

GIMNAZIJA PTUJ

Analiza kovin v sedimentu Ptujkega jezera z optično emisijsko spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo

Kemija

Raziskovalna naloga

Avtorici: Zala Cebek

Mentor na šoli: doc. dr. Boris Zmazek, prof. kem.

Mentorica IKEMA d.o.o.: mag. Barbara Sitar, inž. kem. teh.

Tjaši Cenčič Predikaka, univ. dipl. biol.

Ptuj, 2022

GIMNAZIJA PTUJ

**Analiza kovin v sedimentu Ptujkega jezera z
optično emisijsko spektrometrijo z induktivno
sklopljeno plazmo**

Kemija

Raziskovalna naloga

Ptuj, 2022

ZAHVALA

Zahvaljujem se profesorju Borisu Zmazku za mentorstvo in pomoč pri pripravi raziskovalne naloge. Prav tako se zahvaljujem Barbari Sitar, zaposleni na Inštitutu za kemijo, ekologijo, meritve in analitiko – IKEMA d.o.o., za mentorstvo ter predstavitev metode merjenja z ICP (induktivno sklopljena plazma) spektrometrom, Tjaši Cenčič Predikaka, prav tako zaposleni na Inštitutu IKEMA d. o. o., za predstavitev metode vzorčenja in Inštitutu IKEMA d. o. o. za dostop do laboratorija in potrebnih instrumentov.

Kazalo vsebine

POVZETEK.....	6
ABSTRACT	6
1 UVOD	7
1.1 Namen naloge.....	8
1.2 Raziskovalno vprašanje	8
1.3 Hipoteza in razlaga hipoteze	8
1.4 Metode dela.....	8
2 TEORETIČNE OSNOVE	10
2.1 Revitalizacija Ptujkega jezera	10
2.2 Težke kovine	10
2.3 Optična emisijska spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-OES)	15
2.4 Električna prevodnost	17
2.5 pH	18
3 EKSPERIMENTALNO DELO	19
3.1 Kemikalije	19
3.2 Laboratorijska oprema in aparature	19
3.3 Vzorčenje in priprava.....	19
3.4 Priprava vzorcev za razklop v zlatotopki topnih frakcij.....	21
3.5 Priprava vzorcev za merjenje s spektrometrom.....	22
3.6 Priprava kalibracijskih raztopin za merjenje	23
3.7 Postopek merjenja.....	23
3.8 Merjenje pH in električne prevodnosti	24
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	26
4.1 Koncentracije kovin in fosforja	26
4.2 Rezultati meritev pH in električne prevodnosti	31
5 ZAKLJUČEK.....	32
6 LITERATURA	33

Kazalo slik

Slika 1: Shema ICP gorilnika. Temperatura v jedru plamena je okrog 10.000 K, 15-20 mm nad tuljavo pa okrog 6000-8000 K. Tangentni tok Ar je namenjen termični izolaciji cevk ⁹	16
Slika 2: Prikaz elementov, ki jih lahko zaznamo z ICP-AES in tipične meje detekcije.....	17
Slika 3: Območje jemanja vzorcev sedimenta (golo).	20
Slika 4: Območje jemanja vzorcev na travnatem sedimentu (levo) in zaraščenem z vrhami (desno).	20
Slika 5: Kroglični mlin	20
Slika 6: Zmleti zračno suhi vzorci.....	21
Slika 7: Tehtanje vzorcev za razklop v zlatotopki (levo) in raztopine po razklopu (desno).....	21
Slika 8: Kuhanje standardnih raztopin (levo) in standardne raztopine po kuhanju (desno).....	22
Slika 9: Filtriranje vzorcev (levo) in vzorci po filtriranju (desno).....	22
Slika 10: Razredčeni vzorci	22
Slika 11: Avtorica naloge ob spektrometeru ICP-OES.	23
Slika 12: Pregled spektralnih linij za baker.	24
Slika 13: Stresalnik - priprava vzorcev za merjenje pH.....	24
Slika 14: Suspenzije za merjenje električne prevodnosti.	24
Slika 15: Prefiltrirani vzorci (levo) in vzorci v centrifugi (desno).	25
Slika 16: Koncentracije aluminija, kalcija, železa in magnezija na različnih območjih (golo, travnato in pod vrhami).	28
Slika 17: Koncentracije cinka, kalija, mangana, fosforja in svinca na različnih območjih (golo, travnato in pod vrhami).	28
Slika 18: Koncentracije niklja, kobalta, kroma, bakra in kadmija na različnih območjih (golo, travnato in pod vrhami).	29

Kazalo preglednic

Preglednica 1: Kemijsko stanje jezer in zadrževalnikov v letu 2009.	7
Preglednica 2: Onesnaženost tal glede na vsebnost nekaterih težkih kovin v tleh.	14
Preglednica 3: Koncentracija nekaterih kovin v Ptujskem jezeru, 10.11.2006 ¹⁰	15
Preglednica 4: Razdelitev tal glede na pH tal.	18
Preglednica 5: Rezultati določanje kovin v mg na kilogram sedimenta (golo).	26
Preglednica 6: Rezultati določanje kovin v mg na kilogram sedimenta (travnato).....	27
Preglednica 7: Rezultati določanje kovin v mg na kilogram sedimenta (vrbe).	27
Preglednica 8: Vsebnost merjenih kovin v tleh in razlika v koncentraciji med posameznimi mesti vzorčenja.	30
Preglednica 9: Delež elementov izmerjenih v sedimentu zaraščenim s travo in delež elementov v sedimentu pod vrhami v primerjavi z golim sedimentom v odstotkih.....	30
Preglednica 10: Primerjava nekaterih težkih kovin v analiziranem sedimentu z oceno onesnaženosti tal.	31
Preglednica 11: Izmerjene vrednosti pH in električne prevodnosti po območjih.....	31

POVZETEK

V svoji raziskovalni nalogi sem analizirala količino kovin v sedimentu, ki se odlaga na obrežje Ptujkega jezera. V ta namen se vzela vzorce sedimenta na ustreznih območjih, goli sediment, sediment, zaraščenem s travo in sediment pod vrbami. Vzorce sedimenta sem primerno pripravila in v njih izmerila vsebnost kovin z ICP - OES. Pripravo in analizo vzorcev sem opravila na Inštitutu za kemijo, ekologijo, meritve in analitiko – IKEMA d.o.o. V raziskovalni nalogi sem ugotavljala razliko v vsebnosti izbranih elementov v svežem sedimentu v primerjavi s tistim, ki je že dlje časa odložen na obrežju oziroma je na revitaliziranih brežinah. Ugotovila sem, da se koncentracija elementov v sedimentu s časom zmanjšuje. Največje koncentracije sem izmerila v golem sedimentu. V sedimentu, zaraščenem s travo se je koncentracija polovice elementov znižala, v najstarejšem sedimentu, ki je zaraščen z vrbami, pa je koncentracija vseh elementov padla, pri nekaterih celo za več kot 40 %.

Ključne besede: Ptujsko jezero, sediment, težke kovine, ICP-OES.

ABSTRACT

In my research paper, I analysed the amount of metals in sediment deposited on the waterside of Lake Ptuj. For this purpose I took the samples of sediment in three areas, on bare sediment, sediment overgrown with grass and sediment under the willows. Samples of sediment were properly prepared and analysed using ICP – OES. I prepared and analysed samples at the Institute of Chemistry, Ecology, Measurements and Analytics – IKEMA d.o.o. In my research I determined the difference in amount of selected elements in fresh sediment, compared to the one that has been deposited on the shore of the river Drava a long time ago and is on revitalised banks. I have found out that the concentration of elements in sediment decreases over time. The highest concentrations were measured in bare sediment. In the sediment, overgrown with grass, the concentration of half of the elements decreased, and in the oldest sediment, overgrown with willows, the concentration of all the elements decreased, in some cases even by more than 40 %.

Key words: Lake Ptuj, mud, heavy metals, ICP-OES.

1 UVOD

Sama sem rada v naravi. Ptujsko jezero s svojo velikostjo ponuja velik izbor možnosti preživljanja prostega časa s sprehodi, kolesarjenjem, opazovanjem ptic, ponuja pa možnost tudi vodnih športov.

V medijih sem večkrat zasledila poročanje o onesnaženju Ptujskega jezera. Zlasti se omenja problem sedimentacije oziroma sedimenta v Ptujskem jezeru. V njem so zraven nitratov, fosfatov, sulfidov in dušika še povečane vrednosti nekaterih težkih kovin, na primer cinka, kadmija, svinca in živega srebra. Jezero bi naj postalo odlagališče strupov, vir okužb ter razvoj nadležnih in nevarnih žuželk, kar bo imelo dolgoročno degradacijski vpliv na okolje in ljudi. Ob jezeru se večkrat pojavlja smrad. Vse več je pozivov k sanaciji in vitalizaciji Ptujskega jezera¹.

Ob teh zapisih me je zaskrbelo in odločila sem se, da bom poskušala o tem najti čim več strokovnih informacij.

Prostor, kjer je danes Ptujsko jezero, je pred zajezitvijo oblikovala struga reke Drave z rokavi, prodišči, mrtvicami in poplavnimi logi. Z izgradnjo jezusa v Markovcih in približno 10 km nasipov je leta 1977 nastalo do 12 m globoko akumulacijsko jezero s površino 420 ha. Jezero je dolgo 4,5 km, na najširšem delu pa meri 1,2 km. Oblika dna nekdanje struge reke Drave se je v jezeru ohranila vse do danes in tok skozi jezero, predvsem v zgornji polovici jezera, v veliki meri sledi nekdanji strugi.

V letu 2009 je ARSO v Ptujskem jezeru opravil 12 meritev. Ocena stanja Ptujskega jezera je bila slaba. Med ostalimi jezери in zadrževalniki je imelo Ptujsko jezero najslabšo oceno² (Preglednica 1).

Preglednica 1: Kemijsko stanje jezer in zadrževalnikov v letu 2009.

Jezero	Stopnja zaupanja ¹	Št meritev v letu 2009	Stanje 2009	Raven zaupanja
Blejsko jezero	visoka	ni emisije	dobro	visoka
Bohinjsko jezero	visoka	ni emisije	dobro	visoka
Ptujsko jezero	visoka	12	slabo	visoka
Velenjsko jezero	srednja	4	dobro	srednja
Šmartinsko jezero	srednja	12	dobro	visoka
Slivniško jezero	srednja	ni emisije	dobro	visoka
Perniško jezero	srednja	ni emisije	dobro	visoka
Gajševsko jezero	srednja	ni emisije	dobro	visoka
Ledavsko jezero	srednja	ni emisije	dobro	visoka
Ormoško jezero	srednja	ni emisije	slabo	visoka

¹ Stopnja zaupanja ocene kemijskega stanja je visoka v primeru spremljanja parametra s frekvenco 12-krat letno in v primeru ko v Uradnih evidencah Agencije RS za okolje o emisijah snovi in toplote v vodno okolje za posamezno leto ni evidentiranih pritiskov. Stopnja zaupanja ocene kemijskega stanja je srednja če je frekvenca spremljanja parametra manjša od 12-krat letno in nizka, če podatkov monitoringa ni, emisija pa je evidentirana.

Res se od nastanka Ptujkega jezera pa do danes v jezeru odlagajo lebdeče plavine. Na podlagi periodičnih geodetskih meritev so ugotovili prostornino odloženih plavin. V letu 1981 je količina sedimenta predstavljala kar 17,8 % prostornine akumulacije³, v letu 2005 je količina sedimenta predstavlja 20 tisoč m³ koristne prostornine, povprečna debelina sloja sedimenta znaša 90 cm. Sedimenti na površini so sive do sivo-črne barve, kar kaže na prisotnost sulfidov (1700 mg kg⁻¹). Globinski vzorci pa so pretežno rjave glinene barve. Sediment vsebuje v povprečju kar 63 % organske mase. Organskega dušika v sedimentu je med 2500 in 3500 mg kg⁻¹. Predvideva se, da bi pri mešanju sedimentov lahko prišlo do hitrih in znatnih začasnih znižanj pH in koncentracije kisika, vsaj v razmerah mikrolokacij, saj je bila ugotovljena velika anoksičnost sedimenta in nizka puferna kapaciteta. Poglavitni onesnaževalec vode in sedimenta v jezeru so komunalne odpadne vode. Veliko pa se govori o prisotnih težkih kovinah.

Rezultati analiz ribjega mesa, ki so se izvajale med letoma 2012 in 2014, so pokazali presežene mejne vrednosti živega srebra. Podatkov za Ptujsko jezero nisem našla, so pa ribe v Dravi z živim srebrom kontaminirane po celotni rečni strugi v Sloveniji⁴. Izmerjena vrednost v Staršah je bila 41 in 24 µg kg⁻¹. V stari strugi pri Borlu pa 230 in 130 µg kg⁻¹. To je zaskrbljujoče, če vemo, da je mejna vrednost za živo srebro je 20 µg kg⁻¹.

V letih 2003 in 2004 je nastala študija ureditve jezera⁵. V prvi fazi je bil izveden pilotni projekt odstranjevanja sedimenta z dna in deponiranja le-tega v obliki renaturacije brežine ter projekt izvedbe gnezditvenega otoka za navadno čigro, ki je, zaradi izgube habitata, zelo ogrožena vrsta. Nadaljevanje odstranjevanja sedimenta se nadaljuje tudi danes. Sediment se zelo hitro zaraste s travo, ponekod pa tudi že z vrbami. Ker s sedimentom prihajajo na površino vse odložene snovi, kovine in druge snovi, sem se odločila, da sama ugotovim kakšna je prisotnost predvsem kovin v odloženem sedimentu.

1.1 Namen naloge

Namen moje naloge je torej ugotoviti prisotnost nekaterih kovin v sedimentu, ki se odlaga na asfaltnih nabrežinah Ptujkega jezera.

1.2 Raziskovalno vprašanje

Bolj kot sama koncentracija kovin v sedimentu me zanima, kaj se s temi kovinami dogaja s časom, zlasti potem, ko sediment prekrijejo rastline, najprej trava, potem pa vrbe.

1.3 Hipoteza in razlaga hipoteze

Ker rastline za rast preko korenin črpajo mineralne snovi, predvidevam, da so to tudi težke kovine oz. kovine, ki jih rastline ne potrebujejo za svojo rast. Z odmiranjem rastlin se del teh kovin lahko spet vrne v zemljo, nekaj pa se jih prenese na druga področja. Na območju, kjer se razrastejo vrbe, se kovine verjetno še intenzivneje vežejo v rastline in tudi iz večjih globin. V sedimentu verjetno potekajo tudi številni kemijski procesi, kot je oksidacija, ki pa v sedimentu na dnu jezera zaradi odsotnosti kisika ni možna. Moja hipoteza je:

Količina kovin v sedimentu se na obrežju Ptujkega jezera zmanjšuje s starostjo sedimenta oz. z zaraščenostjo sedimenta.

1.4 Metode dela

- Jemanje vzorcev.
- Priprava vzorcev.
- Analiza vzorcev.
- Obdelava podatkov.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Revitalizacija Ptujkega jezera

Zaradi dolgoletnega odlaganja sedimentov v Ptujskem jezeru in številnih problemov, ki so se s tem pojavljajo, se je v letu 2004 pristopilo k revitalizaciji Ptujkega jezera. V prvi vrsti se je s tem pristopilo k odstranjevanju čezmernega nanosa sedimenta iz jezera, da se zagotovi ustrezna globina vode. Sediment se je začel odlagati na asfaltne brežine, ki se z ozelenitvijo renaturirajo.

Za izkop in transport sedimenta je bil izdelan poseben pristop. Izdelan je bil splav za bager in polžno črpalko, ki je po gibljivi plavajoči cevi izkopen sediment transportiral z mesta izkopa neposredno na mesto vgrajevanja. S takšno tehnologijo so dosegli ugodno razmerje med vodo in trdno snovjo na iztoku cevi 1 : 3, kar pomeni, da še zmeraj lahko govorimo o zemljini. To omogoča enostavno vgrajevanje materiala. Kljub temu pa sediment ob vgrajevanju nima notranje strižne trdnosti, zato ga ni mogoče vgrajevati v naklonu. Sediment so odlagali za lesene elemente (zaboje) širine 2 m, višine 1,4 – 2,0 m in dolžine 4 m. Pred tem so v zaboj dodali 300 kg odpadnega kamnitega lomljenca, da so preprečili izplavljanje oz. premikanje med polnjenjem. Ko se zaboj napolni s sediment, služi kot podporna konstrukcija za preostanek zasipa. Takšen način je enostaven, hiter in zelo poceni, saj so bili zaboji predhodno izdelani v delavnici. Po izvedbi zasipa s sedimentom je (ob nekajdnevem dežju) potrebnih 14 dni, da se zasip dovolj odcedi in konsolidira, da postane pohoden. Zaradi velikih deformacij ob sušenju je površina zasipa močno razpokala. Razpoke so bile globoke približno 0,5 m in široke 5 cm. Na obalnem pasu so posadili vrbove potaknjence, ves preostali zasip posejali s travnim semenom. Uspešnost zasaditve in sejanja je bila velika. Po enem letu na obalnem pasu raste gosto vrbovje višine 1,5 m, preostali nasip pa je lepo zatravljen in je bil že večkrat pokošen. Zaradi majhnega ugreza splava, ki znaša 80 cm, sta možna plovba in dostop po celotnem jezeru. Junija 2004 je bila izvedena renaturacija asfaltne brežine v dolžini 200 m in širini 10 m. Projekt pa se v teh letih nadaljuje na obeh straneh Ptujkega jezera.

2.2 Težke kovine

Težke kovine so skupina kovin, ki imajo specifično gostoto večjo od 5 kg dm³ in nekatere med njimi so strupene. Vendar je to le ohlapna definicija. Po navadi se med težke kovine uvrščajo prehodne kovine, nekatere polkovine, lantanoidi in aktinoidi. Izraz težke kovine se opušča, saj se pogosto uporablja nepravilno. Toksične težke kovine so kovine z relativno veliko gostoto, ki so znane po svoji potencialni toksičnosti, še posebej v naravnem okolju. Mednje najpogosteje štejemo kadmij, živo srebro, svinec in arzen.

Kovine so v okolju prisotne že naravno, antropogeno pa se širijo predvsem preko uporabe v industriji, v domači uporabi, kmetijstvu, medicini in tehnoloških procesih, pri odlaganju odpadkov ter preko kurišč in v prometu. Na živa bitja vplivajo tako, da se v njihovih telesih nalagajo postopoma, koncentracije pa se višajo še po prehranjevalni verigi navzgor, kjer se izpostavljenost začne pri nižje razvitih organizmih in se postopoma nalaga v plenilske, višje razvite organizme, med katere spada tudi človek. Izpostavljenost kovinam lahko povzroči razvoj rakastih obolenj, negativno vpliva na razvoj organizma, povzroča poškodbe notranjih in drugih organov, v primeru izpostavljenosti zelo visokim koncentracijam pa lahko povzroči celo smrt. Učinek težkih kovin je odvisen od njihovih fizikalno-kemijskih lastnosti, lastnosti tal in lastnosti človeka. V tleh se kovine vključujejo v številne procese, prehajajo v rastline in preko zaužitih živil v prehranjevalno verigo. Večina rastline kovin akumulirajo v koreninah, manj v steblih in listih, še najmanj pa v plodovih in semenih⁶. Rastline so poleg tal izpostavljene še vplivom onesnaženega zraka in padavin. Najpogostejše težke kovine v tleh so kadmij,

cink, svinec, krom, nikelj, živo srebro in baker. Kovine niso omejene le na določeno geografsko območje, saj se lahko po zraku ali vodi prenašajo na velike razdalje po celotni zemeljski obli. Vnos kovin v okolje je trajen in nepovraten poseg, saj težke kovine razpadajo relativno počasi. Čas, v katerem se koncentracija kovine v tleh zmanjša za polovico je ocenjen za cink od 70 do 510 let, za kadmij od 13 do 1.100 let, za baker od 310 do 1.500 let in za svinec od 740 do 5.900 let.

2.2.1 Splošen opis kovin in njihov vpliv na zdravje ljudi

Težke kovine lahko v preseženih vrednostih iz Uredbe o mejnih, opozorilnih in kritičnih emisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, št. 68/96) glede na rabo tal povzročijo neželene oziroma škodljive učinke ali vplive na zdravje ljudi in kakovost življenja prebivalstva. Najbolj ogrožena skupina so otroci, ki so mlajši od 6 let. Veliko težkih kovin je pri nizkih koncentracijah esencialnih, ki jih za normalno funkcijo telesa potrebujejo rastline, živali in ljudje, pri višjih koncentracijah pa imajo takšni elementi nanj toksičen učinek. V nadaljevanju bom opisala elemente, ki sem jih določala v svoji nalogi, to so: baker, cink, kadmij, krom, nikelj, svinec, aluminij, železo, mangan, kalcij, magnezij, kalij in fosfor.

2.2.1.1 Baker (Cu)

Baker je običajno povezan z organskimi snovmi, kjer je adsorbiran na glinence in okside železa, aluminija in mangana. Je eden najmanj mobilnih mikroelementov, ki se naravno pojavlja v zemlji, prisoten pa je tudi v vseh rastlinah in živalih. Tla se z bakrom najpogosteje onesnažijo z gnojili, baktericidi in fungicidi uporabljenimi v kmetijstvu, njegovi viri pa izvirajo tudi iz rudarstva in industrije ter iz njegovih izdelkov (npr. bakrene cevi). Baker je za rastline, živali in človeka esencialen element, ki ima pomembno vlogo v encimskih reakcijah. Sodeluje pri metabolizmu sladkorjev in dušika, pri odpornosti proti boleznim in nastanku celičnih sten. Pomanjkanje bakra privede do anemije, nizkega števila belih krvnih teles, osteoporoze pri dojenčkih in otrocih ter do drugih skeletnih problemov. Kljub vsemu pa je izpostavljenost višjim koncentracijam bakra zdravju škodljivo. Akutna zastrupljenost pri zaužitju lahko povzročičasne gastrointestinalne težave s simptomi kot so slabost, bruhanje in trebušne bolečine, vodi lahko v razpad rdečih krvnih teles in pri zastrupitvi jeter celo do smrti. Kronična izpostavljenost pri visokih koncentracijah lahko povzroči poškodbe jeter in ledvic. V naravi so povprečne koncentracije bakra med 5 in 30 mg kg⁻¹, dosegaajo pa lahko tudi do 100 mg kg⁻¹⁽⁷⁾.

2.2.1.2 Cink (Zn)

Cink je lahko v okolju prisoten naravno v kamninah, v okolje pa se spušča tudi pri antropogenih aktivnostih. Uporaba cinka je zelo široka, zato lahko v okolje prehaja z onesnaževanjem atmosfere, z odlaganjem organskih odpadkov, z izpuščanjem odplak ali z uporabo agrokemikalij. Cink je za rastline, živali in ljudi esencialen element v sledovih, pomanjkanje cinka pri človeku pa vodi do kožnih obolenj in ran, lahko povzroči depresijo in anemijo ter zmanjša aktivnost imunskega sistema. Izpostavljenost večji količini cinka, kot posledica vdihavanja delcev onesnaženih tal, lahko povzroči motnje v reprodukciji in počasnejši razvoj zarodka. Cink je kovina, ki se uporablja v procesu galvanizacije jekla. Je umirjeno reaktiven, spaja pa se s kisikom in drugimi nekovinami. Je četrta najbolj uporabna kovina na svetu. Naravna vsebnost cinka v tleh je od 10 do 300 mg kg⁻¹, povprečno med 50 in 70 mg kg⁻¹. Pogosto se v tleh pojavlja v povečanih količinah, še posebej ob topilnicah in obratih težke industrije.

2.2.1.3 Kadmij (Cd)

Kadmij se kot posledica antropogenih virov, v anorganski obliki pogosto pojavlja v tleh, vodi in živih organizmih. Človek je kadmiju izpostavljen predvsem preko hrane, vpliv pa ima tudi življenjski slog (npr. kajenje). Absorpcija kadmija je v tankem črevesu zelo nizka (3 – 7 %), poveča pa se pri posameznikih s pomanjkanjem železa. Po absorpciji se kadmij veže na beljakovinske molekule metalotioneine in prenese predvsem v ledvice in jetra. Ledvice so za strupeno delovanje kadmija primarni tarčni organ,

od koder pa se kadmij zaradi razpolovnega časa v organizmu, ki traja od 10 do 30 let, izloča zelo počasi. Visok vnos kadmija lahko moti metabolizem kalcija, česar posledica je osteomalacija (zmanjšana mineralizacija in mehčanje kosti) ali osteoporoza (izguba gostote in krhkost kosti). Njegov vnos je povezan s povečanim tveganjem za razvoj raka pljuč, materničnega vratu, mehurja in dojk, dolgotrajno izpostavljenost pa povezujejo tudi s povišanim krvnim tlakom in sladkorno boleznijo. V epidemioloških študijah so ugotovili, da je na področjih ki so bolj onesnažena s kadmijem, povečana smrtnost za bolezni srca in ožilja. V neonesnaženih tleh se kadmij nahaja v zelo majhnih koncentracijah, največkrat med 0,01 in 7 mg kg⁻¹.

2.2.1.4 Krom (Cr)

Krom se pojavlja v kamninah, živalih, rastlinah ter zemlji in je lahko v trdni, tekoči ali plinasti obliki. Kromove spojine se vežejo v tla in ker so v usedlinah v vodi zelo obstojne, težko prehajajo tudi v podtalnico. Krom se uporablja v proizvodnji kovinskih zlitin, zaščitnih premazih za kovine (v galvanizaciji), v magnetnih trakovih, barvah in cementu, v sestavinah za talne obloge in drugih materialih. Topne oblike se uporabljajo za zaščito lesa. Kromove(VI) spojine so znane kot kancerogene za človeka, medtem ko so kromove(III) spojine esencialno hranilo. Vdihovanje visokih koncentracij lahko povzroča draženje nosne sluznice, razjede nosu, astmo, kašelj, oteženo dihanje in sopenje. Stik s kožo lahko povzroči razjede na koži, alergijske reakcije in otekline kože, medtem ko lahko dolgotrajna izpostavljenost kromu povzroči poškodbe jeter, ledvic, krvnega obtoka in živčnega tkiva. Visoke koncentracije kroma v tleh so lahko posledica naravnih procesov preperevanja kamninske osnove, kot je na primer fliš. V naravi tla vsebujejo od 5 do 1000 mg kg⁻¹ kroma, povprečno pa med 28 in 100 mg kg⁻¹.

2.2.1.5 Nikelj (Ni)

Nikelj je kovina, ki se naravno pojavlja v zelo majhnih koncentracijah v zemlji in hrani. Antropogeno ga najpogosteje uporabljajo za sestavino jekla in drugih kovinskih proizvodov. Človek je lahko niklju izpostavljen preko onesnaženega zraka, pitne vode, prehrane, kajenja, v nekaterih primerih pa tudi preko kože s kontaktom zemlje ali vode. Z uporabo rastlin v onesnaženi zemlji lahko v telo vnesemo povišane količine le tega, prav tako pa povišane količine niklja zaužijejo kadilci. Nikelj je v majhnih količinah esencialen, vendar takoj ko preseže določene meje, lahko postane za človeka nevaren. Povišane količine niklja lahko povzročijo: povišane možnosti za razvoj rakavih obolenj kot so pljučni, nosni, grlni in prostatni rak, slabost in omotico, dihalne napake, pljučno embolijo, napako pri rojstvu, astmo, kronični bronhitis, alergične reakcije, poškodbe srca, draženje dihal in pljučnico ter dermatitis. Do visoke koncentracije niklja v tleh lahko pride zaradi naravnih procesov preperevanja nekaterih magmatskih in metamorfnih kamnin. V svetovnem merilu tla vsebujejo od 5 do 1000 mg kg⁻¹ niklja, v povprečju pa od 20 do 100 mg kg⁻¹.

2.2.1.6 Svinec (Pb)

Svinec se v okolju pojavlja v organski in še bolj pogosto v anorganski obliki. Poleg kadmija in živega srebra je eden najpogostejših onesnažil v tleh. V naravi je prisoten predvsem zaradi antropogenih aktivnosti kot so industrijske dejavnosti, pa tudi kot posledica njihovega odlaganja odpadkov. Od leta 1970 so ga v Evropi uporabljali v barvah, gorivu, pločevinkah in vodnih cevih. Človek je svincu izpostavljen preko hrane – ki je vodilni vir vnosa in preko vode, zraka, tal in prahu. Absorpcija v prebavnem traktu odraslih je od 5 – 10 %, pri otrocih pa celo od 30 – 50 %, ki pa lahko določene sestavine (npr. vitamin C, vitamin D, beljakovine, maščoba in laktoza) absorpcijo še povečajo. Preko krvi se prenese do vseh mehkih tkiv v organizmu, vključno z jetri, ledvicami in kostmi. Največja skladišča svinca so kosti, skladiščeni svinec pa se lahko sprošča ob fizioloških (npr. nosečnost) ali patoloških (npr. osteoporoza) spremembah. V zgodnjih fazah otrokovega razvoja je izpostavljenost svincu lahko vzrok za trajne nevrološke in psihološke spremembe. Dojenčki in otroci so zaradi razvoja, presnovnih

posebnosti, hitrejšje absorpcije in večjega vnosa hrane na enoto telesne teže še posebej občutljiva skupina, pri nosečnicah pa je svinec lahko vzrok za prezgodnji porod, nizko porodno težo otroka in predporodno izpostavljenostjo ploda, v katerega svinec prehaja preko posteljice. Pri odraslih so študije ugotovile povezavo med nivojem svinca v krvi ter povišanim krvnim tlakom in kronično boleznijo ledvic. Internacionalna agencija za raziskave raka (IARC) ga uvršča med verjetne dejavnike tveganja za rakave bolezni. Zaradi dolge razpolovne dobe v organizmu, ki traja od 10 – 30 let, je tveganje za zdravje ljudi povezano z dolgotrajno izpostavljenostjo nizkim odmerkom svinca. Naravna vsebnost svinca v tleh se giblje med 2 in 200 mg kg⁻¹, vsebnost pa se razlikuje glede na uporabo tal.

2.2.1.7 *Aluminij (Al)*

Aluminij je mehka, nemagnetna in kovna srebrno bela kovina. V Zemljini skorji je za kisikom in silicijem tretji najpogostejši element in najpogostejša kovina. Zaradi velike reaktivnosti je v elementarni obliki izjemno redek, je pa prisoten v velikem številu različnih mineralov, kot je boksit.

V okolju je količina aluminija vse večja zaradi soli in kislin, ki ga raztapljajo, kislega dežja ter gnojenja. To se odraža tudi v rastlinah in hrani, ki jo zaužijemo. Zaradi prevelikih količin zaužitega aluminija smo tako bolj dovzetni za nekatere bolezni.

2.2.1.8 *Železo (Fe)*

Železo je esencialna prehodna kovina. Je četrti najpogostejši element v zemeljski skorji in najbolj zastopana prehodna kovina. Le redko ga najdemo v elementarni obliki, saj se večinoma nahaja v obliki železove rude. Tudi v telesu najdemo veliko železa, najpomembnejše je v proteinih hema, kjer ima funkcijo reducenta in oksidanta, ima pa tudi druge pomembne funkcije. Nezadostna količina železa v telesu lahko povzroči anemijo, škodljive posledice med nosečnostjo in oslabitev imunskega sistema. V prevelikih količinah je lahko zelo nevarno ali celo smrtno, saj povzroča cirozo jeter, sladkorno bolezen in popuščanje srca. Železo pomembno vpliva na barvo in rodovitnost prsti. Rdeča barva prsti pomeni, da vsebuje veliko železovih oksidov⁸.

2.2.1.9 *Mangan (Mn)*

Mangan je trdna, zelo krhka sivkasto bela kovina, na videz podobna železu. Zlahka oksidira, feromagnetna pa je le po posebni obdelavi. Najpomembnejši vir izpostavljenosti manganu so živila, še posebej riž in oreščki. Mangan je esencialen za različne vrste organizmov, saj ima vlogo ko-faktorja v določenih encimskih sistemih. V telesu je potreben za presnovo maščob, beljakovin in ogljikovih hidratov in je vključen v številne ostale procese v telesu, pomanjkanje mangana pa lahko povzroči oslabiljeno rast in skeletne nenormalnosti. Povzroča lahko tudi škodljive učinke tako pri ljudeh kot tudi pri živalih, še posebej na živčnem sistemu. Skupaj z železom tvori klorofil. V kislih tleh lahko najdemo veliko mangana, kar toksično deluje na rastline, medtem ko ga lahko v bazičnih tleh primanjkuje.

2.2.1.10 *Kalcij (Ca)*

Kalcij je svetlo siva zemljoalkalijska kovina. Je peti najpogostejši element v zemeljski skorji in najpogostejši mineral v telesu, saj je nujno potreben za življenje organizmov. Za razliko od aluminija v naravi opažamo, da kalcija primanjkuje, zaradi česar ga je potrebno dodajati z gnojili. Optimalna vsebnost kalcija v prsti je vsaj 7000 mg kg⁻¹.

2.2.1.11 *Magnezij (Mg)*

Magnezij je dokaj trdna, srebrno bela, lahka kovina, ki na zraku rahlo potemni. Gori z belim plamenom. Je osmi najpogostejši element v Zemljini skorji in tretji najpogostejši od raztopljenih v morski vodi. Je pomemben dejavnik pri rasti rastlin, sintezi beljakovin in delovanju mišic.

2.2.1.12 Kalij (K)

Kalij je mehka srebrno bela kovina, ki jo je moč rezati z nožem. Na zraku hitro oksidira, zato se ga hrani v petroleju, gori pa z vijoličnim plamenom. Je sedmi najpogostejši element v zemeljski skorji, veliko pa ga je tudi v morski vodi in organizmih. Uporablja se ga kot gnojilo, saj je nujno potreben za rast in razvoj rastlin in živali.

2.2.1.13 Kobalt (Co)

Kobalt je trda sijajna srebrnkasto bela kovina, ki ima magnetno lastnost. Nahaja se v naravi in ima podobne lastnosti kot železo in nikelj. Večina njegovih izotopov je nestabilnih in radioaktivnih. Najpomembnejši vir kobalta je zelena listnata zelenjava. Pomemben je za pospešeno tvorbo krvnih telescev in pri zdravljenju raka, ima pa tudi mnoge škodljive učinke, kot so hude poškodbe pljuč, astma, alergije in poškodbe kože. Antropogeni izvor kobalta je predvsem industrija plastičnih mas. V neonesnaženih tleh ga najdemo pri koncentracijah od 2 do 8 mg kg⁻¹.

2.2.1.14 Fosfor (P)

Fosfor je izjemno reaktivna nekovina, ki ni topna v vodi. Ob spajanju s kisikom oddaja bled lesk. V naravi ga lahko najdemo v različnih barvah (bela, rdeča, črna). Je nujno potreben element za življenje organizmov in se nahaja v vseh živih celicah. Največji del se ga v tleh nahaja v obliki anorganskih soli in organskih spojin. V nevtralnih tleh je dobro dostopen rastlinam, medtem ko je v močno kislih tleh težko dostopen. Najpogosteje se ga uporablja pri izdelavi gnojil, pa tudi za eksplozive, vžigalice in drugo.

2.2.2 Meje imisijske vrednosti težkih kovin v tleh

V preglednici 2 so prikazane vrednosti nekaterih težkih kovin v mg na kilogram suhe snovi in ocena onesnaženosti.^{9,10}

Preglednica 2: Onesnaženost tal glede na vsebnost nekaterih težkih kovin v tleh.

Težka kovina	Vsebnost kovine v tleh (v mg kg ⁻¹ suhih tal)			
	Ne presega mejne imisijske vrednosti	Presega mejno imisijsko vrednost	Presega opozorilno imisijsko vrednost	Presega kritično imisijsko vrednost
Cd	<1	≥1	≥2	≥12
Zn	<200	≥200	≥300	≥720
Pb	<85	≥85	≥100	≥530
Co	<20	≥20	≥50	≥240
Cr	<100	≥100	≥150	≥380
Cu	<60	≥60	≥100	≥300
Ni	<50	≥ 50	≥ 70	≥ 210
Stanje onesnaženosti	Tla so neonesnažena, vsebnosti kovin v tleh so v mejah običajnih.	Tla so neonesnažena, a povišane vsebnosti narekujejo previdnost.	Tla so glede na zakonodajo onesnažena.	Tla so glede na zakonodajo močno onesnažena.

2.2.3 Izpostavljenost težkim kovinam v Sloveniji

Raziskave v 90. letih prikazujejo različno onesnaženost okolja zaradi izpostavljenosti težkim kovinam. Povišane vsebnosti arzena, niklja in kroma so se pojavljale le na posameznih lokacijah, ki so običajno posledica točkovne onesnaženosti (divja odlagališča) in v matični kamnini (npr. vsebnost niklja v flišu na območju Kopra). Zaradi rudniško-topilniške dejavnosti sta se v Sloveniji onesnažili dve območji: zgornja Mežiška dolina, ki se je onesnažila s svincem, cinkom in kadmijem, ter Idrija, kjer so se tla v

mestu in okolici onesnažila z živim srebrom¹¹. Za obe območji velja, da se je del kovin izplavljajal nizvodno, tako se je povišala vsebnost živega srebra tudi v Anhovem, vsebnost cinka, svinca in kadmija pa se je povišala jugovzhodno od Maribora¹². Povišane vsebnosti kovin v tleh so lahko tudi posledica prometa in kmetijskih tehnologij.¹³ Težke kovine se v sedimentu Ptujkega jezera odlagajo vsa leta večinoma zaradi industrije in rudnikov, ki leži ob reki Dravi in njenih pritokih.

Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO) izvaja monitoring slovenskih voda. V letu 2006 je v svojem poročilu objavila naslednje vrednosti nekaterih kovin v sedimentu Ptujkega jezera¹⁴ (Preglednica 3).

Preglednica 3: Koncentracija nekaterih kovin v Ptujkem jezeru, 10.11.2006¹⁴.

Kovina	mg kg ⁻¹
Baker	56
Cink	1000
Kadmij	5,5
Krom	60
Nikelj	48
Svinec	380

Na vsrkavanje kovin v rastline vpliva njihova biološka dostopnost v vodni fazi, ki je odvisna od interakcije z drugimi elementi v tleh. Odvisna je pH tal, redoks potenciala in organskih snovi, ki vplivajo na kovine, da ostajajo v ionski obliki in s tem dostopne rastlinam.

2.3 Optična emisijska spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-OES)

Induktivno sklopljena plazma je močna metoda kemijske analize, ki jo je mogoče uporabiti za prepoznavanje količin kovin v vzorcih. Metoda zahteva uporabo utekočinjenih vzorcev. ICP analiza uporablja plazemsko baklo za izhlapevanje drobnih kapljic vzorca. Analiza ICP-OES (optična emisijska spektrometrija), ki sem jo uporabljala pri raziskovalni nalogi, se uporablja za prepoznavanje in merjenje elementov v najrazličnejših materialih, kot so trdne snovi, tekočine in suspenzije. Vzorci se uvajajo v plazmo z razpršilnikom, ki ustvarja majhne kapljice, te pa potekajo skozi razpršilno komoro in nato skozi centralno cev koncentričnega torch-a. Procesi desolvacije, uparjanja, atomizacije in ionizacije vzorca se pojavijo pri temperaturi 10.000 K. Trki ionov in elektronov argona v plazmi ionizirajo in vzbujajo atome analita. Vzbujeni atomi nato oddajajo različne frekvence svetlobe, ki so značilne za energijo prehoda za dani analit. Jakost svetlobe je sorazmerna s koncentracijo analita¹⁵. Ker je na tisoče potencialnih emisijskih črt, je izbor valovne dolžine analita bistvenega pomena za analizo^{17,16}. Na sliki 1 je shematski prikaz vnosa vzorca pri ICP – OES. Vzorec uvajamo v plazemski izvor s pomočjo razpršilca. Tekoči vzorec in tok argona prideta v stik pravokotno druga na drugega in vzorec se razprši v obliki aerosola. Aerosol vzorca nato pride v plamen s tokom argona skozi osrednjo cev¹⁸.

2.3.1 Optična emisijska spektroskopija (OES)

Metode emisijske spektroskopske analize temeljijo na lastnosti atomov, da le-ti pri določenih pogojih prehajajo zunaj orbital v energetske višje nivoje. Ta vzbujena stanja so za atome nestabilna in so zato kratkotrajna (10⁻⁸ s). Pri spontanem prehodu v nižja (osnovna) energetska stanja se sprošča energija v obliki elektromagnetnega valovanja. Valovna dolžina sevanja svetlobe je odvisna od razlike energij osnovnega in vzbujenega stanja^{17,18}.

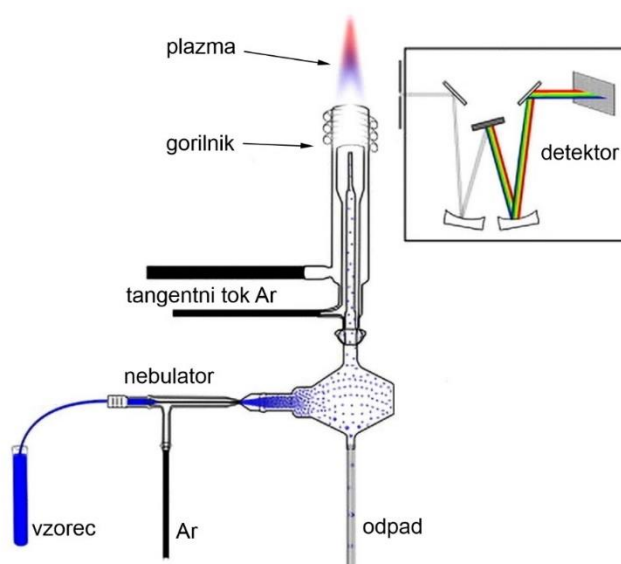
$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

kjer je: h Planckova konstanta, c hitrost elektromagnetnega valovanja [m s^{-1}], ν frekvenca elektromagnetnega valovanja [s^{-1}] in λ valovna dolžina [nm].

Atomi imajo lahko več vzbujenih stanj, ki so odvisna predvsem od dovedene energije pri vzbujanju. Možne prehode med posameznimi stanji opisujejo pravila kvantne mehanike. Vsak element ima značilna energetska stanja oziroma karakteristične elektronske prehode, zato je tudi spekter emitirane svetlobe za vsak element značilen in ga lahko uporabljamo za identifikacijo elementov v vzorcu (kvalitativna analiza). Intenziteta sevanje svetlobe je odvisna od števila vzbujenih atomov in je v neposredni zvezi z množino elementa v vzorcu in pogojev pri vzbujanju. Za čim večjo občutljivost emisijske spektroskopije mora biti razmerje med številom atomov v vzbujenem stanju in številom atomov v osnovnem stanju čim večje¹⁸.

$$\frac{N^*}{N^0} = \frac{g^*}{g^0} e^{-\Delta E / kT}$$

Kjer je: N^* število atomov v vzbujenem stanju, N^0 število atomov v osnovnem stanju, g^0 število deformiranih stanj nižjega energijskega nivoja, g^* število deformiranih stanj višjega energijskega nivoja, ΔE energije, potrebna da atom preide v višji energijski nivo [J atom^{-1}], k Boltzmannova konstanta ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) in T temperatura plamena [K].



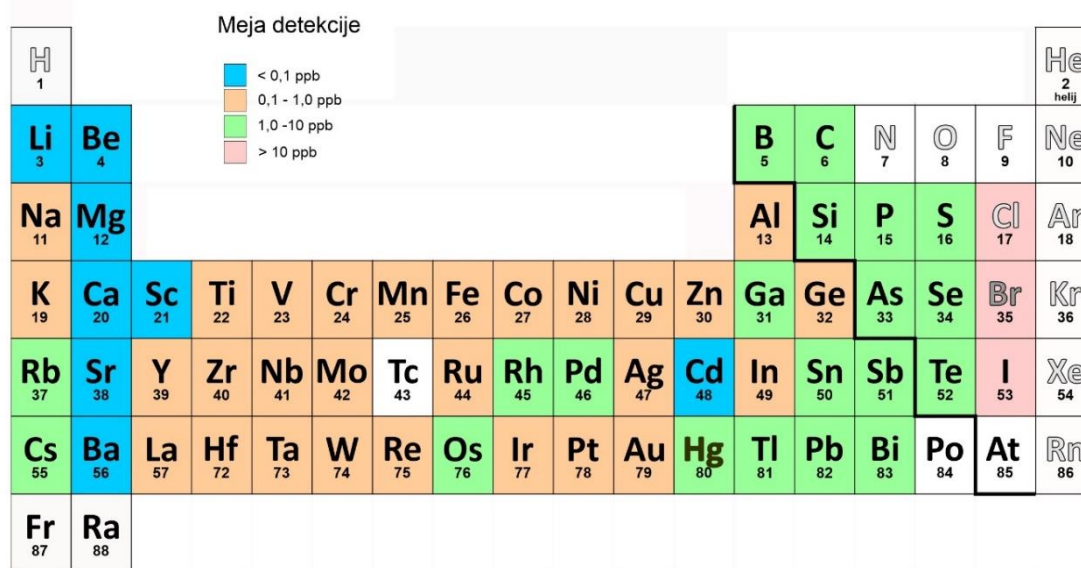
Slika 1: Shema ICP gorilnika. Temperatura v jedru plamena je okrog 10.000 K, 15-20 mm nad tuljavo pa okrog 6000-8000 K. Tangentni tok Ar je namenjen termični izolaciji cevki¹⁸.

Število vzbujenih atomov je odvisno predvsem od temperature, zato moramo pri emisijskih spektroskopskih metodah uporabljati izvore z visoko temperaturo. Uporabljamo lahko istosmerni ali izmenični električni lok, visokonapetostno iskro ali različne plazemske izvore^{17,18}.

Izvor ima dvojno nalogo: v prvi stopnji mora pretvoriti komponente vzorca v atomarno obliko (atomizacija), v drugi stopnji pa vzbuditi elektrone v atomih (ekscitacija). Obe stopnji vključujeta številne mehanizme, ki so odvisni predvsem od vrste izvora in narave vzorca.

ICP izvor je sestavljen iz treh koncentričnih kvarčnih cevi, skozi katere teče tok argona, katerega skupni pretok znaša $5,0 \text{ L min}^{-1}$ do 20 L min^{-1} . Argon se uporablja za generiranje plazme, kot izolator in kot nosilec vzorca. Aerosol vzorca vstopa v plamen s tokom argona od $0,30 \text{ L min}^{-1}$ do $1,5 \text{ L min}^{-1}$ skozi osrednjo cev. Ionizacijo argona za generiranje plazme iniciiramo z iskro iz Teslove tuljave. Okrog vrha zunanje cevi premera 2,5 cm je ovita vodno hlajena RF indukcijska tuljava, ki jo napaja radiofrekvenčni

generator. Ta proizvaja od 0,5 kW do 2 kW moči od 27 MHz do 41 MHz. Na nastale ione in elektrone vpliva fluktujuče magnetno polje (H), ki izhaja iz RF indukcijske tuljave. Ioni in elektroni znotraj tuljave krožijo po zaključeni poti. Ioni in elektroni se upirajo temu gibanju in posledica tega je ohmsko gretje. Temperatura plazme je 10.000 K in je tako visoka, da zahteva termično izolacijo zunanjega kvarčnega cilindra. To dosežemo s tangencialnim tokom argona okoli sten, ki nam hladi notranje stene osrednje cevi in usmeri plazmo radialno. Plazma ima intenzivno briljantno belo netransparentno jedro s plamenastim repom, ki izhaja iz plamena nekaj mm nad osrednjo cevjo. V območju 10 mm do 30 mm nad jedrom je plazma optično transparentna. Emisijska spektroskopska opazovanja se navadno izvajajo 15 mm do 20 mm nad indukcijsko tuljavo, kjer je sevanje ozadja skoraj brez argonovih črt, kar je primerno za emisijsko spektroskopsko analizo. Preden pridejo atomi vzorca do točke opazovanja za emisijsko spektroskopsko analizo, se 2 ms nahajajo pri temperaturi od 4.000 do 8.000 K. Čas in temperatura sta približno 2 do 3 - krat višja kot v najbolj vročem plamenu acetilen/ N_2O . Posledica tega je bolj popolna atomizacija vzorca. Zaradi tega imamo manj težav s kemijskimi interferencami. Majhen je tudi učinek ionizacijskih interferenc pri masni analizi, kajti koncentracija elektronov je velika v primerjavi s koncentracijo ionov vzorca. Plazma ima še več prednosti kot izvor za spektroskopsko analizo. Atomizacija namreč poteka v kemijsko inertni atmosferi argona, ki preprečuje tvorbo oksidov. Temperaturni profil plazme je enoten, zato pravimo, da je plazma optično tanek izvor. Posledica tega je linearnost umeritvene krivulje v območju šestih velikostnih redov. Kljub visoki temperaturi ni nevarnosti eksplozij, ker nimamo opravka s kemijskim procesom, v primeru težav se elektromagnetno polje samodejno izključi^{19,20}. Prednosti ICP–OES metode so dobra ponovljivost, nizke meje zaznavnosti, primerna je za široko koncentracijsko območje, kar omogoča veliko natančnost (0,5 – 5 %) in je uporabna za analizo trdnih in tekočih vzorcev¹⁸. Na **Slika 2** so prikazani elementi, ki jih lahko določamo z ICP–OES in tipične meje zaznave.



Slika 2: Prikaz elementov, ki jih lahko zaznamo z ICP-AES in tipične meje detekcije.

2.4 Električna prevodnost

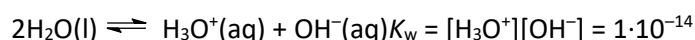
Električna prevodnost (σ) vode običajno merimo v enotah $\mu\text{S cm}^{-1}$ (mikro Simens na cm). Je lastnost vode, da prevaja električni tok, kar pa je odvisno od prisotnosti ionov v vodi (njihove koncentracije, gibljivosti, naboja in T vode ob merjenju). Je recipročna električnemu uporju vode in narašča s temperaturo.

$$\sigma = 1/\rho$$

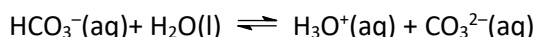
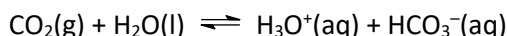
Električna prevodnost je indikatorski parameter in njena sprememba kaže tudi na onesnaženost voda. Na električno prevodnost pitne vode običajno vplivajo koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} in Cl^- ionov. Na podlagi prisotnosti teh ionov se električne prevodnosti voda spreminjajo. Tako je električna prevodnost vode $50000 \mu\text{S cm}^{-1}$, medtem ko deževnice $5 - 30 \mu\text{S cm}^{-1}$. Kvalitetna voda mora imeti čim nižjo električno prevodnost, to je med $300 - 500 \mu\text{S cm}^{-1}$. Električna prevodnost pitne vode se običajno ne spreminja, v kolikor pa se opazi sprememba električne prevodnosti pitne vode je to pokazatelj, ki priča da je morebiti prišlo do mešanja pitne vode s kakšnimi drugimi viri ali da gre za onesnaženje. Prav tako je spremljanje pH vrednosti vode eden izmed indikatorjev možnega onesnaženja voda.

2.5 pH

Vrednost pH (*potentia hydrogenii*) je merilo za kislost ali bazičnost raztopin. Po definiciji je pH vrednost vodne raztopine negativni dekadični logaritem koncentracije (aktivnosti) hidratiranih vodikovih ionov:



Ker je $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ in $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$, sledi, da je $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, kar pomeni, da je najmanjša vrednost pH enaka 0, največja pa je 14. Tako imamo pH lestvico od 0 do 14 s katero stopnjo kislosti oz. bazičnosti vodnih raztopin. Če je $\text{pH} = 7$ pomeni, da ima raztopina nevtralen pH, če je $\text{pH} > 7$ pomeni, da ima raztopina prebitek hidroksidnih ionov in je bazična, če je $\text{pH} < 7$, ima raztopina prebitek oksonijevih ionov in je kislota. V večini naravnih voda je pH povezan z raztapljanjem CO_2 v vodi, kar ima za posledico spreminjanje ravnotežja med hidrogenkarbonat (HCO_3^-) oz. karbonati (CO_3^{2-}) v vodi:



pH tudi vpliva na količino težkih kovin, ki jih rastline lahko absorbirajo. Na to seveda vplivajo še drugi dejavniki, kot so organske snovi in vsebnost fosforja v tleh. Za zmanjševanje količine toksičnih kovin, ki jih rastline vsrkavajo, se v tleh pH prilagodi med 6 in 7. Tako prst postane primernejša za kmetijstvo²¹.

Od kislosti in bazičnosti tal je v veliki meri odvisna dostopnost hranil za rastline, vpliva pa tudi na druge lastnosti, kot so puferna sposobnost, tekstura in vlažnost. Optimalni pH je hkrati zelo pomemben za vzdrževanje stabilne strukture tal, tvorbo humusa in biološko aktivnost. Po pH vrednosti delimo tla na 5 razredov (Preglednica 4).

Preglednica 4: Razdelitev tal glede na pH tal.

Razred	pH tal
močno kislota	< 4,5
kislota	4,5 – 5,5
zmerno kislota	5,6 – 6,7
nevtralna	6,8 – 7,2
alkalna	> 7,2

Optimalni pH tal je odvisen predvsem od teksture tal in vsebnosti humusa. Čim lažja so tla in čim več humusa vsebujejo, tem nižja je optimalna pH vrednost. Pri nas je treba pH vrednost tal kontrolirati praviloma vsakih 5 let in po potrebi apniti, saj moramo dandanes dosegati veliko količino pridelkov, pa tudi zaradi kislega dežja in izpiranja bazičnih kationov²².

Rastline imajo s koreninskim sistemom sekundarno vlogo pri stabilizaciji fizikalno kemijskih lastnosti tal, tako da preprečujejo erozijo, varujejo površje tal in zmanjšujejo vpliv dežja. Korenine v tla spuščajo nutiente, kar vzdržuje bogato mikrobiološko strukturo tal v rizosferi. Skoznje se absorbirajo onesnaževala in soli, ki jih rastlina kasneje metabolizira.

3 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorke sedimenta sem vzela na desnem breku Ptujskega jezera v bližini ptičje opazovalnice. V razmiku nekaj 100 m sem vzela sveži sediment (golo območje), sediment zaraščen s travo (travnato območje) in sediment na katerem so že rastle vrbe (vrbe). Pripravo sedimenta in vzorcev za merjenje, prav tako tudi vse meritve s spektrometrom ICP-OES opravila v kemijskem laboratoriju podjetja IKEMA d.o.o. v Lovrencu na Dravskem polju.

3.1 Kemikalije

- destilirana voda
- 37 % HCl
- 65 % HNO₃
- zlatotopka ($V(\text{HCl}) : V(\text{HNO}_3) = 3:1$)

3.2 Laboratorijska oprema in aparature

- pedološka sonda
- sušilnik
- kroglični mlin
- erlenmajerice
- gorilnik in hladilnik
- stresalnik
- centrifuga
- filtrirni papir
- pipeta
- bučka
- spektrometer ICP-OES
- pH meter
- konduktometer

3.3 Vzorčenje in priprava

Na golem predelu obrežja Ptujskega jezera sem označila območje ploščine 16 m² na katerem sem zarisala mrežo 4 m x 4 m. Na vsak meter sem vzela po en vzorec sedimenta (Slika 3), skupaj 16 vzorcev. Vzorce sem vzela s pomočjo pedološke sonde vzela. Enako sem naredila na travnatem območju in na območju, zaraščenem z vrbami (Slika 4). Vzorčila sem v skladu s standardom SIST ISO 18400-203:2019.

Vzorke sem najprej posušila v sušilniku na 40°C in jih zmlela na krogličnem mlinu (Slika 5), ter dobila zračno suh vzorec (Slika 6), na katerem sem izvajala nadaljnje analize. Ker končne rezultate vsebnosti kovin podajamo na suho snov (105°C) sem določila analizno vlago (približno 1 %), ki sem jo upoštevala pri rezultatih.



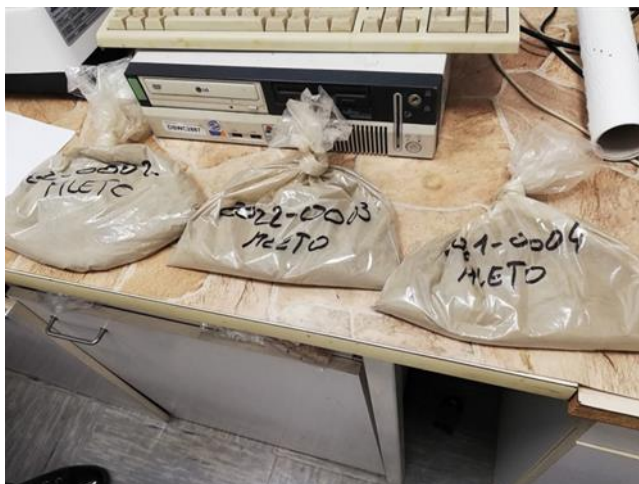
Slika 3: Območje jemanja vzorcev sedimenta (golo).



Slika 4: Območje jemanja vzorcev na travnatem sedimentu (levo) in zaraščenem z vrbami (desno).



Slika 5: Kroglični mlin



Slika 6: Zmleti zračno suhi vzorci

3.4 Priprava vzorcev za razklop v zlatotopki topnih frakcij

Na analitski tehnici sem v erlenmajerico zatehtala približno 3 g zračno suhega vzorca na najmanj 3 decimalna mesta natančno. Za vsak vzorec sem naredila dve paralelki. V eno erlenmajerico sem zatehtala laboratorijski kontrolni standard, drugo pa sem pustila prazno za pripravo slepe raztopine samo s kislinami.

V vsako od osmih erlenmajeric sem dodala eno kapljico vode, 21 mL 37 % HCl in 7 mL 65 % HNO_3 (zlatotopka).



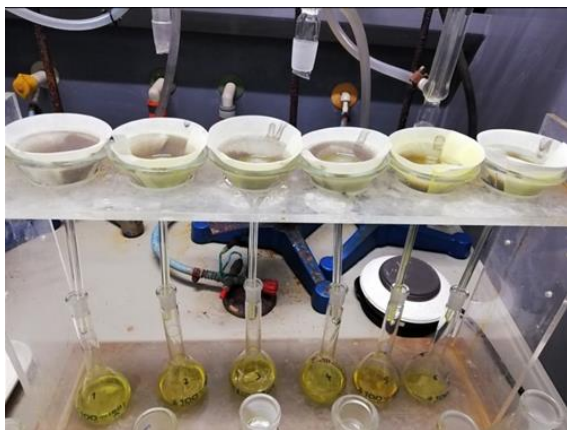
Slika 7: Tehtanje vzorcev za razklop v zlatotopki (levo) in raztopine po razklopu (desno).

3.5 Priprava vzorcev za merjenje s spektrometrom

Standardne raztopine sem najprej pustila stati 24 ur, nato sem jih 2 uri segrevala v erlenmajerici s povratnim hladilnikom. Vsebino sem nato prefiltrirala čez filtrirni papir v 100 mL bučko. Postopek je prikazan na sliki 8 in sliki 9.



Slika 8: Kuhanje standardnih raztopin (levo) in standardne raztopine po kuhanju (desno).



Slika 9: Filtriranje vzorcev (levo) in vzorci po filtriranju (desno).

Tako pripravljene vzorce sem s pomočjo pipete $1000 \times$ razredčila z destilirano vodo. Vzorci so tako bili pripravljeni za merjenje s spektrometrom.



Slika 10: Razredčeni vzorci

3.6 Priprava kalibracijskih raztopin za merjenje

S pomočjo spektrometra ICP-OES sem izmerila vsebnost izbranih kovin: Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn, K, Co, Cr, Cu, Cd, Mn in nekovine P. Najprej sem morala pripraviti kalibracijsko krivuljo s pomočjo raztopin z znano koncentracijo kovin.

Iz multielementarne raztopine s koncentracijo 1000 mg L^{-1} sem pripravila raztopine z naslednjimi koncentracijami vseh analitov: 0, 0,025, 0,050, 0,10, 0,50, 2,0 in $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. Pripravila sem tudi raztopine za kontrolo kalibracije na točkah $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ in $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ za prst in sediment.

Kalibracijsko krivuljo za fosfor sem naredila s pomočjo raztopin z naslednjimi koncentracijami fosforja: 0, 0,500, 2,50, 5,00, 7,50 in $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. Vse te raztopine sem pripravila iz raztopine, katere koncentracija fosforja je bila 1000 mg L^{-1} . Pripravila sem tudi raztopini za kontrolo kalibracije v točkah pri $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ in $10,0 \text{ mg L}^{-1}$.



Slika 11: Avtorica naloge ob spektrometru ICP-OES.

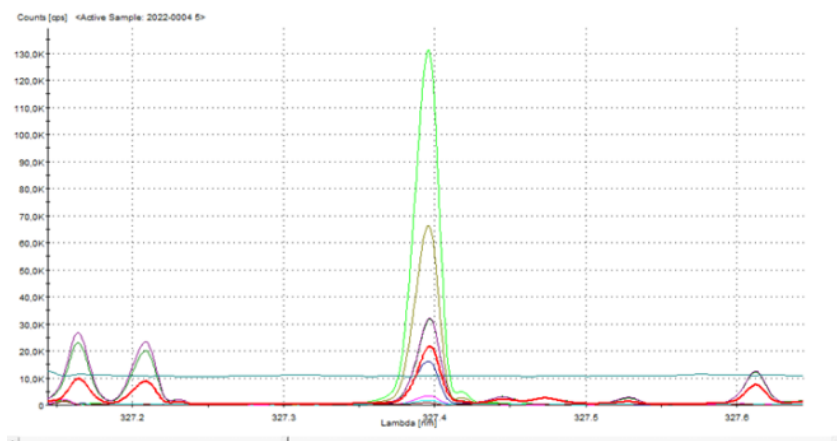
3.7 Postopek merjenja

Ko sem pripravila vse vzorce in kalibracijske raztopine sem pričela z meritvijo, tako da sem sledila programski shemi instrumenta.

Najprej sem izmerila kalibracijske raztopine od 0 do $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ za elemente : Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn, K, Co, Cr, Cu, Cd in Mn. Tako sem dobila umeritveno krivuljo, na podlagi katere je program v nadaljevanju merjenja določil koncentracijo elementov v vzorcih. Sledili sta dve meritvi za kontrolo kalibracije, s katerima sem na dveh točkah potrdila točnost kalibracije. Nadaljevala sem z meritvijo slepe raztopine, s čimer sem preverila ustrezno čistost kemikalij in steklovine ter zaznala morebitno kontaminacijo med postopkom razklopa. Nato sem izmerila vzorce v paralelkah in določila vsebnost posameznih elementov v mg L^{-1} , potem pa sem rezultate glede na maso, prostornino in analizno vlago preračunala na mg kg^{-1} s.s. (s.s. - na kilogram suhe snovi).

Sledila je meritve laboratorijskega kontrolnega standarda, ki vsebuje znano koncentracijo elementov. S pomočjo te meritve sem potrdila točnost celotnega postopka. Merjenje sem zaključila s ponovno meritvijo dveh točk za kontrolo kalibracije, s čimer sem zagotovila točnost postopka merjenja. Enak postopek sem ponovila za določitev celotnega fosforja, le da so bile koncentracije kalibracijskih raztopin med 0 in $10,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Izmerjene vrednosti sem preverila še s pomočjo spektrov na različnih spektralnih linijah.



Slika 12: Pregled spektralnih linij za baker.

3.8 Merjenje pH in električne prevodnosti

Vzorci sem pripravila v suspenziji v razmerju 1:5 (60 ml vzorca in 300 ml destilirane vode). Suspenzijo sem 60 minut stresala na stresalniku (slika 13) in nato pustila stati približno eno uro. Po posedanju sem vzorce postavila na magnetno mešalo in jih nežno mešala, medtem pa izmerila pH s pH metrom.

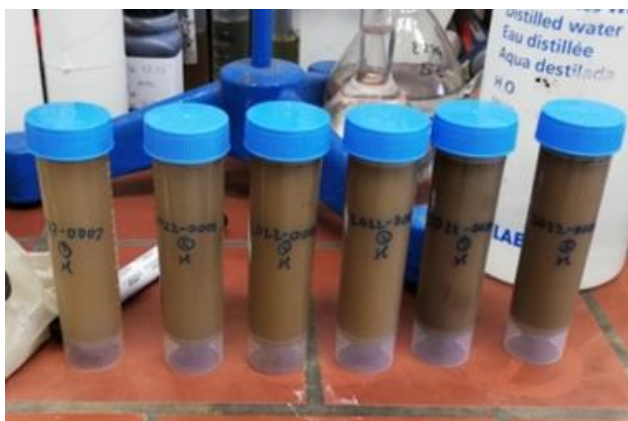


Slika 13: Stresalnik - priprava vzorcev za merjenje pH.

Tudi za merjenje električne prevodnosti sem pripravila suspenzijo (slika 14) vzorcev v razmerju 1:5 (60 ml vzorca in 300 ml destilirane vode). Suspenzijo sem 30 minut stresala na stresalniku, nato pa še 10 minut centrifugirala.



Slika 14: Suspenzije za merjenje električne prevodnosti.



Slika 15: Prefiltrirani vzorci (levo) in vzorci v centrifugi (desno).

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Koncentracije kovin in fosforja

Rezultate spektrometrične analize sem podala v preglednici 5 za sediment (golo), v preglednici 6 (za travnato) in v preglednici 7 (vrbe). Prikazani so rezultati slepe raztopine in dveh vzporednih vzorcev ter povprečne vrednosti. Prikazane so masne koncentracije in masni deleži elementov. Za izračuna masnih deležev sem uporabila naslednjo enačbo:

$$w_i = \frac{(\gamma_1 - \gamma_0) \times V \times C}{m}$$

$$C = \frac{100}{w_{dm}}$$

w_i – masni delež elementa v trdnem vzorcu, korigirana na suho snov [mg kg^{-1} s.s.]

γ_0 – masna koncentracija elementa v slepem vzorcu [mg L^{-1}]

γ_1 – masna koncentracija elementa v testnem vzorcu (1. paralelka) [mg L^{-1}]

γ_2 – masna koncentracija elementa v testnem vzorcu (2. paralelka) [mg L^{-1}]

V – prostornina [mL]

C – faktor suhe snovi

m – masa testnega vzorca [mg]

w_{dm} – masni delež suhe snovi [%]

Preglednica 5: Rezultati določanje kovin v mg na kilogram sedimenta (golo).

ELEMENT	SLEPA	1. PAR. [mg L^{-1}]	2. PAR. [mg L^{-1}]	1. PAR. [mg kg^{-1}]	2. PAR. [mg kg^{-1}]	POV. [mg kg^{-1}]	POV. [mg kg^{-1} s.s.] [†]
Al	0,11	715	689	24.016,19	23.405,36	23.710,78	23.726,20
Ca	0,07	1486	1555	49.918,70	52.829,48	51.374,09	51.407,50
Fe	0,094	1104	1063	37.084,89	36.112,73	36.598,81	36.622,62
Mg	0,064	817	841	27.444,35	28.571,20	28.007,77	28.025,99
Zn	0,017	49,9	53,4	1.675,78	1.813,71	1.744,75	1.745,88
K	0,157	112,2	98,6	3.764,00	3.344,65	3.554,32	3.556,64
Mn	0,012	15,41	15,76	517,28	535,05	526,16	526,51
P	0,047	23,57	24,66	790,24	836,24	813,24	813,77
Pb	0,054	12,98	13,41	434,24	453,78	444,01	444,30
Ni	0,009	1,127	1,161	37,56	39,14	38,35	38,37
Co	0,012	0,454	0,46	14,85	15,22	15,03	15,04
Cr	0,029	1,759	1,757	58,12	58,71	58,41	58,45
Cu	0,017	1,328	1,376	44,04	46,17	45,11	45,14
Cd	0,011	0,26	0,26	8,36	8,46	8,41	8,42

Masa 1. paralelka = 2,9767 g

Masa 2. paralelka = 2,9433 g

Volumen = 100 mL , Analizna vlaga = 0,065 %, w_{dm} = 99,935 %

Preglednica 6: Rezultati določanje kovin v mg na kilogram sedimenta (travnato).

ELEMENT	SLEPA	1. PAR. [mg L ⁻¹]	2. PAR. [mg L ⁻¹]	1. PAR. [mg kg ⁻¹]	2. PAR. [mg kg ⁻¹]	POV. [mg kg ⁻¹]	POV. [mg kg ⁻¹] ♦
Al	0,11	634	840	21586,58	28122,89	24854,73	24884,60
Ca	0,07	1387	1449	47230,72	48515,99	47873,35	47930,87
Fe	0,094	1084	1087	36911,49	36393,97	36652,73	36696,77
Mg	0,064	790	845	26900,60	28291,85	27596,22	27629,38
Zn	0,017	39,84	41,29	1356,14	1381,99	1369,06	1370,71
K	0,157	96,9	127,5	3294,50	4263,95	3779,23	3783,77
Mn	0,012	16,35	17,7	556,38	592,27	574,32	575,01
P	0,047	24,27	25,73	824,89	859,97	842,43	843,44
Pb	0,054	11,72	12,77	397,28	425,78	411,53	412,02
Ni	0,009	1,164	1,248	39,33	41,49	40,41	40,46
Co	0,012	0,477	0,519	15,84	16,98	16,41	16,43
Cr	0,029	1,577	1,766	52,72	58,16	55,44	55,51
Cu	0,017	1,31	1,38	44,03	45,64	44,84	44,89
Cd	0,011	0,19	0,21	6,10	6,66	6,38	6,39

Masa 1. paralelka = 2,9365 g

Masa 2. paralelka = 2,9865 g

Volumen = 100 mL , Analizna vlaga = 0,12 %, w_{dm} = 99,88 %

Preglednica 7: Rezultati določanje kovin v mg na kilogram sedimenta (vrbe).

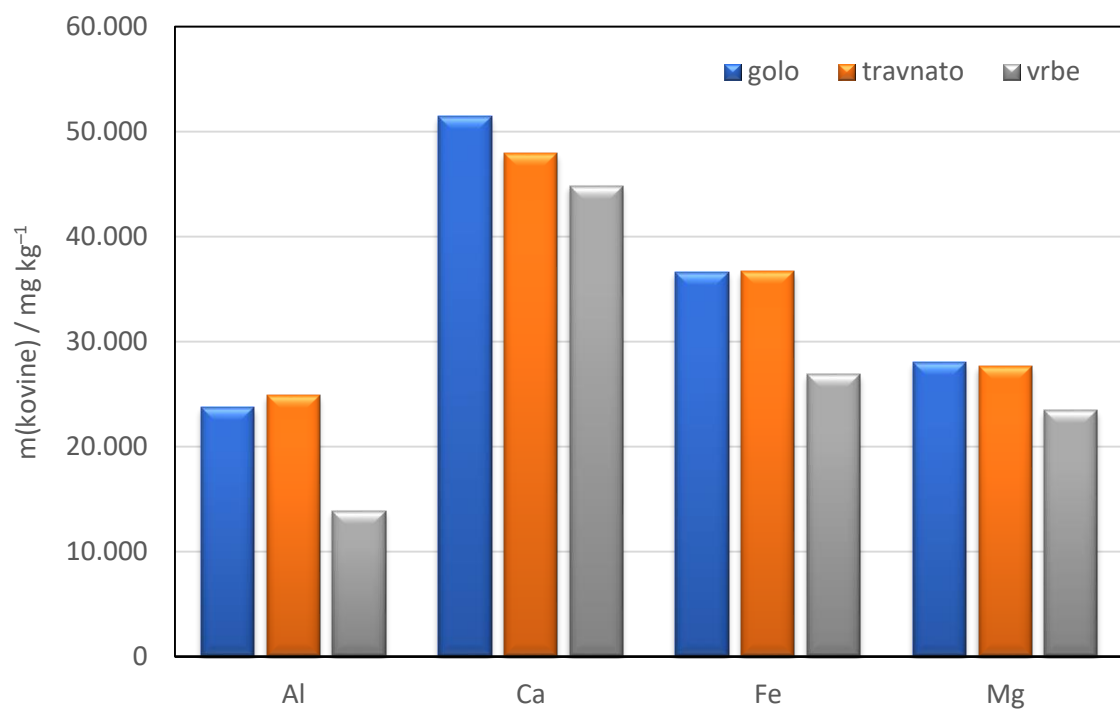
ELEMENT	SLEPA	1. PAR. [mg L ⁻¹]	2. PAR. [mg L ⁻¹]	1. PAR. [mg kg ⁻¹]	2. PAR. [mg kg ⁻¹]	POV. [mg kg ⁻¹]	POV. [mg kg ⁻¹] ♦
Al	0,11	361,8	468,2	11982,84	15791,98	13887,41	13887,41
Ca	0,07	1405	1279	46545,52	43147,33	44846,43	44846,43
Fe	0,094	833	773	27594,29	26075,57	26834,93	26834,93
Mg	0,064	703	698	23288,36	23546,30	23417,33	23417,33
Zn	0,017	28,89	27,19	956,57	916,74	936,65	936,65
K	0,157	54,8	65,3	1810,33	2197,73	2004,03	2004,03
Mn	0,012	10,48	10,83	346,81	364,97	355,89	355,89
P	0,047	20,93	19,39	691,86	652,58	672,22	672,22
Pb	0,054	8,43	8,74	277,50	293,04	285,27	285,27
Ni	0,009	0,764	0,88	25,01	29,38	27,20	27,20
Co	0,012	0,328	0,352	10,47	11,47	10,97	10,97
Cr	0,029	1,027	1,2	33,06	39,51	36,28	36,28
Cu	0,017	0,923	0,937	30,02	31,04	30,53	30,53
Cd	0,011	0,16	0,17	4,94	5,36	5,15	5,15

Masa 1. paralelka = 3,0184 g

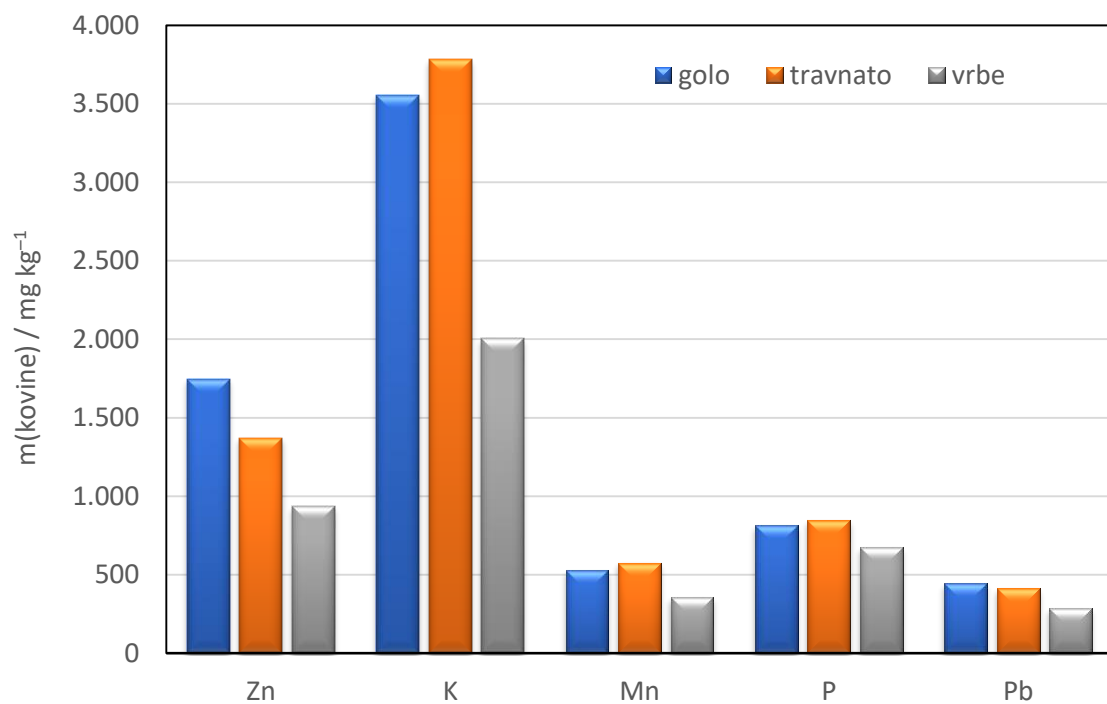
Masa 2. paralelka = 2,9641 g

Volumen = 100 mL , Analizna vlaga = 0,00 %, w_{dm} = 100 %

♦ Na suho snov (upoštevanje analizne vlage).

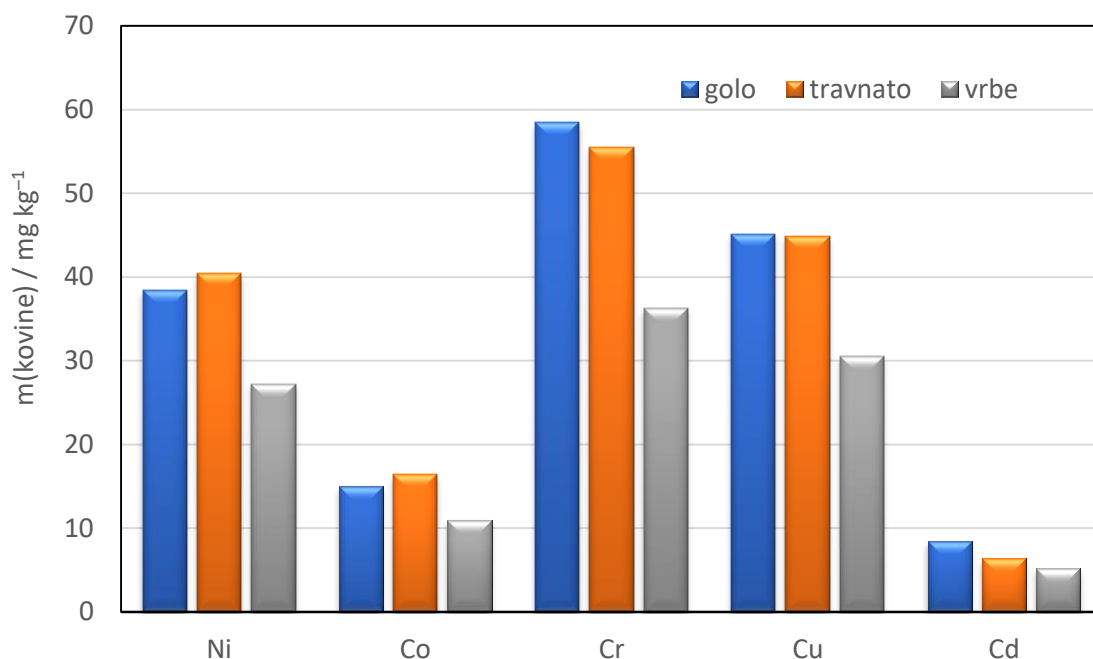


Slika 16: Koncentracije aluminija, kalcija, železa in magnezija na različnih območjih (golo, travnato in pod vrbbami).



Slika 17: Koncentracije cinka, kalija, mangana, fosforja in svinca na različnih območjih (golo, travnato in pod vrbbami).

Na slikah od 16 do 18 so podane koncentracije elementov primerjalno glede na meso vzorčenja. Na sliki 16 so prikazane koncentracije aluminija, kalcija, železa in magnezija v mg kg^{-1} . Koncentracije teh kovin so bile največje med vsemi izmerjenimi. Razen v primeru aluminija, koncentracije ostalih kovin padajo s starostjo balata oz. s časom zaraščanja. Največji padec je opazen v koncentraciji aluminija v sedimentu pod vrbbami.



Slika 18: Koncentracije niklja, kobalta, kroma, bakra in kadmija na različnih območjih (kolo, travnato in pod vrbbami).

Na sliki 17 so prikazane koncentracije cinka, kalija, mangana, fosforja in svinca v mg kg^{-1} . Pri kaliju, manganu in fosforju so opazne nekoliko zvišane koncentracije na travnatem območju v primerjavi z golim sedimentom. To zvišanje je med 3 in 9 %. Pri vseh elementih pa vidimo padec koncentracij v sedimentu pod vrbbami v primerjavi z golim sedimentom. Najbolj se zniža koncentracija kalija, to je za več kot 50 %.

Na sliki 18 so prikazane koncentracije niklja, kobalta, kroma, bakra in kadmija. Le v primeru niklja in kobalta vidimo majhno zvišanje v koncentraciji na travnatem delu (5 do 9 %). Pri vseh elementih pa lahko vidimo občutno nižje koncentracije kovin v sedimentu pod vrbbami. V preglednici 8 so podane primerjave med mesti vzorčenja za vse elemente, ki sem jih določala. Podana je tudi razlika v koncentraciji elementov med golim in s travo zaraščenim sedimentom, kot tudi razlika v koncentraciji elementov med s travo zaraščenim sedimentom in sedimentom pod vrbbami. Vidimo lahko, da je v polovici primerov koncentracija elementov v sedimentu, ki je zaraščen s travo, nekoliko večja. Primerjava v koncentraciji elementov v golem sedimentu z sedimentom pod vrbbami pa kaže večji padec v koncentraciji vseh elementov.

V preglednici 9 so podani primerjave zvišanja oz. znižanja elementov v sedimentu, ki je zaraščen s travo in v sedimentu pod vrbbami, glede na goli sediment. Rezultati so podani v odstotkih. Vidimo lahko, da so koncentracije aluminija, železa, niklja, kalija, kobalta in mangana nekoliko višje, od 0,2 do 9,2 %. Pri ostalih elementih se koncentracija za iste lege zmanjša za 0,5 do 24,1 %. Ista primerjava koncentracij elementov v sedimentu pod vrbbami v primerjavi z golim

sedimentom pa pokaže, da se koncentracija teh elementov zmanjša od 12,8 do 46,4 %. Najbolj se zmanjša koncentracija cinka, kalija in aluminija (od 42 do 46 %), kadmija, kroma, svinca, mangana in bakra (od 32 do 39 %), niklja, kobalta in železa (od 27 do 29 %), najmanj pa fosforja, magnezija in kalcija (od 13 do 17 %).

Preglednica 8: Vsebnost merjenih kovin v tleh in razlika v koncentraciji med posameznimi mesti vzorčenja.

Element	Golo [mg kg ⁻¹]	Travnato [mg kg ⁻¹]	Vrbe [mg kg ⁻¹]	Razlika (golo- travnato)	Razlika (golo-vrbe)
Al	23.726,2	24.884,6	13.887,41	1.158,40	-9.838,79
Ca	51.407,5	47.930,87	44.846,43	-3.476,63	-6.561,07
Fe	36.622,62	36.696,77	26.834,93	74,15	-9.787,69
Mg	28.025,99	27.629,38	23.417,33	-396,61	-4.608,66
Ni	38,374	40,45816	27,19911	2,08	-11,17
Pb	444,2966	412,0236	285,269	-32,27	-159,03
Zn	1.745,882	1.370,707	936,6517	-375,18	-809,23
K	3.556,636	3.783,768	2.004,031	227,13	-1.552,61
Co	15,04461	16,4255	10,96986	1,38	-4,07
Cr	58,45182	55,50538	36,28498	-2,95	-22,17
Cu	45,1367	44,88923	30,527	-0,25	-14,61
Cd	8,417902	6,38717	5,150291	-2,03	-3,27
Mn	526,5072	575,0109	355,8868	48,50	-170,62
P	813,7668	843,4439	672,2162	29,68	-141,55

Rezultate o koncentraciji težkih kovin v sedimentu, ki sem jih dobila s spektralno analizo, sem primerjala s podatki v preglednici 2, v kateri so tla razdeljena glede onesnaženosti. Primerjavo sem podala v preglednici 10. Opazimo lahko, da kobalt, krom, baker in nikelj na vseh območjih ne presegajo mejne imisijske vrednosti oz. sediment s temi kovinami ni onesnažen.

Preglednica 9: Delež elementov izmerjenih v sedimentu zaraščenim s travo in delež elementov v sedimentu pod vrbbami v primerjavi z golim sedimentom v odstotkih.

Element	Delež elementa v travnatem / %	Delež elementa pod vrbbami / %
Al	104,88	58,53
Ca	93,24	87,24
Fe	100,20	73,27
Mg	98,58	83,56
Ni	105,43	70,88
Pb	92,74	64,21
Zn	78,51	53,65
K	106,39	56,35
Co	109,18	72,92
Cr	94,96	62,08
Cu	99,45	67,63
Cd	75,88	61,18
Mn	109,21	67,59
P	103,6	82,6

Pri kadmiju in svincu vidimo, da na vseh območjih presega opozorilno vrednost, a sta še zmeraj pod kritičnimi vrednostmi. To pa pomeni, da prst ni primerna za sajenje vrtnin, saj obstaja velika verjetnost da bi kovine prehajale iz tal v vrtnine. Cink je edina kovina, ki močno presega kritične imisijske vrednosti.

Cink bi v večjih koncentracijah prehajal v rastline kot kadmij in svinec in prehranjevanje z rastlinami iz tega območja je močno odsvetovano. Večje koncentracije cinka so posledica vpliva tal in težke industrije na Koroškem. Preko reke Meže, ki priteka v Dravo se kovine v različnih oblikah nalagajo v sedimentu.

Preglednica 10: Primerjava nekaterih težkih kovin v analiziranem sedimentu z oceno onesnaženosti tal.

Težka kovina	Vsebnost kovine v tleh (v mg kg ⁻¹ suhih tal)						
	Ne presega	Mejno	Opozorilno	Kritično	Golo	Travnato	Vrbe
Cd	<1	≥1	≥2	≥12	8,4	6,4	5,2
Zn	<200	≥200	≥300	≥720	1.746	1.371	937
Pb	<85	≥85	≥100	≥530	444	412	285
Co	<20	≥20	≥50	≥240	15	16	11
Cr	<100	≥100	≥150	≥380	58	56	36
Cu	<60	≥60	≥100	≥300	45	5	31
Ni	<50	≥ 50	≥ 70	≥ 210	38	40	27

4.2 Rezultati meritev pH in električne prevodnosti

Rezultate meritev pH in električne prevodnosti sedimenta po posameznih področjih (golo, travnato, pod vrbami) sem podala v preglednici 11. Vse meritve sem opravila pri sobni temperaturi (20 °C). Opazimo lahko, da se pH s staranjem sedimenta povečuje. Glede na razdelitev tal po pH vrednosti v *Preglednica 4*, lahko opredelimo tla, na katerih nič ne raste (golo), še nevtralna, medtem ko so tla, zaraščena s travo in vrbami, že rahlo alkalna.

Vse meritve električne prevodnosti sem opravila pri sobni temperaturi (25 °C). Opazimo lahko, da se prevodnost s staranjem sedimenta zmanjšuje. Razlog je verjetno v nižji koncentraciji kovinskih ionov.

Preglednica 11: Izmerjene vrednosti pH in električne prevodnosti po območjih.

območje	golo	travnato	vrbe
pH	7,05	7,30	7,64
σ / mS cm ⁻¹	0,526	0,413	0,144

5 ZAKLJUČEK

Določala sem koncentracijo nekaterih elementov (Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn, K, Co, Cr, Cu, Cd, Mn in P) v sedimentu, ki se odlaga na brežinah Ptujskega jezera. Vzorce sedimenta sem izbrala glede starosti sedimenta. Nezaraščen sediment, sediment, ki je zaraščen s travo in sediment, zaraščen z vrbbami. Izmerila sem še pH tal in prevodnost tal. Ugotovila sem, da se koncentracija vseh elementov s staranjem sedimenta zmanjšuje, da se pH sedimenta povečuje od nevtralnega do rahlo bazičnega in da prevodnost tal pada.

Svojo hipotezo lahko potrdim, saj se je vsebnost vseh elementov v najstarejšem sedimentu (vrbe) zmanjšala v primerjavi s svežim sedimentom (golo). Znižanje koncentracije elementov je verjetno posledica prehajanja elementov iz tal v rastline, ki črpajo snovi iz prsti, na kateri rastejo. Nekaj jih je z izpiranjem gotovo odplavilo v globlje sloje zemlje ob predpostavki, da kovine v oksidativnem okolju iz netopne sulfidne oblike prehajajo v topno obliko in je s tem omogočen prehod elementov iz sedimenta v vodo.

Ugotovila sem, da nekaj toksičnih kovin, kot so kadmij, svinec in cink presega opozorilno imisijsko vrednost tudi v najstarejšem sedimentu. To pomeni, da so tudi z vrbbami zaraščena tla tam še vedno onesnažena, obremenjena in neprimerna za poljedelstvo. Presenetljiva je koncentracija cinka, saj le ta močno presega vrednosti, ki so značilne za kritično onesnažena tla in to za vsa tri analizirana območja. To je verjetno posledica težke industrije na Koroškem.

Zaradi ukrepov Covid-19 sem bila pri nalogi bila časovno omejena. Zaradi tega mi ni uspelo analizirati koncentracije kovin po globini sedimenta. Zavedam pa se pomanjkljivosti v nalogi. Več odgovorov o transportu kovin bi dobila, če bi analizirala sediment na istem področju v daljšem časovnem obdobju. Prav tako bi bilo v nadaljevanju naloge zanimivo analizirati še rastline, ki rastejo na tem območju.

Svojo hipotezo, da se koncentracija elementov v sedimentu s starostjo zmanjšuje, lahko potrdim.

6 LITERATURA

-
- ¹ <https://ptuijinfo.com/novica/lokalno/okoli-ptujskega-jezera-s-plinskimi-maskami/86834>. Dostopno dne: 27.12.2021
- ² Kakovosti jezer v letu 2009, Republika Slovenija, Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija republike Slovenije za okolje, https://www.arso.gov.si/vode/jezera/PORORO%C4%8CILO%20JEZERA%202009_splet.pdf. Dostopno dne: 3.1.2022.
- ³ T. Hojnik, Možnosti večnamenske rabe hidroenergetskega objekta - primer Ptujskega jezera, Slovenski vodar, 16, 20-26, 2005.
- ⁴ M. Zemljarič, Nekaterne naše reke so polne težkih kovin, Štajerski tednik, 11.8.2018.
- ⁵ S. Juvan, I. Čuš, T. Hojnik, Vodnogospodarski projekti, Pregled stanja in analiza obstoječih razmer v Ptujskem jezeru ter pilotni projekt čiščenja mulja, 2003, <http://mvd20.com/LETO2003/R32.pdf>. Dostopno dne: 18.1.2022.
- ⁶ A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Trace elements in soils and plants (3rd ed.). Florida, Boca Raton: CRC Press LLC, 413, 2001
- ⁷ M. Zupan, H. Grčman, F. Lobnik, Raziskave onesnaženosti tal Slovenije, 1962
- ⁸ Inštitut za varovanje zdravja Republike Slovenije, Onesnaženost vzorcev solate in rdeče pese z območja Celjske kotline s potencialno strupenimi elementi, 2013
- ⁹ UREDBA o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh, 1996
- ¹⁰ <https://www.kis.si/f/ffimg/File/OKENV/PDF/Preglednica.VsebnostTKvTleh.ukrepi.pdf>. Dostopno dne: 20.1.2022
- ¹¹ J. Pezdič, E.M. Hines, M. Horvat, J. Faganeli, Mercury in the Idrija Region and Northern Adriatic. RMZ – Materiali in geookolje; 48(1), 259, 2001.
- ¹² Agencija Republike Slovenije za okolje. Kazalci okolja v Sloveniji: [ZR12] Izpusti težkih kovin. Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija Republike Slovenije za okolje 2016. Pridobljeno 25.12.2021 s spletne strani: http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=768. Dostopno dne: 25.12.2021
- ¹³ L. Forstnerič, Težke kovine v okolju in njihov vpliv na zdravje ljudi. <https://liveforheartwarming.com/wp-content/uploads/2018/03/Tezke-kovine-v-okolju-in-njihov-vpliv-na-zdravje.pdf>. Dostopno dne: 13.1.2022
- ¹⁴ Poročilo o kakovosti jezer za leto 2006, Republika Slovenija, Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija republike Slovenije za okolje, https://www.arso.gov.si/vode/jezera/porocilo_jezera2006.pdf. Dostopno dne: 8.1.2022
- ¹⁵ Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, Second Edition, Edited by Steve J. Hill, 2006.
- ¹⁶ N. Lewen, The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 55, 653–661, 2011.
- ¹⁷ D.A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principles of instrumental analysis, 5th ed., Hartcourt Brace & Company, Philadelphia 1998.
- ¹⁸ Marjan Veber, Atomska emisijska spektrometrija, http://www.farmadrustvo.si/gradivo_p/Analizna%20kemija/PREDAVANJA/Emisija.ppt. Dostopno dne: 15.2.2022
- ¹⁹ D. Brodnjak Vončina, Analizna kemija II; Zbrano gradivo, Maribor, 2007.
- ²⁰ <http://www.miplaza.com/materialsanalysis/projects/technicalnoteschemicalanalysis/icpaesan.pdf>. Dostopno dne: 22.2.2022
- ²¹ Hindawi Publishing Corporation, A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation, 2011
- ²² R. Mihelič, J. Čop, M. Jakše, F. Štampar, D. Majer, S. Tojniko, S. Vrščič, Smernice za strokovno utemeljeno gnojenje

Analize sem izvajala v skladu z naslednjimi standardi:

Vzorčenje: SIST ISO 18400-203:2019 Soil quality - Sampling - Part 203: Investigation of potentially contaminated sites

Priprava vzorcev: SIST EN 16179:2013 Sludge, treated biowaste and soil - Guidance for sample pretreatment

Razklop z zlatotopko in meritev ICP: SIST EN 16174:2012 Sludge, treated biowaste and soil - Digestion of aqua regia soluble fractions of elements SIST-TS CEN/TS 16170:2013 Sludge, treated biowaste and soil – Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Merjenje pH: SIST EN 15933:2012 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of pH

Merjenje električne prevodnosti: SIST-TS CEN/TS 15937:2013 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of specific electrical conductivity