

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Jasmina KEŠPRET

**STABILIZACIJA SVINCA, CINKA IN KADMIJA V
ONESNAŽENI ZEMLJINI Z OBMOČJA STARE
CINKARNE V CELJU**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2008

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Jasmina KEŠPRET

**STABILIZACIJA SVINCA, CINKA IN KADMIJA V ONESNAŽENI
ZEMLJINI Z OBMOČJA STARE CINKARNE V CELJU**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**STABILIZATION OF LEAD, ZINC AND CADMIUM IN
CONTAMINATED SOIL FROM A FORMER INDUSTRIAL AREA IN
CELJE**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) Oddelka za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je dne 4.6.2007 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:

Diplomsko delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddala v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Jasmina Kešpret

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 631.453:549.28(497.4 Celje)(043.2)
KG	težke kovine/stabilizacija/cement/biodostopnost/mobilnost
KK	AGRIS P33/T01
AV	KEŠPRET, Jasmina
SA	LEŠTAN, Domen (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2008
IN	STABILIZACIJA SVINCA, CINKA IN KADMIJA V ONESNAŽENI ZEMLJINI Z OBMOČJA STARE CINKARNE V CELJU
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	X, 32, [4] str., 6 pregl., 8 sl., 3 pril., 27 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AL	Tla v okolici topilnice cinka Cinkarne Celje so onesnažena s težkimi kovinami, predvsem s svincem, cinkom in kadmijem. S PBET (Physiologically Based Extraction Test) in TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) metodama smo ocenili tveganje zaradi izpostavljenosti Pb, Zn in Cd iz tal. Pri petih vzorcih močno onesnažene zemljine, ki so vsebovali od 7300 do 17200 mg kg ⁻¹ Pb, od 6000 do 63600 mg kg ⁻¹ Zn in od 24 do 250 mg kg ⁻¹ Cd, so mejne in kritične vrednosti celokupnih koncentracij onesnažil, določenih z zakonom (Ur. l. RS št. 48, 1996), močno presežene pri vseh treh kovinah. Pri TCLP metodi je koncentracija Pb v vseh vzorcih presegla dovoljeno mejo 5 mg L ⁻¹ , koncentracija Cd pa je presegla dovoljeno mejo 1 mg L ⁻¹ v 1 vzorcu. Tla smo remediirali z metodo stabilizacije v treh obravnavanjih: s 15 ut.% portland cementa, s 15 ut.% portland cementa in 3 ut.% tekočega stekla (Na-silikata) ter s 5 ut.% tekočega stekla. Po 4 mesecih stabilizacije s cementom ter s cementom in tekočim steklom se je mobilnost Pb, Zn in Cd izmerjena s TCLP metodo, močno zmanjšala. Tudi biodostopni delež Pb, izmerjen s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET), se je v črevesni frakciji po stabilizaciji s cementom ter cementom in tekočim steklom zmanjšal. Po stabilizaciji s tekočim steklom pa se je mobilnost Pb, Zn in Cd povečala, kot tudi biodostopni delež Pb. Rezultati naših poskusov so pokazali na primernost metode stabilizacije s portland cementom za remediacijo zemljine, onesnažene s svincem, cinkom in kadmijem na območju stare Cinkarne v Celju, predvsem glede na namene nadaljnje uporabe te zemljine.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
 DC UDC 631.453:549.28(497.4 Celje)(043.2)
 CX heavy metals/ stabilization/ cement/ bioaccessibility/ mobility
 CC AGRIS P33/T01
 AU KEŠPRET, Jasmina
 AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
 PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
 PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
 PY 2008
 TI STABILIZATION OF LEAD, ZINC AND CADMIUM IN CONTAMINATED SOIL FROM A FORMER INDUSTRIAL AREA IN CELJE
 DT Graduation Thesis (University studies)
 NO X, 32, [4] p., 6 tab., 8 fig., 3 ann., 27 ref.
 LA sl
 AL sl/en
 AB The area of Cinkarna Celje is heavy metal contaminated soil with lead, zinc and cadmium. Ruby's Physiologically Based Extraction Test (PBET) and Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), were used to assess the risk of Pb, Zn and Cd in contaminated soils. The sampled (5 samples) soil contained 7300–17200 mg kg⁻¹ Pb, 6000-63600 mg kg⁻¹ Zn and 24-250 mg kg⁻¹ Cd, concentrations which exceeded the limit and the critical values set by the law (Ur. l. RS št. 48, 1996). In all soil samples the concentration of Pb in TCLP leachate exceeded 5 mg L⁻¹ and in 1 soil sample the concentration of Cd exceeded 1 mg L⁻¹. Soil was remediated with the stabilization method by three treatments: with 15 % (w/w) portland cement, with 15 % (w/w) portland cement and 3 % (w/w) liquid glass (Na-silicate) and with 5 % (w/w) liquid glass. After 4 months of stabilization with cement and with cement and liquid glass the mobility of Pb, Zn and Cd assessed with TCLP decreased, as well as the bioaccessibility of Pb in the small intestine fraction assessed with PBET. After stabilization with liquid glass the mobility of Pb, Zn and Cd increased, as well as the bioaccessibility of Pb. The results of our experiment indicate that stabilization of contaminated soil from the Cinkarna Celje region with portland cement is very suitable for reduction of Pb, Zn and Cd mobility and leaching.

KAZALO VSEBINE

	Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
	Key words documentation (KWD)	IV
	Kazalo vsebine	V
	Kazalo preglednic	VII
	Kazalo slik	VIII
	Kazalo prilog	IX
	Okrajšave in simboli	X
1	UVOD	1
1.1	POVOD ZA IZDELAVO IN NAMEN DIPLOMSKEGA DELA	2
1.2	DELOVNA HIPOTEZA	2
2	PREGLED OBJAV	3
2.1	TLA	3
2.1.1	Onesnaževanje tal	3
2.1.2	Težke kovine v tleh	4
2.1.2.1	Svinec	5
2.1.2.2	Cink	6
2.1.2.3	Kadmij	6
2.2	ZAKONODAJA	7
2.3	ČIŠČENJE ONESNAŽENIH TAL	8
2.3.1	Solidifikacija/stabilizacija s cementom	9
2.4	METODE MERITEV BIODOSTOPNOSTI IN MOBILNOSTI TEŽKIH KOVIN	10
2.4.1	Oralna biodostopnost težkih kovin	10
2.4.2	Mobilnost onesnažil v tleh	10
2.5	INDUSTRIJSKA DEJAVNOST V STARI CINKARNI V CELJU IN NJENE POSLEDICE NA OKOLJE	12
2.5.1	Uporaba opuščenih industrijskih zemljišč stare cinkarne v Celju	14
3	MATERIALI IN METODE	15
3.1	ANALIZA TAL	15
3.2	REMEDIJACIJA TAL	15
3.3	pH IN ELEKTRIČNA PREVODNOST TAL	16
3.4	POSTOPEK MERITVE MOBILNOSTI ONESNAŽIL V TLEH (TCLP)	17
3.5	BIOLOŠKA (ORALNA) DOSTOPNOST Pb	17
3.6	MERITEV VSEBNOSTI TOKSIČNIH KOVIN V VZORCIH	17
3.7	STATISTIČNA ANALIZA	18
4	REZULTATI	19
4.1	LASTNOSTI ZEMLJINE IN CELOKUPNE KONCENTRACIJE KOVIN	19

4.2	pH IN ELEKTRIČNA PREVODNOST	20
4.3	MOBILNOST ONESNAŽIL V TLEH (TCLP)	22
4.4	ORALNA BIODOSTOPNOST Pb	24
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	26
5.1	RAZPRAVA	26
5.2	SKLEPI	28
6	POVZETEK	29
7	VIRI	30
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1:	Antropogeni viri težkih kovin (Ross, 1994, cit. po Leštan, 2002).	4
Preglednica 2:	Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti za nekatere težke kovine v tleh (Uredba..., 1996).	7
Preglednica 3:	Kemijska sestava in elementi Portland cementa (Glasser, 1997).	9
Preglednica 4:	Predpisane mejne koncentracije onesnažil (US EPA, 1995).	11
Preglednica 5:	Zgodovina industrijske dejavnosti v stari cinkarni v Celju (Cinkarna..., 2008).	13
Preglednica 6:	Standardne pedološke lastnosti (pred remediacijo s stabilizacijo) in celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd v petih vzorcih zemljin z območja stare cinkarne v Celju.	19

KAZALO SLIK

Slika 1:	Zasnovano Tehnološko mesto na območju stare cinkarne v Celju (Danes..., 2005).	14
Slika 2:	Vzorčna mesta zemljine na območju stare cinkarne v Celju (Udovič in Leštan, 2008).	15
Slika 3:	Vzorci zemljine v loncih z dodanimi stabilizatorji (foto: J. Kešpret, 2007).	16
Slika 4:	pH vrednost petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev±standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).	20
Slika 5:	Vrednost električne prevodnosti petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev±standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).	21
Slika 6:	Primerjava koncentracij Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev±standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).	23
Slika 7:	Oralna biodostopnost Pb v petih vzorcih zemljine s področja stare cinkarne v Celju določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) v želodčni frakciji pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev±standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).	24
Slika 8:	Oralna biodostopnost Pb v petih vzorcih zemljine s področja stare cinkarne v Celju določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) v črevesni frakciji pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev±standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).	25

KAZALO PRILOG

- Priloga A: pH vrednost in električna prevodnost petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo. Rezultati so podani kot povprečne vrednosti treh ponovitev s standardno napako.
- Priloga B: Oralna biodostopnost Pb v petih vzorcih zemljine s področja stare cinkarne v Celju določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) v želodčni in črevesni frakciji pred in po remediaciji s stabilizacijo. Rezultati so podani kot povprečne vrednosti treh ponovitev s standardno napako.
- Priloga C: Koncentracije Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo. Rezultati so podani kot povprečne vrednosti treh ponovitev s standardno napako.

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Cd	kadmij
Pb	svinec
Zn	cink
pH	Negativni logaritem koncentracije vodikovih [H ⁺] ionov v raztopini. Mera za kislosti ali bazičnosti vodnih raztopin.
konc.	koncentracija
oz.	oziroma
stol.	stoletje
S/S	stabilizacija/solidifikacija
AAS	atomska absorpcijska spektrofotometrija
PBET	Physiologically Based Extraction Test
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
Zlatotopka	Raztopina HCl in HNO ₃ v razmerju 3:1. Topi zlato.

1 UVOD

Zaradi vse večje osveščenosti ljudi dobivajo raziskave okolja vedno večji pomen. Poseben pomen pri tem ima proučevanje porazdelitve onesnažil, njihovo vedenje v okolju ter njihov vpliv na organizme.

Onesnaženost tal je posledica raznih dejavnikov, kot so npr. promet, odpadki, industrija in ostali antropogeni vplivi, kar posledično spremeni talne lastnosti in vsebnost onesnažil (Adriano, 2001). Onesnažena urbana tla običajno niso namenjena pridelavi hrane, vendar imajo kljub temu vpliv na človekovo zdravje, saj lahko v telo vstopajo po različnih poteh, npr. z vdihovanjem prahu (Madrid in sod., 2006; Adriano, 2001; Ruby in sod., 1996).

Med vsemi v tleh prisotnimi onesnažili predstavljajo potencialno toksične kovine velik problem zaradi njihove vedno večje prisotnosti, zaradi njihove strupenosti pri že relativno nizkih koncentracijah in zaradi njihovih kemijskih lastnosti, ki omejujejo učinkovitost razpoložljivih remediacijskih tehnik (Alpaslan in Yukselen, 2002).

V grobem obstajata dva načina remediacije onesnaženih tal, in sicer remediacija z odstranitvijo onesnažil ter remediacija s stabilizacijo le-teh, izbira med njima pa je odvisna predvsem od namembnosti onesnaženega območja. Postopki odstranitve oz. ekstrakcije onesnažil iz tal so običajno dragi. Cenovno ugodnejši so postopki solidifikacije in stabilizacije (S/S) onesnažil z dodajanjem aditivov v tla. Z ustrezno izbiro slednjih lahko zmanjšamo mobilnost in posledično toksičnost onesnažil ter izboljšamo mehanske lastnosti tal samih (Alpaslan in Yukselen, 2002). Glede na objave je stabilizacija s cementom ena najučinkovitejših metod imobilizacije toksičnih kovin v tleh, saj se tvori trajni monolitni material z bistveno zmanjšanim potencialnim vplivom na okolje (Batchelor, 2006; Baker in Bishop, 1997).

Zemljina na lokaciji stare cinkarne v Celju je zaradi pretekle metalurške dejavnosti močno onesnažena. Območje je degradirano in je glede na predvideno novo rabo prostora onesnaženo do te mere, da je brez predhodne sanacije celotnega območja nadaljnja raba prostora vprašljiva.

V diplomskem delu smo raziskali možnost remediacije zemljine iz okolice stare cinkarne v Celju z metodo S/S s cementom oziroma s tekočim steklom.

1.1 POVOD ZA IZDELAVO IN NAMEN DIPLOMSKEGA DELA

Diplomska naloga je bila del raziskovalnega projekta razvoja metod remediacije s težkimi kovinami onesnažene zemljine na območju stare cinkarne v Celju. Zaradi metalurške dejavnosti, ki se je nekoč izvajala v Cinkarni na tej lokaciji, je zemljina močno onesnažena. Namen našega dela je bil oceniti potencialno nevarnost te zemljine ter zmanjšati biodostopnost in mobilnost toksičnih kovin, ki so v njej. Kot remediacijsko metodo smo uporabili S/S s portland cementom. To je kemijski postopek katerega cilj je tvorba trdnih odpadkov, pri katerih se zmanjša izpiranje onesnažil (Wiles, 1987, cit. po Paria in Yuet, 2006). Metoda z uporabo cementa je enostavna in cenena (Shi in Spence, 2004, cit. po Paria in Yuet, 2006). Za večjo učinkovitost stabilizacije (učinkovitejšo enkapsulacijo težkih kovin) smo cementu dodali tekoče steklo (Na-silikat). Primerjali smo pH, električno prevodnost, mobilnost in biodostopnost Pb, Zn in Cd v tleh pred ter po remediaciji s S/S.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

- Ob dodatku portland cementa oziroma tekočega stekla se bo pH vrednost tal zvišala.
- S S/S s cementom oziroma s tekočim steklom se bo zmanjšala mobilnost Pb, Zn in Cd ter s tem preprečilo spiranje le-teh iz onesnažene zemljine.
- S S/S s cementom oziroma s tekočim steklom se bo zmanjšala biodostopnost Pb, Zn in Cd v vzorčnih zemljinah.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TLA

Tla so površinski del litosfere, ki ga sestavljajo mineralne in organske snovi, voda, zrak in organizmi (Uredba..., 1996). So neobnovljiv oziroma zelo počasi obnovljiv naravni vir. Nastajanje tal preko kemijskega in biološkega preperevanja matičnih kamnin zahteva zelo dolga časovna obdobja. Poleg proizvodne imajo tla tudi prostorsko dimenzijo: zagotavljajo prostor za naseljevanje, prostor za industrijske obrate, rekreacijska območja, prostor za odlaganje odpadkov, izgradnjo transportnih poti. Zaradi naraščanja prebivalstva in vse večje urbanizacije ter s tem koncentracije različnih aktivnosti na manjših prostorih, predvsem v okolici urbanih središč, nastaja med uporabniki zemljišč tekmovanje za različno rabo tal (Leštan, 2002).

Tla so največje bogastvo vsake dežele, zato ni čudno, da so vzporedno z napredkom znanosti odkrivali tudi nastanek in sestavo tal. Največjo pozornost so tlom posvečali predvsem zaradi pridelave hrane. Skladno z razvojem fizike, kemije in drugih ved so se razvijale tudi metode raziskovanja tal. Odkrili so, da tla niso naključno pomešan material na površini zemeljske skorje, ampak, da so tla naravno telo, ki ima svoje zakonitosti in svoj logičen razvoj v prostoru in času (Zupan in sod., 1998).

2.1.1 Onesnaževanje tal

Onesnaževanje je vnašanje kemijskih onesnažil ali energije (na primer toplotnega, mikrovalovnega, radioaktivnega sevanja) v okolje, ki predstavlja tveganje za zdravje, škoduje naravnim virom: vodi, zraku ali tlom, oziroma ekosistemu. Kemizacija tal je onesnaževanje tal z različnimi onesnažili (Leštan, 2002):

- umetnimi organskimi onesnažili – ksenobiotiki,
- težkimi kovinami,
- radionuklidi,
- ostalimi anorganskimi snovmi in
- prekomerno obremenjevanje tal s hranili kot so nitrati in fosfati.

Onesnažena tla predstavljajo nevarnost za okolje in za zdravje ljudi. Od vseh onesnažil, ki se nahajajo v tleh, so težke kovine najbolj nevarne zaradi svoje toksičnosti že v zelo nizkih koncentracijah. Z izpusti težkih kovin v okolje so ogroženi kvaliteta tal, zdravje ljudi in pitna voda (Alpaslan in Yukselen, 2002). Kakšen vpliv bo na okolje imelo onesnažilo je odvisno predvsem od lastnosti onesnažila in od izpostavljenosti le-tem. Kratko- in dolgoročna strupenost in bioakumulacija onesnažila so lastnosti, ki določajo toksični učinek onesnažila. Za širjenje onesnažila od vira onesnaženja pa so pomembne predvsem

lastnosti, ki določajo sposobnost onesnažila za transport, npr. hlapnost ter dolgoživost v okolju, kemijska reaktivnost, vodotopnost.

2.1.2 Težke kovine v tleh

V tleh največkrat zasledimo težke kovine kot so svinec, cink, baker, nikelj, kadmij, živo srebro in krom. Težke kovine so tiste, katerih gostota presega 5 g cm^{-3} (Adriano, 2001). Naravna vsebnost kovin v tleh je odvisna predvsem od matične podlage. V splošnem je njihova vsebnost večja v kamninah vulkanskega kot sedimentnega izvora (Leštan, 2002). Za razliko od organskih onesnažil težke kovine v tleh večinoma ostanejo, se ne razgradijo in niso mobilne (Adriano, 2001).

Poleg naravnega izvora kovin poznamo številne antropogene izvore, ki jih imenujemo tudi viri onesnaževanja (Preglednica 1).

Preglednica 1: Antropogeni viri težkih kovin (Ross, 1994, cit. po Leštan, 2002).

1. Rudarjenje in taljenje rude

Jalovina in žlindra (preperevanje in vetrna erozija): As, Cd, Hg, Pb

Rečni sedimenti in poplave: As, Cd, Hg, Pb

Izgube pri transportu rude in njenih separatov: As, Cd, Hg, Pb

Taljenje rude (vetrno prenašanje prahu in aerosolov): As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se

Železarne in jeklarne: Cu, Ni, Pb

Brušenje kovin: Zn, Cu, Ni, Cr, Cd

2. Industrija

Plastike: Co, Cr, Cd, Hg

Tekstilna: Zn, Al, Ti, Sn

Mikroelektronika: Cu, Ni, Cd, Zn, Sb

Zaščita lesa: Cu, Cr, As

Rafinerije: Pb, Ni, Cr

3. Atmosferski depozit

Urbana in industrijska središča skupaj s sežigalnici: Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V

Metalurška industrija: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn

Avtomobilski izpusti: Mo, Pb, V

Izgorevanje fosilnih goriv in termoelektrarne: As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd

4. Kmetijstvo

Mineralna gnojila: As, Cd, Mn, U, V, Zn

Organska gnojila: As, Cu, Mn, Zn

Apno: As, Pb

Fitofarmaceutvska sredstva: Cu, Mn, Zn, As, Pb

Namakalne vode: Cd, Pb, Se

5. Odlaganje odpadkov

Blata čistilnih naprav: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn

Vode, ki odteka iz deponij: As, Cd, Fe, Pb

Odlagališča kovin: Cd, Cr, Cu, Pb, Zn

Požari in pepel: Cu, Pb

Preko rastlin oziroma prehranjevalne verige vstopajo težke kovine v organizme in lahko postanejo nevarne za njihovo zdravje. V telesa organizmov in tudi ljudi lahko pridejo z vdihavanjem prahu oziroma delcev onesnaženih tal, s pitjem onesnažene vode ter preko geofagije – požiranja (Adriano, 2001).

2.1.2.1 Svinec

Svinec je kovina, ki se nahaja v zelo malih količinah v zemeljski skorji. Na ljudi, živali, rastline in mikroorganizme ima toksičen vpliv in je neesencialen element. Pojavlja se v dveh oksidacijskih stanjih, Pb^{+2} in Pb^{+4} . Pb je slabo mobilan (Mulligan in sod., 2001), prav tako je majhna njegova topnost in biodostopnost njegovih kemijskih oblik (Adriano, 2001). V industriji je uporaba Pb zelo pomembna, v večjih količinah se uporabljajo samo še kovine Al, Cu in Zn (Robinson, 1978, cit. po Adriano, 2001). Minerali Pb z gospodarskim pomenom so: galenit (PbS), karbonat-cerisit ($PbCO_3$) in svinčev sulfat-anglesit ($PbSO_4$) (Adriano, 2001).

Geokemične lastnosti Pb^{+2} ionov so podobne dvovalentnim zemeljskim alkalnim kovinam, zato ima Pb sposobnost zamenjave K, Sr, Ba in celo Ca ter Na v mineralih (Nriagu, 1978, cit. po Adriano, 2001).

Reaves in Berrow (1984a, cit. po Adriano 2001) sta ugotovila, da je vsebnost Pb v organsko bogatih tleh veliko večja kot v mineralnih tleh. Pb se močno veže na organski adsorpcijski kompleks tal in zato ostaja v glavnem v vrhnjih slojih tal (Leštan, 2002).

V tleh je svinec lahko naravnega izvora, zelo pogosto pa gre tudi za antropogeno onesnaženje s Pb. Viri onesnaženja so atmosferski depoziti Pb iz metalurške industrije in topilnic. Kmetijska zemljišča so onesnažena zaradi gnojenja s komposti in aktivnimi blati čistilnih naprav ter zaradi Pb v nekaterih insekticidih. Ob cestah so tla onesnažena s Pb zaradi še nedavne uporabe osvinčenega goriva.

Glavna pot vnosa Pb v telo je zaužitje onesnaženih tal in vdihavanje s Pb bogatih prašnih delcev (vetrna erozija tal). Pb zaužijemo tudi s hrano. Po podatkih WHO je nevarno, če zaužijemo ali kako drugače sprejmemo več kot $500 \mu g \text{ dan}^{-1}$ Pb. Posebno ogrožena skupina so otroci, ki do 50 % Pb pridobijo z zaužitjem onesnaženih tal (geofagijo) in 40 do 50 % sprejetega Pb tudi zadržijo (Adriano, 2001).

Zastrupljanje s Pb je eden od pomembnih zdravstvenih problemov v številnih delih sveta. (Leštan, 2002).

2.1.2.2 Cink

Zn se pojavlja v oksidacijskem stanju +2 (Adriano, 2001). Nahaja se v metamorfnih kamninah in v kamninah vulkanskega izvora, najmanj ga je v peščenjakih (Wedepohl, 1978, cit. po Adriano, 2001). V tleh je običajno zastopan v koncentracijah med 10-300 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Swaine, 1955, cit. po Adriano, 2001).

Tla v okolici topilnic so pogosto onesnažena s Zn iz zračnih emisij. Antropogeni vzroki onesnaževanja tal s Zn so še gnojenje tal z aktivnimi blati čistilnih naprav ter s komposti iz teh blat. Je tudi v nekaterih fitofarmaceutskih sredstvih in mineralnih gnojilih (Leštan, 2002).

Dostopnost Zn v tleh je odvisna od pH tal. V kislih tleh je Zn mobilen, medtem ko je v bazičnih tleh močno adsorbiran na površino glinenih delcev in vezan z organsko snovjo. Biodostopnost Zn za rastline je v organsko bogatih tleh zelo majhna (Adriano, 2001).

Cink je za organizme esencialen element. Je v številnih encimih, ki sodelujejo pri različnih metaboličnih poteh. Je eden najpomembnejših elementov v sledovih, ki ga poljščinam pogosto primanjkuje (Romheld and Marschner, 1991, cit. po Adriano, 2001).

Pomanjkanje Zn lahko povzroči na primer anemijo, zaustavitev rasti, neodpornost na infekcije in splošno neodpornost. Večje količine vnešenega Zn, predvsem kot posledica geofagije ali vdihavanja delcev onesnaženih tal, lahko povzročijo motnje v reprodukciji in počasnejši razvoj zarodka (Leštan, 2002).

2.1.2.3 Kadmij

Kadmij se tako kot Zn skoraj vedno pojavlja v dvovalentni obliki +2. V naravnem okolju je njegov najpogostejši kompleks CdS. Cd je naravno prisoten v zemlji, vodi in rastlinah (Adriano, 2001), povišane koncentracije pa so večinoma posledica človeških dejavnosti. Posebno v 20. stoletju se je njegova koncentracija v tleh močno povečala kot posledica atmosferskih depozitov iz talilnic rude (posebno Pb in Zn) in izgorevanja fosilnih goriv.

Pri nižjih pH kadmij iz trdne faze tal preide v talno raztopino, kjer je dostopen rastlinam, lahko pa se tudi izpira iz tal v podtalnico (Leštan, 2002).

Cd je zelo strupen in tako tla, onesnažena s Cd, predstavljajo visoko tveganje za človeka. V okolje prehaja v atmosfero predvsem v razpršeni obliki zaradi emisij metalurške industrije ter z izpiranjem in s površinskim otekanjem v reke, jezera in morja. Cd je pogost stranski produkt pri proizvodnji Pb in Zn. Z odlaganjem odpadkov, pepela, fosfatnih gnojil in gošč komunalnih čistilnih naprav se pojavljajo predvsem točkasta onesnaženja s Cd. Kmetijska

zemljišča so lahko s Cd dodatno obogatena/obremenjena zaradi vnosa tega elementa v tla s fosfatnimi gnojili (Adriano, 2001).

2.2 ZAKONODAJA

Zaradi toksičnosti težkih kovin so številne države omejile pridelavo hrane na onesnaženih območjih in določile tudi meje dovoljenega letnega vnosa na obdelovalna zemljišča s komposti in blati čistilnih naprav. V Sloveniji, poleg organskih onesnažil, anorganska onesnažila v tleh obravnava Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba..., 1996). Meje, opozorilne in kritične vrednosti za težke kovine so navedene v Preglednici 2.

Preglednica 2: Meje, opozorilne in kritične imisijske vrednosti za nekatere težke kovine v tleh (Uredba..., 1996).

	Mejna vrednost (mg kg ⁻¹)	Opozorilna vrednost (mg kg ⁻¹)	Kritična vrednost (mg kg ⁻¹)
Cd	1	2	12
Cu	60	100	300
Ni	50	70	210
Pb	85	100	530
Zn	200	300	720
Cr	100	150	380
Cr ⁶⁺			25
Hg	0.8	2	10
Co	20	50	240
Mo	10	40	200
As	20	30	55

kovine ekstrahirane z zlatotopko razen Cr⁶⁺

V Sloveniji so tla razmeroma neonesnažena, imamo pa nekaj žarišč s težkimi kovinami onesnaženih tal (Leštan, 2002):

- s Cd in Zn onesnaženo območje Celja,
- s Pb, Ni in Cr onesnaženo območje Jesenic,
- s Pb, Zn in Cd obremenjena Mežiška dolina,
- z Hg onesnažena Idrija,
- s Pb onesnažena območja ob prometnicah.

2.3 ČIŠČENJE ONESNAŽENIH TAL

Toksične težke kovine in drugi elementi v tleh ostajajo večinoma vezani na trdno fazo tal. Močno onesnažena tla so mrtva in izgubijo samoočiščevalno sposobnost. Taka tla so nevarna za okolje in jih je potrebno očistiti.

Odločitev o čiščenju oziroma remediaciji tal je odvisna od (Leštan, 2002):

- zakonodaje, ki predpisuje dovoljene koncentracije onesnažil v tleh z določeno uporabnostjo,
- socioloških vidikov - odziv javnosti na nevarnost, ki jo predstavlja onesnaženje,
- razpoložljivosti finančnih sredstev
- zahtevane stopnje očiščenja tal,
- koncentracije in vrste onesnažil v tleh.

Najpomembnejša lastnost onesnažil, ki določa njihovo usodo v tleh in s tem vpliva tudi na izbiro metode remediacije, je ali so onesnažila organske ali anorganske snovi. Za razliko od organskih so anorganske snovi biološko nerazgradljive in večinoma nehlapne.

Čiščenje tal lahko poteka na mestu onesnaženja (*in situ*), lahko pa onesnažena tla tudi izkopljemo in šele na to začnemo s postopki čiščenja (*ex situ*) (Leštan, 2002). Glavna prednost tehnologije čiščenja tal na mestu onesnaženja je precej cenejša izvedba, vendar je čas čiščenja običajno daljši (Fleri in Whetstone, 2007).

Pri remediaciji onesnaženih tal uporabljamo fizikalne, kemijske in biološke metode. Poznamo tri osnovne načine odprave onesnaženja (Leštan, 2002):

- uničenje ali spremembo kemijske oblike onesnažila v neškodljivo obliko,
- ekstrakcija ali odstranitev onesnažila iz okolja,
- nepovratna imobilizacija onesnažil v tla, ki jo je mogoče doseči z raznimi dodatki tlom.

Remediacijske metode vključujejo (Finžgar in Leštan, 2006):

- izkop in odvoz onesnaženih tal,
- imobilizacijo onesnažil in dovajanje snovi, kot so cement, apno in različni fosfati,
- elektrokinetično mobilizacijo in obarjenje težkih kovin iz tal z elektrodami,
- fitoekstrakcija težkih kovin iz tal; rastline v svojih organih (koreninah in listih) kopičijo težke kovine,
- izpiranje tal temelji na ločevanju težkih kovin iz trdnega dela tal s solubilizacijo (raztopitev kovin v topilu, v katerem v naravnih razmerah niso topna) v izpiralni raztopini.

2.3.1 Solidifikacija/stabilizacija s cementom

Remediacija onesnaženih tal s cementom izboljša fizikalne lastnosti onesnažil (solidifikacija) in zmanjša njihovo toksičnost in mobilnost (stabilizacija) (Batchelor, 2006). Z dodajanjem cementa zvišamo pH, kar povzroči zmanjšanje topnosti in s tem manjšo biološko dosegljivost težkih kovin (Batchelor, 2006; Baker in Bishop, 1997) ter manjše prehajanje težkih kovin iz tal v prehransko verigo. Pri S/S se kovine ujamejo v strukturne rešetke, ki nastanejo ob strjevanju cementa. Za večjo učinkovitost metode se lahko poleg cementa doda alkalna primes (Na-silikat ali tekoče steklo), ki še dodatno zviša pH (Mulligan in sod., 2001).

Za remediacijo onesnaženih tal, ki vsebujejo anorganska onesnažila, postaja postopek S/S z dodajanjem cementa vedno pomembnejša metoda. Tudi brez dodajanja drugih dodatkov za večjo učinkovitost se imobilizacija s cementom izkaže kot uspešna metoda remediacije onesnaženih tal s težkimi kovinami (Paria in Yuet, 2006). Mobilnost težkih kovin v tleh se zmanjša (Aboulroos in sod., 2006). S/S s cementom je kemijski postopek, katerega cilj je tvorba trdnih odpadkov, pri katerih se zmanjša izpiranje onesnažil (Wiles, 1987, cit. po Paria in Yuet, 2006). Portland cement, ki se pri S/S večinoma uporablja, pridobivamo s segrevanjem apnenca, gline in drugih materialov pri 1450 °C (Kosmatka, 2002, cit. po Paria in Yuet, 2006). Portland cement je alkalna zmes, ki so jo iznašli v 19. stol., sedaj pa ga proizvajajo po vsem svetu. Kemijska sestava Portland cementa in njegovi elementi so navedeni v Preglednici 3 (Glasser, 1997).

Preglednica 3: Kemijska sestava in elementi Portland cementa (Glasser, 1997).

OKSIDI	KOLIČINA (%)
CaO	61-67
SiO ₂	17-24
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	1-6
MgO	0,1-4
Na ₂ O+K ₂ O	0,5-1,5
SO ₃	1-3
ELEMENTI	
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , OH ⁻ , SO ₄ ²⁻	
Ca, Al, Fe, Si	

V primerjavi z ostalimi tehnikami remediacije ima S/S metoda z uporabo cementa naslednje prednosti (Shi in Spence, 2004, cit. po Paria in Yuet, 2006):

- dokaj nizki stroški in enostavna uporaba cementa,
- dolga fiziološka in kemijska obstojnost cementnih izdelkov,
- odpornost na udarce,
- netoksičnost in
- visoka odpornost na biorazgradnjo.

Portland cement lahko zmešamo v kompaktno zmes skupaj z vodo in peskom, tako da izboljšamo zgoraj navedene lastnosti (Fleri in Whetstone, 2007).

2.4 METODE MERITEV BIODOSTOPNOSTI IN MOBILNOSTI TEŽKIH KOVIN

2.4.1 Oralna biodostopnost težkih kovin

Oralno biodostopnost Pb lahko merimo s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (Physiologically Based Extraction, PBET) (Ruby in sod., 1996). PBET je *in vitro* test za napovedovanje biodostopnosti po zaužitju kovin v tleh ali drugih trdnih substratih. Omogoča hitrejša rezultate pri ocenjevanju biodostopnosti Pb kot pa *in vivo* testi na živalih. S primerjalnimi testi na živalih so potrdili rezultate, dobljene s PBET. Metoda temelji na ustvarjanju razmer, ki so v prebavnem traktu človeka. Pri vsem tem so odločilnega pomena pH, ki je kot v želodcu in nato v črevesju, konstantna temperatura, encimi, ki se s procesom prebave izločajo v prebavila ter gibanje, ki povzroča potovanje zaužite hrane po prebavilih (peristaltika) (Ruby in sod., 1996). Test ne simulira celotnega fiziološkega procesa absorpcije Pb skozi črevesni epitel, ampak le biodostopnost Pb v človeškem želodcu in v tankem črevesu. Zato nam dobljene vrednosti biodostopnega Pb v tankem črevesju predstavljajo potencialni delež celokupnega Pb, ki lahko vstopi v krvni obtok. Test temelji na fizioloških lastnostih otroškega organizma med drugim in tretjim letom starosti, ker je takrat največja verjetnost, da pride do nenamerne zaužitja onesnaženih tal (Ruby in sod., 1996).

2.4.2 Mobilnost onesnažil v tleh

S TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) merimo kolikšen delež onesnažil se lahko spere iz tal. Tla ekstrahiramo z raztopino očetne kisline (CH_3COOH) in natrijevega hidroksida (NaOH) (pH=5). Izmerimo koncentracije onesnažil v ekstraktu in jih primerjamo z dovoljenimi predpisanimi koncentracijami (Preglednica 4). Če so koncentracije presežene, tla oz. odpadek smatramo kot nevaren odpadek, ki zahteva posebne pogoje deponiranja.

Preglednica 4: Predpisane mejne koncentracije onesnažil (US EPA, 1995).

EPA Koda nevarnega odpadka	Onesnažilo	Dovoljena koncentracija (mg/l) (or ppm)
D004	Arsenic (As)	5,0
D005	Barium (Ba)	100,0
D018	Benzene	0,5
D006	Cadmium (Cd)	1,0
D019	Carbon Tetrachloride	0,5
D020	Chlordane	0,03
D021	Chlorobenzene	100,0
D022	Chloroform	6,0
D007	Chromium (Cr)	5,0
D023	o-Cresol	200,0
D024	m-Cresol	200,0
D025	p-Cresol	200,0
D026	Cresol	200,0
D016	2,4-D	10,0
D027	1,4-Dichlorobenzene	7,5
D028	1,2-Dichloroethane	0,5
D029	1,1-Dichloroethylene	0,7
D030	2,4-Dinitrotoluene	0,13
D012	Endrin	0,02
D031	Heptachlor	0,008
D032	Hexachlorobenzene	0,13
D033	Hexachlorobutadiene	0,5
D034	Hexachloroethane	3,0
D008	Lead (Pb)	5,0
D013	Lindane	0,4
D009	Mercury (Hg)	0,2
D014	Methoxychlor	10,0
D035	Methyl ethyl ketone	200,0
D036	Nitrobenzene	2,0
D037	Pentachlorophenol	100,0
D038	Pyridine	5,0
D010	Selenium (Se)	1,0
D011	Silver (Ag)	5,0
D039	Tetrachloroethylene	0,7
D015	Toxaphene	0,5
D040	Trichloroethylene	0,5
D041	2,4, 5-Trichlorophenol	400,0
D042	2,4,6-Trichlorophenol	2,0
D017	2,4,5-TP (Silvex)	1,0
D043	Vinyl Chloride	0,2

2.5 INDUSTRIJSKA DEJAVNOST V STARI CINKARNI V CELJU IN NJENE POSLEDICE NA OKOLJE

V številnih dosedanjih raziskavah je ugotovljeno, da je stopnja onesnaženosti mesta Celje zelo visoka (Lobnik in sod., 1989, cit. po Žibret in Šajn, 2006).

Vir onesnaženja so predvsem celjska industrija, promet ter drobna kurišča. Obrati Cinkarne Celje so bili močan vir onesnaževanja s cinkom, kadmijem, svincem in arzenom ter zadnjih 30 let tudi s titanom (Žibret in Šajn, 2006).

V 100 letnem obratovalnem obdobju je po ocenah, dobljenih iz statističnih letopisov SR Slovenije ter posameznih poročil (Felicijan, 1993, cit. po Žibret in Šajn, 2006), bilo v Cinkarni Celja pridobljenih 580.000 ton surovega rafiniranega cinka. Postopek izdelave je bil takšen, da je vsaj 3 % celotne produkcije Zn bilo emitiranih v okolje v obliki prašnih delcev. Ker Cinkarna Celje filtrov ni imela, lahko z gotovostjo trdimo, da so realne vrednosti precej večje od ocenjenih.

Z onesnažili, kot so Cu, Ni, Pb in Sn, je okolje v Celju obremenjeno, vendar ne tako znatno, kot s Cd in Zn. Slednja namreč spadata v skupino elementov, ki so vezani na pridobivanje cinka in žveplene kisline v Cinkarni (Žibret, 2002)

Cinkarna je podjetje, ki je bilo ustanovljeno pred 135 leti. Do leta 1968 pretežno metalurško podjetje je z razvojem postopno prešlo v prevladujočo kemijsko-predelovalno dejavnost. Težišče aktivnosti te panoge je dandanes namenjeno proizvodnji in trženju pigmenta titanovega dioksida. Zgodovina cinkarne je navedena v Preglednici 5 (Cinkarna..., 2008).

Preglednica 5: Zgodovina industrijske dejavnosti v stari cinkarni v Celju (Cinkarna..., 2008).

Leto	
1873	Ustanovitev podjetja, izgradnja topilnice cinka.
1875	Začetek obratovanja topilnice cinka. Cinkarna je takrat še izključno metalurško podjetje.
1888	Začetek obratovanja valjarne cinka.
1912	Posodobitev pražarne in začetek proizvodnje žveplove kisline. Cinkarna s tem dopolni svojo osnovno dejavnost s kemijsko stroko.
1934/35	Nastanek firme Pražarna in kemična d.d. Začetek proizvodnje pigmentov.
1938	Začetek proizvodnje cinkografskih in ofsetnih plošč na osnovi cinka.
1949	Ustanovitev tovarne organskih barvil.
1953	Združitev Cinkarne in Kemične tovarne.
1961	Priključitev Tovarne organskih barvil.
1962	Priključitev Tovarne zemeljskih barv Mozirje. Začetek proizvodnje žveplove kisline po kontaktnem postopku.
1966	Začetek proizvodnje ofsetnih plošč iz aluminija.
1970	Prehod iz pretežno metalurške na pretežno kemijsko dejavnost.
1973	Začetek obratovanja Titanovega dioksida.
1980	Ustanovitev Veflona (gumiranje in predelava fluoriranih polimerov).
1981	Začetek obratovanja nove valjarne in začetek proizvodnje titancinkove pločevine.
1982	Začetek proizvodnje žveplove kisline po postopku dvojne absorpcije. Posledično se zmanjšajo emisije SO ₂ .
1989	Posodobitev proizvodnje titanovega dioksida.
1991	Začetek proizvodnje aluminijastih elektro-kemično zrnatih plošč.
1993	Začetek lastninjenja podjetja. Zapiranje nekaterih zastarelih proizvodenj (Litopon, Organska barvila, Keramika). Posodobitev proizvodnje zaščitnih sredstev za rastline (modri baker). Začetek proizvodnje praškastih lakov v Mozirju.
1994/95	Posodobitev proizvodnje titanovega dioksida. Namestitev dodatnih naprav proti onesnaževanju.
1996	Posodobitev in premestitev proizvodnje rastnih substratov. Zapiranje zastarelih proizvodenj (Galvana).
1997	Sprememba pravno organizacijske oblike: CC, p.o. v CC, d.d.
1998	Dograditev novega obrata za proizvodnjo gradbenih mas. Ustanovna skupščina CC, d.d.
2000	Začetek intenzivnih vlaganj v razširitev proizvodnje pigmentnega titanovega dioksida.
2006	Zaključek osnovnega projekta intenzifikacije in modernizacije proizvodnje pigmentnega titanovega dioksida, v teku sta še podprojekta posodobitve proizvodnje žveplove kisline in suhega zapolnjevanja sadre.

2.5.1 Uporaba opuščeni industrijskih zemljišč stare cinkarne v Celju

Na 17 hektarih zemljišča na mestu, kjer danes še stoji opuščena stara cinkarna, je zasnovano tehnološko mesto (Slika 1). Bistvo Tehnopolisa je vzpostavitev tehnološke razvojne strukture in strukture za razvoj človeškega kapitala regije. Projekt je zasnovan kot povezana celota sedmih vsebin, ki nastopajo kot zaključene vsebinske in investicijske enote.

Podprogrami Tehnopolisa Celje (Danes..., 2005):

- tehnološki park,
- mednarodna univerza
- študentski kampus,
- center nove bivalne kulture,
- okoljski in energetski inženiring,
- multikulturno središče srednje in jugovzhodne Evrope,
- investicijsko in finančno središče za srednjo in jugovzhodno Evropo.

V tako velik kompleks sodijo tudi rekreativno-zabavišni centri, ki so prav tako vključeni v načrt celjskega Tehnopolisa.



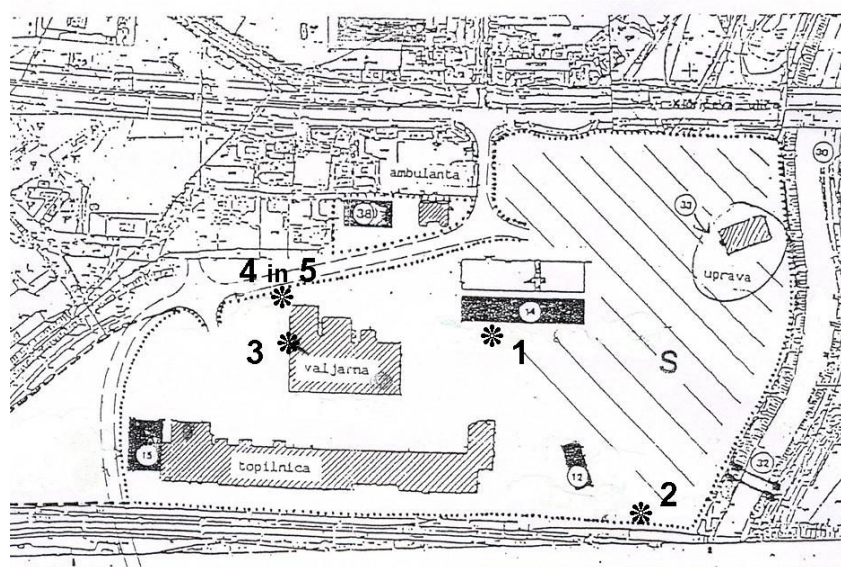
Slika 1: Zasnovano tehnološko mesto na območju stare cinkarne v Celju (Danes..., 2005).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 ANALIZA TAL

Zemljino smo vzorčili na petih mestih na območju stare cinkarne v Celju na globini od 0 do -30 cm (Slika 2). Pred nadaljnjimi analizami smo zemljino presejali čez 5 mm sito.

Osnovne pedološke lastnosti zemljin, ki smo jih kasneje uporabili pri poskusih, so izmerili v Centru za pedologijo in varstvo okolja (Oddelek za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani) v skladu s standardno prakso. Za standardno pedološko analizo smo v suspenziji 0,01 CaCl₂ (razmerje tla : raztopina = 1:2) izmerili pH zemljine, količino organske snovi smo določili s titracijo po metodi Walkley-Black, kationsko izmenjevalno kapaciteto z amonij-acetatno metodo, teksturo tal z mehansko analizo in dostopen fosfor (v obliki P₂O₅) kolorimetrično po Egner-Doming-ovi metodi (Kalra in Maynard, 1991).



Slika 2: Vzorčna mesta zemljine na območju stare cinkarne v Celju (Udovič in Leštan, 2008).

3.2 REMEDIACIJA TAL

Za remediacijo onesnaženih tal smo uporabili metodo stabilizacije/solidifikacije (S/S) onesnažil z dodajanjem snovi v tla (Leštan, 2002). Postopek S/S smo izvedli na vseh 5-ih vzorcih zemljine, v treh obravnavanjih. Vzorcju (3 kg), ki smo ga predhodno presejali čez 5 mm sito, smo pri prvem obravnavanju homogeno vmešali portland cement (15 ut.%), pri drugem portland cement (15 ut.%) in tekoče steklo (3 ut.%) ter pri tretjem obravnavanju tekoče steklo (5 ut.%). Dobljeno zmes smo navlažili z vodo do 45,5 % poljske kapacitete tal, porazdelili v lonce (V= 600 mL), ki smo jih prekrili s prozorno folijo, da bi preprečili

izhlapevanje vode ter jih pustili 4 mesece v temi pri konstantni zračni temperaturi 15 °C in visoki relativni zračni vlagi (cca. 80%) (Slika 3). Po tem času smo nastale monolitne bloke razbili, jih zmlili, presejali in pripravili za nadaljnje analize. Vsako obravnavanje smo izvedli v treh ponovitvah.



Slika 3: Vzorci zemljine v loncih z dodanimi stabilizatorji (foto: J. Kešpret, 2007).

3.3 pH IN ELEKTRIČNA PREVODNOST TAL

pH in električno prevodnost smo merili v ekstraktih zemljine pred in po remediaciji s stabilizacijo.

Za meritev pH vrednosti zemljine pred in po remediaciji s stabilizacijo smo 10 g suhega in presejanega vzorca (< 2 mm) dodali 20 mL 0,01 M raztopine CaCl₂ (razmerje 1:2). Vzorce smo pustili, da se prepojijo z raztopino, jih nato večkrat premešali, jih pustili, da se posedejo ter merili pH vrednost supernatanta (pH-meter Consort R305). Meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

Za meritev električne prevodnosti zemljine pred in po remediaciji s stabilizacijo smo 40 g suhega in presejanega vzorca (< 2 mm) dodali 80 mL vode in vzorce stresali 1 h na stresalniku. Nato smo vzorce vakuumsko filtrirali čez Whatman-ov filter št. 42 in filtratu izmerili električno prevodnost. Meritve smo naredili v treh ponovitvah (Kalra in Maynard, 1991).

3.4 POSTOPEK MERITVE MOBILNOSTI ONESNAŽIL V TLEH (TCLP)

S TCLP metodo vrednotimo potencialno mobilnost/izpiranje onesnažil iz tal in iz drugih odpadkov v okolje (US EPA, 1995). S TCLP smo merili mobilnost Pb, Zn in Cd v zemljini pred in po remediaciji s S/S. Po 10 g zračno suhih tal smo prelili z 200 mL ekstrakcijske raztopine 0,0992 M očetne kisline in 0,0643 M NaOH (pH 4,93) ter jih stresali 18 h pri 300 obratih min^{-1} . Vzorce smo vakuumsko filtrirali (Whatman-ov filter št. 42), filtrat zakisali s konc. HNO_3 do $\text{pH} < 2$ in shranili v hladilniku pri $5\text{ }^\circ\text{C}$ do meritve. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

3.5 BIOLOŠKA (ORALNA) DOSTOPNOST Pb

Biološko (oralno) dostopnost svine pred in po remediaciji s S/S smo merili s fiziološko osnovanim testom (»Physiologically Based Extraction Test«, PBET), s katerim simuliramo želodčno in črevesno fazo v človeškem prebavnem traktu (Ruby in sod., 1996). Želodčno raztopino simuliramo z raztopino 1,25 g pepsina, 0,50 g citrata, 0,50 g malata, 420 μL laktata in 500 μL očetne kisline v 1 L deionizirane vode, raztopini nato z 12N HCl uravnamo pH na vrednost $2,50 \pm 0,05$. 0,4 g zmletga in presejanega vzorca ($< 250\ \mu\text{m}$) smo prelili s 40 mL želodčne raztopine in vzorec 1 h prepihovali z argonom (simulacija peristaltičnih gibov) v vodni kopeli pri konstantni temperaturi $37\text{ }^\circ\text{C}$ ter pri vzdrževanem konstantnem pH $2,50 \pm 0,05$. Po 1 h smo vzorčili po 2 mL ekstrakta, odstranjeni volumen nadomestili z 2 mL želodčne raztopine, dodali 20 mg pankreatina in 70 mg žolčnega ekstrakta ter vzorčno mešanico s približno 1 g NaHCO_3 v dializni vrečki (8000 MWCO, Spectra/Por cellulose ester tubing) titrirali do pH 7,00. Po 1 h simuliranja črevesne faze smo vzorčili po 2 mL ekstrakta. Vzorčene ekstrakte smo centrifugirali, supernatant odpipetirali in shranili v hladilniku pri $5\text{ }^\circ\text{C}$ do meritve. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

3.6 MERITEV VSEBNOSTI TOKSIČNIH KOVIN V VZORCIH

Zračno suhe vzorce zemljine pred remediacijo s S/S smo zmleli v ahatni terilnici (3 g), jih presejali čez $160\ \mu\text{m}$ sito, razklopili v zlatotopki (28 mL) (SIST ISO 11466, 1996), razredčili z deionizirano vodo do končnega volumna 100 mL in merili celokupno vsebnost Pb, Zn ter Cd z AAS (Perkin-Elmer 1100-B, Norwalk, CT, USA).

Pb, Zn in Cd v posameznih ekstraktih (TCLP in PBET) smo merili neposredno z AAS. Pri razklopu smo pravilnost postopka preverili s standardnim referenčnim materialom iz HBLFA Raumberg-Gumpenstein, Irdning, Avstrija (ALVA 2001 Boden 1). Meje detekcije so bile $0,5\ \text{mg L}^{-1}$ za Pb, $0,018\ \text{mg L}^{-1}$ za Zn in $0,028\ \text{mg L}^{-1}$ za Cd. Zaradi natančnosti meritev smo v analize vključili slepe vzorce ter ponovitve.

3.7 STATISTIČNA ANALIZA

Za statistično obdelavo podatkov smo uporabili Duncanov test ($p < 0,05$) razlik med povprečji. Uporabili smo program Statgraphics Plus za Windows 4.0.

4 REZULTATI

4.1 LASTNOSTI ZEMLJINE IN CELOKUPNE KONCENTRACIJE KOVIN

Standardne pedološke lastnosti zemljine pred remediacijo s S/S in celokupne koncentracije Pb, Zn ter Cd so podane v Preglednici 6. Razporeditev koncentracij Pb, Zn in Cd v vzorcih kaže na to, da so tla na območju stare cinkarne v Celju zelo nehomogena.

Zemljine na teh lokacijah, glede na dobljene rezultate, niso primerne za pridelavo rastlin v prehranske namene ljudi in živali ter za zadrževanje in filtriranje vode. Ker so bile vzorčene zemljine na območje stare cinkarne delno tudi navožene, se njihove pedološke lastnosti med seboj razlikujejo.

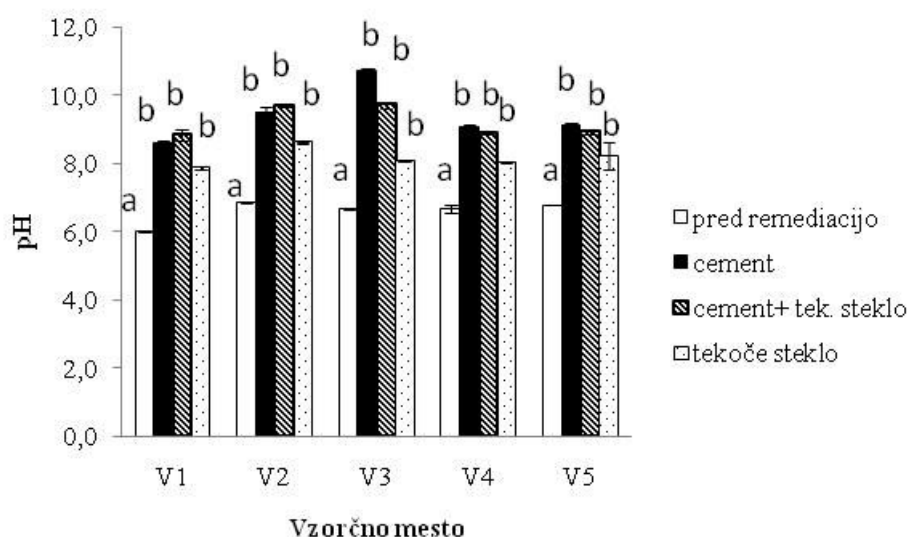
Preglednica 6: Standardne pedološke lastnosti (pred remediacijo s stabilizacijo) in celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd v petih vzorcih zemljin z območja stare cinkarne v Celju.

	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5
pH	6,0	6,9	6,7	6,7	6,8
P₂O₅ (mg 100g⁻¹)	8,0	-	-	-	7,5
K₂O (mg 100g⁻¹)	52,1	19,3	15,6	17,7	21,4
Org. snov (%)	3,4	10,1	5,4	4,3	1,8
C/N razmerje	20,0	38,7	25,8	22,7	12,5
* Teksturni razred	PI	PI	PI	PI	I
CEC (mmol C⁺ 100g⁻¹)	123,6	31,5	80,5	109,7	60,6
Pb (mg kg⁻¹)	9400±88	13111±255	17256±150	9333±233	7392±167
Zn (mg kg⁻¹)	6073±67	26678±740	63622±1926	23044±367	12924±269
Cd (mg kg⁻¹)	24,4±0,1	74,0±1,2	252,9±5,7	56,9±2,4	31,3±0,2

* Teksturni razred: PI - peščena ilovica; I - ilovica.

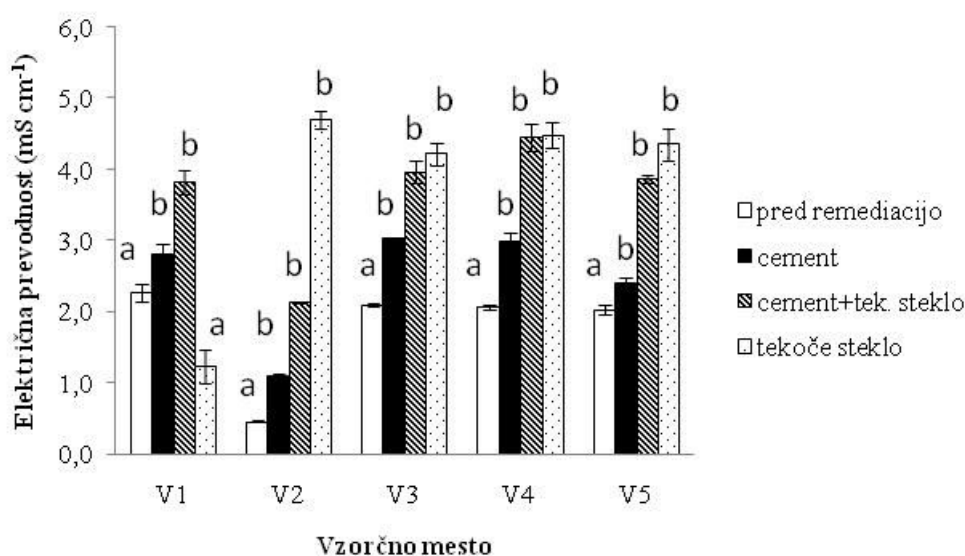
4.2 pH IN ELEKTRIČNA PREVODNOST

Rezultati so pokazali, da imajo onesnaženi vzorci tal pred remediacijo rahlo kisel do nevtralen pH. Po remediaciji zemljine s S/S je pH vrednost zemljine narasla pri vseh petih vzorcih v vseh treh obravnavanjih (Slika 4). Razlike v vrednostih pred in po S/S so bile statistično značilne ($p < 0,05$) za vse vzorce. Dokaj izenačeno sta se dvignili vrednosti pH po S/S s cementom ter po S/S s cementom in tekočim steklom, manj pa se je dvignila vrednost pH po S/S pri tretjem obravnavanju, s tekočim steklom. Iz začetnih vrednosti med 6,0 in 6,9 pri neremediiranih vzorcih je pH po S/S s cementom narastel do vrednosti med 8,6 in 10,7 (razlika za faktor od 1,4 do 1,6). Po S/S s cementom in tekočim steklom je pH narastel do vrednosti med 8,8 in 9,7 (razlika za faktor od 1,3 do 1,5) ter po S/S s tekočim steklom do vrednosti med 7,9 in 8,6 (razlika za faktor od 1,2 do 1,3). Največja razlika v vrednosti pH pred in po remediaciji je bila ob dodatku cementa pri vzorcu 3, kjer se je dvignila do vrednosti 10,7.



Slika 4: pH vrednost petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev±standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).

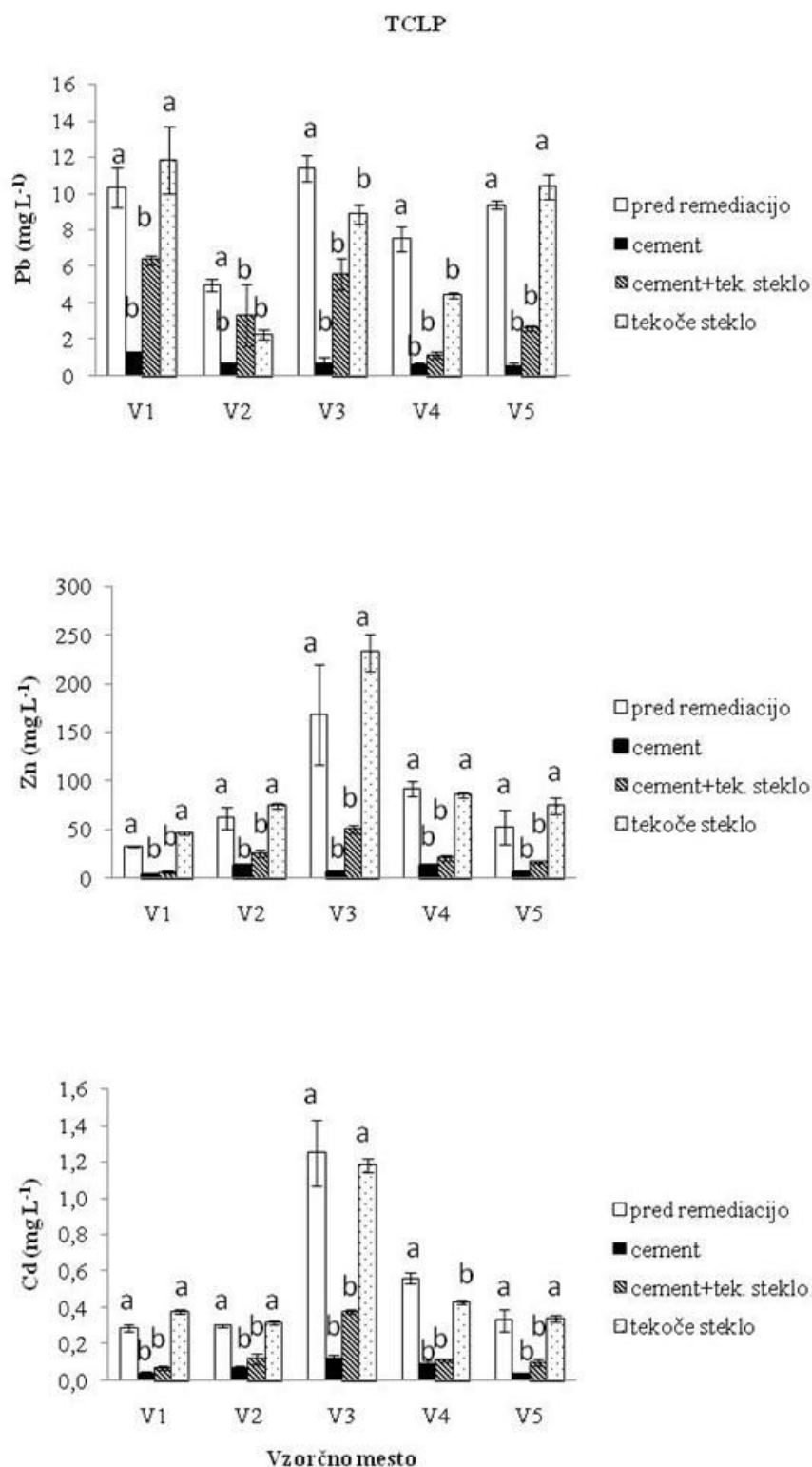
Rezultati električne prevodnosti vzorcev pred remediacijo so pokazali izenačenost vzorcev 1, 3, 4 in 5, z vrednostjo okoli 2 mS cm^{-1} . V povprečju se je električna prevodnost vzorcev po S/S najbolj dvignila ob dodatku tekočega stekla, brez upoštevanja vzorca 1. Najmanj se je dvignila vrednost električne prevodnosti po S/S s cementom, do vrednosti med $1,1 \text{ mS cm}^{-1}$ in $3,0 \text{ mS cm}^{-1}$. Električna prevodnost vzorca 2, pred remediacijo, je bila najmanjša, $0,46 \text{ mS cm}^{-1}$, vendar se je tudi ta vrednost po remediaciji tal povečala, in sicer na $1,1 \text{ mS cm}^{-1}$ po S/S s cementom, na $2,13 \text{ mS cm}^{-1}$ po S/S s cementom in tekočim steklom ter na $4,7 \text{ mS cm}^{-1}$ po S/S s tekočim steklom (Slika 5). Razlike v vrednostih pred in po S/S so bile statistično značilne ($p < 0,05$) za vse vzorce, razen za vzorec 1, kjer se je po S/S s tekočim steklom vrednost električne prevodnosti zmanjšala za faktor 1,8.



Slika 5: Vrednost električne prevodnosti petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).

4.3 MOBILNOST ONESNAŽIL V TLEH (TCLP)

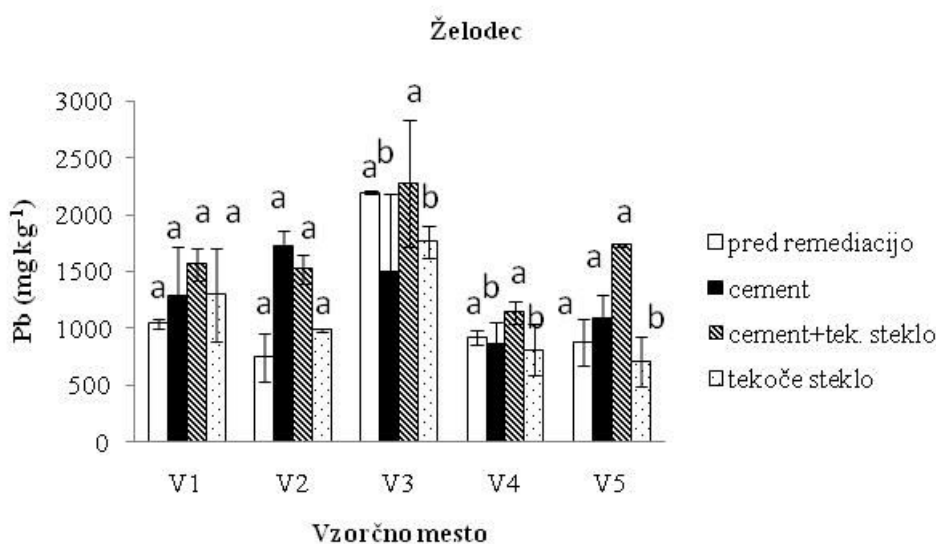
Mobilni deleži Pb presegajo mejne imisijske vrednosti snovi v tleh, določenih s strani US EPA, pri vseh petih vzorcih, Zn pri nobenem in Cd samo pri vzorcu 3. Na Sliki 6 je prikazana primerjava koncentracij Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu tal pri pH vrednosti 4,93 pred in po S/S (cement, cement+tek. steklo in tekoče steklo). Mobilnost Pb, Zn in Cd se je najbolj zmanjšala po S/S s cementom, pri vseh petih vzorcih. Prav tako se je zmanjšala mobilnost vseh treh kovin po S/S s cementom in tekočim steklom. Po S/S s samim tekočim steklom pa se je mobilnost Pb, Zn in Cd pri nekaterih vzorcih povečala. Mobilnost Pb se je po S/S s cementom statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala, z vrednosti med 5 mg L^{-1} do 11 mg L^{-1} na vrednosti med $0,54 \text{ mg L}^{-1}$ in $1,31 \text{ mg L}^{-1}$. Po S/S s cementom in tekočim steklom se je mobilnost Pb statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala na vrednosti med 1 mg L^{-1} in 6 mg L^{-1} , po S/S s tekočim steklom se je mobilnost Pb statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala samo pri vzorcih 2, 3 in 4. Mobilnost Zn se je po S/S s cementom statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala, z vrednosti med 32 mg L^{-1} in 168 mg L^{-1} na vrednosti med 3 mg L^{-1} in 13 mg L^{-1} . Po S/S s cementom in tekočim steklom se je mobilnost Zn statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala na vrednosti med 6 mg L^{-1} in 50 mg L^{-1} , po S/S s tekočim steklom ni bilo statistično značilnih sprememb v mobilnosti Zn, z izjemo vzorca 4. Mobilnost Cd se je po S/S s cementom statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala, z vrednosti med $0,29 \text{ mg L}^{-1}$ in $1,25 \text{ mg L}^{-1}$ na vrednosti med $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ in $0,12 \text{ mg L}^{-1}$. Po S/S s cementom in tekočim steklom se je mobilnost Cd statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala na vrednosti med $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ in $0,38 \text{ mg L}^{-1}$, po S/S s tekočim steklom ni bilo statistično značilnih sprememb v mobilnosti Cd, razen vzorcev 3 in 4.



Slika 6: Primerjava koncentracij Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev±standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).

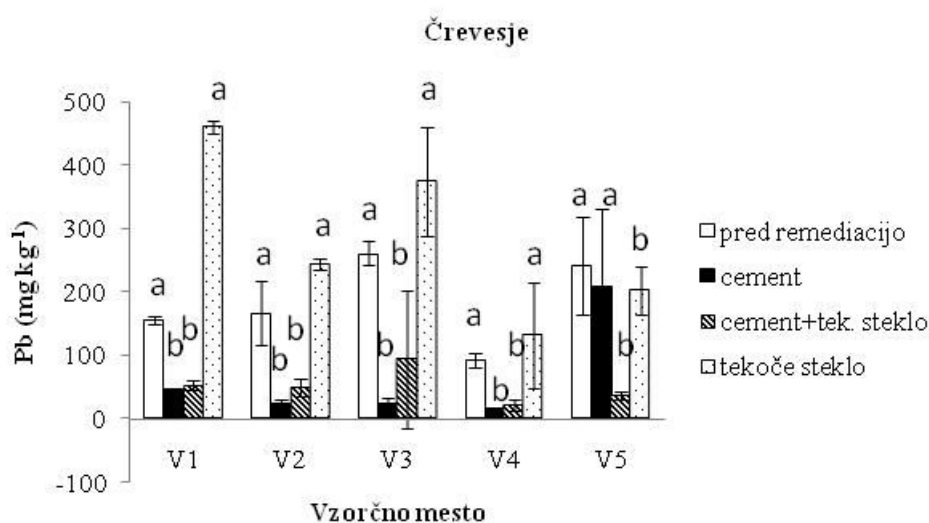
4.4 ORALNA BIODOSTOPNOST Pb

Rezultati testa oralne biodostopnosti Pb (Slika 7) za želodčni ekstrakt pri nobenem obravnavanju ne kažejo v celoti zmanjšanja biodostopnosti Pb. Rezultati ne kažejo statistično značilnih sprememb ($p < 0,05$) v biodostopnosti Pb pred in po remediaciji s S/S z dodatkom cementa, razen pri vzorcih 3 in 4, kjer se je biodostopnost po S/S zmanjšala z vrednosti 2198 mg kg^{-1} na 1504 mg kg^{-1} ter z vrednosti 915 mg kg^{-1} na 865 mg kg^{-1} . Tudi po S/S s cementom in tekočim steklom rezultati, dobljeni za želodčni ekstrakt, ne kažejo statistično značilnih sprememb ($p < 0,05$) v biodostopnosti Pb pred in po S/S. Po S/S s tekočim steklom pa se kažejo statistično značilna zmanjšanja ($p < 0,05$) biodostopnosti Pb pred in po S/S pri vzorcih 3, 4 in 5. Vrednosti teh vzorcev, dobljene pred remediacijo, 2198 mg kg^{-1} , 915 mg kg^{-1} in 884 mg kg^{-1} so se po S/S s tekočim steklom zmanjšale na vrednosti 1764 mg kg^{-1} , 810 mg kg^{-1} in na 712 mg kg^{-1} .



Slika 7: Oralna biodostopnost Pb v petih vzorcih zemljine s področja stare cinkarne v Celju določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) v želodčni frakciji pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).

Iz Slike 8 je razvidno, da se je pri črevesnem ekstraktu po S/S za najbolj uspešen stabilizator izkazal cement skupaj s tekočim steklom. Na drugi strani pa je najslabše rezultate pokazal dodatek samega tekočega stekla. Po S/S s cementom se je biodostopnost Pb statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri vseh vzorcih, z vrednosti med 92 mg kg^{-1} in 260 mg kg^{-1} na vrednosti med 15 mg kg^{-1} in 46 mg kg^{-1} (za faktor od 3,4 do 11,3), z izjemo vzorca 5, kjer razlika zaradi velike standardne deviacije statistično ni značilna. Po S/S s cementom in tekočim steklom se je biodostopnost Pb v črevesnem ekstraktu statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri vseh vzorcih na vrednosti med 22 mg kg^{-1} in 52 mg kg^{-1} (za faktor od 3,0 do 6,5), brez upoštevanja vzorca 3, pri katerem je zelo velika standardna deviacija. Pri S/S s tekočim steklom rezultati ne kažejo na statistično značilne spremembe ($p < 0,05$) v biodostopnosti Pb pred in po remediaciji, z izjemo vzorca 5.



Slika 8: Oralna biodostopnost Pb v petih vzorcih zemljine s področja stare cinkarne v Celju določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) v črevesni frakciji pred in po remediaciji s stabilizacijo (cement, cement+tek. steklo, tekoče steklo). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna napaka. (a, b) označujeta statistično značilne razlike (Duncanov test, $p < 0,05$).

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1. RAZPRAVA

Iz Preglednice 6 je razvidno, da celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd pred remediacijo s S/S v zemljinah, vzorčenih na vseh petih vzorčnih mestih močno presegajo kritične imisijske vrednosti nevarnih snovi v tleh, določene v Ur. l. RS Št. 68 (1996) (t.j. 530 mg kg⁻¹ za Pb, 720 mg kg⁻¹ za Zn in 12 mg kg⁻¹ za Cd). Povprečno koncentracija Pb za 20-krat presega predpisano kritično vrednost, koncentracija Zn 4-krat in koncentracija Cd za 7-krat. Obstaja možnost, da so na določenih mestih na tem območju koncentracije še veliko višje in drugje nižje. Zaradi omejenega časa in finančnih sredstev, ki so bili na voljo za izvedbo raziskave, smo se osredotočili le na Pb, Zn in Cd, vendar tudi celokupne koncentracije ostalih onesnažil (arzena, barija, bakra, kroma, molibdena, niklja, kobalta in živega srebra) v zemljini z istega območja presegajo mejne ter v nekaterih primerih tudi kritične vrednosti, določene v Ur. l. RS Št. 68 (1996) (Leštan in Udovič, 2006). Zemljine na teh lokacijah, glede na dobljene rezultate, niso primerne za pridelavo rastlin v prehrabne namene ljudi in živali ter za zadrževanje in filtriranje vode.

Predvidevali smo, da se bo po S/S vrednost pH in električne prevodnosti dvignila. Rezultati, ki so prikazani v poglavju 4.2, naša predvidevanja potrjujejo, z izjemo vzorca 1, kjer se je po S/S s tekočim steklom električna prevodnost zmanjšala. Vrednost pH se je najbolj povečala po S/S s cementom, najmanj pa po S/S s tekočim steklom. Rezultati električne prevodnosti kažejo na manjše povečanje vrednosti po S/S s cementom in največje povečanje vrednosti električne prevodnosti po S/S s tekočim steklom, pri vseh vzorcih pa se je električna prevodnost povečala tudi po S/S s cementom in tekočim steklom. Vzroke v raznolikosti dobljenih rezultatov lahko delno razložimo s tem, da so bile vzorčene zemljine na območje stare cinkarne delno tudi navožene in so različnega izvora.

Biološka dostopnost in mobilnost težkih kovin upadata z višanjem pH vrednosti tal (Adriano, 2001). Po remediaciji zemljine s S/S je pH vrednost zemljine po pričakovanjih narasla zaradi alkalne narave cementa samega (Glasser, 1997). Že dvig pH vrednosti tal nakazuje, da sta se mobilnost in dostopnost Pb, Zn ter Cd po remediaciji s S/S zmanjšali. Mobilnost svineca se zniža pri višjih vrednostih pH, predvsem v razponu med 9,0 in 11,0, ko Pb v hidroksidni obliki obori in preide v netopno obliko PbO (Paria in Yuet, 2006; Li in sod., 2001). V tleh je cink običajno v obliki cinkovega klorida, cinkovega oksida, cinkovega sulfata in cinkovega sulfida. V kislih razmerah je cink običajno v dvovalentni, razmeroma mobilni obliki, ki hidrolizira pri pH med 7,0 in 7,5, hidroksidne oblike pa nastanejo pri pH nad 8, pri čemer se, podobno kot pri svincu, zmanjša njegova mobilnost (Mulligan in sod., 2001). Kadmij je najbolj mobilni pri pH med 4,5 in 5,5, mobilnost se zniža pri pH nad 7,5, nastale hidroksidne oblike pa so najmanj topne pri pH 11 (Paria in Yuet, 2006; Mulligan in sod., 2001).

Z metodo TCLP smo merili mobilnost težkih kovin v zemljini pred in po S/S. Študije o izpiranju težkih kovin nam nudijo pomembne podatke o kemijski speciaciji onesnažil v tleh in o njihovi morebitni nevarnosti za okolje. Mobilnost težkih kovin, kot tudi drugih onesnažil, namreč vpliva tudi na njihovo izpiranje iz tal v površinske in podzemne vodne vire, kar pomeni povečano tveganje za tam živeče organizme in za vnos v prehransko verigo. Koncentracije Pb (pri vseh vzorcih) in Cd (pri enem vzorcu) v ekstraktih vzorčenih zemljin so pred postopkom imobilizacije presegale mejne vrednosti, ki jih določa US Environmental Protection Agency (t.j. 250 mg L^{-1} za Zn, 5 mg L^{-1} za Pb ter 1 mg L^{-1} za Cd) (US EPA, 1995), zaradi česar obravnavane zemljine uvrščamo med nevarne odpadke.

Po S/S so rezultati pokazali statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšanje mobilnosti vseh treh kovin ob dodatku cementa ter cementa in tekočega stekla. Najboljše rezultate smo dobili po S/S s cementom. Za Pb, Zn in Cd smo uspešno preprečili izpiranje, močno smo zmanjšali njihovo mobilnost v tleh. Nepričakovane rezultate smo dobili ob dodatku tekočega stekla, kjer se je mobilnost Pb, Zn in Cd povečala skoraj pri vseh vzorcih.

Koncentracije kovin pri uporabi metode TCLP pri S/S s cementom ter S/S s cementom in tekočim steklom, kot lahko vidimo v poglavju 4.3, niso več v nobenem primeru presegale mejnih vrednosti; tako remediirane zemljine ni več potrebno obravnavati kot nevaren odpadek. Mobilnost onesnažil po S/S zemljine, pri prvih dveh obravnavanjih, je uspešno znižana. Tudi Alpaslan in Yukselen (2002) sta po primerjanju učinkovitosti različnih aditivov (apno, aktivno oglje, glina, zeolit, pesek in cement) pri imobilizaciji Pb ugotovila, da je cement najučinkovitejši od vseh, saj je imobiliziral 99 % Pb v poskusnih tleh. Li in sod. (2001) so v svojem delu potrdili, da mobilnost toksičnih kovin v stabilizirani zemljini določajo predvsem alkalne in puferske lastnosti matriksa samega ter da je izpiranje toksičnih kovin iz stabiliziranega matriksa odvisno od topnosti kovinskih hidroksidov, kar pa uravnava pH.

Zaužitje tal in prašnih delcev predstavlja pomembno obliko izpostavljanja v okolju prisotnim onesnažilom preko aktivnosti na odprtem, rekreacije, vrtnarjenja, prehranjevanja z lokalno pridelano hrano in vdihovanja prašnih delcev. Otroci so še bolj izpostavljeni tovrstnemu onesnaženju, saj ob igranju zaužijejo več talnih in prašnih delcev kot odrasli ljudje (Davis in Mirick, 2006). S fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) smo ovrednotili le biološko dostopnost svinca, saj so avtorji (Ruby in sod., 1996) primerjali rezultate »in vitro« PBET z »in vivo« živalskim modelom (podgano) le za svinec in za arzen. Pri PBET s poustvarjanjem primernih razmer simuliramo dogajanje v prebavnem traktu človeka (v želodcu in v črevesju). Po S/S s cementom se je pri želodčnem ekstraktu proti pričakovanjem biodostopnost Pb povečala, z izjemo vzorcev 3 in 4, kjer se je le-ta zmanjšala. Do podobnih rezultatov je prišlo tudi pri ostalih dveh obravnavanjih. Biodostopnost Pb se je najbolj povečala po S/S s cementom in tekočim steklom. Najmanj pa po S/S s tekočim steklom. Rezultate si lahko vsaj delno razlagamo z alkalnimi in

puferskimi lastnostmi stabilizirane zemljine same (Li in sod., 2001) ter z lastnostmi zemljin samih (Geebelen in sod., 2003), kar je verjetno bistveno vplivalo na ekstrakcijske lastnosti želodčne raztopine z začetno pH vrednostjo 2,50. Vendar so za vrednotenje biodostopnosti Pb pomembnejše vrednosti v črevesnem ekstraktu, saj se absorpcija hranil odvija v tankem črevesju (Ruby in sod., 1996). Pri črevesnem ekstraktu se je po pričakovanju biodostopnost Pb po S/S s cementom statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri vseh vzorcih, z izjemo vzorca 5. Najboljše rezultate kaže S/S s cementom in tekočim steklom, kjer se je biodostopnost Pb statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri vseh vzorcih, najslabši pa so rezultati, dobljeni po S/S s tekočim steklom, kjer se je biodostopnost Pb povečala. S tem lahko zaključimo, da je v našem primeru remediacija s S/S s cementom učinkovita pri zmanjševanju oralne biodostopnosti Pb.

5.2 SKLEPI

Na primeru vzorcev s Pb, Zn in Cd onesnaženih tal odvzetih z območja stare cinkarne v Celju smo ugotovili, da mobilni deleži nekaterih kovin, ki so v tleh, presegajo mejne imisijske vrednosti snovi v tleh, določenih s strani US Environmental Protection Agency (US EPA, 2005). Pb presega mejne imisijske vrednosti snovi v tleh pri vseh petih vzorcih, Zn ne presega mejnih imisijskih vrednosti v tleh v nobenem primeru, Cd pa samo pri vzorcu 3. Tudi celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd pred remediacijo s S/S v zemljinah, vzorčenih na vseh petih vzorčnih mestih, močno presegajo kritične imisijske vrednosti nevarnih snovi v tleh, določene v Ur. l. RS Št. 68 (1996). Na podlagi tega uvrščamo zemljino na tem območju med nevarne odpadke.

Mobilnost Pb, Zn in Cd v tleh smo s S/S s portland cementom (15 ut.%) ter s S/S s portland cementom (15 ut.%) in tekočim steklom (3 ut.%) močno znižali pod mejne vrednosti, določene s strani US EPA (1995). Rezultati so pokazali tudi na primernost cementa za izboljšanje kakovosti zemljine v smislu zmanjšanja biodostopnosti (PBET metoda) Pb, Zn in Cd.

Po remediaciji se je pH zvišal zaradi dodatka cementa, kar je zmanjšalo dosegljivost/mobilnost težkih kovin (višja imobilizacija).

Glede na postavljeno hipotezo lahko potrdimo, da je bila remediacija obravnavanih zemljin s S/S z dodajanjem cementa uspešna.

6 POVZETEK

Težke kovine kot so svinec, cink in kadmij, se lahko v okolju nahajajo naravno. Antropogeno so se začeli vnositi težkih kovin v naravno okolje močno povečevati zaradi človekovega delovanja, predvsem imajo pri tem največji pomen industrializacija, intenzivno kmetijstvo in promet. Težke kovine pomenijo nevarnost za zdravje ljudi zato je potrebno onesnažene površine tal sanirati.

Območje stare cinkarne v Celju je močno onesnaženo s svincem, cinkom in kadmijem. Posledice onesnaženja izvirajo iz topilniške dejavnosti v preteklosti.

V diplomskem delu smo proučevali učinkovitost metode S/S onesnažene zemljine z nabori testov, s katerimi smo preverili biološko dostopnost onesnažil in ovrednotili potencialno mobilnost kovin v tretirani in netretirani zemljini. Pri omenjeni metodi smo pri petih vzorcih zemljine uporabili pri prvem obravnavanju portland cement (15 ut.%), za adsorpcijo in enkapsulacijo težkih kovin, pri drugem obravnavanju portland cement (15 ut.%) in tekoče steklo (3 ut.%) in pri zadnjem tekoče steklo (5 ut.%).

S TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) metodo smo določili koncentracije onesnažil, ki se lahko potencialno sperejo in preidejo iz onesnaženega predela v okolje. Zemljini smo izmerili pH, ki je pomemben dejavnik mobilnosti kovin in električno prevodnost, ki je pokazatelj koncentracije ionov in nabitih delcev v talni raztopini. Oralno biodostopnost Pb v prašnih delcih zemljine smo določili s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom PBET (Physiologicaly Based Extraction Test).

Iz rezultatov analiz smo ugotovili, da sta se po remediaciji tal vrednosti pH in električne prevodnosti pri vseh treh obravnavanjih povečali.

Pri metodi TCLP se je po S/S pokazalo statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšanje mobilnosti vseh treh kovin ob dodatku cementa ter cementa in tekočega stekla. Uspešno smo preprečili izpiranje Pb, Zn in Cd.

Pri vrednotenju biodostopnosti Pb v črevesnem ekstraktu, se je biodostopnost Pb po S/S s cementom ter po S/S s cementom in tekočim steklom statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri vseh vzorcih. Po S/S se je biodostopnost Pb v želodčnem ekstraktu proti pričakovanjem pri večini vzorcev in obravnavanj povečala, vendar so za vrednotenje biodostopnosti Pb uporabnejše vrednosti v črevesnem ekstraktu, saj se absorpcija hranil odvija v tankem črevesju.

Trdimo lahko, da je bila remediacija obravnavanih zemljin s S/S uspešna. Dobljene rezultate bi bilo smiselno nadgraditi in optimizirati postopek S/S.

7 VIRI

- Aboulroos S.A., Helal M.I.D., Kamel M.M. 2006. Remediation of Pb and Cd polluted soils using in situ immobilization and phytoextraction techniques. *Soil and Sediment Contaminatio*, 15: 199-215
- Adriano D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments; Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd ed, Springer-Verlag, New York: 867 str.
- Alpaslan B., Yukselen M.A. 2002. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification. *Water, Air and Soil Pollution.*, 133: 253-263
- Baker P.G., Bishop P.L. 1997. Prediction of metal leaching rates from solidified/stabilized wastes using the shrinking unreacted core leaching procedure. *Journal of Hazardous Materials*, 52: 311-333
- Batchelor B. 2006. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 26: 689-698
- Cinkarna celje-Opis (Pripravljeno v letu 2008).
<http://www.cinkarna.si> (17.jul. 2008)
- Danes cinkarna in nikoli več (Pripravljeno v letu 2005).
<http://beta.finance-on.net> (17.jul. 2008)
- Davis S., Mirick D.K. 2006. Soil ingestion in children and adults in the same family. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16: 63-75
- Finžgar N., Leštan D. 2006. Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere*, 63: 1736-1743
- Fleri M.A., Whetstone G. 2007. *In situ* stabilization/solidification: Project lifecycle. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 441-456
- Geebelen W., Adriano D.C., van der Lelie D., Mench M., Carleer R., Clijsters H., Vangronsveld J. 2003. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant and Soil*, 249: 217-228
- Glasser F.P. 1997. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52: 151-170

- Kalra Y.P., Maynard D.G. 1991. Methods manual for forest soil and plant analysis. Canadian Forest Service, Northern Forestry Centre, Edmonton.
- Leštan D. 2002. Ekopedologija, študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo in varstvo okolja: 277 str.
- Leštan D., Udovič M. 2006. Vaje pri predmetu ekopedologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo in varstvo okolja: 11 str.
- Li X.D., Poon C.S., Sun H., Lo I.M.C., Kirk D.W. 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials A*, 82: 215-230
- Madrid F., Romero A.S., Madrid L., Maqueda C. 2006. Reduction of availability of trace metals in urban soils using inorganic amendments. *Environmental Geochemistry and Health*, 28: 365-373
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60: 193-207
- Paria S., Yuet P.K. 2006. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews*, 14: 217-255
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C.M. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science and Technology*, 30: 422-430
- SIST ISO 11466. Kakovost tal – Ekstrakcija elementov v sledovih, topnih v zlatotopki. Slovenski inštitut za standardizacijo. 1996
- Udovič M., Leštan D. 2008. Remediacija zemljine z območja stare cinkarne v Celju z metodo stabilizacije s cementom. *Acta agriculturae Slovenica*, 91: 283-295
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kričilnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. Ur.l.RS št. 68-5774/96.
- US EPA. Test methods for evaluation of solid waste, vol. IA. Laboratory manual physical/chemical methods, SW 86, 40 CFR Parts 403 and 503. 1995. 3rd ed. Washington, DC, US Government Printing Office.

Zupan M., Grčman H., Kočevar H. 1998. Navodila za vaje iz pedologije: za študente geologije. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 62 str.

Žibret G. 2002. Masna bilanca težkih kovin na območju Celja. Geologija, 45, 2: 613-618

Žibret G., Šajn R. 2006. Razširjenost onesnaženja s cinkom in kadmijem v Celjski kotlini. Materials and Geoenvironment, 52, 3: 561-569

ZAHVALA

Ob zaključku študija in diplomske naloge se iskreno zahvaljujem prof. dr. Domnu Leštanu za ponujeno možnost, strokovne nasvete in mentorsko spodbudo.

Posebej in iskreno bi se rada zahvalila asist. Metki Udovič, univ. dipl. biol., za vsesplošno pomoč, koristne nasvete in prijazne besede. Za tehnično pomoč se zahvaljujem vsem zaposlenim v laboratoriju CPVO.

Ob tej priložnosti bi se rada zahvalila tudi mojim staršem in bratu za vso pomoč, vzpodbude in skrbi v času študija.

Posebna zahvala gre tudi Ivanu, ki mi je bil v veliko pomoč v času študija, brez katere bi bilo vse skupaj veliko težje.

Hvala tudi vsem sošolkam in sošolcem, ki smo sedaj postali dobri prijatelji, zaradi katerih je bil čas študija še posebej prijeten.

PRILOGA A

pH vrednost in električna prevodnost petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo. Rezultati so podani kot povprečne vrednosti treh ponovitev s standardno napako.

VZOREC	PRED REMEDIACIJO	PO REMEDIACIJI			
		portland cement	portland cement + tekoče steklo	tekoče steklo	
pH					
1	6,02 ± 0,04	8,61 ± 0,05	8,85 ± 0,16	7,87 ± 0,05	
2	6,87 ± 0,02	9,51 ± 0,16	9,70 ± 0,02	8,62 ± 0,02	
3	6,69 ± 0,02	10,73 ± 0,06	9,72 ± 0,10	8,09 ± 0,01	
4	6,67 ± 0,10	9,08 ± 0,05	8,91 ± 0,07	8,04 ± 0,03	
5	6,79 ± 0,01	9,14 ± 0,07	8,92 ± 0,05	8,23 ± 0,41	
ELEKTRIČNA PREVODNOST (mS cm⁻¹)					
1	2,27 ± 0,13	2,82 ± 0,14	3,83 ± 0,17	1,23 ± 0,23	
2	0,46 ± 0,01	1,11 ± 0,03	2,13 ± 0,01	4,71 ± 0,12	
3	2,10 ± 0,03	3,02 ± 0,01	3,97 ± 0,16	4,22 ± 0,16	
4	2,07 ± 0,04	2,99 ± 0,12	4,46 ± 0,19	4,49 ± 0,17	
5	2,03 ± 0,07	2,41 ± 0,06	3,87 ± 0,06	4,36 ± 0,23	

PRILOGA B

Oralna biodostopnost Pb v petih vzorcih zemljine s področja stare cinkarne v Celju določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) v želodčni in črevesni frakciji pred in po remediaciji s stabilizacijo. Rezultati so podani kot povprečne vrednosti treh ponovitev s standardno napako.

VZOREC	PRED REMEDIACIJO	PO REMEDIACIJI		
		portland cement	portland cement + tekoče steklo	tekoče steklo
ŽELODEC konc. Pb (mg kg⁻¹)				
1	1042,00±39,60	1284,50±473,70	1561,50±139,30	1299,50±409,41
2	747,77±213,58	1719,67±137,31	1525,00±125,87	987,30±13,51
3	2198,00±11,31	1504,00±685,89	2278,50±560,74	1763,50±143,54
4	915,55±63,00	864,67±185,17	1144,00±96,17	810,40±225,99
5	884,40±206,14	1083,00±215,54	1733,50±16,26	711,53±220,39
ČREVESJE konc. Pb (mg kg⁻¹)				
1	155,67±6,66	46,00±3,11	52,60±8,20	460,50±10,61
2	166,50±50,20	24,90±5,37	49,50±13,72	243,00±8,49
3	260,50±19,09	23,00±10,47	93,33±108,78	374,00±84,79
4	92,45±10,39	15,80±1,98	22,13±8,20	132,10±83,30
5	241,00±76,37	208,00±123,18	36,90±6,93	202,67±37,17

PRILOGA C

Koncentracije Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo. Rezultati so podani kot povprečne vrednosti treh ponovitev s standardno napako.

TCLP	VZOREC	PRED		PO REMEDIACIJI	
		REMEDIACIJO	portland cement	portland cement + tekoče steklo	tekoče steklo
Pb					
(mg L⁻¹)					
	1	10,32±1,07	1,31±0,06	6,37±0,26	11,84±1,88
	2	4,98±0,33	0,65±0,09	3,33±1,69	2,29±0,25
	3	11,37±0,72	0,70±0,30	5,59±0,90	8,87±0,51
	4	7,52±0,68	0,59±0,14	1,13±0,18	4,41±0,15
	5	9,39±0,23	0,54±0,19	2,61±0,16	10,4±0,68
Zn					
(mg L⁻¹)					
	1	32,77±1,10	2,70±0,20	6,13±1,42	46,70±1,56
	2	61,7±11,39	12,35±0,64	26,10±3,25	74,83±2,70
	3	168,50±51,57	5,50±2,12	50,33±4,31	232,30±18,77
	4	92,60±7,82	13,10±0,14	20,53±2,60	86,43±2,83
	5	52,43±17,95	5,68±0,85	16,40±1,22	74,60±8,67
Cd					
(mg L⁻¹)					
	1	0,29±0,02	0,04±0,01	0,07±0,01	0,38±0,01
	2	0,30±0,01	0,07±0,01	0,12±0,03	0,32±0,01
	3	1,25±0,18	0,12±0,02	0,38±0,01	1,18±0,04

4	0,56±0,03	0,09±0,02	0,11±0,01	0,43±0,01
5	0,33±0,06	0,04±0,00	0,10±0,02	0,34±0,02
