

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA GOZDARSTVO IN
OBNOVLJIVE GOZDNE VIRE

Tadej SERDINŠEK

**UGOTAVLJANJE USEDA KOVIN V GOZDNE
EKOSISTEME Z MAHOVI KOT BIOINDIKATORJI**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2011

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA GOZDARSTVO IN OBNOVLJIVE GOZDNE VIRE

Tadej SERDINŠEK

**UGOTAVLJANJE USEDA KOVIN V GOZDNE EKOSISTEME Z
MAHOVI KOT BIOINDIKATORJI**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**DETERMINATION OF METAL DEPOSITION IN FOREST
ECOSYSTEMS WITH MOSSES AS BIOINDICATORS**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2011

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija gozdarstva. Opravljeno je bilo na Gozdarskem Inštitutu Slovenije, Oddelek za načrtovanje in monitoring gozdov in krajine, Večna pot 2, Ljubljana, ter Institutu Jožef Stefan, Odsek za znanosti o okolju, Jamova 39, Ljubljana.

Komisija za študijska in študentska vprašanja Oddelka za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire BF je dne 26. 9. 2011 sprejela temo in za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Franca Batiča in somentorico doc. dr. Zvonko Jeran, za recenzenta pa prof. dr. Majo Jurc.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Lidija Zadnik-Stirn

Član: prof. dr. Franc Batič

Član: doc. dr. Zvonka Jeran

Recenzentka: prof. dr. Maja Jurc

Datum zagovora:

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

Tadej Serdinšek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	GDK 181.45:173.2+188:(043.2)=163.6
KG	bioindikacija/mahovi/gozdni ekosistemi/kovine/Slovenija
KK	
AV	SERDINŠEK, Tadej
SA	BATIČ, Franc (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Večna pot 83
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire
LI	2011
IN	UGOTAVLJANJE USED A KOVIN V GOZDNIH EKOSISTEMIH Z MAHOVI KOT BIOINDIKATORJI
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	IX, 69 str., 28 pregl., 21 sl., 1 pril., 34 vir.
IJ	sl
Jl	sl/en
AI	V diplomski nalogi je bil obravnavan used kovin v mahovih na območju Slovenije. Mahove vrst <i>Hypnum cupressiforme</i> in <i>Pleurozium schreberi</i> so bili nabrani v gozdnem prostoru na vzorčni mreži 16 km x 16 km in 16 km x 8 km. Za določitev vsebnosti kovin je bila uporabljena masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo. Ugotavljena je bila razlika v koncentracijah izmerjenih v mahovih nabranih pod zastorom dreves in tistimi nabranimi v vrzeli. Ugotovljeno je bilo, da se koncentracije močno razlikujejo in so pri večini elementov manjše v vzorcih mahov nabranih na prostem. To je najverjetneje posledica prestrezanja krošenj, ki s svojo listno površino prestrežejo več zračnih onesnažil. V nalogi so bile tudi primerjane koncentracije kovin na izbranih lokacijah med dvema vzorčenjema leta 2006 in 2010. Ugotovljeno je bilo znatno zmanjšanje koncentracij med letoma pri vseh preučevanih elementih.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn

DC FDC 181.45:173.2+188:(043.2)=163.6

CX Bioindication/mosses/metals/Slovenia

CC

AU SERDINŠEK, Tadej

AA BATIČ, Franc (supervisor)

PP SI-1000 Ljubljana, Večna pot 83

PB University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of forestry and renewable forest resources

PY 2011

TI DETERMINATION OF METAL DEPOSITION IN FOREST ECOSYSTEMS WITH MOSSES AS BIOINDICATORS

DT Graduation Thesis (university studies)

NO IX, 69 p., 28 tab., 21 fig., 1 ann., 34 ref.

LA sl

AL sl/en

AB In this thesis the deposition of metals in mosses in the region of Slovenia was analysed. The mosses *Hypnum cupressiforme* and *Pleurozium schreberi* were collected in a forest environment on a grid 16 km x 16 km and 16 km x 8 km. For the determination of metal concentrations the inductively coupled plasma mass spectrometry was used. The concentrations determined in the field sampling in years 2006 and 2010 were compared. There is a significant decrease in metal concentrations for all elements analysed in this period. The difference between metal concentrations measured in mosses collected under the crowns of trees and those collected in clearings was also determined. Analyses showed that concentrations varied significantly and were mostly lower in mosses collected in clearings. This is probably the result of the difference in precipitation distribution caused by the tree crowns due to higher interception of air pollutants by foliage of the tree crowns.

KAZALO VSEBINE

KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
KAZALO PRILOG	IX
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV IN LITERATURE	2
2.1 OSNOVNE ZNAČILNOSTI MAHOV	2
2.1.1 Štorovo sedje (<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.)	2
2.1.2 Schreberjev mah (<i>Pleurozium schreberi</i> (Brid.) Mitt.)	3
2.2 OPIS KOVIN	4
2.2.1 Fizikalne lastnosti	4
2.2.2 Kemijske lastnosti	5
2.2.3 Kovine v raziskavi	5
2.3 ONESNAŽENOST ZRAKA S KOVINAMI V SLOVENIJI	11
2.4 BIOMONITORING Z MAHOVI	13
2.4.1 Biomonitoring in bioindikacija	13
2.4.2 Mahovi kot bioindikatorji	14
3 HIPOTEZE	16
4 METODA DELA	17
4.1 VZORČENJE	17
4.1.1 Mreža vzorčenja	18
4.1.2 Nabiranje vzorcev	21
4.2 PRIPRAVA VZORCEV	21
4.3 ANALIZA VZORCEV	22
5 REZULTATI	23
5.1 VSEBNOST KOVIN IN POLKOVIN V MAHU NA PLOSKVAH VZORČENJA	23
5.1.1 Vsebnost kovin in polkovin v mahu <i>Hypnum cupressiforme</i> nabranem v vrzeli	23
5.1.2 Vsebnost kovin in polkovin v mahu <i>Hypnum cupressiforme</i> nabranem pod zastorom	38
5.1.3 Vsebnost kovin in polkovin v mahu <i>Hypnum cupressiforme</i> glede na rabo tal ..	39
5.1.4 Vsebnost kovin in polkovin v mahu <i>Pleurozium schreberi</i> nabranem v vrzeli...	40
5.2 VSEBNOST KOVIN V MAHOVIH GLEDE NA MESTO NABIRANJA VZORCEV	41
5.3 VSEBNOSTI KOVIN V MAHOVIH GLEDE NA ODDALJENOST VZORCA OD KROŠENJ OZ. VELIKOSTI VRZELI	52
5.4 RAZLIKE V VSEBNOSTI KOVIN V MAHOVIH MED VZORČENJEM V LETIH 2006 IN 2010	53
6 RAZPRAVA IN SKLEPI	55
6.1 RAZPRAVA	55
6.1.1 Vsebnosti kovin in polkovin v mahovih <i>Hypnum cupressiforme</i> in <i>Pleurozium schreberi</i> na območju Slovenije	55
6.1.2 Vpliv mesta zajema vzorca na koncentracije	57

6.1.3	Vpliv oddaljenosti od krošnje na koncentracije elementov	58
6.1.4	Primerjava razlik v koncentracijah v letih 2006 in 2010	58
6.2	SKLEPI	59
7	POVZETEK	61
8	VIRI	63
	ZAHVALA	67
	PRILOGE	68

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Lokacije vzorčenj	20
Preglednica 3: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 354 (Vidonci)	24
Preglednica 4: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 572 (Kozarišče)	25
Preglednica 5: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 670 (Trebija).....	26
Preglednica 6: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 703 (Tržič).....	26
Preglednica 7: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 815 (Jelša).....	27
Preglednica 8: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 866 (Predmeja)	28
Preglednica 9: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 888 (Godovič).....	29
Preglednica 10: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi SLO-9 (Gorica).....	29
Preglednica 11: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi SLO-13 (Iskrba)	30
Preglednica 12: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 389 (Lesično).....	31
Preglednica 13: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 426 (Kolačno pri Ločah)	31
Preglednica 14: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 889 (Gornja Trebuša) 32	
Preglednica 15: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 2512 (Kneža)	33
Preglednica 16: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 2575 (Čušperk)	33
Preglednica 17: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 3625 (Visejec)	34
Preglednica 18: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi SLO-5 (Borovec).....	35
Preglednica 19: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 548 (Unec).....	35
Preglednica 20: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 615 (Cerklje na Gorenjskem)	36
Preglednica 21: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 2669 (Marjeta na Dravskem polju)	37
Preglednica 22: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu <i>Hypnum cupressiforme</i> v vzelihi na dvajsetih lokacijah	37
Preglednica 23: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu vrste <i>Hypnum</i> <i>cupressiforme</i> nabranem pod zastorom na devetnajstih lokacijah	39
Preglednica 24: Povprečne vrednosti koncentracij kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu <i>Hypnum</i> <i>cupressiforme</i> glede na rabo tal	40
Preglednica 25: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu <i>Pleurozium schreberi</i> in <i>Hypnum cupressiforme</i> nabranih v vrzeli	41
Preglednica 26: Rezultati testa predznačnih rangov	42
Preglednica 27: Korelacije med oddaljenostjo od krošnje in koncentracijami elementov ter rezultati F-testa	52
Preglednica 28: Statistična analiza razlik v koncentracijah ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) elementov v obdobju 2006–2010	53

KAZALO SLIK

Slika 1: Mah vrste <i>H. cupressiforme</i> Hedw. (www...cupressiforme).....	17
Slika 2: Mah vrste <i>P. schreberi</i> (Brid.) Mitt. (www...Pleurozium schreberi).....	18
Slika 3: Izbrana vzorčevalna mesta v letu 2010	19
Slika 4: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Ti glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	43
Slika 5: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) V glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	43
Slika 6: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Cr glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	44
Slika 7: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Mn glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	44
Slika 8: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Fe glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	45
Slika 9: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Co glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	45
Slika 10: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Ni glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	46
Slika 11: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Cu glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	46
Slika 12: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Zn glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	47
Slika 13: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) As glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	47
Slika 14: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Se glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	48
Slika 15: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Sr glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	48
Slika 16: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Mo glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom.....	49
Slika 17: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Cd glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	49
Slika 18: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Sb glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	50
Slika 19: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Tl glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	50
Slika 20: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Pb glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom	51
Slika 21: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Hg glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom.....	51

KAZALO PRILOG

Priloga A: Formular za popis mahov.....	68
---	----

1 UVOD

Prispevek različnih virov k zračnemu onesnaženju je prostorsko in časovno zelo različen. Velikost onesnaženja in vpliv le tega sta močno odvisna od poselitve ljudi po zemeljski obli in od klimatskih vplivov. Potrebno se je zavedati, da je človeška populacija leta 1950 štela okoli 2,4 milijardi ljudi, danes pa šteje že 7 milijard. Posledično je onesnaženje zaradi industrije, prometa, kmetijstva in drugih antropogenih virov kljub vse večji osveščenosti ljudi pereč problem in predstavlja za naše okolje vedno večje breme.

Za ugotovitev velikosti in obsega onesnaženja so potrebni jasni in zanesljivi podatki, njihovo pridobivanje pa je seveda povezano tudi z velikimi denarnimi vložki. Iz tega vidika so se mahovi kot bioindikatorji izkazali kot dober nadomestni ukrep v primerjavi z analizami padavin. Tako je bila že leta 1980 na iniciativo Švedske vzpostavljena mreža biomonitoringa težkih kovin z uporabo mahov (Harmens in sod., 2008). V to mrežo je vključena tudi Slovenija. Pri nas smo uspeli izvesti 4 vzorčenja mahov in sicer leta 1996, 2001, 2006 in 2010. Vzorčenja so potekala pod okriljem Instituta Jožef Stefan, pri čemer je bila uporabljena ista mreža vzorčenja, kot jo uporablja Gozdarski inštitut Slovenije pri popisu stanja gozdov, ki je zadnji dve akciji vzorčenja v sklopu rednega monitoringa gozdov tudi vodil. Monitoring gozdov poteka na mreži stalnih vzorčnih ploskev, ki so namenjene spremljanju stanja gozdnega drevja. Ob takšnem obsegu in pestrosti gozdov po Evropi se pojavlja vprašanje primernosti vzorčne metode za vse sodelujoče države. Metoda vzorčenja mahov izhaja iz skandinavskih držav in je zanje najprimernejša, borealne gozdne združbe, ki tam prevladujejo, pa se močno razlikujejo od teh, ki se pojavljajo v Slovenji. V naših gozdovih so namreč krošnje ponavadi sklenjene in je težko najti primerne vrzeli za zajem vzorcev. Tako smo pri tem vzorčenju prvič sistematično nabirali vzorce v vrzelih oz. na prostem in pod zastorom. Osnovni cilj te diplomske naloge je ugotoviti povezanost med koncentracijami kovin izmerjenih v vrzelih in pod zastorom. Po teoretični predpostavki bi naj bile koncentracije kovin izmerjene v vrzelih manjše od tistih, izmerjenih pod zastorom, saj krošnje dreves vplivajo na razporeditev padavin in posledično zračnih onesnažil zaradi prestrezanja elementov z listno površino, kar posledično vpliva na večji vnos le teh v mahove pod krošnjami.

2 PREGLED OBJAV IN LITERATURE

2.1 OSNOVNE ZNAČILNOSTI MAHOV

Mahovi (*Bryophyta*) spadajo v organizacijski tip embriofitov in jih delimo v tri razrede: rogačarje (*Anthocerotopsida*), jetrenjake (*Marchantiopsida*) in listnate mahove (*Bryopsida*), ki so osnovani na zgradbi steljke gametofita, zgradbi sporofita in še posebej zgradbi trosovnika. So kopenskemu življenju prilagojene rastline, pri katerih je opazna večja diferenciacija pričvrščevalnih organov in tkiv. V življenjskem krogu se pojavlja heterofazna in heteromorfna metageneza, pri čemer je pri mahovih glavna generacija gametofit. Mahovi so verjetno prve prave kopenske rastline z jasno metagenezjo, pri čemer je gametofit avtotrofen in dobro razvit, sporofit pa je povezan z gametofitom in časovno omejen. Gametofit je običajno enospolen. Čeprav pri listnatih mahovih in delu jetrenjakov zgradba spominja na korm, je tkivna in notranja zgradba organov še tako preprosta, da si ne zaslužijo tega imena. Zato poimenujemo stebelca kavloidi, lističe filoidi in korenine rizoidi. Lističi so praviloma enoplastni s slabo razvito kutikulo. V stebelcih so podolgovate prevajalne celice, imenovane hidroide in leptoidi. Po notranji zgradbi so rizoidi le cevaste, včasih septirane celice. Posledično so mahovi poikilohidre vrste, kar pomeni, da ne morejo uravnavati stalne količine vode v svojih tkivih. Ta lastnost jih omejuje na stalno vlažna rastišča, kot so močvirja, barja, gozdna podrast itd. Na ekstremno suhih rastiščih oživijo le takrat, ko je dovolj vode. Mahovi so dvodomni in potrebujejo za oploditev prisotnost vode. Le tako lahko spermatozoidi oplodijo jajčno celico, ki je v stekleničastem arhegoniju. Tukaj se začne tudi razvoj embrija. Diploidni sporofit ostaja do konca razvoja na gametofitu in je od njega odvisen. Redukcijska delitev poteče v trosovniku. Haploidni trosi, ki nastanejo, se sproščajo iz trosovnika na osnovi eksplozijskih gibanj. Iz teh trosov zraste haploidna, nitasta protonema in iz nje haploidni gametofit. Nespolno se gametofit razmnožuje z zarodnimi brstiči protoneme, stebelca, listov ali steljke (Batič in sod, 1996).

2.1.1 Štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme* Hedw.)

Štorovo sedje spada v razred listnatih mahov (*Bryopsida*), podrazred *Bryidae*, red *Hypnales*, družino *Hypnaceae* in rod *Hypnum*. Za ta razred velja, da je zelena rastlinica, gametofit, deljena v enostavno ali razrastle stebelce in lističe ter po videzu močno

spominja na olistan poganjek višjih rastlin. V podrazredu *Bryidae* so združeni najbolj značilni predstavniki listnatih mahov. Nitasta predkal je najpogosteje trajnejša tvorba, iz katere vedno znova poganjajo nove zelene rastlinice in ravno ta produktivnost predkali je vzrok za pogosto uspevanje teh mahov v obliki blazinic. Gametofit ima največkrat obliko olistanih, često razvejanih stebelc. Ta stebelca imajo v sredini večinoma prevajalni konopec, okrog katerega so razvrščena še druga tkiva. Lističi so po obliki zelo različni, ampak imajo skoraj vsi osrednjo, navidezno žilo. Za red *Hypnales* je značilno, da ima večina vrst plazeča stebelca, iz katerih poganjajo razrastli stranski poganjki. Ravno ta razrast stranskih poganjkov jim daje značilen videz. Vrste reda *Hypnales* so razširjene predvsem v zmernem in polarnem pasu. Sama bogatost oblik tega reda je največja v družini *Hypnaceae*. V rodu *Hypnum* je gametofit peresasto razrastel, stranski poganjki pa so na videz dvoredno vodoravno razvrščeni. Lističi so srpasto ukrivljeni in so sprva spiralasto nameščeni, kasneje pa se razporedijo v eno ravnino (Boedijn, 1978).

Štorovo sedje je razširjena mahovna vrsta z malimi do srednje velikimi nepravilno razporejenimi poganjki, ki so običajno dolgi do 2 centimetra. Lističi so močno zaviti in veliki od 1 do 2 milimetrov. Poganjki so zelene barve, na starejših delih tudi svetlo rjave. Ta mah je pogost na kisli do rahlo bazični skorji in na silikatnih kamninah (Atherton in sod., 2010).

2.1.2 Schreberjev mah (*Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.)

Schreberjev mah spada v razred listnatih mahov (*Bryopsida*), podrazred *Bryidae*, red *Hypnales*, družino *Hylocomiaceae* in rod *Pleurozium*. Vrste družine *Hylocomiaceae* so pri nas splošno razširjene v gorskem pasu (Boedijn, 1978).

Razrast stebelc mahov te družine je nepravilna. Lističi na stebelcih se pogosto razlikujejo od tistih na stanskih poganjkih, ki so ponavadi manjši in bolj zašiljeni (Rohrer, 1999).

Schreberjev mah ponavadi zelo lahko prepoznamo po svetlo rdečem stebelcu, ki se vidi skozi prozorno zelene lističe. Na stebelcih dolgih do nekaj centimetrov so lističi dolgi 2–2,5 mm. Lističi so ovalne oblike in se široko zaključijo v topo konico. Lističi na stebelu in

stranskih poganjkih so podobne oblike, vendar so tisti na stranskih poganjkih manjše velikosti. Schreberjev mah uspeva v presvetljenih gozdovih na kislih kamninah (Atherton in sod., 2010).

2.2 OPIS KOVIN

Strupeni učinkih kovin se kažejo predvsem v rudarstvu, livarnah, talilnicah, termoelektrarnah, ki kurijo premog, in kmetijstvu. Strupenost kovin ima velik vpliv na rastline in posledično na ekosistem, saj so rastline njegov sestavni del. Kovine vplivajo na več fizioloških in biokemičnih procesov v rastlinah in njihove prevelike koncentracije povzročajo zmanjšano rast, zmanjšanje biomase in akumulacijo kovin v rastlinah. Seveda so nekatere kovine za razvoj in rast rastline nujno potrebni mikroelementi (Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Ni, Co), vendar lahko tudi te postanejo rastlinam strupene, če so prisotne v preveliki količini (Nagajyoti in sod., 2010).

2.2.1 Fizikalne lastnosti

Kovine imajo poseben »kovinski sijaj«. Njihova običajna barva je srebrnosiva. Izstopajo le zlato (rumene barve), cezij (moder) in baker (rdeč). Kovine so neprozorne. Pri sobni temperaturi so kovine z izjemo živega srebra v trdnem stanju. So zelo dober prevodnik toplote in elektrike, njihove pare pa so večinoma enoatomske. Najmanjši deli kovin so v vseh treh agregatnih stanjih atomi. Električna prevodnost kovin sloni na lahkogibljivih prostih elektronih v kovini. Kovine prevajajo električni tok ne da bi se pri tem kemično spreminjale. Med seboj se razlikujejo po prevodnosti toplote in elektrike. Najboljši prevodnik je srebro, sledijo mu baker, zlato itd. Specifična teža kovin je večja od specifične teže vode ter obsega lestvico od 1,7 p/cm³ (magnezij) do 21,5 p/cm³ (platina). Po specifični teži delimo kovine v lahke s specifično težo pod 5 p/cm³ in težke s specifično težo nad 5 p/cm³. Kovine se med seboj ločijo tudi po trdnosti in žilavosti. Najtrša sta krom in wolfram, najmehkejša pa so alkalijske kovine. Vse tipične kovine imajo tako imenovano »kovinsko strukturo«. Njihovi atomi so razporejeni v pravilne prostorske mreže. Kovine kristalizirajo večinoma v kubičnem sistemu, le nekatere pa v heksagonalnem. So

elektropozitivni elementi in se odlikujejo tudi po tem, da zelo lahko oddajajo svoje valenčne elektrone (Dobovišek, 1958).

2.2.2 Kemijske lastnosti

Kovine se med seboj razlikujejo tudi po »žlahtnosti«. To je lastnost kovin, da se na zraku tudi pri višji temperaturi in večji vlagi ne spremenijo. Lahko se spajajo s kisikom ali vodo, pri tem pa se tvorijo oksidi. Lahko se spajajo tudi z nekovinami v soli. Dejstvo, da kovina izpodriva drugo iz raztopine njenih soli, je podlaga nekaterim galvanskim členom, kjer se sprošča električna energija kot posledica kemijske presnove. Razen plemenitih se vse druge kovine kemijsko spreminjajo zaradi delovanja atmosferskih vplivov. Postopno razkrajanje kovine zaradi kemijskega delovanja atmosferskih vplivov se imenuje korozija kovin (Dobovišek, 1958).

2.2.3 Kovine v raziskavi

V raziskavo smo vključili naslednje kovine in polkovine: titan (Ti), vanadij (V), krom (Cr), mangan (Mn), železo (Fe), kobalt (Co), nikelj (Ni), baker (Cu), cink (Zn), arzen (As), selen (Se), stroncij (Sr), molibden (Mo), kadmij (Cd), antimon (Sb), talij (Tl), svinec (Pb) in živo srebro (Hg).

Titan se v naravi nahaja le v vezanem stanju. Najpomembnejša titanova ruda je TiO_2 . Iz kovinskega titana izdelujemo specializirana zelo trda jekla (Dobovišek, 1958).

Večina titana se uporablja v zlitinah za preoblikovanje. Zlitine titana so zelo močne in lažje od jekla, zato se uporabljajo v letalstvu. Mnogo titana najdemo tudi v nekaterih zlitinah s spominom in zlitinah za biokompatibilne vsadke (Vodopivec, 2002).

Viri zračnega onesnaženja s titanom so: pridelava in kurjenje premoga, uporaba nafte in bencina v vozilih, sežigalnice odpadkov, izdelava cementa, gnojil, barvna industrija itd. Titan zaenkrat nima dokazane biološke vloge (Anderson D., 1973).

Vanadij je v naravi prisoten le v spojinah. Je srebrnosiva trda kovina, ki se da dobro mehansko oblikovati. Uporablja se predvsem v industriji železa, saj napravi jeklo trše, bolj žilavo, elastično in odpornejše proti udarcem in zvijanju. Iz vanadijevih spojin izdelujemo gumo, steklo, keramiko itd. (Dobovišek, 1958).

Uporaba kurilnih olj je eden večjih virov antropogenih emisij vanadija. Kurilno olje se uporablja v industriji in tudi domačem sektorju za potrebe ogrevanje individualnih kurišč (Harmens in sod., 2008).

Po zadnjih spoznanjih je vanadij esencialen mikroelement za nekatere mikroorganizme (Batič, 2011).

Krom se uporablja v industriji kovin in ta je tudi njegov največji vir antropogenega onesnaženja. Leta 2003 so bili ob industriji kovin glavni viri antropogenega onesnaženja s kromom še pridelovalne industrije in gradbeništvo (Harmens in sod., 2008).

Raziskava, ki je potekala v Grčiji, je pokazala, da je v okolici termoelektrarne, ki uporablja lignitni premog, povečana vsebnost kroma, bakra in železa. Gre pa del povečane vsebnosti kroma v tleh pripisati tudi matični kamnini (serpentin), saj imajo tla, nastala na tej kamnini povečane vrednosti kroma in bakra. Krom zaenkrat nima dokazane biološke vloge (Sawidis in sod., 2010).

Mangan spada med zelo razširjene elemente v naravi. Manjše količine mangana lahko dokažemo v praktično večini kamenin in glin. V elementarnem stanju ga v naravi ne najdemo, saj je preveč občutljiv na atmosferske vplive. Manganovo jeklo se uporablja za izdelavo železniških tračnic. Rjavi manganovec se uporablja v industriji vžigalic. Ta industrija je tudi vir onesnaženja z manganom (Dobovišek, 1958).

Mangan je element zelo velikega pomena za rastline. Je nujno potreben pri nekaterih procesih, ki potekajo v rastlini. Potreben je pri asimilaciji ogljika v fotosintezi, prisoten je pri sintezi klorofila in aktivizaciji posameznih encimov. Dostopnost mangana za rastline je odvisna od pH vrednosti tal, vlage tal, organske sestave tal itd. (Manganes ..., 2010).

Železo je poleg aluminija najbolj razširjen element v naravi. Silno razširjene so železove spojine v silikatih, apnencih in glinah. Večina železa v zgornjih zemeljskih plasteh je v obliki oksidov. Čisto železo se pojavlja v treh alotropskih modifikacijah. Od vseh uporabnih kovin v tehniki najbolj uporabljamo železo. Iz njega delamo orodja, stroje za težko industrijo, avtomobile, orožja, gospodinjske pripomočke itd. (Dobovišek, 1958).

Glavni viri antropogenega onesnaženja z železom so rudarska dejavnost ter industrija železa in jekla. Ta industrija z emisijami dodaja železo v okolje predvsem pri taljenju in mletju rude (Harmens in sod., 2008).

Železo ima veliko vlogo pri uspevanju rastlin. Potrebno je za tvorbo in delovanje klorofila, je sestavni del nekaterih encimov in proteinov v rastlinah ter sodeluje v fiksaciji dušika. Sodeluje tudi pri metaboličnih procesih in rastlinskem dihanju (Iron ..., 2010).

Kobalt je srebrnobela magnetna na zraku zelo obstojna kovina. V naravi je kobalta malo in navadno spremlja nikljeve rude. Uporablja se za izdelavo trajnih magnetov in izboljšanje lastnosti jekla. Je odličen katalizator v organski kemiji (Dobovišek, 1958).

Kobalt je za rastlinski metabolizem esencialni mikroelement. V naravi se pojavlja v obliki kobaltita, eritrita in smaltita. Rastline lahko manjše vsebnosti kobalta črpajo iz tal, vendar je ta količina in distribucija v rastlini vrstno specifična. Prekomerne količine kobalta v rastlini zmanjšajo vodni potencial in transpiracijo. Viri zračnega onesnaženja s kobaltom so rudarska dejavnost, livarne, termoelektrarne na premog ter kmetijstvo (Nagajyoti in sod., 2010).

Nikelj navadno nastopa v obliki spojin sulfidov, arzenidov itd. Na zraku je zelo obstojen, zato z njim galvaniziramo razne kovinske predmete. Uporablja se predvsem za izboljšanje lastnosti jekla (večja trdota in žilavost). Nikelj v prahu je tudi dober katalizator (Dobovišek, 1958).

Glavni antropogeni emisijski viri so rafinerije nafte, produkcija električne energije, ogrevanje in pridelovalna industrija (Harmens in sod., 2008).

Nikelj je sestavni del encima ureaze in nujno potreben za njegovo delovanje ter posledično dobro zdravstveno stanje živali (Nagajyoti in sod., 2010).

Baker se nahaja v naravi v samorodnem stanju, kar priča o njegovi obstojnosti. Je najstarejša človeku znana kovina. Baker je takoj za srebrom najboljši prevodnik električnega toka in toplote. Velike količine bakra se porabijo za bakreno žico v elektrotehniki. Uporablja se za izdelavo cevi, pločevine za pokrivanje streh itd. Veliko bakra se uporabi za zlitine (Dobovišek, 1958).

Pomembni viri onesnaženja z bakrom so poleg industrije kovin še razni fungicidi, pesticidi in herbicidi, ki se uporabljajo v kmetijstvu (Cesar in sod., 2010).

Baker je esencialni mikroelement za rastline. Pomemben je pri fotosintezi in je gradnik nekaterih encimov in proteinov. Pomembno vlogo ima pri asimilaciji CO₂ in sintezi ATP. Prekomerne količine bakra so fungitoksične, pri rastlinah pa povzročajo zmanjšano rast in kloroze listja (Nagajyoti in sod., 2010).

Cink je modrikastobela kovina, ki je pri sobni temperaturi krhka. Uporabljamo ga pri izdelovanju galvanskih členov, za zaščito železne pločevine pred korozijo, izdelovanje žlebov iz cinkove pločevine itd. (Dobovišek, 1958).

Je esencialen mikroelement in prisoten v ribosomih. Sodeluje pri formiranju ogljikovih hidratov in je katalizator pri oksidaciji v rastlinah. V prevelikih količinah deluje zaviralno na rast rastline (Nagajyoti in sod., 2010).

Največji antropogeni vir cinka je promet. Z obrabo koles na vozilih se izloča veliko cinka v okolje, saj je delež ZnO v kolesih po teži celo do 2%. Pomemben vir onesnaženja je še kovinska industrija (Harmens in sod., 2008).

Arzen je najbolj strupen metaloid, ki je širše prisoten v okolju. Prisoten je v mnogih ekosistemih in močno strupen vsem oblikam življenja. Večinoma se pojavlja v anorganski obliki kot As(V) in As(III). Rastline prevzemajo arzen predvsem v obliki As(V), kar pa rastlini povzroča veliko stresa. As(V) ovira rast rastline in povzroča fiziološke motnje, kar vodi do odmrtnosti rastline. Arzen in njegove spojine se uporabljajo v pesticidih, herbicidih in insekticidih (Garg in Singla, 2011).

V letošnjem letu so raziskovalci odkrili, da je za nekatere ekstremofilne organizme arzen esencialen element, saj pri njih nadomešča fosfor (Batič, 2011).

Selen je leta 1987 odkril švedski kemik Jons Jacob Berzelius. Vodotopne selenove spojine so selenov oksid, selenit in selenat. Je esencialen element za živali, saj je sestavni del encima glutation peroksidaze. V rastlinah je selen v glavnem vezan v organskih spojinah (Vindiš, 2002).

Njegove spojine imajo antikarcenogene in antimutagene lastnosti, vendar preveliko zaužitje s hrano ali vodo lahko vodi do več bolezni in tudi pogina nekaterih vodnih organizmov. Uporablja se v kmetijstvu kot sestavina fungicidov in pesticidov. Vir emisij selena so razne industrije (Ciesielczuk in sod., 2010).

Stroncij se nahaja v mineralih stroncianid in celestin. Stroncijev hidroksid je močnejša baza in se uporablja v sladkorni industriji (Dobovišek, 1958).

Stroncij je širše razširjen neesencialni element, ki v trofični verigi ne zamenjuje drugih elementov. V višjih koncentracijah je stroncij strupen in povzroča hipokalkemijo pri zastrupljenih živalih (Sánchez-Chardi in López-Fuster, 2009).

Molibden se v naravi nahaja v obliki rud, kot sta molibdenit in vulfenid. Uporablja se za izboljšanje lastnosti jekel. Natrijev molibdat se uporablja v industriji barvil, gume in kemični industriji (Dobovišek, 1958).

Večino molibdena se uporabi v industriji železa in jekla. Uporablja se še pri izdelavi katalizatorjev, v kemični industriji, industriji elektronike, kot dodatek k živalski hrani itd. Je esencialen mikroelement za mikroorganizme in prisoten v encimskih procesih, ki potekajo v rastlinah ter živalih. Rastlinam je potreben za normalno rast, vendar v zelo majhnih količinah. Strupen za rastline in živali postane pri zelo visokih koncentracijah, saj imajo oboji zanj veliko toleranco (Vukojević in sod., 2009).

Kadmij je mehka kovina, ki se uporablja kot sestavni del zlitin z nizkim tališčem. Kadmijeve zlitine se uporabljajo v zobotehniki, pri izdelavi akumulatorjev itd. Uporaben je tudi kot moderator pri jedrskih reakcijah (Dobovišek, 1958).

Glavni antropogeni viri kadmija so produkcija barvnih kovin, izgorevanje fosilnih goriv, sežig odpadkov, pridelava železa in jekla ter izdelava cementa in kot primes v mineralnih gnojilih. Kadmij se izloča iz atmosfere v procesu mokre in suhe depozicije. Privzem kadmija iz tal v rastlino je odvisen od pH vrednosti tal, saj je privzem manjši ob večji bazičnosti. Zaenkrat kadmij nima dokazane biološke vloge (Harmens in sod., 2008).

Talij se v naravi nahaja le v vezanem stanju. Zaradi njegove strupenosti iz njega izdelujemo razne pasti, škropiva itd. (Dobovišek, 1958).

Kljub temu, da je talij zelo strupen, se zahteve po njem povečujejo predvsem v visoki tehnologiji. Talij je neesencialen element in ne igra nobene vloge v metabolizmu živali in rastlin. Vsebnost talija v rastlinah je vrstno specifična (Queirolo, 2009).

Svinec so poznali že stari Egipčani in spada med najstarejše znane kovine. Je zelo težka kovina sivomodrikaste barve. Svinec se uporablja za varovalno oblogo električnih kablov, za svinčeve akumulatorje, izdelavo odtočnih cevi, polnjenje uteži, kadi, šibre itd. (Dobovišek, 1958).

Globalno so največji antropogeni viri emisij svinca izgorevanje fosilnih goriv v prometu, produkcija barvnih kovin ter pridelovanje železa in jekla. Iz atmosfere se izloča s splakovanjem (padavine) in suho depozicijo. Atmosferski svinec se lahko prenaša tudi na

večje razdalje. Za splošno populacijo svinec v zraku ne povzroča zdravstvenih težav. Večje tveganje za zdravje je v območjih, kjer so prisotne industrijske emisije in v velikih mestih, kjer je glavni vzrok emisij promet. Svinec nima razen toksičnosti dokazane nobene biološke vloge (Harmens in sod., 2008).

Živo srebro je pri sobni temperaturi edina tekoča kovina. Pri sobni temperaturi je zelo hlapen in izredno strupen. Uporablja se v merilnih napravah kot so termometer, barometer, manometer itd. Uporabljamo ga tudi pri izdelavi eksploziv (Dobovišek, 1958).

Glavni antropogeni vir emisij živega srebra je izogorevanje premoga in ostalih fosilnih goriv. Drugi viri so še produkcija železa, cementa, sežigalnice odpadkov, produkcija zlata itd. Večina živega srebra (90%) v atmosferi je v elementarni obliki Hg^0 . Elementarno živo srebro ima zelo dolgo atmosfersko življenjsko dobo. Posledično se lahko prenese po vsej zemeljski obli. Temu v prid govori tudi podatek, da le okoli tretjina useda živega srebra v Evropi izvira iz evropskih emisij, ostali dve tretjini pa imata izvor izven Evrope (Harmens in sod., 2008).

Strupeno je metilirano živo srebro, sicer živo srebro nima esencialne vloge v nobeni skupini živih organizmov (Batič, 2011).

2.3 ONESNAŽENOST ZRAKA S KOVINAMI V SLOVENIJI

Onesnaženost zraka je posledica tako človekovega delovanja kot tudi naravnih dejavnikov. Agencija RS za okolje je vodilna slovenska institucija, ki opravlja strokovne, analitične in upravne naloge s področja okolja na državni ravni. Naloga agencije je spremljanje stanja onesnaženosti okolja in zagotavljanje kakovostnih javnih podatkov. Kakovost podatkov je zagotovljena z ustrezno merilno mrežo, rednim monitoringom zunanjega zraka in uporabo primernih laboratorijev.

Zrak je lahko onesnažen z različnimi snovmi, kot so žveplov dioksid, dušikovi oksidi, ogljikov monoksid itd. Onesnažen je tudi z delci različnih dimenzij. Delci vsebujejo več različnih snovi, med njimi so lahko prisotne tudi kovine. Viri emisij težkih kovin v zrak so

naravni in antropogeni. Največji antropogeni viri onesnaženja zraka so: energetski objekti v širšem pomenu, industrija, promet, pridobivanje in predelava rud. Aerodinamični premer je pomemben za modeliranje dinamike aerosola in je definiran kot premer okroglega delca z gostoto 1 g/cm^3 . Na podlagi aerodinamičnega premera ločimo delce z aerodinamičnim premerom do $10 \text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}), delce z aerodinamičnim premerom do $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), delce z aerodinamičnim premerom do $1 \text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{1,0}$) in zelo fine delce z aerodinamičnim premerom do $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ (UFP ali UP). Agencija RS za okolje izvaja meritve delcev velikosti PM_{10} in $\text{PM}_{2,5}$.

V letu 2010 se je s kemijsko analizo delcev ugotavljala prisotnost nekaterih težkih kovin na treh merilnih mestih in sicer Ljubljana, Maribor in Iskrba. Analiziralo se je delce velikosti PM_{10} in $\text{PM}_{2,5}$. Svinec je s svojimi toksičnimi učinki eden najpomembnejših onesnaževalcev, ki predstavljajo tveganje za zdravje ljudi. Letni izpusti svinca so se od leta 1990 do leta 2009 zmanjšali za 96,2 %. V tem času so se izpusti svinca močno zmanjšali zaradi povečanja deleža neosvinčenega bencina. Popolnoma opuščen je bil osvinčen bencin leta 2001. Največji delež k skupnim izpustom leta 2009 so prispevali industrijski procesi (72,5 %). Letni izpusti kadmija so se v letih med 1990 in 2009 zmanjšali za 32,8 %. Po letu 2004 so se začeli izpusti kadmija povečevati zaradi povečanja izpustov iz sektorja proizvodnih procesov. Vsebnost arzena, kadmija, niklja in svinca v delcih PM_{10} je bila majhna in za vse kovine pod spodnjim ocenjevalnim pragom. V delcih $\text{PM}_{2,5}$ so bile koncentracije še manjše.

Onesnaženost zraka določa Agencija RS za okolje tudi z analizo padavin. Meritve kakovosti padavin potekajo na petih merilnih mestih po Sloveniji. Uporabljajo se vzorčevalniki za padavine Eigenbrodt. Meritve težkih kovin (As, Cu, Cd, Cr, Ni in Pb) in celotnega živega srebra so leta 2010 potekale na merilnem mestu Iskrba. V celotnem vzorčevalnem obdobju (4. 1. 2010 do 3. 1. 2011) so bile največje depozicije cinka. Sledita mu svinec in baker. Nihanja koncentracij v posameznih obdobjih vzorčenja so povezana z izpiranjem težkih kovin iz ozračja (transport navelike razdalje) in lokalnimi vplivi, kot so aktivnosti z delovnimi stroji in specifične meteorološke razmere. Koncentracije celotnega Hg v padavinah so se leta 2010 gibale med 1,65 in $14,8 \text{ ng/L}$, kar je primerljivo z vrednostmi, ki jih poročajo iz drugih neonesnaženih področij po svetu (Bolte, 2011).

2.4 BIOMONITORING Z MAHOVI

2.4.1 Biomonitoring in bioindikacija

Biomonitor je organizem, ki daje kvantitativne informacije o kvaliteti okolja. Biomonitoring temelji na splošni značilnosti živih organizmov, da se odzivajo na spremembe v okolju, tako na vplive neživega okolja kot tudi drugih organizmov v ekosistemu. Manning in Feder (1980) sta definirala biomonitoring kot metodo za določanje kakovosti zraka s pomočjo živih organizmov (Pavšič-Mikuž, 2005).

O bioindikaciji govorimo takrat, ko organizem ali del organizma daje informacijo o kvaliteti okolja. Biomonitoring pa imenujemo dolgoročno spremljanje okolja s pomočjo bioindikatorjev/biomonitorjev. Martin in Coughtrey (1982) sta postavila nekaj kriterijev, ki jih mora izpolnjevati organizem ali njegov del, da ga lahko uporabimo kot biomonitor onesnaženosti zraka s kovinami:

- organizem mora imeti sposobnost kopičiti kovine v merljivih količinah;
- organizem oziroma njegov del mora biti v okolju prisoten v takšni količini, da nam omogoča nemoteno vzorčenje;
- organizem mora biti na voljo skozi vse leto in ves čas trajanja eksperimenta, njegovo vzorčenje (nabiranje) pa mora biti enostavno;
- privzem oz. kopičenje kovin iz okolja mora biti takšno, da omogoča
 - a) bodisi ugotavljanje relativne stopnje onesnaženja bodisi
 - b) kvantitativen odnos med vsebnostjo elementov v zraku in hitrostjo depozicije;
- pri ugotavljanju zračne onesnaženosti ne sme biti prisotna nobena druga pot vnosa elementov v organizem kot samo po zračni poti;
- nujna je ponovljivost;
- sprejemljiva cena vzorčenja in analize (Jeran, 1994).

Bioindikator je organizem, ki specifično odraža določen okoljski vpliv ali integrira več vplivov in jih specifično izraža z izgledom, uspevanjem in razširjenostjo. Ta sposobnost živih organizmov je znana že dolgo, vendar se je uporaba izraza bioindikator razmahnila šele z močnejšim onesnaževanjem okolja v prejšnjem stoletju. Pojem sta dokončno opredelila predvsem Schubert (1985) in Arndt (1987), ki definirata bioindikator kot

organizem, ki s svojo zgradbo, razširjenostjo in življenjskimi funkcijami specifično odraža vpliv delovanja enega ali več polutantov. V tem smislu je lahko bioindikator tudi populacija organizmov, življenjska združba ali ekosistem (Batič, 1994).

Raziskave na živih organizmih ali njihovi mrtvi masi so lahko uporabljene za prikaz stanja okolja v bodisi kvalitativni (bioindikacija) ali kvantitativni (biomonitoring) obliki. Uporaba teh metod nam poda informacijo o okoljskih bremenih v določeni regiji v danem trenutku ali skozi daljše obdobje. Klasična bioindikacija se ukvarja z opazovanjem ali meritvami organskih in anorganskih škodljivih snovi v dobro opredeljenih bioindikatorjih (Markert, 2008).

Ne glede na to ali so bioindikatorji odzivni (reakcijski) ali zbiralni (akumulacijski), poznamo v principu tri tipe bioindikatorjev in sicer »kazalce« (indikatorji v ožjem pomenu besede), »preizkušance« (testerje) in »sledilce« (monitorje). Kazalci so tisti bioindikatorji ali indikatorske združbe, ki dajejo podatke o stanju v ekosistemu. Ti organizmi se v ekosistemu že nahajajo in odražajo specifične dejavnike. »Preizkuševalci« so praviloma v laboratoriju preizkušeni testni organizmi. Njihov odziv na dozo polutanta je znan, tudi relacija glede na nevarnost za zdravje človeka je ponavadi ugotovljena. »Sledilci« so rastline/organizmi, ki kvalitativno in kvantitativno odražajo škodljive snovi v okolju (Batič, 1994).

2.4.2 Mahovi kot bioindikatorji

Mahovi se obsežno uporabljajo za spremljanje atmosferske depozicije težkih kovin. Enako kot lišaji mahovi nimajo koreninskih sistemov kot višje rastline, nimajo sprememb morfologije čez rastno dobo kot druge rastline, nimajo kutikule, imajo veliko razmerje med površino in volumnom ter kažejo lastnosti ionske izmenjave (Reimann in sod., 2001).

Hranljive snovi kot tudi onesnažila sprejemajo preko celotne površine neposredno iz ozračja. Ravno zaradi dejstva, da mahovi kopičijo snovi z mokrim (dež in sneg) in suhim (sedimentacija delcev in depozicija plinov) usedom, so uporabni kot bioindikatorji

zračnega onesnaženja. Pri mahovih se letni poteki rasti ponavadi dobro razločijo, kar nam omogoča časovno resolucijo.

Mahovi se v severnoevropskih deželah že več kot 20 let uspešno uporabljajo za monitoring onesnaženja ozračja s težkimi kovinami. Od leta 1985 se v severni Evropi uporabljata vrsti *Pleurozium schreberi* in *Hylocomium splendens* kot biomonitorja onesnaženja ozračja.

Mahovi imajo dve glavni prednosti pred standardnim vzorčenjem padavin za raziskave atmosferske depozicije:

- v mahovih so kovine prisotne v večjih koncentracijah, kot so koncentracije izmerjene v padavinah oz. v zraku, kjer te majhne vrednosti povzročajo težave pri kemijski določitvi oz. je potrebno zbrati večji volumen padavin oz. zraka;
- vzorčenje mahov je enostavnejše in cenejše ter omogoča veliko število točk vzorčenja v isti raziskavi (Steinnes, 1995).

Pri uporabi bioindikatorjev je vedno navzoč problem, saj nam ti ne dajo informacije o absolutni depoziciji, tudi sezonskih sprememb ne moremo ugotoviti. Mahove je priporočeno nabrati na prostem, saj lahko krošnje s prestrežanjem padavin in suhega useda močno spremenijo kemično sestavo vode (Ross, 1990).

V veliko primerih je vsebnost elementov izmerjenih v mahovih posledica še drugih procesov in ne le atmosferske depozicije. Ponekod lahko črpanje hranil višjih rastlin in posledičen prenos na mahove s procesom izpiranja bodisi iz še žive rastline bodisi mrtve lesne mase zelo spremeni vsebnost določenih elementov v mahu (npr. mangan). Manjše vrednosti v obalnih območjih so najverjetneje posledica kationske izmenjave na površini mahov z ioni morske soli. Pomemben je lahko tudi vpliv podlage, saj določa, kateri mineralni delci bodo vsebovani v prahu, ki ga nosi veter. Prenos topljivih spojin iz tal na mahove je močnejši v obdobjih povečane vsebnosti vode v tleh (Steinnes, 1995).

3 HIPOTEZE

Pred analizo podakov in izdelavo naloge smo postavili naslednje hipoteze:

- na podlagi predelane literature in preteklih trendov predpostavljamo, da se je onesnaženje s kovinami in polkovinami v slovenskem prostoru v primerjavi s prejšnjim vzorčenjem zmanjšalo;
- predpostavljamo, da bo akumulacija kovin v mahovih, nabranih pod zastorom, večja kot v mahovih, nabranih v vrzeli;
- pričakujemo zmanjševanje v akumulaciji kovin v mahovih z večanjem oddaljenosti do najbližje krošnje.

4 METODA DELA

4.1 VZORČENJE

Vzorčenje je potekalo med julijem in septembrom leta 2010. Samo delo je potekalo v sodelovanju z Oddelkom za načrtovanje in monitoring gozdov in krajine Gozdarskega Inštituta Slovenije v sklopu monitoringa gozdov. Na terenu so bile tri skupine, vsako sta sestavljala dva strokovnjaka z inštituta in en študent gozdarstva. Nabirali sta se mahovni vrsti štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme*) in Schreberjev mah (*Pleurozium schreberi*) (Slika 1, Slika 2).



Slika 1: Štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme* Hedw.). (*Hypnum cupressiforme*, 2005)



Slika 2: Schreberjev mah (*Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.). (*Pleurozium schreberi*, 2005)

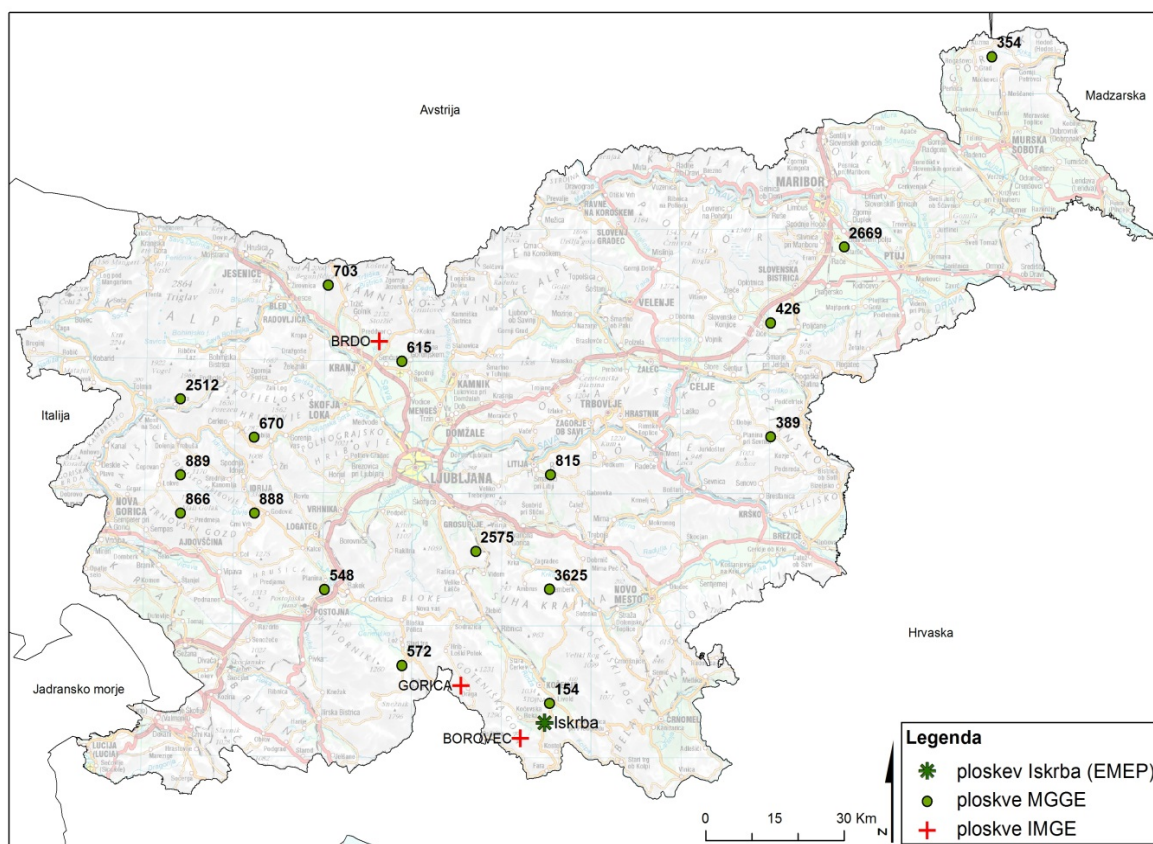
4.1.1 Mreža vzorčenja

Vzorčenje je potekalo na vzorčnih mrežah 16 km x 16 km (47 ploskev) in 16 x 8 (46 ploskev) ter 10 ploskvah intenzivnega monitoringa (level II). To mrežo uporablja Gozdarski Inštitut Slovenije za monitoring gozdov in posledično so vse ploskve na njej v gozdnem prostoru.

Prvi uradni dokument na mednarodni ravni je *Konvencija o daljinskem transportu onesnaženega zraka* sprejeta v Ženevi leta 1976. Na osnovi te konvencije je leta 1985

sprejet mednarodni program sodelovanja za oceno in sledenje učinkov onesnaženosti zraka na okolje (ICP Forest). Leta 1986 je Evropska unija sprejela prvo direktivo EU, ki je določila sprejetje in izvajanje sheme za varstvo gozdov Skupnosti pred atmosferskim onesnaženjem. Na osnovi teh dokumentov se je razvil obsežen mednarodni program za spremljanje stanja in razvoja gozdov. Program se izvaja na dveh intenzivnostnih ravneh in je bil nekaj časa obvezen za vse članice Evropske Unije. Na I. intenzivnostni ravni poteka program spremljanja gozdov v Sloveniji že od leta 1985. Program na II. intenzivnostni ravni poteka od leta 2004 dalje. Izvedba in način izvedbe popisov sta določena s *Pravilnikom o varstvu gozdov* (2009). Za izvajanje obeh programov je v Sloveniji odgovoren Gozdarski Inštitut Slovenije (Monitoring ..., 2009).

V diplomski nalogi smo obdelali rezultate vsebnosti kovin v mahovih za 21 izbranih ploskev (Slika 3). Datum nabiranja in imena ploskev so navedena v preglednici 1.



Slika 3: Izbrana vzorčevalna mesta v letu 2010

Preglednica 1: Lokacije vzorčenj

Zaporedna št. ploskve	Ime lokacije	Vrsta mahu	Raba tal	Datum vzorčenja
154	Stojna*	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	15.7.2010
354	Vidonci*	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	3.8.2010
389	Lesično	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	5.8.2010
426	Kolačno pri Ločah*	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	29.7.2010
548	Unec	<i>Hypnum cupressiforme</i>	iglasti gozd	19.7.2010
572	Kozarišče	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	20.7.2010
615	Cerklje na Gorenjskem	<i>Hypnum cupressiforme</i>	iglasti gozd	11.8.2010
670	Trebija	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	19.8.2010
703	Tržič	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	20.8.2010
815	Jelša*	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	18.8.2010
815a	Jelša	<i>Pleurozium schreberi</i>	mešani gozd	18.8.2010
866	Predmeja	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	12.8.2010
888	Godovič	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	20.7.2010
889	Gornja Trebuša	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	28.7.2010
2512	Kneža	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	26.8.2010
2575	Čušperk*	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	29.7.2010
2669	Marjeta na Dravskem polju*	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	4.8.2010
3625	Visejec	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	13.7.2010
SLO-4	Brdo	<i>Pleurozium schreberi</i>	iglasti gozd	10.7.2010
SLO-5	Borovec	<i>Hypnum cupressiforme</i>	listnati gozd	9.7.2010
SLO-9	Gorica	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	8.7.2010
SLO-13	Iskrba*	<i>Hypnum cupressiforme</i>	mešani gozd	19.8.2010

* - Izvedena primerjava med leti 2006 in 2010

4.1.2 Nabiranje vzorcev

Vzorčenje mahov na izbranih ploskvah smo izvedli po navodilih programa ICP Vegetation (WGE, CLRTAP) (Harmens, 2010), ki smo jih delno priredili za slovenske razmere (Skudnik in sod., 2011). Uporabili smo nekoliko prirejen formular za popis mahov (Priloga A). Lokacija nabiranja vzorcev na ploskvi je morala biti čimbolj oddaljena od virov onesnaženja, kot so večje prometnice, mesta, industrija itd. Na vsaki ploskvi je bilo nabranih šest podvzorcev. Pet vzorcev je bilo nabranih v vrzeli. Šesti vzorec je bil vedno nabran pod zastorom in sestavljen iz petih vzorcev, ki smo jih že na terenu združili v kompozit. Za vsak vzorec, nabran v vrzeli, smo v formular dopisali tudi oddaljenost in azimut lokacije od središča ploskve. Vzorce smo nabirali v papirnate vrečke z vinilskimi rokavicami, da ne bi prišlo do kakšne zunanje kontaminacije vzorcev s kovinami. Izogibali smo se zajemu vzorcev iz panjev mlajših od treh let, saj izpiranje po deblu lahko povzroči večjo akumulacijo kovin v mahovih.

4.2 PRIPRAVA VZORCEV

Nabrane vzorce mahov je bilo potrebno najprej očistiti. Čiščenje vzorcev je potekalo na Gozdarskem Inštitutu Slovenije. Pri čiščenju smo uporabljali vinilske rokavice in plastične pincete, da ne bi prišlo do zunanje kontaminacije vzorcev. Odstranili smo starejše odmrle dele steljk, listje, delce zemlje itd. Za analizo smo uporabili le zelene do rahlo rjave dele steljk, zrasle v zadnjih treh letih. Nadaljnje obdelave in analize so potekale na Institutu Jožef Stefan, Odsek za znanost o okolju. Očiščene vzorce smo posušili v liofilizatorju. Na posušene vzorce smo polili tekoči dušik, da so postali krhki. Nato smo jih zdrobili v ahatni terilnici.

Za analizo celotnih koncentracij elementov smo odtehtali 150 mg vzorca mahu v kvarčno epruveto. Tej smo dodali 4 mL 65 % HNO_3 (suprapur) in 1 mL 30 % H_2O_2 (suprapur). Razkroj vzorcev je potekal v mikrovalovni pečici (Microwave system ETHOS 1, MILESTONE SN 130471) pri 1300 W po programu: 10 minut dvig temperature do 140 °C, 10 minut dvig do temperature 210 °C, 15 minut pri temperaturi 210 °C, ohlajanje 30 minut. Po ohlajanju smo razkrojene vzorce prelili v 30 ml graduirane polietilenske epruvete in

dopolnili do oznake 20 mL z MilliQ vodo. Vsak vzorec je bil pripravljen v dveh paralelkah. Na enak način kot vzorce smo pripravili tudi slepi vzorec. Vzorce smo pred analizo ustrezno razredčili. V vsakem setu vzorcev smo po enakem postopku razkrojili tudi referenčna vzorca mahov (M2, M3) (*Pleurozium schreberi*, Finnish Forest Research Institute, MUHOS Research Centre) (Steinnes s sod., 1997).

Za analizo živega srebra smo odtehtali 20 mg vzorca v kvarčne ladijce.

4.3 ANALIZA VZORCEV

Koncentracije elementov As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Ti, V in Zn smo določili z masno spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP MS, 7500ce, Agilent). Pri uporabi tega inštrumenta smo v vnaprej določenem vrstnem redu analizirali več vzorcev hkrati. Vzorci so bili analizirani samodejno z uporabo avtosamplerja. Pri uporabi te metode se vzorci vbrizgajo v tok argona, ki potuje v plamen s temperaturo približno 10000 °C. Pri tej temperaturi se plin in vse v njem ionizira in tako formira plazmo, ki je bogata z vzbujenimi in ioniziranimi atomi. Pozitivni ioni v plazmi so usmerjeni v masni spektrometer. Z določitvijo masnega spektra plazme smo nato pridobili podatke o koncentracijah željenih elementov.

Merjenje celotnega živega srebra (THg) se je izvajalo z inštrumentom Milstone DMA-80 (Direct Mercury Analyser). V tem inštrumentu gre vzorec v toku kisika najprej skozi fazo sušenja. Pri temperaturi 200 °C se suši 150 sekund. Nato se pri temperaturi 650 °C termično razgradi. Čas razgradnje traja 150–180 sekund. Produkti izgorovanja se nadalje 60 sekund razgrajajo v katalitični pečki. Živosrebrovi hlapi se vežejo na zlati amalgamator, od koder se nato desorbirajo v merilno celico AAS (atomska absorpcijska spektrofotometer) z enojnim žarkom, ki mu sledi pretok skozi dve merilni celici, kjer se izmeri absorbcija pri 254 nm na silikonskem UV-fotodetektorju (EPA 7473).

5 REZULTATI

Vse koncentracije posameznih kovin, ugotovljene pri analizi vzorcev, so podane v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi pri 40 °C. Za statistično obdelavo rezultatov analize vzorcev smo uporabili program IBM SPSS Statistics 17.

5.1 VSEBNOST KOVIN IN POLKOVIN V MAHU NA PLOSKVAH VZORČENJA

5.1.1 Vsebnost kovin in polkovin v mahu *Hypnum cupressiforme* nabranem v vrzeli

V preglednicah 2 do 22 so prikazani rezultati koncentracij kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu vrste *Hypnum cupressiforme* nabranem v vrzeli posamezno za vsako ploskev. Podatki prikazujejo vsebnost kovin na 20 izbranih ploskvah na območju Slovenije. Izmed izbranih ploskev je raba tal na 10 ploskvah mešan gozd (preglednice 2 do 11), 7 ploskvah listast gozd (preglednice 12 do 18) in 3 ploskvah iglast gozd (preglednici 19 in 21). V vrzeli smo na vsaki lokaciji nabrali 5 podvzorcev. V preglednicah so podane minimalne vrednosti, maksimalne vrednosti in povprečne vrednosti za vsako kovino posebej. Za posamezne kovine so podani še koeficienti variance, ki nam pokažejo lokalno variabilnost. Za analizo živega srebra je primernih 13 ploskev, saj za preostale ploskve analize vzorcev še niso bile izvedene.

Na ploskvi 154 (preglednica 2) so povprečne vrednosti vseh kovin manjše v primerjavi z povprečnimi vrednostmi za 20 lokacij (preglednica 22), ker gre za ploskev v relativno čistem območju Kočevske.

Preglednica 2: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 154 (Stojna)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	9,9	20,6	15,5	32
V	0,90	2,32	1,70	38
Cr	0,50	1,08	0,79	34
Mn	47	101	71	28
Fe	205	438	312	35
Co	0,09	0,22	0,17	31
Ni	1,02	1,92	1,50	23
Cu	2,51	4,73	3,70	24
Zn	10,3	25,3	16,87	35
As	0,09	0,17	0,13	27
Se	0,11	0,22	0,16	30
Sr	5,6	7,9	6,8	14
Mo	0,12	0,30	0,19	40
Cd	0,09	0,17	0,14	24
Sb	0,05	0,08	0,07	24
Tl	0,01	0,05	0,02	75
Pb	1,60	3,40	2,72	26
Hg	0,02	0,05	0,04	34

KV - Koeficient variance

Preglednica 3: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 354 (Vidonci)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	26,4	36,6	32,0	13
V	1,62	2,24	1,90	14
Cr	1,41	1,92	1,67	13
Mn	663	1799	1175	38
Fe	461	736	572	19
Co	0,37	0,58	0,45	19
Ni	2,00	3,62	2,54	25
Cu	2,38	8,21	6,40	17
Zn	28,2	53,1	35,7	29
As	0,23	0,35	0,27	19
Se	0,16	0,28	0,23	20
Sr	7,6	19,0	11,7	42
Mo	0,19	0,30	0,24	18
Cd	0,22	0,41	0,33	27
Sb	0,12	0,17	0,15	14
Tl	0,02	0,06	0,04	50
Pb	4,36	12,57	6,67	53

KV - Koeficient variance

Povprečne vrednosti na ploskvi 354 (preglednica 3) so za vse kovine primerljive s povprečnimi vrednostmi v preglednici 22 z izjemo Mn, ki močno izstopa. To je posledica geološke podlage in bližine regionalne ceste.

Preglednica 4: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 572 (Kozarišče)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	22,5	37,1	27,6	25
V	1,78	3,34	2,63	23
Cr	1,11	1,74	1,36	21
Mn	53	148	82	49
Fe	407	712	531	25
Co	0,19	0,34	0,26	23
Ni	1,64	2,29	1,95	15
Cu	4,88	6,54	5,34	13
Zn	17,6	40,0	24,0	38
As	0,17	0,44	0,26	42
Se	0,20	0,37	0,26	27
Sr	13,2	44,7	23,4	53
Mo	0,25	0,35	0,29	16
Cd	0,16	0,34	0,24	29
Sb	0,09	0,12	0,10	13
Tl	0,02	0,07	0,04	58
Pb	2,69	5,41	3,64	30
Hg	0,04	0,08	0,05	28

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 572 (preglednica 4) izstopa povprečna vrednost Sr, ki je skoraj 2-krat večja od tiste, izračunane za 20 lokacij.

Na ploskvi 670 (preglednica 5) so povprečne vrednosti vseh kovin večje od povprečnih vrednosti izračunanih na 20 lokacijah. Večje vrednosti lahko delno pripišemo vremenskim razmeram v času vzorčenja. Na dan vzorčenja je deževalo, 4 podvzorci pa so bili nabrani blizu krošenj. Tako je možno, da so večje koncentracije posledica izpiranja iz krošenj. 5. podvzorec, ki je nabran dlje v stran od krošnje, ima bistveno manjše vsebnosti kovin. Druga razlaga je lahko položaj v zahodni Sloveniji, kjer zračne gmote iz severne Italije prinašajo večje količine zračnih onesnažil, ki se usedejo pri nas na prvih gorskih pregradah, še posebej ob začetku padavin. Na tej ploskvi so tudi nekoliko večje lokalne variabilnosti za

elemente Co, Zn in Cd. Vzrok je podvzorec 2, kjer so koncentracije omenjenih elementov več kot 2-krat večje kot pri ostalih podvzorcih.

Preglednica 5: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 670 (Trebija)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	23,3	32,5	28,5	14
V	2,61	4,50	3,60	19
Cr	1,83	4,62	2,91	41
Mn	235	524	322	36
Fe	592	749	662	10
Co	0,38	1,24	0,60	60
Ni	3,33	7,75	5,26	34
Cu	8,02	16,35	11,37	30
Zn	43,1	118,5	64,5	48
As	0,30	0,35	0,32	6
Se	0,26	0,51	0,42	26
Sr	9,9	26,9	17,8	38
Mo	0,38	0,68	0,51	26
Cd	0,25	0,97	0,45	67
Sb	0,14	0,23	0,18	19
Tl	0,02	0,06	0,04	42
Pb	6,48	11,89	9,33	25

KV - Koefficient variance

Preglednica 6: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 703 (Tržič)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	24,0	33,8	29,8	13
V	2,40	4,18	3,31	22
Cr	1,52	2,60	2,17	21
Mn	35	72	51	26
Fe	547	1051	798	27
Co	0,28	0,61	0,41	34
Ni	1,61	2,33	1,96	16
Cu	4,85	7,47	5,83	18
Zn	20,4	35,8	26,6	24
As	0,22	0,59	0,44	36
Se	0,20	0,31	0,25	16
Sr	7,9	12,4	10,4	20
Mo	0,26	0,47	0,34	26
Cd	0,16	0,54	0,31	45
Sb	0,11	0,16	0,13	15
Tl	0,02	0,05	0,04	34
Pb	3,89	8,16	5,35	35

KV - Koeficient variance

Na ploskvi 703 (preglednica 6) nekoliko izstopata le povprečni vrednosti V in Fe, so pa vrednosti vseh kovin rahlo večje glede na 20 lokacij z izjemo Mn, kar je lahko posledica železarske industrije na Gorenjskem. Na tej ploskvi nekoliko izstopa lokalna variabilnost Cd. Ponovno je vzrok za to v enem od podvzorcev, kjer so koncentracije za ta element večje kot pri ostalih podvzorcih.

Preglednica 7: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 815 (Jelša)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	11,6	14,2	13,1	8
V	1,18	1,37	1,31	6
Cr	0,81	1,05	0,92	10
Mn	385	555	458	18
Fe	209	262	242	8
Co	0,17	0,23	0,20	11
Ni	1,17	2,00	1,49	21
Cu	3,75	4,23	3,96	6
Zn	22,0	27,7	25,4	9
As	0,12	0,14	0,13	7
Se	0,13	0,16	0,14	9
Sr	7,0	14,1	10,9	24
Mo	0,17	0,19	0,18	4
Cd	0,14	0,23	0,17	20
Sb	0,09	0,11	0,10	8
Tl	0,01	0,02	0,02	25
Pb	2,23	2,81	2,59	9
Hg	0,03	0,04	0,03	9

KV - Koeficient variance

Na ploskvi 815 (preglednica 7) so zelo majhne povprečne vrednosti vseh kovin razen Mn in Zn. Povprečna vrednost Mn na tej ploskvi je 2-krat višja od povprečne vrednosti za vse lokacije. To pripisujemo nekemu lokalnemu vplivu, ki ga pri vzorčenju nismo zaznali. Na tej ploskvi so koeficienti variance glede na preostalih 20 lokacij najmanjši. Vzroka za to sta homogen gozd in lokacije podvzorcev. Vsi podvzorci so namreč nabrani na podobni oddaljenosti od krošnje.

Preglednica 8: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 866 (Predmeja)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	26,2	47,9	34,8	23
V	2,79	5,58	4,02	25
Cr	1,68	2,97	2,39	23
Mn	55	175	110	42
Fe	556	1113	806	26
Co	0,24	0,74	0,46	39
Ni	1,65	4,24	2,80	33
Cu	6,29	11,93	9,68	23
Zn	22,6	46,0	34,3	24
As	0,22	0,47	0,34	27
Se	0,28	0,49	0,37	24
Sr	9,1	12,1	10,4	11
Mo	0,30	0,50	0,40	20
Cd	0,57	1,06	0,78	24
Sb	0,14	0,18	0,16	10
Tl	0,05	0,09	0,07	24
Pb	4,02	17,37	8,73	58

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 866 (preglednica 8) so povprečne vrednosti kovin večinoma nekoliko večje od povprečnih vrednosti na 20 lokacijah. Vrednosti so večje, ker so bili vzorci nabrani na poseki tekočega leta. Tako so ti mahovi do nedavnega dejansko rasli pod zastorom krošenj. Tudi ta ploskev leži v zahodni Sloveniji, kjer zračne gmote iz severne Italije prinašajo večje količine zračnih onesnažil. Večjo lokalno variabilnost vidimo pri Pb.

Na ploskvi 888 (preglednica 9) so povprečne vrednosti kovin manjše od povprečij izračunanih za 20 lokacij. Precej manjši sta pa povprečni vrednosti Mn in Fe. Na tej ploskvi izstopajo tudi lokalne variabilnosti za elemente V, Ni, Zn in Pb. Vzrok za to je podvzorec 5, kjer smo izmerili večje koncentracije teh elementov.

Preglednica 9: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 888 (Godovič)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	14,8	27,5	19,2	26
V	1,44	3,87	2,03	51
Cr	0,86	1,92	1,33	36
Mn	31	49	42	16
Fe	289	538	360	29
Co	0,15	0,33	0,20	39
Ni	0,98	2,80	1,54	47
Cu	3,86	8,12	5,05	35
Zn	16,2	44,8	23,6	51
As	0,14	0,27	0,19	28
Se	0,17	0,39	0,22	42
Sr	8,2	11,0	9,4	13
Mo	0,20	0,44	0,29	32
Cd	0,20	0,34	0,27	23
Sb	0,08	0,18	0,11	36
Tl	0,03	0,06	0,05	27
Pb	2,96	17,45	6,98	87

KV - Koeficient variance

Preglednica 10: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi SLO-9 (Gorica)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	19,8	34,7	28,1	24
V	2,53	4,27	3,71	20
Cr	1,12	1,67	1,44	15
Mn	29	35	32	7
Fe	378	648	552	20
Co	0,24	0,37	0,32	16
Ni	1,73	3,06	2,48	22
Cu	4,78	7,52	5,74	20
Zn	20,4	43,8	30,6	30
As	0,28	0,44	0,35	22
Se	0,18	0,30	0,24	20
Sr	7,3	12,9	9,7	23
Mo	0,25	0,44	0,33	23
Cd	0,16	0,37	0,24	40
Sb	0,08	0,14	0,12	19
Tl	0,03	0,21	0,09	87
Pb	4,59	7,60	6,01	20
Hg	0,05	0,11	0,07	36

KV - Koeficient variance

Na ploskvi SLO-9 (preglednica 10) so povprečne vrednosti kovin blizu povprečnim vrednostim za 20 lokacij. Nekoliko izstopa le povprečna vrednost Zn. Zelo majhna pa je vrednost Mn.

Preglednica 11: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi SLO-13 (Iskrba)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	13,0	48,6	23,7	61
V	1,10	5,12	2,44	65
Cr	0,69	2,66	1,31	60
Mn	53	167	92	48
Fe	268	1072	513	63
Co	0,15	0,85	0,37	77
Ni	0,69	2,78	1,46	55
Cu	3,15	4,14	3,66	10
Zn	21,2	30,7	26,4	15
As	0,17	1,09	0,45	83
Se	0,11	0,17	0,14	20
Sr	10,0	18,2	14,2	21
Mo	0,57	0,87	0,68	18
Cd	0,12	0,29	0,19	34
Sb	0,05	0,10	0,07	27
Tl	0,06	0,12	0,09	25
Pb	1,35	3,27	2,21	35
Hg	0,02	0,03	0,03	16

KV - Koefficient variance

Na ploskvi SLO-13 (preglednica 11) so povprečne vrednosti kovin podobne povprečnim vrednostim za 20 lokacij. Izstopajo lokalne variabilnosti za elemente Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni in As. Vzrok za to so večje koncentracije teh elementov v podvzorcu 5.

Na ploskvi 389 (preglednica 12) imata 1. in 5. podvzorec precej večje vrednosti za večino kovin kot ostali podvzorci. Povprečne vrednosti večih kovin so večje v primerjavi s povprečnim vrednostmi za 20 lokacij. Še posebej izstopajo Ti, Mn, Fe in Sr. Na tej ploskvi najdemo tudi velike lokalne variabilnosti za elemente Ti, V, Cr, Fe, Co, As, Zn, Cd in Tl. Vzrok za to je 5. podvzorec, kjer koncentracije naštetih elementov močno presegajo vrednosti pri ostalih podvzorcih.

Preglednica 12: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 389 (Lesično)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	21,9	81,1	38,2	66
V	1,24	5,55	2,62	66
Cr	1,05	4,42	1,99	73
Mn	135	509	319	50
Fe	425	1948	913	75
Co	0,25	1,19	0,58	64
Ni	1,72	4,52	3,06	38
Cu	3,60	6,40	5,15	24
Zn	11,7	53,8	30,0	55
As	0,17	0,79	0,41	74
Se	0,17	0,28	0,23	20
Sr	12,4	29,6	19,3	36
Mo	0,14	0,26	0,21	24
Cd	0,19	0,77	0,38	61
Sb	0,10	0,13	0,11	10
Tl	0,01	0,04	0,02	59
Pb	3,09	7,35	5,00	35

KV - Koefficient variance

Preglednica 13: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 426 (Kolačno pri Ločah)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	20,8	32,5	28,8	17
V	1,28	1,99	1,80	17
Cr	1,16	1,77	1,54	15
Mn	70	188	111	43
Fe	324	538	463	18
Co	0,24	0,48	0,35	27
Ni	1,46	2,1	1,74	14
Cu	4,94	6,47	5,63	13
Zn	24,8	36,8	30,3	14
As	0,15	0,36	0,27	28
Se	0,13	0,18	0,16	15
Sr	12,7	18,6	16,5	14
Mo	0,22	0,28	0,25	13
Cd	0,22	0,38	0,32	20
Sb	0,12	0,18	0,15	14
Tl	0,01	0,03	0,02	35
Pb	4,32	11,49	8,65	31
Hg	0,04	0,05	0,05	13

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 426 (preglednica 13) so povprečne vrednosti kovin primerljive s povprečji za 20 lokacij. Nekoliko večja je na tej ploskvi povprečna vrednost Pb. Lokalna variabilnost pri Mn je nekoliko večja, saj vrednost Mn v 1. podvzorcu odstopa od ostalih.

Preglednica 14: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 889 (Gornja Trebuša)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	22,7	31,6	27,2	12
V	1,95	2,78	2,37	14
Cr	1,49	2,12	1,82	15
Mn	54	126	90	33
Fe	484	713	587	18
Co	0,24	0,34	0,27	15
Ni	1,31	3,07	1,95	35
Cu	5,13	8,11	6,94	17
Zn	20,0	43,3	29,6	31
As	0,16	0,29	0,24	20
Se	0,25	0,39	0,32	17
Sr	14,7	24,3	19,1	19
Mo	0,30	0,40	0,33	14
Cd	0,13	0,30	0,22	35
Sb	0,10	0,15	0,13	17
Tl	0,02	0,03	0,02	20
Pb	3,71	16,74	7,41	71
Hg	0,06	0,08	0,07	12

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 889 (preglednica 14) ni večjih odstopanj povprečnih vrednosti kovin v primerjavi z izračunanimi povprečnimi vrednostmi za 20 lokacij. Izstopa lokalna variabilnost za element Pb. Vzrok za to so 3-krat večje koncentracije tega elementa v 2. podvzorcu v primerjavi z ostalimi podvzorci.

Na ploskvi 2512 (preglednica 15) so povprečne vrednosti kovin blizu povprečnim vrednostim za 20 lokacij. Lokalna variabilnost za Mn je nekoliko večja od ostalih. Vzrok za to je 4. podvzorec, pri katerem so koncentracije Mn 2-krat višje od ostalih podvzorcev.

Preglednica 15: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 2512 (Kneža)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	19,4	25,9	21,5	12
V	1,98	3,51	2,57	22
Cr	1,39	2,05	1,60	17
Mn	32	118	64	54
Fe	415	568	497	14
Co	0,24	0,49	0,33	32
Ni	1,60	2,70	2,14	23
Cu	4,71	7,51	6,12	18
Zn	15,5	27,6	21,3	22
As	0,20	0,41	0,29	31
Se	0,17	0,43	0,32	31
Sr	6,6	14,1	10,7	26
Mo	0,23	0,39	0,32	22
Cd	0,10	0,27	0,19	35
Sb	0,07	0,14	0,12	24
Tl	0,02	0,04	0,03	30
Pb	3,97	9,84	5,84	44
Hg	0,04	0,08	0,06	21

KV - Koefficient variance

Preglednica 16: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 2575 (Čušperk)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	13,3	17,4	15,0	10
V	0,93	1,52	1,22	18
Cr	0,81	1,02	0,89	10
Mn	47	77	62	18
Fe	273	334	288	9
Co	0,14	0,21	0,17	16
Ni	0,79	1,45	1,14	22
Cu	3,14	4,87	3,99	16
Zn	15,1	22,8	18,7	16
As	0,10	0,16	0,13	16
Se	0,17	0,24	0,20	15
Sr	6,2	11,0	7,9	23
Mo	0,18	0,28	0,22	19
Cd	0,13	0,27	0,18	29
Sb	0,08	0,10	0,09	10
Tl	0,01	0,02	0,01	37
Pb	1,41	11,79	5,84	68
Hg	0,03	0,05	0,04	17

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 2575 (preglednica 16) so povprečne vrednosti kovin bistveno manjše od povprečij za 20 lokacij. To je posledica večje oddaljenosti ploskve od večjih mest in cest, kjer je onesnaženje večje. Na tej ploskvi je lokalna variabilnost pri Pb precej večja od ostalih. Vzrok za to je nek slučajen vpliv, saj so podvzorci zelo homogeni. Pri koncentraciji Pb izstopa le 3. podvzorec.

Preglednica 17: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 3625 (Visejec)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	14,0	35,8	23,4	45
V	0,78	2,10	1,41	44
Cr	0,58	1,86	1,02	55
Mn	76	205	132	36
Fe	271	726	452	50
Co	0,12	0,37	0,24	47
Ni	1,12	2,68	1,62	41
Cu	2,08	3,49	2,83	19
Zn	8,9	33,0	17,1	55
As	0,12	0,28	0,19	42
Se	0,08	0,14	0,11	24
Sr	5,4	9,2	7,2	20
Mo	0,09	0,17	0,14	24
Cd	0,13	0,50	0,22	74
Sb	0,05	0,07	0,06	18
Tl	0,01	0,02	0,01	39
Pb	1,11	3,23	2,29	36

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 3625 (preglednica 17) so povprečne vrednosti kovin nekoliko manjše od povprečij za 20 lokacij. To se sklada s tem, da je ploskev v Suhi krajini, kjer ni veliko industrije. Elementi Ti, Vr, Cr, Fe, Co, Zn in Cd imajo večje lokalne variance. Vzrok sta 2 podvzorca, ki so izmerjene večje koncentracije teh elementov.

Na ploskvi SLO-5 (preglednica 18) so povprečne vrednosti kovin blizu povprečnim vrednostim za 20 lokacij. Izstopa lokalna variabilnost pri elementu Pb. Vzrok ponovno leži v tem, da so pri 5. podvzorcu za ta element izmerjene približno 3-krat večje koncentracije kot pri ostalih podvzorcih.

Preglednica 18: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi SLO-5 (Borovec)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	10,6	31,3	21,9	38
V	0,97	3,29	2,28	39
Cr	0,66	1,44	1,10	29
Mn	55	108	78	29
Fe	187	564	428	35
Co	0,12	0,29	0,24	30
Ni	1,28	1,99	1,68	17
Cu	2,71	5,02	3,66	25
Zn	12,0	21,8	16,0	28
As	0,08	0,32	0,21	47
Se	0,10	0,24	0,16	32
Sr	7,9	12,1	9,4	18
Mo	0,08	0,23	0,16	36
Cd	0,15	0,25	0,19	21
Sb	0,05	0,09	0,07	21
Tl	0,01	0,02	0,02	25
Pb	2,82	12,22	5,02	81
Hg	0,03	0,05	0,04	29

KV - Koefficient variance

Preglednica 19: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 548 (Unec)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	11,8	23,8	18,8	24
V	1,44	2,48	2,07	20
Cr	0,76	1,37	1,08	21
Mn	24	105	70	42
Fe	241	445	355	21
Co	0,18	0,27	0,22	17
Ni	1,26	1,78	1,48	16
Cu	4,42	6,11	5,28	13
Zn	18,5	53,1	35,3	35
As	0,14	0,19	0,17	13
Se	0,15	0,28	0,21	23
Sr	13,4	39,6	25,8	38
Mo	0,24	0,32	0,29	11
Cd	0,15	0,39	0,26	35
Sb	0,09	0,14	0,11	16
Tl	0,03	0,07	0,06	35
Pb	3,42	5,49	4,52	22
Hg	0,06	0,06	0,06	7

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 548 (preglednica 19) izstopata povprečni vrednosti Zn in Sr, ki sta precej večji od tistih izračunanih za 20 lokacij. Večja vrednost Zn je lahko posledica prisotnosti avtoceste, saj je cestni promet velik vir emisij Zn.

Preglednica 20: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 615 (Cerklje na Gorenjskem)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	13,5	22,8	18,1	21
V	1,26	1,88	1,47	18
Cr	1,15	1,82	1,39	20
Mn	406	655	499	23
Fe	407	602	496	18
Co	0,25	0,37	0,31	15
Ni	1,82	2,78	2,11	20
Cu	3,69	5,49	4,48	18
Zn	31,7	43,8	37,9	13
As	0,13	0,20	0,16	18
Se	0,09	0,17	0,13	24
Sr	5,5	11,6	8,6	28
Mo	0,18	0,28	0,23	16
Cd	0,23	0,43	0,29	28
Sb	0,07	0,12	0,09	19
Tl	0,02	0,06	0,05	36
Pb	3,35	4,20	3,69	10
Hg	0,03	0,05	0,04	21

KV - Koefficient variance

Na ploskvi 615 (preglednica 20) močno izstopata povprečni vrednosti Mn in Zn, ki sta precej večji od tistih izračunanih za 20 lokacij. Večje vrednosti teh dveh elementov so lahko posledica prisotnosti kovinske industrije in cestnega prometa.

Na ploskvi 2669 (preglednica 21) smo v primerjavi s povprečnimi vrednostmi za 20 lokacij izračunali večje povprečne vrednosti vseh kovin. Pred vzorčenjem je bilo tukaj močno deževje. Posledica izpiranja elementov iz krošenj so lahko večje vsebnosti elementov. Tudi podrast je bila zelo bujna na tej ploskvi. Ploskev je v območju, kjer je močna kmetijska dejavnost, kar lahko vpliva na koncentracije. Nenazadnje je v bližini tudi avtocesta.

Preglednica 21: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) na ploskvi 2669 (Marjeta na Dravskem polju)

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Lokalna variabilnost (KV (%))
Ti	36,5	54,3	45,4	18
V	2,15	3,02	2,53	16
Cr	1,88	2,57	2,27	14
Mn	302	754	552	30
Fe	854	1301	1080	19
Co	0,35	0,70	0,50	27
Ni	1,77	2,47	2,14	14
Cu	6,27	8,34	7,29	11
Zn	36,3	49,9	40,5	14
As	0,31	0,50	0,41	21
Se	0,15	0,23	0,20	15
Sr	11,3	16,0	13,7	15
Mo	0,22	0,42	0,32	24
Cd	0,28	0,44	0,35	17
Sb	0,12	0,19	0,16	20
Tl	0,03	0,05	0,04	25
Pb	4,78	11,48	7,16	36
Hg	0,05	0,08	0,06	22

KV - Koefficient variance

V preglednici 22 so predstavljeni skupni podatki za 20 izbranih lokacij (slika 3). Tako so prikazane povprečne vrednosti vseh ploskev posamezno po kovinah. Prikazane so še minimalne, maksimalne vrednosti, koeficient variance in standardni odmiki in koeficient variance po posameznih kovinah.. Za primerjavo so podani še povprečni lokalni koeficienti variance.

Preglednica 22: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu *Hypnum cupressiforme* v vrzelih na dvajsetih lokacijah

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Standardni odmik	KV _{mreža} (%)	KV _{lok} (%)
Ti	13,1	45,4	25,1	8,5	34	25
V	1,19	4,02	2,29	0,85	37	28
Cr	0,79	2,91	1,53	0,58	38	27
Mn	32	1176	244	287	118	33
Fe	242	1080	534	224	42	27
Co	0,17	0,60	0,33	0,13	41	32
Ni	1,04	5,26	2,08	0,91	44	27
Cu	2,83	11,37	5,76	2,03	35	19

se nadaljuje

nadaljevanje

Element	Min	Max	Povprečna vrednost	Standardni odmik	KV _{mreža} (%)	KV _{lok} (%)
Zn	16,0	64,5	29,2	11,0	38	29
As	0,13	0,44	0,25	0,10	40	30
Se	0,11	0,42	0,22	0,08	37	23
Sr	6,8	25,8	12,8	5,6	44	25
Mo	0,14	0,51	0,27	0,09	34	21
Cd	0,14	0,78	0,28	0,14	50	34
Sb	0,06	0,18	0,12	0,03	28	18
Tl	0,01	0,09	0,04	0,02	59	39
Pb	2,29	9,33	5,49	2,18	40	41
Hg	0,03	0,07	0,05	0,01	28	20

KV - Koeficient variance

Iz preglednice 22 je razvidno, da se večina koeficientov variance za celotno mrežo giblje med 25 in 50 %. Izjema sta Mn in Tl. Če primerjamo te koeficiente variance za celotno mrežo s povprečnimi vrednostmi lokalnih koeficientov variance opazimo, da so večji pri vseh elementih razen Pb. Pri Mn nam daje povprečna vrednost nekoliko popačeno sliko. Krivec za to so ploskve 354 (Vidonci), 389 (Lesično), 670 (Trebija) in 2669 (Marjeta na Dravskem polju), kjer so koncentracije Mn zelo velike. Mediana za vse ploskve pri vzorcih nabranih na prostem znaša 100 µg/g suhe snovi, kar je bistveno manj od povprečne vrednosti.

5.1.2 Vsebnost kovin in polkovin v mahu *Hypnum cupressiforme* nabranem pod zatorom

V preglednici 23 so prikazani rezultati vsebnosti kovin v mahu vrste *Hypnum cupressiforme* nabranem pod zatorom posamezno za vsak element. Podatki prikazujejo vsebnost kovin in polkovin na območju Slovenije za 19 lokacij. V preglednici so prikazane minimalne, maksimalne in povprečne vrednosti, koeficient variance ter standardni odmiki posameznih kovin in polkovin. Za statistično analizo je primernih 19 ploskev. Za statistično analizo živega srebra je iz že prej navedenega razloga uporabljenih samo 11 ploskev.

Preglednica 23: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu vrste *Hypnum cupressiforme* nabranem pod zastorom na devetnajstih lokacijah

Element	Minimum	Maksimum	Povprečna vrednost	Standardni odklik	KV (%)
Ti	14,9	42,6	27,9	7,1	32
V	1,51	5,56	3,11	1,19	38
Cr	1,10	3,08	1,73	0,52	30
Mn	53	1504	278	354	127
Fe	268	1402	671	310	46
Co	0,18	1,94	0,48	0,40	83
Ni	1,22	8,06	2,80	1,71	61
Cu	4,73	14,8	7,83	2,37	30
Zn	19,8	78,1	34,7	13,3	39
As	0,14	1,11	0,36	0,26	71
Se	0,17	0,53	0,30	0,10	35
Sr	7,4	33,2	15,0	7,5	50
Mo	0,25	0,58	0,35	0,10	27
Cd	0,16	1,09	0,39	0,22	56
Sb	0,08	0,20	0,13	0,03	26
Tl	0,02	0,12	0,04	0,03	72
Pb	2,95	16,98	6,48	3,10	47
Hg	0,05	0,11	0,07	0,02	27

KV - Koefficient variance

V preglednici 23 vidimo, da so koeficienti variance pod zastorom za vso mrežo primerljivi s tistimi izračunanimi v vrzeli. Povprečne vrednosti koncentracij elementov so pri vseh elementih večje od tistih v vrzeli (preglednica 22).

5.1.3 Vsebnost kovin in polkovin v mahu *Hypnum cupressiforme* glede na rabo tal

Vzorci mahov so bili nabrani na lokacijah z različno rabo tal. Izmed uporabljenih ploskev v tej diplomski nalogi jih je 10 bilo v mešanih gozdovih, 7 v gozdovih listavcev in 3 v gozdovih iglavcev. Število ploskev po različnih rabah tal je nesorazmerno, zato nismo izvedli statistične analize. Rezultati namreč ne bi bili dovolj zanesljivi. Z zgolj tremi ploskvami v gozdovih iglavcev ugotovitev ne moramo posplošiti na vse iglaste gozdove v Sloveniji. V preglednici 24 so podane povprečne vrednosti koncentracij posameznih kovin nabranih v vrzeli in pod zastorom glede na tip gozda.

Preglednica 24: Povprečne vrednosti koncentracij kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu *Hypnum cupressiforme* glede na rabo tal

Element	Mešan gozd (N=10)		Gozd listavci (N=7)		Gozd iglavci (N=3)	
	vrzel	pod zastorom	vrzel	pod zastorom	vrzel	pod zastorom
Ti	25,0	26,2	25,1	30,0	27,4	26,3
V	2,65	3,42	2,04	2,98	2,02	2,20
Cr	1,61	1,68	1,42	1,79	1,58	1,54
Mn	240	285	122	174	373	444
Fe	528	619	518	729	644	626
Co	0,33	0,43	0,31	0,57	0,34	0,37
Ni	2,29	2,91	1,90	2,76	1,91	2,09
Cu	6,18	8,16	4,90	6,86	5,68	6,92
Zn	30,9	35,8	23,1	29,4	37,9	38,6
As	0,27	0,36	0,25	0,43	0,24	0,25
Se	0,25	0,33	0,21	0,28	0,18	0,18
Sr	12,3	14,6	12,9	13,5	16,0	14,4
Mo	0,34	0,40	0,23	0,31	0,28	0,31
Cd	0,31	0,41	0,24	0,36	0,30	0,37
Sb	0,12	0,14	0,10	0,12	0,12	0,14
Tl	0,05	0,04	0,02	0,02	0,05	0,03
Pb	5,48	6,91	5,72	5,72	5,12	5,48
Hg	0,044	0,069	0,051	0,080	0,052	0,058

Iz preglednice 24 lahko sklepamo, da so koncentracije večine elementov v vrzeli najmanjše v listnatih gozdovih, med mešanimi in iglastimi gozdovi pa so razlike manjše. Največje razlike koncentracij elementov v vrzeli med listnatimi in iglastimi gozdovi najdemo pri Ti, Mn, Fe, Cu, Zn in Sr. Koncentracije V, As, Se in Pb so nižje v iglastih gozdovih. V iglastih gozdovih so najnižje vrednosti elementov pod zastorom za V, Cr, Co, Ni, As, Se, Pb in Hg.

5.1.4 Vsebnost kovin in polkovin v mahu *Pleurozium schreberi* nabranem v vrzeli

V preglednici 25 so navedeni podatki analize vsebnosti kovin v mahu vrste *Pleurozium schreberi* in vrste *Hypnum cupressiforme* za dve ploskvi: Jelša (815) in Brdo (SLO-4). Rezultati so prikazani kot mediana vseh petih podvzorcev posamezne lokacije. Na ploskvi Brdo smo za mah vrste *Hypnum cupressiforme* imeli kompozitni vzorec. Vzorci nabrani pod zastorom še niso bili analizirani, zato zanje ni podatkov.

Preglednica 25: Koncentracije kovin ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) v mahu *Pleurozium schreberi* in *Hypnum cupressiforme* nabranih v vrzeli

Element	Jelša (<i>Pleurozium schreberi</i>)	Jelša (<i>Hypnum cupressiforme</i>)	Brdo (<i>Pleurozium schreberi</i>)	Brdo (<i>Hypnum cupressiforme</i>)
Ti	15,3	13,0	16,3	17,6
V	1,06	1,34	1,58	1,55
Cr	0,90	0,89	1,42	1,40
Mn	607	423	442	310
Fe	286	246	338	376
Co	0,23	0,20	0,24	0,24
Ni	1,01	1,41	1,34	1,74
Cu	6,75	3,88	5,53	5,32
Zn	28,3	25,6	35,7	32,3
As	0,13	0,13	0,15	0,16
Se	0,13	0,14	0,16	0,15
Sr	7,7	11,4	5,6	5,1
Mo	0,13	0,18	0,21	0,30
Cd	0,16	0,16	0,16	0,35
Sb	0,10	0,10	0,12	0,10
Tl	0,02	0,02	0,07	0,09
Pb	2,46	2,73	2,79	4,06
Hg	0,04	0,04	0,04	0,06

Iz preglednice 25 lahko vidimo, da na nobeni izmed teh ploskev ni večjih razlik v koncentracijah kovin glede na mahovno vrsto z izjemo Mn, Ni, Cu in Sr na ploskvi Jelša in Mn, Ni, Cd ter Pb na ploskvi Brdo. Koncentracije Mn in Cu so višje v mahovni vrsti *Pleurozium schreberi*, Ni, Sr, Cd in Pb pa v mahu vrste *Hypnum cupressiforme*.

5.2 VSEBNOST KOVIN V MAHOVIH GLEDE NA MESTO NABIRANJA VZORCEV

Ugotoviti smo poskušali, ali obstaja statistično značilna razlika v koncentracijah kovin glede na mesto nabiranja. S tem je mišljena razlika med vzorci nabranimi pod zastorom in tistimi nabranimi v vrzeli. Za to analizo smo uporabili test predznačnih rangov (Wilcoxon Matched Pairs Test). Vzorec nabran pod zastorom je združen iz 5 podvzorcev, ki so bili že na terenu združeni v kompozitni vzorec. Podatki za vzorce v vrzeli pa so povprečne vrednosti petih podvzorcev. Za to analizo je primernih 20 ploskev. Mediane, prvi in tretji

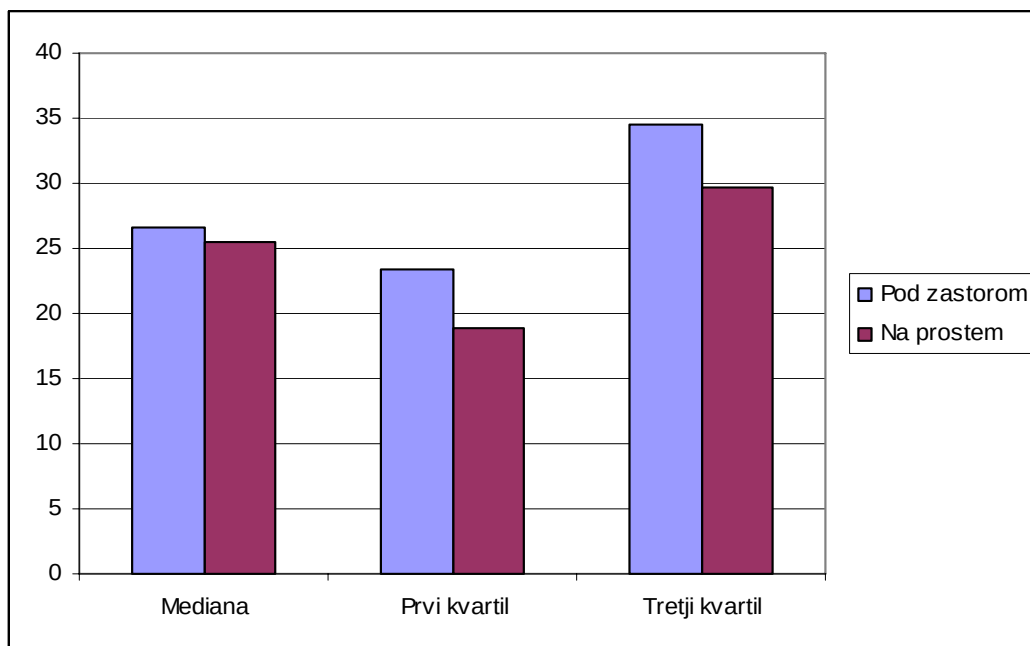
kvartili so bili izračunani na podlagi podatkov, pridobljenih iz vseh 20 ploskev. Podatki so predstavljeni grafično v slikah 4 do 21. Za analizo živega srebra je primernih le 11 ploskev. Rezultati testa predznačnih rangov so prikazani v preglednici 26.

Preglednica 26: Rezultati testa predznačnih rangov

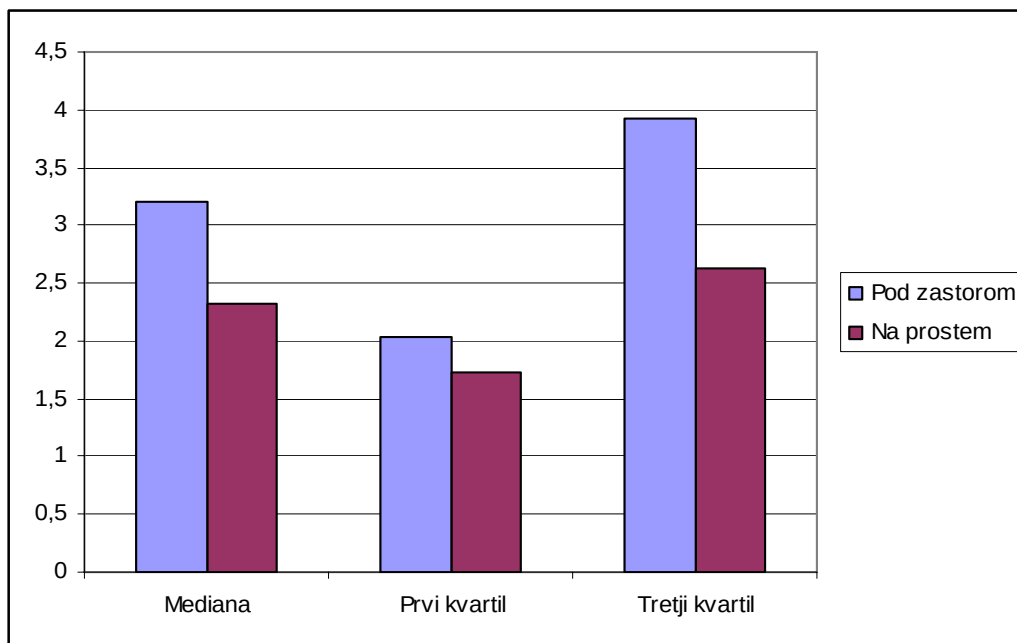
Element	p
Ti	0,247
V	0,002
Cr	0,161
Mn	0,015
Fe	0,079
Co	0,004
Ni	0,003
Cu	0,000
Zn	0,015
As	0,056
Se	0,001
Sr	0,391
Mo	0,003
Cd	0,010
Sb	0,021
Tl	0,395
Pb	0,126
Hg	0,003

p – velikost statističnega tveganja

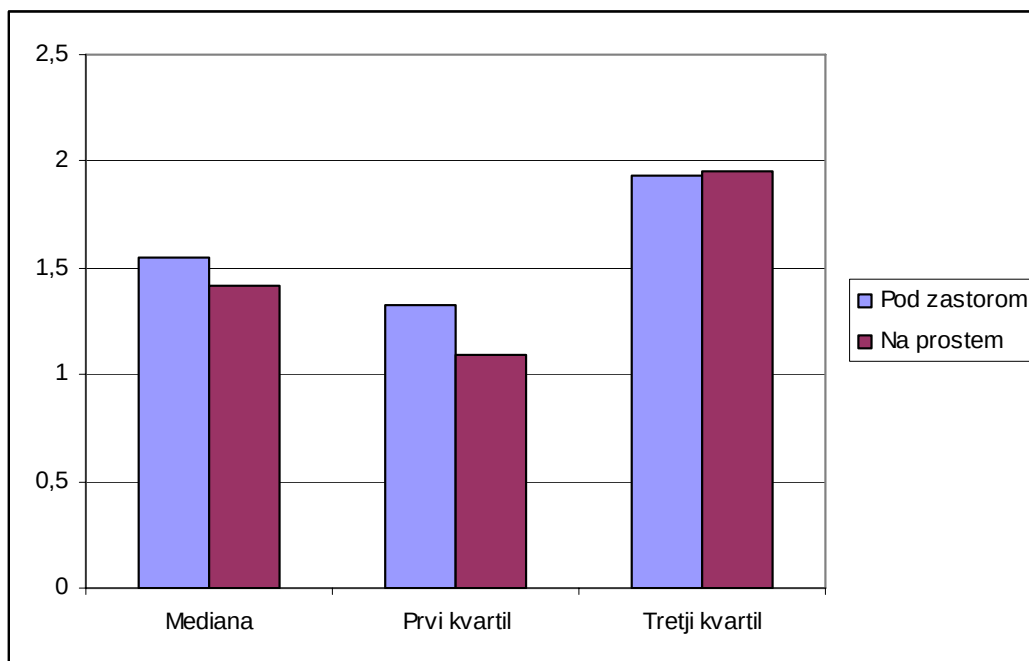
Statistična analiza (preglednica 26) je pokazala, da je razlika v koncentracijah kovin glede na mesto nabiranja statistično značilna za elemente Mn, Zn in Sb pri statističnem tveganju $p < 0,05$ in V, Co, Ni, Cu, Se, Mo, Cd, Hg pri statističnem tveganju $p < 0,01$. Za elemente Ti, Cr, Fe, As, Sr, Tl in Pb niso bile ugotovljene statistično značilne razlike.



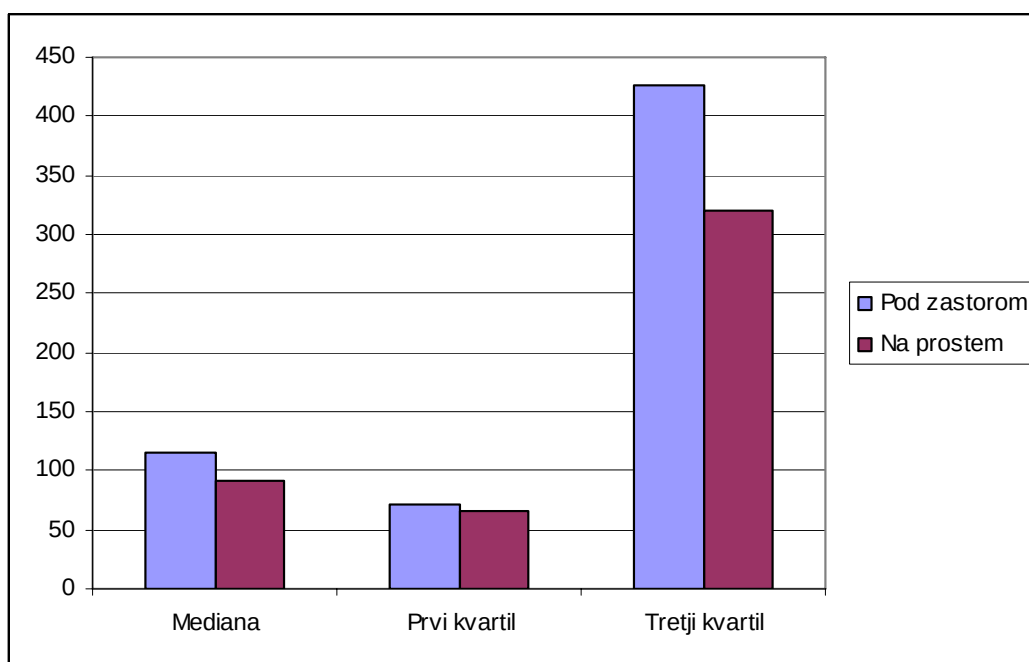
Slika 4: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Ti glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



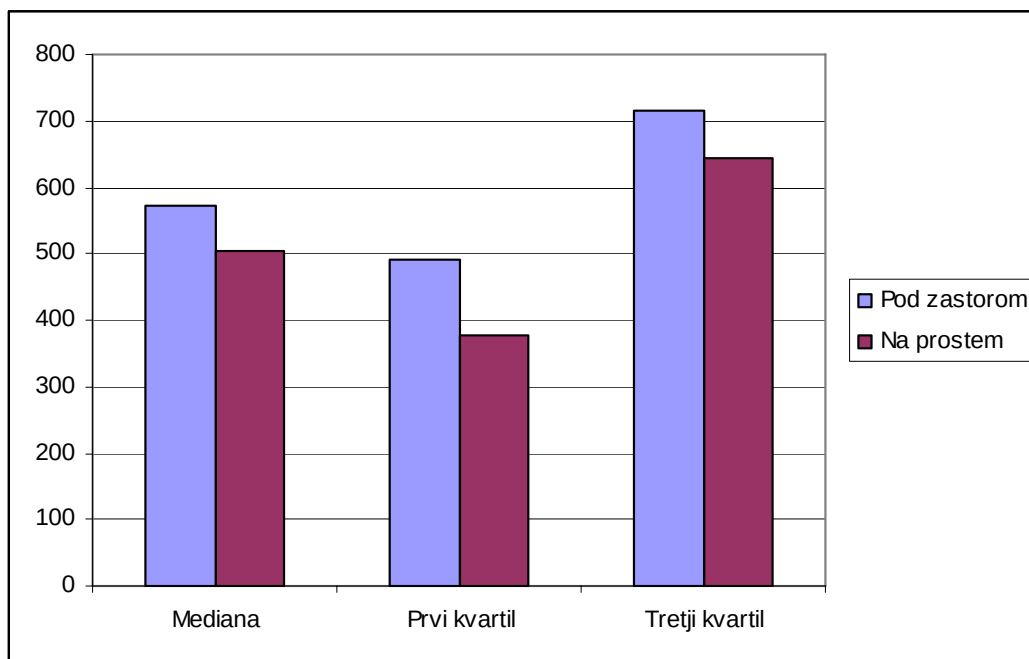
Slika 5: Koncentracija (µg/g suhe snovi) V glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



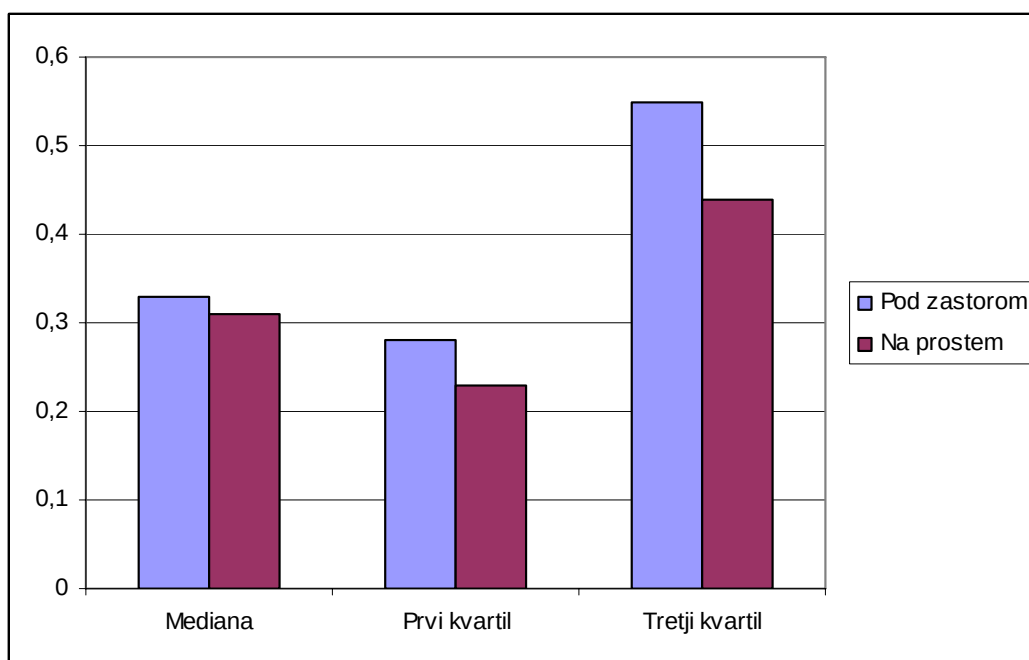
Slika 6: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Cr glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



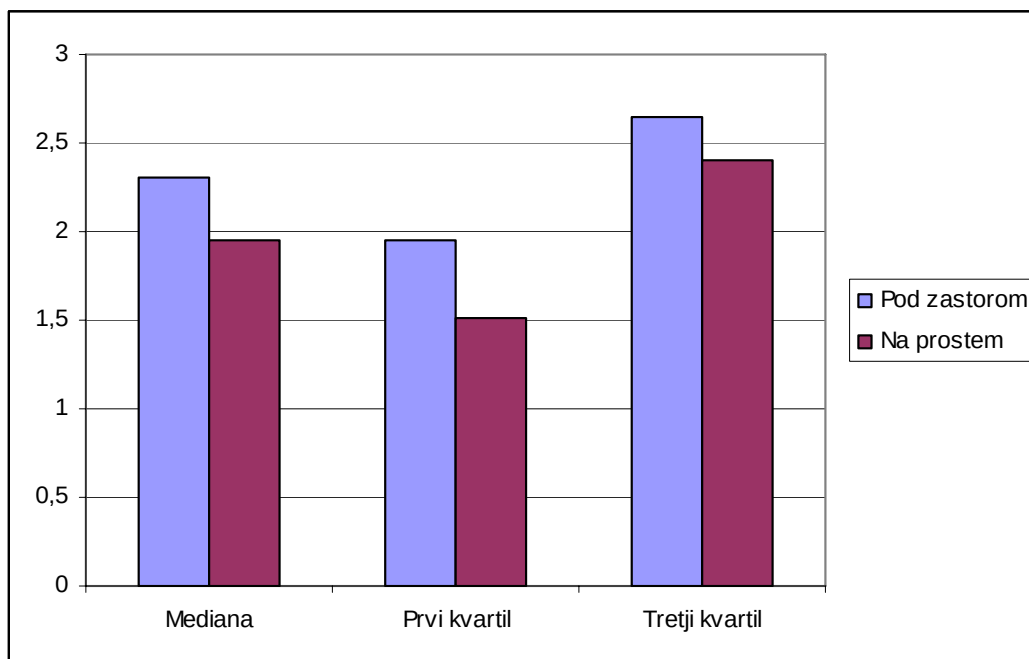
Slika 7: Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) Mn glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



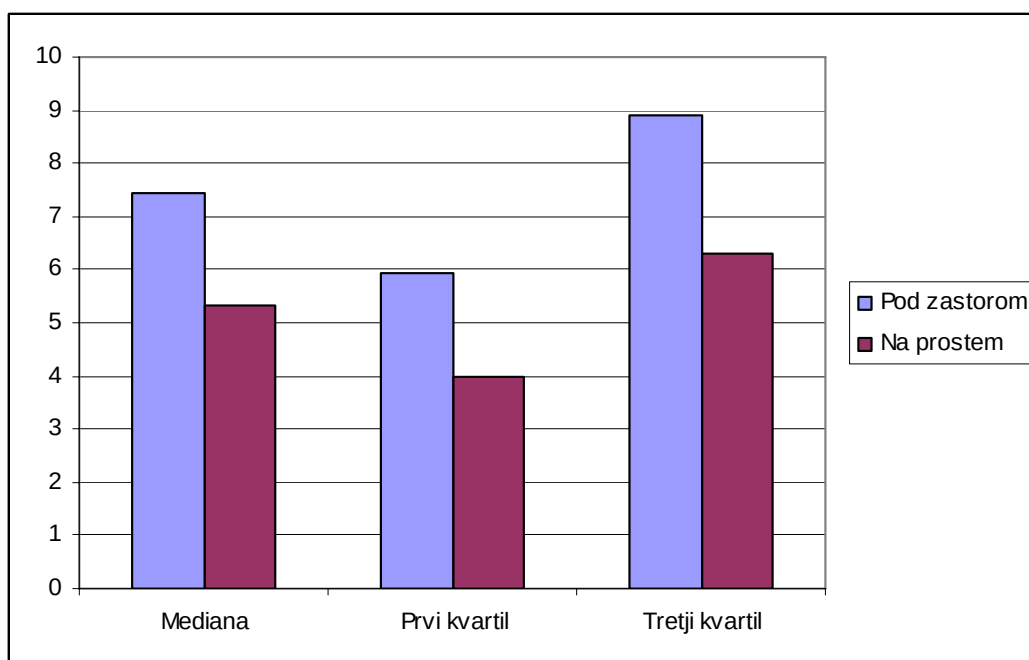
Slika 8: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Fe glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



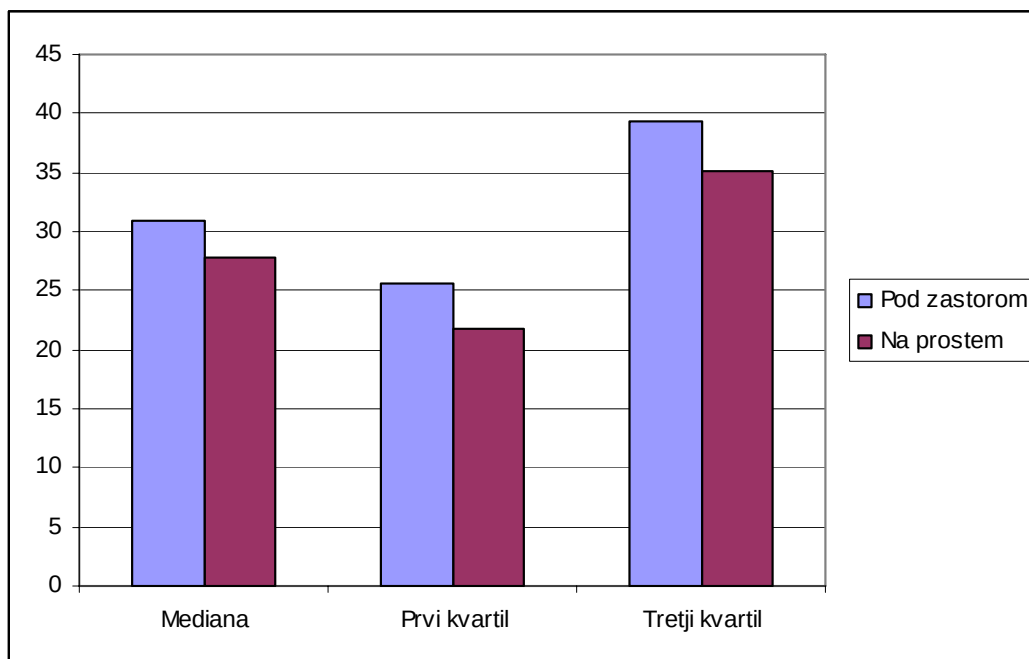
Slika 9: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Co glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



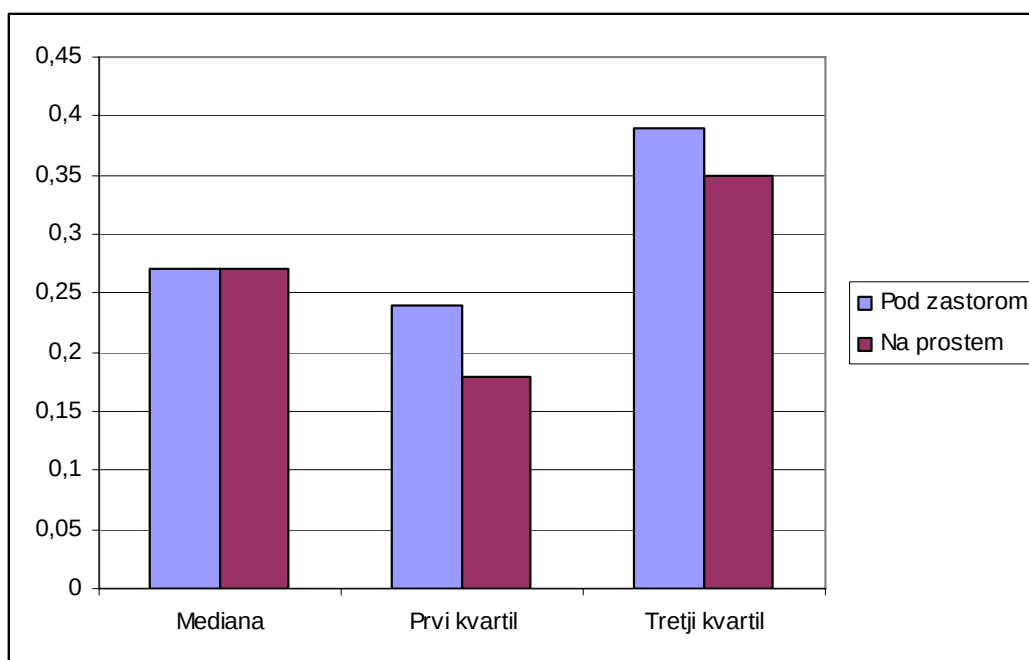
Slika 10: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Ni glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



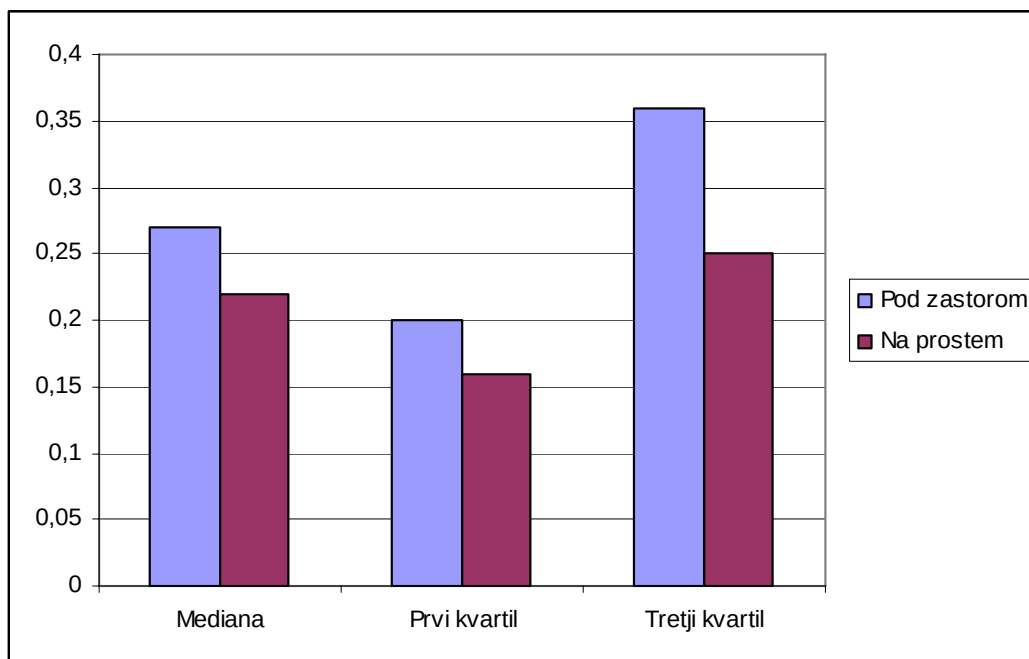
Slika 11: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Cu glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



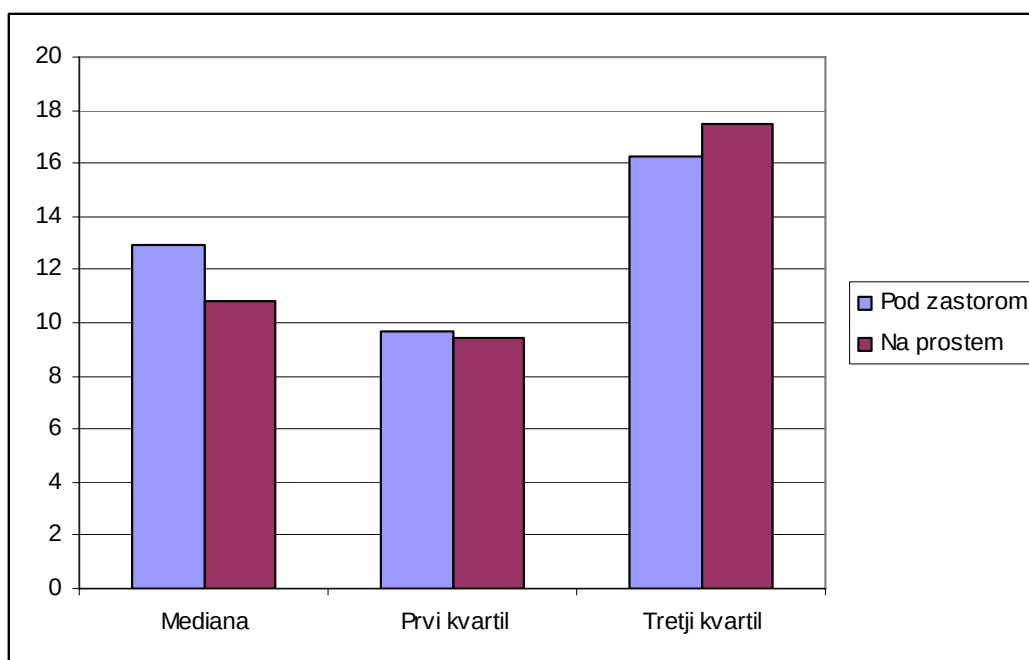
Slika 12: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Zn glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



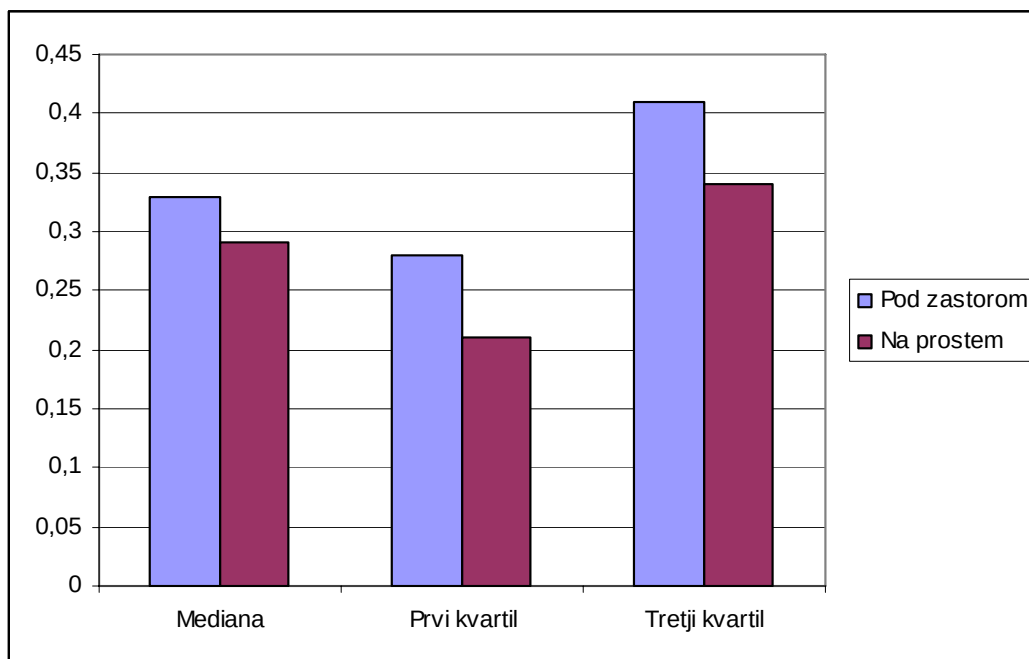
Slika 13: Koncentracija (µg/g suhe snovi) As glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



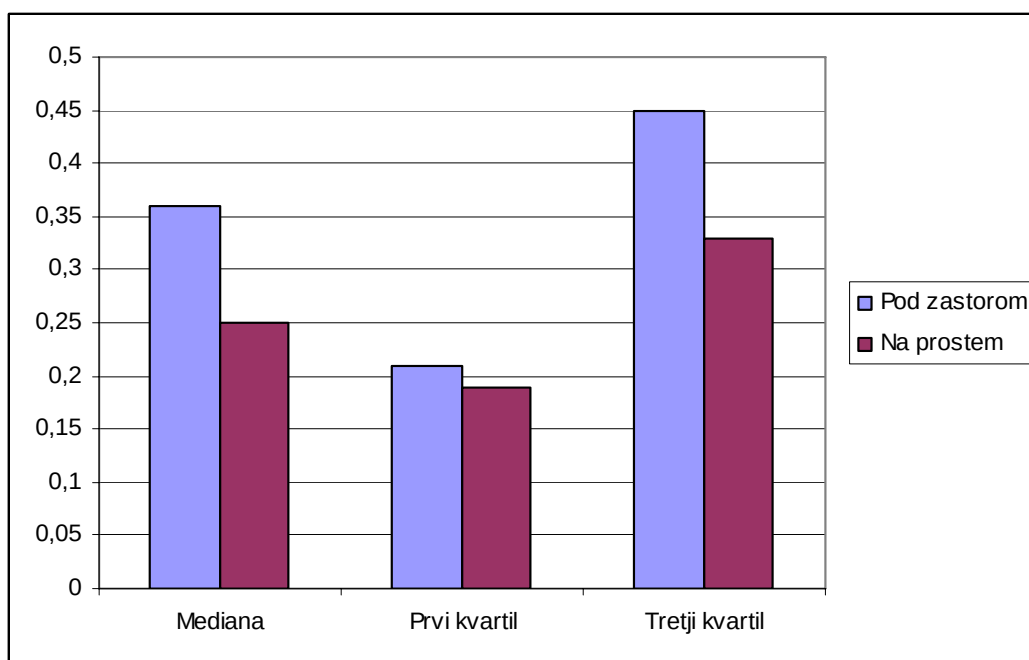
Slika 14: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Se glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



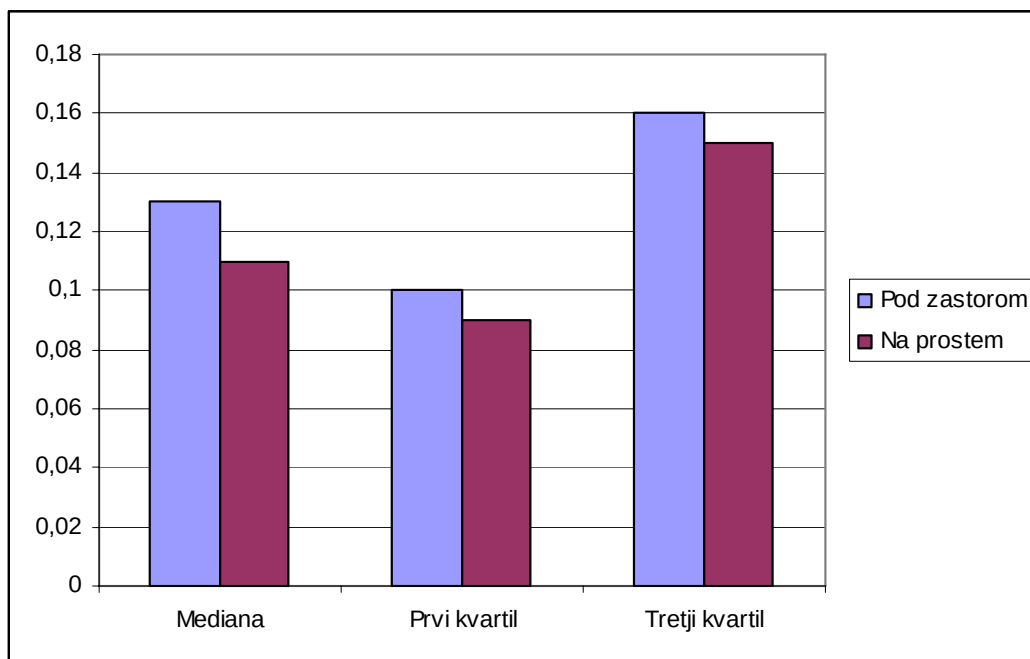
Slika 15: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Sr glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



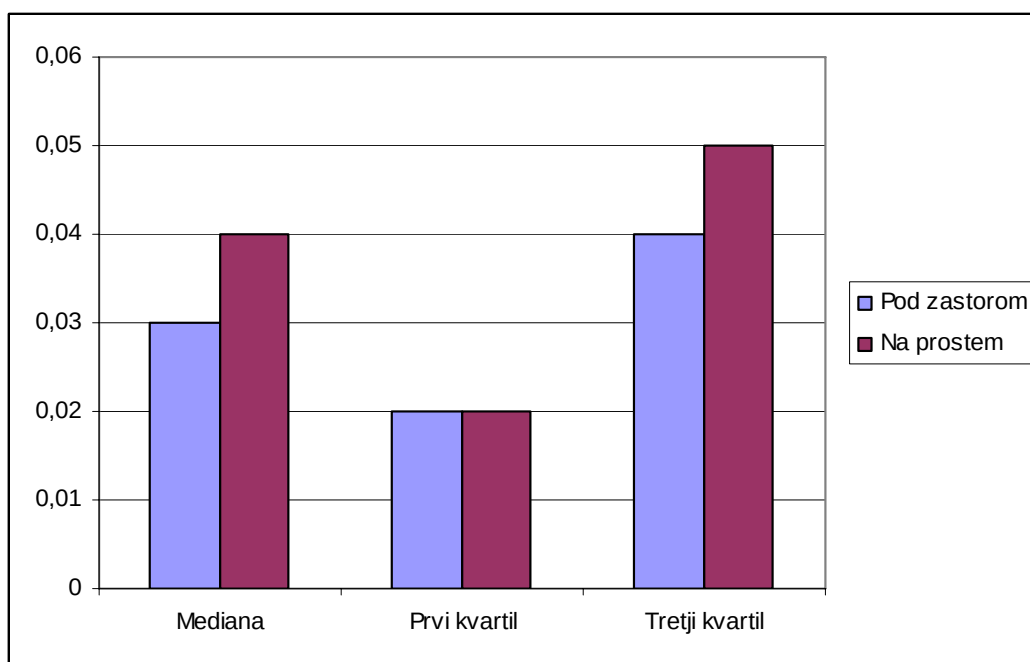
Slika 16: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Mo glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



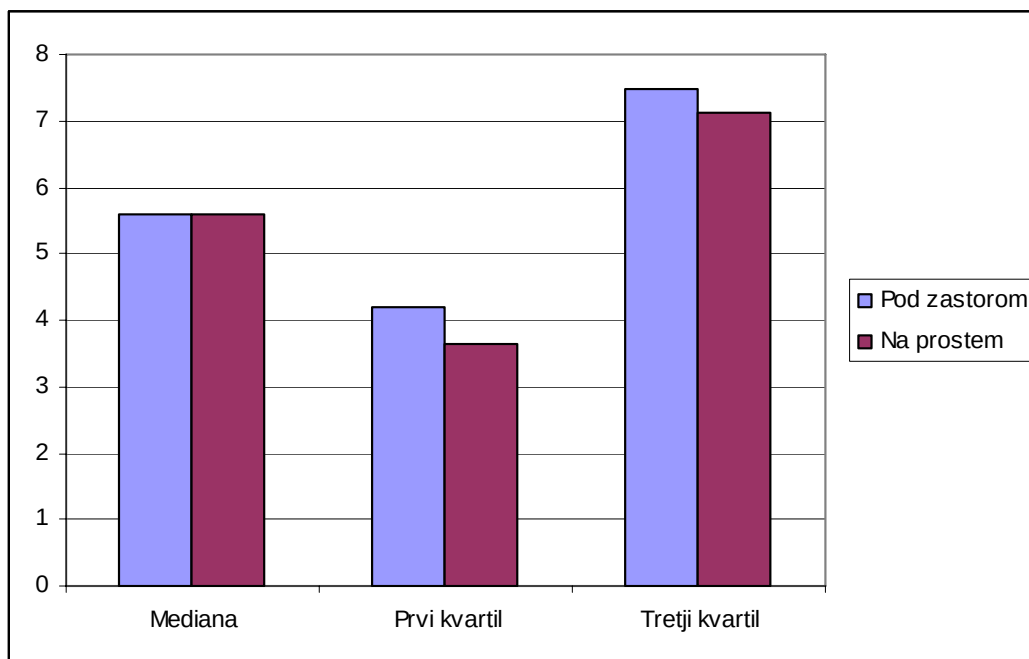
Slika 17: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Cd glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



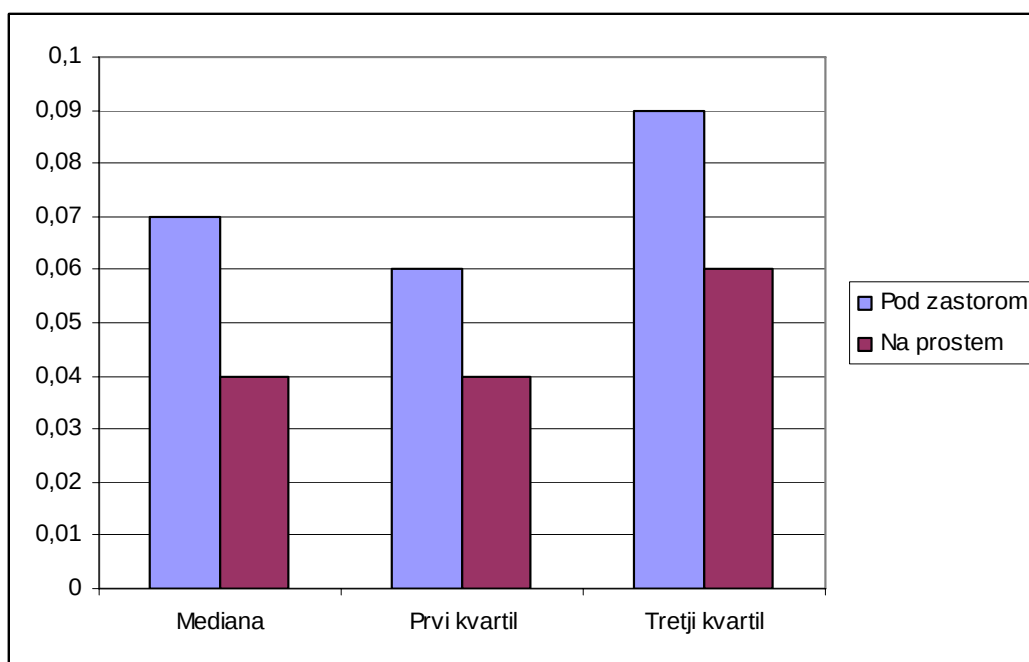
Slika 18: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Sb glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



Slika 19: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Tl glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



Slika 20: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Pb glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom



Slika 21: Koncentracija (µg/g suhe snovi) Hg glede na mesto nabiranja izražena z mediano, prvim in tretjim kvartilom

Razvidno je, da so koncentracije elementov v vrzelih manjše, kot pod zastorom (slika 4-21). To velja pri vseh elementih z izjemo Tl, ki ima vrednosti manjše pod zastorom.

5.3 VSEBNOSTI KOVIN V MAHOVIH GLEDE NA ODDALJENOST VZORCA OD KROŠENJ OZ. VELIKOSTI VRZELI

Za ugotovitev povezanosti med oddaljenostjo mesta zajema vzorca in koncentracijami posameznih elementov smo izračunali korelacijski koeficient. Pri vzorčenju smo pri oddaljenosti od krošnje zabeležili določen interval (glej priloga A), kar pa nas moti pri tej analizi. Zato smo kot oddaljenost od krošnje uporabili točko na sredini intervala. Tako imamo sedaj tri razrede 0,5 m, 2 m in 5 m.

Za določitev porazdelitve koncentracij za posamezen element smo uporabili F-test in postavili ničelno hipotezo in sicer, da so oddaljenosti od krošnje in koncentracije elementov med seboj neodvisne. Zavrnitev ničelne hipoteze pri tveganju $p < 0,05$, kaže, da podatki ustrezajo linearnemu modelu. Rezultati so prikazani v preglednici 27.

Preglednica 27: Korelacije med oddaljenostjo od krošnje in koncentracijami elementov ter rezultati F-testa

Element	korelacija	F-test (p)
Ti	-0,20	0,051
V	-0,11	0,284
Cr	-0,20	0,046*
Mn	-0,03	0,751
Fe	-0,17	0,086
Co	-0,13	0,190
Ni	-0,22	0,026*
Cu	-0,24	0,015*
Zn	-0,26	0,009*
As	-0,07	0,488
Se	-0,23	0,022*
Sr	-0,30	0,003*
Mo	0,02	0,807
Cd	0,03	0,803
Sb	-0,28	0,005*
Tl	0,03	0,753
Pb	-0,02	0,879
Hg	-0,41	0,002*

P – velikost statističnega tveganja

* - ničelna hipoteza je zavrnjena

Iz preglednice 27 je razvidno, da se največje korelacije kažejo pri elementih Hg, Sr, Sb in Zn. Ničelna hipoteza je pri statističnem tveganju $p < 0,05$ zavrnjena pri Cr, Ni, Cu in Se. Pri statističnem tveganju $p < 0,01$ je ničelna hipoteza zavrnjena pri Zn, Sr in Hg.

5.4 RAZLIKE V VSEBNOSTI KOVIN V MAHOVIH MED VZORČENJEM V LETIH 2006 IN 2010

Za to primerjavo smo uporabili test predznačnih rangov (Wilcoxon Matched Pairs Test). V statistični analizi smo uporabili 7 ploskev, ki so skupne obema vzorčenjema (preglednica 1). V testu je uporabljenih 11 kovin: V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb in Hg. Podatki iz leta 2006 so pridobljeni iz združenih vzorcev (vzorec, sestavljen iz podvzorcev). Pri vzorčenju leta 2006 je veljalo navodilo, da se vzorce nabira v vrzeli, vendar natančna lokacija zajema ni bila zabeležena. Za leto 2010 so uporabljene aritmetične sredine petih podvzorcev v vrzeli in vrednosti pod zastorom. Za analizo živega srebra je primernih 5 ploskev. Rezultati so predstavljeni v preglednici 28. Mediane v preglednici so bile izračunane na podlagi podatkov, pridobljenih iz vseh 7 ploskev.

Preglednica 28: Statistična analiza razlik v koncentracijah ($\mu\text{g/g}$ suhe snovi) elementov v obdobju 2006–2010

Element	Mediana (2006)	Mediana (2010)		p_1	p_2
		vrzel	pod zastorom		
V	2,92	1,79	1,84	0,018*	0,128
Cr	1,54	1,31	1,32	0,028*	0,128
Fe	677	463	493	0,043*	0,018*
Ni	2,02	1,50	1,99	0,018*	0,150
Cu	6,64	4,15	5,82	0,018*	0,128
Zn	41,1	26,4	35,9	0,028*	0,398
As	0,40	0,27	0,25	0,028*	0,018*
Cd	0,27	0,19	0,19	0,051	0,351
Sb	0,17	0,10	0,13	0,017*	0,018*
Pb	6,64	5,84	4,66	0,043*	0,028*
Hg	0,07	0,04	0,06	0,043*	0,225

p_1 – velikost statističnega tveganja (2010 v vrzeli)

p_2 – velikost statističnega tveganja (2010 pod zastorom)

* - statistično značilna razlika med vzorčenjema

Statistična analiza (preglednica 28) je pokazala, da so razlike v koncentracijah elementov pri statističnem tveganju $p > 0,05$ med vzorčenjem leta 2006 in vzorci nabrani v vrzeli leta 2010 statistično značilne za vse elemente razen Cd. Pri vzorcih nabranih pod zastorom so razlike statistično značilne za elemente Fe, As, Sb in Pb. Koncentracije kovin v mahovih so se v obdobju med obema vzorčenjema zmanjšale. Tako so koncentracije kovin v mahovih v letu 2010 bistveno nižje od tistih v letu 2006.

6 RAZPRAVA IN SKLEPI

6.1 RAZPRAVA

6.1.1 Vsebnosti kovin in polkovin v mahovih *Hypnum cupressiforme* in *Pleurozium schreberi* na območju Slovenije

V tem delu diplomske naloge so prikazane dejanske koncentracije kovin in polkovin na raziskovalnih ploskvah. Kot biomonitorja sta bili uporabljeni mahovni vrsti *H. cupressiforme* in *P. schreberi*. Ti dve vrsti sta bili uporabljeni zaradi priporočil programa ICP-Vegetation (WGE CLRTAP), razširjenosti v Sloveniji in dobrih bioindikatorskih lastnosti. Šreberjev mah uspeva na kislih podlagah in je bil zato nabran le na dveh ploskvah. Zato ti podatki v diplomski nalogi niso bili uporabljeni pri statistični analizi.

Iz preglednice 25 lahko vidimo, da nobeni izmed teh ploskev ni večjih razlik v koncentracijah kovin glede na mahovno vrsto z izjemo Mn, Ni, Cu, Sr, Cd in Pb. Koncentracije Mn in Cu so višje v mahovni vrsti *Pleurozium schreberi*; Ni, Sr, Cd in Pb pa v mahu *Hypnum cupressiforme*. Iz samo dveh vzorcev pa ne moremo sklepati, da ti izsledki veljajo za celotno območje Slovenije.

Pri isti mahovni vrsti prihaja do velikih razlik v koncentracijah kovin v vzorcih. To je posledica različnih rastiščnih in klimatskih razmer, mesta nabiranja itd. Zato smo za vse ploskve določili koeficient variance da vidimo, kakšne so te razlike po posameznih kovinah.

V preglednicah 2 do 21 so izračunane povprečne vrednosti posameznih kovin za vsako ploskev posebj v mahu *Hypnum cupressiforme*. Izračunani so tudi koeficienti variance, ki kažejo lokalno variabilnost podvzorcev. Povečini so lokalne variabilnosti po ploskvah manjše kot tiste za celotno vzorčno mrežo s tem, da prihaja do posameznih odstopanj. Na ploskvi 389 so lokalne variabilnosti relativno velike in za nekatere elemente celo večje od variabilnosti na celotni mreži. Majhne lokalne variabilnosti pa so na ploskvah 354, 426, 548, 615, 703, 815, 889, 2575, 2669 in SLO-5. Večjih lokalnih variabilnosti in koncentracij pri nekaterih elementih na posameznih ploskvah ne moremo pojasniti s

podatki, ki jih imamo. Najverjetneje so posledica slučajnih vplivov, ki jih pri vzorčenju nismo zaznali.

Če primerjamo koeficiente variance (KV) za celotno mrežo s povprečnimi vrednostmi lokalnih koeficientov variance (preglednica 22) opazimo, da so prvi večji pri vseh elementih razen Pb. Vidimo tudi, da je lokalni KV pri Mn bistveno manjši kot KV za celotno mrežo. Večja variacija na celotni mreži je pričakovana, saj se posamezne lokacije ploskev med seboj razlikujejo (po rastiščnih razmerah, geomorfologiji, vremenskih razmerah ...) in so tudi različno izpostavljene onesnaženemu zraku. Na sami lokaciji pa je homogenost vzorcev večja, saj so vplivi onesnaženja enaki, le mikrolokacije se razlikujejo.

V preglednicah 22 in 23 so izračunani koeficienti variance za posamezne kovine pod zastorom in v vrzeli za celotno vzorčno mrežo v mahu *Hypnum cupressiforme*. Večina elementov ima sprejemljivo mero variabilnosti. Izstopajo le Mn, Cd in Tl na prostem ter Mn, Co, Ni, As, Cd ter Tl pod zastorom s KV preko 50 %. Najbolj izstopa Mn, ki ima KV 117,5 % v vrzeli in celo 127,2 % pod zastorom. Podane so tudi povprečne vrednosti koncentracij za posamezne kovine. Te so pod zastorom večje pri vseh. To potrjuje hipotezo, da so koncentracije kovin manjše v vzorcih nabranih v vrzeli.

Vzroki za tako visoke koeficiente variacije so lahko zelo različni. Tako ima pri Mn veliko vlogo njegovo izluževanje iz krošenj dreves. Kemična sestava vode se nekoliko spremeni med potovanjem skozi krošnje dreves. To tudi pojasni nekoliko večji KV pod zastorom pri Mn. Tudi kontaminacija iz tal ima lahko močan vpliv na depozicijo različnih kovin v mahovih. Nenazadnje pa so tukaj tudi lokalne točke onesnaženja kot so industrija, promet in odlagališča smeti, ki vplivajo na koncentracije kovin v mahovih.

Pri koncentracijah Mn močno izstopa ploskev Vidonci (353). Povprečna vrednost za Mn na vseh ploskvah (na prostem) je 244 µg/g suhe snovi, v Vidoncih pa kar 1175 µg/g suhe snovi. Najverjetnejši krivec za takšno odstopanje je regionalna cesta, ki je od ploskve oddaljena zgolj 100 m, nekatere manganove organske spojine pa se uporabljajo kot aditiv neosvinčenemu gorivu. Dodatni vzrok za povečano vsebnost Mn na tej ploskvi lahko iščemo tudi v geološki podlagi. Ploskev leži na Goričkem, kjer se kot geološka podlaga

pojavljajo terciarne usedline. Za del Goriškega, kje se nahaja ploskev so značilna kislila tla. Na kislila tla se pa poveča vsebnost Mn v rastlinah (Batič, 2011).

6.1.2 Vpliv mesta zajema vzorca na koncentracije

Zraven že prej omenjenih analiz je glavni cilj te diplomske naloge ugotoviti, kakšen je vpliv gozda na koncentracije kovin v mahovih. S tem je seveda mišljena relacija med vzorci nabranimi pod zastorom in v vrzelih. Tako se je prvič izvedlo vzorčenje, kjer smo nabirali vzorce mahov v vrzelih in tudi pod zastorom. Metoda zajema se je sicer nekoliko razlikovala, kajti vzorec pod zastorom je bil nabran na 5 podlokacijah in že na terenu združen v kompozitni vzorec. Vzorci v vrzelih so bili nabrani na 5 podlokacijah, pri statistični analizi smo pa uporabili povprečne vrednosti. Za primerjavo koncentracij smo uporabili test predznančnih rangov. Analiziranih je bilo 18 elementov in sicer Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sb, Tl, Pb in Hg.

V preglednici 26 so predstavljeni rezultati statistične analize. Ugotovili smo statistično značilno razliko za elemente Mn, Zn in Sb pri tveganju $p < 0,05$ in statistično značilno razliko za elemente V, Co, Ni, Cu, Se, Mo, Cd in Hg pri tveganju $p < 0,01$. Za elemente Ti, Cr, Fe, As, Sr, Tl in Pb ni bila ugotovljena statistično značilna razlika. Podatki so prikazani grafično (slika 4–21).

Razlike v koncentracijah elementov glede na rabo tal so prikazane v preglednici 24. Prikazane so povprečne vrednosti koncentracij za posamezne kovine glede na tip gozda. Koncentracije elementov se precej razlikujejo glede na različne tipe gozda in tudi mesta zajema vzorca. Med vrednostmi v mešanih in iglastih gozdovih ni večjih razlik. Največje razlike med listnatimi in iglastimi gozdovi pri vzorcih nabranih v vrzeli so pri elementih Ti, Mn, Fe, Cu, Zn in Sr. Koncentracije V, As, Se in Pb so nižje v iglastih gozdovih. V iglastih gozdovih najdemo najnižje vrednosti elementov pod zastorom za V, Cr, Co, Ni, As, Se, Pb in Hg. Iz teh podatkov lahko sklepamo, da je izluževanje elementov iz krošenj dreves v primerjavi z iglastimi gozdovi večje v listnatih gozdovih. Med posameznimi elementi so razlike precej velike. Seveda pa se moramo zavedati, da nimamo pravega razmerja vzorcev in da ni primerno posploševati teh vrednosti za celotno Slovenijo. Za to

bi potrebovali več vzorcev nabranih v iglastih gozdovih, s čimer bi bili pridobljeni podatki bolj zanesljivi.

6.1.3 Vpliv oddaljenosti od krošnje na koncentracije elementov

Za ugotovitev povezanosti med oddaljenostjo mesta zajema vzorca in koncentracijami posameznih elementov smo izračunali korelacijski koeficient. Pri vzorčenju smo pri oddaljenosti od krošnje zabeležili določen interval (glej priloga A), kar pa nas moti pri tej analizi. Zato smo kot oddaljenost od krošnje uporabili točko na sredini intervala. Tako imamo določene razrede 0,5 m, 2 m in 5 m. Iz preglednice 28 je razvidno, da se največje korelacije kažejo pri elementih Hg, Sr, Sb in Zn. Hg ima izračunan največji koeficient in sicer -0,41, kljub temu je to šibka korelacija. Ker je vrednost negativna, pomeni, da je asociacija negativna. Tako z večanjem oddaljenosti od krošnje koncentracije Hg padajo. Čeprav so korelacije za te elemente šibke, lahko trdimo, da obstaja določena povezanost med koncentracijami elementov in oddaljenostjo vzorca od krošnje, ki ni naključna.

Za ugotovitev porazdelitve koncentracij za posamezen element smo uporabili F-test. Ničelna hipoteza je, da so oddaljenosti od krošnje in koncentracije elementov med seboj neodvisne. Pri statističnem tveganju $p < 0,05$ smo ničelno hipotezo zavrnil pri elementih Cr, Ni, Cu in Se ter pri statističnem tveganju $p < 0,01$ pri elementih Zn, Sr in Hg (preglednica 29). Ker smo ničelno hipotezo pri teh elementih zavrnil, smo dokazali, da podatki ustrezajo linearnemu modelu, oziroma da se koncentracije omenjenih elementov znižujejo z oddaljenostjo od krošnje.

6.1.4 Primerjava razlik v koncentracijah v letih 2006 in 2010

Za primerjavo razlik smo uporabili podatke pridobljene iz vzorčenj leta 2006 in 2010. Vzorčenji med seboj nista bili povezani, zato je za primerjavo primernih le 7 skupnih ploskev. Zaradi nepovezanosti vzorčenj lahko na razlike v koncentracijah vplivajo tudi dejavni kot so: različne mikrolokacije vzorčenja, različne osebe, ki so izvajale vzorčenje, različni vremenski pogoji itd. Kljub temu pa je dobro viden trend upadanja koncentracij kovin. S statistično analizo podatkov iz leta 2006 in podatkov iz leta 2010 za vzorce

nabrane v vrzeli smo ugotovili statistično značilne razlike pri tveganju $p < 0,05$ za vse elemente z izjemo Cd (preglednica 28). Pri vzorcih nabranih pod zastorom so pri tveganju $p < 0,05$ razlike statistično značilne za Fe, As, Sb in Pb.

Mediane iz obeh vzorčenj (preglednica 28) kažejo zmanjšanje koncentracij vseh elementov v obdobju med obema vzorčenjema. So pa razlike med podatki iz leta 2006 in podatki pridobljeni iz vzorcev nabranih pod zastorom manjše, kar smo tudi pričakovali. Razlika pri Ni je zelo majhna in praktično zanemarljiva.

Zmanjšanje koncentracij je skladno s trendom, ki je prisoten v Sloveniji in tudi Evropi. Vzrok za ta trend je predvsem zmanjševanje emisij, saj se slovenska zakonodaja na področju preprečevanja onesnaževanja okolja vedno bolj zaostrojuje in mora slediti tudi evropski okoljski zakonodaji (Pavšič-Mikuž, 2005).

6.2 SKLEPI

Lokalna variabilnost koncentracij elementov nam kaže, da te niso odvisne zgolj od akumulacije mahov kot posledice naravnih in antropogenih virov elementa. Akumulacija je odvisna tudi od mikroreliefa, mesta nabiranja, vitalnosti mahu itd. Lokalne variabilnosti vsebnosti elementov so manjše od variabilnosti izračunanih za celotno mrežo.

Povprečne vrednosti koncentracij elementov glede na tip gozda nakazujejo določeno povezanost. Iz podatkov pridobljenih za to nalogo, bi lahko sklepali, da so koncentracije elementov v listnatih gozdovih manjše kot v iglastih gozdovih. Vendar bi bila potrebna uporaba drugačne vzorčene mreže, ki bi podala primerne podatke za statistično analizo, s katero bi dejansko povezanost potrdili ali zavrgli.

Ugotovili smo, da se pojavljajo razlike glede na mesto nabiranja vzorca. Tako so bile pri večini elementov koncentracije ugotovljene v vzorcih nabranih v vrzelih manjše od tistih nabranih pod zastorom. Izstopal je Tl, pri katerem so bile koncentracije pod zastorom manjše. Statistično značilna razlika v koncentracijah je bila ugotovljena pri naslednjih elementih: Mn, Zn, Sb, V, Co, Ni, Cu, Se, Mo, Cd in Hg.

Analiza vpliva oddaljenosti zajema vzorca od krošnje je pokazala negativno povezavo pri vseh elementih razen Mo, Cd in Tl. To pomeni, da se z večanjem oddaljenosti od krošnje koncentracije izmerjene v vzorcih zmanjšujejo. Korelacije so bile šibke, še največje so pri Hg, Sr, Sb in Zn. F-test je pokazal, da elementi Cr, Ni, Cu, Se, Zn, Sr in Hg ustrezajo linearnemu modelu.

S primerjavo podatkov pridobljenih leta 2006 in 2010 smo ugotovili zmanjšanje koncentracij za naslednje elemente: V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Pb. Zmanjšanje je statistično značilno za vse elemente razen Cd pri primerjavi leta 2006 in vzorci nabrani v vrzeli leta 2010. Pri primerjavi z vzorci nabrani pod zastorom so statistično značilne razlike pri elementih Fe, As, Sb in Pb. Iz analiziranih podatkov se jasno vidi nadaljevanje trenda zmanjševanja koncentracij kovin, ki je prisoten v evropskem prostoru (Harmens in sod., 2008).

7 POVZETEK

Prispevek različnih virov zračnemu onesnaženju je prostorsko in časovno zelo različen. Velikost onesnaženja in vpliv le tega sta močno odvisna od poselitve ljudi po zemeljski obli in od klimatskih vplivov. Onesnaženje zaradi industrije, prometa, kmetijstva in drugih antropogenih virov kljub vse večji osveščenosti ljudi ostaja pereč problem in predstavlja za naše okolje vedno večje breme. Za ugotovitev velikosti in obsega onesnaženja so potrebni jasni in zanesljivi podatki, njihovo pridobivanje pa je seveda povezano tudi z velikimi denarnimi vložki. Iz tega vidika so se mahovi kot bioindikatorji izkazali kot dober nadomestni ukrep napram analizam padavin. Že leta 1980 je bila na iniciativo Švedske vzpostavljena mreža biomonitoringa težkih kovin z uporabo mahov kot biomonitorjev. V to mrežo je vključena tudi Slovenija. Ob takšnem obsegu in pestrosti gozdov po Evropi se seveda pojavlja vprašanje primernosti vzorčne metode za vse sodelujoče države. Metoda vzorčenja izhaja iz skandinavskih držav in je zanje najprimernejša, borealne gozdne združbe, ki tam prevladujejo, pa se močno razlikujejo od teh, ki se pojavljajo v Slovenji. V naših gozdovih so namreč krošnje ponavadi sklenjene in je težko najti primerne vrzeli za zajem vzorcev. Tako smo v tem vzorčenju prvič sistematično nabirali vzorce v vrzeli oz. na prostem in pod zastorom. Osnovni cilj te diplomske naloge je ugotoviti povezanost v koncentracijah kovin izmerjenih na prostem in pod zastorom.

Vzorčili smo mahovni vrsti štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme*) in Schreberjev mah (*Pleurozium schreberi*). Vzorčenje je potekalo na vzorčnih mrežah 16 km x 16 km (47 ploskev) in 16 x 8 (46 ploskev), ter 10 ploskvah intenzivnega monitoringa (level II). V diplomski nalogi smo obdelali rezultate za 21 izbranih ploskev.

Vzorčenje mahov na izbranih ploskvah smo izvedli po navodilih programa ICP Vegetation (WGE, CLRTAP) (Harmens, 2010), ki smo jih delno priredili za slovenske razmere (Skudnik in sod., 2011). Na vsaki ploskvi je bilo nabranih šest podvzorcev. Pet vzorcev je bilo nabranih na prostem. Šesti vzorec je sestavljen iz petih vzorcev, ki smo jih že na terenu združili v kompozit. Vzorce smo nabirali v papirnate vrečke z vinilskimi rokavicami, da ne bi prišlo do kakšne zunanje kontaminacije vzorcev. Čiščenje nabranih vzorcev je potekalo na Gozdarskem Inštitutu Slovenije. Pri čiščenju smo odstranili starejše

odmrle dele steljk, listje, delce zemlje itd. Za analizo smo uporabili le zelene do rahlo rjave dele steljk, zrasle v zadnjih treh letih. Nadaljnje obdelave in analize so potekale na Institutu Jožef Stefan, Odsek za znanost o okolju.

Koncentracije elementov As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Ti, V in Zn smo določili z masno spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP MS, 7500ce, Agilent). Merjenje celotnega živega srebra (THg) se je izvedlo z inštrumentom Milstone DMA-80 (Direct Mercury Analyser).

Primerjava koncentracij kovin v mahovih glede na lokacijo zajema vzorca (v vrzeli – pod zastorom) je pokazala statistično značilne razlike pri elementih Mn, Zn, Sb, V, Co, Ni, Cu, Se, Mo, Cd in Hg. Vrednosti izmerjene pod zastorom so bile pri večini elementov večje od tistih v vrzeli.

Z uporabo testa predznačnih rangov (Wilcoxon Matched Pairs Test) smo ugotavljali razlike v koncentracijah kovin v mahovih izmerjenih v letih 2006 in 2010. Ugotovili smo, da so koncentracije v letu 2010 manjše pri vseh opazovanih elementih. Razlike so statistično značilne pri vseh elementih razen Cd za vzorce nabrane v vrzelih leta 2010. Pri vzorcih nabranih pod zastorom so razlike statistično značilne za Fe, As, Sb in Pb. Vzrok za zmanjšanje pripisujemo zmanjševanju emisij, saj se slovenska zakonodaja na področju preprečevanja onesnaževanja okolja vedno bolj zaostrojuje in mora slediti evropski okoljski zakonodaji.

Za ugotavljanje vpliva oddaljenosti zajema vzorca od krošenj na koncentracije kovin smo izračunali korelacijski koeficient. Ugotovili smo šibko negativno korelacijo. To pomeni, da z večanjem oddaljenosti od krošnje zmanjšujejo koncentracije kovin. Za ugotovitev porazdelitve koncentracij za posamezen element smo uporabili F-test. Pri elementih Cr, Ni, Cu, Se, Zn, Sr in Hg smo ničelno hipotezo zavrnil. Ti elementi ustrezajo linearnemu modelu.

8 VIRI

- <http://www.bbsfieldguide.org.uk/content/pleurozium-schreberi> (6. 9. 2011)
- Batič F. 1994. Bioindikacija onesnaženosti zraka in njen pomen pri vzpostavitvi integralnega monitoringa. V: Varstvo zraka: stanje in ukrepi za izboljšanje stanja v Sloveniji: Bled 28. do 30. marca 1994. Ljubljana, Zavod za tehnično izobraževanje: 12/1-12/10
- Batič F. 2011. »Kovine«. Franc.Batic@bf.uni-lj.si (osebni vir, november 2011)
- Batič F., Wraber T., Sinkovič T. 1996. Pregled rastlinskega sistema, seznam rastlin in navodila za pripravo študentskega herbarija: za študente študija gozdarstva in krajinske arhitekture. Ljubljana, Oddelek za agronomijo Biotehniške fakultete: 106 str.
- Boedijn K. B. 1978. Rastlinski svet 3. Steljšnice, mahovi, praprotnice. Ljubljana, Mladinska knjiga: 385 str.
- Bolte T. 2011. Kakovost zraka v Sloveniji v letu 2010. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje: 191 str.
- <http://www.arso.gov.si/zrak/kakovost%20zraka/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/LETNO2010.pdf> (14. 11. 2011)
- Ciesielczuk T., Kusza G., Kowalska-Goralska M., Senze M. 2010. Assessment of Selenium Content in Soils Near Industry Plants in Opole (Southern Poland). V: Proceedings of ECOpole, 4, 1: 21-24
- http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=20&SID=W1KP@dHi44kbbPBcFJC&page=1&doc=1 (18. 9. 2011)
- Cesar R., Egler S., Polivanov H., Castilhos Z., Rodrigues A. P. 2010. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. Environmental Earth Sciences, 64, 1: 211-222
- <http://www.springerlink.com/content/e71mt85g3j32qm55/> (16. 9. 2011)
- Dobovišek K. 1958. Anorganska kemija: kovine. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 189 str.

- Garg N., Singla P. 2011. Arsenic toxicity in crop plants: physiological effects and tolerance mechanisms. *Environmental Chemistry Letters*, 9, 3: 303-321
<http://www.springerlink.com/content/lv054r4325169777/> (17. 9. 2011)
- Harmens H., Norris D in sodelujoči pri raziskavi. 2008. Spatial and Temporal Trends in Heavy Metal Accumulation in Mosses in Europe (1990-2005). Natural Environment Research Council: 51 str.
- Arkkio H., 2005. *Hypnum cupressiforme*
<http://193.166.3.2/pub/sci/bio/life/plants/bryophyta/bryopsida/bryales/hypnaceae/hypnum/index.html#cupressiforme> (21. 9. 2011)
- Iron (Fe^{++}). 2010. Spectrum Analytic (17. 3. 2010).
http://www.spectrumanalytic.com/doc/library/articles/fe_basics (12. 11. 2011)
- Jeran Z., Jaćimović R., Lupšina-Miklavčič V., Smodiš B., Batič F. 1994. Ugotavljanje onesnaženosti zraka s kovinami in radionuklidi z uporabo biomonitorjev - lišajev. V: Varstvo zraka: stanje in ukrepi za izboljšanje stanja v Sloveniji: Bled 28. do 30. marca 1994. Ljubljana, Zavod za tehnično izobraževanje: 19/1-19/13
- Markert B. 2008. Ecological Chemistry and Engineering. *Chemia i inżynieria ekologiczna*, 15, 3: 315-333
http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=43&SID=W1KP@dHi44kbkPBcFJC&page=1&doc=1 (21. 9. 2011)
- Manganese (Mn^{++}). 2010. Spectrum Analytic Inc (22. 3. 2010).
http://www.spectrumanalytic.com/doc/library/articles/mn_basics (12. 11. 2011)
- Monitoring gozdov. 2009. Gozdarski Inštitut Slovenije
<http://www.gozdis.si/index.php?id=6> (15. 11. 2011)
- Nagajyoti P. C., Lee K. D., Sreekanth T. V. M. 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8, 3: 199-216
<http://www.springerlink.com/content/g4np24361476h7hg/> (15. 9. 2011)
- Pavšič-Mikuž P. 2005. Kovine in mikroelementi v mahovih in epifitskih lišajih na območju Slovenije: magistrsko delo (Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo). Ljubljana: 117 str.
- Simpson M., 2005. *Pleurozium schreberi*

- <http://www.ualberta.ca/~mjs14/bryopics/pages/Pleurozium%20schreberi%20%284%29.htm> (21. 9. 2011)
- Reimann C., Niskavaara H., Kashulina G., Filzmoser P., Boyd R., Volden T., Tomilina O., Bogatyrev I. 2001. Critical remarks on the use of terrestrial moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for monitoring of airborne pollution. *Environmental Pollution*, 113: 41-57
- Rohrer J. R. 1999. Bryophyte Flora of North America - Hylocomiaceae. Missouri Botanical Garden (30. 1. 2008)
- <http://www.mobot.org/plantscience/bfna/V2/HyloHylocomiaceae.htm> (7. 9. 2011)
- Ross B.H. 1990. On the Use of Mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for Estimating Atmospheric Trace Metal Deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 50: 63-76
- Sawidis T., Metentzoglou E., Mitrakas M., Vasara E. 2010. A Study of Chromium, Cooper and Lead Distribution from Lignite Fuels Using Cultivated and Non-cultivated Plants as Biological Monitors. *Water, Air, & Soil Pollution*, 220, 1-4: 339-352
- <http://www.springerlink.com/content/vp1n376217556u55/> (15. 9. 2011)
- Sánchez-Chardi A., López-Fuster M. 2009. Metal and metalloid accumulation in shrews (Soricomorpha, Mammalia) from two protected Mediterranean coastal sites. *Environmental Pollution*, 157, 4: 1243-1248
- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749108006684> (19. 9. 2011)
- Skudnik M., Kutner L., Batič F., Jeran Z. in Simončič P. 2011. Mahovi kot bioindikatorji stanja okolja. *Gozdarski vestnik*, 69, 9: 402-408, 425-430
- Steinnes E. 1995. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *The Science of the Total Environment*, 160/161: 243-249
- Steinnes, E., Rühling, Å., Lippo, H., Mäkinen, A. 1997. Reference materials for large-scale metal deposition surveys. *Accreditation and Quality Assurance*, 2: 243-249.
- Vindiš R. 2002. Porazdelitev selena v jetrih kokoši nesnic, krmiljenih z različnimi maščobami: diplomsko delo (Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko). Ljubljana.
- Vodopivec F. 2002. Kovine in zlitine - kristalna zgradba, mikrostruktura, procesi, sestava in lastnosti. 1. izd.. Ljubljana. Inštitut za kovinske materiale in tehnologije: 474 str.

- Vukojević V., Sabovljević M., Sabovljević A., Mihajlović N., Dražić G., Vučinić Ž. 2009. Determination of Heavy Metal Deposition in the Country of Obrenovec (Serbia) Using Mosses as Bioindicators. IV. Manganese (MN), Molybdenum (MO), and Nickel (NI). Archives of Biological Sciences, 61, 4: 835-845
<http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0354-4664/2009/0354-46640904835V.pdf> (20. 9. 2011)
- Queirolo F., Stegen S., Contreras-Ortega C., Ostapczuk P., Queirolo A., Paredes B. 2009. Thallium Levels and Bioaccumulation in Enviromental Samples of Northern Chile: Human Health Risks. Journal of the Chilean Chemical Society, 54, 4: 464-469
http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=41&SID=W1KP@dHi44kbkPBcFJC&page=1&doc=1 (20. 9. 2011)

ZAHVALA

Mentorjema prof. dr. Francu Batiču in doc. dr. Zvonki Jeran se lepo zahvaljujem za vso strokovno in praktično pomoč pri izdelavi naloge.

Prof. dr. Maji Jurc se zahvaljujem za korektno recenzijo.

Hvala vsem uslužbencem Oddelka za načrtovanje in monitoring gozdov in krajine in drugim uslužbencem Gozdarkega inštituta Slovenije, ki so pomagali pri nastanku naloge. Posebej hvala Mitji Skudniku za strokovno pomoč pri izdelavi naloge.

Za izvedbo analiz vzorcev se zahvaljujem dr. Darji Mazej in mag. Ljerki Ožbolt. Za pomoč pri statistični obdelavi podatkov se zahvaljujem doc. dr. Damijani Kostelec in Janezu Podhostniku.

Zahvaljujem se Maji Vrčkovnik in Boži Majstorovič za pomoč pri čiščenju mahov.

Še posebej se zahvaljujem svoji boljši polovici Tamari za potrpežljivost in vso pomoč pri izdelavi naloge. Hvala tudi staršem za vso podporo v času izdelave naloge.

Lepo se zahvaljujem Lidiji Todorovič, profesorici slovenskega in angleškega jezika, za lektoriranje naloge.

Hvala tudi vsem ostalim, ki so kakorkoli pomagali pri nastanku te naloge.

PRILOGE

Priloga A: Formular za popis mahov

Datum: _____ Ura (začetek vzorčenja): _____
 Ime in Priimek popisovalca: _____
 Zaporedna številka ploskve: _____

Obkroži številko pred pravilno trditvijo in/ali zapišite izmerjeno/ocenjeno vrednost

Vreme: 1. deževno 2. sončno 3. oblačno 4. megleno 5. drugo (navedi) _____	Topografija: 1. ravnina 2. vrh hriba, greben 3. dno kotanje 4. pobočje 5. konveksni prelom pobočja 6. konkavni prelom pobočja 7. jarek, ozka dolinica	GPS lokacija: X _____ Y _____ Z _____ ali ocena oddaljenosti od ploskve v metrih: _____ in smer neba: _____ Naklon (v stopinjah): _____ Ekspozicija (v stopinjah): _____ Število pod-vzorcev: _____
Volumen vzorca v litrih: 1. < 1 liter 2. 1 – 2 litra 3. > 2 litra		
Tip rasti: 1. raztreseno 2. posamezne blazinice 3. večje površine	Pogostost: 1. redek 2. pogost	Vidni delci prahu: 1. ne 2. redki 3. številni
		Dolžina steljke (cm): 1. < 5 2. 5 – 10 3. 10 – 15 4. > 15

Za vsak vzorec v preglednico vpiši ustrezno šifro, ki so zapisane v nadaljevanju :

Vzorec	Vrsta mahu	Vzorec iz ...	Lokacija odvzema vzorca	Bližnja drevesna vrsta	Višina drevesa	Razdalja do grma	Grmovna vrsta	Višina grmovja
1.								
2.								
3.								
4.								
5.								
6.*								

* 6 vzorec se nabere na ploskvi pod krošnjami prevladujoče drevesne vrste

Vrsta mahu: 1. Hypnum cupressiforme 2. Pleurozium schreberi 3. drugo (v primeru poznavanja vpiši v okence)	Lokacija odvzema vzorca: 1. pod drevesom 2. na robu krošnje (0 – 1 m) 3. v bližini krošnje (1 – 3 m) 4. na odprtem (> 3 m)	Lokacija odvzema vzorca pod grmovnim slojem: 1. pod grmom 2. na robu (0 – 1 m) 3. v bližini (1 – 3 m) 4. na odprtem (> 3 m)
Vzorec iz ...: 1. tal 2. panja, lesnega kosa 3. skale, kamna 4. drugo (navedi v okence)	V primeru da je lokacija odvzema 1, 2 ali 3 izpolni še naslednja polja Bližnja drevesna vrsta: 1. listavec 2. iglavec Višina drevesa (ocena višine v metrih)	Grmovna vrsta: 1. listavec 2. iglavec Višina grmovnega sloja (ocena višine v metrih)

Prevladujoča raba tal v bližnji okolici mesta odvzema mahu:

1. mešan gozd
2. gozd iglavci
3. gozd listavci
4. naravno travnišče
5. pašnik
6. kmetijska površina (njiva, vinograd, ...)
7. rušje
8. zaraščajoča površina
9. močvirje
10. drugo: _____

Opis mesta odvzema mahu:

1. vrzel znotraj iglastih gozdov
2. vrzel znotraj listnatih gozdov
3. vrzel znotraj mešanih gozdov
4. vrzel znotraj mladovja/grmovja
5. rušje
6. travnišče, pašnik
7. drugo: _____

Posebnosti v bližini mesta odvzema mahu, ki lahko vplivajo na količino depozitov in oddaljenost teh posebnosti od mesta odvzema vzorcev:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. neporasle površine: _____m | 11. kmetijske površine: _____m |
| 2. kmetija (živalska farma) : _____m | 12. orano kmetijsko polje: _____m |
| 3. posamezna hiša: _____m | 13. vas: _____m |
| 4. mesto: _____m | 14. makadamska cesta: _____m |
| 5. manjša asfaltirana cesta: _____m | 15. regionalna cesta: _____m |
| 6. avtocesta: _____m | 16. železniška proga: _____m |
| 7. industrija z visokimi dimniki: _____m | 17. manjša industrija: _____m |
| 8. sežigalnica odpadkov: _____m | 18. smetišče: _____m |
| 9. termoelektrarna: _____m | 19. gradbišče: _____m |
| 10. gramozna jama: _____m | |

Opombe (navedemo kakšne posebnosti kot so npr. dolgotrajnejše deževje, suša, v bližini izvedena sečnja, itd.):
