



Gimnazija
Franca
Miklošiča
Ljutomer

Analiza težkih kovin v kupljeni zemlji

Raziskovalna naloga s področja: Geografija

Dijakinji: Melanie Tavčar, Lana Kocuvan

Letnik: 3. a

Mentorici: Mateja Godec, prof., dr. Barbara Petovar

Ljutomer, marec 2020

KAZALO VSEBINE

1. Uvod	7
1. 1 Hipoteze	7
2. Teoretične osnove	8
2.1 Osnove prsti	8
2.2 Težke kovine	8
2.3 Vsebnost težkih kovin v zemlji	9
2.4 Kaj pomeni onesnaženost tal?	11
2.5 Kateri so glavni viri onesnaževanja tal? Kaj lahko storimo, da bi ga odpravili?	11
2.6 Kako je kmetijstvo povezano z onesnaževanjem tal?	12
2.7 Kako onesnaženost tal vpliva na biotsko raznovrstnost?	12
3. Metode in materiali	13
3.1 Materiali	13
3.2 Elektroanalizna metoda	16
3.3 ICP-AES	19
4. Rezultati	20
4.1 Vzorec 1	20
4.2 Vzorec 2	22
4.3 Vzorec 3	24
4.4 Vzorec 4	25
4.5 Vzorec 5	27
5. Razprava	30
6. Zaključek	32
7. Viri in literatura	34

KAZALO TABEL

Tabela 1: Vrste kupljene zemlje	13
Tabela 2: Vsebnost težkih kovin v vzorcih.....	29

KAZALO SLIK

Slika 1: Uporabljena zemlja v vzorcih, vir: lasten arhiv	14
Slika 2: Uporabljena zemlja v vzorcih, vir: lasten arhiv	14
Slika 3: Uporabljena zemlja v vzorcih, vir: lasten arhiv	15
Slika 4: Povratni hladilnik, vir: lasten arhiv	16
Slika 5: Preparati po razkroju z zlatotopko, vir: lasten arhiv	16
Slika 6: Potencialnost/galvanostat Palm Sens 4, vir: lasten arhiv.....	17

KAZALO GRAFOV

Voltamogram 1: Rezultati meritev 1. vzorca	20
Voltamogram 2: Rezultati meritev 1. vzorca ob dodatku Cr(IV)	21
Voltamogram 3: Rezultati meritev 1. vzorca ob dodatku Cu(II)	21
Voltamogram 4: Rezultati meritev 2. vzorca	22
Voltamogram 5: <i>Rezultati meritev 2. vzorca ob dodatku Cr(IV)</i>	22
Voltamogram 6: Rezultati meritev 2. vzorca ob dodatku Cu(II)	23
Voltamogram 7: Rezultati meritev 3. vzorca	24
Voltamogram 8: Rezultati meritev 3. vzorca ob dodatku Cr(IV)	24
Voltamogram 9: Rezultati meritev 3. vzorca ob dodatku Cu(II)	25
Voltamogram 10: Rezultati meritev 4. vzorca	25
Voltamogram 11: Rezultati meritev 4. vzorca ob dodatku Cr(IV)	26
Voltamogram 12: Rezultati meritev 4. vzorca ob dodatku Cu(II)	26
Voltamogram 13: Rezultati meritev 5. vzorca	27
Voltamogram 14: Rezultati meritev 5. vzorca ob dodatku Cr(IV)	28
Voltamogram 15: Rezultati meritev 5. vzorca ob dodatku Cu(II)	28

ZAHVALE

Iskreno se zahvaljujema profesorici Mateji Godec za mentorstvo, trud in spodbude, ter zunanji mentorici dr. Barbari Petovar za strokovno pomoč pri izvedbi analiz. Zahvala gre tudi laborantki Sonji Koroša za pomoč pri pripravi vzorcev in vsem, ki so nama kakorkoli pomagali pri pridobivanju virov in literature.

POVZETEK

V raziskovalni nalogi sva raziskovali vsebnost težkih kovin v kupljeni zemlji. Cilj, ki sva si ga zastavili, je bil preveriti, kako onesnažena s težkimi kovinami je zemlja, predvsem tista, ki jo kupimo. Težke kovine se v tleh pojavijo kot posledica naravnih procesov, predvsem zaradi preperevanja kamninske osnove in človekovih aktivnosti, kot so rudarjenje, industrija, promet, kmetijstvo in odlaganje odpadkov. Težke kovine vplivajo na živčevje in dedno zasnovo. Zaradi zastrupitve z njimi lahko pride do bolezni, kot so Alzheimerjeva bolezen, multipla skleroza, Parkinsonova bolezen, depresija, pozabljivost ... Prvi del raziskovanja je potekal v šolskem laboratoriju, kjer smo opravili razklop vzorcev v zlatotopki. Nato smo prisotnost težkih kovin v vzorcih določali z elektrokemijsko metodo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Mariboru. Za vse vzorce smo opravili še meritev ICP, ki ni validirana za vse kovine in smo jo opravili samo za kontrolo. Pokazala je, da je v vzorcih prisotnega največ kalcija, železa in mangana, ki niso problematični, saj so osnovne sestavine zemlje. V vzorcih so prisotni prav tako krom, baker, svinec, nikelj, arzen in druge kovine. Zaključimo lahko, da je kupljena zemlja varna za uporabo, saj predpostavimo, da vzeti vzorci ne vsebujejo večjih količin težkih kovin, kot smo jih zaznali.

ZUSAMMENFASSUNG

In dem Forschungsauftrag untersuchten wir den Gehalt an Schwermetallen in der gekauften Erde. Das Ziel, das wir uns gesetzt haben, war zu überprüfen, wie stark die Erde mit Schwermetallen kontaminiert ist, insbesondere die, die wir kaufen. Schwermetalle treten in den Boden als Folge natürlicher Prozesse vor, hauptsächlich aufgrund der Verwitterung der Gesteinbasis und menschlicher Aktivitäten wie Bergbau, Industrie, Transport, Landwirtschaft und Abfallentsorgung. Schwermetalle beeinflussen das Nervensystem und das Erbanlage. Eine Vergiftung mit ihnen kann zu Krankheiten wie Alzheimer, Multipler Sklerose, Parkinson, Depressionen und Vergesslichkeit führen. Der erste Teil der Untersuchung wurde in einem Schullabor durchgeführt, in dem die Proben in einer Goldlösung gelöst wurden. Das Vorhandensein von Schwermetallen in den Proben wurde dann durch die elektrochemische Methode an der Fakultät für Chemie und chemische Technologie in Maribor bestimmt. Für alle Proben haben wir auch eine ICP-Messung durchgeführt, die nicht für alle Metalle validiert ist und nur zur Kontrolle durchgeführt wurde. Es zeigte sich, dass Kalzium, Eisen und Mangan in den Proben am häufigsten vorkommen, was unproblematisch ist, da sie die Grundbestandteile der Erde sind. In den Proben sind auch Chrom, Kupfer, Blei, Nickel, Arsen und andere Metalle enthalten. Die Schlussfolge ist, dass die gekaufte Erde sicher zu verwenden ist, unter der Voraussetzung, dass die Proben keine größeren Mengen an Schwermetallen enthalten, als wir festgestellt haben.

1. UVOD

Sva Melanie Tavčar in Lana Kocuvan, dijakinji 3. letnika splošne gimnazije Franca Miklošiča Ljutomer. V letošnjem šolskem letu sva se odločili, da bova raziskovali na področju kemije. Pobudo za najino raziskovanje sva dobili v članku, v katerem je predstavljeno, kako nevarne za zdravje so lahko težke kovine v zemlji. Zdravje ljudi je v veliki meri odvisno od prehrane, večina hrane pa je pridelana prav v zemlji. Če je ta onesnažena, preidejo strupene snovi tudi v hrano in na koncu do človeka.

Cilj, ki sva si ga zastavili, je bil preveriti, kako onesnažena s težkimi kovinami je zemlja, predvsem tista, ki jo kupimo in jo v večji meri pridobivajo iz odpadkov z metodo industrijskega kompostiranja. Zavedava se namreč vse večjega onesnaženja okolja, ki ima lahko za celotno človeštvo usodne posledice. Veliko ljudi se sploh ne zaveda, kako onesnažena je zemlja in da je včasih za zdravje nevaren že sam stik z njo.

Tako sva si zastavili naslednje hipoteze:

1. 1 Hipoteze

1. Zemlja, onesnažena s težkimi kovinami, je škodljiva za uporabo, saj rastline vežejo kovine in jih posredno lahko zaužijemo tudi ljudje.
2. Kupljena zemlja vsebuje težke kovine.
3. V zemlji bo največja vrednost Cd(II), saj se le-ta nahaja v fosfatnih gnojilih, ki jih uporabljajo v kmetijstvu.
4. Pri nakupu zemlje moramo biti pazljivi na njen izvor, saj zemlja, pridobljena s kompostiranjem iz odpadkov, lahko vsebuje težke kovine.
5. Elektroanalizna metoda je primerna za določanje težkih kovin v sledovih v zemlji.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Osnove prsti

Prst ali zemlja je vrhnja plast tal, ki vsebuje razkrojene organske snovi (1). V njej lahko najdemo delčke humusa in kamnin, v vmesnih prostorih pa zrak in vodo. Rastline iz prsti črpajo vodo, mineralne snovi in kisik, prav tako pa jim daje tudi oporo (2).

Najpogostejša organska sestavina tal za lončnice so različne mešanice šot z različno stopnjo razgradnje, sledijo humus iz lubja, kompost iz rastlinskih ostankov in lesna vlakna. Anorganski dodatki so glineni minerali, pesek, perlit, apno, zeolit in umetna mineralna gnojila (3).

Šota je produkt odmrlih delcev šotnih mahov. Poznamo več vrst šote in jih ločimo po barvi, območju nastanka in lastnostih. Rumenorjava (komercialno: »bela«) šota je svetle barve, slabo humificirana in ni popolnoma razgrajena, saj je struktura deloma še vedno prepoznavna. Njen pH je od 3,4 do 4,5. Črna šota je pridobljena iz starejših plasti, je močno humificirana in ima pH od 5,0 do 5,7 (3).

2.2 Težke kovine

Izraz težke kovine se navadno uporablja za elemente, katerih specifična teža je večja od 5 g/cm³ oz. imajo atomsko število nad 20. Težke kovine so v tleh v zelo nizkih koncentracijah, zato v literaturi zanje velikokrat zasledimo izraz mikroelementi oz. sledne prvine. Čeprav je nek element v tleh nujno potreben za rastline, je lahko v prevelikih koncentracijah toksičen tako za rastline kot za živali in človeka (4).

Glavni naravni izvor težkih kovin so različne kamnine, na katerih ali iz katerih so tla nastala. Najvišje vsebnosti so v tleh nad rudišči težkih kovin. Doprinos teh kovin predstavljajo antropogeni viri, kot so kmetijstvo (umetna gnojila in agrokemikalije), rudarjenje in industrija. Količine teh snovi v tleh so različne. Pogosto so vsebnosti tako nizke, da so pod mejo zaznave običajnih analitskih tehnik. Ljudje jih vnašamo iz

tal v telo na različne načine: z inhalacijo, dermalno absorpcijo in zaužitjem. Naključno zaužitje tal predstavlja glavno pot izpostavljenosti neprehranskim virom težkih kovin, ki je še posebej pogosto pri otrocih in je pomembno pri ocenjevanju tveganja za javno zdravje (3).

2.3 Vsebnost težkih kovin v zemlji

Težke kovine se v tleh pojavijo kot posledica naravnih procesov, predvsem je to preperavanje kamninske osnove, in zaradi človekovih aktivnosti, kot so rudarjenje, industrija, promet, kmetijstvo in odlaganje odpadkov. Rudarjenje in taljenje rude štejemo med najpomembnejša vzroka za povečano vsebnost kovin v tleh, predvsem As, Cd, Hg in Pb, sledi promet, kjer so predvsem povečane koncentracije Pb in Cd, kmetijstvo pa prispeva z uporabo fitofarmaceutskih sredstev (Cu, Hg in Pb) in umetnih gnojil (Zn, Cd, As) (4).

Težke kovine so strupi, ki vplivajo na živčevje in na dedno zasnovo. Zaradi zastrupitve s težkimi kovinami lahko pride do bolezni, kot so Alzheimerjeva bolezen, multipla skleroza, Parkinsonova bolezen, depresija, pozabljivost, fibromialgija in Crohnova bolezen. Različne kovine imajo na telo različen vpliv (5).

Kadmij je naravno prisoten v zemlji, vodi in rastlinah, povišane koncentracije pa so načeloma posledica človeških dejavnosti. Posebno v prejšnjem stoletju se je njegova koncentracija v tleh močno povečala zaradi atmosferskih depozitov iz talilnic vode in izgorevanja fosilnih goriv. Kadmij je zelo strupen in zato tla, onesnažena z njim, predstavljajo visoko tveganje za človeka. V okolje prehaja predvsem v razpršeni obliki zaradi emisij metalurške industrije ter z izpiranjem in s površinskim odtokanjem v tekoče vode (6). Zastrupitev s kadmijem povzroči kašelj, glavobol, vročino, bolečine in suhost nosa ter žrela. Daljša izpostavljenost pa lahko privede do poškodbe ledvic in kosti, kar pa povzroči osteoporozo (5).

Svinec je v tleh lahko naravnega izvora, zelo pogosto pa gre tudi za antropogeno onesnaženje s svincem. Viri onesnaženja so atmosferski depoziti Pb iz metalurške industrije in topilnic. Kmetijska zemljišča so onesnažena predvsem zaradi gnojenja s

komposti in aktivnimi blati iz čistilnih naprav. Glavna pot vnosa svınca v telo je zaužitje onesnaženih tal in vdihavanje s svincem bogatih prašnih delcev, lahko pa ga zaužijemo tudi s hrano. Posebno ogrožena skupina so otroci, ki do 50 % svınca pridobijo z zaužitjem onesnaženih tal in do 50 % sprejetega svınca tudi zadržijo. Zastrupitev s svincem je eden pomembnejših zdravstvenih problemov, ker najbolj prizadene živčni sistem, proces nastajanja krvi, srčno-žilnih bolezni in ledvice (6).

Cink je nujno potreben za normalno telesno rast, razvoj reproduktivnih organov, celjenje ran, tvorjenje beljakovin in nukleinskih kislin. Živila, ki so bogat vir cinka, so pusto meso, polnozrnate vrste kruha, posušen fižol, živila iz morja ... Cinkove spojine, kot na primer cinkov oksid, pa se tudi uporabljajo v medicini za zdravljenje kožnih motenj in motenj na lasišču. Čeprav je pomanjkanje cinka redok pojav, pa preveč cinka lahko povzroči simptome, kot so vročina, glavobol, utrujenost, bolečine v trebuhu. Cink lahko prizadene ledvice, živčevje, kostni mozeg, prebavila in spolne žleze (7).

Glede na količino določenih težkih kovin lahko govorimo o onesnaženosti prsti s težkimi kovinami. Kadmij je nevaren že v zelo v majhnih količinah. Dovoljena količina je manj kot 1 mg/kg suhih tal, če pa je vrednost nad 12 mg/kg, pa presega kritično imisijsko vrednost, kar pomeni, da so tla glede na zakonodajo močno onesnažena, kovine pa v večji meri prehajajo iz tal v vrtnine. Normalna vrednost svınca je manj kot 85 mg/kg suhih tal, vrednost več kot 530 mg/kg suhih tal pa presega kritično imisijsko vrednost. Normalna vrednost živega srebra je manj kot 0,8 mg/kg suhih tal, kritična meja pa je več kot 10 mg/kg suhih tal. Normalna meja kroma v zemlji je manj kot 100 mg/kg suhih tal. Kritična meja je več kot 380 mg/kg suhih tal. Normalna vrednost bakra v zemlji je manj kot 60 mg/kg suhih tal, kritična meja, pri kateri pa kovine v večji meri vstopajo iz tal v vrtnine pa je več kot 300 mg/kg suhih tal (8).

2.4 Kaj pomeni onesnaženost tal?

Onesnaževanje pomeni vnašanje kemijskih onesnažil v okolje, ki predstavlja tveganje za zdravje, škoduje naravnim virom, tj. vodi, zraku ali tlam. Onesnažena tla predstavljajo nevarnost za okolje in za zdravje ljudi. Od vseh onesnažil so težke kovine najbolj nevarne zaradi svoje toksičnosti že v majhnih koncentracijah (6). Onesnaženost tal je težko odstraniti, stroški so pogosto zelo veliki. V eni generaciji je zelo težko počistiti nered, ki so ga ustvarile številne prejšnje generacije (9).

Vzroki onesnaženosti tal so emisije iz industrijske proizvodnje, intenzivnega kmetijstva, odlaganja odpadkov ter kurišč in prometa. V tleh se nalagajo organske in anorganske nevarne snovi, ki ostajajo v njih tudi po prenehanju onesnaževanja, saj nekatere le počasi razpadajo ali se iz tal izločajo. Kovine in druge anorganske snovi v tleh se vključujejo v številne procese, prehajajo tudi v rastline in dalje v prehrabeno verigo do pridelkov in živil. Problematično je tudi spiranje nevarnih snovi v podtalnico. Najpogostejše nevarne snovi v tleh so težke kovine (Cd, Zn, Pb, Cr, Ni, Hg, Cu), nekateri radionukleidi, fluoridi, nitrati in fosfati (10).

2.5 Kateri so glavni viri onesnaževanja tal? Kaj lahko storimo, da bi ga odpravili?

Različna onesnaževala izhajajo iz različnih virov, najpomembnejši so verjetno nekdane industrijske dejavnosti. Njihova zapuščina so območja z zelo onesnaženimi tlemi, predvsem s kovinami, katranom in z drugimi onesnaževali. Drug pomemben vir je vojaška dejavnost, vključno z vadišči. Eden najhujših primerov onesnaženosti tal v Evropi je v nekdanji Jugoslaviji, kjer so bile uporabljene protipehotne mine, ki povzročajo izjemno onesnaženje tal. Vrste onesnaževal je ogromno in poleg kovin vključujejo tudi številne organske molekule, patogene, biološko aktivne materiale, radioaktivne snovi itd., ki imajo različne vire. S predpisi in standardi se je v zadnjih 30–40 letih vse bolj uspešno preprečevalo onesnaževanje tal. Poleg tega so bila številna močno onesnažena območja očiščena, tako da so zdaj varnejša, vendar se številna še vedno niso začela čistiti. Za zmanjšanje tveganja zaradi onesnaženosti tal

se lahko uporabi zelo širok razpon tehnologij, ki lahko onesnaževala bodisi odstranijo ali pa jih zadržijo. Kritično vprašanje je, koliko preostalega tveganja smo pripravljeni sprejeti v okviru sanacije (9).

2.6 Kako je kmetijstvo povezano z onesnaževanjem tal?

Na onesnaženost tal vplivata predvsem dve kovini, kadmij in baker. Prvi je nečistoča v fosfatnih gnojilih, zato je v tleh, kjer se le-ta uporabljajo, vedno nekaj dodatnega kadmija. Količine so lahko zelo majhne, vendar se kopičijo. Ker je kadmij rakotvorna snov, moramo njegove koncentracije skrbno spremljati. Veliko dela je bilo opravljenega in še poteka, da bi količinsko opredelili ta problem in proučili, kako bi lahko zmanjšali količino kadmija v gnojilih. Baker se pojavlja na območjih, kjer so vinogradi in kjer se je ta kovina v preteklosti uporabljala kot protiglivična snov. Ko se te in druge kovine dodajo tlom, v njih ostanejo, realnih možnosti za njihovo odstranitev pa je malo. Druga težava, povezana s kmetijstvom, pa so pesticidi. Organoklorni pesticidi, ki so že dolgo prepovedani, so še vedno v tleh po vsej Evropi. Pri sedanjih pesticidih je bilo premalo pozornosti posvečene njihovem vplivu na žive organizme v tleh. Povzročajo lahko težave, ki jih še ne poznamo (9).

2.7 Kako onesnaženost tal vpliva na biotsko raznovrstnost?

Naše razumevanje vplivov onesnaženosti tal na žive organizme v tleh in njihove funkcije je razmeroma slabo in danes prihaja do zapletov, povezanih z onesnaženostjo tal in nadzemno biotsko raznovrstnostjo. Številna območja v Evropi so že desetletja opuščena, zato so po naravni obnovi postala pomembni rezervoarji vrst in biotske raznovrstnosti. Njihova remediacija lahko škoduje tej biotski raznovrstnosti.

Na svetovni ravni moramo priznati, da lahko zlasti naši izpusti v zrak močno onesnažujejo tla in vplivajo na biotsko raznovrstnost tal zelo daleč stran, zato smo dolžni te izpuste v kar največji meri zmanjšati. Celo v polarnih regijah in na drugih zelo oddaljenih območjih najdemo onesnaževala, ki so v celoti človeškega izvora (9).

3. METODE IN MATERIALI

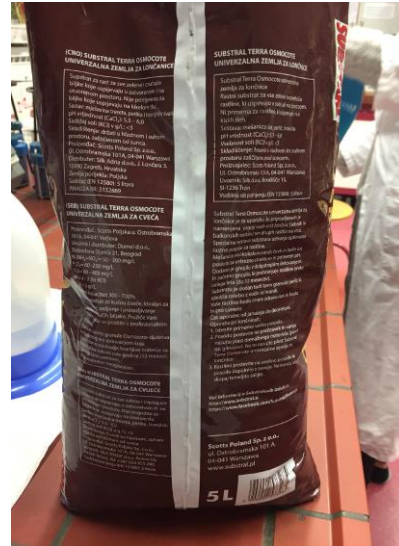
3.1 Materiali

Opis	Zemlja za lončnice, kupljena v maloprodaji v Sloveniji	Zemlja za rože, kupljena v maloprodaji v Avstriji	Komunala CERO Puconci	Zemlja za rože, kupljena v maloprodaji v Sloveniji	Šota iz Litve, ki jo uporablja podjetje Panorganic
Sestava, zapisana na embalaži	Mešanica šot, perlit, hranila	Razkrojena šota, humus iz lubja, lesni delci, pesek, mine	/	Šota, perlit, apno, rastlinska hranila	/

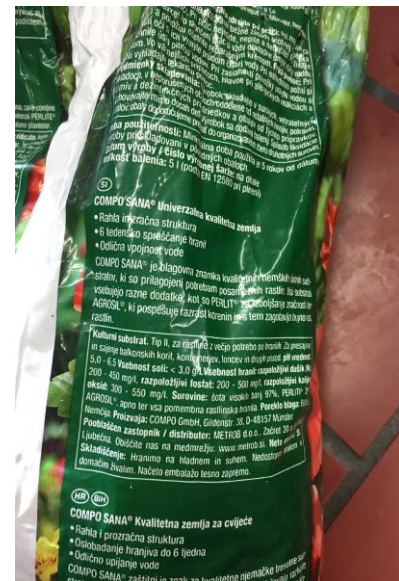
Tabela 1: Vrste kupljene zemlje

Opomba: Vzorci v tabeli so navedeni po naključnem vrstnem redu.

Raziskovali sva pozimi, ko je ponudba na trgu nekoliko manjša. Izbrali sva vrste kupljene zemlje, v katerih sva pričakovali vsebnost težkih kovin, zato sva analizirali zemlje za lončnice.



Slika 1: Uporabljena zemlja v vzorcih, vir: lasten arhiv



Slika 2: Uporabljena zemlja v vzorcih, vir: lasten arhiv



Slika 3: Uporabljena zemlja v vzorcih, vir: lasten arhiv

3.1 Metoda pridobivanja preparatov za določanje težkih kovin

Uporabljali smo pet vrst zemlje, izparilnico, sušilnik, terilnico s pestilom, analizo tehniko, žličke, sito, bučke, kuhalno ploščo, posodo, pipete, kapalke, stojalo, alu folijo, digestorij, povratni hladilnik, filter papir, stekleno palčko, lijak, ultračisto vodo, kot kemikaliji pa HCl in HNO₃.

Skupno vsebino težkih kovin smo določili po razkroju z zlatotopko, po standardu (ISO 11466, 1995; ISO/DIS 11047, 1995). V laboratoriju smo najprej vzorce ročno zdrobili, homogenizirali, premestili v posodico in jih sušili pri 26 °C 3–4 dni. Suhe talne vzorce smo strli v keramični terilnici in presejali skozi sito. V reakcijsko posodo smo natehtali 3 g vzorca, ga navlažili z 0,5–1,0 mL vode in dodali 21 mL HCl ter 7 mL HNO₃. Ta mešanica se imenuje zlatotopka. Reakcijske posode smo opremili s povratnimi hladilniki in pustili 16 ur pri sobni temperaturi ter nato segrevali 2 uri na temperaturi 80 °C. Naprava je prikazana na sliki 4. Po končanem razklopu smo ekstrakte prefiltrirali v 100-mililitrsko bučko in dopolnili z destilirano vodo do oznake (11). Preparati so prikazani na sliki 5.



Slika 4: Povratni hladilnik, vir: lasten arhiv



Slika 5: Preparati po razkroju z zlatotopko, vir: lasten arhiv

3.2 Elektroanalizna metoda

Materiali, ki smo jih uporabljale, so: potenciostat/galvanostat PalmSens 4, uporabljen s programom PSTrace 5.6, referenčna, delovna in pomožna elektroda, elektrokemijska celica z magnetnim mešalom, čaše, elektronske pipete, 0,1 M acetatni pufer, 10 mM raztopina kalijevega heksacianoferata v 0,1 M kalijevem

kloridu, raztopljeni vzorci zemlje, polirne krpice, ultračista voda, 0,1 M HCl, standardne raztopine Zn(II), Cd(II), Pb(II) in ultrazvočna kopel.

Elektroanalizne metode so metode, ki povezujejo področji elektrike in analize kemije. Vključujejo merjenje fizikalnih veličin, kot so električni tok, potencial ali naboj in določanje njihovih povezav s kemijskimi parametri. Poznamo več elektroanaliznih tehnik. Uporabljale smo napravo potenciostat/galvanostat PalmSens 4 (razvidna na sliki 6), ki smo ga upravljali s programom PSTrace 5.6 (proizvajalca PalmSens, Houten, Nizozemska). V primeru square wave anodne striping voltometrije (SWASV) pri meritvi uporabimo tri elektrodni sistem, ki ga potopimo v elektrolit v elektrokemijski celici, v kateri je tudi magnetni mešalček. Uporabimo delovno elektrodo iz steklastega ogljika (GCE), ki se odziva na elektroanalizno meritev, referenčno elektrodo Ag/AgCl (nasičen KCl), katere potencial je konstanten ne glede na lastnosti raztopine, in pomožno elektrodo (platinasta žička), ki služi temu, da med delovno in pomožno elektrodo teče tok, ki ga merimo. Prednosti tehnik s kontroliranim potencialom so visoka občutljivost, selektivnost, široko linearno koncentracijsko območje, mobilni in cenovno dostopni instrumenti ter obstoj širokega spektra elektrod, ki omogočajo analize različnih vzorcev (11).



Slika 6: Potencialnost/galvanostat Palm Sens 4, vir: lasten arhiv

Preden izvedemo SWASV analizo, moramo delovno elektrodo mehansko in kemično očistiti. Pri mehanskem čiščenju smo elektrodo polirali s polirno krpico, na katero je

bila nanešena pasta iz Al_2O_3 . Elektrodo smo sprali z ultračisto vodo ter nadaljevali s 5-minutnim čiščenjem v ultračisti vodi na ultrazvočni kopeli. S tem smo s površine elektrode mehansko odstranili ostali Al_2O_3 in potencialne nečistoče. Nato smo elektrodo čistili še kemijsko in elektrokemijsko s potopitvijo v 0,1 M HCl pri potencialu 0,6 V za 10 minut. Pri tem potencialu v kislini se s površine elektrode odstranijo (oksidirajo) še vse potencialno vezane nečistoče. Elektrodo smo na koncu sprali še z ultračisto vodo in iz nje s čisto papirnato brisačo popivnali kapljice ultračiste vode, pri čemer se nismo dotikali aktivne površine elektrode, saj bi jo s tem poškodovali. Da bi preverili ustrezno delovanje delovne elektrode, smo izvedli meritve ciklične voltametrije v raztopini kalijevega heksacianoferrata. Ta raztopina je znan reverzibilen sistem, za katerega poznamo obnašanje, zato elektrodo testiramo v njem. Glede na sestavo se na atomu železa prenaša 1 elektron, odvisno od potenciala (oksidira ali reducira), in to se zgodi pri točno določenem potencialu (kjer se izriše vrh). Za posamezno kovino so točno določeni potenciali v točno določenih medijih, kjer kovina oksidira ali se reducira in je na voltamogramu vrh (11).

V elektrokemijsko celico z elektronsko pipeto dodamo 5000 μL 0,1 M acetatnega pufru. Zagnali smo napravo, da se je mešalček začel vrteti in raztopina mešati. Raztopina se meša medtem, ko se elektroda elektrokemijsko čisti (pri potencialu 0,6 V 30 s) in ko pride do elektronalaganja kovin na elektrodo (držimo pri potencialu -1,4 V 300 s). Potem se mešanje ustavi in drži na potencialu elektronalaganja še 15 s, da se raztopina umiri. Nato se izmeri SWASV (20 s). Po meritvi se mešanje ponovno vklopi in potencial držimo na vrednosti bolj pozitivni od vseh vrhov (0,6V), da elektrodo še sčistimo (60 s). V času, ko se elektroda čisti, lahko že dodamo vzorec v acetatni pufer in takoj po 60 s ponovno zaženemo meritve (t. j. 30 s čiščenja, 300 s elektronalaganja, 15 s mirovanja, 20 s meritve, 60 s čiščenja). S to metodo smo želeli dokazati prisotnost Zn(II), Cd(II) in Pb(II) v pripravljenih vzorcih. Če je prisoten Zn(II), se vrh izriše pri -1,2 V, če je prisoten Cd(II), je vrh pri -0,8 V, če pa je v vzorcu Pb(II), pa je vrh pri vrednosti -0,5 V. Da se prepričamo, če je v vzorcu prisotna točno določena težka kovina, dodamo standardne raztopine Zn(II), Cd(II), Pb(II) (11).

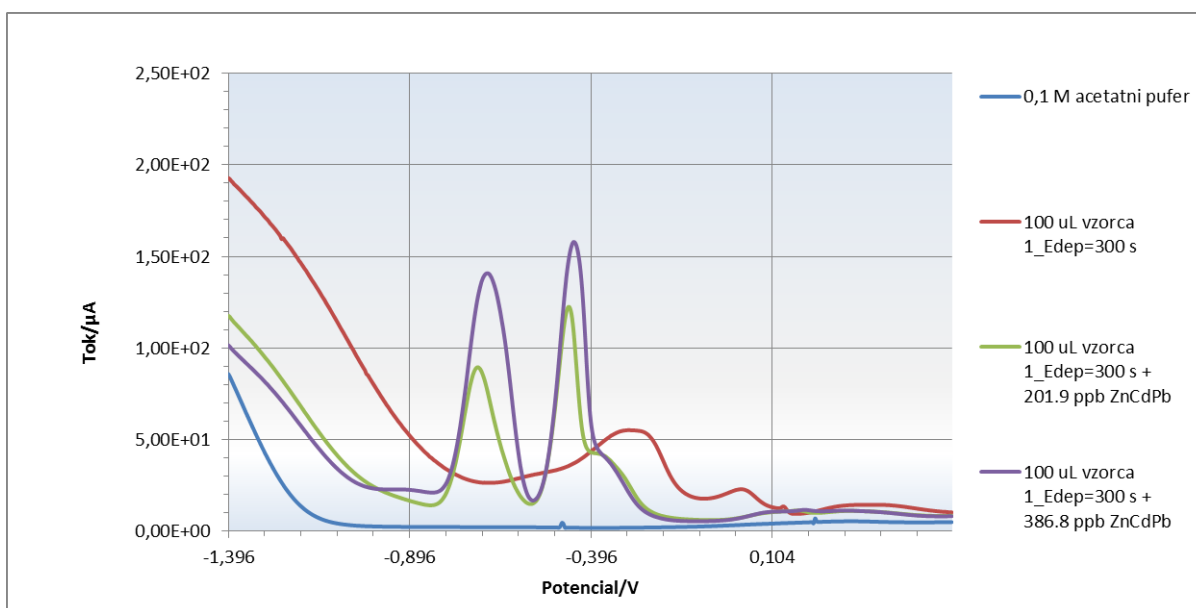
3.3 ICP-AES

ICP-AES – atomska emisijska spektroskopija, imenovana tudi ICP OES – optična emisijska spektroskopija, je analitska tehnika, ki se uporablja za določitev kovin v sledovih. Je vrsta emisijske spektroskopije, ki uporablja induktivno sklopljeno plazmo za vzbujanje atomov in ionov, ki emitirajo elektromagnetno sevanje pri valovnih dolžinah, karakterističnih za posamezen element. Intenziteta te emisije je odvisna od koncentracije elementa v vzorcu. ICP-AES uporablja za vzbujanje in ionizacijo elementarnih vrst v vzorcu argonsko plazmo s temperaturo med 6000 in 10.000 °C. 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. Proces desolvacije, uparjanja, atomizacije in ionizacije vzorca se pojavijo v visokih temperaturah plazme, trki ionov in elektronov argona v plazmi ionizirajo in vzbujajo atome analita (12).

4. REZULTATI

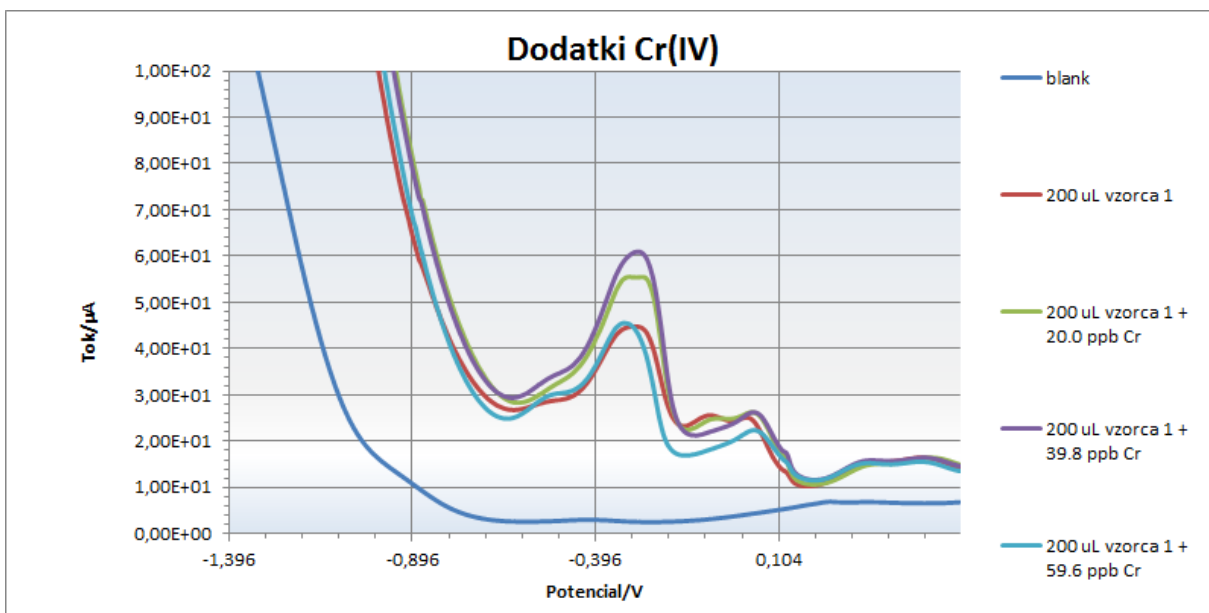
V rezultatih so prikazani voltamogrami, ki jih izriše program PStTrace 5.6, povezan z elektrodo. Na voltamogramih so vidni vrhovi pri posameznih potencialih, kjer kovina oksidira ali se reducira.

4.1 Vzorec 1

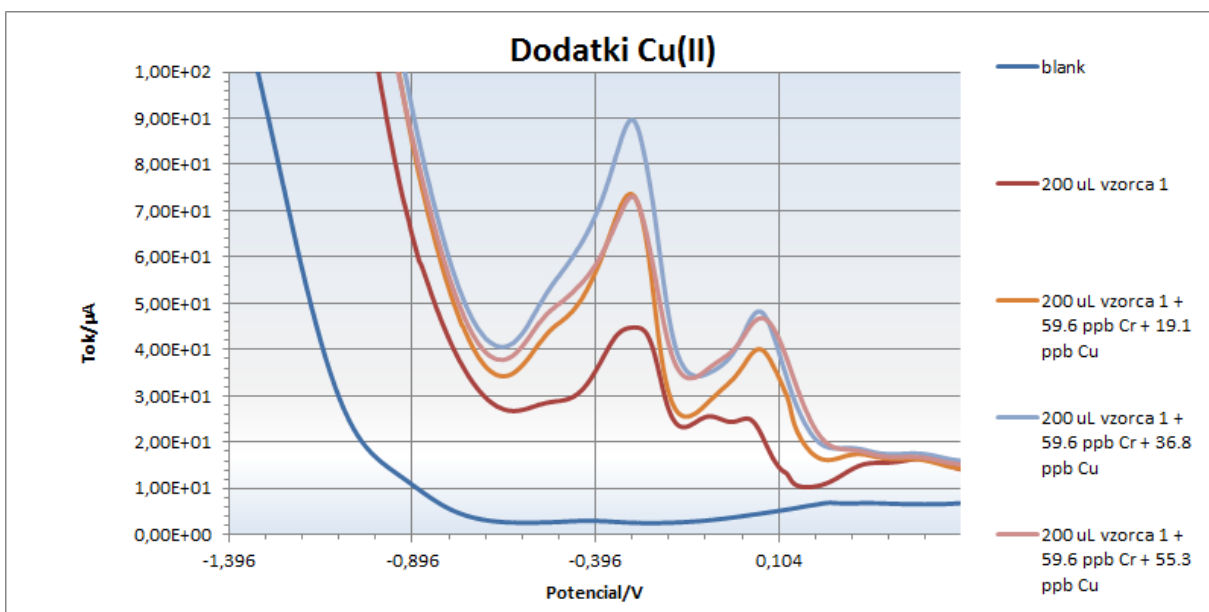


Voltamogram 1: Rezultati meritev 1. vzorca

Kot pri vsakem naslednjem vzorcu smo najprej v celico, v kateri je magnetni mešalček, dodali 100 μL acetatnega pufera, da bi se prepričali, da v elektrolitu ni kovin. Nato smo dodali 100 μL vzorca 1 (voltamogram 1). Postopek mešanja je trajal približno 6 minut. Za tem se je izrisal voltamogram, kje lahko odčitamo prisotnost kovin. Opazili smo vrh pri potencialu -0,3 V, kar bi lahko bil krom. V raztopino acetatnega pufera in vzorca 1 smo dodali najprej 201,9 ppb, nato pa še 386,9 ppb standarda Zn(II), Cd(II), Pb(II). Opazimo, da se vrhovi niso izrisali niti pri -1,2 V, niti pri -0,5 V, niti pri -0,8 V, kar pomeni, da sledi cinka, kadmija in svinca v vzorcu 1 ni.



Voltamogram 2: Rezultati meritev 1. vzorca ob dodatku Cr(IV)

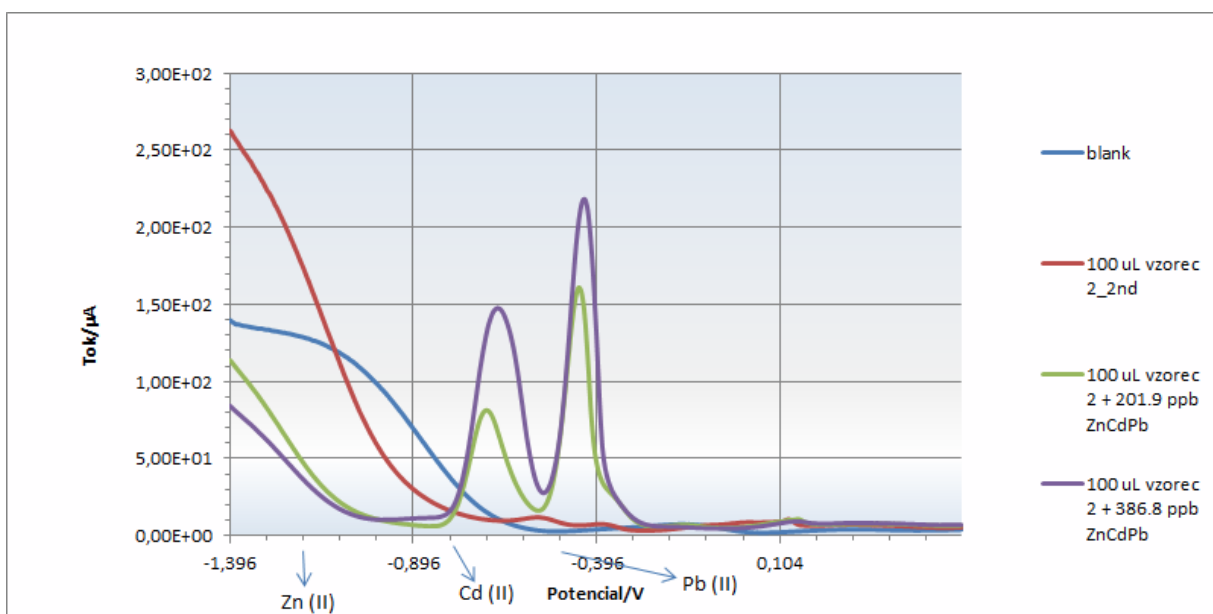


Voltamogram 3: Rezultati meritev 1. vzorca ob dodatku Cu(II)

Na koncu smo dodali še dodatke raztopine kroma (Cr(VI)) in raztopine bakra (Cu(II)). To je razvidno na voltamogramih 2 in 3. Najprej smo dodali 200 µL vzorca 1. Zatem smo dodali določeno količino standarda Cr(IV), da so vrhovi razločnejše vidni. Te meritve smo večkrat ponovili. S tem smo dokazali, da je v vzorcu prisoten krom. Preveriti smo želeli še prisotnost bakra, zato smo pri drugi meritvi v 200 µL vzorca dodali standard Cu(II). Težava se je pojavila, ker ima baker v acetatnem pufru na voltamogramu dva značilna vrhova (-0,3 V in okrog 0,0 V), od katerih je eden na

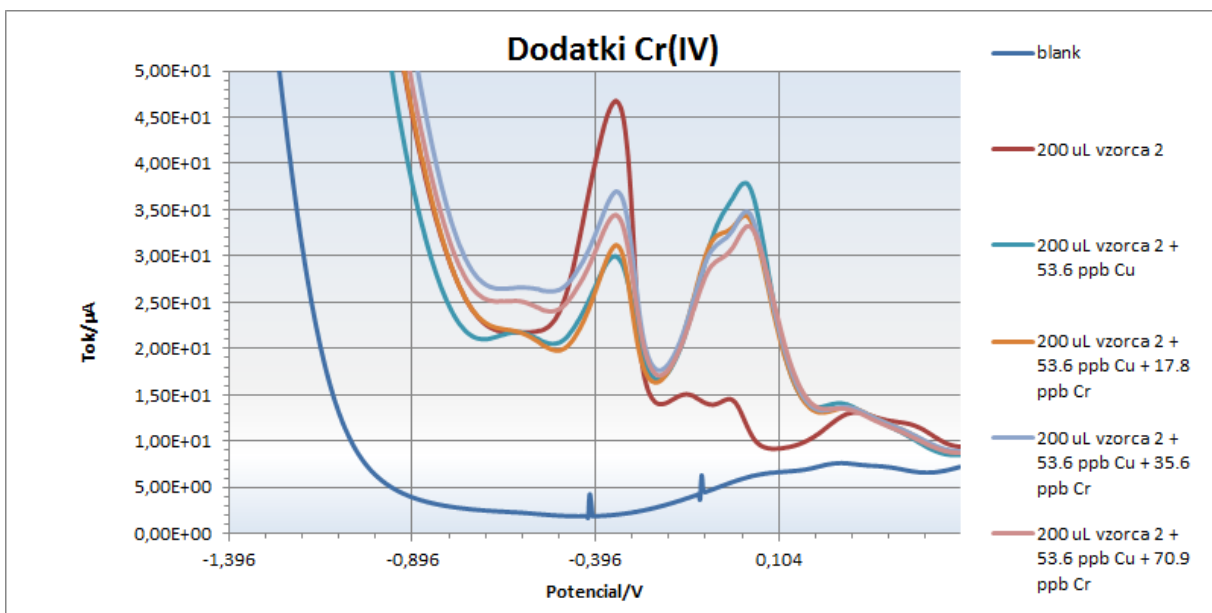
istem mestu kot vrh za krom (-0,3 V). Za te vzorce lahko potrdimo, da glede na prisotnost obeh značilnih vrhov na voltamogramih lahko vsebujejo baker. Ta vzorec torej vsebuje sledi kroma in bakra.

4.2 Vzorec 2

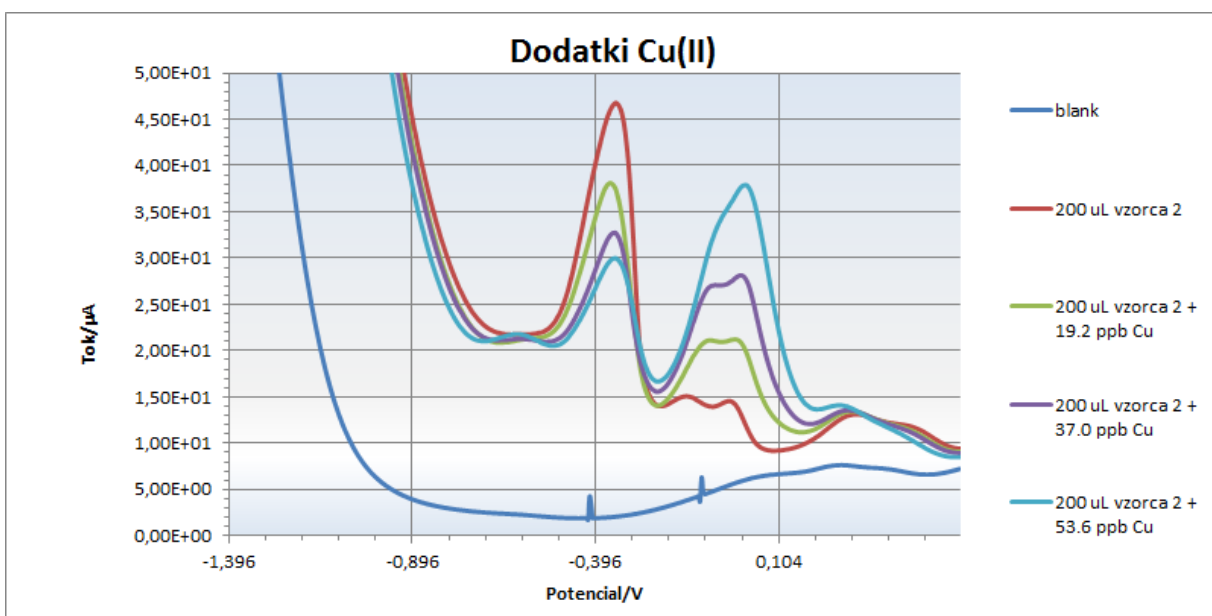


Voltamogram 4: Rezultati meritev 2. vzorca

Acetatnem pufru v celico smo dodali 100 µL vzorca 2 (voltamogram 4). Po 6 minutah se je izrisal vrh pri potencialu -0,34 V do -0,36 V. Zatem smo dodali 201,9 ppb standarda Zn(II), Cd(II), Pb(II), nato pa še 386,8 ppb standarda, da bi preverili, ali so vrhovi na istem mestu, pri istem potencialu. Meritve smo večkrat ponovili. Ker vrhovi ne sovpadajo, lahko trdimo, da tudi v tem vzorcu ni ne cinka, kadmija ali svinca.



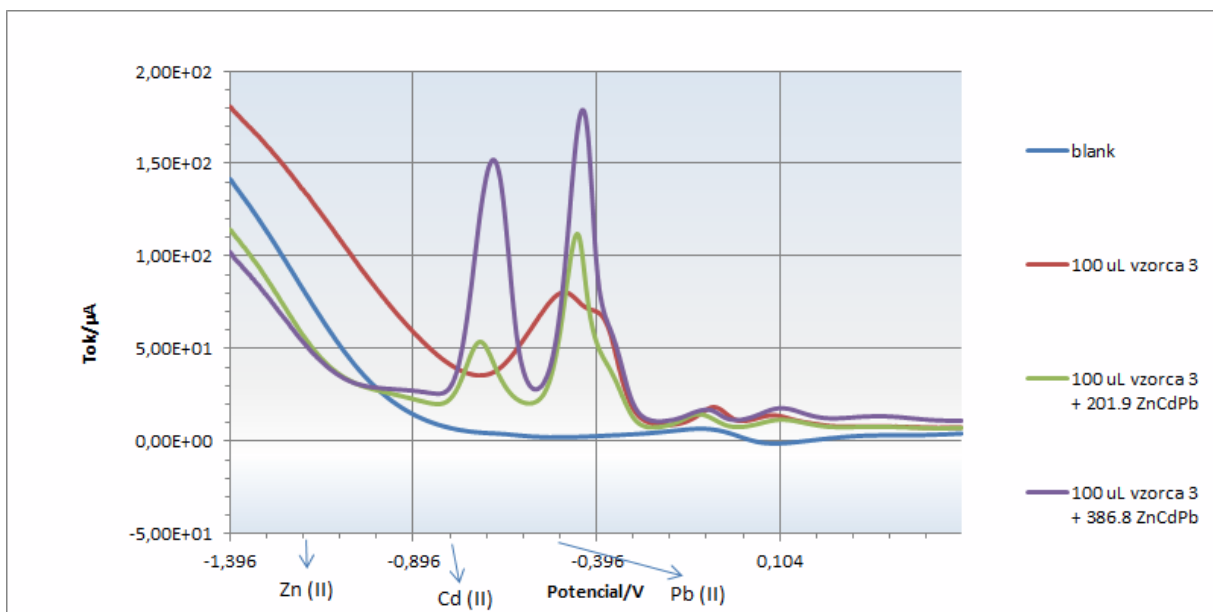
Voltamogram 5: Rezultati meritev 2. vzorca ob dodatku Cr(IV)



Voltamogram 6: Rezultati meritev 2. vzorca ob dodatku Cu(II)

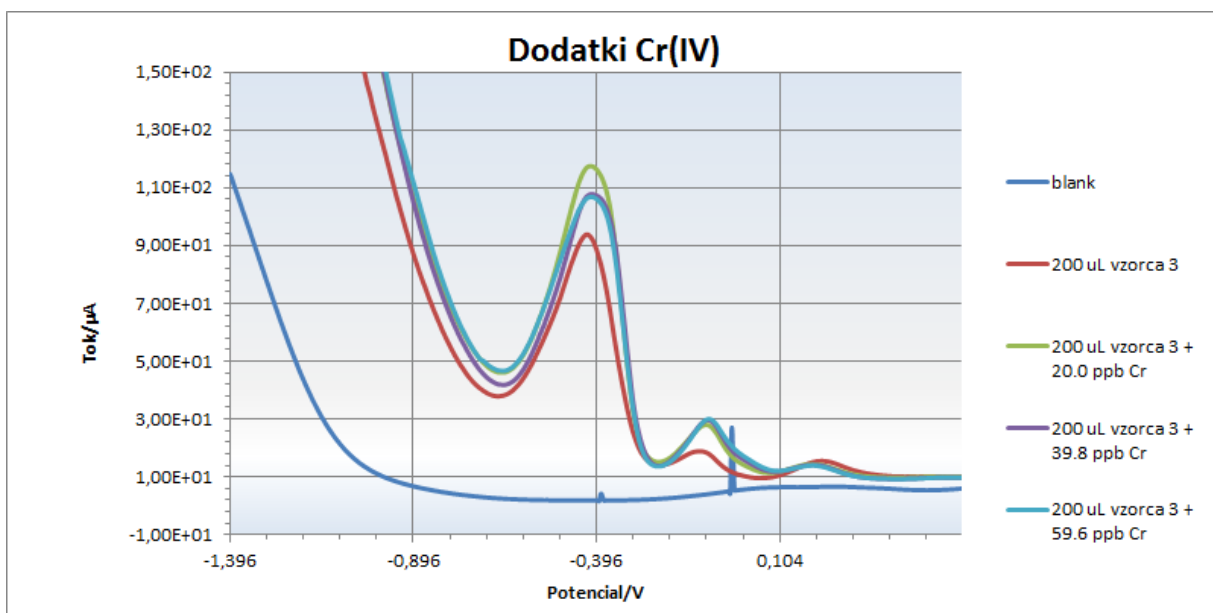
Da bi preverili morebitno prisotnost kroma in bakra, smo dodali še dodatke raztopine kroma (Cr(VI)) (voltamogram 5) in standardne raztopine bakra (Cu(II)) (voltamogram 6). Vrhovi so se izrisali pri -0,3 V in 0,0 V, iz česar lahko sklepamo na prisotnost obeh kovin.

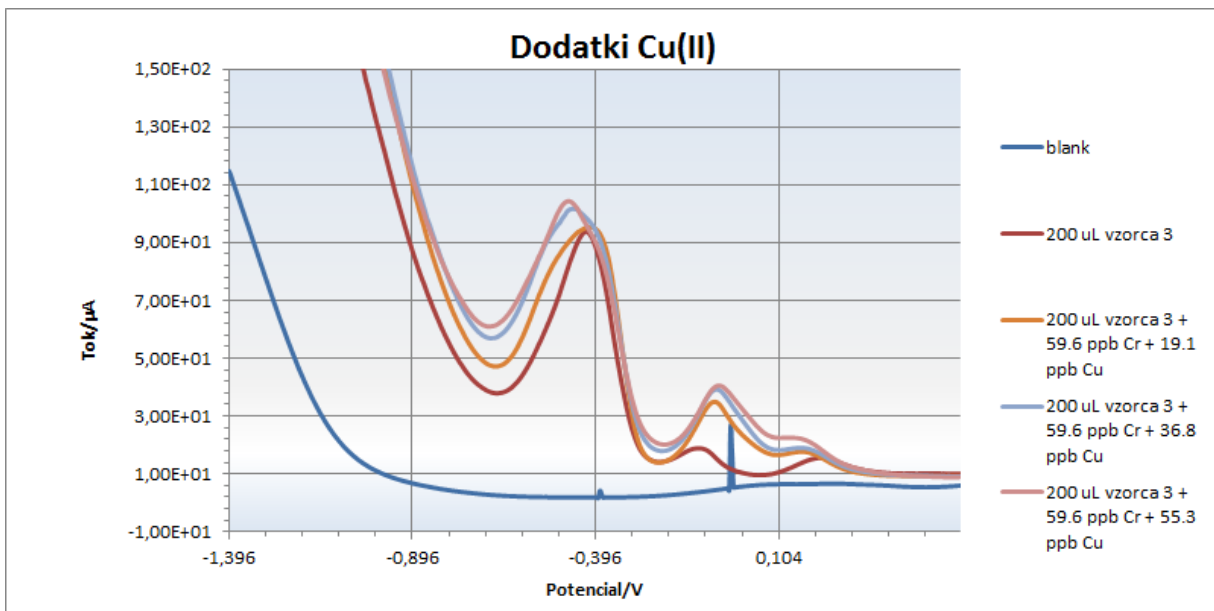
4.3 Vzorec 3



Voltamogram 7: Rezultati meritev 3. vzorca

Acetatnemu pufru v celico dodamo 100 μL vzorca 3 (voltamogram 7). Vrhovi so se izoblikovali pri -0,5 V, -0,1 V in 0,104 V. Zatem smo dodali 201,9 ppb, nato pa še 386,8 ppb standarda Zn(II), Cd(II), Pb(II). Vrh pri -0,5 V je dvojni, iz česar lahko sklepamo, da se je tvorila zlitina med svincem in neko drugo kovino. Druga dva vrhova pa lahko zanemarimo, saj sta pod mejo zaznave.

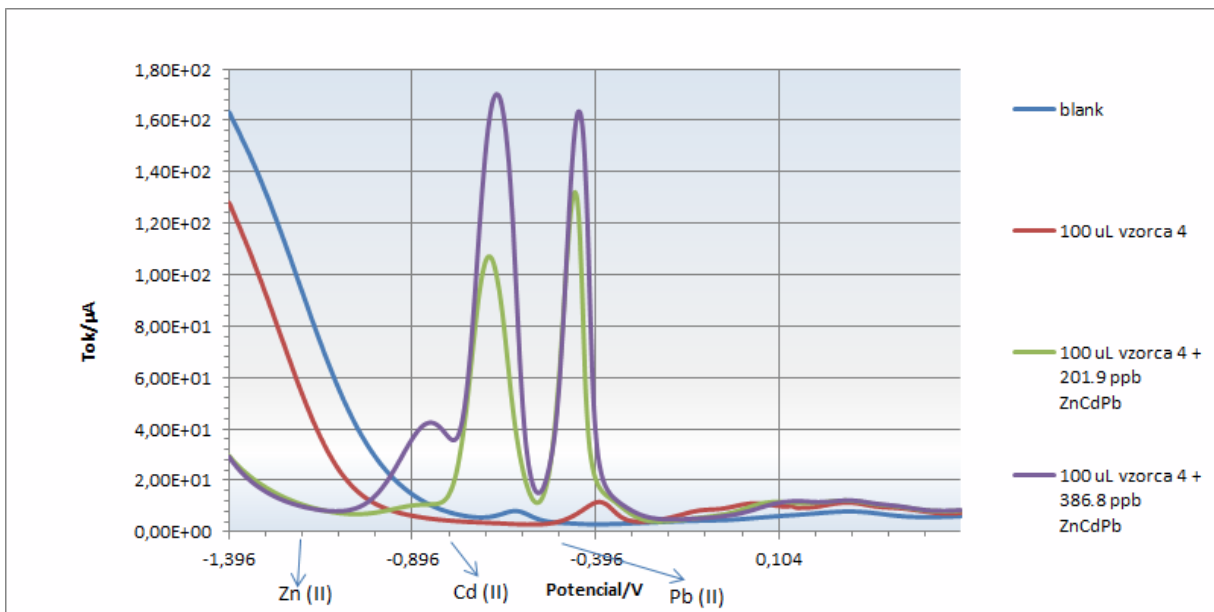




Voltamogram 9: Rezultati meritev 3. vzorca ob dodatku Cu(II)

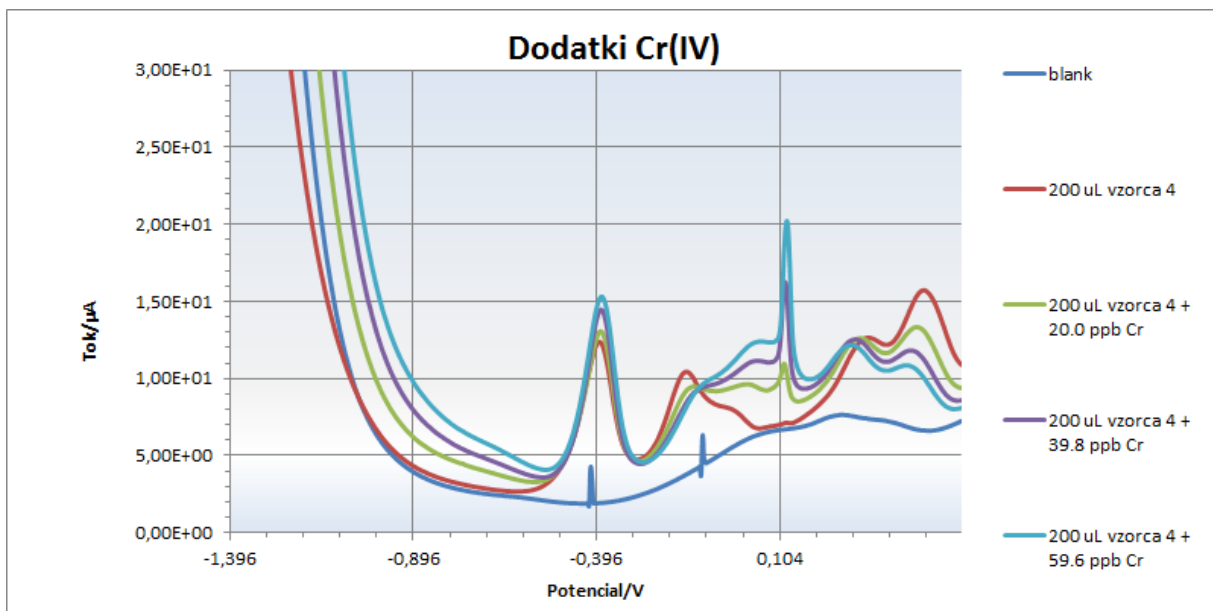
Kot vsakemu vzorcu smo tudi temu dodali dodatka Cr(IV) (voltamogram 8) in Cu(II) (voltamogram 9). Ker so se vrhovi izrisali na pravih mestih, lahko potrdimo prisotnost kroma in bakra.

4.4 Vzorec 4

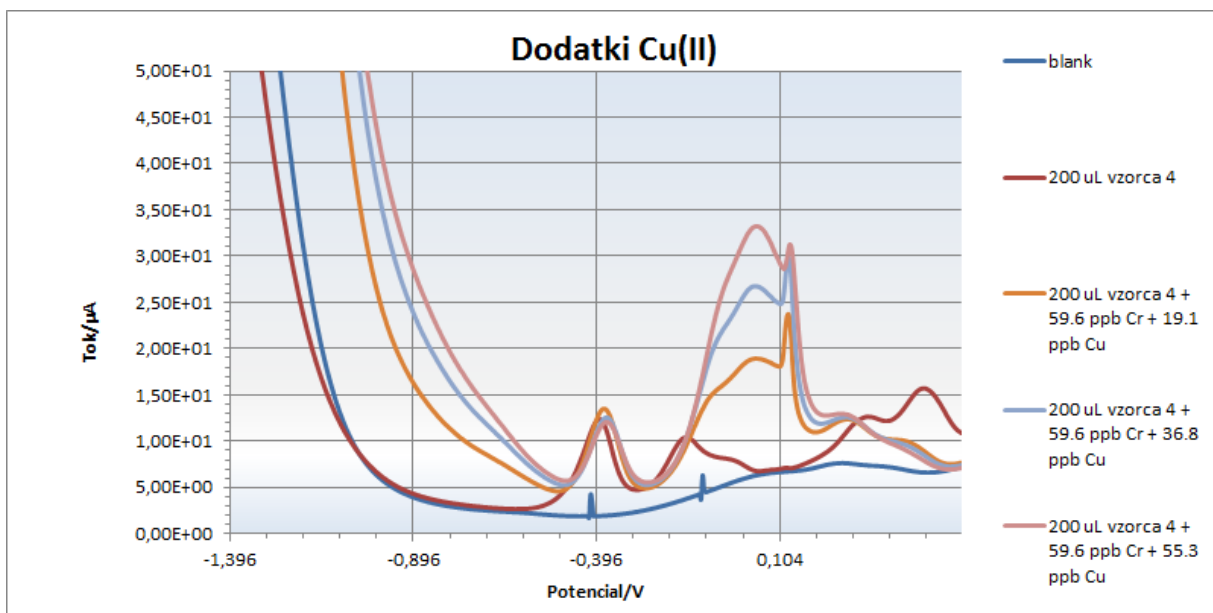


Voltamogram 10: Rezultati meritev 4. vzorca

Acetatnemu pufru smo dodali 100 μL vzorca 4 (voltamogram 10). Vrh se je izoblikoval pri vrednosti $-0,4\text{ V}$. Sklepamo lahko, da je v vzorcu prisoten svinec v izjemno majhnih količinah, a vseeno smo dodali 201,9 ppb in 386,8 ppb standarda Zn(II), Cd(II), Pb(II).



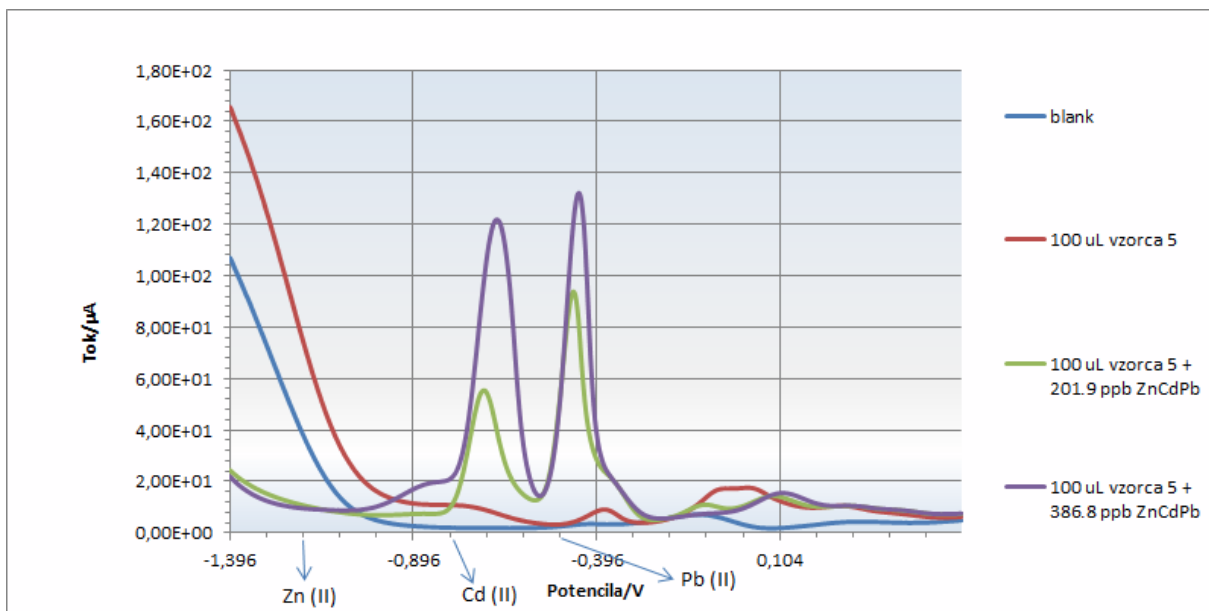
Voltamogram 11: Rezultati meritev 4. vzorca ob dodatku Cr(IV)



Voltamogram 12: Rezultati meritev 4. vzorca ob dodatku Cu(II)

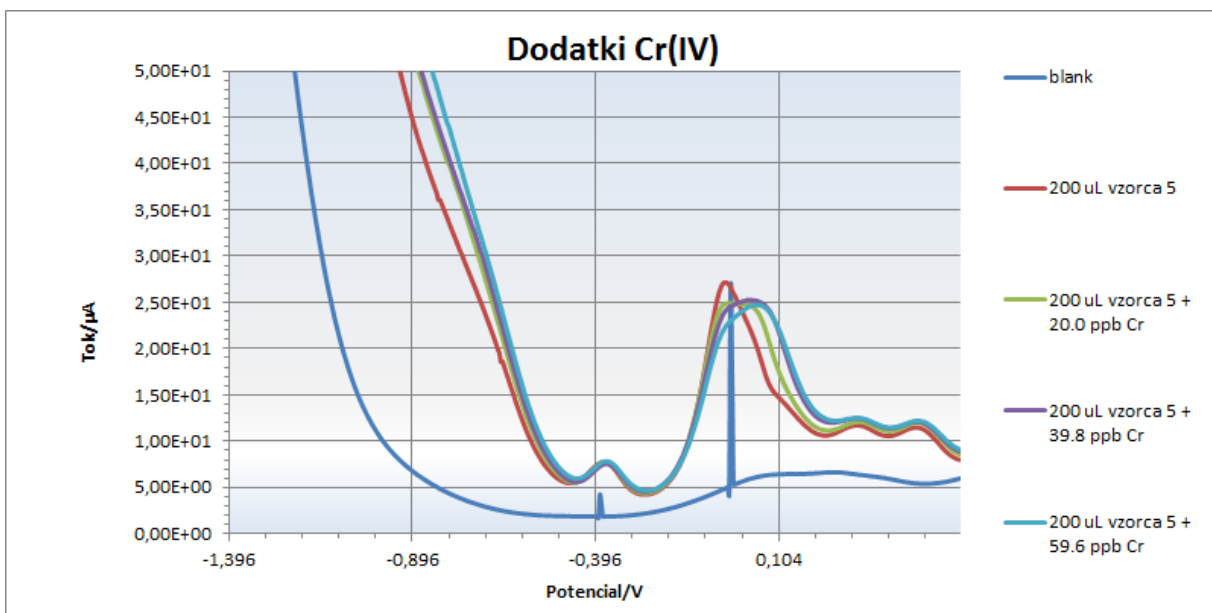
Tudi temu vzorcu smo dodali dodatka raztopin Cr(IV) (voltamogram 11) in Cu(II) (voltamogram 12). Vrhova sta se izrisala pri -0,4 V in pri -0,2 V. Po dodatku standarda se je slednji pomaknil proti vrednosti 0,0 V. Tudi v tem vzorcu lahko zasledimo prisotnost kroma in bakra.

4.5 Vzorec 5

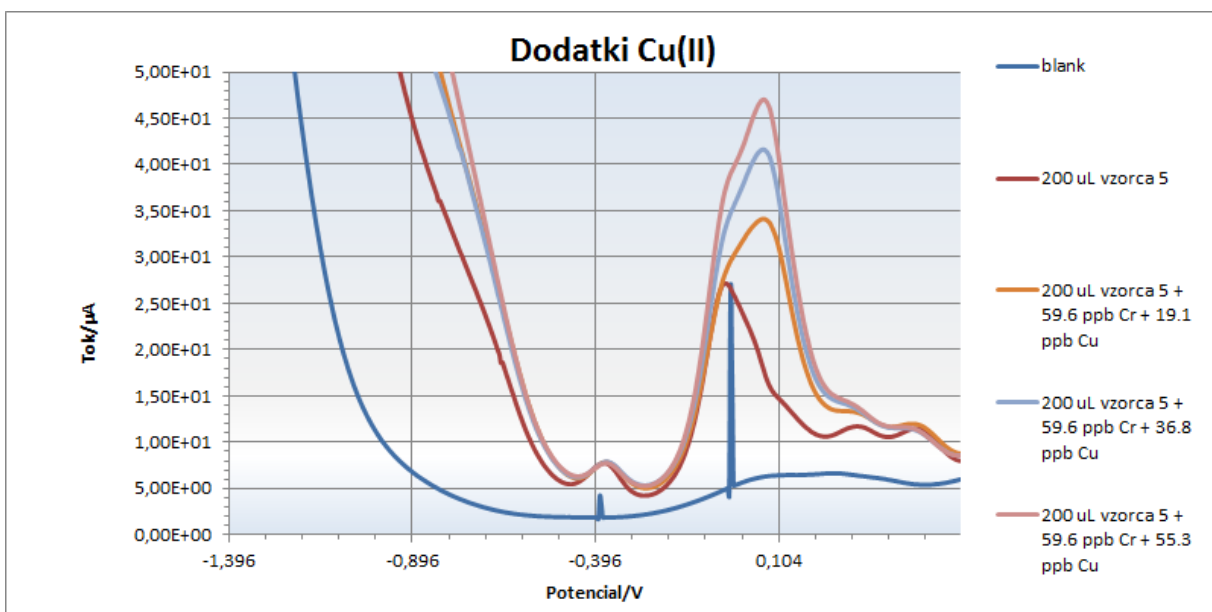


Voltamogram 13: Rezultati meritev 5. vzorca

Acetatnemu puftru dodamo 100 µL vzorca 5 (voltamogram 13). Vidna sta dva vrhova, in sicer pri -0,4 V in dvojni vrh pri 0,0 V (tvorila se je zlitina). Po dodatku standardnih raztopin Zn(II), Cd(II), Pb(II) ugotovimo, da v vzorcu ni prisotnih cinka, kadmija in svinca.



Voltamogram 14: Rezultati meritev 5. vzorca ob dodatku Cr(IV)



Voltamogram 15: Rezultati meritev 5. vzorca ob dodatku Cu(II)

Tudi vzorcu 5 smo dodali dodatke standarda Cr(IV) (voltamogram 14) in Cu(II) (voltamogram 15). Glede na izrisane vrhove lahko sklepamo na prisotnost kroma in bakra.

Za vse vzorce smo opravili še meritev ICP, ki ni validirana za vse kovine in smo jo opravili samo za kontrolo. Pokazala je, da je v vzorcih prisotnega največ kalcija, železa in mangana, ki niso problematični, saj so osnovne sestavine zemlje. V vzorcih

so prisotni prav tako krom, baker, svinec, nikelj, arzen in druge kovine v izjemno majhnih količinah, ki ne presegajo predpisanih dovoljenih vrednosti v zemlji.

	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cr(IV)	Cu(II)
1. vzorec				✓	✓
2. vzorec				✓	✓
3. vzorec			✓	✓	✓
4. vzorec			✓	✓	✓
5. vzorec				✓	✓

Tabela 2: Vsebnost težkih kovin v vzorcih

5. RAZPRAVA

Glede na rezultate meritev lahko ovrednotimo hipoteze.

1. Zemlja, onesnažena s težkimi kovinami, je škodljiva za uporabo, saj rastline vežejo kovine in jih posredno lahko zaužijemo tudi ljudje. POTRJENA

To hipotezo potrdimo s teorijo. Kadmij je zelo strupen in zato tla, onesnažena z njim, predstavljajo visoko tveganje za človeka. V okolje prehaja predvsem v razpršeni obliki zaradi emisij metalurške industrije ter z izpiranjem in s površinskim odtokanjem v tekoče vode. Kmetijska zemljišča so onesnažena predvsem zaradi gnojenja s komposti in aktivnimi blati iz čistilnih naprav. Svinec vnašamo v telo z zaužitjem onesnaženih tal in vdihavanjem s svincem bogatih prašnih delcev, lahko pa ga zaužijemo tudi s hrano. Baker se naravno pojavlja v zemlji, prisoten pa je tudi v vseh rastlinah in živalih. Tla se z bakrom najpogosteje onesnažijo z gnojili, baktericidi in s fungicidi, uporabljenimi v kmetijstvu, njegovi viri pa izvirajo tudi iz rudarstva in industrije ter iz njegovih izdelkov (npr. bakrene cevi). Krom se pojavlja v kamninah, živalih, rastlinah ter zemlji in je lahko v trdni, tekoči ali plinasti obliki. Njegove spojine se vežejo v tla in ker so v usedlinah v vodi zelo obstojne, težko prehajajo v podtalnico. Zaradi zastrupitve s težkimi kovinami lahko pride do bolezni, kot so Alzheimerjeva bolezen, multipla skleroza, Parkinsonova bolezen, depresija, pozabljivost.

2. Kupljena zemlja vsebuje težke kovine. POTRJENA

Hipotezo potrdimo, saj smo v vzorcih dokazali prisotnost bakra in kroma, ki lahko predstavljata veliko tveganje za človeka.

3. V zemlji bo največja vrednost Cd(II), saj se le-ta nahaja v fosfatnih gnojilih, ki jih uporabljajo v kmetijstvu. OVRŽENA

Z meritvami smo dokazali, da v vzorcih niso bili prisotni ne kadmij, svinec in cink, zato to hipotezo ovržemo.

4. Pri nakupu zemlje moramo biti pazljivi na njen izvor, saj zemlje pridobljene s kompostiranjem iz odpadkov lahko vsebujejo težke kovine. OVRŽENA

Uporabljali smo zemlje različnega izvora, in sicer iz maloprodaje, komunale in uvoženo šoto. Hipotezo ovržemo, saj smo z meritvami dokazali, da je vseeno, ali uporabljamo zemljo iz trgovine ali zemljo iz komunale, saj so si bili vsi vzorci zelo podobni, vsebovali so težke kovine, vendar v zelo majhnih količinah.

5. Elektroanalizna metoda je primerna za določanje težkih kovin v sledovih v zemlji. POTRJENA

Zadnjo hipotezo potrdimo, saj smo s to metodo lahko analizirali prisotnost težkih kovin v vzorcih, prisotnost le-teh pa smo dodatno potrdili z metodo ICP. Majhne vsebnosti težkih kovin so po obeh metodah primerljive.

6. ZAKLJUČEK

Pobudo za najino raziskovanje sva dobili iz članka, v katerem je predstavljeno, kako nevarne za zdravje so lahko težke kovine v zemlji. Če vrednost težkih kovin presega kritično mejo, ima lahko to hude posledice za naše zdravje, saj je zdravje ljudi v veliki meri odvisno od prehrane, večina hrane pa je pridelana prav v zemlji.

Pred začetkom raziskovanja smo predvidevali, da bodo v vzorcih prisotni kadmij, svinec in cink, vendar smo po analizah ugotovili, da ni prisotna nobena od njih oz. so v zelo majhnih količinah, ki ne presegajo dovoljenih vrednosti. Potrebno je poudariti, da z elektrokemijsko metodo merimo prisotnost kovin v sledovih.

Tla so glede na zakonodajo močno onesnažena in kovine v večji meri prehajajo iz tal v vrtnine, če vrednost težkih kovin v zemlji presega kritično imisijsko vrednost. Ta znaša pri kadmiju več kot 12 mg/kg, pri cinku več kot 720 mg/kg in pri svincu več kot 530 mg/kg suhih tal. Zato smo se odločili analizirati še morebitno prisotnost kroma in bakra. V vseh vzorcih smo zasledili prisotnost slednjih. Pri kromu je kritična imisijska vrednost več kot 380 mg/kg, pri bakru pa več kot 300 mg/kg suhih tal. Prekomerna izpostavljenost kroma lahko povzroči poškodbe jeter, ledvic, krvnega obtoka in živčnega tkiva. Prekomerna izpostavljenost bakra pa lahko privede do poškodb jeter in ledvic.

Na koncu pa smo opravili še analizo po metodi ICP, ki ni validirana za vse kovine, ampak smo jo opravili samo za kontrolo. Pokazala je prisotnost naslednjih kovin. Največ je bilo kalcija, železa in mangana, ki pa za človeka ne predstavljajo tveganja, saj so osnovna sestavina vsake zemlje. Zasledili smo tudi prisotnost kroma, bakra, svinca, niklja, arzena in drugih kovin, ki v večjih količinah predstavljajo tveganje za človeka in so kancerogene.

Midve sva analizirali le 5 različnih vzorcev zemlje, vendar sva poskušali izbrati čim bolj raznolike vzorce. Najino raziskovanje lahko zaključiva s trditvijo, da so kupljene zemlje kljub vsebnosti težkih kovin varne za uporabo, saj predpostavimo, da vzeti vzorci ne vsebujejo večjih količin težkih kovin, kot pa jih določa zakonodaja. Z

gojenjem rastlin na takšni zemlji ni bojazni, da bi z njimi zaužili nevarne težke kovine. Kljub ugotovljenemu za popolno preprečitev zaužitja težkih kovin priporočava uporabo kupljene zemlje le za neužitne rastline. Za gojenje užitnih rastlin pa svetujeva uporabo domačega komposta.

Svoje izsledke bova poskušali deliti z javnostjo, tako da bova napisali članek za Raziskovalni reflektor in posneli prispevek za oddajo Aktualno na GFML. S tem bova širili svoje ugotovitve in ljudi prepričali, da ne bodo imeli pomislekov o uporabi kupljene zemlje.

Za nadaljnje raziskovanje bi bilo po najinem mnenju smiselno uporabiti še več različnih vzorcev kupljene zemlje ali pa uporabiti odpadno blato iz čistilnih naprav.

7. VIRI IN LITERATURA

(10) arso.gov.si (dostopno 11. 1. 2020)	8
(1) fran.si, 2019 (dostopno 11. 1. 2020)	5
(6) Kešpret, 2008 (dostopno 12. 1. 2020)	6, 7
(9) Kibblewhite, 2019 (dostopno 11. 1. 2020)	8, 9
(5) Oligoscan: težke kovine, 2018 (dostopno 11. 1. 2020)	6
(11) Petovar, 2020 (dostopno 17. 1. 2020)	12, 14, 15, 16
(2) Petrovec, Bizjak, Robič, Mladen, & Kramar, 2014 (dostopno 10. 12. 2019)	5
(12) Rajh, 2011 (dostopno 7. 2. 2020)	16
(3) Štefanec, 2016 (dostopno 11. 1. 2020)	5, 6
(8) Vsebnost težkih kovin v tleh (dostopno 15. 1. 2020)	7
(7) Žarić & Gral, 1998 (dostopno 13. 1. 2020)	7
(4) Zupan, Grčman, & Lobnik, 2008 (dostopno 13. 1. 2020)	5, 6

- Arso. gov. si. Dostopno na:
<https://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/poro%C4%8Dila/poro%C4%8Dila%20o%20stanju%20okolja%20v%20Sloveniji/tla.pdf> (citirano 11. 1. 2020) (10)
- Kešpret, J. Stabilizacija svinca, cinka in kadmija v onesnaženi zemljini z območja stare cinkarne v Celju. 2008. Dostopno na: http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dn_kespret_jasmina.pdf (citirano 12. 1. 2020) (6)
- Kibblewhite, M., 2019. Evropska Agencija za okolje. Dostopno na:
<https://www.eea.europa.eu/sl/eea-signali/signali-eea-2019-zemljisca-in-1/clanki/intervju-2013-onesnazenost-tal-zaskrblijujoca> (citirano 11. 1. 2020) (9)
- Oligoscan: težke kovine. 2018. Dostopno na:
<https://www.testmineralov.si/tezke-kovine/> (citirano 11. 1. 2020) (5)
- Petovar, B., 2019. Razvoj modificiranih elektrod iz steklastega ogljika za določevanje težkih kovin v sledovih in analizo vodikovega peroksida. DKUM. Dostopno na: <https://dk.um.si/lzpisGradiva.php?id=73711&lang=slv> (citirano 17. 1. 2020) (11)

- Petrovec, V.; Robič, Rednak, B.; Kopasič, M.; Kramar, J., 2014. Naravoslovje in tehnika. Zavod RS za Šolstvo. Dostopno na: <https://eucbeniki.sio.si/nit5/1327/index1.html> (citirano 10. 12. 2019) (2)
- Prst. V: SSKJ (online). Dostopno na: <https://fran.si/133/sskj2-slovar-slovenskega-knjiznega-jezika-2/3690612/prst?View=1&Query=prst> (citirano 11. 1. 2020) (1)
- Rajh, E., 2011. Nova področja v analizni kemiji. Dostopno na: http://abra.fkkt.uni-lj.si/pihlar/NPAK2011/NPAK2011_ERajh.pdf (citirano 7. 2. 2020) (12)
- Štefanec, D., 2016. Repozitorij univerze v Ljubljani. Dostopno na: <https://repozitorij.uni-lj.si/Dokument.php?id=91436&lang=slv> (citirano 11. 1. 2020) (3)
- Vsebnost težkih kovin v tleh. Dostopna na: <https://www.kis.si/f/img/File/OKENV/PDF/Preglednica.VsebnostTKvTleh.ukrepi.pdf> (citirano 15. 12. 2019) (8)
- Zupan, M., Grčman, H., Lobnik, F. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Ljubljana: Agencija RS za okolje, 2008 (4)
- Žarić, K., Gral, A. Raziskava težkih kovin (Pb, Cd, Zn) v pitni vodi in zemlji ter njihov vpliv na zdravje. Maribor: Prva gimnazija, 1998. (7)