

58. srečanje mladih raziskovalcev Slovenije 2024

Vpliv prometa na onesnaževanje prsti s težkimi kovinami

Raziskovalna naloga

Raziskovalno področje: Varstvo okolja

Avtorja: Nejc Berlič
Gala Koletnik

Mentorica: Sanja Cvar, prof.



Maribor, april 2024

KAZALO VSEBINE:

POVZETEK	iv
ZAHVALA.....	iv
1 UVOD	5
1.1 Raziskovalno vprašanje	6
1.2 Hipoteze.....	6
1.3 Tehnike dela	7
2. TEORETIČNI DEL	8
2.1 Tla.....	8
2.1.1 Težke kovine v tleh	9
2.1.2 Cink v tleh	10
2.1.3 Železo v tleh	12
3. Spektrofotometrija	12
3.1 Induktivno sklopljena plazma, sklopljena z masnim spektrometrom ICP-MS.....	13
3 PRAKTIČNI DEL	15
3.1 Materiali in metode dela	15
3.1.1 Kemikalije	15
3.1.2 Steklovina in drobní inventar	15
3.1.3 Aparature	15
3.2 Priprava prsti.....	17
3.2.1 Izsušitev vzorcev	17
3.2.2 Žganje v peči	17
3.2.3 Dodajanje dušikove kisline prsti.....	19
3.2.4 Filtracija	20
3.3 Priprava umeritvenih premic	20
3.3.1 Umeritvena premica za cink.....	20
3.3.2 Umeritvena premica za železo.....	22
3.4 Rezultati.....	23
3.4.1 Koncentracija železa v prsti (s spektrofotometrom)	23
3.4.2 Koncentracije cinka v prsti (s spektrofotometrom)	24
3.4.3 Induktivno sklopljena plazma, sklopljena z masnim spektrometrom (ICP-MS) ...	25
3.4.4 Razprava	28
4 ZAKLJUČKI	29

5 DRUŽBENA ODGOVORNOST	30
6 VIRI.....	31

Kazalo slik:

<i>Slika I: Vsebnost cinka (mg/kg suhih tal) v zgornjem sloju tal, vzorčenih v obdobju med 1989 in 2007.</i> (http://agromet.mkgp.gov.si/Publikacije/raziskave_onesnazenosti_tal.pdf)	10
<i>Slika II: Ionske oblike in spojine, v katerih se Zn pojavlja v tleh</i> (https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fwww.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si)	11
<i>Slika III: Shema instrumenta IC MS Varian 820-MS</i> (https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%)	14
<i>Slika IV: Peč AuroDent (Lasten vir)</i>	16
<i>Slika V: Žarilni lončki s prstjo v peči (Lasten vir)</i>	19
<i>Slika VI: Filtracija vzorcev (Lasten vir)</i>	20
<i>Slika VII: ICP-MS v NLZOH (Lasten vir)</i>	25

Kazalo preglednic:

<i>Preglednica 1: Vzorci</i>	17
<i>Preglednica 2: Masa žarilnih lončkov/s prstjo/s prstjo po žganju pri lokaciji Pesnica (g)</i> ..	18
<i>Preglednica 3: Masa žarilnih lončkov/s prstjo/s prstjo po žganju pri lokaciji Kamnica (g)</i> ..	18
<i>Preglednica 4: Prikaz razredčitve železovih ionov in dodajanje KSC</i>	22
<i>Preglednica 5: Koncentracija železa v kg suhe prsti (g), lokacija Kamnica</i>	23
<i>Preglednica 6: Koncentracija železa v kg suhe prsti (g), lokacija Pesnica</i>	24
<i>Preglednica 7: Masa težkih kovin in natrija v kg suhe zemlje(mg/kg), (*Markelc, 2008, ** Bodek, 1988)</i>	26

Kazalo grafov:

<i>Graf 1: Umeritvena premica za cinkove ione, ki prikazuje odvisnost absorbance, merjene pri 614,9 nm, od masne koncentracije cinkovih ionov</i>	21
<i>Graf 2: Umeritvena premica za železove ione, ki prikazuje absorbanco, merjeno pri 468,9 nm, od masne koncentracije cinkovih ionov.</i>	22
<i>Graf 3: Koncentracija težkih kovin(mg/kg) v odvisnosti od oddaljenosti od roba cestišča(m)</i> ..	27

POVZETEK

Ljudje radi pridelujemo svoje lastne vrtnine, zavedamo se pomena samooskrbe, a mestni vrtnički in tudi mnoge njive se nahajajo v bližini prometnih cest. Vozila so vir onesnaževanja s težkimi kovinami (TK), ki se izločajo iz zavornih sistemov in pri obrabi gum.

Raziskovali smo vzorce prsti na dveh močno prometnih lokacijah. Vzorce smo pridobili na različnih oddaljenostih od ceste. Namen raziskave je bil preveriti, ali promet res vpliva na koncentracijo TK v prsti.

Predvidevali smo, da bo koncentracija TK v vzorcu, ki je najbližje cesti, večja kot koncentracija TK daleč od prometnice. Ugotovili smo, da to delno drži, in sicer za vzorce iz Pesnice. Prst v bližini ceste je bolj izpostavljena spiranju TK z dežjem.

Predvidevali smo tudi, da bodo vzorci na območju Pesnice vsebovali več TK kot vzorci iz Kamnice, ker je cesta v Pesnici bolj prometno obremenjena. Ta hipoteza delno drži. Vzorci prsti iz Pesnice so v primerjavi z vzorci iz Kamnice vsebovali več arzena, bakra, svinca in cinka.

Ključne besede: težke kovine, prst, promet, onesnaževanje, prometnice.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se mentorici za ves čas, ko je bila na razpolago pri dodatnih vprašanjih, obrazložitvah ter iskanju rešitev, prav tako pa tudi za ves njen trud, ki nam ga je posvetila. Takšne naloge ne bi mogli izvesti brez nje. Zahvala pa tudi vsem ostalim, ki so nas pri delu podpirali in bili razumevajoči. Zahvaljujemo se še Nacionalnemu laboratoriju za okolje in hrano, saj so nam prijazno vzeli vzorce in nam izmerili vsebnost težkih kovin v njih.

1 UVOD

Vsebnost TK v zemlji, predvsem cinka, je pritegnila našo pozornost zaradi predvidevanja, da se izločajo v okolje zaradi prometa. Kadar vozila zavirajo, se zaradi trenja iz zavor in gum izločajo trdni delci, ki vsebujejo TK. Le-te potem dež spere v prst v bližini cest. Trdne delce raznaša tudi veter.

Povečana svetovna populacija in naraščajoča letna poraba kovin na prebivalca neizogibno vodi v ekološke probleme zaradi široke razpršitve kovin v okolje. V tleh in vodah se TK naravno pojavljajo, vendar imajo lahko v prevelikih koncentracijah toksičen vpliv na žive sisteme, vendar so mnoge od njih v nizkih koncentracijah bistvene za zdravo življenje. Zelo pomembno je, da prepoznamo mejne koncentracije, ki ločijo zdrave organizme od nezdravih. Prav tako moramo prepoznati razlike v kemijski reaktivnosti in mobilnosti posameznih onesnaževalnih kovin v različnih naravnih okoljih, saj vplivajo na razporeditev v tleh, v hidrološkem sistemu in prehajanju skozi prehranjevalno verigo (Tiller, 1989). Eden najpomembnejših dejavnikov, ki vpliva na topnost in s tem dostopnost anorganskih nevarnih snovi (kovin), je kislost tal, ki jo izražamo s pH vrednostjo (Alloway, 1990). Kislost tal je odvisna od vsebnosti bazičnih kationov v matični podlagi (predvsem kalcija in magnezija), v zgornjih plasteh tal pa tudi od vsebnosti organskih snovi, ki rahlo znižajo pH. S staranjem tal se v naših klimatskih razmerah zaradi procesov izpiranja snovi skozi talni profil zgornje plasti tal počasi zakisajo. Kislost tal (oziroma talne raztopine) vpliva tako na absorpcijske razmere v tleh kot na specifično vezavo kovinskih kationov. Dostopnost kovin je na splošno večja v kislem okolju kot v bazičnem (Evans, 1989). V literaturi najdemo različne dokaze, da nizek pH poveča topnost in s tem mobilnost ter biodostopnost kovin. Predvsem Zn, Cd, Cu in v manjši meri tudi Pb so veliko bolj topni v pH območju 4–5 kot v pH območju 5–7 (Brummer in Herms, 1983). Vrednost pH vpliva tako na adsorpcijo kovin kot na specifično vezavo kovinskih kationov v netopne oborine oziroma komplekse z organsko-mineralnim delom trdne faze tal.

Cilj: Mnogi ljudje radi pridelujemo svoje lastne vrtnine, zavedamo se pomena samooskrbe, a mestni vrtički in tudi mnoge njive se nahajajo v bližini prometnih cest. Vozila so vir onesnaževanja s težkimi kovinami, ki se izločajo iz zavornih sistemov in pri obrabi gum. V raziskovalni nalogi smo se nameravali osredotočiti na cink, ker bi njegovo koncentracijo merili

z opremo, ki je na voljo v šolskem laboratoriju. Kasneje smo preučili še spreminjanje koncentracije dodatnih težkih kovin, saj smo pri analizi dobili pomoč NLZOH. V šolskem laboratoriju smo uporabili spektrofotometrično metodo. Vzeli smo vzorce tal, ki so različno oddaljeni od cest in primerjali vsebnost TK v njih. Za kontrolo smo vzeli tudi vzorce daleč stran od prometnic, saj je možno, da TK ne prehajajo v prst le iz vozil. Vzrok za onesnaževanje tal je lahko tudi industrija, nekaj TK pa je v prsti že iz kamninske podlage. Naša hipoteza je, da bližje je prst cesti, več TK vsebuje. Ne glede na bližino ceste pa predvidevamo, da prst ne vsebuje tolikšne koncentracije TK, da bi lahko ogrožala naše zdravje.

1.1 Raziskovalno vprašanje

Zastavili smo si naslednje raziskovalno vprašanje: Kako promet vpliva na vsebnost težkih kovin v prsti?

Prst je bila izbrana na območju ob močno obremenjenih cestah.

1.2 Hipoteze

Za nabrane vzorce smo postavili naslednje tri hipoteze.

Hipoteza 1: Koncentracija TK v vzorcu, ki je najbližje cesti, bo večja, kot je koncentracija TK v zemlji, daleč od prometnice.

Hipoteza 2: Koncentracija TK bo padala z oddaljenostjo od ceste, ker je prst v bližini ceste bolj izpostavljena spiranju težkih kovin z dežjem.

Hipoteza 3: Vzorci na območju Pesnice bodo vsebovali več TK, ker je cesta na tistem območju bolj prometno obremenjena kot cesta v Kamnici.

1.3 Tehnike dela

Pri izdelavi raziskovalne naloge smo:

- uporabili metodo dela z viri (pregled dostopne literature);
- pridobili različne vzorce prsti iz dveh prometno obremenjenih lokacij;
- vzorce prsti obdelali tako, da smo iz njih pridobili vzorčne raztopine TK;
- spektrofotometrično določili vsebnost železa v vzorcih;
- določili koncentracijo TK v vzorcih z ICP-MS.

2. TEORETIČNI DEL

2.1 Tla

Tla so površinski del litosfere. Zaradi počasnega nastajanja in regeneracije predstavljajo neobnovljiv naravni vir. Izpostavljena so številnim procesom degradacije in drugim nevarnostim, ki izvirajo iz naravnih ali antropogenih dejavnikov. To so erozija, zmanjšanje količine organskih snovi, lokalno in razpršeno onesnaženje, pozidava, zbijanje tal, zmanjšanje biotske raznovrstnosti, zaslanjanje, poplave in zemeljski usadi. Ne smemo pa pozabiti tudi dejstva, da tla kot odeja pokrivajo naše vire pitnih voda ter da pomembno vplivajo tudi na kakovost zraka (Žlebir, 2008). Glede na kemijsko sestavo onesnažila delimo v anorganske in organske nevarne snovi. Kemijska oblika in lastnosti spojine pogojujejo razgradnjo, adsorpcijo in mobilnost oz. gibljivost snovi v sistemu tla - rastlina - talna voda. Od tega in od nekaterih lastnosti tal je odvisen negativen ali celo toksičen učinek nevarnih snovi in njihova usoda v tleh. Organske in anorganske spojine se razlikujejo predvsem v tem, da se večina organskih spojin v tleh razgradi, anorganske pa se v tleh kopičijo. Seveda so izjeme tako pri organskih spojinah, saj so nekatere zelo obstojne (na primer klorirani in poliklorirani ogljikovodiki, ki ostanejo v tleh več let), kot tudi pri anorganskih spojinah, pri katerih poznamo zelo mobilne spojine (na primer nitrati, ki se lahko hitro sperejo iz tal). Za nekatere nevarne snovi obstajajo mejne vrednosti, ki jih opredeljuje Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih emisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS 68/96). Uredba velja za celotno območje Republike Slovenije in za vse vrste rabe tal. V njej so razloženi nekateri pojmi, ki jih uporabljamo pri vrednotenju tal z vidika vsebnosti nevarnih snovi. Najbolj bistveni del uredbe je priloga, v kateri so določene mejne, opozorilne in kritične vrednosti za: deset kovin (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Hg, Co, Mo, As), skupne fluoride, nekatere aromatske spojine (hlapni fenoli, benzen, etil benzen, toluen, ksilen), skupno vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAO), nekatere klorirane ogljikovodike (spojine PCB, DDT in derivati, HCH spojine, aldrin, dieldrin, endrin, atrazin, simazin) in ogljikovodike, ki izvirajo iz nafte (mineralna olja) (Ur. l. RS št. 68/96).

Onesnaženost tal s težkimi kovinami je pomemben problem, ki negativno vpliva na lastnosti tal in omejevanje okoljskih funkcij. Mikrobiološki dejavniki v tleh imajo temeljno vlogo v

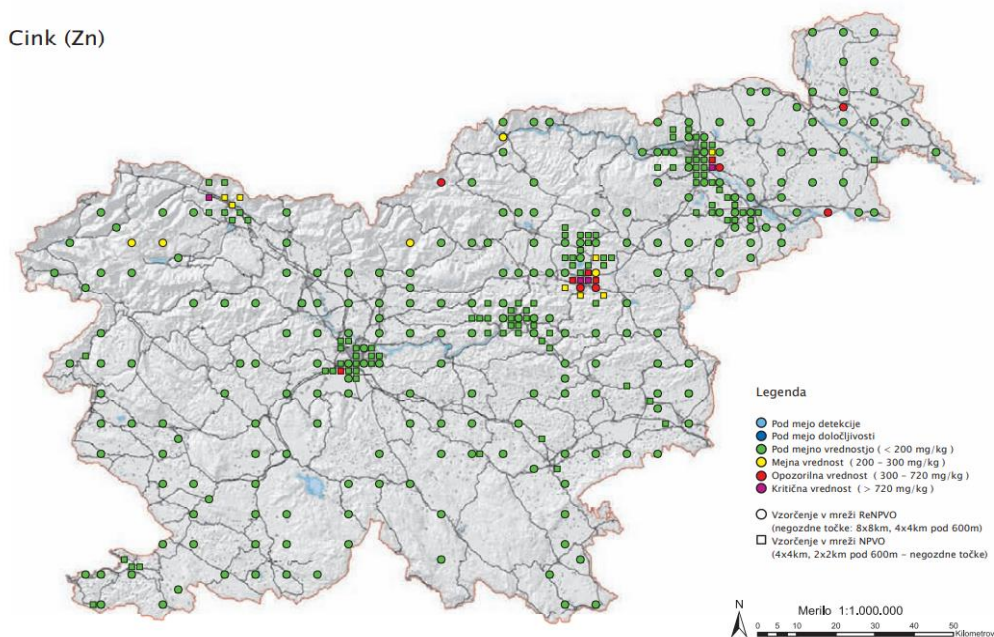
procesu razgradnje in mineralizacije organskih snovi, ki omogočajo recikliranje hranil (Castaldi, 2004). Težke kovine vplivajo na število, raznolikost in mikrobnost aktivnost mikroorganizmov v tleh. Povzročijo lahko upočasnitev hitrosti rasti in razmnoževanja mikroorganizmov v tleh, nato pa prevladajo počasneje rastoči mikroorganizmi z manjšo raznolikostjo in večjo odpornostjo proti težkim kovinam, vendar z zmanjšano biološko aktivnostjo (Šimon, 1999).

2.1.1 Težke kovine v tleh

Običajno so vsebnosti TK v zgornjih slojih tal (0–15 cm) večje kot v spodnjih. V zgornjih horizontih se zadrži več TK zaradi več organskih snovi (OS) in izpustov TK iz ozračja. V globljih slojih tal so večje vsebnosti TK posledica navoženih onesnaženih tal ali pa so tla onesnažena zaradi bivšega smetišča (Mekiffer in sod., 2000, cit. po Alloway, 2004) ali geogenega izvora (Davies in sod., 1979; Davies in White, 1981). Razmerje med antropogenim vnosom in naravnim izvorom težkih kovin v tleh je za nekatere kovine močno na strani antropogenega vnosa: Pb 100:1, Zn 21:1, Cd 15:1 in Cu 13:1 (Campbell in sod., 1983). Povečane koncentracije teh kovin so glavni kazalec človekove dejavnosti v okolju. Z geokemičnimi raziskavami rečnih sedimentov, šotič ter polarnega snega in ledu lahko dinamiko onesnaževanja okolja prek zraka ugotovimo tudi za več stoletij nazaj. V Evropi lahko na primer najdemo zanesljive dokaze izpred 2000 let o lokalnem onesnaževanju okolja s kovinami iz talilnic rimskega imperija. Močnejša akumulacija težkih kovin v okolju se je v Evropi začela z razvojem industrije pred približno 200 leti. Največkrat najdemo v tleh povečane koncentracije Cd, Pb, Zn, Cu, na nekaterih območjih pa so močno povečane tudi vsebnosti As, Be, Cr, Hg in Ni (Alloway, 1990).

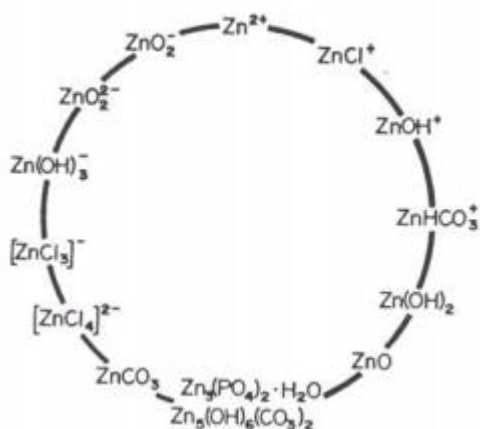
2.1.2 Cink v tleh

Po podatkih v literaturi je naravna vsebnost Zn v tleh od 10 do 300 mg/kg, povprečno med 50 in 70 mg/kg (Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Ross, 1996), v tleh ob topilnicah pa so vrednosti lahko tudi več 1000 mg/kg (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Cink se poleg Pb in Cd pogosto pojavlja v tleh v povečanih količinah, vendar bi radi opozorili, da je cink mikro hranilo in v določenih koncentracijah nujno potreben za rast in razvoj rastlin, prav tako pa tudi živali in človeka. Mejna emisijska vrednost naj bi presegala 4 % površinskih in 2 % podpovršinskih vzorcev. Največ takih vzorcev je iz urbanega območja Celja in Maribora. Zanimivo je, da je opozorilna vrednost največkrat (6 %) presežena v obdelovalnih tleh, vendar je velik delež takih tal v bližini industrijskih virov onesnaževanja. Ugotovljene medianske srednje vrednosti so večje, kot sta jih ugotovila Pirc in Šajn (1997), ki sta v geokemičnih raziskavah zgornjega sloja tal v Sloveniji določila mediano za Zn 77,5 mg/kg (116 vzorcev) (Zupan, Grčman, Lobnik, 2008, 33).



Slika I: Vsebnost cinka (mg/kg suhih tal) v zgornjem sloju tal, vzorčenih v obdobju med 1989 in 2007 (http://agromet.mkgp.gov.si/Publikacije/raziskave_onesnazenosti_tal.pdf).

Vsebnost cinka (Zn) v tleh je po precej obsežnih raziskavah na splošno med 10 in 300 ppm (delca na milijon). Zaradi svoje koncentracije se Zn vsekakor lahko šteje za element v sledovih v tleh. Najpogosteje se pojavlja v litosferi kot mineral ZnS (sfalerit). Zdi se, da je Zn razpršen po vsej mineralni frakciji tal. Verjetno se zadržuje v kristalnih mrežah z izomorfno substitucijo in kot okluzivni ioni. Ker je element v sledovih, ga običajno obdajajo številne druge trdne faze. Zn se lahko zadržuje tudi na izmenjevalnih mestih in se adsorbira na trdnih površinah. Pridelki se razlikujejo po občutljivosti na pomanjkanje cinka. Pomanjkanje Zn se pogosto pojavlja na tleh z omejenimi koreninskimi območji. Premik Zn do korenin rastlin je odvisen od dejavnikov intenzivnosti (koncentracije) in dejavnikov zmogljivosti (sposobnosti dopolnjevanja). Povečanje pH zmanjša topnost cinka v tleh in s tem zmanjša koncentracijo, koncentracijski gradient ter s tem sprejem in razpoložljivost Zn za rastline (W. L. Lindsay, 2008). Najbolj pogosta in mobilna oblika Zn so Zn^{2+} ioni. Prisotnost topnih Zn organskih kompleksov in anionskih oblik Zn lahko kaže na topnost in dostopnost Zn v tleh (Kabata-Pendias in Pendias, 1984).



Slika II: Ionske oblike in spojine, v katerih se Zn pojavlja v tleh (<https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fwww.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si>).

2.1.3 Železo v tleh

Železo (Fe) je nujno potrebno za rastline in živali ter je četrti najpogostejši element in druga najpogostejša kovina v zemeljski skorji. V kultiviranih tleh je Fe večinoma prisoten v obliki Fe^{3+} in Fe^{2+} v oksidacijskem oziroma redukcijskem okolju. Na dostopnost Fe za rastline vplivajo kislost tal, organske snovi v tleh, zračnost tal, prisotnost ali odsotnost drugih makro in mikrohranil itd. Železo je potrebno za biogenezo in delovanje klorofila, prenos energije, metabolizem celic, vezavo dušika (N) in dihanje rastlin (Patra, 2021). Oksidacijski in alkalni pogoji spodbujajo obarjanje netopnih železovih Fe^{3+} oksidov, medtem ko kisli in redukcijski pogoji spodbujajo raztapljanje železovih (Fe^{2+}) spojin. Težko je določiti posebno referenčno vrednost za železo v tleh, saj je biološka dostopnost za rastline in posledična toksičnost odvisna od razmer v tleh, značilnih za posamezno lokacijo (pH, stanje tal in vode) (U. S. Environmental Protection Agency, 2003).

3. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je pogosta tehnika v znanstvenih raziskavah, še posebej na področjih, kot so kemija, biokemija in molekularna biologija. Ta pristop vključuje merjenje absorbance vzorca glede na valovno dolžino vpadne svetlobe. Z izvedbo teh meritev je možno pridobiti pomembne informacije o koncentraciji snovi v vzorcu, kar omogoča izvedbo tako kvalitativnih kot kvantitativnih analiz.

Postopek spektrofotometrije je precej preprost. Vključuje postavitve vzorca v prozorno celico ali kiveto, ki omogoča prehod svetlobe. Vzorec je izpostavljen viru svetlobe, ki oddaja niz valovnih dolžin. Detektor nato meri jakost svetlobe, ki prehaja skozi vzorec. Nato primerjamo to intenziteto z jakostjo vpadne svetlobe ter izračunamo absorbanco vzorca. Absorbanca je povezana s koncentracijo snovi v vzorcu z Lambert-Beerovim zakonom (Polaridad.es, 2024).

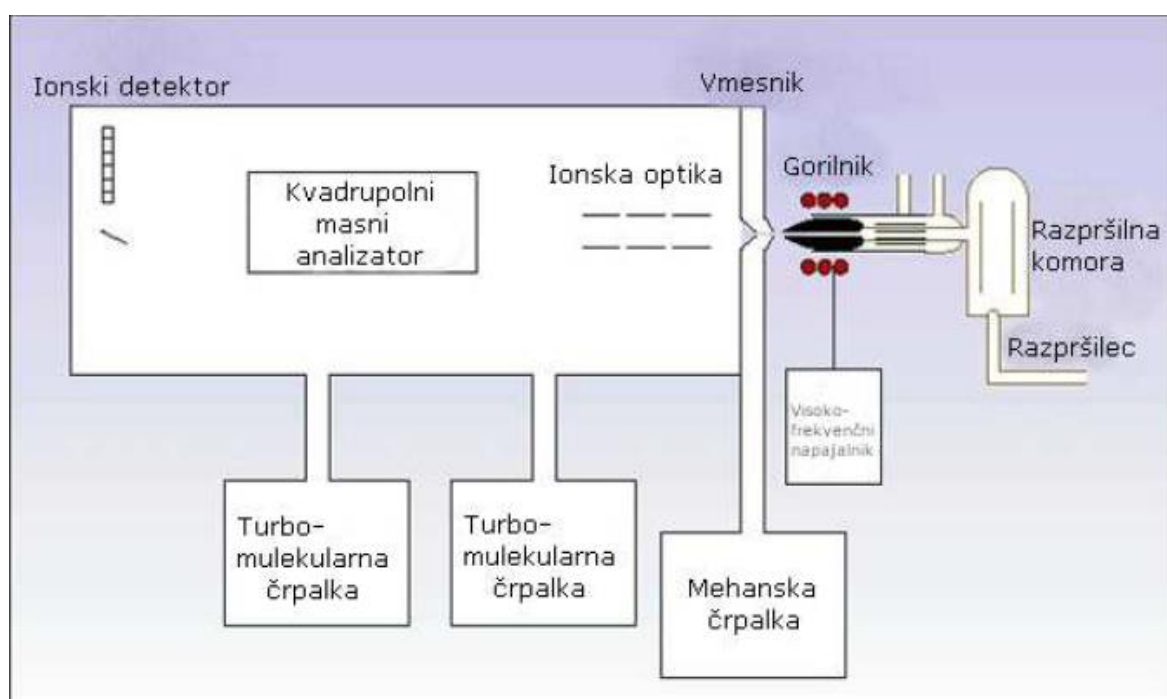
3.1 Induktivno sklopljena plazma, sklopljena z masnim spektrometrom ICP-MS

Induktivno sklopljena plazma z masno spektrometrijo (ICP-MS) je bila razvita v zgodnjih osemdesetih letih prejšnjega stoletja. Odkar je bila uvedena, se je uveljavila kot ena najpomembnejših tehnik za analizo mikro in makro elementov na številnih področjih kemije. Odlikuje jo raznolikost določenih elementov, široko delovno območje, visoka občutljivost, ki omogoča doseganje nizkih mej detekcije, hitrost analize ter možnost izotopskih analiz. ICP-MS se izkaže kot izjemno občutljiva analitska metoda, ki omogoča hkratno določanje raznolikega nabora elementov v kratkem časovnem okviru.

Z uporabo peristaltične črpalke učinkovito vodimo tekoči vzorec skozi sistem uvajanja vzorca, ki ga sestavljata razpršilec in razpršilna komora. Z uporabo razpršilca, skozi katerega vnašamo argon, tvorimo aerosol. Ta aerosol potuje v razpršilno komoro, kjer se večji delci filtrirajo, medtem ko manjši nadaljujejo pot v plazmo. Nadzor nad temperaturo razpršilne komore preprečuje nihanje signala, ki bi lahko nastalo zaradi hitrih sprememb temperature v aparaturi. Nizka temperatura v razpršilni komori tudi preprečuje, da bi vodni vzorci preveč ohladili plazmo, hkrati pa zmanjšuje nastajanje oksidov. S tem zagotavljamo stabilno in učinkovito delovanje celotnega sistema.

Plazmo ustvarimo v gorilniku s pomočjo visokofrekvenčne ionizacije argona. Ioni A^+ in elektroni se v plinski fazi integrirajo z visokofrekvenčnim magnetnim poljem, ki ga ustvari Teslova tuljava, ovita okoli gorilnika. Posledica te interakcije je sproščanje toplote, kar ustvari visoke temperature, potrebne za tvorbo plazme. Temperatura plazme doseže impresivnih 10.000 kelvinov. V plazmi se delci aerosola hitro posušijo, razpadejo na molekule, atomizirajo in ionizirajo. Celoten proces se odvije v zelo kratkem času, saj traja le 10 milisekund. Ker nastanek kationov v plazmi poteka pri atmosferskem tlaku, medtem ko masni analizator deluje v vakuumu, je potreben dodatni vmesnik. Ta vmesnik je sestavljen iz dveh stožčastih konusov, izdelanih iz niklja, ki sta nameščena v ohlajenem kovinskem ohišju, da preprečita poškodbe zaradi toplote plazme. V sredini obeh konusov sta odprtini, pri čemer je v prvem konusu odprtina velikosti 1 mm, v drugem pa 0,5 mm. Kationi potujejo skozi te odprtine in nato do ionske optike.

Ionska optika, sestavljena iz leč, usmeri katione v masni analizator ter odstrani nezaželene nevtralne ione in fotone. Kvadrupolni masni analizator vključuje štiri vzporedne prevodne palice. S kombinacijo enosmerne (DC) in izmenične (AC) napetosti katione v masnem analizatorju loči glede na razmerje m/z (masa/naboj). Detektor nato pretvori te ločene katione v električni tok, ki se uporabi za analizo in zaznavanje sestave vzorca. Ta kompleksni postopek omogoča natančno in selektivno analizo plazme ter identifikacijo kationov glede na njihovo maso in naboje (Flajšman, 2011).



Slika III: Shema instrumenta IC MS Varian 820-MS (<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%>).

3 PRAKTIČNI DEL

3.1 Materiali in metode dela

3.1.1 Kemikalije

Uporabljene kemikalije:

- deionizirana voda,
- dušikova kislina (HNO_3),
- cinkov sulfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$),
- železov nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$),
- kalijev tiocianat (KSCN).

3.1.2 Steklovina in drobni inventar

Uporabljena steklovina in drobni inventar:

- 30×25 mL merilna bučka,
- lij,
- filtrirni papir,
- polnilne pipeta 5 mL,
- mikro pipeta 10-100 μL ,
- merilne pipete,
- epruvete.

3.1.3 Aparature

Uporabljene aparature:

- spektrofotometer Vernier SpectroVis Plus,
- induktivno sklopljena plazma, sklopljena z masnim spektrometrom (ICP-MS) PerkinElmer ICP NexION 2000,
- sušilnik Instrumentaria ST-01/02,

- peč AuroDent TYP 1206 B,
- računalnik z aplikacijo Logger Pro,
- tehtnica Kern EV 600-2M.



Slika IV: Peč AuroDent (lasten vir).

3.2 Priprava prsti

Preglednica 1: Vzorci

	Pesnica					Kamnica				
Lokacija	Veliko pesniško krožišče					Konec Morskega jarka, cesta proti Kamnici				
Ime vzorca	P1	P2	P3	P4	P5	K1	K2	K3	K4	K5
Oddaljenost od ceste (m)	0,5	1	4	10	30	0,1	0,5	2	5	10

3.2.1 Izsušitev vzorcev

Najprej smo vzorce, ki smo jih pred tem sušili na zraku, dali še v sušilnik, da bi jih popolnoma izsušili. Zemljo smo naložili v petrijevko in večje delce (kamenje, les) odstranili s pinceto. Ko so bili vzorci že nekaj časa v sušilniku, smo jih stehali in jih dali nazaj v sušilnik. Po petih minutah smo jih ponovno stehali, da bi preverili, če so vzorci popolnoma izsušeni. Če se masa ni spremenila, so bili vzorci pripravljene za žganje v peči.

3.2.2 Žganje v peči

Vse žarilne lončke smo pred dodajanjem prsti stehali, saj niso bili enaki, zato niso imeli enake mase. V stehane žarilne lončke smo natehtali približno 20 g izsušene prsti, nato pa jih stehali z žarilnimi lončki skupaj. Za vsako lokacijo smo imeli 15 žarilnih lončkov, torej smo pri vsaki lokaciji imeli za vsak vzorec prsti 3 žarilne lončke z enako prstjo, ki smo jih označili z A, B in C. V peči smo jih žgali pri 880 °C 5 ur. Vzorce smo po žganju z žarilnimi lončki stehali, da bi videli, koliko organskih snovi smo odstranili.

Preglednica 2: Masa žarilnih lončkov/s prstjo/s prstjo po žganju pri lokaciji Pesnica (g)

Vzorec	Stanje	Masa (g)				
		P1/0,5 m	P2/1 m	P3/4 m	P4/10 m	P5/30 m
A	Masa žarilnega lončka	27,64	27,66	19,28	30,81	19,39
	Masa žarilnega lončka s prstjo	41,73	47,87	39,43	50,36	39,42
	Masa žarilnega lončka s prstjo po žganju	38,87	45,60	34,99	47,91	36,65
B	Masa žarilnega lončka	26,87	21,28	24,75	25,93	23,90
	Masa žarilnega lončka s prstjo	46,99	41,22	44,49	45,99	43,89
	Masa žarilnega lončka s prstjo po žganju	44,02	39,26	40,04	43,53	41,03
C	Masa žarilnega lončka	26,28	23,65	21,44	25,22	26,06
	Masa žarilnega lončka s prstjo	46,80	43,65	41,64	45,86	46,28
	Masa žarilnega lončka s prstjo po žganju	43,50	41,41	37,22	43,35	43,44

Preglednica 3: Masa žarilnih lončkov/s prstjo/s prstjo po žganju pri lokaciji Kamnica (g)

Vzorec	Stanje	Masa (g)				
		K1/0,1 m	K2/0,5 m	K3/2 m	K4/5 m	K5/10 m
A	Masa žarilnega lončka	26,01	23,63	30,86	26,41	27,72
	Masa žarilnega lončka s prstjo	46,00	43,64	50,93	46,40	47,84
	Masa žarilnega lončka s prstjo po žganju	42,14	40,45	44,42	43,77	46,10
B	Masa žarilnega lončka	21,66	19,34	21,41	26,88	21,26
	Masa žarilnega lončka s prstjo	41,66	39,38	41,39	46,90	41,26
	Masa žarilnega lončka s prstjo po žganju	37,89	36,12	35,00	44,40	39,54
C	Masa žarilnega lončka	25,18	25,92	23,86	24,71	19,25
	Masa žarilnega lončka s prstjo	45,19	45,98	43,82	44,70	39,24
	Masa žarilnega lončka s prstjo po žganju	41,47	42,78	37,62	42,02	37,54



Slika V: Žarilni lončki s prstjo v peči (lasten vir).

3.2.3 Dodajanje dušikove kisline prsti

Vzorci, ki so prišli iz peči, smo zdrobili v različne čaše in iz žarilnih lončkov poskušali odstraniti vso prst. Ko so bili vsi vzorci v svojih čašah, smo jih premestili v digestorij. Vsakemu vzorcu smo dodali 15 mL koncentrirane dušikove kisline. S tem smo poskušali doseči, da bi se vse kovine raztopile v kislini. Opazili smo, da se je iz nekaterih vzorcev bolj kadilo kot iz drugih. Zmes smo pustili v digestoriju še en dan, da je reakcija potekla do konca.

3.2.4 Filtracija

Vzorcem prsti in dušikove kisline smo dodali malo destilirane vode, pomešali in dali v lij, na katerem je bil filtrirni papir, ter lovili filtrat v 25 mL merilne bučke. Ko se je vse prefiltriralo, smo v merilne bučke dolili destilirano vodo do oznake. S tem so bili naši vzorci pripravljene na meritve s spektrofotometrom in ICP-MS.

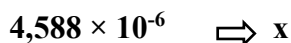
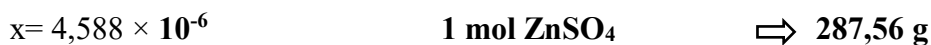
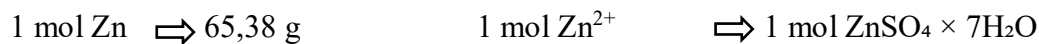


Slika VI: Filtracija vzorcev (lasten vir).

3.3 Priprava umeritvenih premic

3.3.1 Umeritvena premica za cink

Umeritveno premico smo naredili tako, da smo iz cinkovega sulfata heptahidrata pripravili različne raztopine z natanko znanimi masnimi koncentracijami cinka. Koncentracijo za te raztopine smo dobili tako:



$$x = 0,001319486 \text{ g}$$

Izhodiščna raztopina: $\text{ZnSO}_4 : \gamma(\text{Zn}^{2+}) = 300,0 \text{ mg/L}$

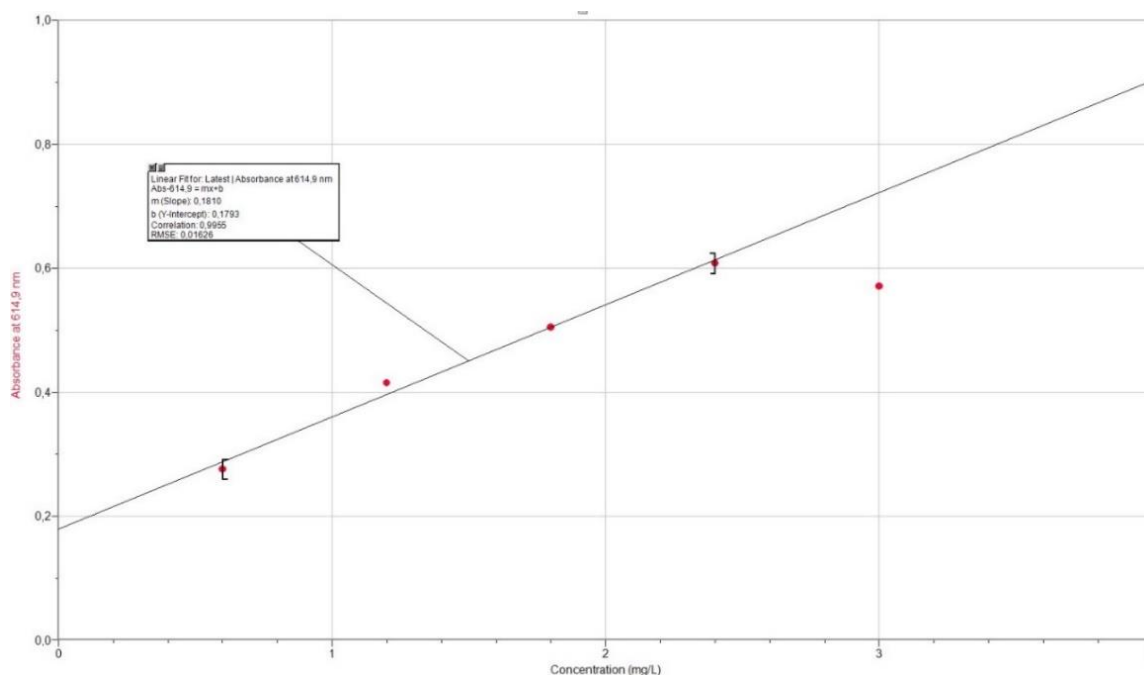
$$m(\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}) = 0,132 \text{ g (teoretično)} \qquad m(\text{Zn}^{2+}) = 0,1338 \text{ g}$$

$$V(\text{raztopine}) = 100 \text{ mL}$$

$$\text{Redčimo } 1 : 100 \qquad 5/25 = 0,6 \text{ mg/L} \qquad 10/25 = 1,2 \text{ mg/L}$$

$$\gamma_0(\text{Zn}^{2+}) = 3,00 \text{ mg/L} \qquad 15/25 = 0,8 \text{ mg/L} \qquad 20/25 = 2,4 \text{ mg/L}$$

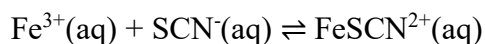
Kivete smo do treh četrtin napolnili s standardnimi raztopinami in dodali po navodilih proizvajalca indikatorje za cink, ki bi obarvali cinkove ione. Absorbance teh vzorcev smo v aplikaciji Logger pro vnesli v graf in s tem dobili umeritveno premico. Absorbance so bile izmerjene pri 614,9 nm.



Graf 1: Umeritvena premica za cinkove ione, ki prikazuje odvisnost absorbance, merjene pri 614,9 nm, od masne koncentracije cinkovih ionov.

3.3.2 Umeritvena premica za železo

Raztopino železovega nitrata smo z vodo redčili na različne koncentracije in dodali 2,5 mL kalijevega tiocianata (KSCN). Potekla je reakcija:

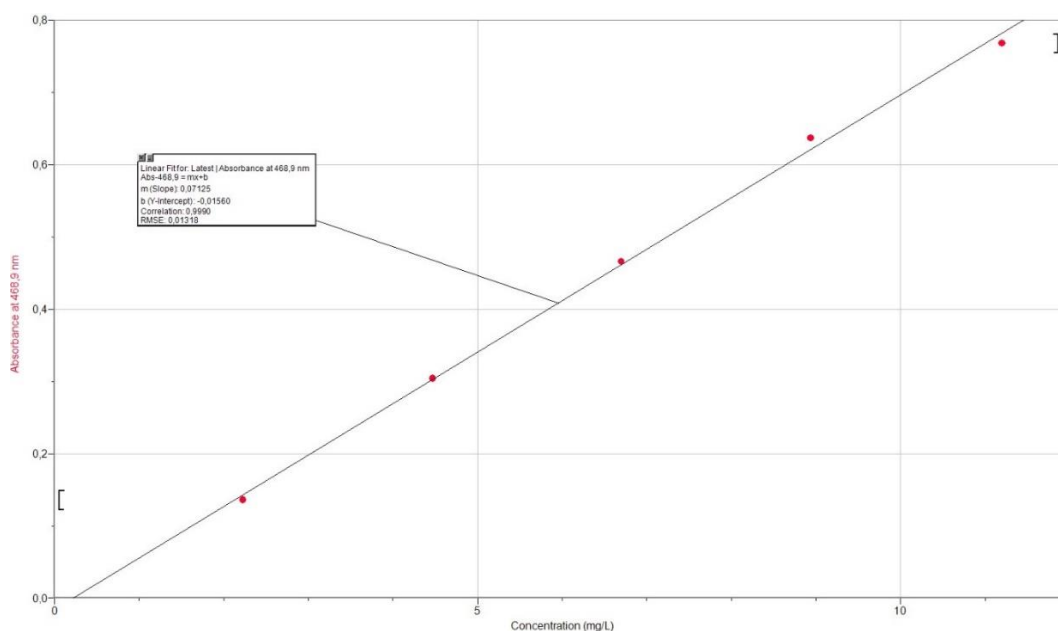


Produkt te reakcije je rdeče obarvan, kar nam omogoča spektrofotometrično določitev koncentracije $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

Preglednica 4: Prikaz razredčitve železovih ionov in dodajanje KSC

V($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0,0002 mol/L (mL))	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
V(H_2O) (ml)	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
c(Fe^{3+}) (mol/L)	0,00004	0,00008	0,00012	0,00016	0,0002
γ (Fe^{3+}) mg/L	2,2	4,5	6,7	8,9	11,2
V(KSCN, 0,15 mol/L) (mL)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

V spektrofotometru smo raztopine merili pri 468,9 nm. Absorbance teh vzorcev smo vnesli v računalnik in dobili umeritveno premico.



Graf 2: Umeritvena premica za železove ione, ki prikazuje absorbanco, merjeno pri 468,9 nm, od masne koncentracije železovih ionov.

3.4 Rezultati

3.4.1 Koncentracija železa v prsti (s spektrofotometrom)

Za merjenje smo uporabili dve metodi. Prva metoda je bila s spektrofotometrom, druga pa je bila s ICP-MS. Pri prvi metodi smo v epruvete dali 5 mL destilirane vode, 2,5 mL kalijevega tiocianida, ki bi železove ione obarval rdeče barve. Nato smo v vsako epruveto dali 10 μ L vzorca. S spektrofotometrom smo v enaki kiveti izmerili absorbanco za vzorce. S to absorbanco smo s pomočjo umeritvene premice izračunali koncentracijo železa v vzorcu.

Primer izračuna pri vzorcu K1a:

$$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = \frac{A+0,0156}{0,07125} = 7,924 \text{ mg/L}$$

$$\gamma(\text{Fe}^{3+}) \times 500 = 3962 \text{ mg/L} = 3,962 \text{ g/L}$$

Pomnožimo s 500, saj smo vzorec 500-krat razredčili.

Izračun mase železa v kg suhe prsti:

Masa železa 25,00 mL nerazredčenega vzorca K1a = $3,924 \text{ g/L} \times 0,025 \text{ L} = 0,099 \text{ g}$

0,099 g Fe^{3+} 19,99 g suhe prsti za vzorec K1a

$m(\text{Fe}^{3+})$ 1000 g = 1 kg

$m(\text{Fe}^{3+}) = 4,955 \text{ g}$

Preglednica 5: Koncentracija železa v kg suhe prsti (g), lokacija Kamnica

	A (g)	B (g)	C (g)
K1	4,96	5,10	5,38
K2	4,03	4,58	5,23
K3	0,538	2,49	3,05
K4	4,89	2,45	2,85
K5	4,48	3,95	5,29

Preglednica 6: Koncentracija železa v kg suhe prsti (g), lokacija Pesnica

	A (g)	B (g)	C (g)
P1	7,53	6,39	8,23
P2	4,36	4,38	2,29
P3	2,08	4,40	1,52
P4	7,76	5,80	6,17
P5	11,5	13,6	14,5

3.4.2 Koncentracije cinka v prsti (s spektrofotometrom)

Indikatorji, ki smo jih uporabljali, da bi obarvali cinkove ione pri vzorcih naše prsti, niso delovali. Predvidevali smo, da je v vzorcih premalo cinka, da bi indikator odreagiralo. Prejšnjo trditev smo ovrgli, saj indikator ni odreagiralo s cinkom, čeprav smo ga dodali v raztopino. Sklepamo, da druge kovine v vzorcu tvorijo stabilnejše komplekse z indikatorji in zato motijo določitev koncentracije cinka.

3.4.3 Induktivno sklopljena plazma, sklopljena z masnim spektrometrom (ICP-MS)

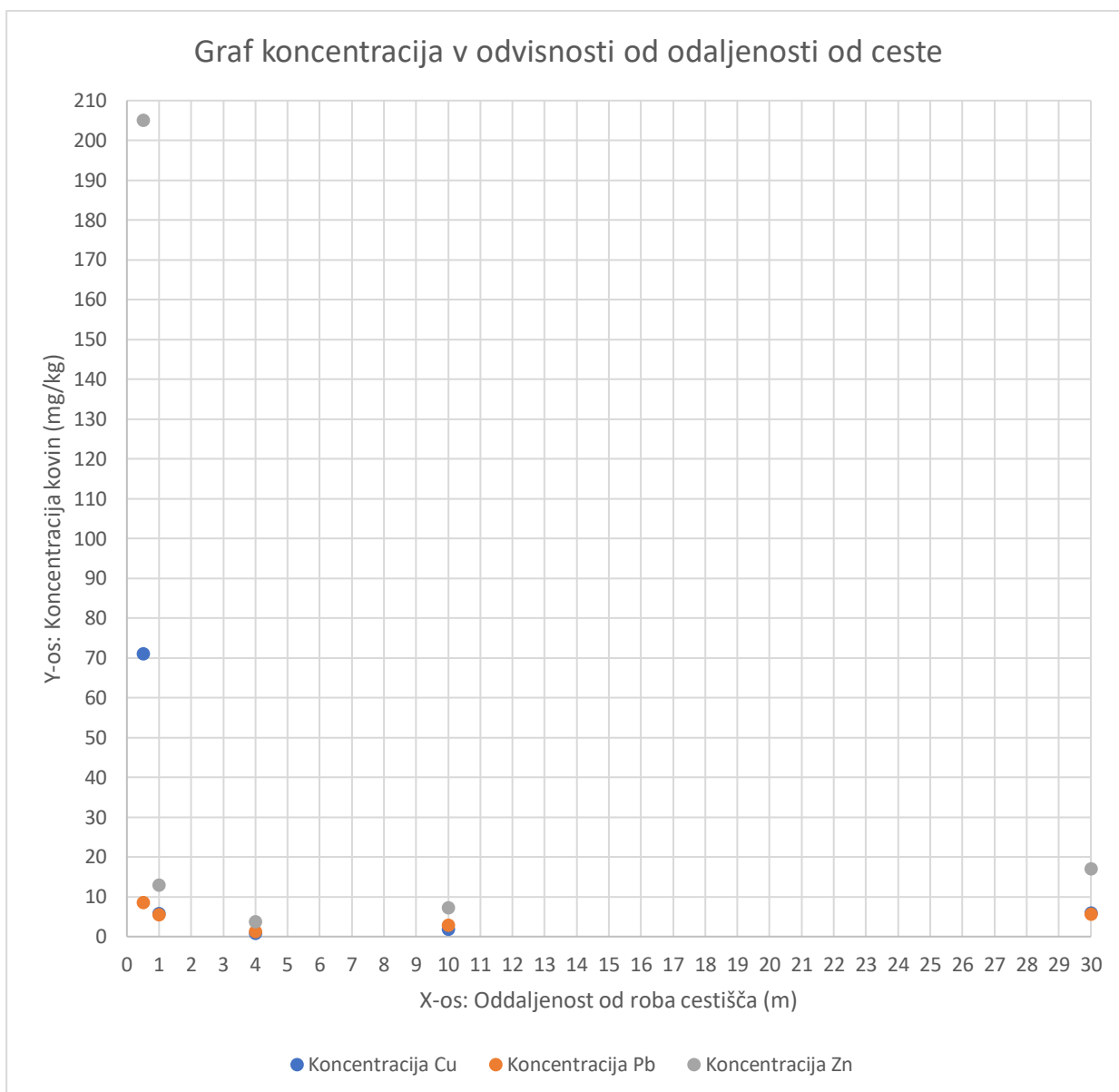
Koncentracije cinka v vzorcih nismo mogli izmeriti sami, saj se metoda ni obnesla, zato smo prosili Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano v Mariboru za pomoč. Tam so nam koncentracijo kovin v vzorcu izmerili z ICP-MS.



Slika VII: ICP-MS v NLZOH (lasten vir).

Preglednica 7: Masa težkih kovin in natrija v kg suhe zemlje (mg/kg), (*Markelc, 2008, ** Bodek, 1988)

	Vzorci prsti ob krožišču v Pesnici					Vzorci prsti ob cesti Pesnica - Kamnica					Koncentracije težkih kovin v neonesnaženi prsti, povzete iz virov*
	P1	P2	P3	P4	P5	K1	K2	K3	K4	K5	
	Razdalje od roba cestišča (m)					Razdalje od roba cestišča (m)					
	0,5	1	4	10	30	0,1	0,5	2	5	10	
As (mg/kg)	1,1	1,4	0,40	1,2	1,7	0,79	0,90	1,0	0,53	0,67	10
Cd (mg/kg)	0,083	0,039	0,014	0,025	0,049	0,12	0,054	0,22	0,044	0,022	0,3–0,6
Cr (mg/kg)	5,0	5,0	1,3	4,9	9,6	6,6	5,2	9,0	2,1	3,4	50–90
Cu (mg/kg)	71	5,8	0,76	1,9	6,0	6,4	9,9	8,5	2,1	6,8	15–30
Fe (mg/kg)	1590	1470	529	1670	3670	2220	2010	2050	900	1670	20.000–550.000 **
Mn (mg/kg)	105	133	46	100	164	156	191	150	89	142	
Na (mg/kg)	369	201	81	180	238	398	333	275	116	184	
Ni (mg/kg)	2,3	3,0	1,5	3,3	5,3	2,6	3,0	3,5	1,5	2,7	15–40
Pb (mg/kg)	8,6	5,5	1,3	2,9	5,6	7,3	4,5	10,9	2,9	3,8	30–40
Zn (mg/kg)	205	13	3,8	7,3	17	21	11	35	6,5	7,6	50–100



Graf 3: Koncentracija težkih kovin (mg/kg) v odvisnosti od oddaljenosti od roba cestišča (m)

3.4.4 Razprava

Izmerjene vrednosti so v splošnem nižje od koncentracij težkih kovin v prsti, objavljenih v virih. Možen razlog je, da vzorcev suhe zemlje in pepela po segrevanju na 880 °C nismo dovolj zdrobili, preden smo jih obdelali s HNO₃ in tako nismo raztopili vseh prisotnih kovin. Bolje bi bilo tudi, če bi pepel obdelali z zlatotopko. Ker smo vse vzorce obdelali na enak način, je primerjava med njimi vseeno možna.

Povišane koncentracije teh težkih kovin lahko pripišemo emisijam vozil in te dejansko padajo z oddaljenostjo od roba cestišča (z nekaj odstopanji zaradi premalo homogenih in zdrobljenih vzorcev). Koncentracije teh kovin so v splošnem višje ob prometno bolj obremenjenem krožišču v Pesnici kot ob cesti v Kamnico. Povišano koncentracijo natrija v prsti pripisujemo zimskemu soljenju cest in ne emisijam vozil. Na obeh lokacijah so koncentracije primerljive in padajo z oddaljenostjo od roba cestišča.

4 ZAKLJUČKI

Med raziskovalno nalogo smo naleteli na nekaj težav, ki jih nismo pričakovali, vendar smo za njih našli rešitve. Vsebnosti težkih kovin v vzorcih so nepričakovano nizke. Možno je, da naša tehnika dela, ki je na nivoju šolskega raziskovanja, ni bila dovolj intenzivna, da bi raztopila vse kovine v nabrani prsti. Prav tako sta k rezultatom lahko prispevala potoka, ki sta tekla v neposredni bližini ceste in spirala težke kovine stran. Vsebnost kovin v vzorcih je pri cinku presegala mejo normalne koncentracije samo v vzorcu P1, v ostalih vzorcih so bile vsebnosti TK nižje. Iz teh rezultatov lahko sklepamo, da promet na onesnaženost prsti s težkimi kovinami ne vpliva tako močno, kot smo pričakovali. Po raziskavi menimo, da je prekomerna količina težkih kovin v prsti samo na območjih močne industrije, rudnikov in podobnih območij, kjer je prst izpostavljena podobnim onesnaževanjem.

Hipoteza 1: Koncentracija TK v vzorcu, ki je najbližje cesti, bo večja, kot je koncentracija TK v zemlji daleč od prometnice. Ta hipoteza delno drži, saj se je pri cinku pokazala višja koncentracija cinka v vzorcu P1. Enako ne moremo trditi za železo.

Hipoteza 2: Koncentracija TK bo padala z oddaljenostjo od ceste, kjer je prst v bližini ceste bolj izpostavljena spiranju težkih kovin z dežjem. Ta hipoteza drži samo za vzorce v Pesnici, saj je vsebnost cinka veliko večja v neposredni bližini ceste kot pa v drugih vzorcih, ki so bolj oddaljeni od cestišča. Vsebnost cinka je skoraj 20-krat večja kot pri drugih lokacijah.

Hipoteza 3: Vzorci na območju Pesnice bodo vsebovali več TK, ker je cesta na tistem območju bolj prometno obremenjena kot cesta v Kamnici. Ta hipoteza je pravilna, saj so vsi vzorci v primerjavi s Kamnico vsebovali več cinka in železa.

5 DRUŽBENA ODGOVORNOST

Pogosto uživamo pridelke z njiv, ki so v bližini prometno obremenjenih cest. Z raziskovalno nalogo želimo ozaveščati, da je prst v bližini prometnic lahko onesnažena s TK. Družbena odgovornost kmeta je, da se prepriča, da prst, v kateri rastejo pridelki za prodajo, ne vsebuje prevelike koncentracije težkih kovin. Prav tako morajo državne in znanstvene ustanove izvajati raziskave ter spremljati vsebnost TK v tleh, da bi prepoznale morebitne nevarnosti za okolje in zdravje ljudi.

6 VIRI

Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F., Rosenblatt, D. H. 1988. *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes, and Estimation Methods*. SETAC Special Publication Series, B. T. Walton and R. A. Conway, editors. Pergamon Press. New York.

Flajšman L. (2011) *Validacija in merilna negotovost pri določevanju svinca in kadmija v zemlji z metodo ICP-MS* (digitalni dokument). Dostopno na: <https://dk.um.si/Dokument.php?id=20507&lang=slv>

Friedlova M. (2010). *The Influence of Heavy Metals on Soil Biological and Chemical Properties* (digitalni dokument). Dostopno na: <https://swr.agriculturejournals.cz/pdfs/swr/2010/01/03.pdf>

Istenič B. (2005). *Sprejem cinka iz onesnaženih ta MO Celje v izbrane rastline* (digitalni dokument). Dostopno na: http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dn_istenic_blaz.pdf

Lindsay W. L. (1972). *Zinc in soils and plant nutrition*. Dostopno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0065211308606355>

Lindsay W. L. in Schwab. A. P. (2008). *The chemistry of iron in soils and its availability to plants*. Dostopno na: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/>

Markelc I. (2008). *Vsebnost težkih kovin v vrtninah, pridelanih na vrtičkih občine Ljubljana* (digitalni dokument). Dostopno na: http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dn_markelc_ines.pdf

Polaridad.es. (2024). *Spektrofotometrična metoda: koncept, aplikacije in postopek*. Dostopno na: <https://polaridad.es/sl/metodoespectrofotometrico/>

Tiller K. G. (1989). *Heavy Metals in Soils and Their Environmental Significance* (digitalni dokument). Dostopno na: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-3532-3_2

U. S. Environmental Protection Agency. (2003). *Ecological Soil Screening Level for Iron* (digitalni dokument). Dostopno na: https://rais.ornl.gov/documents/eco-ssl_iron.pdf

Vinod, Sharma K. , Hanuman, Jatav S., Dutta A., Kumar R. R., Chattopadhyay A., Trivedi A, Kumar M. K., Ajin S. (2021). *Iron in the soil–plant–human continuum*. Dostopno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323909433000092#preview-section->

Zupan M, Grčman H., Lobnik F. (2008). *Raziskave onesnaženosti tal Slovenije* (digitalni dokument). Dostopno na: http://agromet.mkgp.gov.si/Publikacije/raziskave_onesnazenosti_tal.p