	302	0,01 ± 0,02	0,03 ± 0,04	23,38 ± 0,82	3,59 ± 0,16	81,73 ± 35,11	149,85 ± 29,76	85,6
4	2848	0,32 ± 0,05	3,87 ± 0,34	443,39 ± 19,94	123,69 ± 4,96	965,39 ± 26,53	621,97 ± 11,63	75,8
5	619	0,00 ± 0,00	0,76 ± 0,25	36,75 ± 0,34	13,09 ± 1,25	166,31 ± 7,81	323,50 ± 2,54	87,3
6	6178	3,29 ± 1,51	5,92 ± 2,72	1371,73 ± 62,23	509,35 ± 16,54	2480,24 ± 568,77	1024,44 ± 74,64	87,3
7	351	0,04 ± 0,03	0,07 ± 0,06	34,90 ± 0,93	6,49 ± 0,14	56,78 ± 1,08	188,96 ± 0,75	81,8
8	427	0,05 ± 0,03	0,08 ± 0,05	54,50 ± 0,91	68,37 ± 2,71	107,95 ± 12,85	133,35 ± 12,70	85,3
9	170	0,02 ± 0,03	0,03 ± 0,06	12,30 ± 0,10	2,54 ± 0,11	22,03 ± 0,57	112,25 ± 1,39	87,7
10	809	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	97,88 ± 3,95	68,42 ± 7,82	336,28 ± 16,97	183,86 ± 3,25	84,8
11	1477	23,82 ± 3,21	42,87 ± 5,78	98,45 ± 34,05	213,30 ± 5,70	381,35 ± 7,78	276,08 ± 12,72	70,1
12	2100	3,19 ± 0,24	5,74 ± 0,44	230,10 ± 7,44	461,63 ± 9,24	642,36 ± 9,45	472,18 ± 23,94	86,4
13	1173	0,24 ± 0,03	0,43 ± 0,06	122,02 ± 5,33	178,38 ± 6,66	347,97 ± 12,10	349,81 ± 24,57	85,2
14	571	2,68 ± 0,24	152,08 ± 6,13	20,79 ± 2,31	43,13 ± 15,98	116,71 ± 3,42	198,27 ± 8,35	93,5
15	507	1,66 ± 0,06	2,99 ± 0,11	22,90 ± 5,00	36,47 ± 32,32	148,78 ± 8,07	165,29 ± 0,28	74,6
16	809	0,02 ± 0,03	0,03 ± 0,05	72,50 ± 0,85	39,15 ± 1,12	348,56 ± 27,89	183,02 ± 5,45	79,5
17	5458	0,22 ± 0,04	0,39 ± 0,07	1690,84 ± 370,82	683,06 ± 155,13	1458,16 ± 148,25	978,95 ± 121,16	88,2
18	639	0,08 ± 0,06	0,15 ± 0,10	76,99 ± 0,66	105,94 ± 2,75	218,26 ± 9,94	202,16 ± 7,85	94,5
19	1540	0,13 ± 0,03	0,23 ± 0,05	294,75 ± 38,98	80,76 ± 3,65	633,37 ± 31,55	334,06 ± 19,24	87,2
20	1191	0,03 ± 0,02	0,06 ± 0,04	204,94 ± 9,37	73,49 ± 4,55	416,04 ± 4,88	319,79 ± 15,80	85,2
21	2420	0,94 ± 0,05	1,68 ± 0,10	392,26 ± 14,00	189,16 ± 10,16	1110,79 ± 17,13	281,44 ± 2,19	81,7
22	704	2,34 ± 0,23	4,22 ± 0,41	60,51 ± 2,50	97,01 ± 5,84	193,94 ± 2,77	202,28 ± 1,75	79,6
23	2460	0,60 ± 0,04	4,05 ± 5,07	278,51 ± 5,60	93,73 ± 25,20	1055,34 ± 14,70	745,55 ± 44,83	88,5
24	300	0,15 ± 0,04	0,27 ± 0,07	21,79 ± 1,09	47,25 ± 2,13	71,36 ± 1,93	142,05 ± 11,24	94,3
25	659	0,24 ± 0,08	0,43 ± 0,14	31,26 ± 1,97	27,12 ± 1,53	182,30 ± 12,62	412,53 ± 46,20	99,2
26	658	0,00 ± 0,00	0,84 ± 0,03	54,85 ± 1,36	35,49 ± 3,31	356,50 ± 37,20	197,79 ± 68,36	98,1
27	615	0,00 ± 0,00	0,61 ± 0,05	48,37 ± 3,80	35,08 ± 0,55	299,69 ± 2,91	168,63 ± 57,21	89,8
28	577	0,02 ± 0,00	2,15 ± 1,64	52,71 ± 2,59	27,79 ± 1,75	275,66 ± 10,76	177,25 ± 13,90	92,8
29	840	0,34 ± 0,01	2,83 ± 2,26	72,77 ± 4,63	42,19 ± 3,02	326,21 ± 90,46	183,59 ± 50,45	74,8
30	525	0,12 ± 0,08	2,95 ± 1,10	25,92 ± 5,28	49,82 ± 1,73	218,22 ± 31,77	221,60 ± 18,96	98,8

*Rezultati so predstavljeni kot povprečje treh ponovitev ± standardni odklon (σ).

Preglednica 9: Deleži Pb v posameznih frakcijah (%) 30 talnih vzorcev celjske regije.

Lokacija	Frakcionacija Pb (%)					
	Topen v talni raztopini	Izmenljivi	Vežan na karbonate	Vežan na Fe, Mn okside	Vežan na organsko snov	Preostali Pb
1	0,0	0,0	2,0	5,4	57,5	35,1
2	0,0	0,0	5,4	3,0	70,6	20,9
3	0,0	0,0	10,9	0,0	54,8	34,3
4	0,0	0,0	12,9	0,0	69,2	17,8
5	0,0	0,0	14,4	0,0	60,7	24,9
6	0,0	0,0	29,7	0,3	53,9	16,1
7	0,0	0,0	19,2	0,0	44,4	36,4
8	0,0	0,0	8,7	4,0	59,6	27,6
9	0,0	0,0	10,8	0,0	35,8	53,4
10	0,0	0,0	14,1	0,2	61,8	23,9
11	0,1	0,9	15,7	16,1	56,8	10,4
12	0,0	0,0	12,7	3,6	69,6	14,1
13	0,0	0,0	12,7	6,9	57,4	23,0
14	0,1	1,6	16,4	14,6	47,5	19,8
15	0,1	0,0	7,9	6,4	55,2	30,4
16	0,0	0,0	12,6	0,0	61,4	26,0
17	0,0	0,0	43,5	0,7	43,5	12,2
18	0,0	0,0	22,2	5,1	58,2	14,4
19	0,0	0,0	31,8	0,0	54,2	14,0
20	0,0	0,0	28,3	0,1	54,9	16,8
21	0,0	0,0	18,5	0,3	68,6	12,6
22	0,0	0,0	19,4	15,1	54,5	11,0
23	0,0	0,0	18,2	0,0	67,8	14,0
24	0,0	0,0	4,4	11,6	57,1	26,9
25	0,0	0,0	12,5	1,0	71,1	15,4
26	0,0	0,0	9,3	0,9	67,7	22,1
27	0,0	0,0	8,6	1,7	69,9	19,9
28	0,0	0,0	11,5	1,2	61,7	25,6
29	0,0	0,0	10,9	1,9	67,3	19,9
30	0,0	0,0	3,1	1,8	61,8	33,3

Preglednica 10: Deleži Zn v posameznih frakcijah (%) 30 talnih vzorcev celjske regije.

Lokacija	Frakcionacija Zn (%)					
	Topen v talni raztopini	Izmenljivi	Vezan na karbonate	Vezan na Fe, Mn okside	Vezan na organsko snov	Preostali Zn
1	0,0	0,0	8,6	17,7	33,0	40,7
2	0,0	0,0	4,3	8,6	23,0	64,1
3	0,0	0,0	9,0	1,4	31,6	57,9
4	0,0	0,2	20,5	5,7	44,7	28,8
5	0,0	0,1	6,8	2,4	30,8	59,9
6	0,1	0,1	25,4	9,4	46,0	19,0
7	0,0	0,0	12,2	2,3	19,8	65,8
8	0,0	0,0	15,0	18,8	29,6	36,6
9	0,0	0,0	8,2	1,7	14,8	75,2
10	0,0	0,0	14,3	10,0	49,0	26,8
11	2,3	4,1	9,5	20,6	36,8	26,7
12	0,2	0,3	12,7	25,4	35,4	26,0
13	0,0	0,0	12,2	17,9	34,8	35,0
14	0,5	28,5	3,9	8,1	21,9	37,2
15	0,4	0,8	6,1	9,6	39,4	43,7
16	0,0	0,0	11,3	6,1	54,2	28,5
17	0,0	0,0	35,1	14,2	30,3	20,3
18	0,0	0,0	12,8	17,6	36,2	33,5
19	0,0	0,0	21,9	6,0	47,2	24,9
20	0,0	0,0	20,2	7,2	41,0	31,5
21	0,0	0,1	19,8	9,6	56,2	14,2
22	0,4	0,8	10,8	17,3	34,6	36,1
23	0,0	0,2	12,8	4,3	48,5	34,2
24	0,1	0,1	7,7	16,7	25,2	50,2
25	0,0	0,1	4,8	4,1	27,9	63,1
26	0,0	0,1	8,5	5,5	55,2	30,6
27	0,0	0,1	8,8	6,4	54,3	30,5
28	0,0	0,4	9,8	5,2	51,5	33,1
29	0,1	0,5	11,6	6,7	52,0	29,2
30	0,0	0,6	5,0	9,6	42,1	42,7

najbolj zastopana. Chlopecka in sod. (1996) so ugotovili, da je večina cinka vezana na okside in v frakciji preostalega cinka, da se zmeren delež cinka pojavlja v organski frakciji, in da je manjši delež vezan na karbonatno frakcijo. V nasprotju s temi ugotovitvami je bil v naših talnih vzorcih delež cinka v karbonatni frakciji na splošno večji (3,9 – 35,1%) kot v frakciji cinka, vezanega na Fe in Mn okside (1,4 – 25,4%). Frakcionacijo cinka za celjsko regijo so opisali Leštan in sod. (2003) ter podobno tudi za Mežiško dolino Leštan in Grčman (2001).

4.3 VPLIV TALNIH LASTNOSTI NA FRAKCIONACIJO SVINCA IN CINKA

V talnih vzorcih, ki smo jih analizirali, je bila variabilnost v porazdelitvi svinca in cinka med različne talne frakcije precejšnja. Sklepali smo, da je do tega prišlo zaradi razlik v lastnostih tal.

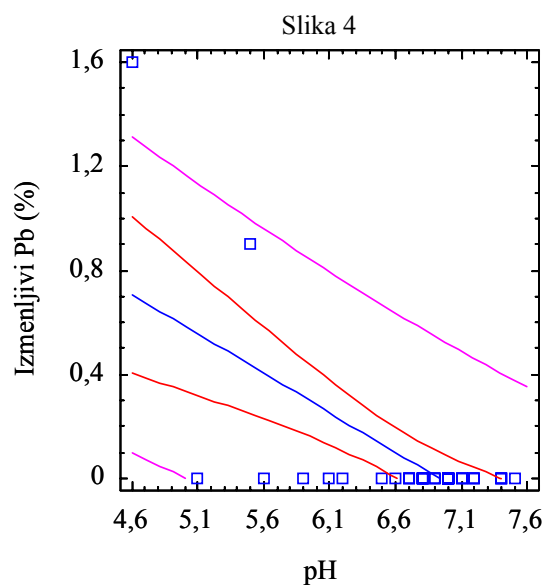
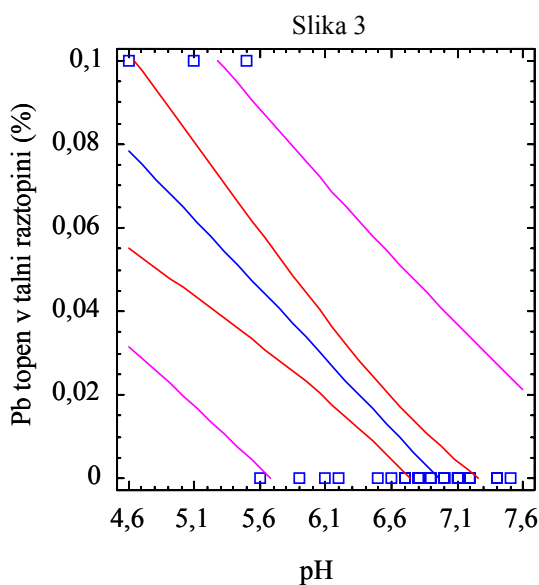
Za preučevanje možnih odvisnosti med talnimi lastnostmi 30 lokacij celjske regije (preglednica 3), skupno vsebnostjo svinca in cinka v tleh (preglednica 4) ter frakcionacijo svinca in cinka v tleh (preglednici 9 in 10) smo uporabili statistični model enostavne linearne regresije.

Rezultate medsebojnih odvisnosti pri 95% zaupanju smo prikazali z razsevnimi grafikoni. Meji intervala zaupanja ležita na hiperbolah: notranji hiperboli razsevnega grafikona prikazujeta povprečno napoved, zunanji hiperboli pa posamično napoved.

Določili smo koeficiente determinacije (r^2), ki izražajo odstotek variabilnosti odvisne spremenljivke, ki je pojasnjen z regresijskim modelom; preostali del variabilnosti odvisne spremenljivke z modelom ni pojasnjen. Upoštevali smo odvisnosti, pri katerih je verjetnost (p) manjša od 0,05 ($p < 0,05$) in zaupanje 95%.

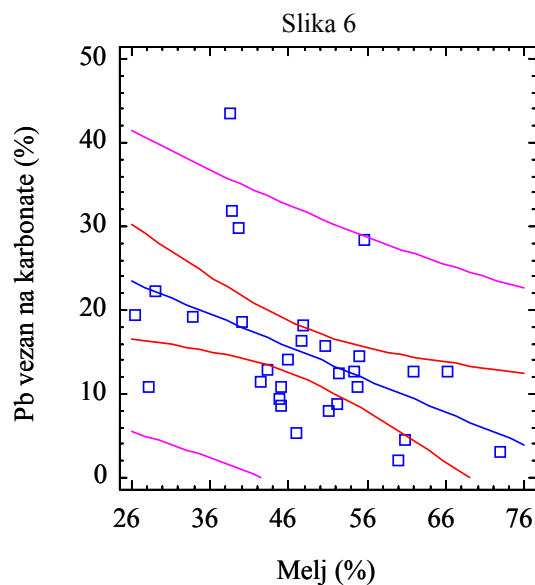
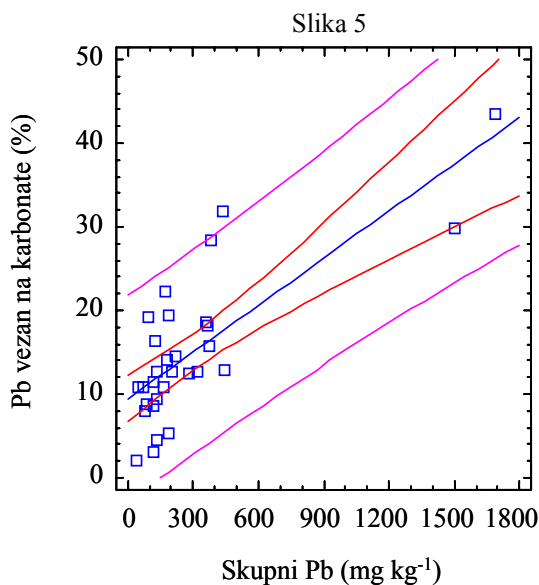
4.3.1 Vpliv talnih lastnosti na frakcionacijo svinca

Za analizo odvisnosti za frakcionacijo Pb smo rezultate najprej ponazorili z razsevnimi grafikoni (slike 3-9). Z grafikonov statistično značilnih zvez ($p < 0,05$) za odvisnost frakcionacije Pb od talnih lastnosti je razvidno, da v pasu okoli premice, ki zajema notranji in zunanji hiperboli, in ki prikazuje variabilnost točk, pričakujemo približno 95% točk. Vendar pa se na nekaterih slikah premica ne prilega točkam dovolj dobro; vsaka točka predstavlja po eno enoto. Iz slednjega lahko sklepamo, da je linearna regresija v našem primeru uporabna le odsekovno, zato bi bilo smiselno podatke transformirati in uporabiti model multiple regresije, vendar pa le-ta že presega okvirje diplomskega dela.



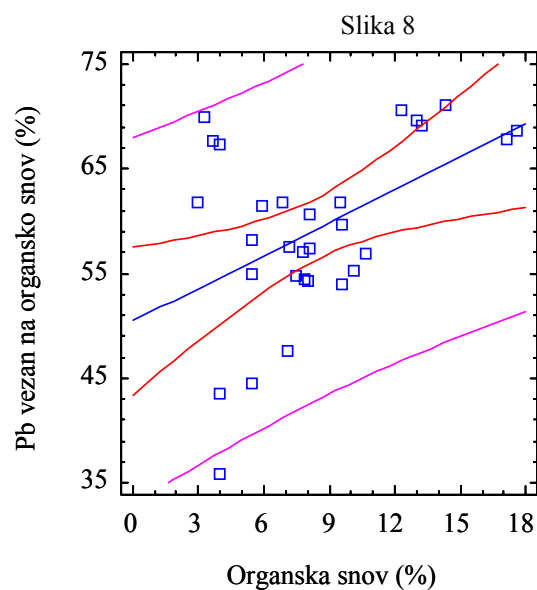
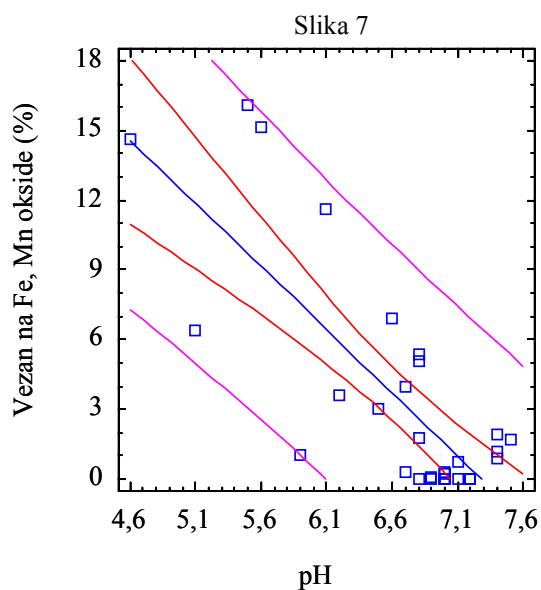
Slika 3: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, topnega v talni raztopini (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

Slika 4: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije izmenljivega Pb v tleh (%) od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).



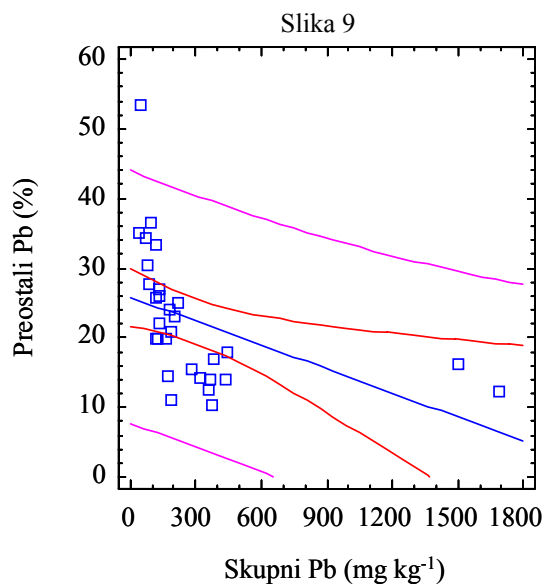
Slika 5: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na karbonate v tleh (%), od skupne vsebnosti Pb v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

Slika 6: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na karbonate v tleh (%), od deleža melja v tleh (%) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).



Slika 7: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na Fe in Mn okside v tleh (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

Slika 8: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Pb, vezanega na organsko snov v tleh (%), od deleža organske snovi v tleh (%) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).



Slika 9: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije preostalega Pb v tleh (%) od skupne vsebnosti Pb v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

V naslednjem koraku smo določili koeficiente determinacije (r^2) za frakcionacijo Pb pri $p < 0,05$ in jih podali v preglednici 11. Vrednosti r^2 pri $p < 0,05$ za frakcionacijo Pb so od 20,16 do 61,49%. Predvsem so bili za nas pomembni tisti koeficienti determinacije, s katerimi smo lahko pojasnili več kot 50% variabilnosti odvisne spremenljivke ($r^2 > 50\%$). V frakciji Pb, topnega v talni raztopini, smo 58,88% variabilnosti deleža Pb pojasnili s pH tal, 41,12% variabilnosti deleža Pb je ostalo nepojasnjeno. Tudi v frakciji Pb, vezanega na Fe in Mn okside, smo s pH tal pojasnili 61,49% variabilnosti deleža Pb, 38,51% variabilnosti deleža Pb je ostalo nepojasnjeno. V frakciji Pb, vezanega na karbonate, smo 59,32% variabilnosti deleža Pb pojasnili s skupno vsebnostjo Pb, 40,68% variabilnosti deleža Pb je ostalo nepojasnjeno.

Preglednica 11: Rezultati modela enostavne linearne regresije ($p < 0,05$) za frakcionacijo Pb v odvisnosti od talnih lastnosti in skupne vsebnosti Pb za 30 talnih vzorcev celjske regije.

	p vrednost	r^2 (%)	Model linearne regresije
Pb, topen v talni raztopini			
pH	0,0000	58,88	$y = 0,23 - 3,32 \cdot 10^{-2}x$
Izmenljivi Pb			
pH	0,0001	41,45	$y = 2,09 - 0,30x$
Pb, vezan na karbonate			
Skupni Pb	0,0000	59,32	$y = 9,46 + 1,86 \cdot 10^{-2}x$
Melj	0,0083	22,40	$y = 33,51 - 0,39x$
Pb, vezan na Fe in Mn okside			
pH	0,0000	61,49	$y = 39,43 - 5,41x$
Pb, vezan na organsko snov			
Organska snov	0,0095	21,70	$y = 50,44 - 1,04x$
Preostali Pb			
Skupni Pb	0,0128	20,16	$y = 25,77 - 1,14 \cdot 10^{-2}x$

Kot smo navedli zgoraj, je po naših ugotovitvah pH tal v največji meri vplival na frakcionacijo Pb v tleh. Tudi druge raziskave (Sauve in sod., 1997) navajajo pH tal kot pomemben faktor, ki vpliva na frakcionacijo svinca. Rieuwerts in sod. (1998) ter Chlopecka in sod. (1996) poročajo, da se z višanjem pH vrednosti tal statistično značilno zmanjšuje delež izmenljivega Pb. Enako statistično značilno negativno zvezo ($p < 0,05$) smo ugotovili tudi mi, vendar smo z njo lahko pojasnili le 41,45% variabilnosti deleža izmenljivega Pb.

Ugotovili smo, da je frakcija Pb, vezanega na organsko snov, le v manjši meri (21,70%) odvisna od deleža organske snovi v tleh in se zmanjšuje z večanjem deleža organske snovi

v tleh. Chlopecka in sod. niso ugotovili nobene statistično značilne zveze med frakcionacijo Pb in organsko snovjo v tleh.

Za frakcijo Pb, vezanega na karbonate, smo ugotovili dvoje: delež Pb, vezanega na karbonate, je večji v tleh z višjo koncentracijo skupnega Pb ter povečana vsebnost melja vpliva na zmanjšanje deleža Pb, vezanega na karbonate, vendar je ta vpliv majhen (22,40%).

Statistično značilna negativna zveza ($p < 0,05$) obstaja med deležem Pb v frakciji preostalega svinca in koncentracijo skupnega Pb v tleh, vendar je ta odvisnost majhna (20,16%). V skladu z našimi ugotovitvami Chlopecka in sod. (1996) poročajo, da se delež Pb v preostanku zmanjša z višanjem koncentracije skupnega Pb v tleh.

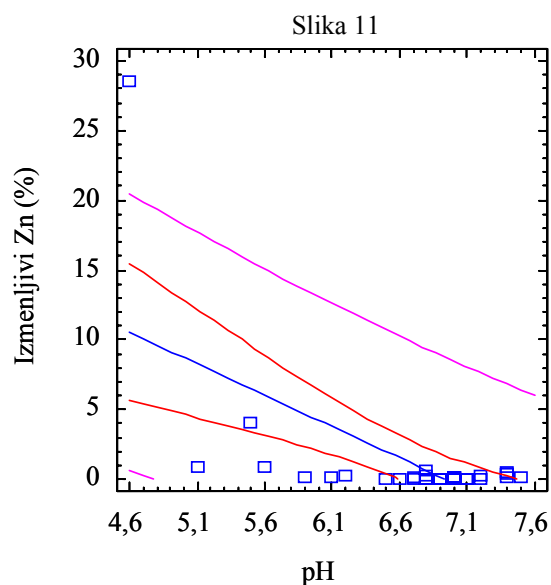
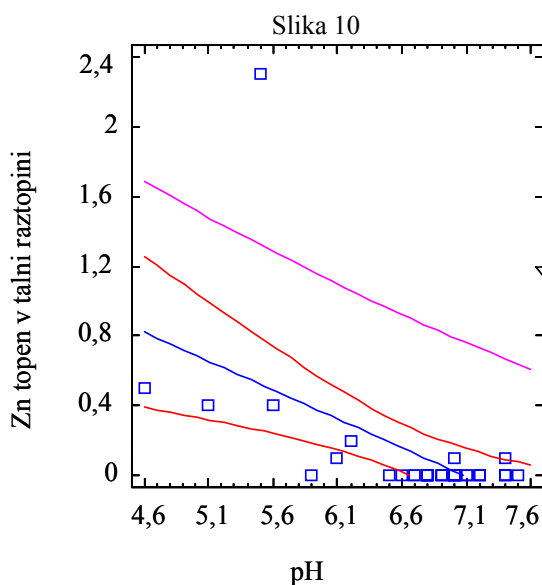
V analizi frakcionacije Pb v tleh nismo našli nobenih statistično značilnih zvez ($p < 0,05$) za kationsko izmenjalno kapaciteto tal ter za delež peska in delež gline.

4.3.2 Vpliv talnih lastnosti na frakcionacijo cinka

Za analizo odvisnosti za frakcionacijo Zn smo rezultate najprej ponazorili z razsevnimi grafikoni (slike 10-15). Z grafikonom statistično značilnih zvez ($p < 0,05$) za odvisnost frakcionacije Pb od talnih lastnosti je razvidno, da v pasu okoli premice, ki zajema notranji in zunanji hiperboli, in ki prikazuje variabilnost točk, pričakujemo približno 95% točk. Temu sledi podobno razmišljanje, kot smo ga opisali v prejšnjem poglavju za grafikone za frakcionacijo svinca. Tudi tu bi bilo smiselno uporabiti metodo multiple regresije.

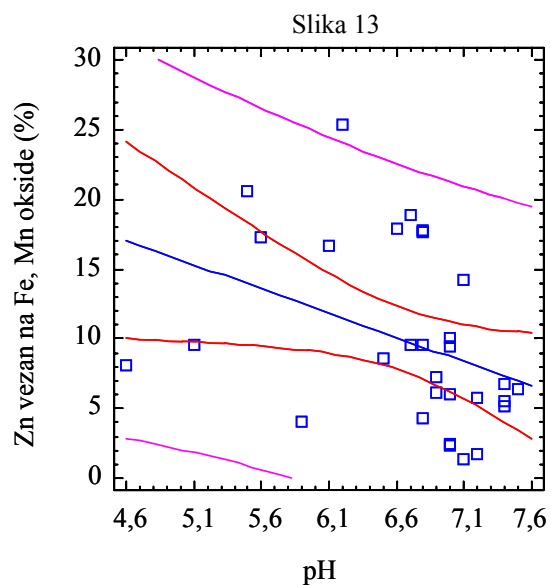
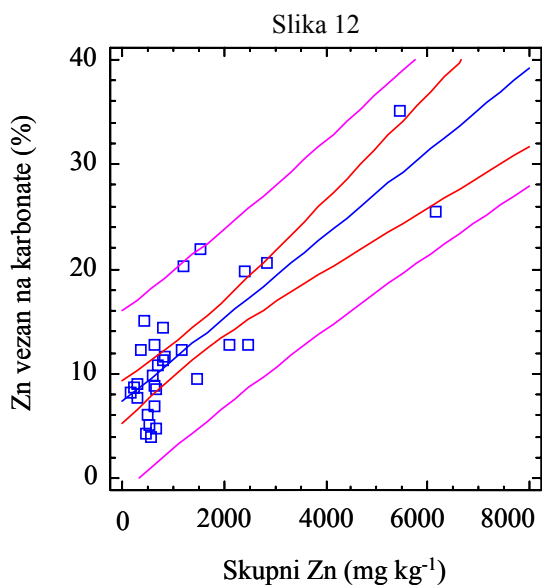
V naslednjem koraku smo določili koeficiente determinacije (r^2) za frakcionacijo Zn pri $p < 0,05$ (preglednica 12). Vrednosti r^2 pri $p < 0,05$ za frakcionacijo Zn so od 14,70 do 66,66%. Enako kot v poglavju 4.3.1 so bili tudi tu za nas pomembni predvsem tisti koeficienti determinacije, s katerimi smo lahko pojasnili več kot 50% variabilnosti odvisne spremenljivke ($r^2 > 50\%$). Le v frakciji Zn, vezanega na karbonate, smo lahko več kot polovico (66,66%) variabilnosti deleža Zn pojasnili s skupno vsebnostjo Zn v tleh, 33,34% variabilnosti je ostalo nepojasnjene. Ugotovili smo, da se z zvišanjem koncentracije skupnega Zn v tleh statistično značilno ($p < 0,05$) zvečuje delež Zn, vezanega na karbonate, kar so ugotovili tudi Rivero in sod. (2000) ter Chlopecka in sod. (1996).

Statistično značilna negativna zveza ($p < 0,05$) obstaja med deležem Zn v frakciji preostalega svinca in koncentracijo skupnega Zn v tleh, vendar je ta odvisnost majhna (31,32%). V skladu z našimi ugotovitvami Chlopecka in sod. (1996) poročajo, da se delež frakcije preostalega Zn zmanjša z zvišanjem koncentracije skupnega Zn v tleh.



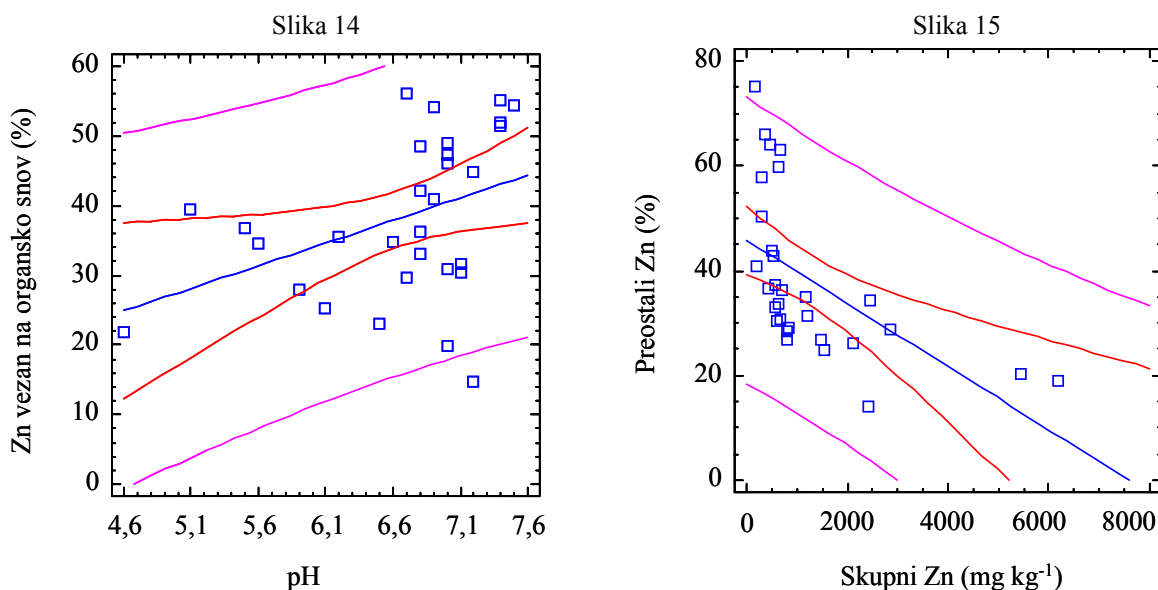
Slika 10: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, topnega v talni raztopini (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

Slika 11: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije izmenljivega Zn v tleh (%) od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).



Slika 12: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, vezanega na karbonate v tleh (%), od skupne vsebnosti Zn v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

Slika 13: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, vezanega na Fe in Mn okside v tleh (%) od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).



Slika 14: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije Zn, vezanega na organsko snov v tleh (%), od pH vrednosti tal z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

Slika 15: Linearni regresijski model za odvisnost deleža frakcije preostalega Zn v tleh (%) od skupne vsebnosti Zn v tleh (mg kg^{-1}) z intervali zaupanja za povprečno (notranji hiperboli) in posamezno napoved (zunanji hiperboli).

Preglednica 12: Rezultati modela enostavne linearne regresije ($p < 0,05$) za frakcionacijo Zn v odvisnosti od talnih lastnosti in skupne vsebnosti Zn za 30 talnih vzorcev celjske regije.

	p vrednost	r^2 (%)	Model linearne regresije
Zn, topen v talni raztopini			
pH	0,0019	29,68	$y = 2,35 - 0,33x$
Izmenljivi Zn			
pH	0,0004	37,10	$y = 31,22 - 4,50x$
Zn, vezan na karbonate			
Skupni Zn	0,0000	66,66	$y = 7,34 + 0,40 \cdot 10^{-2}x$
Zn, vezan na Fe in Mn okside			
pH	0,0365	14,70	$y = 33,01 - 3,47x$
Zn, vezan na organsko snov			
pH	0,0308	15,59	$y = -5,00 + 6,49x$
Preostali Zn			
Skupni Zn	0,0013	31,32	$y = 45,74 - 0,60 \cdot 10^{-2}x$

Kot smo že opisali v poglavju 4.3.1 za frakcionacijo svinca tudi na frakcinacijo Zn v največji meri vpliva pH tal kljub temu, da so variabilnosti vrednosti talnih lastnosti znatne. Delež frakcije izmenljivega Zn se statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšuje z višanjem pH tal, vendar smo z njo lahko pojasnili le 37,10% variabilnosti deleža izmenljivega Zn. Enako negativno zvezo so ugotovili tudi Chlopecka in sod. (1996).

S pH tal smo lahko pojasnili tudi sicer zelo majhne variabilnosti ($r^2 < 50\%$) deleža Zn za preostale frakcije: negativni zvezi s frakcijo Zn, topnega v talni raztopini, in Zn, vezanega na Fe in Mn okside, ter pozitivno zvezo s frakcijo Zn, vezanega na organsko snov.

Tako kot Chlopecka in sod. (1996) tudi mi nismo našli nobene povezave med deležem organske snovi v tleh in frakcionacijo Zn v tleh. Prav tako nismo našli nobenih statistično značilnih zvez ($p < 0,05$) za kationsko izmenjalno kapaciteto tal, za delež peska, delež melja in delež gline.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Da bi ugotovili odvisnosti med posameznimi talnimi frakcijami svinca in cinka ter posameznimi talnimi lastnostmi na podlagi 30 vzorcev tal z različnih lokacij celjske regije, smo uporabili modificirano metodo sekvenčnih ekstrakcij.

Analize so pokazale oblike, v katerih se svinec in cink v največji meri pojavljata v onesnaženih tleh. Svinec je v največji meri zastopan v frakciji, vezani na organsko snov, v manjši meri pa tudi v karbonatni frakciji in v frakciji preostalega svinca. Naštete oblike svinca so bodisi nedostopne bodisi potencialo dostopne rastlinam. V frakcijah, ki so dostopne rastlinam in nemobilne, se nahaja izredno majhen delež svinca. Tudi cinka je malo v rastlinam dostopnih oblikah, več ga je v frakciji, vezani na organsko snov in v frakciji preostalega cinka.

Ugotovili smo redke močno statistično značilne ($p < 0,05$) linearne regresijske zveze za frakcionacijo svinca in cinka. Predvsem so modeli linearne regresije pokazali, da frakcionacija svinca in cinka večinoma ni odvisna od izbranih talnih lastnosti. Na frakcionacijo svinca plivata le pH tal in skupna vsebnost svinca v tleh. Na frakcionacijo cinka vpliva skupna vsebnost cinka v tleh.

Vzroke za varibilnost frakcionacije svinca in cinka moramo tako iskati drugje. Zelo verjetno je, da na frakcionaciji svinca in cinka vplivajo lastnosti tal in procesi v tleh, ki jih naša raziskava ni zaobsegla. S tega stališča bi bilo zanimivo preučiti redoks potencial tal, saj se kovine rade raztapljajo v vlažnih tleh, ki imajo nizek redoks potencial; preveriti bi morali tudi vpliv prisotnosti drugih kationov in anionov v talni raztopini ter prisotnost kelatov. V tleh vladajo tudi številni drugi dejavniki vpliva, ki jih je težje preučevati in upoštevati: vpliv reakcije tal na kakovost organske snovi, vpliv strukturnih agregatov ter kopičenje svinca in cinka v mineralih, mikrobna aktivnost in vpliv temperature.

Iz prikaza grafikonov linearnih regresijskih modelov za frakcionacijo svinca in cinka je razvidno, da bi z modeli multiple regresije verjetno dobili boljše povezave med talnimi lastnostmi in frakcionacijo svinca in cinka. Vsekakor bi v nadaljnjih raziskavah morali upoštevati slednjo statistično obravnavo in vključiti manj preučevane pedološke parametre.

5.2 SKLEPI

Rezultati raziskave so le delno potrdili hipotezo, da je frakcionacija svinca in cinka odvisna od talnih lastnosti. Odvisnosti veljajo za pH tal ter za skupno vsebnost svinca in cinka v tleh.

6 POVZETEK

Težke kovine, kot sta svinec in cink, se lahko v okolju nahajajo naravno. O onesnaževanju spregovorimo, ko se vnosi težkih kovin v naravno okolje povečajo zaradi človekovega delovanja, predvsem imajo pri tem največji doprinos industrializacija, intenzivno kmetijstvo in promet. Težke kovine lahko pomenijo nevarnost za zdravje, kadar prehajajo v prehranjevalno verigo, zato je potrebno vedeti, kaj se z njimi dogaja v tleh, ter kateri procesi in lastnosti tal vplivajo na to.

Celjska regija ima precej onesnažena tla. Zaradi povečanih vsebnosti svineca in cinka v tleh, ki so posledica tamkajšnje kemične in metalurške industrije, predvsem topilnice cinka, vnašanja aktivnih blat čistilnih naprav ter nekaterih pesticidov in mineralnih gnojil v kmetijska tla, so bila predmet naših proučevanj.

Kot osnovo za raziskavo smo uporabili modificirano metodo sekvenčnih ekstrakcij, s katero smo ugotavljali porazdelitev ali frakcionacijo posameznih oblik ali frakcij svineca in cinka v tleh. Rezultati so pokazali, da se ti težki kovini v tleh nahajata v zelo majhnem obsegu v oblikah, ki so rastlinam neposredno dostopne: topne v talni raztopini ali izmenljive s talnih koloidov. Tako svinec kot cink se v splošnem v tleh v največji meri nahajata v rastlinam nedostopnih frakcijah: organski in vezani v strukture sekundarnih mineralov ter v karbonatni frakciji. V nekoliko manjšem obsegu sta v frakciji, vezani na okside.

V diplomskem delu smo preučevali, kako izbrane talne lastnosti vplivajo na frakcionacijo svineca in cinka. Ugotovili smo, da na variabilnost frakcionacije svineca v največji meri vpliva pH tal, ki z večanjem statistično značilno ($p < 0,05$) vpliva na zmanjšanje deleža svineca, topnega v talni raztopini in vezanega na okside. Delež svineca in cinka, vezan na karbonate, se statistično značilno ($p < 0,05$) povečuje s povečanjem skupne koncentracije svineca in cinka v tleh. Ostali talni parametri niso pokazali zadovoljive linearne regresijske zveze za frakcionacijo svineca in cinka. Zato sklepamo, da so verjetni vzroki za variabilnost frakcionacije svineca in cinka drugi, kot so bili predmet našega preučevanja.

Iz prikaza grafikonov za linearne regresijske modele frakcionacij svineca in cinka lahko sklepamo, da bi z uporabo metode multiple regresije dobili boljše povezave. Smotrno bi bilo v preučevanje vključiti še druge talne lastnosti, kot so redoks potencial, kvaliteta organske snovi, vpliv prisotnosti drugih ionov, in preveriti njihov vpliv na frakcionacijo svineca in cinka.

7 VIRI

7.1 CITIRANI VIRI

- Adriano D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer-Verlag: 533 str.
- Alloway B.J. 1990. Soil processes and the behaviour of metals. V: Heavy metals in soils, Alloway B.J. (ed.). London, Blackie, New York, Willey, 29-39
- Barceló J., Poschenrieder C. 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: A review. *Journal of Plant Nutrition*, 13, 1: 1-37
- Cabral A.R., Lefebvre G. 1998. Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 102: 329-344
- Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J., Kay J. 1996. Heavy metals in the environment. *Journal of Environmental Quality*, 25: 69-79
- Čirić M. 1989. Pedologija. Sarajevo, SOUR »Svijetlost«, OOUR Zavod za udžbenike i nastavna sredstva: 311 str.
- Davies B.E. 1994. Soil chemistry and bioavailability with special reference to trace elements. V: Plants and chemical elements-biochemistry, uptake, tolerance, toxicity. Farago M.E. (ed.). Weinheim, VCH verlagsgesellschaft: 1-31
- Evans L.J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, 23: 1046-1056
- Farrah H., Pickering W.F. 1977. Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels. *Water, Air and Soil Pollution*, 8: 189-197
- Finžgar N. 2003. Kombinirana metoda fitoekstrakcije in izpiranja svinca iz onesnaženih tal. Diplomsko delo, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 44 str.
- Förstner U. 1993. Metal speciation – general concepts and applications. *Environmental Analytical Chemistry*, 51: 5-23
- Grčman H. 2001. Fitoekstrakcija onesnaženih tal s kontrolirano mobilizacijo težkih kovin. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 3
- Imperato M., Adamo P., Naimo D., Arienzo M., Stanzione D., Violante P. 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city, Italy. *Environmental Pollution*, 124: 247-256
- ISO/DIS 11047. Soil quality – Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc – Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods. 1995: 7 str.
- Janitzky P. 1986. Particle-size analysis. V: Field and laboratory procedures in a soil chronosequence study. Singer M.J., Janitzky P. (eds.). (U.S. Geological Survey Bulletin): 11-16

- Kabala C., Singh B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30: 485-492
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1984. *Trace Elements in Soil and Plants*. Boca Raton, Florida, CRC Press: 315 str.
- Leksikon Cankarjeve založbe. 1982. Tretji natis. Ljubljana, Cankarjeva založba: 1080 str.
- Leštan D. 2002. *Ekopedologija, študijsko gradivo*. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo in varstvo okolja: 268 str.
- Leštan D., Grčman H. 2001. Speciation of lead, zinc and cadmium in contaminated soils from Mežica Valley. *Zbornik Biotehniške fakultete v Ljubljani, Kmetijstvo*, 77, 2: 205-214
- Leštan D., Grčman H., Zupan M., Bačac N. 2003. Relationship of soil properties to fractionation of Pb and Zn in soil and their uptake into *Plantago lanceolata*. *Soil and Sediment Contamination*, 12, 4: 507-522
- Leštan D., Hudnik V., Lobnik F., Zupan M., Hrustel M., Mihelič R., Kadunc V., Vrščaj B. 1999/2000. *Študijsko gradivo za dodiplomski študij ekopedologije*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja: 353 str.
- Levy D.B., Barbarick K.A., Siemer E.G., Sommers L.E. 1992. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soil near Leadville, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 21: 185-195
- Li X., Thornton I. 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16: 1693-1706
- Lobnik F., Hrustel M., Zupan M., Vrščaj B., Ruprecht J., Šporar M., Hodnik A., Trobiš-Ledenik M., Vidic N., Prus 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.
- 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 rastlin in ekologijo: 143 str.
- Lobnik F., Zupan M., Hudnik V., Jaecks-Vidic N. 1994. A soil and plant pollution case study in an industrial area in Slovenia. *Environmental Geochemistry and Health*, 16: 287-299
- Maiz I., Arambarri I., Garcia R., Millan E. 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, 110: 3-9

- Mulligan C.N., Young R.N., Gibbs B.F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60: 193-207
- Quevauviller P., Muntau H., Fortunati U., Vercoutere K. 1996. CRM 141 R. The certification of the total contents (mass fractions) of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn and the aqua regia soluble contents (mass fractions) of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in a calcareous loam soil. Brussels, European Commission: 81 str.
- Ramos L., Hernandez L.M., Gonzales M.J. 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soil from or near Doñana national park. *Journal of Environmental Quality*, 23: 50-57
- Rieuwerts J.S. Thornton I., Farago M.E., Ashmore M.R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10, 2: 61-75
- Rivero V.C., Masedo M.D., De la Villa R.V. 2000. Effect of soil properties on zinc retention in agricultural soils. *Agrochimica*, 43: 46-54
- Ross S. M. 1994. *Toxic Metals in Soil Plant System*. New York, John Wiley and Sons: 469 str.
- SIST ISO 10390. Kakovost tal – Ugotavljanje pH. 1996: 5 str.
- SIST ISO 11466. Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia. 1995: 6 str.
- SIST ISO 14235. Kakovost tal – Določanje organskega ogljika z oksidacijo v kromžvepleni kislini. 1999: 5 str.
- Soil survey laboratory methods manual. Investigations Report No. 42. Version 2.0. 1992. United States Department of Agriculture. Soil Conservation service, National soil survey center: 400 str.
- Sauvé S., McBride M.B., Hendershot W.H. 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 98, 2: 149-155
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 7: 844-851
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. Ur. l. RS št. 68-5773/96
- Uredba o ugotavljanju onesnaženosti kmetijskih zemljišč in gozda. Ur. l. RS št. 41-1694/04
- Wassay S.A., Barrington S., Tokunaga S. 1998. Retention form of heavy metals in three polluted soils. *Journal of Soil Contamination*, 7, 1: 103-119
- WHO. 1996a. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed., vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, 254-275.
http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/leadfull.htm
(1. apr. 2005)

WHO. 1996b. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed., vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, 382-388.
http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/zincfull.htm
(1. apr. 2005)

Zakon o varstvu okolja. Ur. l. RS št. 32-1750/93

7.2 DRUGI VIRI

- Bartol T., Bradač J., Hočevar I., Koler-Povh T., Siard N., Stopar K. 2001. Navodila za oblikovanje pisnih diplomskih in podiplomskih izdelkov na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta: 23 str.
- Borůvka L., Krištoufková S., Kozák J., Huan-Wei Ch. 1997. Speciation of cadmium, lead and zinc in heavily polluted soils. *Rostliná Výroba*, 43, 4: 187-192
- Emmerson R.H.C., Birkett J.W., Scrimshaw M., Lester J.N. 2000. *The Science of the Total Environment*, 254: 75-92
- Grić L. 1988. Mali kemijski leksikon. Zagreb, INTRO »Naprijed«, OOUR Izdavačka djelatnost: 198 str.
- Janssen R.P.T., Peijnenburg W.J.G.M., Posthuma L., Van den Hoop M.A.G.T. 1997. Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 12: 2470-2478
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N. 1998. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality*, 27: 584-590
- Miner G.S., Gutierrez R., King L.D. 1997. Soil factors affecting plant Concentrations of cadmium, copper, and zinc on sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 26: 989-994
- Persolja J. 2002. Speciacija in imobilizacija svinca, kadmija in cinka v tleh Mežiške doline. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 47 str.
- Pichtel J., Anderson M. 1997. Trace metal bioavailability in municipal solid waste and sewage sludge composts. *Bioresource Technology*, 60: 223-229
- Sims J.T., Kline J.S. 1991. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 20: 387-395
- Stritar A. 1991. Pedologija, kompendij. Tretji ponatis. Ljubljana, samozaložba Inka Stritar: 126 str.

