

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Urška MLAKAR

**OCENA IZPOSTAVLJENOSTI PREBIVALCEV
LITIJE SVINCU IN CINKU IZ ONESNAŽENIH TAL**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2011

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Urška MLAKAR

**OCENA IZPOSTAVLJENOSTI PREBIVALCEV LITIJE SVINCU IN
CINKU IZ ONESNAŽENIH TAL**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**ESTIMATION OF THE LITUA INHABITANTS EXPOSITION FROM
LEAD AND ZINC IN POLLUTED SOIL**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2011

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bile opravljene vse kemične analize vzorcev. Vzorci tal so bili vzeti iz laboratorija CPVO.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Domna Leštana.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: akad. prof. dr. Ivan KREFT
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

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

Članica: prof. dr. Helena GRČMAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta; Oddelek za agronomijo

Datum zagovora:

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.

Urška Mlakar

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 502.1:504.5:546.47:546.81(043.2)
KG	onesnažena tla/svinec/Pb/cink/Zn/težke kovine/biodostopnost/mobilnost/ocena tveganja/sekvenčna ekstrakcija/Litija
KK	AGRIS T01/833
AV	MLAKAR, Urška
SA	LEŠTAN, Domen (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2011
IN	OCENA IZPOSTAVLJENOSTI PREBIVALCEV LITIJE SVINCU IN CINKU IZ ONESNAŽENIH TAL
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	IX, 36, [1] str., 10 pregl., 6 sl., 38 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	V Litiji in njeni okolici smo vzeli na 17 lokacijah talne vzorce, kjer smo predvidevali onesnaženost tal s težkimi kovinami, predvsem z svincem in cinkom. Do onesnaženja tal je prišlo predvsem zaradi rudarjenja v rudniku Sitarjevec in dejavnosti topilnice. V prejšnjem stoletju je prišlo do velikih količin naplavin, ki so vdrle na severni strani skozi rudniške vhod in zalile mestno jedro. Na vzorcih smo opravili osnovne pedološke analize (pH, delež organske snovi, odstotek karbonatov, kationska izmenjalna kapaciteta, vsebnost glinenih mineralov). Koliko je svinca v delcih, ki jih lahko vdihavamo ali zaužijemo smo določili z Ruby-jevem testom (PBET- physiologically based extraction test); koliko je težkih kovin dosegljivih rastlinam smo določili z testom za fitodosegljivost, kjer smo za testni rastlini vzeli solato in travo ter določili, kolikšna je nevarnost izpiranja težkih kovin v podtalnico z TCLP testom (toxicity characteristic leaching procedure). Frakcionacijo Pb in Zn smo ugotavljali z modificirano šeststopenjsko Tessierjevo sekvenčno ekstrakcijo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
 DC UDC 502.1:504.5:546.47:546.81(043.2)
 CX Soil pollution/lead/Pb/zinc/Zn/heavy metals/bioaccessibility/mobility/risk
 assesment/sequential extraction/Litija
 CC AGRIS T01/833
 AU MLAKAR, Urška
 AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
 PP SI – 1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
 PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
 PY 2011
 TI EXPOSITION ASSESSMENT OF LITIJA INHABITANTS TO LEAD
 AND ZINC FROM POLLUTED SOIL
 DT Graduation Thesis (University studies)
 NO IX, 36, [1] p., 10 tab., 6 fig., 38 ref.
 LA sl
 AL sl/en
 AB In Litija and its surroundings soil samples were collected from 17 different
 locations where contamination of soil with heavy metals, particularly lead and
 zinc, was predicted. The source of contamination was mining in Sitarjevec mine
 and activities of smeltery. In the previous century large amounts of debris
 appeared, breaking through mine entrances on the northern slope of hill
 Sitarjevec and reaching the centre of town Litija. Pedological analyses were
 performed: pH, organic matter content, carbonate content, cation exchange
 capacity, clay content. The amount of orally available lead and zinc in soil
 samples was determined according to Ruby's test (PBET- physiologically based
 extraction test). The amount of phytoavailable heavy metals was determined by
 phytoavailability soil test (DTPA) using lettuce and grass as bioindicating
 plants. The leachability of heavy metals into ground water was determined by
 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) test. To determine the heavy
 metal distribution between soil fractions a modified sequential extraction
 procedure according to Tessier was used.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	IX
1 UVOD	1
1.1 CILJ IN NAMEN DELA	2
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	2
2 PREGLED LITERATURE	3
2.1 TEŽKE KOVINE	3
2.1.1 Svinec	3
2.1.2 Cink	4
2.2 POTI VNOSA ONESNAŽIL V ORGANIZEM	4
2.2.1 Ingestija	.5
2.2.2 Inhalacija	5
2.2.3 Kontakt s kožo	5
2.2.4 Pitje onesnažene vode	6
2.3 TVEGANJE IN OCENA TVEGANJA	6
2.3.1 Ocena tveganja	6
2.3.2 Postopek izdelave ocene tveganja	7
2.3.2.1 Identifikacija škodljivih dejavnikov	7
2.3.2.2 Ocena odziva na odmere	8
2.3.2.3 Ocena izpostavljenosti	8
2.3.2.4 Ocena tveganja	9
2.3.3 Obvladovanje tveganja	10
3 METODE DE LA	11
3.1 OBMOČJE VZORČENJA IN OPIS LOKACIJ	11
3.2 ANALITSKE METODE	13
3.3 FITODOSEGLJIVOST TEŽKIH KOVIN	13
3.3.1 Setev in vzgoja trave in solate	13

3.3.2 Rastlinski razklop	14
3.4 FIZIOLOŠKO OSNOVAN EKSTRAKCIJSKI TEST (PBET)	14
3.5 TOKSIČNO ZNAČILNI EKSTRAKCIJSKI TEST (TCLP)	15
3.5.1 Priprava ekstrakcijske raztopine TCLP	15
3.6 DOLOČANJE TEŽKIH KOVIN V TLEH	16
3.7 FRAKCIONACIJA TEŽKIH KOVIN V TLEH	16
3.8 UPORABLJENE STATISTIČNE METODE	17
4 REZULTATI	.18
4.1 FRAKCIONACIJA SVINCA IN CINKA	18
4.2 ORALNA BIODOSEGLJIVOST Pb V TLEH IN TALNIH PRAŠNIH DELCIH	21
4.3 FITODOSEGLJIVOST Pb IN Zn	22
4.4 MOBILNOST Pb IN Zn V TLEH	23
4.5 SKUPNA VSEBNOST Pb IN Zn V TLEH	24
5 RAZPRAVA IN SKLEPI	.26
5.1 RAZPRAVA	26
5.1.1 Lastnosti tal	26
5.1.2 Skupna vsebnost Pb in Zn v onesnaženih tleh	27
5.1.3 Frakcionacija Pb in Zn	27
5.1.4 Oralna biodosegljivost Pb v tleh in talnih prašnih delcih	28
5.1.5 Fitodosegljivost Pb in Zn	29
5.1.6 Mobilnost Pb in Zn v tleh	30
5.2 SKLEPI	30
6 POVZETEK	32
7 VIRI	33
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Pregl. 1: Zaporedje ukrepov za zmanjševanje izpostavljenosti škodljivemu dejavniku (Eržen in sod., 2010).	10
Pregl. 2: Kratki opisi lokacij, na katerih so bili odvzeti naši vzorci	11
Pregl. 3: Pregled reagentov v postopku sekvenčnih ekstrakcij, modificirana metoda (Tessier in sod., 1979)	17
Pregl. 4: Pedološke lastnosti zgornjega (0 -5 cm) sloja tal na 17 lokacijah v Litiji	18
Pregl. 5: Frakcionacija Pb (mg kg^{-1}) po modificirani metodi po Tesser-ju (1979). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna deviacija (SD)	19
Pregl. 6: Frakcionacija Zn (mg kg^{-1}) po modificirani metodi po Tesser-ju (1979). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna deviacija (SD)	20
Pregl. 7: Koncentracija biodostopnega Pb v tleh in prašnih delcih določena s PBET (želodčna in črevesna faza). Vsi rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm SD	21
Pregl. 8: Koncentracije Pb in Zn, pridobljene z razklopom rastlinske biomase. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm SD.	22
Pregl. 9: Mobilnost Pb in Zn v tleh. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm SD	23
Pregl. 10 : Vsebnosti Pb in Zn v onesnaženih tleh, podane v miligramih na kilogram, dobljene z zlatotopko	24

KAZALO SLIK

Slika 1: Poti vnosa onesnažil v človeški organizem (Connell, 1997)	4
Slika 2: Splošni koncept ocene tveganja in nadaljnje nadziranje le-tega (Connell, 1997; Leštan, 2002)	9
Slika 3: Tri lokacije v Litiji, kjer smo izmerili najvišjo koncentracijo Pb in Zn v tleh	12
Slika 4: Zemljevid Litije in okolice, kjer smo vzeli 17 vzorcev (Najdi.si zemljevidi)	12
Slika 5: Skupna vsebnost Pb v talnih vzorcih (mg kg^{-1})	25
Slika 6: Skupna vsebnost Zn v talnih vzorcih (mg kg^{-1})	25

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Pb	svinec
Zn	cink
Cd	kadmij
Cu	baker
Fe	železo
Mn	mangan
WHO	World Health Organization
IRIS	Integrirani informacijski sistem tveganja
EPA	Environmental Protection Agency
CPVO	Center za pedologijo in varstvo okolja
KIK	Kationska izmenjevalna kapaciteta
pH	negativni logaritem koncentracije vodikovih
(H ⁺)	ionov (H ⁺) v neki raztopini
CaCl ₂	kalcijev klorid
HNO ₃	dušikova (V) kislina
H ₂ O ₂	vodikov peroksid
HCl	klorovodikova kislina
HO ₂ CCH ₂ CHOHCO ₂ H	malat
C ₃ H ₆ O ₃	mlečna kislina
CH ₃ COOH	očetna kislina
NaHCO ₃	natrijev hidrogenkarbonat
dH ₂ O	deionizirana voda
NH ₄ Oac	amonacetat
Mg(NO ₃) ₂	magnezijev nitrat
NH ₂ OhxHCl	hidrokrilamin hidroklorid
PBET	physiologically based extraction test
TCLP	toxicity characteristic leaching procedure
Zlatotopka	mešanica koncentrirane klorovodikove kisline in dušikove (V) kisline v razmerju 3:1

1 UVOD

Litija z okolico leži v osrednji Sloveniji, v zahodnem Posavskem hribovju, ob glavni cesti Ljubljana-Trbovlje in železnici Ljubljana-Zidani Most. Onesnaženost tal v Litiji je predvsem posledica rudarskih in metalurških dejavnosti, na to pa vpliva tudi naravna sestava tal s težkimi kovinami (Šajn in Gosar, 2007). Po onesnaženosti je Litija v slovenskem merilu na petem mestu, takoj za Idrijo, Mežiško dolino, Celjem in Jesenicami (Rajšek, 2004). Rudnik Sitarjevec spada med naša večja rudna nahajališča. Prvi začetki segajo že v čas Keltov in Rimljanov, ki so tu kopali svinčevo rudo (Mohorič, cit. po Jemec in Šajn, 2007). To je podzemni rudnik, v katerem se je v obdobju od sredine 19. stoletja do 1965. leta s krajšimi prekinitvami izkoriščalo rudo, iz katere se je pridobivalo svinec, živo srebro in barit. Pred prvo svetovno vojno je bil največji rudnik svineca in cinka v habsburški monarhiji in ruda je bila nosilec razvoja mesta.

Rudnik so zapustili leta 1965 predvsem zaradi siromašene rude in težav z vdori vode v najglobjih delih rudnika ter zaradi vrtnanja v kremenovem peščenjaku, ki je povzročal hudo rudarsko bolezen-silikozo (Dolinšek in Herlec, 2004). Pravico do izkoriščanja so imeli številni gospodarski subjekti, ki pa za varnost ljudi in živali ter za okolje po prenehanju dejavnosti niso poskrbeli. Zato se je leta 1932 zgodil katastrofalni udor ujete jamske vode iz Pomožnega rova v Litijo, ker je v jami popustil dotrajani varovalni jez. Izbruh jamske vode, ki je trajal več kot pol ure, je po pobočjih Sitarjevca v stari center Litije naplaval okrog 800 ton kontaminiranega jamskega sedimenta in jalovine. Možnost, da se to ponovi, je velika, kajti v rovih se pod ostanki rudnih teles in med zruški tvorijo limonitne pregrade, ki preprečujejo sprotno odtekanje vode. Za te pregrade je samo vprašanje časa, kdaj bodo zaradi hidrostatičnega pritiska popustile in bo akumulirana voda ponovno vdrla in povzročila naravno katastrofo. V nekaterih rovih je tako več sto kubičnih metrov kontaminirane vode. Kisla voda, ki se izteka iz rudnika v Savo, je močno onesnažena z živim srebrom, s svincem in z drugimi težkimi kovinami. Izluževanje težkih kovin poteka tudi v nezaščitenih jaloviščih. Poleg tega je prisotno še večje število rudniških hald, ki ležijo ob ustjih rudniških rogov na pobočju hriba Sitarjevec in v katerih se nahajajo siromašna svinčeva ruda in druge težke kovine, ki jih meteorna voda in iz rudniških objektov iztekajoča kislinska voda raztaplja in odnaša v javni vodotok ali v zajetja za pitno vodo.

Od leta 1881 do leta 1917 je v Litiji obratovala tudi topilnica, v kateri so v začetni fazi talili živo srebro, kasneje pa uvoženo rudo (Jemec in Šajn, 2007). V rudišču Sitarjevca so tako pridobili 50.000 ton svineca, 42,5 ton živega srebra, 1 tona srebra in 30.000 ton barita. Jemec in Šajn (2007) sta ugotovila, da so vsebnosti težkih kovin v Litiji izrazito višje v podstrešnem prahu in kar za nekajkrat presegajo tiste v tleh, seveda pa so tudi v tleh vrednosti visoke, saj kar za nekajkrat presegajo slovenska povprečja.

Težke kovine v telo vstopajo skozi prebavila ob zaužitju hrane in s pitjem onesnažene vode, ter prek dihal ob vdihavanju kontaminiranega prahu. Za oceno tveganja izpostavljenosti težkim kovinam potrebujemo podatke o biodosegljivosti in mobilnosti težkih kovin. Izmerili smo jih kot koncentracijo Pb v solati in travi, ki smo ju uporabili kot indikatorski rastlini. Oralno dosegljivost Pb v tleh smo določili z metodo po Rubiju (Fiziološko osnovan ekstrakcijski test, »Physiologically based extraction test«, PBET), mobilnost Pb pa z metodo TCLP (Toksično značilni ekstrakcijski test »Toxicity characteristic leaching procedure«, TCLP).

1.1 CILJ IN NAMEN DELA

Rudarjenje, udor rudniških sedimentov iz rudnika Sitarjevec in topilnica s svojimi emisijami težkih kovin v zrak so botrovali temu, da so tla v Litiji onesnažena s svincem in cinkom.

Namen dela je bilo oceniti izpostavljenost prebivalstva prek hrane-videlane na tleh, onesnaženih s svincem in cinkom, ali prek prašnih delcev v zraku, kot posledica topilniških emisij. Hoteli smo tudi preveriti, kako je z onesnaženostjo v okolici šol in vrtcev.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Predvidevamo, da so vrednosti Pb in Zn v tleh in zraku tolikšne, da predstavljajo resno grožnjo prebivalstvu.

Predvidevamo, da na šolskih igriščih in v okolici vrtcev ne bomo našli visokih vsebnosti težkih kovin, saj so na igralne površine nanosili nov sloj zemlje.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 TEŽKE KOVINE

Težke kovine so tiste, katerih gostota presega 5 g cm^{-3} . Ti elementi predstavljajo precej manj kot 1% zemeljske skorje, zato se pogosto imenujejo elementi v sledovih (Leštan, 2002). Mnogi elementi v sledovih so za organizme v višjih koncentracijah strupeni, v manjših količinah pa so kot mikrohranila organizmom nujno potrebni oz. esencialni.

Toksičnost elementov v sledovih, predvsem težkih kovin na rastline se kaže v inaktivaciji encimov, blokiranju funkcionalnih skupin biološko pomembnih molekul in poškodbah biomembran, kar vodi do zmanjšanja sprejema mineralnih hranil. Lahko motijo elektronski transport pri procesih dihanja in fotosinteze (Leštan, 2002). Težke kovine so v tleh lahko prisotne naravno ali pa kot posledica človeške dejavnosti. Mi se bomo v diplomski nalogi predvsem osredotočili na svinec in cink.

2.1.1 Svinec

Za rastline svinec ni esencialen element in se nahaja v večini kamnin zemeljske skorje. Toksične učinke Pb so poznali že v stari Grčiji. Sorazmerno neovirano prehaja skozi placento. Ker otroci še nimajo popolnoma razvite bariere med krvjo in možgani, prehaja v možgane in jih poškoduje (hiperaktivnost, izpad motoričnih funkcij, encefalopatije, zaostalost). Po podatkih WHO je nevarno, če zaužijemo ali kako drugače sprejmemo več kot $500 \mu\text{g dan}^{-1}$ Pb. Posebno ogrožena skupina so otroci, ki 50% Pb zaužijejo direktno iz onesnaženih tal. Od 40 do 50% sprejetega Pb tudi zadržijo. Odrasli zadržijo 10 -50% sprejetega Pb. Pb povzroča tudi metabolne, krvne in ledvične bolezni, ovira vezavo Fe na protoporfirin in povzroča anemije (WHO, 1996, cit. po Grčman, 2001), pri odraslih pa tudi hipertenzijo.

Zastrupitev s svincem je lahko posledica vnosa anorganske ali organske svinčeve spojine v telo. Možni izvori anorganskega Pb so barve, osvinčen bencin, vodovodna napeljava (svinčene cevi), poklicna izpostavljenost (v kemičnih tovarnah, rudnikih), svinčene posode, neustrezno konzervirana hrana. Glavna uporaba svinca (71%) je v baterijah in akumulatorjih. Absorbira se predvsem prek dihal in gastrointestinalnega trakta. Organski svinčevi spojini sta tetrametil svinec in tetraetil svinec. Obe spojini sta lipofilni in slabo vodotopni. Uporabljeni sta bili kot aditiva bencinu. Danes se uporaba opušča (Ahačič in sod., 2009).

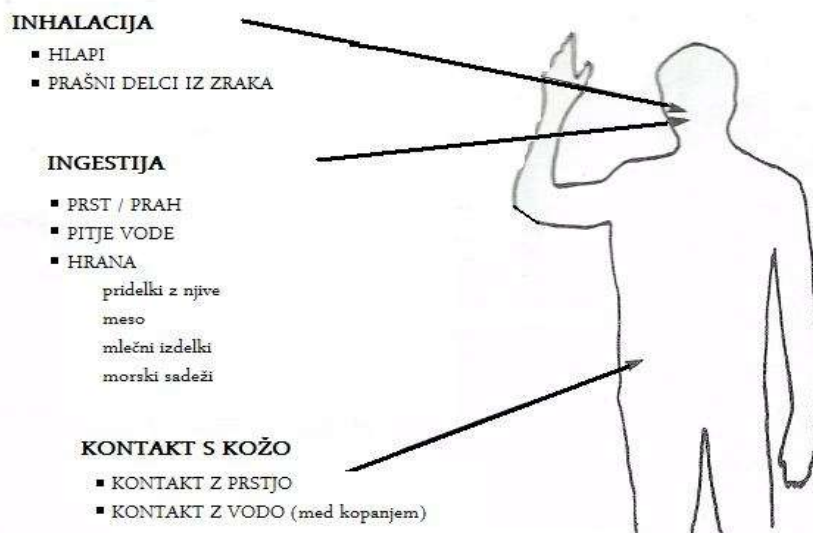
2.1.2 Cink

Z razliko od Cd in Pb je Zn mikrohranilo. Potreben je v metabolnih procesih sinteze in razgradnje ogljikovih hidratov, lipidov, proteinov in nukleinskih kislin. Pogosto ga v hrani in v tleh celo primanjkuje. Po priporočilih Svetovne zdravstvene organizacije (WHO, 1996, cit. po Grčman, 2001) naj bo dnevna zaužita količina Zn od 15 do 22 mg. Količine večje od 150 mg dan⁻¹ povzročajo oslabitev imunskega sistema in pomanjkanje Cu v telesu, količine večje od 440 mg/ dan Zn lahko povzročijo želodčne razjede.

Najpogosteje se uporablja v avtomobilski industriji kot antikorozijsko sredstvo, v farmacevtski industriji za proizvodnjo mazil in zdravil, v kemični industriji za proizvodnjo belil in barv, v kmetijstvu pa se nahaja v sredstvi za varstvo rastlin in v mineralnih gnojilih (Adriano, 1986, cit. po Bačac, 2005).

2.2 POTI VNOSA ONESNAŽIL V ORGANIZEM

Težke kovine iz tal prehajajo v rastje in živalske organizme, z rastlinami pa dalje v prehrabeno verigo do pridelkov in živil. Še bolj kot vnosu s hrano, smo ljudje izpostavljeni vnosu težkih kovin prek inhalacije prašnih delcev, direktnega vnosa onesnaženih tal v usta (še posebej pri otrocih) in s pitjem onesnažene vode (Finžgar in Leštan, 2008). Poti vnosa onesnažil v človeški organizem je prikazan na sliki 1.



Slika 1: Poti vnosa onesnažil v človeški organizem (Connell, 1997)

2.2.1 Ingestija

Do požiranja prsti prihaja naključno ali namerno. Prst na koži ali prstih se nenamerno zaužije z dajanjem rok v usta. K temu so še posebej nagnjeni majhni otroci. Vsaka aktivnost na prostem lahko vodi k povečanju ingestije. Tako je bila ingestija prsti pri nizozemskih otrocih od 1. do 5. leta povečana med sušnimi obdobji, ko so več časa preživeli na prostem (Wijnen in sod., 1990, cit. po Abrahams, 2001). Prst je tudi pomembna sestavina hišnega prahu, ki je drugi vir izpostavljenosti (Fergusson in sod., 1986, cit. po Abrahams, 2001).

Majhni otroci ponavadi zauživajo prst vsaj do 12. ali 18. meseca starosti. Večina avtorjev razume ingestijo prsti kot nenormalno, če se zauživa namerno po 18. ali 24. mesecu starosti. Na namerno ingestijo prsti se nanaša izraz geofagija. Abrahams (2001) v pregledu literature navaja različne avtorje (Anell in Lagercrantz, 1958, Cooper, 1957, Laufer, 1930), ki opisujejo to navado in očitno kažejo na njeno starost in razširjenost po vsem svetu. V teh poročilih je nakazano, da geofagija ni vezana na starostno skupino, raso, spol, geografsko regijo ali časovno obdobje. Danes je namerno zaužitje prsti vezano predvsem na otroke, nosečnice, ljudi z nizkim socialno ekonomskim statusom.

2.2.2 Inhalacija

Po Wagnerju (1980) se večina mineralnega prahu, ki ga vdihnemo, ujame in preide skozi prebavni trakt. Del mineralnega prahu ostane v pljučih, kjer lahko škoduje ljudem z draženjem in posledično bronhitisom, s povzročanjem brazgotin in posledično fibrozo (pnevmokoniozo) in rakom (Gilson, 1977, cit. po Abrahams, 2001). Reakcija pljuč na mineralni prah je odvisna od doze in narave inhaliranega prahu (Wagner, 1980, cit. po Abrahams, 2001). Ker je mineralni prah zaradi človeške aktivnosti (npr. obdelovanje zemlje, kamnolomi) in zaradi širjenja delcev iz naravnih virov prisoten povsod v okolju, imamo vsi ljudje v pljučih majhno količino mineralov. Industrijska izpostavljenost, npr. pnevmokonioza pri delavcih s premogom, silikoza zaradi prevelike izpostavljenosti kremenovemu prahu, je velik problem.

2.2.3 Kontakt s kožo

Pregled prek 200 ocen tveganja med letoma 1989 in 1992 je pokazal, da na 19 mestih dermalna absorpcija iz prsti prispeva največ k tveganju za raka, povezanega s kontaminacijo prsti na površju (Johnson in Kissel, 1996, cit. po Abrahams, 2001). Kljub nedvomnemu pomenu kožne izpostavljenosti je bilo izvedenih le malo neposrednih meritev kemikalij absorbiranih iz prsti. Pomanjkljivo je znanje o glavnih parametrih izpostavljenosti: vrsta, pogostost in dolžina kontakta kot funkcija vrste dejavnosti, površina

kože, ki je izpostavljena ob kontaktu, in stopnja ter trajanje umazanosti (Ferguson, 1996, cit. po Abrahams, 2001).

2.2.4 Pitje onesnažene vode

Pitno vodo uvrščamo med osnovne pogoje za življenje, zato je preskrba z zdravstveno ustrežno pitno vodo ena temeljnih nalog družbene skupnosti. Poraba pitne vode narašča, hkrati se večja tudi število onesnaževalcev. Nujni so ekološka osveščenost ljudi, trajno preventivno delovanje ter strog nadzor nad pitno vodo, vodnimi objekti in osebjem, ki dela v njih. Večina škodljivih snovi, ki jih najdemo v zraku, se useda na površine ali pa se z dežjem spira na površino zemlje, od tu potujejo raztopljene v vodi v podtalnico ali v površinske vode. Povečane količine anorganskih kislin in nekaterih drugih snovi v zraku so vzrok za kislost dežja. Zaradi tega prihaja do zakisanja - acidifikacije površinskih in podtalnih voda. V nekaterih primerih se je kislost tako povečala, da je življenje rib in drugih vodnih živali onemogočeno. Kisel dež v večji meri raztaplja kovine, ki se nahajajo v tleh, posledica tega pa je povečana vsebnost kovin v vodah. V okviru industrijske proizvodnje prihaja do velike porabe vode in do obremenjevanja te vode z različnimi kemičnimi snovmi, ki se uporabljajo v proizvodnji. Zaradi neustreznega čiščenja tehnoloških odpadnih voda pride do obremenjevanja vode, v katero se tehnološke odpadne vode iztekajo (Eržen in sod., 2010).

2.3 TVEGANJE IN OCENA TVEGANJA

Tveganje je definirano kot verjetnost, da se zaradi izpostavljenosti škodljivemu dejavniku pojavijo negativne posledice. Pomeni torej neželjeno posledico določene aktivnosti, v povezavi z verjetnostjo, da se bo ta neželena posledica zgodila (Eržen in sod., 2010). Tveganje torej lahko definiramo kot možnost za povzročanje škode, ki izvira iz nevarnosti: (Leštan, 2002):

- Nevarnost je lahko kemijsko onesnažilo, patogeni mikroorganizem ali fizikalna količina, npr. radioaktivno sevanje.
- Tveganje pogosto označujemo z vrednostmi od 0 do 1; 0 pomeni nikakršno tveganje zaradi izpostavljenosti, 1 pomeni jasno škodo.

2.3.1 Ocena tveganja

Zaradi povečane ozaveščenosti prebivalstva, številnih tehnoloških možnosti in spoznanja, da ima dolgotrajna izpostavljenost nizkim dozam škodljivih dejavnikov pomemben vpliv na zdravje prebivalstva, je interes za varovanje zdravja še povečan. Težava pa je v izvajanju raziskav, ki bi natančneje pojasnile vrsto in stopnjo tveganja, saj so izsledki pogosto manj zanesljivi, kot pa so bili v preteklosti. Ob napredni tehnologiji in povečani

skrbi za zdravje se je namreč nivo izpostavljenosti škodljivim dejavnikom za večino prebivalstva zmanjšal. Značilno za današnji čas je, da so ljudje izpostavljeni številnim različnim škodljivim dejavnikom, vendar so doze običajno nizke. Vse to pa oteži proučevanje vpliva specifičnega dejavnika na zdravje. Poleg tega je potrebno upoštevati še medsebojni vpliv različnih dejavnikov, kar lahko učinek proučevanega dejavnika poveča ali zmanjša. Namen proučevanja odnosov med škodljivimi dejavniki okolja in zdravjem je, da vpliv dejavnikov spremenimo, ga zmanjšamo ali celo odstranimo (Eržen in sod., 2010).

2.3.2 Postopek izdelave ocene tveganja

Postopek izdelave ocene tveganja zajema štiri osnovne korake (Gerba, 1996; Leštan, 2002):

- 1) Identifikacija škodljivih dejavnikov: opis tveganja in vrste škode; npr. določitev kemičnega onesnažila in dokumentiranje toksičnih vplivov na človeka.
- 2) Ocena izpostavljenosti: določanje koncentracije onesnažila v okolju in ocene vnosa v ciljne organizme.
- 3) Ocena odziva na odmerak – toksikološki testi: zveza med dozo škodljive snovi in odzivom testnih organizmov.
- 4) Ocena tveganja: ocenjevanje potencialnega učinka nevarnosti glede na resnost posledic ali količino izpostavljenosti oz. analiziranje informacij prvih treh stopenj in oblikovanje ocene.

2.3.2.1 Identifikacija škodljivih dejavnikov

Spoznavanje škodljivih dejavnika okolja je prva in izredno zahtevna stopnja pri oceni vrste in stopnje tveganja za zdravje. Za vsako snov posebej je potrebno preveriti stopnjo škodljivosti. Pri težavah, povezanih z onesnaženjem, je ponavadi za nevarnost določen kemični ali fizikalni agent (npr. sevanje) ali pa mikroorganizem, ki povzroča določeno bolezen. Tako faza prepoznavanja nevarnosti pri oceni tveganja onesnaženja sestoji iz pregleda vseh relevantnih bioloških in kemičnih podatkov, ki se nanašajo na možno nevarnost zaradi onesnažila (Gerba, 1996).

Ameriška EPA vodi bazo, imenovano Integrirani informacijski sistem tveganja (IRIS), v kateri so zbrani podatki o toksičnosti mnogih substanc (Integrirani informacijski ..., 2011) in trenutno vključuje 275 snovi, ki se nahajajo v okolju in ki so po oceni tveganja razvrščene glede na potencialno nevarnost, ki jo predstavljajo za človeka (Leštan, 2002; Pierzynski in sod., 2005).

2.3.2.2 Ocena odziva na odmerek

Analiza povezave med dozo in zdravstvenimi učinki je druga stopnja pri ocenjevanju tveganja za zdravje. Podatki, potrebni za opis odnosa med zdravstvenimi učinki ter dozo dejavnikov tveganja, ki ji je človek izpostavljen, temeljijo na kompleksnih epidemioloških in toksikoloških raziskavah (Eržen in sod., 2010). Na splošno ocena odziva na odmerek vzpostavi zvezo med količino substance, ki jo prejme organizem (dozo) in učinkom na organizem (odzivom). Odzivi so lahko pozitivni ali negativni. Pri procesu ocene tveganja se lahko ocena odziva na odmerek, da se določi učinke na izpostavljene organizme, poslužuje informacij iz ocene izpostavljenosti.

Toksikologi pogosto trdijo, da doza naredi strup, in poudarjajo, da lahko skoraj katerakoli substanca, če je odmerek visok, povzroči toksičen odziv, ter da organizem lahko ob majhnem odmerku tolerira večino strupenih substanc. Pri oceni odziva na odmerek nas v glavnem zanimajo učinki majhne doze kontaminanta na populacijo organizmov (Pierzynski in sod., 2005).

Obstaja splošno prepričanje, da substance, ki povzročajo raka pri ljudeh, povzročajo raka tudi pri živalih, vendar ni dokončnih dokazov za nasprotno. Z eksperimenti odziva na odmerek so povezana etična vprašanja, v prvi vrsti zaradi dejstva, da eksperimentov ne moremo delati na ljudeh. Poleg tega imajo epidemološke študije na ljudeh le omejen pomen pri prepoznavanju kvantitativnih povezav med odmerkom in odzivom. Tako je uporaba laboratorijskih živali za oceno odziva na odmerek z vsemi očitnimi pomanjkljivostmi potreben element ocene tveganja (Pierzynski in sod., 2005).

2.3.2.3 Ocena izpostavljenosti

Ocena izpostavljenosti je postopek meritve ali ocene intenzitete, pogostosti in trajanja človekove izpostavitve določenemu okoljskemu dejavniku (Gerba, 1996). Določi načine izpostavljenosti in delež, ki ga vsak način prispeva k odmerku, ki ga prejme organizem. Pri ljudeh in živalih pride do vnosa preko inhalacije, skozi kožo ali preko ingestije, zaradi česar je pri oceni izpostavljenosti potrebno proučiti kvaliteto zraka, možnost za stik s kožo in možnost, da pride onesnažilo v prebavni trakt. Pri rastlinah so poti izpostavljenosti podobne. Hranila, onesnažila in vodo črpajo iz tal in so občutljive na spremembe v sestavi prsti. Rastline dihajo in imajo fotosintezo, zaradi česar se odzivajo na spremembe v kvaliteti zraka. Snovi lahko absorbirajo tudi skozi voščeno površino listov podobno kot ljudje skozi kožo, tako da je treba upoštevati tudi prah, ki pada na liste, in kvaliteto prsti in vode, ki pride v kontakt z listi (Pierzynski in sod., 2005).

Pri posameznih skupinah prebivalstva (na primer majhni otroci) je potrebno upoštevati še njihovo vedenje (na primer večja količina zaužitega prahu in zemlje zaradi plazenja po tleh

in vnosa iz rok v usta). Zaradi hitrejšega metabolizma majhni otroci podihajo več zraka, pojedjo več hrane in popijejo več vode na enoto telesne teže (Eržen in sod., 2010). Veliko se je proučevalo tudi ingestijo prsti pri otrocih. Večina otrok od 1. do 6. leta zaužije manj kot 0,03 g prsti na dan. Prah v notranjosti prostorov napram prsti zunaj doprinese od 0 do 100%. Otroci, ki imajo navado ingestije, pa povprečno v 10 dneh meritev zaužijejo več kot 8 g prsti na dan (Pierzynski in sod., 2005).

Zaradi majhne telesne mase se ista količina zaužitega toksina bolj koncentrira v majhnem telesnem volumnu. Zaradi nezrelosti določenih organov in organskih sistemov so posebej dojenčki lahko izpostavljeni večjim odmerkom na tarčnem organu kot odrasli (na primer methemoglobinemija). Pri oceni izpostavljenosti je potrebno podobno upoštevati specifične karakteristike različnih skupin prebivalstva (Eržen in sod., 2010).

2.3.2.4 Ocena tveganja

Opis tveganja je končna faza procesa ocene tveganja. Združi se oceno izpostavljenosti in oceno odziva na odmerek in napove možnost pojava določenih učinkov pod določenimi pogoji izpostavljenosti ljudi. Pogosto je preračun za preteklost, ki se začne pri za organizem sprejemljivi izpostavljenosti in gre nazaj do načinov upravljanja ali koncentracij medija (npr. nivo v prsti ali vodi), ki dajo maksimalno sprejemljivo izpostavljenost. Ti izračuni so lahko osnova za ureditvene ukrepe (Pierzynski in sod., 2005). Splošni koncept ocene tveganja in nadaljnje nadziranje le-tega je prikazan na sliki 2.



Slika 2: Splošni koncept ocene tveganja in nadaljnje nadziranje le-tega (Connell, 1997; Leštan, 2002)

2.3.3 Obvladovanje tveganja

Prvo stopnjo pri obvladovanju tveganja predstavlja vrednotenje tveganja. V procesu vrednotenja tveganja primerjamo ocenjeno stopnjo tveganja s standardi, smernicami ali podobnimi tveganji. Razlika med smernicami in standardi je v tem, da so standardi zakonsko določeni in obvezni, smernice pa so postavljene na osnovi znanstvenih spoznanj. Vrednosti v standardih in smernicah so lahko enake ali pa tudi ne. Tveganje lažje vrednotimo, če imamo na razpolago tudi podatke iz preteklosti.

Sledi ocena, ali terja tveganje, ki je posledica izpostavljenosti ljudi škodljivemu dejavniku okolja, ukrepanje za zmanjševanje izpostavljenosti ali celo eliminacijo dejavnika (Preglednica 1). Naslednja stopnja v procesu obvladovanja tveganja je preprečevanje in nadzor nad izpostavljenostjo. Najbolj učinkovit način zmanjševanja oziroma preprečevanja izpostavljenosti je, kadar je mogoče zamenjati ali ustaviti proces, ob katerem se sproščajo škodljivi dejavniki okolja. V primeru, da to ni mogoče, je potrebno iskati možnosti, da bi škodljivi dejavnik odstranili na poti od vira do človeka (Eržen in sod., 2010).

Preglednica 1: Zaporedje ukrepov za zmanjševanje izpostavljenosti škodljivemu dejavniku (Eržen in sod., 2010)

NADZOR VIRA	Zamenjava Tehnološke spremembe Splošna ventilacija
NADZOR PO POTI	Odsesavanje Zaščitne pregrade
NADZOR PRI IZPOSTAVLJENIH	Osebna zaščitna sredstva Izobraževanje Administrativni ukrepi Imunizacija
SEKUNDARNA PREVENTIVA	Zdravstveni pregledi

3 METODE DE LA

3.1 OBMOČJE VZORČENJA IN OPIS LOKACIJ

V mesecu novembru, natančneje 4. 11. 2005, smo se odpravili v Litijo, kjer smo vzeli vzorce tal, onesnaženih s težkimi kovinami na različnih lokacijah. Vzorce smo jemali iz zgornjega 0 -5 centimetrskega sloja; vzeli smo 17 vzorcev (preglednica 2). Vzorčili smo predvsem v bližini šol, vrtcev, na vrtovih ter dvoriščih, izključno na območju Sitarjevca in bivše topilnice, kjer smo predvidevali višjo koncentracijo svinca in cinka v tleh (slika 4).

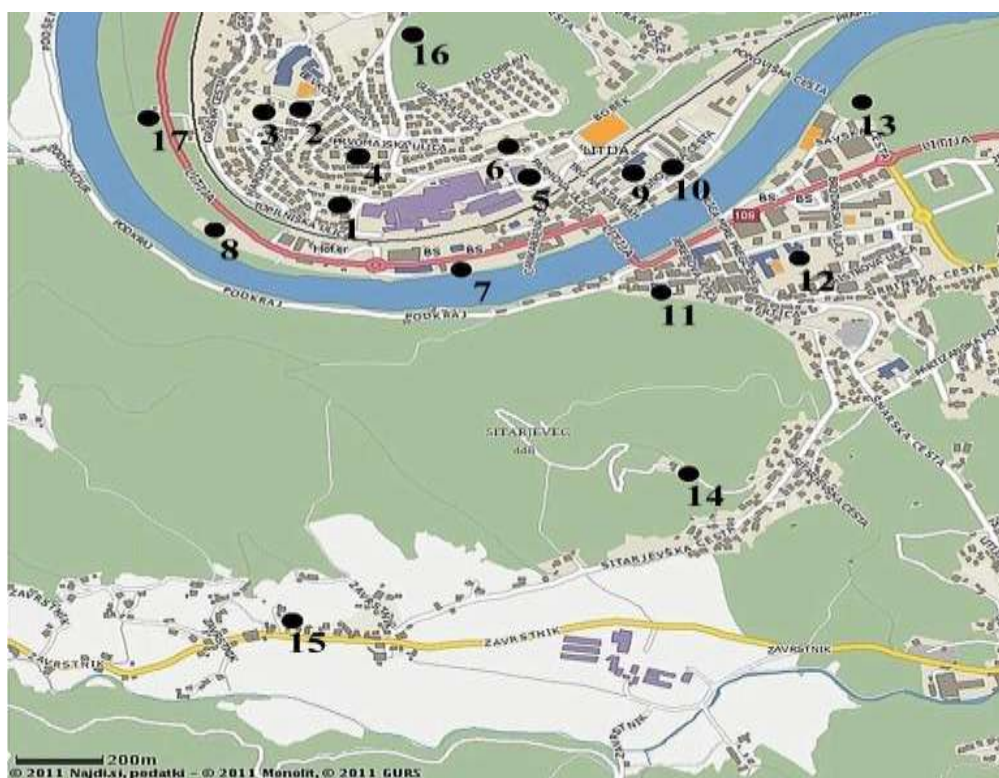
Preglednica 2: Kratki opisi lokacij, na katerih so bili odvzeti naši vzorci

Št. Lokacije	Opis lokacije
1	Zelenjavni vrt, območje stare topilnice, Predilniška 17
2	Vrtec Medvedek, zatravljeno, Bevkova ulica 1
3	Travnik za vrtcem, Graška cesta 14
4	Otroško igrišče, zatravljeno
5	Predilnica Litija, zatravljeno, ob železnici, Kidričeva 1
6	Zelenjavni vrt, ob cesti, Kidričeva 4
7	Zelenjavni vrt, ob cesti, Ljubljanska cesta 5
8	Njiva ob cesti
9	Otroško igrišče ob Kulturnem centru Litija, Trg na stavbah 8a
10	Zelenjavni vrt, ob cesti, Ponoviška cesta 7
11	Vrtiček tik pod Sitarjevcem
12	Vrtec Najdihojca, igrišče, zatravljeno, Cesta komandanta Staneta 8
13	Njiva poleg Merkurja
14	Zelenjavni vrtovi, Sitarjevška 44
15	Zelenjavni vrt, Zavrstnik 63
16	Njiva na Graški dobravi
17	Vodno zajetje, zatravljeno

Izmed številnih lokacij, na katerih smo vzorčili, so na sliki 3 tiste tri, na katerih smo izmerili najvišje koncentracije Pb in Zn v tleh.



Slika 3: Tri lokacije v Litiji, kjer smo izmerili najvišjo koncentracijo Pb in Zn v tleh



Slika 4: Zemljevid Litije in okolice, kjer smo vzeli 17 vzorcev (Najdi.si, 2011)

3.2 ANALITSKE METODE

Vzorci smo pripravili in jih dali v sušilnik za 5 dni. Nato sta sledili homogenizacija in sejanje vzorcev. Sejali smo skozi sita velikosti 5 mm, 2 mm in 0,25 mm. Za vsak vzorec smo zatehtali 10 g.

V pedološkem laboratoriju Centra za pedologijo in varstva okolja (CPVO) so na prinesenih vzorcih določili osnovne talne lastnosti: teksturni razred, ki je bil določen s sedimentacijsko pipetno metodo (Fiedler in sod., 1964), organska snov je bila določena s titracijo po Walkley-Blacku (SIST ISO 14235, 1998), delež izmenljivega fosforja je bil določen z amonlaktatno ekstrakcijo (Kalra in sod., 1991), kationsko izmenjalno kapaciteto (KIK) pa so določili z amon-acetatno metodo (Rhoades, J. D in sod., 1982). Karbonate v tleh smo določili z volumetričnim postopkom po Schieblerju (SIST ISO 10693, 1995), pH pa smo določili elektrometrično v suspenziji 10 mL talnega vzorca in 50 mL 0,01 M CaCl₂ (SIST ISO 10390, 1999).

3.3 FITODOSEGLJIVOST TEŽKIH KOVIN

3.3.1 Setev in vzgoja trave in solate

Sedemnajst vzorcev tal iz območja Litije smo v sušilniku posušili do konstantne teže. Vsak vzorec posebej, shranjen v papirnati vrečki, smo presejali, eno polovico čez 5 mm sito in drugo polovico čez 2 mm sito. Iz vsakega vzorca smo naredili dva 5 mm- in dva 2 mm- vzorca za nadaljnjo uporabo. V zemljo, presejano čez 5 mm sito smo v vsak vzorec tal posejali: po tri lončke navadne pasje trave (*Dactylis glomerata*) in po tri lončke solate ljubljanska ledenka. Lončki so bili volumna 713 dm³. Rastline so vzkile 21. decembra in so rasle v rastlinjaku do aprila. Rastline so bile ves čas zalivane z navadno vodo, brez dodatkov gnojil. Rastlinjak je bil čez zimo minimalno ogrevan in temperature v njem so nihale od 5 do 26 °C, vlaga pa med 95 in 109% RH, in sicer od 21. decembra do februarja, od februarja do aprila pa so se temperature gibale med 8 in 30 °C, medtem ko se je % relativne vlage v zraku gibal med 87% in 104%. Aprila smo nadzemne dele pobrali, jih vsako po trikrat oprali z navadno vodo in trikrat z deionizirano vodo, jih obrisali do suhega, vsako posebej stehali in pospravili v sušilnik. Posušen material smo zmleli v električnem mlinčku. Da bi preprečili morebitne kontaminacije naših vzorcev, smo vse strojne dele mlinčka pred vsakim naslednjim mletjem dobro očistili z etanolom in počakali, da se osušijo.

3.3.2 Rastlinski razklop

Za razklop smo potrebovali približno 0,3000 g suhega in mletega vzorca, ki smo ga zatehtali naravnost v plastične posode, namenjene razklopu v mikrovalovni pečici. Vzoredno smo vsakokrat naredili še slepi vzorec (tretiran enako kot ostali vzorci, le da ne vsebuje rastlinskega materiala) ter vzorec z referenčnim materialom, za katerega so točno znane koncentracije posameznih elementov. Vzorce smo prelili s 4 mL 65% HNO₃ ter pustili stati 15 min. Nato smo vzorec prelili še z 0,5 mL H₂O₂, vse skupaj rahlo premešali ter pustili stati pol ure. Razklop rastlinskih vzorcev se vrši v mikrovalovni pečici. Vsebino reakcijskih posod smo odlili v 25 mL bučke, in notranjost posod in pokrovov spirali z deionizirano vodo vse do označbe. Reakcijske posode smo pred vsakim naslednjim razklopom temeljito sprali ter osušili v sušilniku (Kalra in Maynard, 1991).

Po končanem postopku smo dobljenim vzorcem analizirali vsebnost težkih kovin na atomskem absorpcijskem spektrofotometru (AAS).

3.4 FIZIOLOŠKO OSNOVAN EKSTRAKCIJSKI TEST (PBET)

Oralno biodosegljivost Pb v tleh in prašnih delcih (ingestija, deloma tudi inhalacija prahu) smo določili z metodo PBET, ki simulira dogajanje v želodčni in črevesni fazi človeškega prebavnega trakta po zaužitju onesnaženih tal (Ruby in sod., 1996).

Za želodčno raztopino smo v 1 L destilirane vode raztopili 1,25 g pepsina, 0,50 g citrata, 0,50 g malata, 420 mL mlečne kisline in 500 mL očetne kisline ter vse skupaj umerili na pH 2,50 ($\pm 0,05$) z 12N HCl. Za merjenje pH smo uporabili pH sondo Piccolo Plus HI 1295.

Za vsak vzorec tal smo po rahlem mletju v mineralni terilnici in presejanju skozi 250 μm sito zatehtali 0,4 g tal. 40 mL želodčne raztopine smo z 0,4 g vzorca dali v polipropilenske lončke, kjer smo po 10 minutah začeli dovajati navlaženi argon (20 L h^{-1}), s katerim simuliramo peristaltične gibe v želodcu in mešamo vsebino. Po tri vzorce hkrati smo v topli kopeli ($37 \text{ }^\circ\text{C}$) inkubirali eno uro; po prvih 5 minutah in vsakih nadaljnjih 10 minut smo v obsegu 1 ure uravnavali pH v lončkih na 2,5. Po pretečeni uri smo zbrali po 2 mL vzorca želodčne faze. Vzorce smo 20 minut centrifugirali pri 2500 obratov na minuto (Janetzki T23). 2 mL smo nadomestili z želodčno raztopino, da smo ohranili 40 mL volumen v reakcijskem lončku.

Po eni uri, ko naj bi se vsebina želodca spraznila in hrana prešla v tanko črevo, smo reakcijo titrirali na pH 7 z dodatkom dializne vrečke (1 g NaHCO₃ in 2 mL dH₂O). Ko je pH dosegel vrednost 7, smo dodali 20 mg pankreatina in 70 mg žolčnega ekstrakta. Po 1 h smo vzeli še 2 mL vzorca črevesne faze ter vzorce centrifugirali, odpipetirali v

eppendorfke in spravili v hladilnik za nadaljnje analize. Vseh 17 vzorcev je bilo opravljenih v treh ponovitvah.

3.5 TOKSIČNO ZNAČILNI EKSTRAKCIJSKI TEST (TCLP)

S TCLP smo merili potencial tal in odpadkov za sproščanje težkih kovin v okolje. S TCLP tako ocenjujemo mobilnost onesnažil v tleh ali odpadkih. Po ekstrakciji tal (odpadkov) z raztopino CH_3COOH in NaOH ($\text{pH} = 5$) ali raztopino CH_3COOH ($\text{pH} = 3$) smo izmerili koncentracije onesnažil ekstraktantu in preverili, ali dobljene vrednosti presegajo dovoljene predpisane koncentracije. EPA je določila mejne vrednosti onesnažil v TCLP ekstraktih, in sicer 5 mg L^{-1} za Pb in 250 mg L^{-1} za Zn. Za Zn smo vzeli limitno vrednost, kajti ko se je metoda uvajala pri nas, smo uporabljali limitne vrednosti, ki veljajo po kalifornijski zakonodaji (California Toxicity ..., 2011), TCLP pa navaja državne mejne vrednosti (Federal Toxicity Thresholds). Kasneje se je tak način opustil in sedaj upoštevamo limite TCLP, ki pa je za Zn ni. Če so koncentracije presežene, potem tla (odpadek) smatramo kot nevaren odpadek, ki zahteva posebne pogoje deponiranja.

3.5.1 Priprava ekstrakcijske raztopine TCLP

Ker je naš postopek vseboval 17 vzorcev in ker je bilo potrebno za vsak vzorec pripraviti 200 ml raztopine, smo za celotni postopek pripravili 3,5 L ekstrakcijske raztopine. Ekstrakcijska raztopina je morala vsebovati 0,0992 M CH_3COOH in 0,0643 M NaOH . Za pripravo 3,5 L raztopine smo uporabili dve dvolitrski bučki.

- Za pripravo 2 L raztopine smo zatehtali 11,914 g CH_3COOH in jo v 2-litrski bučki raztopili z 1 L d H_2O . Dodali smo še 128,6 mL 1M NaOH in vsebino bučke dopolnili z d H_2O do 2 L. Na koncu smo umerili še pH pripravljene raztopine, ki je moral meriti $4,93 \pm 0,05$.
- Za pripravo 1,5 L raztopine pa smo zatehtali 8,935 g CH_3COOH in jo v 2-litrski bučki raztopili z 1 L d H_2O . Dodali smo 96,45 mL 1M NaOH in vsebino bučke dopolnili z destilirano vodo do 1,5 L ter umerili pH pripravljene raztopine, ki je moral meriti $4,93 \pm 0,05$.

3.5.2 Priprava vzorcev

Iz vsakega vzorca smo vzeli 10 g suhih in presejanih tal ($<2 \text{ mm}$) ter ga prelili z 200 mL ekstrakcijske raztopine. Posode z vzorci smo dali stresati na stresalnik cca 18 h pri 300 obratih na minuto. Vzorce smo nato filtrirali (Whatman No.4), filtrat pa zakisali s koncentrirano dušikovo kislino (HNO_3) do $\text{pH} < 2$. Vzorce smo nato postavili v hladilnik ($5 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.6 DOLOČANJE TEŽKIH KOVIN V TLEH

Presejane talne vzorce (<2 mm) smo zmleli v ahatni terilnici in presejali skozi 160 µm sito. Za vsak vzorec smo uporabili po 3 grame tako pripravljenih tal, ki smo jih zatehtali naravnost v reakcijske posode volumna 250 mL. Pri vsakem razklopu smo naredili tudi slep vzorec, s katerim preverimo morebitne nečistoče steklovine, kemikalij itd. Slep vzorec smo tretirali na isti način kot navadne vzorce (kislinska mešanica, gretje, filtriranje, meritev), le da v reakcijsko posodo nismo zatehtali talnega vzorca.

Reakcijske posode z zatehtanimi vzorci smo postavili v lesena stojala. Vzorce smo navlažili z 10 kapljicami 37% HCl (cca. 1 mL). Pri tem smo bili pozorni na burnost reakcije (nastajanje CO₂ kot posledica prisotnosti karbonatov v vzorcu). Med mešanjem smo počasi dodajali 21 mL 37% HCl in po kapljicah 7 mL 65% HNO₃. Reakcijsko mešanico smo segrevali dve uri v termobloku pod povratnim hladilnikom (hladilnik ohlaja hlape, ki uhajajo iz vroče reakcijske mešanice) in občasno premešali. Po dveh urah smo izklopili gretje termobloka in počakali, da se je reakcijska mešanica ohladila. Vsebino reakcijskih posod smo nato prefiltrirali v 100 mL bučke, sprali z minimalnim možnim volumnom NH₃ in do oznake dopolnili z destilirano vodo. Za filtriranje smo uporabili filtre s srednjo velikostjo por (SIST ISO 11466, 1996).

Koncentracijo posameznih elementov, ki so nas zanimali, smo zmerili na AAS.

3.7 FRAKCIONACIJA TEŽKIH KOVIN V TLEH

Delež težkih kovin v posameznih frakcijah v tleh smo določili z metodo sekvenčnih (zaporednih) ekstrakcij, ki jo je razvil Tessier s sodelovci leta 1979 in je bila prvotno namenjena določanju frakcionacije težkih kovin predvsem v onesnaženih rečnih sedimentih (Ross, 1994). Z reagenti, ki imajo različne kemijske lastnosti, spremenimo pogoje v tleh in s tem omogočimo ekstrakcijo kovin iz različnih talnih frakcij (Leštan, 2002). Na ta način ugotovimo, kolikšen delež kovin v tleh je prisoten v talni raztopini, izmenljivo vezan na talne koloide, na karbonate, na manganove in železove okside in na organsko snov ter kolikšen delež kovin v tleh je obstoječih kot netopni produkti (Ross, 1994).

Biološko dostopne frakcije (ioni kovin raztopljeni v talni raztopini in ioni kovin, izmenljivo adsorbirani na površini talnih koloidov) se najprej izločijo iz tal, nato jim sledijo še biološko nedostopne frakcije (kovine izborjene kot karbonati, sulfati in fosfati; kovine koordinativno vezane na Fe- in Mn- okside; kovine vezane na netopno organsko snov tal in kovine vključene v kristalne rešetke glinenih mineralov). Prvo frakcijo, ione težkih kovin raztopljene v talni raztopini, smo dosegli z ekstrakcijo 1 g na zraku posušenih tal, prelitih z 10 ml deionizirane vode za 1 uro. Drugo frakcijo, kovine izmenljive iz talnih

koloidov v talno raztopino, smo ekstrahirali iz ostankov talnega vzorca iz predhodne frakcije, ki smo ga za 2 uri prelili z 10 mL 1 M magnezijevega nitrata ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ povzroči, da se ioni kovin, ki so elektrostatično vezani izmenjajo. Tretjo frakcijo, vezano na karbonate, smo ekstrahirali z 1M amonacetata (NH_4OAc) pri pH 5 5 ur. NH_4OAc topi karbonate (apnenec, dolomit) in sprosti vezane kovine. Četrto frakcijo, kjer so težke kovine koordinativno vezane na Fe- in Mn- okside, smo ekstrahirali z 20 mL 0,1 M hidroksilamin hidroklorid ($\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$) pri pH 2 12 ur. $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ reducira Fe- in Mn- okside v topno obliko. Peto frakcijo, ki je vezana na organsko snov, smo pridobili tako, da smo najprej segreli suspenzijo tal v 3 mL 0,02 M HNO_3 in 5 mL 30% H_2O_2 za 3 ure pri temperaturi 85 °C, nato pa je sledila ekstrakcija 3 ure v 15 mL 1 M NH_4OAc . HNO_3 in H_2O_2 oksidirata organsko snov in topita sulfide. Šesto, zadnjo frakcijo kovin, vezanih v kristalno rešetko glinenih mineralov smo pridobili v razklopu z zlatotopko (aqua regia), ki topi silikate in drug material. Za vsako sekvenco smo naredili tri ponovitve. Pregled reagentov je v preglednici 3.

Preglednica 3: Pregled reagentov v postopku sekvenčnih ekstrakcij, modificirana metoda (Tessier in sod., 1979)

Frakcija	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 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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%)

3.8 UPORABLJENE STATISTIČNE METODE

Dobljene rezultate smo statistično (računanje povprečja in standardnih deviacij) in grafično obdelali z računalniškim programom Microsoft Excel (Office 2007).

4 REZULTATI

Standardne pedološke lastnosti sedemnajstih vzorcev tal iz Litije so podane v preglednici 4. V njej so naslednji podatki, dobljeni v pedološkem laboratoriju: vrednosti pH- ja, delež organske snovi (v masnih odstotkih glede na maso suhih tal), delež peska, melja in glin oziroma teksturo tal, delež karbonatov (v miligramih na kilogram suhe snovi), kationska izmenjevalna kapaciteta KIK (v milimolih pozitivnega naboja na 100 g suhe snovi) in vsebnost fosfatov (v miligramih na kilogram suhe snovi).

Preglednica 4 : Pedološke lastnosti zgornjega (0 -5 cm) sloja tal na 17 lokacijah v Litiji

Lokacija	pH (CaCl ₂)	Org. snov (%)	Tekstura			CO ₃ ²⁻ (mg kg ⁻¹)	KIK (mmol H ⁺ /100g)	P (mg kg ⁻¹)
			Pesek (%)	Melj (%)	Glina (%)			
1	6,5	5,3	30,1	56,3	13,6	1,1	23,3	65,5
2	7,28	4,1	40,1	47,2	12,7	1,6	16,5	2,2
3	5,11	6,3	38,7	47,9	13,4	/	20,4	3,9
4	7,74	4,1	19,3	65,4	15,3	2,6	20,1	0,3
5	6,65	3,4	43,2	46,1	10,7	7,6	23,9	0,8
6	6,32	8,0	32,4	54,1	13,5	3,9	29,8	59,4
7	7	5,1	46,3	36,3	17,4	9,4	23,9	16,4
8	6,69	3,4	53,7	36,1	10,2	17,2	25,1	4,7
9	7,15	6,7	46,6	42,4	11,0	13,3	30,5	2,0
10	6,52	3,6	60,7	29,0	10,3	15,2	23,2	26,5
11	6,79	5,9	50,2	39,1	10,7	1,6	26,1	46,0
12	5,68	4,7	35,4	49,1	15,5	1,9	19,2	1,7
13	6,48	2,4	48,1	41,7	10,2	9,1	21,5	21,5
14	7,74	5,9	54,4	33,6	12,0	3,7	24,8	55,3
15	7,35	8,6	45,3	39,6	15,1	1,9	27,2	67,1
16	4,94	4,0	11,8	69,2	19,0	/	19,3	10,8
17	7,16	4,3	29,9	56,2	13,9	6,6	24,3	1,9

4.1 FRAKCIONACIJA SVINCA IN CINKA

V preglednicah 5 in 6 so prikazani rezultati koncentracij svinca (mg kg^{-1}) in cinka (mg kg^{-1}) v posamezni talni frakciji z metodo sekvenčnih ekstrakcij. Metoda je razdeljena na 6 frakcij, ki so označene z rimskimi številkami. V tabelah so še podatki o skupni količini Pb in Zn in izkoristek (%), ki predstavlja razmerje med vsoto vseh povprečnih koncentracij (povprečje treh ponovitev) Pb in Zn v posamezni frakciji ter skupno količino, ki smo jo dobili pred frakcionacijo. Standardne odklone smo izračunali za tri ponovitve za posamezen talni vzorec pri vsaki frakciji.

Preglednica 5: Frakcionacija Pb (mg kg^{-1}) po modificirani metodi po Tesser-ju (1979). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna deviacija (SD)

Lokacija	Frakcionacija Pb (mg kg^{-1})						Skupna količina Pb (mg kg^{-1})	Izkoristek (%)
	I. ¹	II. ²	III. ³	IV. ⁴	V. ⁵	VI. ⁶		
1	0,06 \pm 0,03	2,74 \pm 0,49	0,00 \pm 0,00	0,36 \pm 0,1	167,1 \pm 8,85	51,0 \pm 5,0	225,50	98
2	0,05 \pm 0,02	2,73 \pm 0,54	0,00 \pm 0,00	0,24 \pm 0,06	49,35 \pm 3,9	41,0 \pm 2,0	88,83	105
3	0,08 \pm 0,01	3,1 \pm 0,39	0,16 \pm 0,02	1,98 \pm 0,22	84,15 \pm 5,4	44,0 \pm 5,0	176,83	75
4	0,05 \pm 0,0	2,93 \pm 0,34	0,00 \pm 0,00	0,24 \pm 0,06	55,8 \pm 2,4	41,0 \pm 2,0	83,50	120
5	0,06 \pm 0,01	2,93 \pm 0,29	0,00 \pm 0,00	0,60 \pm 0,8	36,2 \pm 5,1	36,0 \pm 3,0	68,50	105
6	0,07 \pm 0,02	2,94 \pm 0,30	0,00 \pm 0,00	0,38 \pm 0,06	310,1 \pm 19,1	68,0 \pm 6,0	435,78	88
7	0,31 \pm 0,02	4,41 \pm 0,31	101,0 \pm 2,50	5,78 \pm 0,8	5407,5 \pm 2655	2067,0 \pm 279,0	9383,33	81
8	0,06 \pm 0,02	2,96 \pm 0,34	0,00 \pm 0,00	0,60 \pm 0,8	136,4 \pm 24,5	62,0 \pm 7,0	250,33	81
9	0,07 \pm 0,01	2,91 \pm 0,28	0,00 \pm 0,00	0,50 \pm 0,8	78,6 \pm 17,3	54,0 \pm 5,0	145,33	94
10	0,07 \pm 0,01	2,96 \pm 0,30	0,00 \pm 0,00	0,82 \pm 0,02	98,2 \pm 34,5	57,0 \pm 2,0	152,17	104
11	0,08 \pm 0,01	2,90 \pm 0,23	0,00 \pm 0,00	0,48 \pm 0,02	619,8 \pm 29,55	290,0 \pm 6,0	1001,67	92
12	0,06 \pm 0,02	2,87 \pm 0,20	0,00 \pm 0,00	0,26 \pm 0,02	90,3 \pm 6,3	47,0 \pm 7,0	142,50	99
13	0,06 \pm 0,02	2,91 \pm 0,23	0,00 \pm 0,00	0,74 \pm 0,04	85,4 \pm 46,9	48,0 \pm 5,0	126,00	108
14	0,19 \pm 0,01	3,36 \pm 0,17	21,4 \pm 1,6	2,80 \pm 0,8	3520,5 \pm 55,5	789,0 \pm 28,0	4571,67	95
15	0,06 \pm 0,01	2,81 \pm 0,13	0,00 \pm 0,00	0,28 \pm 0,04	192,9 \pm 27,3	78,0 \pm 7,0	301,83	91
16	0,06 \pm 0,00	2,66 \pm 0,07	0,00 \pm 0,00	1,54 \pm 0,14	72,0 \pm 3,6	41,0 \pm 1,0	121,83	97
17	0,06 \pm 0,01	2,38 \pm 0,30	0,00 \pm 0,00	0,48 \pm 0,04	130,1 \pm 5,7	52,0 \pm 10,0	178,50	103

¹ v talni raztopini

⁴ vezana na Fe- in Mn- okside

² izmenljiva frakcija

⁵ vezana na organsko snov

³ vezana na karbonate

⁶ ostala frakcija

Preglednica 6: Frakcionacija Zn (mg kg^{-1}) po modificirani metodi po Tesser-ju (1979). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna deviacija (SD)

Lokacija	Frakcionacija Zn (mg kg^{-1})						Skupna količina Zn (mg kg^{-1})	Izkoristek (%)
	I. ¹	II. ²	III. ³	IV. ⁴	V. ⁵	VI. ⁶		
1	0,01 \pm 0,00	0,42 \pm 0,1	0,12 \pm 0,03	5,04 \pm 0,00	13,86 \pm 1,08	220,0 \pm 26,0	206,67	115
2	0,00 \pm 0,00	0,38 \pm 0,08	0,00 \pm 0,00	0,56 \pm 0,00	1,8 \pm 0,42	122,0 \pm 10,0	92,92	134
3	0,01 \pm 0,00	0,7 \pm 0,06	0,00 \pm 0,00	1,04 \pm 0,08	1,56 \pm 0,18	122,0 \pm 14,0	135,42	93
4	0,01 \pm 0,00	0,4 \pm 0,04	0,00 \pm 0,00	0,48 \pm 0,08	1,74 \pm 0,54	122,0 \pm 6,0	114,61	109
5	0,00 \pm 0,00	0,4 \pm 0,04	0,03 \pm 0,00	0,48 \pm 0,08	1,98 \pm 0,66	116,0 \pm 16,0	97,37	122
6	0,01 \pm 0,00	0,56 \pm 0,02	0,42 \pm 0,00	2,96 \pm 0,16	28,92 \pm 3,06	300,0 \pm 22,0	417,78	80
7	0,07 \pm 0,00	2,28 \pm 0,34	15,12 \pm 1,5	59,6 \pm 0,64	211,2 \pm 27,6	908,0 \pm 14,0	1595,00	85
8	0,01 \pm 0,00	0,42 \pm 0,02	0,09 \pm 0,00	0,80 \pm 0,08	4,32 \pm 0,72	94,0 \pm 46,0	110,00	91
9	0,01 \pm 0,00	0,48 \pm 0,02	0,15 \pm 0,00	0,64 \pm 0,08	8,22 \pm 1,92	206,0 \pm 48,0	188,67	88
10	0,01 \pm 0,0	0,48 \pm 0,02	0,54 \pm 0,06	2,16 \pm 0,08	14,82 \pm 2,58	174,0 \pm 18,0	158,32	121
11	0,02 \pm 0,00	0,64 \pm 0,02	0,72 \pm 0,06	10,00 \pm 0,24	54,6 \pm 0,3	854,0 \pm 10,0	1218,33	76
12	0,01 \pm 0,00	0,42 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	1,92 \pm 0,16	4,38 \pm 0,78	152,0 \pm 4,0	175,00	91
13	0,01 \pm 0,00	0,40 \pm 0,02	0,15 \pm 0,03	1,20 \pm 0,24	6,36 \pm 0,3	132,0 \pm 24,0	123,33	114
14	0,05 \pm 0,00	1,76 \pm 0,06	11,82 \pm 0,72	45,92 \pm 0,64	146,4 \pm 2,4	886,0 \pm 62,0	1411,67	102
15	0,02 \pm 0,00	0,56 \pm 0,04	0,42 \pm 0,06	4,08 \pm 0,16	22,98 \pm 2,94	322,0 \pm 10,0	285,00	122
16	0,01 \pm 0,00	0,54 \pm 0,12	0,00 \pm 0,00	2,72 \pm 0,16	2,76 \pm 0,24	152,0 \pm 26,0	98,33	118
17	0,01 \pm 0,00	0,42 \pm 0,00	0,09 \pm 0,03	0,64 \pm 0,08	5,76 \pm 0,24	142,0 \pm 32,0	150,23	99

¹ v talni raztopini

⁴ vezana na Fe- in Mn- okside

² izmenljiva frakcija

⁵ vezana na organsko snov

³ vezana na karbonate

⁶ ostala frakcija

4.2 ORALNA BIDOSEGLJIVOST Pb V TLEH IN TALNIH PRAŠNIH DELCIH

Rezultate za oralno dosegljivost Pb v tleh in talnih prašnih vzorcih smo pridobili s PBET-metodo (Ruby in sod., 1993) in so podani v preglednici 7. Razdeljena je na dve fazi, želodčno in črevesno, kjer koncentracija Pb predstavlja količino Pb izraženo v miligramih na kilogram simulirane želodčne raztopine.

Preglednica 7: Koncentracija biodostopnega Pb v tleh in prašnih delcih določena s PBET (želodčna in črevesna faza). Vsi rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardni odklon

Lokacija	PBET (mg kg ⁻¹) tla		PBET (mg kg ⁻¹) prašni delci	
	Želodec	Črevesje	Želodec	Črevesje
1	12,57 \pm 4,61	9,07 \pm 5,78	19,17 \pm 8,46	6,23 \pm 4,40
2	1,33 \pm 2,31	11,17 \pm 3,61	8,53 \pm 2,00	7,20 \pm 4,34
3	15,90 \pm 3,55	8,47 \pm 5,44	27,66 \pm 5,51	16,10 \pm 9,13
4	7,23 \pm 2,11	5,27 \pm 1,06	27,1 \pm 3,25	5,90 \pm 1,21
5	0,90 \pm 1,01	3,60 \pm 1,05	15,30 \pm 2,00	4,90 \pm 2,50
6	40,50 \pm 43,34	9,13 \pm 0,86	43,20 \pm 4,63	8,60 \pm 1,10
7	648,67 \pm 266,46	332,60 \pm 149,23	1092,30 \pm 146,30	327,30 \pm 120,60
8	13,73 \pm 5,51	7,63 \pm 2,71	75,60 \pm 20,70	13,90 \pm 2,30
9	7,53 \pm 1,50	5,07 \pm 1,96	9,30 \pm 0,50	7,70 \pm 2,00
10	14,90 \pm 9,55	10,67 \pm 6,96	33,80 \pm 0,40	5,55 \pm 0,50
11	33,73 \pm 8,02	7,73 \pm 1,34	86,25 \pm 1,50	5,95 \pm 0,90
12	3,00 \pm 1,28	3,30 \pm 0,82	13,40 \pm 0,50	5,75 \pm 0,50
13	9,30 \pm 2,42	10,07 \pm 1,59	21,20 \pm 4,74	8,10 \pm 0,60
14	583,70 \pm 190,83	136,07 \pm 22,71	841,00 \pm 294,20	202,00 \pm 93,50
15	30,20 \pm 24,54	8,80 \pm 1,05	30,70 \pm 0,78	5,95 \pm 0,92
16	9,40 \pm 2,42	7,10 \pm 1,65	17,40 \pm 1,70	5,65 \pm 1,63
17	13,87 \pm 4,07	6,43 \pm 0,86	51,60 \pm 9,90	8,65 \pm 1,34

4.3 FITODOSEGLJIVOST Pb IN Zn

Fitodosegljivost Pb in Zn smo preverili z dvema testnima rastlinama: navadno pasjo travo (*Dactylis glomerata*) in solato »ljubljska ledenka«, kjer smo merili koncentracije v listih rastlin, ki so rastle na onesnaženih vzorcih prsti od setve naprej. Rezultati so podani v preglednici 8. Koncentracije so podane v miligramih Pb na kilogram posušene biomase.

Preglednica 8: Koncentracije Pb in Zn, pridobljene z razklopom rastlinske biomase. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm SD

Lokacija	Podatki za travo <i>Dactylis glomerata</i>		Podatki za solato »ljubljska ledenka«	
	Povprečna koncentracija Pb (mg kg ⁻¹)	Povprečna koncentracija Zn (mg kg ⁻¹)	Povprečna koncentracija Pb (mg kg ⁻¹)	Povprečna koncentracija Zn (mg kg ⁻¹)
1	4,10 \pm 0,99	44,44 \pm 2,03	0,87 \pm 1,24	48,86 \pm 14,59
2	3,14 \pm 2,08	35,09 \pm 4,97	1,58 \pm 1,38	37,53 \pm 11,06
3	4,13 \pm 0,98	53,20 \pm 8,80	2,62 \pm 0,00	63,56 \pm 0,00
4	6,69 \pm 1,79	31,97 \pm 3,17	3,02 \pm 2,18	51,54 \pm 4,07
5	4,91 \pm 4,62	40,52 \pm 7,29	30,29 \pm 23,87	48,97 \pm 2,54
6	3,66 \pm 0,91	58,14 \pm 6,49	2,00 \pm 0,36	46,90 \pm 5,28
7	29,92 \pm 1,88	143,82 \pm 27,54	8,73 \pm 1,00	55,98 \pm 4,09
8	3,05 \pm 1,86	45,21 \pm 9,14	7,51 \pm 8,65	40,49 \pm 6,20
9	3,61 \pm 2,49	39,33 \pm 5,27	4,33 \pm 0,00	43,33 \pm 0,00
10	2,86 \pm 3,05	67,30 \pm 3,29	3,02 \pm 3,08	62,34 \pm 43,94
11	3,27 \pm 1,59	64,47 \pm 12,73	10,84 \pm 14,23	56,50 \pm 11,21
12	4,44 \pm 1,92	29,93 \pm 1,41	2,34 \pm 2,54	57,57 \pm 3,96
13	3,30 \pm 1,95	45,27 \pm 11,09	4,37 \pm 3,86	43,81 \pm 17,61
14	11,47 \pm 4,19	132,956 \pm 27,0	5,30 \pm 3,42	52,01 \pm 9,46
15	5,21 \pm 1,88	82,36 \pm 22,42	4,52 \pm 1,12	51,55 \pm 3,23
16	5,14 \pm 1,61	42,45 \pm 19,27	0 \pm 0,00	36,52 \pm 3,34
17	2,69 \pm 1,17	42,62 \pm 3,54	0,33 \pm 0,29	61,63 \pm 6,77

4.4 MOBILNOST Pb IN Zn V TLEH

V preglednici 9 so podani rezultati, dobljeni z metodo TCLP (Toxic characteristing leaching procedure, Test ...,1995) in prikazujejo mobilnost Pb in Zn v tleh. Rezultati so podani v mg Pb (in Zn) na liter ekstrakcijske raztopine.

Preglednica 9: Mobilnost Pb in Zn v tleh. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm SD

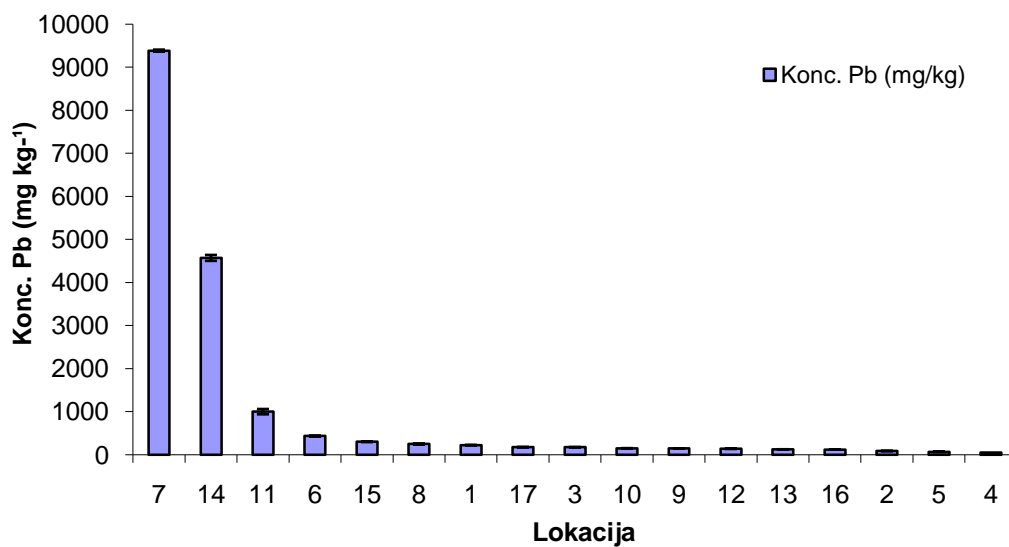
Lokacija	TCLP Pb (mg L ⁻¹)	TCLP Zn (mg L ⁻¹)
1	0,00 \pm 0,00	0,06 \pm 0,03
2	0,03 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00
3	0,17 \pm 0,03	0,03 \pm 0,03
4	0,03 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00
5	0,01 \pm 0,01	0,02 \pm 0,04
6	0,06 \pm 0,01	0,08 \pm 0,02
7	3,17 \pm 0,19	2,24 \pm 0,16
8	0,04 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00
9	0,04 \pm 0,07	0,00 \pm 0,00
10	0,07 \pm 0,02	0,17 \pm 0,17
11	0,03 \pm 0,01	0,31 \pm 0,04
12	0,04 \pm 0,04	0,04 \pm 0,06
13	0,00 \pm 0,01	0,00 \pm 0,00
14	1,28 \pm 0,18	2,07 \pm 0,27
15	0,12 \pm 0,06	0,22 \pm 0,08
16	0,01 \pm 0,01	0,02 \pm 0,02
17	0,04 \pm 0,01	0,04 \pm 0,09

4.5 SKUPNA VSEBNOST Pb IN Zn V TLEH

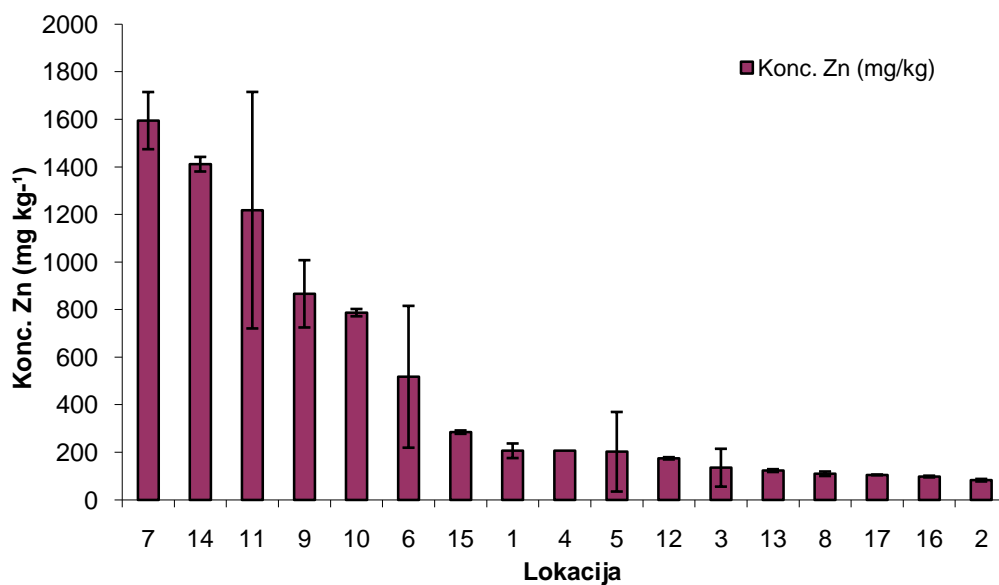
V preglednici 10 so podane vrednosti Pb in Zn v miligramih na kilogram na 17 vzorčnih lokacijah. Na slikah 5 in 6 so prikazane skupne vsebnosti Pb in Zn.

Preglednica 10: Vsebnosti Pb in Zn v onesnaženih tleh, podane v miligramih na kilogram, dobljene z zlatotopko

Lokacija, namen parcele	Vsebnost Pb (mg kg⁻¹)	Vsebnost Zn (mg kg⁻¹)
1. Zelenjavni vrt	225,50	206,67
2. Vrtec Medvedek	88,83	92,92
3. Travnik za vrtcem	176,83	135,42
4. Otroško igrišče	83,5	114,61
5. Park	68,50	97,37
6. Zelenjavni vrt	435,78	417,78
7. Zelenjavni vrt	9383,33	1408,56
8. Njiva ob cesti	250,33	110,00
9. Otroško igrišče	145,33	188,67
10. Zelenjavni vrt	152,17	158,32
11. Zelenjavni vrt	1001,67	1218,33
12. Vrtec Najdihojca	142,50	175,00
13. Njiva	126,00	123,33
14. Zelenjavni vrt	4571,67	1072,00
15. Zelenjavni vrt	301,83	285,00
16. Njiva	121,83	137,40
17. Vodno zajetje	178,50	150,23



Slika 5: Skupna vsebnost Pb v talnih vzorcih (mg kg⁻¹)



Slika 6: Skupna vsebnost Zn v talnih vzorcih (mg kg⁻¹)

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

5.1.1 Lastnosti tal

Na odvzetih vzorcih se je pH gibal med 4,94 in 7,74 (preglednica 5). pH je zelo pomemben dejavnik, ki vpliva na vezavo kovin v tleh. V kislih tleh namesto obarjanja kovin in tvorjenja koordinacijskih vezi s talnimi seskvioksidi in organsko snovjo – kompleksiranja prihaja do adsorpcije kovin na talne koloide, posledično pa se zviša njihova biodostopnost in mobilnost (Adriano, 2001, cit. po Finžgar in sod., 2008). Sorazmerno z nižanjem pH se namreč zaradi tekmovanja s protoni (H^+) za adsorpcijska mesta na talnih koloidih znižuje delež adsorbiranih kovinskih kationov. Adsorpcijske reakcije Pb so značilne za pH tal med 3 in 5, za Zn pa med 5 in 6,5. Obarjenje in reakcije kompleksacije Pb in Zn so značilne za pH vrednosti tal med 6 in 7 (Rieuwerts in sod., 1998).

Vsebnost organske snovi tal v analiziranih vzorcih je variirala med 2,4% in 8,6% (preglednica 5). Organska snov v tleh zadržuje kovine s kompleksacijo, adsorpcijo in ionsko izmenjavo. Karboksilne skupine humusa ionizirajo z višanjem pH in s kovinami tvorijo stabilne komplekse. Svinec se ponavadi zadrži v zgornji plasti tal, kljub temu pa se lahko velika količina Pb, ki je vezan na topen del organske snovi tal, izpira skozi talni profil (Rieuwerts in sod., 1998).

Po teksturnem trikotniku ameriške klasifikacije in razdelitvi po Fiedlerju in sod. (1964) so analizirani vzorci pripadali trem teksturnim razredom: ilovica, meljasta ilovica in peščena ilovica, torej pretežno srednje težka tla (preglednica 5). Glinena frakcija mineralne faze tal veže kovine z ionsko izmenjavo in s specifično adsorpcijo. Adsorpcija je večinoma odvisna od pH in je različno močna pri različnih vrstah glinenih mineralov.

Kationska izmenjevalna kapaciteta je variirala med 16,5 in 29,8 mmol C^+ $100g^{-1}$ (preglednica 5). Kationska izmenjava težkih in drugih kovin je odvisna od gostote negativnih vezavnih mest na talnih koloidih.

Koncentracija hitro dostopnega P na analiziranih vzorcih je variirala med 0,3 in 67,1 mg kg^{-1} (preglednica 5). Koncentracija P v tleh je lahko pomembna zaradi tvorbe netopnih fosfatnih soli s kovinskimi kationi, kar pomembno vpliva na dosegljivost težkih kovin (Nriagu, 1974, cit po Finžgar in sod., 2007).

5.1.2 Skupna vsebnost Pb in Zn v onesnaženih tleh

V Sloveniji obravnava težke kovine v tleh Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list ..., 1996).

Po definiciji je mejna imisijska vrednost 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 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 ali vplivov na zdravje človeka ali 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. Iz preglednice 10 je razvidno, da celokupna koncentracija Pb presega kritično vrednost Pb (530 mg kg^{-1}) na treh lokacijah, in sicer na lokacijah 7, 11 in 14. Najvišja vrednost Pb na lokaciji 7 presega kritično vrednost za kar 17-krat, na lokaciji 11 pa 8-krat. V skoraj vseh vzorcih je vrednost presegala opozorilno 100 mg kg^{-1} .

Cink presega kritično vrednost 720 mg kg^{-1} na istih lokacijah, kot pri Pb, in sicer na lokacijah 7, 11 in 14. Najvišja vrednost na lokaciji 7 presega kritično vrednost za 2-krat. Vrednost na desetih lokacijah je pod mejno vrednostjo 200 mg kg^{-1} . Ker so bile kritične imisijske vrednosti onesnažil določene arbitrarno, ne vemo zagotovo, kakšna je dejanska nevarnost, ki nam jo onesnaženje predstavlja. Vseeno pa nas lahko skrbijo podatki, da so vse najbolj onesnažene lokacije zelenjavni vrtovi. Medtem pa smo dobili podatek, da je bila zemlja v okolih vrtcev po večini na novo nasuta, kar tudi po dobljenih rezultatih vidimo, saj so vrednosti za Pb in Zn pod mejnimi.

5.1.3 Frakcionacija Pb in Zn

Naši rezultati sekvenčne analize so pokazali, da sta deleža Pb v tleh v prvi in drugi frakciji, torej vodotopna frakcija (do 3,87%) in izmenljivo vezana (do 0,1%), zelo majhna. Prav tako sta majhna deleža Pb, vezanega na Fe- in Mn- okside (do 1,48%) in vezanega na karbonate (do 1,33%). Največ Pb je bilo vezanega na organsko snov (53% -81%) ali pa se je izločil v zadnji frakciji kot preostali Pb (18% -67%). O močni vezavi svinca na organsko snov sta na temelju številnih raziskav pisala že Kabata-Pendias in Pendias (1992). Tudi Li in Thornton (2001) sta v svoji raziskavi opisala močno vezavo Pb na karbonate. Pri naši raziskavi pa tega nismo potrdili. Pri nas je največ raziskav narejenih na tleh Mežiške doline, ki so med najbolj onesnaženimi tlemi (Leštan in Grčman, 2001; Leštan in Finžgar, 2007). Rezultati se razlikujejo v frakciji, kjer so kovine vezane na karbonate. V Mežiški

dolini je delež visok, v litijskih vzorcih pa razmeroma nizek, za kar lahko vzroke iščemo v celokupni vsebnosti karbonatov, ki je v Litiji nizka.

Pri frakcionaciji Zn je bilo največ Zn vezanega v organski snovi (11,25% -17,7%) in večina v preostali frakciji (76% -98%). Ostale frakcije so bile minimalno ovrednotene. Vodotopna frakcija je pod mejo detekcije, izmenljivo vezana frakcija (do 0,6%), cink, vezan na karbonate (do 1,26%), vezan na Fe- in Mn- okside pa do 5%. Opazili smo, da je večinski del vezan v frakcijah V in VI, torej rastlinam nedostopen del. Ponavadi je največ Zn v apnenčastih kmetijskih tleh v frakciji preostankov (Kabala in Singh, 2001, cit po. Finžgar in sod., 2007). Chlopecka in sodelovci (1996) so v svojih raziskavah ugotovili, da je večina cinka vezana na okside in v preostali frakciji, da se večji del cinka pojavlja v organski frakciji, manjši del pa v karbonatni. Mi lahko potrdimo le, da ga je največ v preostanku.

Uspešnost sekvenčne analize nam pokaže izračun t.i. izkoristka. Izkoristek je količnik med vsoto koncentracij kovine v posameznih frakcijah in skupno količino kovine v vzorcu, ki je bila določena v analizi z zlatotopko. Ponavadi ga izražamo v odstotkih in ga imamo prikazanega v preglednici 5 za Pb in preglednici 6 za Zn v zadnjem stolpcu.

Izkoristki za Pb variirajo od 75% do 120%, povprečni izkoristek frakcionacije je 97%. Izkoristki za Zn pa variirajo od 85% do 134%, povprečni izkoristek frakcionacije pa je 104%. Torej lahko zaključimo, da so izkoristki tako za Pb kot za Zn dobri.

Nižje izkoristke pod 100% bi lahko pripisali meritvenim napakam in izgubam materiala med samim potekom sekvenčne analize. Izkoristke nad 100% pa lahko pripišemo predvsem meritvenim napakam. Naši vzorci so imeli zelo nizko vsebnost Pb in Zn, zato so normalna tolikšna odstopanja od 100%.

5.1.4 Oralna biodosegljivost Pb v tleh in talnih prašnih delcih

Prašni delci, ki se iz virov onesnaženja sproščajo v zrak, se usedajo na tla in so posledično prisotni v hišnem prahu, pogosto predstavljajo glavno pot vnosa onesnažila v človeški organizem (von Lindren in sod., 2003). Inhalaciji in ingestiji tal in talnega prahu se z zadrževanjem in aktivnostim v onesnaženem okolju težko popolnoma izognemo. Otroci so najbolj izpostavljeni, saj ob igranju (premikanje rok proti ustom) priložnostno zaužijejo več tal in prašnih delcev kot odrasli ljudje (Davis in Mirick, 2006, cit. po Finžgar in sod., 2008). Še posebej pa so otroci izpostavljeni nevarnosti zastrupitve s Pb, saj le- ta zaradi še ne popolnoma razvite bariere med krvjo in možgani hitro prehaja v možgane in jih lahko poškoduje, kar povzroča hiperaktivnost, izpad motoričnih funkcij, encefalopatije, zaostalost. I. Von Lindren in sod. (2003) navajajo, da so poti vnosa odvisna od več dejavnikov, in sicer od dohodka staršev, socialno-ekonomskega statusa, izobrazbe staršev,

domače higijene, kadilcev v hiši, prehranjevalnih navad otrok, uporabe lokalnih pridelkov, pokritih igralnih površin (travniki nasproti izpostavljenim površinam), števila ur prebitih zunaj in starost otrok.

S PBET- testom smo določili koncentracijo in delež oralno biodostopnega Pb v tleh in koncentracijo oralno biodostopnega Pb v prašnih delcih. Pri PBET je oralna biodostopnost kovin v tleh verificirana z *in vivo* vnosom v testne živali (podgane) le za Pb in As, zato oralne biodostopnosti Zn nismo določali (Finžgar in sod., 2007).

Koncentracija Pb (preglednica 7) v talnih vzorcih je variirala med $0,90 \pm 2,31 \text{ mg kg}^{-1}$ in $648,67 \pm 266,46 \text{ mg kg}^{-1}$ (1,31% -6,91%) v želodčni fazi in med $3,30 \pm 0,82 \text{ mg kg}^{-1}$ in $332,60 \pm 149,23 \text{ mg kg}^{-1}$ (2,32% -3,55%) v črevesni fazi. Koncentracija Pb v talnih prašnih delcih pa je znašala od $8,53 \pm 2,00 \text{ mg kg}^{-1}$ in $1092,30 \pm 146,30 \text{ mg kg}^{-1}$ (10,29% -68,5%) v želodčni fazi in od $4,90 \pm 2,50 \text{ mg kg}^{-1}$ in $327,30 \pm 120,60 \text{ mg kg}^{-1}$ (2,42% -7,56%) v črevesni fazi. Zakonsko dovoljena količina Pb znaša 300 mg kg^{-1} (Council Directive 86/278/EEC, 1986). Po naših dobljenih rezultatih so presegli kritično mejo vzorci na lokaciji 7 in 14 v obeh fazah in v obeh vrstah vzorcev. V teh dveh vzorcih predstavljata Pb in Zn nevarnost za človekovo zdravje, še posebej ker sta bila oba vzorca odvzeta na zelenjavnih vrtovih.

5.1.5 Fitodosegljivost Pb in Zn

Spodnja meja detekcije absorpcijskega spektrofotometra (AAS) za svinec (Pb) je $0,25 \text{ (mg L}^{-1})$ ter za cink (Zn) $0,18 \text{ (mg L}^{-1})$. Če so rezultati pod tema dvema mejama, pomeni, da lahko dvomimo v svoje meritve. Iz preglednice 8 je razvidno, da naše meritve niso manjše od teh dveh mej. Kot referenčni vzorec smo vzeli posušeno ter zmleto lucerno (1R/06/2/1). Zanj je znana koncentracija Pb 21 mg kg^{-1} in Zn 15 mg kg^{-1} . Pri izvedenih referenčnih vzorcih ni bilo odstopanj od te meje, kar pomeni, da je bil postopek pravilno izveden. Koncentracija Pb v navadni pasji travi (*Dactylis glomerata*) je znašala med $2,69 \pm 1,17 \text{ mg L}^{-1}$ in $29,92 \pm 1,88 \text{ mg L}^{-1}$, koncentracija Zn pa med $31,97 \pm 3,17 \text{ mg L}^{-1}$ in $143,82 \pm 27,54 \text{ mg L}^{-1}$. Koncentracija Pb v solati »ljubljska ledenka« je znašala med $0,33 \pm 0,29 \text{ mg L}^{-1}$ in $30,29 \pm 23,87 \text{ mg L}^{-1}$, koncentracija Zn pa med $36,52 \pm 3,34 \text{ mg L}^{-1}$ in $63,56 \pm 0,00 \text{ mg L}^{-1}$.

Kot opazimo, so koncentracije Zn višje od koncentracij Pb, saj se Zn lažje akumulira. Ruby in sod. (1996) navajajo, da za Pb akumulatorske rastline še niso odkrili, verjetno zaradi njegove pretežne vezave na trdno fazo tal, organsko snov, okside in glinene delce ter karbonate, v talni raztopini je slabo topen in rastlinam nedostopen.

5.1.6 Mobilnost Pb in Zn v tleh

Mobilnost onesnažil povzročata njihovo izpiranje iz tal v površinske in podzemne vode. EPA je določila mejne vrednosti onesnažil v TCLP- ekstraktih, in sicer 5 mg L^{-1} za Pb in 250 mg L^{-1} za Zn. Tla in ostale trdne več-fazne snovi, kjer onesnažila presegajo mejne vrednosti za TCLP- ekstrakate, uvrščamo med nevarne odpadke, ki jih je možno odlagati samo na posebnih deponijah. Izmerjeni podatki so podani v preglednici 9. Kot je iz nje razvidno, nobeden izmed talnih vzorcev ni presegel določene mejne vrednosti. Najvišja koncentracija Pb ($3,17 \pm 0,19 \text{ mg L}^{-1}$) in Zn ($2,24 \pm 0,16 \text{ mg L}^{-1}$) je bila določena na istem vzorcu lokacije 7 (zelenjavni vrt).

5.2 SKLEPI

Pri analizi zlatotopke, s katero smo ugotavljali celokupno vsebost Pb in Zn v tleh, smo ugotovili, da kritično vrednost (530 mg kg^{-1} za Pb in 750 mg kg^{-1} za Zn) presegajo vzorci lokacij št. 7, 11 in 14. Glede na slovensko zakonodajo lahko trdimo, da je večina vzorcev onesnažena s Pb (presegajo opozorilno vrednost 100 mg kg^{-1}), z Zn pa malo manj, saj je kar 10 lokacij pod mejno vrednostjo (tj. 200 mg kg^{-1}).

Sekvenčna ekstrakcija je pokazala, da je zelo malo Pb in Zn v frakcijah, ki so rastlinam dosegljive tj. vodotopna in izmenljivo vezana frakcija. Večina Pb in Zn v tleh je torej vezana na način, ki je rastlinam nedostopen, torej ali vezan na organsko snov, karbonate, na Fe in Mn okside ali pa se nahaja v preostanku.

Rezultati oralne biodosegljivosti Pb po Rubyju so pokazali, da so varno količino Pb (300 mg kg^{-1}) presegli vzorci z lokacij 7 in 14 v obeh fazah (želodčni in črevesni) in v obeh vrstah (talni vzorec in prašni vzorec).

Koncentracije Pb v listih solate so se gibale med $0,33 \text{ mg L}^{-1}$ - $30,29 \text{ mg L}^{-1}$, v travi $2,69 \text{ mg L}^{-1}$ - $29,92 \text{ mg L}^{-1}$. Koncentracije Zn v listih solate pa so bile med $36,52 \text{ mg L}^{-1}$ - $63,56 \text{ mg L}^{-1}$, v travi pa $31,97 \text{ mg L}^{-1}$ - $143,82 \text{ mg L}^{-1}$.

Pri analizi s TCLP- metodo, kjer smo ugotavljali mobilnost Pb in Zn, smo zopet dobili v vzorcu lokacije št. 7 najvišje vrednosti, drugače pa vrednosti v vseh 17 vzorcih ne presegajo mejnih 5 mg L^{-1} za Pb in 250 mg L^{-1} za Zn.

Z dobljenimi rezultati smo določili lokacije 7, 11 in 14, za katere lahko rečemo, da je onesnaženost velika. Na teh lokacijah so zelenjavni vrtovi, vendar tla niso primerna za gojenje rastlin, namenjenih za prehrano. Lokaciji 7 in 11 sta v neposredni bližini Sitarjevca oz. tik pod vznožjem, lokacija 14 pa je v neposredni bližini nekdanje topilnice. S tem lahko potrdimo, da je onesnaženost tal v veliki meri posledica zračnih emisij in izbruha onesnaženih rudniških voda, ki se lahko ponovi. V rovih se namreč nabira voda (v skupni

količini več kot 6000 m³). V primeru ponovnega izbruha rudniške vode iz rogov opuščenega rudnika Sitarjevec pričakujemo veliko rušilno moč iztekajoče vode, obsežno in hitro erozijo velike količine stare jalovine iz platoja pred vhodom v rov, in njeno sedimentacijo v staro mestno jedro Litije.

6 POVZETEK

Koncentracije Pb in Zn so v tleh v Litiji povečane predvsem zaradi rudniške in topilniške dejavnosti v preteklosti in udora onesnaženih rudniških voda, ki so vdrle v staro mestno jedro s severne strani skozi rudniške vhode.

Na vzetih vzorcih smo opravili osnovne pedološke analize (pH, delež organske snovi, odstotek karbonatov, KIK, vsebnost glinenih mineralov).

Z analizami smo ugotovili, da so koncentracije Pb v vzorcih od $83,5 \text{ mg kg}^{-1}$ do $9383,33 \text{ mg kg}^{-1}$, koncentracije Zn pa od $92,92 \text{ mg kg}^{-1}$ do $1408,56 \text{ mg kg}^{-1}$. Glede na zakonodajo smo potrdili, da so tla v Litiji onesnažena, saj je večina talnih vzorcev presegla opozorilno vrednost. Pri TCLP- metodi noben vzorec ni presegel kritično vrednost 5 mg L^{-1} za Pb in 250 mg L^{-1} za Zn. Ugotovili smo tudi, da so pri rastlinskem razklopu višje vrednosti za Zn, kot za Pb. Razlog za to je v trdi vezavi Pb na trdno fazo tal.

Sekvenčna analiza nam je pokazala, da se zelo malo Pb in Zn nahaja v frakcijah, ki so rastlinam dostopne, ampak je večina vezana v tleh na način, ki je rastlinam nedostopen tj. na organsko snov, karbonate, na Fe- in Mn- okside ali pa se nahaja v preostanku.

Mobilnost Pb in Zn smo določili z metodo TCLP. Vrednosti za Pb so se gibale od 0 do $3,17 \text{ mg L}^{-1}$, za Zn pa od 0 do $2,24 \text{ mg L}^{-1}$.

Z metodo PBET smo določili biološko dostopnost Pb in Zn. Koncentracija Pb v talnih vzorcih je variirala med $0,90 \pm 2,31 \text{ mg kg}^{-1}$ in $648,67 \pm 266,46 \text{ mg kg}^{-1}$ v želodčni fazi in med $3,30 \pm 0,82 \text{ mg kg}^{-1}$ in $332,60 \pm 149,23 \text{ mg kg}^{-1}$ v črevesni fazi. Koncentracija Pb v talnih prašnih delcih je znašala od $8,53 \pm 2,00 \text{ mg kg}^{-1}$ in $1092,30 \pm 146,30 \text{ mg kg}^{-1}$ v želodčni fazi in od $4,90 \pm 2,50 \text{ mg kg}^{-1}$ in $327,30 \pm 120,60 \text{ mg kg}^{-1}$ v črevesni fazi.

Prezem Pb in Zn smo določevali z solato in travo kot indikatorski rastlini, kjer so koncentracije za Pb v travi znašale $2,69 \pm 1,17 \text{ mg L}^{-1}$ in $29,92 \pm 1,88 \text{ mg L}^{-1}$, koncentracija Zn pa med $31,97 \pm 3,17 \text{ mg L}^{-1}$ in $143,82 \pm 27,54 \text{ mg L}^{-1}$. Koncentracija Pb v solati je znašala med $0,33 \pm 0,29 \text{ mg L}^{-1}$ in $30,29 \pm 23,87 \text{ mg L}^{-1}$, koncentracija Zn pa med $36,52 \pm 3,34 \text{ mg L}^{-1}$ in $63,56 \pm 0,00 \text{ mg L}^{-1}$.

7 VIRI

- Abrahams P.W. 2002. Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment*, 291: 1-32
- Ahačič M., Anderle V., Andoljšek M., Beton N., Birk K., Hafner B.M., Bitezink A., Markež B.D., Bukovec L., Hribar T., Stepišnik A., Trojar Ž.H. 2009. Toksikologija težkih kovin. Seminar pri predmetu farmakologija in eksperimentalna toksikologija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani. Medicinska fakulteta: 12 str.
- Baćac N. 2005. Vpliv nekaterih talnih lastnosti na frakcionacijo svinca in cinka v onesnaženih tleh celjske regije. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani. Biotehniška fakulteta. Oddelek za agronomijo: 49 str.
- California Department of Toxic Substances Control.
<http://www.dtsc.ca.gov/> (19. 5. 2011)
- Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J., Kay J. 1996. Heavy metals in the environment. Forms of Cadmium, Lead and Zinc in Contaminated Soils from Southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, 25: 69-79
- Connell D.W. 1997. Risk assessment. V: Basic concepts of environmental chemistry. Florida, Boca Raton CRC Press. 471-488
- Council Directive 86/278/EEC. On the Protection of the Environment and particular of the Soil, when Sewage Sludge is used in Agriculture. 1986. EC Official Journal L181
- Dolinšek M., Herlec U. 2004. Zapuščeni rudnik Sitarjevec nad Litijo. *Ljudski glas SLS*; str.8
<http://www.litija.sls.si/download.php?8ab7064fe3ff5abc4a1dc9aedc636b6a>
(28.11.2010)
- Eržen I., Gajšek P., Ribič H.C., Kukec A., Poljšak B., Kragelj Z.L. 2010. Zdravje in okolje, izbrana poglavja. 1.izd. Maribor, Univerza v Mariboru, Medicinska fakulteta: 204 str.
- Fiedler HJ, Hoffmann F, Schmiedel H. 1964. Die Untersuchung der Boden. Band 1. 1st ed. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff: 234 str.
- Finžgar N., Leštan D. 2008. Ocena dostopnosti težkih kovin iz onesnaženih tal Mežiške doline. *Acta agriculturae Slovenica*, 91-1: 157-166

- Finžgar N., Tlustoš P., Leštan D. 2007. Relationship of soil properties to fractionation, bioavailability and mobility of Pb and Zn in soil. *Plant, Soil and Environment*, 53: 225-238
- Gerba C.P. 1996. Risk assessment. V: *Pollution Science*. San Diego, Academic press: 345-364
- Grčman H., 2001. Fitoekstrakcija onesnaženih tal s kontrolirano mobilizacijo težkih kovin. Doktorska dizertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 98 str.
- Herlec U. 2004. Zapuščeni rudnik Sitarjevec nad Litijo. GEA
[http://www.gea-on.net/clanek .asp?ID=459](http://www.gea-on.net/clanek.asp?ID=459) (11.10.2005)
- Integrirani informacijski sistem tveganja (Integrated Risk Information System)- IRIS.
[http:// www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris) (8. 4. 2011)
- Jemec M., Šajn R. 2007. Geokemične raziskave tal in podstrešnega prahu na območju Litije. *Geologija*, 50,2: 497-505
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1992. *Trace Elements in Soil and Plants*, Boca Raton CRC Press: 315 str.
- Kalra Y.P., Maynard D.G. 1991. *Methods manual for forest soil and plant analysis*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida: 116 str.
- Leštan D. 2002. *Ekopedologija, študijsko gradivo*. Univerza v Ljubljani, 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 Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo*, 77, 2: 205-214
- 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
- Najdi. si zemljevid.
<http://zemljevid.najdi.si/> (6. 4. 2011)
- Pierzynski G.M., Sims J.T., Vance G.F. 2005. *Risk assessment. V: Soils and environmental quality. Third Edition..* CRC Press Florida: 475-511

Rajšek B. 19.11.2004. Težke kovine posledica rudarjenja. Delo- tiskani izvod: 7
<http://www.delo.si/arhiv/iskalnik> (28. 11. 2010)

Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity. V: Methods of Soils Analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties. Series Agronomy No.9 Page A. L., Miller R. H., Keeney D. R., (Eds). Madison, ASA – SSSA: 149-157

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 : 61-71

Ross S.M. 1994. Toxic metals in Soil Plant System. New York, John Wiley and Sons: 469 str.

Ruby V.M., Davis A., Link T.E., 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 10390. Kakovost tal - ugotavljanje pH. 1996: 5 str.

SIST ISO 10693. Kakovost tal - ugotavljanje vsebnosti karbonatov- volumetrijska metoda. 1995: 7 str.

SIST ISO 11466. Kakovost tal - ekstrakcija elementov v sledovih, topnih v zlatotopki. 1996: 6 str.

SIST ISO 14235. Kakovost tal - določanje organskega ogljika z oksidacijo v kromžveplovni kislini. 1999: 5 str.

Šajn R., Gosar M. 2007. Onesnaženost tal v okolici Litije kot posledica rudarskih in metalurških dejavnosti ter naravnih danosti. Geologija, 50,1: 131-145

Tessier A., Campbell P.G.C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytica chimica acta, 51: 844-855

Test methods for evaluation of solid waste. vol. IA. Laboratory Manual Physical/Chemical Methods, SW 86, 40 CFR Parts 403 and 503. Washington, DC: US Government Printing Office, US EPA

Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih emisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh.
Ur. l. RS. št. 68/96.

Von Lindern I., Spalinger S., Petroysan V., Braun V.M. 2003. Assessing remedial effectiveness through the blood lead: soil/dust lead relationship at the Bunker Hill Superfund Site in Silver Valley of Idaho. *The Science of the Total Environment*, 303: 139-170

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojemu mentorju, prof. Dr. Domnu Leštanu, za vso strokovno pomoč pri izdelavi diplomske naloge.

Hvala celotni ekipi v pedološkem laboratoriju za pomoč pri eksperimentalnem delu diplomske naloge, še posebej Neži Finžgar, za pomoč pri sekvenčni analizi.

Zahvaljujem se svojemu partnerju Iztoku za vso podporo in potrpljenje in svojemu sinu Ožbeju, ki mi je dal dodaten zagon za izdelavo diplomske naloge.