

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Maja JERIN

**VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA DOSEGLJIVOST
SVINCA, CINKA IN KADMIJA PO REMEDIACIJI
ONESNAŽENE ZEMLJINE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Maja JERIN

**VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA DOSEGLJIVOST SVINCA,
CINKA IN KADMIJA PO REMEDIACIJI ONESNAŽENE ZEMLJINE**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**THE EFFECT OF ABIOTIC FACTORS ON THE AVAILABILITY OF
LEAD, ZINC AND CADMIUM IN CONTAMINATED SOIL
AFTER REMEDIATION**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je dne 4. 6. 2007 za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Domna Leštana.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Franc BATIČ
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

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

Član: doc. dr. Helena GRČMAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora:

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

Maja Jerin

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 502.13:631.453 (043.2)
KG težke kovine/stabilizacija/neživi dejavniki/dosegljivost
KK AGRIS P33/T01
AV JERIN, Maja
SA LEŠTAN, Domen (mentor)
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI 2009
IN VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA DOSEGLJIVOST SVINCA, CINKA IN KADMIJA PO REMEDIACIJI ONESNAŽENE ZEMLJINE
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP IX, 24, [6] str., 1 pregl., 7 sl., 5 pril., 22 vir.
IJ sl
JI sl/en
AL S svincem (Pb), cinkom (Zn) in kadmijem (Cd) onesnažena zemljina je bila remediirana z metodo solidifikacije in stabilizacije (S/S) s cementom. Preučevali smo vpliv neživih dejavnikov na dosegljivost potencialno strupenih kovin (PSK) po stabilizaciji. Remediirano zemljino smo starali z izmenično izpostavljenostjo temperaturnim razlikam (105 °C in -25 °C) pri dveh različnih stopnjah vlažnosti (10 in 90% poljske kapacitete tal za vodo; PK). Mobilnost in izperljivost Pb, Zn in Cd po staranju smo ugotavljali z metodo TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), rastlinam dosegljive PSK pa z metodama DTPA (dietilentriaminpentaocetna kislina) in izpiranjem zemljine s CaCl₂. Humano (oralno) biodostopnost Pb, Zn in Cd smo ugotavljali z metodo SBET (Simple Bioavailability Extraction Test). Ugotovili smo, da se je mobilnost Pb, Zn in Cd po staranju remediirane zemljine zmanjšala. Zmanjšala se je tudi dostopnost Zn in Cd za rastline, merjene z DTPA metodo, medtem ko se je dostopnost Pb za rastline povečala. Dostopnost Pb za rastline, merjena z izpiranjem zemljine s CaCl₂, se je prav tako povečala. Tudi dostopnost Cd se je povečala, medtem ko so se vrednosti Zn v ekstraktu CaCl₂ zmanjšale pri remediirani zemljini po staranju. Humana biodostopnost Pb in Cd (SBET) se je povečala le pri enem vzorcu starane S/S zemljine, medtem ko je pri ostalih ostala nespremenjena ali se je celo zmanjšala. Le pri Zn opazimo, da se je njegova humana biodostopnost povečala v vseh vzorcih starane zemljine z 10% PK. To je bila edina razlika med različnima stopnjama vlažnosti tal (PK). Pri večini vzorcev zemljine je bila dosegljivost Pb, Zn in Cd pri starani remediirani zemljini manjša kot pri starani neremediirani zemljini. Trdimo torej, da se dolgoročna učinkovitost sanacije ni zmanjšala v takšnem obsegu, da bi bila uporabljena metoda remediacije neprimerna.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 502.13:631.453 (043.2)
CX heavy metals/stabilization/abiotic factors/availability
CC AGRIS P33/T01
AU JERIN, Maja
AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
PY 2009
TI THE EFFECT OF ABIOTIC FACTORS ON THE AVAILABILITY OF LEAD, ZINC AND CADMIUM IN CONTAMINATED SOIL AFTER REMEDIATION
DT Graduation Thesis (University studies)
NO IX, 24, [6] p., 1 tab., 7 fig., 5 ann., 22 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Soil contaminated with lead (Pb), zinc (Zn) and cadmium (Cd), has been remediated with the use of solidification and stabilisation (S/S) cement based technology. We studied the effect of non-living factors (ageing) on availability of potentially toxic metals (PTM) after remediation. The soil samples were aged by exposing them to repetitive temperature differences (105 °C and –25 °C) at two different moistures (10% and 90% of soil water holding capacity; WHC). Mobility and leachability of Pb, Zn and Cd in aged soil was determined using TCLP analysis (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), phytoavailability of PTM was assessed using DTPA extraction (diethylenetriaminepentaacetic acid) and extraction with CaCl₂. Human (oral) bioavailability of Pb, Zn and Cd was measured by SBET method (Simple Bioavailability Extraction Test). The results showed that mobility of Pb, Zn in Cd decreased in remediated soil after ageing. There was also a decline in phytoavailability of Zn and Cd measured with DTPA method, while phytoavailability of Pb increased. Phytoavailability of Pb and Cd which was measured by extraction with CaCl₂ increased, while phytoavailability of Zn decreased in remediated soil after ageing. Human bioavailability of Pb and Cd (SBET) increased in one soil sample, in others bioavailability of Pb and Cd stayed the same or decreased. Bioavailability of Zn increased in all soil samples in soil aged at 10% WHC. Here we observed difference between two moisture conditions (WHC) being used. Almost in all soil samples the availability of Pb, Zn and Cd in remediated soil stayed lower as in non-remediated soil after ageing. It seems therefore that the effectiveness of the remediation did not deteriorate in long-run in such extent that it would be inefficient.

KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VI
Kazalo slik	VII
Kazalo prilog	VIII
Okrajšave in simboli	IX
1 UVOD	1
1.1 CILJI IN NAMEN RAZISKAVE	2
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	2
2 PREGLED OBJAV	3
3 MATERIALI IN METODE	6
3.1 ANALIZA TAL	6
3.2 STABILIZACIJA/SOLIDIFIKACIJA S PORTLAND CEMENTOM	6
3.3 SIMULACIJA DELOVANJA NEŽIVIH DEJAVNIKOV V LABORATORIJU	7
3.4 pH IN ELEKTRIČNA PREVODNOST TAL	7
3.5 MERJENJE MOBILNOSTI IN IZPERLJIVOSTI POTENCIALNO STRUPENIH KOVIN (PSK) V TLEH	8
3.6 MERJENJE RASTLINAM DOSEGLJIVIH PSK	8
3.7 MERJENJE HUMANO (ORALNO) BIODOSTOPNOSTIH PSK	9
3.8 MERJENJE KONCENTRACIJE PSK V VZORCIH	9
3.9 STATISTIČNA ANALIZA	9
4 REZULTATI	10
4.1 LASTNOSTI ZEMLJINE	10
4.2 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA pH IN ELEKTRIČNO PREVODNOST ZEMLJINE	10
4.3 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA MOBILNOST IN IZPIRANJE ONESNAŽIL	13
4.4 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA DOSTOPNOST PSK ZA RASTLINE	14
4.5 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA HUMANO (ORALNO) BIODOSTOPNOST PSK	17
5 RAZPRAVA IN SKLEPI	19
5.1 RAZPRAVA	19
5.2 SKLEPI	21
6 POVZETEK	22
7 VIRI	23
ZAHVALA	
PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

Pregl. 1:	Standardne pedološke lastnosti vzorcev tal pred remediacijo	10
-----------	---	----

KAZALO SLIK

Sl. 1:	Mesta vzorčenja na lokaciji stare Cinkarne v Celju	6
Sl. 2:	pH vrednost petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).	11
Sl. 3:	Vrednost električne prevodnosti petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikaz povprečja treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).	12
Sl. 4:	Koncentracija Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Pod mejo detekcije (M.D.). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).	14
Sl. 5:	Koncentracija Pb, Zn in Cd v DTPA ekstraktu petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikaz povprečja treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).	16
Sl. 6:	Koncentracija Pb, Zn in Cd v ekstraktu CaCl_2 petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikaz povprečja treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).	18
Sl. 7:	Oralna biodostopnost Pb, Zn in Cd, določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (SBET) v želodni frakciji, in sicer v petih vzorcih zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).	20

KAZALO PRILOG

- Pril. A: pH vrednost in električna prevodnost petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).
- Pril. B: Koncentracije Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) s petih vzorčnih mest pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Pod mejo detekcije (M.D.).
- Pril. C: Koncentracije Pb, Zn in Cd v DTPA ekstraktu zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) s petih vzorčnih mest pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).
- Pril. D: Koncentracije Pb, Zn in Cd v CaCl_2 ekstraktu in pH vrednost ekstrakta petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).
- Pril. E: Oralna biodostopnost Pb, Zn in Cd v petih vzorcih zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom) določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (SBET) v želodčni frakciji. Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Pb	svinec
Zn	cink
Cd	kadmij
PK	poljska kapaciteta tal za vodo
S/S	solidifikacija/stabilizacija
CEC	kationska izmenjalna kapaciteta
EC	električne prevodnosti
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
DTPA	ekstrakcija z dietilentriaminpentaocetno kislino
CaCl ₂	kalcijev klorid
SBET	Simple Bioavailability Extraction Test
AAS	atomska absorpcijska spektrofotometrija

1 UVOD

Potencialno strupene kovine (PSK) v tleh predstavljajo za okolje in človeka veliko nevarnost. So namreč lahko toksične že v manjših koncentracijah, njihove kemične lastnosti omejujejo uporabo nekaterih remediacijskih pristopov, razen tega pa jih je v našem okolju vedno več (Alpaslan in Yukselen, 2002).

Solidifikacija in stabilizacija (S/S) je metoda remediacije onesnaženih tal, ki predstavlja poceni in učinkovito rešitev za tla, onesnažena z anorganskimi onesnažili (Alpaslan in Yukselen, 2002). Remediacija z metodo S/S združuje povezana procesa, ki potekata sočasno. Solidifikacija je proces pridobivanja trdnega produkta z izboljšanimi fizikalnimi lastnostmi. Stabilizacija pa je proces preoblikovanja onesnažil iz mobilnih v manj mobilne in manj toksične oblike (Batchelor, 2006). Rezultat metode je material z zmanjšanim negativnim vplivom na okolje in človeka. Najbolj pogosto uporabljen vezivni element pri metodi S/S je portland cement, saj je njegov visok pH zelo učinkovit pri imobilizaciji večine PSK z reakcijami izobarjanja, sorpcije ali izomorfne ionske izmenjave (Malviya in Chaudhary, 2006; Paria in Yuet, 2006).

Ko tako remediirano zemljino izpostavimo okolju, nanjo vpliva delovanje živih in neživih dejavnikov. Ti bi lahko povzročili preoblikovanje onesnažil v S/S zemljini s cementom, tako da povzročijo pretvorbo PSK iz prej dosežene manj mobilne in dostopne oblike v bolj mobilne in dostopne oblike. Mobilne oblike onesnažil se lahko izpirajo v površinske oziroma podtalne vode in tako ogrozijo kvaliteto vode na ogroženem območju (Abdel-Sahab in sod., 1994). Poveča se lahko tudi biološko dostopna koncentracija onesnažil za rastline in ljudi, torej koncentracija PSK, ki jo organizem lahko sprejme (Geebelen in sod., 2002). Povečanje dosegljivosti PSK torej zmanjšuje dolgoročno učinkovitost remediacije zemljine.

Literature o vplivu neživih dejavnikov na PKS po S/S ni veliko. Znano pa je, da lahko temperaturna nihanja, nihanja vsebnosti vode in prisotnost kislega dežja močno degradirajo cementne materiale. Ranljivost S/S onesnažil za kemične in fizikalne vplive, ki bi jih povzročilo delovanje neživih dejavnikov, je močno odvisna predvsem od prepustnosti, kemične in mineraloške kompozicije, mikrostrukture cementne paste, cementnih agregatov ter agregatov onesnažil (Malviya in Chaudhary, 2006). Dejavnike, ki vplivajo na trpežnost betona, moramo obravnavati tudi pri ocenjevanju trpežnosti S/S onesnažil s cementom. Lahko bi namreč povzročili večje spremembe v lastnosti S/S zemljine s cementom, obširno strukturno degradacijo (Fitch in Cheeseman, 2003) in torej tudi spremembe v mobilnosti onesnažil.

1.1 CILJI IN NAMEN RAZISKAVE

Na območju stare Cinkarne v Celju je zemljina močno onesnažena s PSK, predvsem s svincem (Pb), cinkom (Zn) in kadmijem (Cd). V predhodnih poskusih smo omenjena onesnažila S/S s cementom, tako da smo zmanjšali njihovo mobilnost in biodosegljivost. Iz onesnažene zemljine se bodo z dodanim cementom tvorili cementni bloki. Ti bodo uporabljeni kot protihrupna pregrada, zato moramo preučiti tudi dolgoročni vpliv okolja na remediirano zemljino, saj bi se učinkovitost takšne sanacije lahko čez čas spremenila zaradi delovanja živih in neživih dejavnikov. Ti dejavniki bi lahko povzročili, da bi se onesnažila, ki so se s stabilizacijo formirala v manj mobilne in s tem dostopne oblike, pretvorila v bolj mobilne in dostopne oblike. Namen te raziskave je oceniti vpliv neživih dejavnikov na mobilnost in dostopnost Pb, Zn in Cd v zemljini po S/S s cementom. Remediirano zemljino smo starali z izmenično izpostavljenostjo visokim temperaturnim razlikam (105 °C in -25 °C, simulacija letnih časov) pri dveh različnih stopnjah vlažnosti (10% in 90% poljske zadrževalne kapacitete tal za vodo) kot modelu za nežive dejavnike. Dinamiko onesnažil pri S/S zemljini po delovanju neživih dejavnikov smo ugotavljali s primerjanjem pH vrednosti, električne prevodnosti, mobilnosti in biodostopnosti Pb, Zn in Cd pred in po staranju.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

- Po delovanju neživih dejavnikov se bo spremenila mobilnost in s tem izpiranje Pb, Zn in Cd v S/S zemljini s cementom.
- Po delovanju neživih dejavnikov se bo spremenila biodostopnost Pb, Zn in Cd za rastline v S/S zemljini s cementom.
- Po delovanju neživih dejavnikov se bo spremenila humana (oralna) biodostopnost Pb, Zn in Cd v S/S zemljini s cementom.

2 PREGLED OBJAV

PSK so naravne komponente zemeljske skorje. Ker predstavljajo zelo majhen delež zemeljske skorje, jih imenujemo tudi elementi v sledovih. Nekatere PSK v manjših količinah organizmi potrebujejo. V prevelikih količinah pa so toksične, saj z biološkimi molekulami pogosto tvorijo komplekse, ki lahko povzročijo motnje v delovanju metabolizma (Leštan, 2002).

Zaradi urbanizacije in industrializacije je danes ogromno površine onesnažene s PSK (Adriano, 2001). Glavni antropogeni izvori (viri onesnaževanja) so rudarjenje in taljenje rude, industrija, atmosferski depoziti (avtomobilski izpusti, metalurška industrija), kmetijstvo in odlaganje odpadkov (Ross, 1994, cit. po Leštan, 2002). Onesnažena tla so kemično degradirana. Degradacija tal pomeni zmanjšanje kakovosti tal zaradi naravnih in antropogenih dejavnikov. Ti lahko povzročijo delovanje fizikalnih, bioloških in kemijskih procesov, ki zmanjšujejo kvaliteto tal (Leštan, 2002). Kemična degradacija tal obsega manjše območje kot fizikalna, vendar moramo zaradi vpliva na človeško zdravje tej posvetiti več pozornosti (Adriano, 2001).

PSK iz antropogenih virov v tleh predstavljajo nevarnost za človekovo zdravje in za površinsko ter podtalno vodo (Kim in sod., 1997, cit. po Alpaslan in Yukselen, 2002). Onesnažila, ki so v mobilnih oblikah, se lahko izpirajo v površinske oziroma podtalne vode in tako ogrozijo kvaliteto vode (Abdel-Sahab in sod., 1994). Onesnažila iz tal lahko sprejemajo tudi rastline. Nekatere PSK so rastlinam mikrohranila, drugih pa ne potrebujejo (naprimer Pb in Cd), vendar jih vseeno lahko sprejemajo, če so prisotne v talni raztopini. Vse pa so v večjih količinah za organizem toksične. Dostopnost PSK za rastline je odvisna od kemijske oblike, v kakršni je element v tleh prisoten (Leštan, 2002). Preko prehranjevalne verige lahko PSK vstopajo v organizme in tako vplivajo na živali in ljudi. Urbana tla so sicer redkokdaj povezana z masovno produkcijo hrane, vendar lahko onesnažila kljub temu prehajajo v človeško telo (inhalacija prašnih delcev, ingestija zemljine). Ker otroci odkrivajo svet z rokami in usti, jih zlasti ingestija zemljine najbolj ogroža. Nevarna za ljudi je tudi dermalna absorbcija ob neposrednem stiku z onesnaženo zemljino (Madrid in sod., 2006).

Metoda S/S se je uporabljala predvsem za tretiranje nuklearnih odpadkov v petdesetih letih prejšnjega stoletja. Od leta 1970 so jo začeli množično uporabljati tudi za remediacijo tal, onesnaženih z anorganskimi onesnažili (Conner, 1990, cit. po Batchelor, 2006). Gre za kemični postopek remediacije onesnaženih tal. Namen S/S je vezati spojine in komplekse onesnažil v stabilne, torej netopne oblike (stabilizacija) ter ujeti onesnažila v trdno matrico veziva (solidifikacija) (Wiles, 1987, cit. po Paria in Yuet, 2006). Uporaba alkalnega cementa kot primarnega veziva za S/S onesnažil v tleh je uveljavljena tehnologija. Uporaba cementa je uporabna tehnologija predvsem zato, ker je poceni, dostopna in preprosta (Glasser, 1997).

Solidifikacija spremeni fizikalne lastnosti onesnažil. To pomeni, da dobro solidificirana onesnažila ne vsebujejo tekočine. Takšna onesnažila imajo zmanjšano prepustnost, kar pomeni zmanjšan pretok vode skozi onesnažila. To se kaže v zmanjšanem sproščanju onesnažil v okolje. Torej onesnažila v takšni obliki manj vplivajo na okolje. Primarna

metoda okarakteriziranja uspešnosti solidifikacije je meritev neomejene kompresivne trdnosti tretiranega materiala. Pri materialih, ki temeljijo na cementu, je ta odvisna od strukture por (Malviya in Chaudhary, 2006) in od porazdelitve velikosti por (Paria in Yuet, 2006). To je pomembno predvsem za napovedovanje dolgotrajne integritete solidificiranega materiala, saj tiste oblike materiala, ki degradirajo v manjše delce, onesnažila hitreje sproščajo (Batchelor, 2006).

Stabilizacija PSK spremeni obliko le-teh: iz topne (mobilne) faze v trdno (imobilno) fazo. Ob tem potekajo reakcije izobarjanja ali interakcije (adsorpcija, izomorfna ionska izmenjava) med kovinskimi ioni in produkti cementne hidratacije, kot so etringit in hidrati kalcijevega silikata (Paria in Yuet, 2006). Izobarjanje je ena od glavnih reakcij imobilizacije PSK z metodo S/S s cementom. Visok pH, ki je posledica cementne hidratacije, sproži pretvorbo kovinskih onesnažil v trdne kovinske hidrokside, ki so manj mobilne oblike PSK. Struktura por v onesnaženi zemljini S/S s cementom nudi precejšnje specifično površino za sorpcijo onesnažil. Ker je adsorpcija kationov težkih kovin na oksihidroksilne površine spodbujena pri visokih vrednostih pH, je omenjeni mehanizem delovanja zelo pomemben pri S/S PSK s cementom. Torej ima na te reakcije pH velik vpliv. Sposobnost cementa na kontrolo pH se izraža z njegovo kislinsko nevtralizacijsko kapaciteto. Ta je merilo za količino prisotne baze, ki lahko sprejme vodikove ione močne kisline (Batchelor, 2006). Uporabljene metode za preučevanje učinkovitosti S/S onesnažil s cementom so po navadi metode ugotavljanja mobilnosti in izperljivosti onesnažil (Jing in sod., 2004).

Ko S/S zemljino izpostavimo okolju, je podvržena delovanju neživim in živim dejavnikom okolja. Pod njihovim vplivom lahko v S/S zemljini potekajo nadaljnje reakcije. Okolje lahko vpliva na lastnosti S/S onesnažil, predvsem v površinski regiji (Malviya in Chaudhary, 2006). Cikli visokih in nizkih temperatur (zamrznitev/odtajanje), visoke in nizke vlažnosti (mokra/suho), karbonacija, napad sulfatov in ostali okoljsko povzročeni stresni dejavniki lahko povzročijo obsežno strukturno degradacijo.

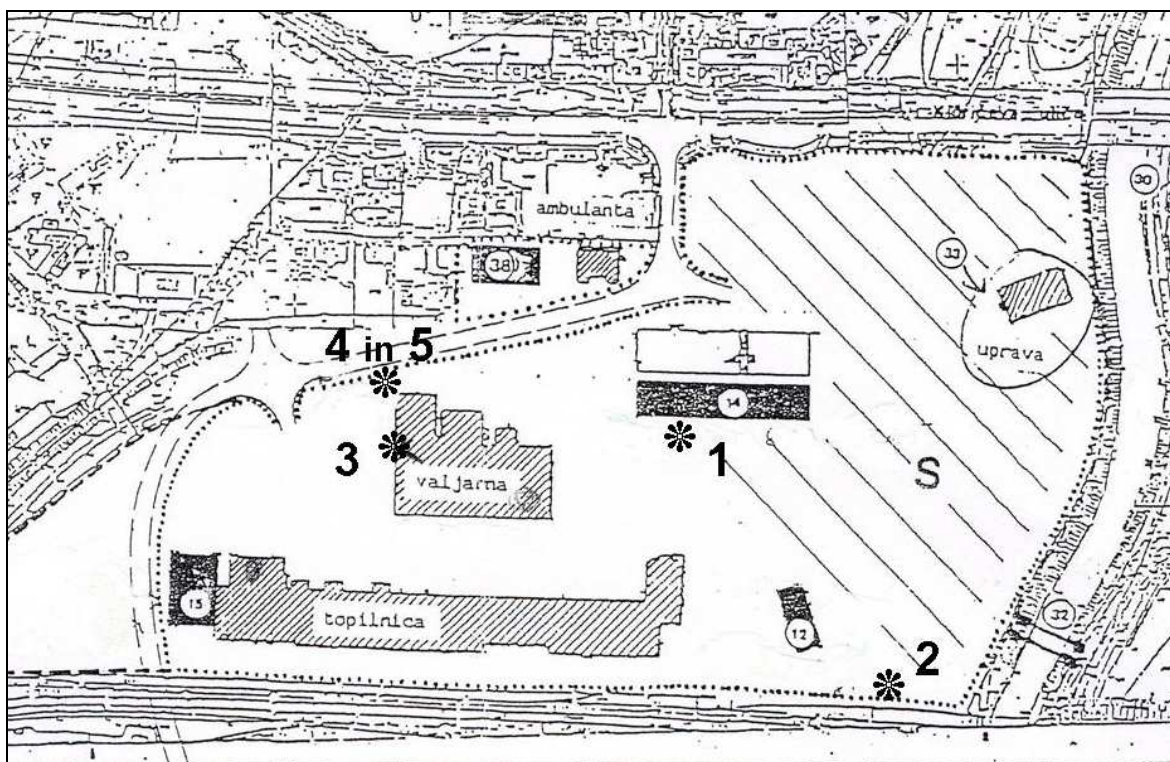
Fitch in Cheeseman (2003) navajata, da se je površinsko območje s cementom in pepelom S/S zemljine po desetletni izpostavljenosti okoljskim stresom spremenilo. Površina cementnega bloka je bila v primerjavi s celotnim cementnim blokom močno degradirana. Poročata tudi o ogromnih kalcijevih hidroksidnih ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ploščah, ki so nastale z izobarjanjem tik pod površjem. Nad temi ploščami je bila S/S zemljina močno karbonatizirana in njena kislinska nevtralizacijska kapaciteta močno zmanjšana. Yang (1993) je preučeval trpežnost cementno stabiliziranih onesnažil s cikli zamrznitev/odtajanje in mokro/suho. Ugotovil je, da imajo večji negativni učinek na trdnost konstrukcije cikli zamrznitev/odtajanje kot mokro/suho (Yang, 1993, cit. po Malviya in Chaudhary, 2006). Zamrznitev vode v vlažnem betonu ustvari osmotski in hidravlični pritisk v cementni pasti zaradi 9% večje prostornine ledu v betonu (Neville in Brooks, 1987, cit. po Paria in Yuet, 2006). Ko se pritiski povečujejo, se začnejo tvoriti mikrorazpoke. Čeprav so mešanice cementa in zemljine drugačne od betona, lahko elemente, vpletene v cikel zamrznitve/odtajanja, najdemo tudi v mešanicah cementa in zemljine. Učinek zamrznitve/odtajanja je odvisen predvsem od mikrostrukture in prepustnosti trdnega materiala (Paria in Yuet, 2006). Tudi učinki povišane temperature so pomembni, saj lahko povzročijo delno kristalizacijo hidratiziranih kalcijevih silikatov in

tako zmanjšanje njihove specifične površine. To privede do izgube adsorpcijskega potenciala in padca vrednosti pH (Glasser, 1997).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 ANALIZA TAL

Zaradi metalurške dejavnosti je zemljina na lokaciji stare Cinkarne v Celju močno onesnažena s PSK, predvsem s Pb, Zn in Cd. Zemljino smo zbrali na globini od 0 do 30 cm na območju stare Cinkarne na petih lokacijah (Slika 1), kjer je včasih potekala metalurška dejavnost. Pred nadaljnjimi analizami je bila zemljina presejana skozi 5 mm sito. Osnovne pedološke lastnosti tal so določili na Centru za pedologijo in varstvo okolja (Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani). Za standardno pedološko analizo so izmerili pH zemljine v suspenziji 0,01 M CaCl_2 v razmerju 1:2 (tla:raztopina). Vzorce zemljine so analizirali glede na vsebnost organske snovi, in sicer s titracijo po metodi Walkley-Black. Kationsko izmenjalno kapaciteto (CEC) so merili z amonij-acetatno metodo, teksturo tal z mehansko analizo in dostopen fosfor kolorimetrično po Egner-Domingovi metodi (Kalra in Maynard, 1991).



Slika 1: Mesta vzorčenja na lokaciji stare Cinkarne v Celju (Udovič in Leštan, 2008).

3.2 STABILIZACIJA/SOLIDIFIKACIJA S PORTLAND CEMENTOM

Solidifikacijo in stabilizacijo s portland cementom smo izvedli na vseh petih vzorcih zemljine. Vzorce (3 kg) smo presejali skozi 5 mm sito. Vsakemu vzorcu smo homogeno vmešali portland cement (15 ut.%). Dobljeno zmes smo navlažili z vodo do 45,5% poljske

kapacitete tal in porazdelili v posode ($V=600$ mL). Zemljini smo določili poljsko kapaciteto tal tako, da smo natehtali 100 g vsakega vzorca, te smo nato počasi močili z vodo, da je voda pritekla iz spodnjega dela posodice in jih pustili stati 24 ur. Nato smo vzorce stehali. Te smo potem dali sušiti na 105 °C (pečica) za 24 ur. Zračno suhe vzorce smo stehali in izračunali poljsko kapaciteto tal vzorcem zemljine na podlagi razlik v masi. Posodice z zmesjo smo nato pokrili s prozorno folijo (preprečevanje izhlapevanja vode). Vzorce so stali v temi 4 mesece pri zračni temperaturi 15 °C in visoki relativni zračni vlagi (približno 80%). V tem času so se oblikovali monolitni bloki, ki smo jih razbili, zmleli, presejali in analizirali. Ta del raziskave smo opravili v okviru praktikuma pri predmetu ekopedologija univerzitetnega dodiplomskega študija agronomije (prav tako vse pripadajoče meritve pred in po remediaciji).

3.3 SIMULACIJA DELOVANJA NEŽIVIH DEJAVNIKOV V LABORATORIJU

Model za nežive dejavnike smo vzpostavili kot simulacijo delovanja neživih dejavnikov, ki bi jim lahko bila S/S zemljina s cementom izpostavljena (visokim temperaturam v poletnem in nizkim temperaturam v zimskem času pri različnih stopnjah vlažnosti).

Simulacijo delovanja neživih dejavnikov (staranje) smo izvedli na desetih vzorcih zemljine (pet vzorcev pred remediacijo in pet vzorcev po remediaciji) v dveh obravnavah (10% PK in 90% PK). Vzorce zemljine smo najprej posušili in jih presejali skozi 2 mm sito. Določili smo zadrževalno kapaciteto tal. Proces delovanja neživih dejavnikov je simuliran v dveh obravnavah. V prvi obravnavi smo zemljino navlažili do njene 10% poljske zadrževalne kapacitete tal za vodo, v drugi obravnavi pa do njene 90% poljske zadrževalne kapacitete tal za vodo. Enake količine (75 g) zračno suhih tal zemljine pred remediacijo in po remediaciji smo dali v teflonske posodice, odporne na pritisk. Zemljino smo počasi navlažili z deionizirano vodo (10% in 90%). Nato smo posode z vzorci dobro zatesnili. Vzorce smo izpostavili petim ponavljajočim ciklom. Vsak cikel je bil sestavljen iz petdnevne izpostavljenosti vzorcev zemljine na temperaturi 105 °C (pečica), ki mu je sledila petdnevna izpostavljenost na temperaturi -25 °C (hladilnik). Po vsakem ciklu smo nadomestili izhlapelo vodo. Po končanem postopku smo vzorce posušili (zračno suha tla), homogenizirali, presejali skozi sito in jih analizirali.

3.4 pH IN ELEKTRIČNA PREVODNOST TAL

Mobilnost težkih kovin v matrici S/S onesnažil s cementom je v glavnem kontrolirana z alkalno naravo in kislinsko nevtralizacijsko kapaciteto matrice S/S (Li in sod., 2001). Zato je meritev vrednosti pH ključna. pH in električno prevodnost (Kalra in Maynard, 1991) smo določali v ekstraktih starane zemljine (10% in 90% PK) pred in po S/S.

Pri določevanju pH vrednosti zemljine smo vzeli po 10 g vsakega suhega in presejanega vzorca (<2 mm), mu dodali 20 mL 0,01 M raztopine CaCl_2 (razmerje 1:2) ter pustili vzorce, da so se dobro napojili z raztopino. Vzorce smo večkrat premešali in jih pustili, da so se posedli. Zatem smo določili pH vrednost supernatanta (pH-meter Consort R305). Meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

Pri meritvi električne prevodnosti (EC) zemljine smo vzeli po 40 g suhega in presejanega vzorca (<2 mm). Zaprli smo ga v 250 mL polipropilensko posodo, mu dodali 80 mL vode ter ga stresali 1 uro na stresalniku. Potem smo vzorce vakuumsko filtrirali (Whatman-ov filter št. 42) in filtratu izmerili električno prevodnost z umerjenim konduktometrom. Meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

3.5 MERJENJE MOBILNOSTI IN IZPERLJIVOSTI POTENCIALNO STRUPENIH KOVIN (PSK) V TLEH

Mobilni delež onesnažil, ki je zato tudi potencialno izperljiv iz tal, smo merili z metodo TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (US EPA, 1995). Z njo smo določili mobilnost Pb, Zn in Cd v zemljini pred in po remediaciji, izpostavljeni neživim dejavnikom.

Zračno suhe vzorce zemljine (10 g) smo presejali skozi sito (<2 mm) ter prelili z 200 mL ekstrakcijske raztopine 0,0992 M očetne kisline (CH_3COOH) in 0,0643 M NaOH (pH ekstrakcijske raztopine je bil 4,93). Nato smo posode z vzorci stresali na stresalniku (»rotatory shaker«) 18 ur pri 300 obratih min^{-1} . Vzorce smo filtrirali (Whatman No. 4), filtrat pa zakisali s koncentrirano dušikovo kislino (HNO_3) do $\text{pH} < 2$. Vzorce smo shranili v hladilniku pri temperaturi 5 °C do meritve. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

3.6 MERJENJE RASTLINAM DOSEGLJIVIH PSK

Razpoložljivost PSK za rastline se nanaša predvsem na tista onesnažila, ki so v interakciji s koreninami rastlin (Geebelen in sod., 2002). Za določevanje biodostopnosti PSK za rastline smo uporabili enostopenjsko ekstrakcijo DTPA (ekstrakcija z dietilentriaminpentaocetno kislino), (Lindsay in Norvell, 1978) in enostopenjsko metodo izpiranja zemljine s CaCl_2 (Novozamsky in sod., 1993). Sintetični kelatni agens DTPA se uporablja kot ekstraktna raztopina za določanje rastlinam dosegljivih PSK. Tvori namreč topne in dobro definirane komplekse z večino polivalentnih kationov (kelacija). DTPA sicer minimalno vpliva na raztopitev kalcijevih karbonatov (CaCO_3), vendar je njeno delovanje na stopnjo raztapljanja železovih (Fe) in aluminijevih (Al) kompleksov še vedno nedefinirano. Raztapljanje CaCO_3 , Fe in Al kompleksov bi lahko vodilo k sproščanju tistega dela mikroelementov, ki sicer rastlinam niso razpoložljivi. Raztapljanje je odvisno od koncentracije raztopine, pH in relativne stabilnosti kompleksov. Z uporabo nevtralne elektrolitne raztopine z dvovalentnimi kationi, kakršna je raztopina CaCl_2 , se temu izognemo. Dvovalentni kationi (Ca^{2+}) so bolj kompetitivni za mesta adsorpcije na organski snovi kot monovalentni kationi (Na^+ , NH_4^+), zato se je CaCl_2 bolje izkazal kot NaNO_3 ali NH_4NO_3 . Torej: pri izpiranju zemljine s CaCl_2 ekstrahiramo PSK, ki so v talni vodi in tisti del, ki je lahko izmenljiv iz adsorpcijskega kompleksa (Novozamsky in sod., 1993). Z metodo DTPA in metodo izpiranja s CaCl_2 smo določili biodostopnost Pb, Zn in Cd za rastline v remediirani in neremediirani zemljini, po izpostavljenosti neživim dejavnikom.

Pri DTPA ekstrakciji tal smo natehtali v 125 mL posode 10 g zračno suhih vzorcev zemljine, jih prelili z 20 mL ekstrakcijske raztopine. Ekstrakcijska raztopina vsebuje 0,005 M DTPA; 0,01 M CaCl_2 in 0,1 M trietanolamina (TEA) s pH vrednostjo 7,30. Zamašene

posode smo stresali na stresalniku 2 uri pri 120 obratih min^{-1} . Po stresanju smo suspenzijo vakuumsko filtrirali (Whatman No. 42). Filtrat smo shranili v hladilniku pri 5 °C. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

Pri metodi izpiranja zemljine s CaCl_2 smo natehtali 10 g zračno suhih vzorcev zemljine v 250 mL polietilensko posodo, dodali 100 mL ekstrakcijske raztopine 0,01 M CaCl_2 , zamašili posode in jih stresali na stresalniku 3 ure pri sobni temperaturi. Nato smo odpipetirali 60 mL ekstrakta v centrifugirko in centrifugirali vzorce 10 min pri 3000 x g ($g=0,98 \text{ m s}^{-1}$). Pred centrifugiranjem smo izmerili pH vrednost ekstrakta vzorcev. Takoj nato smo opravili meritve ekstraktov. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

3.7 MERJENJE HUMANO (ORALNO) BIODOSTOPNOSTIH PSK

Potencialno strupene kovine v onesnaženih tleh, predvsem v urbanem okolju, lahko prehajajo v človeško telo z inhalacijo prašnih delcev in ingestijo zemljine. Za določevanje humane biodostopnosti (ingestija in inhalacija) smo uporabili metodo SBET (Simple Bioavailability Extraction Test), (Lee in sod., 2006), ki je modificirana metoda PBET (Physiologically Based Extraction Test) po Ruby-u (1996). Metoda temelji na simulaciji želodčne faze človeškega prebavnega trakta (nizek pH želodčne tekočine). Z njo smo določili biodostopnost Pb, Zn in Cd v zemljini, izpostavljeni neživim dejavnikom pred in po remediaciji.

Natehtali smo po 0,4 g zračno suhih vzorcev zemljine, jih presejali skozi sito (<250 μm) ter dali v 125 mL polietilenske posode. Prelili smo jih s 40 mL ekstrakcijske raztopine 0,4 M vodne raztopine glicina (pH ekstrakcijske raztopine je bil 1,5). Razmerje med vzorcem tal in ekstrakcijsko raztopino je 1:100. Nato smo vzorce potopili v vodno kopel s konstantno temperaturo 37 °C (telesna temperatura) in jih rotirali s konstantno hitrostjo 250 vrtljajev min^{-1} . Med ekstrakcijo smo preverjali pH in ga sproti uravnavali. Po 1 uri ekstrakcije smo ekstrakcijsko mešanico filtrirali skozi 0,45 μm filter. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

3.8 MERJENJE KONCENTRACIJE PSK V VZORCIH

Koncentracije Pb, Zn in Cd v posameznih ekstraktih (TCLP, DTPA, CaCl_2 in SBET) smo določili z AAS (atomska absorpcijska spektrofotometrija). Pri razklopu smo pravilnost postopka preverili s standardnim referenčnim materialom iz HBLFA Raumberg-Gumpenstein, Irdning, Avstrija (ALVA 2001 Boden 1). Meje detekcije so bile 0,5 mg L^{-1} za Pb, 0,018 mg L^{-1} za Zn in 0,028 mg L^{-1} za Cd. Zaradi natančnosti meritev smo analizirali tudi slepe vzorce in ponovitve.

3.9 STATISTIČNA ANALIZA

Rezultate meritev smo statistično obdelali in analizirali z računalniškimi programskimi orodji Microsoft Excel in SPSS. Za statistično obdelavo podatkov smo uporabili Duncanov test ($p<0,05$) razlik med povprečji.

4 REZULTATI

4.1 LASTNOSTI ZEMLJINE

Standardne pedološke lastnosti petih vzorcev tal pred remediacijo so podane v spodnji preglednici. Kot je razvidno, je pH vzorčnih tal rahlo kisel do nevtralen (vrednost med 6,0 in 6,9). Vzorci zemljine vsebujejo med 1,8 in 10,1% organske snovi. Vzorčna tla spadajo v teksturna razreda: peščena ilovica, ilovica. V preglednici opazimo veliko nehomogenost med posameznimi vzorci. Te lastnosti tal vplivajo na reakcije stabilizacije PSK in na uspešnost sanacije (Batchelor, 2006). Zato jih moramo upoštevati tudi pri ocenjevanju vpliva neživih dejavnikov na remediirano zemljino.

Preglednica 1: Standardne pedološke lastnosti vzorcev tal pred remediacijo

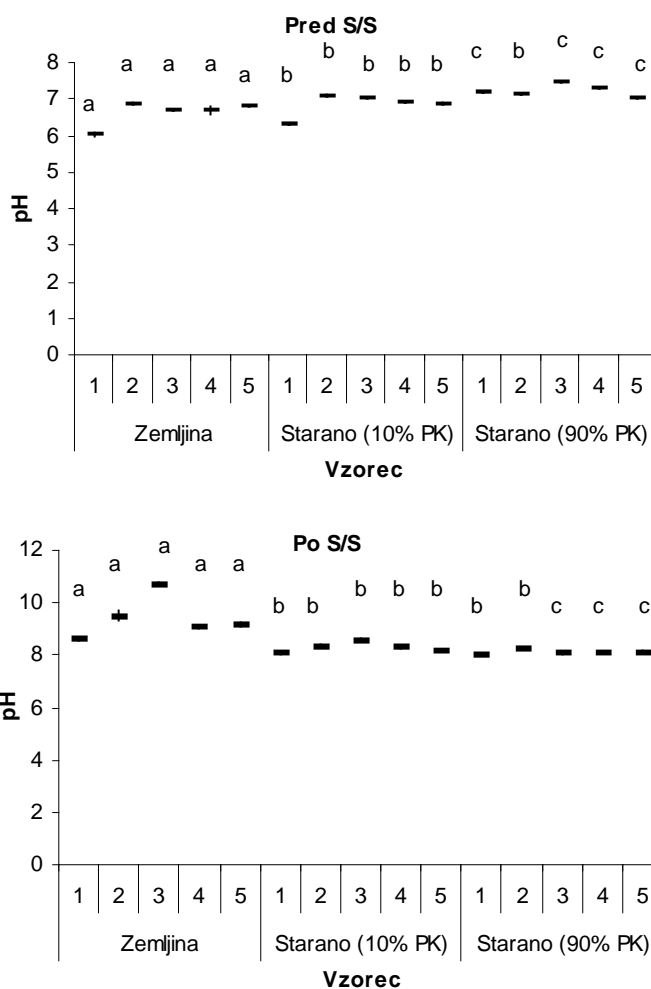
	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5
PH	6,0	6,9	6,7	6,7	6,8
P₂O₅ (mg 100g⁻¹)	8,0	–	–	–	7,5
K₂O (mg 100g⁻¹)	52,1	19,3	15,6	17,7	21,4
Organska snov (%)	3,4	10,1	5,4	4,3	1,8
C/N razmerje	20,0	38,7	25,8	22,7	12,5
Teksturni razred*	PI	PI	PI	PI	I
CEC (mmol C+ 100g⁻¹)	123,6	31,5	80,5	109,7	60,6

*Teksturni razred: PI – peščena ilovica; I - ilovica

4.2 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA pH IN ELEKTRIČNO PREVODNOST ZEMLJINE

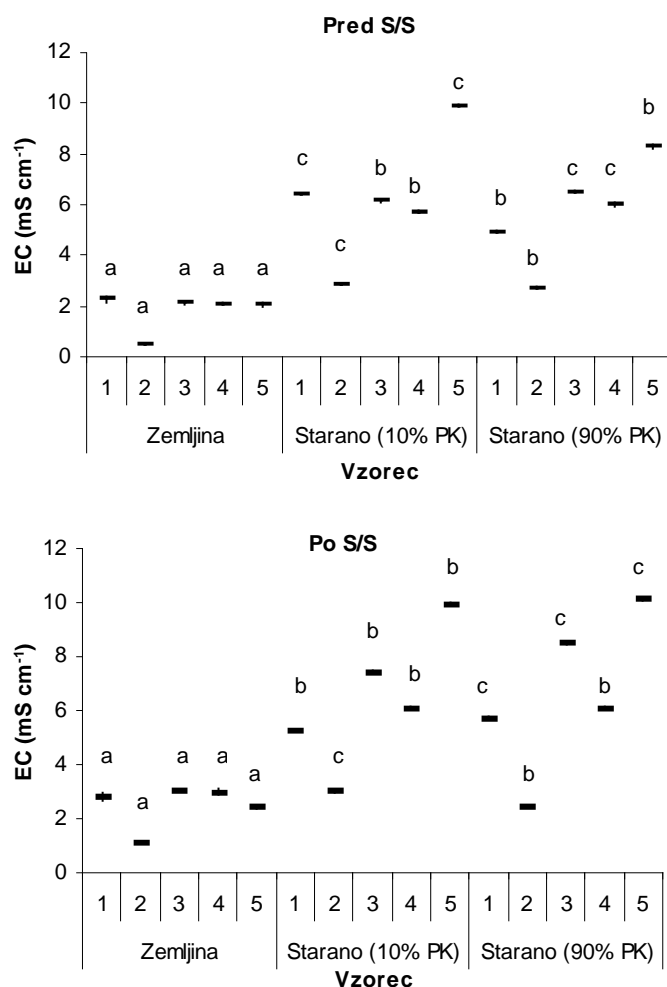
Po laboratorijski simulaciji delovanja neživih dejavnikov opazimo padec v vrednosti pH pri S/S zemljini po staranju in povišanje pri neremediirani zemljini po staranju (Slika 1). Pri remediirani zemljini je prišlo do statistično značilnega ($p < 0,05$) znižanja vrednosti pH pri starani zemljini v obeh obravnavah. Začetne pH vrednosti remediirane zemljine so bile med 8,61 in 10,73 in so se po staranju znižale na vrednosti med 8,02 in 8,59 (faktor od 1,1 do 1,3; Priloga A). Razlike pri staranju z obema uporabljenima vlažnostima tal (PK) so bile statistično značilne ($p < 0,05$) pri vzorcih 3, 4 in 5, in sicer je bil padec vrednosti pH malo

večji pri starani zemljini z 90% PK (razlika za faktor do 1,1). Pri neremediirani zemljini po staranju pa se je pH statistično značilno ($p < 0,05$) povešal v vseh vzorcih pri obeh obravnavah. Začetne vrednosti, ki so bile med 6,02 in 6,87 so se zvišale na vrednosti med 6,3 in 7,45 (razlika za faktor do 1,2). Razlike med obravnavama so bile statistično značilne ($p < 0,05$) za vse vzorce z izjemo vzorca 2, in sicer se je pH bolj povešal pri starani zemljini z 90% PK (razlika za faktor do 1,1).



Slika 2: pH vrednost petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).

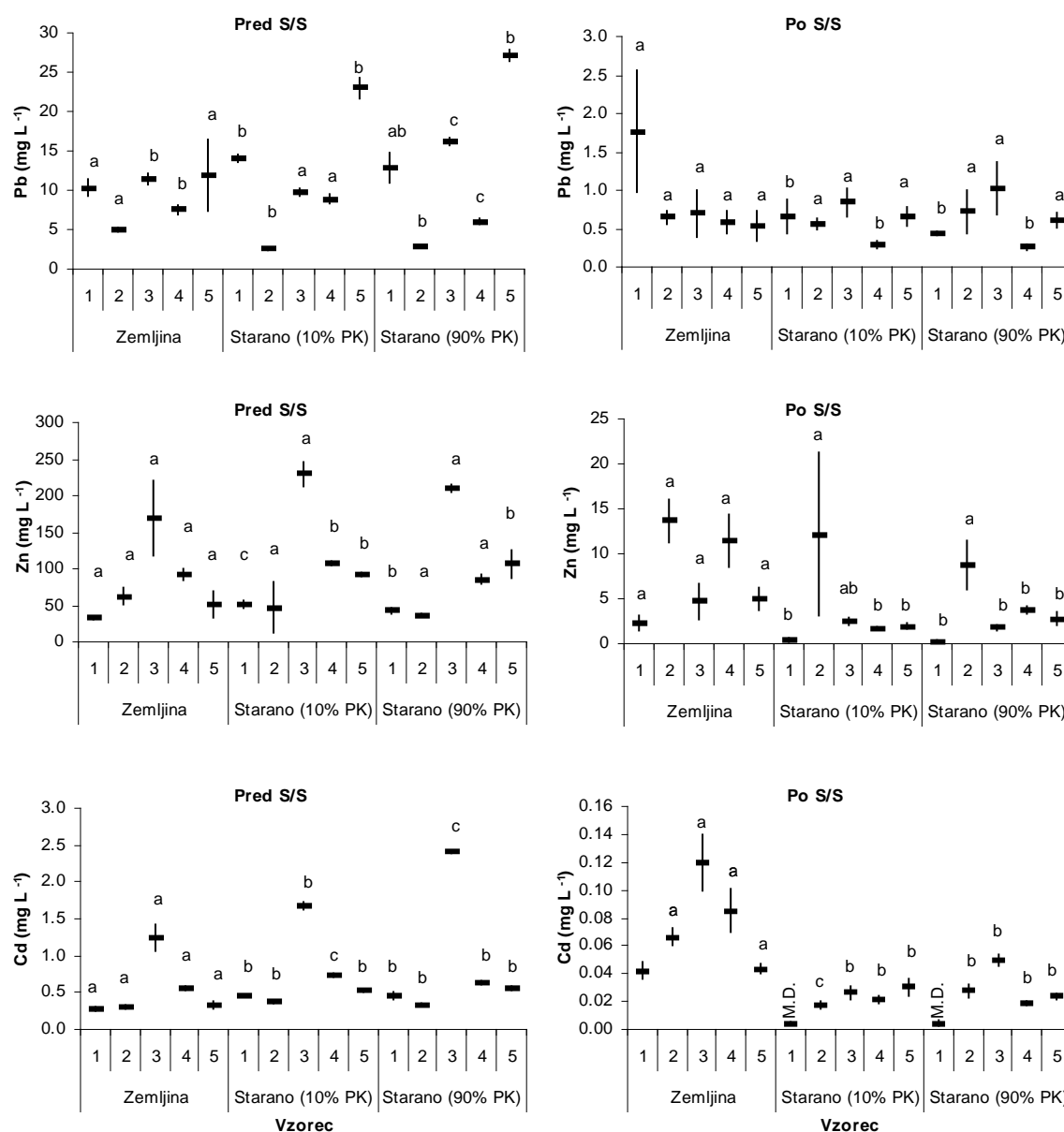
Električna prevodnost tal se je statistično značilno ($p < 0,05$) povečala tako pri remediirani zemljini kot pri neremediirani zemljini po staranju (Slika 2). Pri remediirani zemljini smo opazili porast v električni prevodnosti tal pri obeh obravnavah in v vseh vzorcih. Električna prevodnost se je povečala iz začetnih vrednosti med $1,1$ in $3,02 \text{ mS cm}^{-1}$ do vrednosti med $3,01$ in $9,95 \text{ mS cm}^{-1}$ pri starani zemljini z 10% PK (faktor od $1,8$ do $4,1$) in do vrednosti med $2,43$ in $10,13 \text{ mS cm}^{-1}$ pri starani zemljini z 90% PK (faktor od $2,0$ do $4,2$; Priloga A). Med obravnavama zasledimo le naključne razlike. Enako kot pri remediirani zemljini tudi pri neremediirani zemljini opazimo povečanje v vrednosti električne prevodnosti v vseh vzorcih in obeh obravnavah. Električna prevodnost se je povečala iz začetnih vrednosti med $0,46$ in $2,27 \text{ mS cm}^{-1}$ do vrednosti med $2,85$ in $9,89 \text{ mS cm}^{-1}$ pri starani zemljini z 10% PK (faktor od $2,8$ do $6,2$) in vrednosti med $2,72$ in $8,28 \text{ mS cm}^{-1}$ pri starani zemljini z 90% PK (faktor od $2,2$ do $5,9$).



Slika 3: Vrednost električne prevodnosti petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).

4.3 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA MOBILNOST IN IZPIRANJE ONESNAŽIL

Z metodo TCLP smo merili delež PSK, ki je mobilni in izperljiv iz tal v podtalno in površinsko vodo ter predstavlja nevarnost za okolje. Opazili smo (Slika 3), da se je koncentracija Cd v TCLP ekstraktu statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri remediirani zemljini po staranju pri obeh obravnavah in vseh vzorcih.

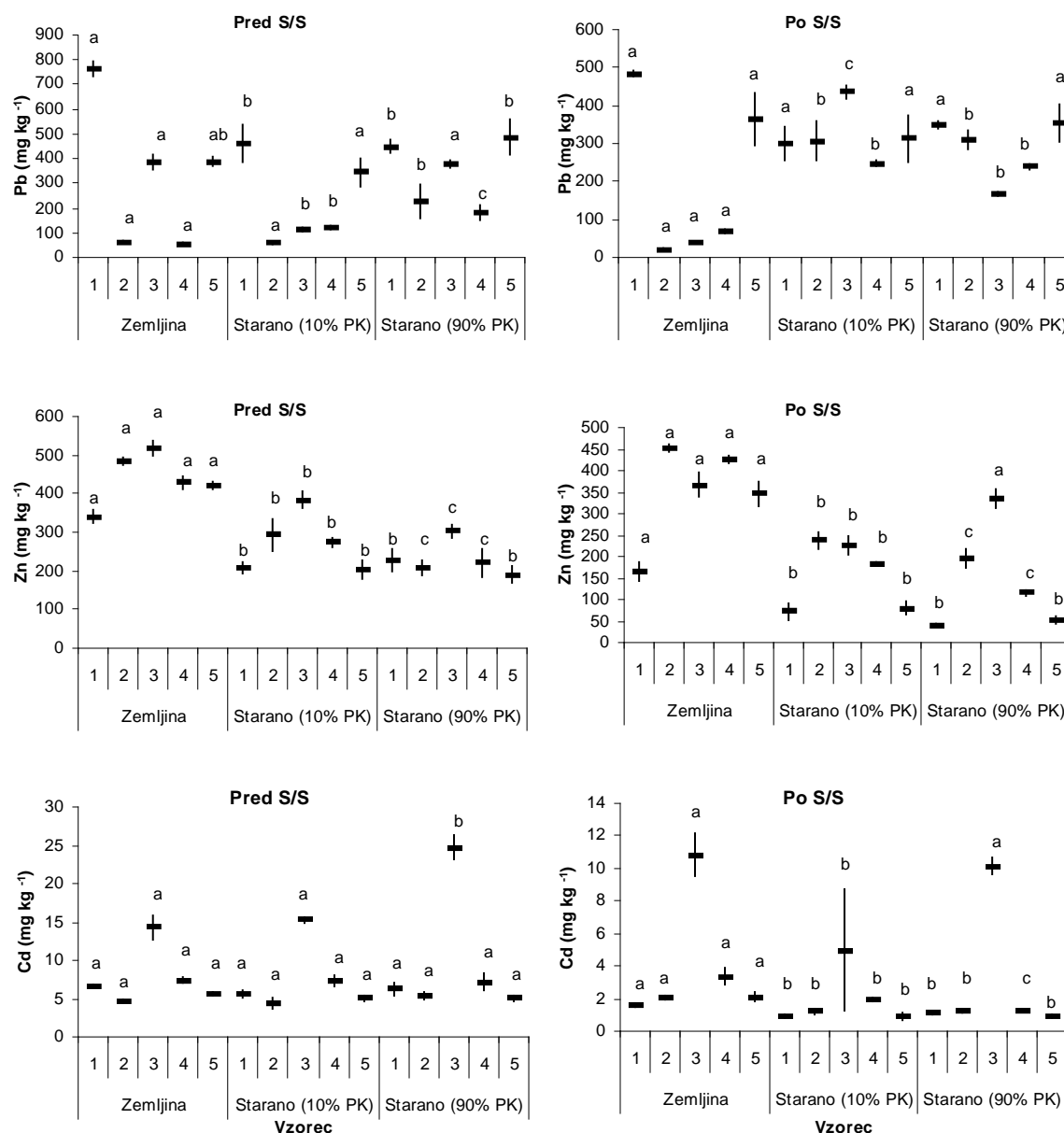


Slika 4: Koncentracija Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Pod mejo detekcije (M.D.). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).

Koncentracija Cd v TCLP ekstraktu vzorca 1 je pod mejo detekcije ($Cd < 0,028 \text{ mg L}^{-1}$), pri ostalih vzorcih se je zmanjšala za faktor od 1,3 do 4,5 (Priloga B). Koncentracija Zn se je po staranju remediirane zemljine statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri vzorcih 1, 4 in 5 pri obeh obravnavah za faktor od 1,8 do 7,5. Vrednost Zn v vzorcu 3 se je zmanjšala le pri starani remediirani zemljini z 90% PK, pri vzorcu 2 pa razlike niso statistično značilne ($p < 0,05$) zaradi velike standardne deviacije. Koncentracija Pb v TCLP ekstraktu se je po staranju remediirane zemljine zmanjšala pri vzorcih 1 in 4 pri obeh obravnavah za faktor od 2,0 do 4,0. Pri ostalih vzorcih ni statistično značilnih razlik ($p < 0,05$) v koncentraciji Pb, predvsem zaradi velike standardne deviacije. Med obravnavama zasledimo le naključne razlike.

4.4 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA DOSTOPNOST PSK ZA RASTLINE

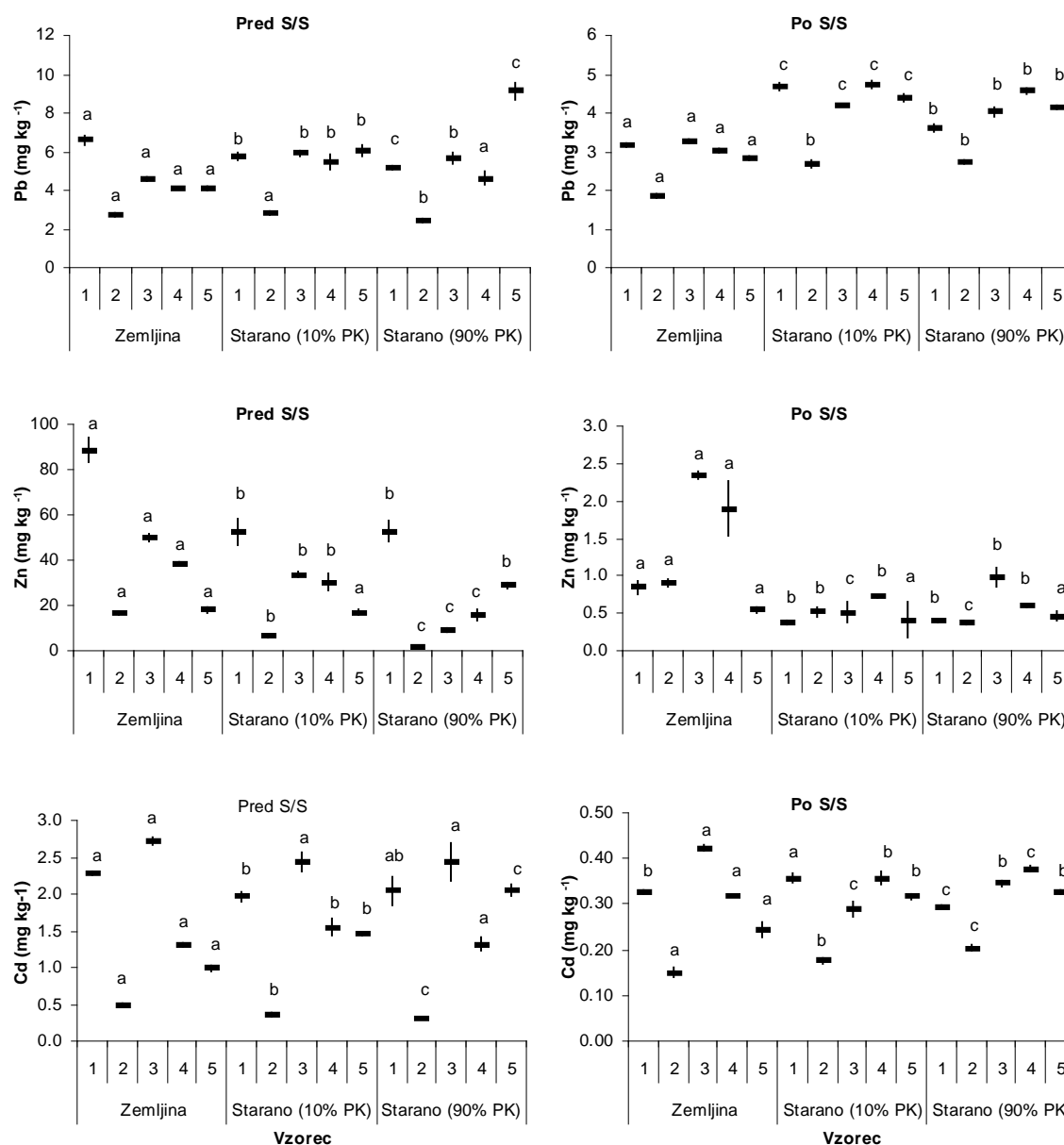
Ekstrakcijo z DTPA smo uporabili za ugotavljanje dostopnosti Pb, Zn in Cd za rastline. Ugotovili smo (Slika 4), da so se koncentracije Zn in Cd po staranju remediirane zemljine statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšale v vseh vzorcih in obeh obravnavah, le v vzorcu 3 so se zmanjšale le pri starani zemljini z 10% PK (velika standardna deviacija). Vrednost Zn se je po staranju remediirane zemljine zmanjšala za faktor od 1,1 do 6,8 (Priloga C). Vrednost Cd se je prav tako zmanjšala, in sicer za faktor 1,5 do 2,6. Koncentracija Pb v DTPA ekstraktu se je po staranju S/S zemljine povečala v vzorcih 2, 3 in 4 pri obeh obravnavah, in sicer za faktor od 3,5 do 14,4. Pri ostalih ni statistično značilnih ($p < 0,05$) razlik. Vrednosti Pb vzorcev 2 in 4 so bile večje v primerjavi z vrednostmi enakih vzorcev neremediirane zemljine po staranju za faktor od 1,3 do 5,4, medtem ko je bila vrednost Pb vzorca 3 večja od enakega vzorca neremediirane zemljine le pri zemljini z 10% PK za faktor 3,9. Razlike med obravnavama so naključne.



Slika 5: Koncentracija Pb, Zn in Cd v DTPA ekstraktu petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).

Poleg metode enostopenjske ekstrakcije z DTPA za določevanje dostopnosti Pb, Zn in Cd za rastline, smo meritve dostopnosti PSK za rastline opravili tudi z enostopenjsko metodo izpiranja zemljine s CaCl_2 . Opazili smo (Slika 6), da so se koncentracije Pb v ekstraktu CaCl_2 starane S/S zemljine s cementom statistično značilno ($p < 0,05$) povečale v vseh vzorcih in obeh obravnavah za faktor od 1,1 do 1,6 (Priloga D). Pri vzorcu 2 je vrednost Pb starane remediirane zemljine preseгла vrednost enakega vzorca neremediirane zemljine po staranju, vendar le pri zemljini z 90% PK za faktor 1,1. Vrednosti Zn v ekstraktu CaCl_2 so

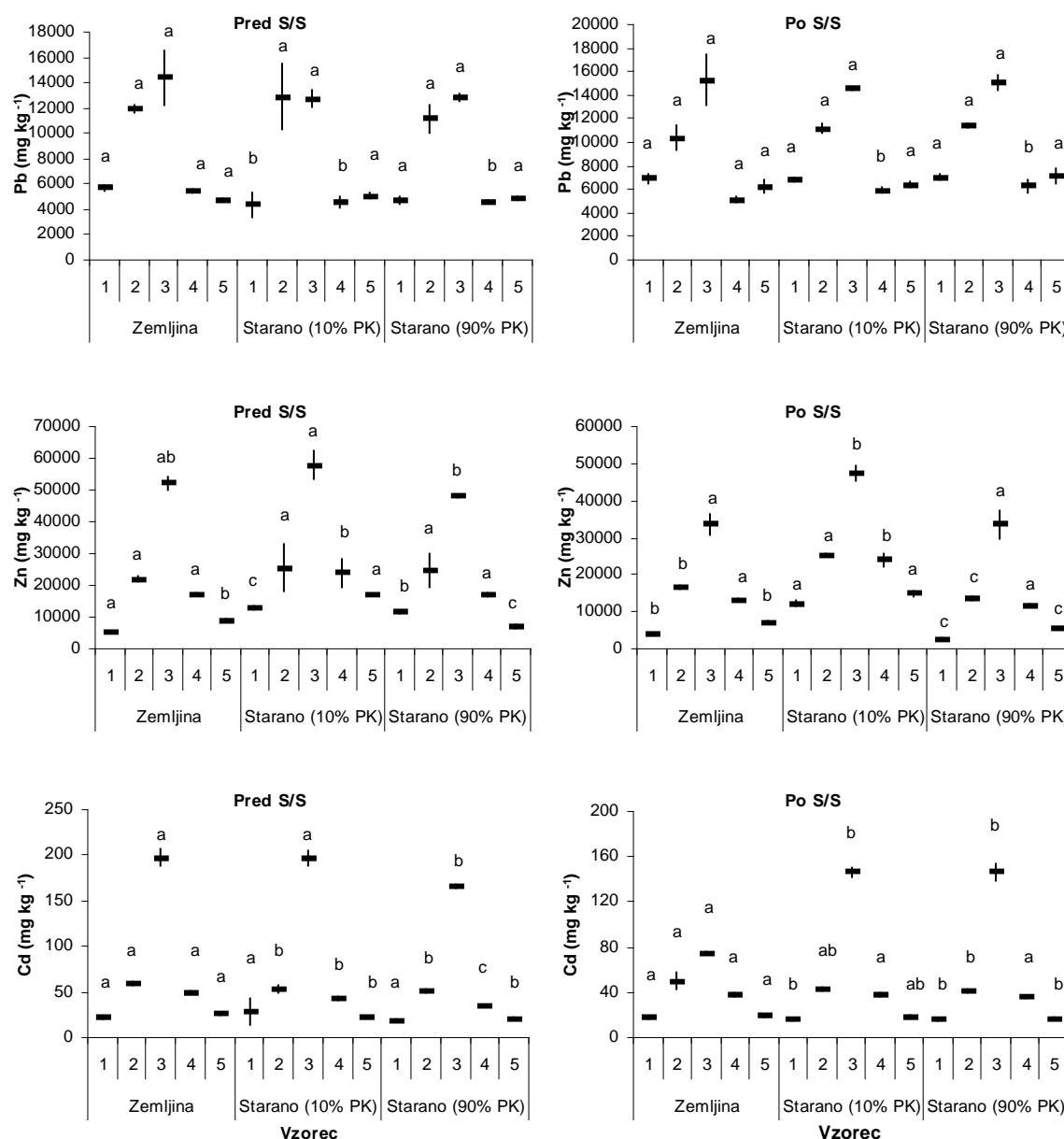
se po staranju remediirane zemljine statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšale v vseh vzorcih in obeh obravnavah za faktor od 1,7 do 4,6. Izjema je le vzorec 5, kjer razlike niso statistično značilne ($p < 0,05$) zaradi velike standardne deviacije. Koncentracija Cd v ekstraktu CaCl_2 se je po staranju remediirane zemljine statistično značilno ($p < 0,05$) povečala v vzorcih 2, 4 in 5 v obeh obravnavah za faktor od 1,1 do 1,4. Pri vzorcih 1 in 3 opazimo nihanja v koncentraciji Cd po staranju. Opazili smo le naključne razlike med obravnavama po staranju.



Slika 6: Koncentracija Pb, Zn in Cd v ekstraktu CaCl_2 petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljsko zadrževalno kapaciteto tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).

4.5 VPLIV NEŽIVIH DEJAVNIKOV NA HUMANO (ORALNO) BIODOSTOPNOST PSK

S SBET testom smo določili humano (oralno) biodostopnost Pb, Zn in Cd (ingestija zemljine in inhalacija prašnih delcev).



Slika 7: Oralna biodostopnost Pb, Zn in Cd, določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (SBET) v želodčni frakciji, in sicer v petih vzorcih zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Statistično značilne razlike označujejo simboli: a, ab, b, c, (Duncanov test, $p < 0,05$).

Rezultati kažejo (Slika 7), da se je po staranju S/S zemljine vrednost Pb statistično značilno ($p < 0,05$) povečala le v vzorcu 4 pri obeh obravnavah za faktor 1,2 (Priloga E). Pri ostalih vzorcih ni statistično značilnih razlik ($p < 0,05$). Vrednosti Pb v vzorcu 4 so bile celo večje od vrednosti enakega vzorca neremediirane zemljine po staranju za faktor 1,3 pri obeh obravnavah, pri vzorcu 1 pa je bila vrednost Pb večja pri starani zemljini z 10% PK za faktor 1,5. Koncentracija Cd v SBET ekstraktu remediirane zemljine po staranju se je statistično značilno ($p < 0,05$) povečala v vzorcu 3 pri obeh obravnavah za faktor 2,0. Pri ostalih vzorcih in obeh obravnavah se je vrednost Cd po staranju S/S zemljine zmanjšala ali pa ni statistično značilnih razlik ($p < 0,05$). V vzorcu 4 je bila vrednost Cd pri starani zemljini z 90% PK večja od vrednosti enakega vzorca neremediirane zemljine po staranju z 90% PK za $1,77 \text{ mg kg}^{-1}$. Oralna biodostopnost Zn se je po staranju remediirane zemljine statistično značilno ($p < 0,05$) povečala le pri starani zemljini z 10% PK. Pri vzorcu 4 je bila vrednost Zn večja od vrednosti enakega vzorca neremediirane zemljine po staranju z 10% PK za $133,33 \text{ mg kg}^{-1}$. Po staranju remediirane zemljine z 90% PK pa so se vrednosti Zn zmanjšale v vzorcih 1, 2 in 5, pri 3 in 4 vzorcu ni statistično značilnih razlik ($p < 0,05$). Razlike v biodostopnosti med obravnavama so bile izrazite pri Zn po staranju S/S zemljine pri vseh vzorcih.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Onesnažena tla smo v predhodnem poskusu remediirali z uporabo metode S/S s cementom. Kot smo že omenili so najpomembnejše reakcije stabilizacije PSK izobarjanje, sorpcija in izomorfna ionska izmenjava (Malviya in Chaudhary, 2006; Paria in Yuet, 2006). Reakcije so kontrolirane s pH tal. Pri hidrataciji cementa se kalcijeve spojine raztapljajo, zato se poviša pH (Singh in Pant, 2006). Sposobnost cementa, da kontrolira in vzdržuje pH, je izražena s njegovo kislinsko nevtralizacijsko kapaciteto. Vsako večje nižanje pH bi lahko sprožilo delovanje reverzibilnih procesov stabilizacije in spremenilo dosegljivost onesnažil. Ko smo izpostavili S/S zemljino delovanju neživih dejavnikov, se je pH znižal v vseh vzorcih pri obeh stopnjah vlažnosti (% PK). Za razliko od remediirane zemljine smo pri neremediirani zemljini opazili povišanje pH v vseh vzorcih in obeh obravnava. Pomemben indikatorski parameter talnega dogajanja je tudi električna prevodnost tal. Njena vrednost je odvisna od prisotnosti ionov v talni vodi, od njihove koncentracije, gibljivosti in naboja. Tako dobimo posredno informacijo o količini topnih soli v tleh. Po izpostavljenosti remediirane zemljine delovanju neživih dejavnikov se je električna prevodnost povečala v vseh vzorcih pri obeh stopnjah vlažnosti (% PK). Enako povečanje zasledimo tudi pri neremediirani zemljini po staranju.

Mobilnost PSK povzroča njihovo izpiranje v površinske in podzemne vode. Poznavanje dinamike onesnažil je pomembno, ker pridobimo koristne informacije o kemični obliki onesnažil v S/S zemljini in o njihovi potencialni nevarnosti okolju (Li in sod., 2001). Največji vpliv na imobilizacijo PSK ima pH. Alkalni značaj cementa je zelo učinkovit pri imobilizaciji večine PSK (izobarjanje in sorpcija). Tvorba netopnih hidroksidov je pomemben del cementne S/S tehnologije. Topnost Pb, Zn in Cd hidroksidov upada z naraščanjem pH do vrednosti okoli 10. Nad to vrednostjo pH se topnost spet poveča, saj kovinski kationi tvorijo topne anionske komplekse s presežki hidroksidnih ionov. Pri nizkih vrednostih pH je dominantna topna oblika Pb svinčev hidroksid (PbOH^+). Ko ta narašča, Pb v hidroksidni obliki obori in tvori netopen svinčev (II) oksid (PbO). Zn, ki je v močno kislem mediju v dvovalentni obliki (Zn^{2+}), hidrolizira pri pH med 7,0 in 7,5 in tvori cinkov (II) hidroksid (Zn(OH)_2) pri pH nad 8. Pri močno alkalni raztopini so lahko prisotni tudi cinkovi hidroksidni kompleksi (Zn(OH)_4^{2-} in Zn(OH)_5^{2-}), vendar se zaradi svoje anionske narave ne morejo adsorbirati na negativno nabito površino hidratov kalcijevega silikata (Li in sod, 2001; Paria in Yuet, 2006). Obnašanje Cd je podobno, saj je najmanj topen, če je pH okoli 11 zaradi tvorbe kadmijevega hidroksida (Cd(OH)_2) (Paria in Yuet, 2006). Zaradi močne odvisnosti v mobilnosti PSK od pH smo glede na zmanjšan pH remediirane zemljine po staranju, pričakovali večjo mobilnost PSK in tako povečano izpiranje iz tal. Mobilnost in izpiranjem onesnažil smo merili s TCLP metodo. Vendar so se vrednosti Cd zmanjšale v vseh vzorcih, vrednosti Pb so se zmanjšale v 1. in 4. vzorcu. Vrednosti Zn so se prav tako zmanjšale v vzorcih 1, 4 in 5. Razlike pri staranju z obema uporabljenima stopnjama vlažnosti tal (% PK) so naključne. Glede na to, da na reakcije stabilizacije vplivajo lastnosti tal (Batchelor, 2006), bi si razlike med posameznimi vzorci lahko razlagali kot posledice različnih talnih lastnosti vzorcev zemljine.

Dosegljivost PSK za rastline je odvisna od kemijske oblike elementa v tleh prisoten. Ta pa je odvisna od lastnosti elementa in številnih procesov v tleh: adsorpcije, obarjanja, tvorjenja kompleksov, kationske izmenjave, prodiranja v kristalne strukture mineralov in biološke mobilizacije/imobilizacije. Težke kovine v tleh so vezane v različne frakcije tal. Biološko dostopni so naprimer ioni težkih kovin, raztopljeni v talni raztopini in ioni, ki so izmenljivo adsorbirani na površini talnih koloidov (Leštan, 2002). Po staranju remediirane in neremediirane zemljine smo rastlinam dosegljive PSK določevali z metodama DTPA in izpiranjem zemljine s CaCl_2 . Pri ekstrakciji z DTPA smo po staranju S/S zemljine zaznali povečane vrednosti Pb v vzorcih 2, 3 in 4 pri obeh obravnavah, in sicer za faktor od 3,5 do 14,4. Vrednosti vzorcev 2 in 4 so bile celo večje od starane zemljine pred remediacijo pri obeh obravnavah (za faktor do 1,3 do 5,4), pri vzorcu 3 pa le pri zemljini z 10% PK za faktor 3,9. Delež Zn in Cd se je zmanjšal v vseh vzorcih in obeh stopnjah vlažnosti tal (PK). Izjema je vzorec 3, kjer je bilo zmanjšanje le pri 10% PK. Tudi pri metodi izpiranja zemljine s CaCl_2 opazimo podobno dogajanje. Po staranju remediirane zemljine se je koncentracija Pb v ekstraktu CaCl_2 povečala v vseh vzorcih in obeh obravnavah. V vzorcu 2 je bila koncentracija Pb pri zemljini z 90% PK večja od enakega vzorca neremediirane zemljine po staranju za faktor 1,1. Delež rastlinam dostopnega Zn se je po staranju remediirane zemljine zmanjšal. Dosegljivost Cd za rastline se je tako povečala kot tudi zmanjšala v posameznih vzorcih, vendar nikjer ni bila večja od dosegljivosti Cd za rastline po staranju neremediirane zemljine. Nihanja v vrednostih med posameznimi vzorci si lahko razlagamo kot posledico različnih lastnosti tal, saj so bili nabrani vzorci zemljine zelo nehomogeni.

Najpogostejše poti vnosa PSK iz tal v človeško telo so inhalacija prašnih delcev in ingestija zemljine (Madrid in sod., 2006). Z metodo SBET smo določili humano (oralno) biodostopnost Pb, Zn in Cd v zemljini po izpostavljenosti neživim dejavnikom pred in po remediaciji. Metoda SBET temelji na simulaciji želodčne faze človeškega prebavnega trakta (Lee in sod., 2006). Biodostopnost Pb se po staranju remediirane zemljine ni spremenila, razen v vzorcu 4, kjer se je povečala pri obeh obravnavah in je bila večja v primerjavi z enakim vzorcem neremediirane zemljine po staranju za faktor 1,3 in 1,4. Biodostopnost Pb v vzorcu 1 se sicer ni spremenila, vendar je bila vseeno večja od neremediirane starane zemljine, kjer se je biodostopnost Pb zmanjšala pri zemljini z 10% PK (faktor 1,5). Pri Zn opazimo povečanje v biodostopnosti pri remediirani zemljini z 10% PK, medtem ko je pri zemljini z 90% PK biodostopnost Zn ostala enaka oz. se je zmanjšala. Koncentracija Zn je bila v SBET ekstraktu pri vzorcu 4 večja od koncentracije Zn pri neremediirani starani zemljini z 10% PK za $133,33 \text{ mg kg}^{-1}$. V biodostopnosti Zn opazimo tudi edino večjo razliko pri staranju pri različnih stopnjah vlažnosti tal (PK). Biodostopnost Cd je bila po staranju remediirane zemljine v vzorcu 4 pri zemljini z 90% PK večja od enakega vzorca neremediirane starane zemljine za $1,77 \text{ mg kg}^{-1}$. SBET metoda temelji na simulaciji želodčne faze in znano je, da se v želodcu resorbira le malo snovi. Glavna resorpcija poteka v črevesju in so zato za vrednotenje biodostopnosti uporabnejše vrednosti v črevesnem ekstraktu. Za SBET test smo se odločili zato, ker nas je zanimala predvsem primerjava v biodostopnosti Pb, Zn in Cd med remediirano in neremediirano zemljino po staranju.

Glede na nekoliko znižan pH, povečano električno prevodnost in manjšo mobilnost težkih kovin, lahko trdimo, da so se procesi hidratacije cementa pod vplivom okolja nadaljevali.

Fitch in Cheeseman (2003) sta namreč poročala o popolnem izostanku alita (Ca_3SiO_5 oz. C_3S) in belita (Ca_2SiO_4 oz. C_2S) v S/S zemljini s cementom in pepelom po desetletni izpostavljenosti okolju. Alitna in belitna faza hidratacije sta namreč najpomembnejši in najboljšežnejši fazi pri hidrataciji cementa in imata največji vpliv na cementiranje oz. delovanje cementa kot veziva. Minerala alit in belit sta ob stiku z vodo podvržena hidrataciji. Hidratacijski produkti teh glavnih mineralov portland cementa so kalcijevi silikathidrati (C-S-H), ki so odgovorni za trdnost nastalega cementnega materiala. Pri portland cementu se 2/3 hidratacijskih procesov zgodi v osemindvajsetih dneh (Paria in Yuet, 2006). Navajata tudi, da sta v izpostavljeni zemljini zaznala $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ kot edino kristalizirano fazo. V zadostni količini Ca^{2+} ionov v raztopini se namreč lahko tvorijo hidratizirani kalcijevi cinkovi kompleksi ($\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) (Li in sod., 2001). Torej bi se lahko reakcije S/S pod vplivom okolja nadaljevale, kar bi pojasnilo manjše vrednosti Pb, Zn in Cd pri remediirani zemljini po staranju.

5.2 SKLEPI

Po delovanju neživih dejavnikov se je zmanjšala mobilnost in s tem izpiranje Pb, Zn in Cd v S/S zemljini s cementom.

Biodostopnost Pb, Zn in Cd za rastline v S/S zemljini s cementom se je zmanjšala pri Zn po delovanju neživih dejavnikov, pri Pb in Cd pa povečala, vendar je v večini primerov še vedno ostala manjša v primerjavi s starano zemljino pred S/S s cementom.

Po delovanju neživih dejavnikov se je prav tako spremenila humana (oralna) biodostopnost Pb, Zn in Cd v S/S zemljini s cementom, predvsem v biodostopnosti Zn. Ta se je izrazito povečala po staranju remediirane zemljine z 10% PK. Humana biodostopnost Pb, Zn in Cd je bila v večini primerov še vedno manjša pri remediirani zemljini kot pri neremediirani zemljini po staranju.

Večjih razlik pri staranju z različno vlažnostjo tal (PK) nismo zasledili, le SBET-test je pokazal povečane vrednosti Zn pri S/S zemljini z 10% PK po staranju v želodčnem ekstraktu. Vrednosti Zn pri zemljini z 90% PK pa so ostale nespremenjene oz. so se znižale.

Z izjemo nekaterih vzorcev je po staranju dosegljivost Pb, Zn in Cd še vedno veliko manjša v remediirani kot v neremediirani zemljini. Mobilnost in izperljivost Pb, Zn in Cd se je po staranju pri S/S zemljini še dodatno zmanjšala, zato lahko trdimo, da je metoda S/S primerna za remediacijo onesnažene zemljine.

6 POVZETEK

Solidifikacija in stabilizacija s cementom je uveljavljena metoda remediacije onesnaženih tal. Ko je tako remediiran material izpostavljen okolju, lahko v S/S zemljini potekajo nadaljnje reakcije pod vplivom neživih okoljskih dejavnikov. Znano je, da je bila S/S zemljina po desetletni izpostavljenosti okolju drugačna kot takoj po remediaciji (Fitch in Cheeseman, 2003). Še vedno je zelo malo znano o dinamiki onesnažil v S/S zemljini po vplivu okolja.

Po izpostavljenosti s cementom remediirane zemljine več zaporednim ciklom visokih in nizkih temperatur glede na različno vlažnost (PK) se je dosegljivost Pb, Zn in Cd spremenila. Mobilnost in izperljivost Pb, Zn in Cd se je po staranju zmanjšala, medtem ko se je dosegljivost Pb za rastline (ekstrakcija z DTPA) povečala, dosegljivost Zn in Cd za rastline pa zmanjšala. Dosegljivost PSK za rastline smo merili tudi z metodo izpiranja zemljine s CaCl_2 . Tudi dosegljivost Pb se je povečala. Enako velja za dosegljivost Cd, medtem ko se je dosegljivost Zn zmanjšala. Tudi humana (oralna) dosegljivost se je po staranju spremenila. Razlika je bila najbolj razvidna v biodosegljivosti Zn po staranju zemljine z 10% PK, ki se je povečala.

Ob primerjanju dosegljivosti Pb, Zn in Cd remediirane zemljine in neremediirane zemljine po staranju ugotovimo, da je dosegljivost PSK še vedno veliko manjša po staranju S/S zemljine. Po simulaciji delovanja neživih dejavnikov na S/S zemljino trdimo, da je bila remediacijska tehnika uspešna pri zmanjšanju dosegljivosti PSK v onesnaženi zemljini in primerna glede na nadaljnjo namembnost zemljine.

Za boljše razumevanje dinamike onesnažil v remediirani zemljini po dolgotrajni izpostavljenosti okolju so potrebne še nadaljnje raziskave. Laboratorijski eksperimenti pri napovedovanju dogajanja niso dovolj zanesljivi, ker so razmere laboratorijskega testiranja drugačne od razmer v okolju.

7 VIRI

- Abdel-Sahab I., Schwab A.P., Banks M.K., Hetrick B.A. 1994. Chemical characterisation of heavy metal contaminated soil in Southeast Kansas. *Water, Air and Soil Pollution*, 78: 73-82
- Adriano D.C. 2001. Trace elements in Terrestrial Environments; Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd ed. New York, Springer-Verlag: 867 str.
- Alpaslan B., Yukselen M.A. 2002. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification. *Water, Air and Soil Pollution*, 133: 253-263
- Batchelor B. 2006. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 26: 689-698
- Fitch J.R., Cheeseman C.R. 2003. Characterisation of environmentally exposed cement-based stabilized/solidified industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 101: 239-255
- Geebelen W., Adriano D.C., van der Leile D., Mench M., Carleer R., Clijsters H., Vangronsveld J. 2002. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant Soil*, 249: 217-228
- Glasser F.P. 1997. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52: 151-170
- Jing C., Meng X., Korfiatis G.P. 2004. Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *Journal of Hazardous Materials*, 114: 101-110
- Kalra Y.P., Maynard D.G. 1991. Methods manual for forest soil and plant analysis. Canadian Forest Service, Edmonton, Northern Forestry Centre
- Lee S.W., Lee B.T., Kim J.Y., Kim K.W., Lee J.S. 2006. Human risk assessment for heavy metals and As contamination in the abandoned metal mine areas. Korea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 119: 233-244
- Leštan D. 2002. Ekopedologija, študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo in varstvo okolja: 277 str.
- Li X.D., Poon C.S., Sun H., Lo I.M.C., Kirk D.W. 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 82: 215-230
- Lindsay W.L., Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428

- Madrid F., Romero A.S., Madrid L., Maqueda C. 2006. Reduction of availability of trace metals in urban soils using inorganic amendments. *Environmental Geochemistry and Health*, 28: 365-373
- Malviya R., Chaudhary R. 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 267-276
- Malviya R., Chaudhary R. 2006. Leaching behaviour and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 207-217
- Novozamsky I., Lexmond TH.M., Houba V.J.G. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: 47-58
- Paria S., Yuet P.K. 2006. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: a literature review. *Environmental Reviews*, 14: 217-255
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C.M. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science and Technology*, 30: 422-430
- Singh T.S., Pant K.K. 2006. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 131: 29-36
- Udovič M., Leštan D. 2008. Remediacija zemljine z območja stare cinkarne v Celju z metodo stabilizacije s cementom. *Acta agriculturae Slovenica*, 91: 283-295
- US EPA. Test methods for evaluation of solid waste, vol. IA. Laboratory manual physical/chemical methods, SW 86, 40 CFR Parts 403 and 503. 1995. 3rd ed. Washington, DC, US Government Printing Office

ZAHVALA

Mentorju prof. dr. Domnu Leštanu se kot prvemu zahvaljujem za vse strokovne nasvete in mentorsko vzpodbudo.

Rada bi se zahvalila tudi asist. dr. Metki Udovič in Neži Finžgar, univ.dipl.ing.agr, za vso pomoč pri delu v laboratoriju in predvsem za njuno potrpežljivost ter prijazne besede. Zahvaljujem se tudi dr. Damijani Kastelec za pomoč pri statistični obdelavi podatkov.

Posebna hvala tudi mojim staršem in starim staršem, ki so me tekom študija podpirali in mi stali ob strani.

In predvsem najlepša hvala Aleksandru. Brez tebe mi ne bi uspelo.

PRILOGA A

pH vrednost in električna prevodnost petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).

Vzorci	PRED S/S			PO S/S		
	Zemljina	Starana zemljina (10% PK)	Starana zemljina (90% PK)	Zemljina	Starana zemljina (10% PK)	Starana zemljina (90% PK)
pH						
1	6,02 \pm 0,03	6,30 \pm 0,01	7,17 \pm 0,02	8,61 \pm 0,05	8,07 \pm 0,01	8,02 \pm 0,02
2	6,87 \pm 0,02	7,09 \pm 0,00	7,12 \pm 0,01	9,51 \pm 0,16	8,37 \pm 0,00	8,24 \pm 0,01
3	6,69 \pm 0,01	7,00 \pm 0,01	7,45 \pm 0,02	10,73 \pm 0,06	8,59 \pm 0,01	8,07 \pm 0,01
4	6,67 \pm 0,10	6,90 \pm 0,02	7,29 \pm 0,00	9,08 \pm 0,05	8,30 \pm 0,02	8,08 \pm 0,01
5	6,79 \pm 0,01	6,88 \pm 0,01	7,02 \pm 0,01	9,14 \pm 0,07	8,17 \pm 0,02	8,14 \pm 0,01
EC* (mS cm⁻¹)						
1	2,27 \pm 0,13	6,41 \pm 0,01	4,93 \pm 0,03	2,82 \pm 0,14	5,27 \pm 0,01	5,73 \pm 0,04
2	0,46 \pm 0,01	2,85 \pm 0,01	2,72 \pm 0,02	1,11 \pm 0,03	3,01 \pm 0,01	2,43 \pm 0,01
3	2,10 \pm 0,03	6,13 \pm 0,01	6,48 \pm 0,04	3,02 \pm 0,01	7,43 \pm 0,02	8,51 \pm 0,04
4	2,07 \pm 0,03	5,71 \pm 0,02	6,01 \pm 0,06	2,99 \pm 0,12	6,09 \pm 0,03	6,11 \pm 0,02
5	2,03 \pm 0,07	9,89 \pm 0,04	8,28 \pm 0,09	2,41 \pm 0,06	9,95 \pm 0,02	10,13 \pm 0,02

*EC-električna prevodnost

PRILOGA B

Koncentracije Pb,Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija). Pod mejo detekcije (M.D.).

Vzorci		PRED S/S			PO S/S	
TCLP	Zemljina	Starana zemljina (10% PK)	Starana zemljina (90% PK)	Zemljina	Starana zemljina (10% PK)	Starana zemljina (90% PK)
Pb (mg L⁻¹)						
1	10,32 \pm 1,07	14,06 \pm 0,57	12,83 \pm 1,84	1,77 \pm 0,80	0,66 \pm 0,22	0,44 \pm 0,03
2	4,98 \pm 0,33	2,52 \pm 0,09	2,89 \pm 0,04	0,65 \pm 0,09	0,56 \pm 0,08	0,72 \pm 0,28
3	11,37 \pm 0,72	9,73 \pm 0,40	16,14 \pm 0,50	0,70 \pm 0,30	0,84 \pm 0,18	1,02 \pm 0,34
4	7,52 \pm 0,68	8,89 \pm 0,55	5,99 \pm 0,35	0,59 \pm 0,14	0,29 \pm 0,05	0,26 \pm 0,04
5	9,39 \pm 0,23	23,45 \pm 1,34	26,73 \pm 0,01	0,54 \pm 0,19	0,66 \pm 0,12	0,61 \pm 0,10
Zn (mg L⁻¹)						
1	32,77 \pm 1,10	51,44 \pm 4,48	42,47 \pm 2,90	2,25 \pm 0,79	0,42 \pm 0,11	0,30 \pm 0,01
2	61,70 \pm 11,39	47,31 \pm 34,35	36,87 \pm 1,80	13,70 \pm 2,38	12,19 \pm 9,02	8,76 \pm 2,68
3	168,50 \pm 51,57	229,93 \pm 16,93	210,93 \pm 4,64	4,71 \pm 2,03	1,69 \pm 0,12	1,78 \pm 0,40
4	92,60 \pm 7,82	107,47 \pm 3,30	85,80 \pm 5,89	11,40 \pm 2,95	1,69 \pm 0,12	3,70 \pm 0,37
5	52,43 \pm 17,95	91,40 \pm 2,50	106,47 \pm 18,28	5,04 \pm 1,27	1,94 \pm 0,26	2,81 \pm 0,81
Cd (mg L⁻¹)						
1	0,29 \pm 0,02	0,46 \pm 0,01	0,46 \pm 0,05	0,04 \pm 0,01	M.D.	M.D.
2	0,30 \pm 0,01	0,37 \pm 0,02	0,34 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,02 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01
3	1,25 \pm 0,18	1,68 \pm 0,04	2,41 \pm 0,02	0,12 \pm 0,02	0,03 \pm 0,00	0,05 \pm 0,00
4	0,56 \pm 0,03	0,74 \pm 0,03	0,64 \pm 0,02	0,09 \pm 0,02	0,02 \pm 0,00	0,02 \pm 0,00
5	0,33 \pm 0,06	0,52 \pm 0,02	0,56 \pm 0,03	0,04 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01	0,02 \pm 0,00

PRILOGA C

Koncentracije Pb, Zn in Cd v DTPA ekstraktu petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).

Vzorci		PRED S/S		PO S/S		
DTPA	Zemljina	Starana zemljina (10% PK)	Starana zemljina (90% PK)	Zemljina	Starana zemljina (10% PK)	Starana zemljina (90% PK)
Pb (mg kg ⁻¹)						
1	765,60 \pm 32,03	461,33 \pm 73,21	449,67 \pm 23,66	482,40 \pm 7,33	299,60 \pm 42,43	349,33 \pm 10,29
2	63,28 \pm 3,35	56,80 \pm 3,72	227,87 \pm 68,89	21,49 \pm 1,00	306,93 \pm 51,33	309,60 \pm 26,33
3	386,40 \pm 29,10	112,67 \pm 5,74	376,00 \pm 14,82	39,48 \pm 0,83	435,73 \pm 16,21	166,73 \pm 4,16
4	56,47 \pm 3,72	124,53 \pm 7,73	181,40 \pm 27,46	68,80 \pm 5,59	247,60 \pm 7,20	239,20 \pm 8,61
5	387,73 \pm 19,75	346,40 \pm 57,71	486,13 \pm 69,90	363,07 \pm 69,88	312,80 \pm 60,02	354,67 \pm 47,49
Zn (mg kg ⁻¹)						
1	340,67 \pm 15,81	209,07 \pm 14,49	228,27 \pm 28,74	165,47 \pm 22,08	71,87 \pm 18,42	40,53 \pm 1,40
2	485,73 \pm 9,94	292,93 \pm 41,83	208,40 \pm 17,39	451,47 \pm 7,64	237,07 \pm 18,11	194,13 \pm 21,39
3	517,20 \pm 19,35	383,20 \pm 22,41	302,53 \pm 16,28	365,87 \pm 28,74	225,60 \pm 21,09	334,27 \pm 20,43
4	429,87 \pm 17,14	274,40 \pm 11,34	221,47 \pm 37,06	426,00 \pm 6,84	183,60 \pm 1,83	115,60 \pm 5,60
5	423,07 \pm 9,40	202,40 \pm 25,64	190,53 \pm 22,09	347,20 \pm 28,32	80,27 \pm 16,71	50,80 \pm 9,04
Cd (mg kg ⁻¹)						
1	6,65 \pm 0,16	5,59 \pm 0,43	6,28 \pm 0,87	1,62 \pm 0,14	0,96 \pm 0,12	1,11 \pm 0,03
2	4,69 \pm 0,23	4,37 \pm 0,79	5,43 \pm 0,43	2,10 \pm 0,12	1,22 \pm 0,13	1,29 \pm 0,13
3	14,34 \pm 1,55	15,28 \pm 0,30	24,71 \pm 1,61	10,80 \pm 1,33	4,98 \pm 3,71	10,14 \pm 0,55
4	7,42 \pm 0,34	7,39 \pm 0,77	7,19 \pm 1,18	3,34 \pm 0,52	1,92 \pm 0,10	1,29 \pm 0,08
5	5,64 \pm 0,18	5,04 \pm 0,44	5,08 \pm 0,35	2,09 \pm 0,28	0,93 \pm 0,23	0,93 \pm 0,12

PRILOGA D

Koncentracije Pb, Zn in Cd v CaCl₂ ekstraktu in pH vrednost ekstrakta petih vzorcev zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo; PK) pred in po remediaciji (S/S s cementom). Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).

		CaCl ₂			
Vzorci		Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	pH ekstrakta
Pred S/S					
1	Zemljina	6,60±0,26	88,49±5,29	2,28±0,04	7,07±0,04
	10% PK	5,73±0,21	52,60±5,54	1,96±0,07	7,44±0,13
	90% PK	5,17±0,06	52,87±4,27	2,04±0,20	7,33±0,05
2	Zemljina	2,73±0,06	16,51±0,70	0,49±0,01	7,38±0,12
	10% PK	2,83±0,06	6,29±0,48	0,35±0,03	7,76±0,11
	90% PK	2,43±0,06	1,78±0,05	0,31±0,01	7,74±0,20
3	Zemljina	4,57±0,12	49,89±1,81	2,72±0,05	7,40±0,21
	10% PK	5,93±0,15	33,57±1,47	2,43±0,12	7,53±0,05
	90% PK	5,63±0,31	9,03±0,95	2,44±0,26	7,55±0,12
4	Zemljina	4,10±0,00	38,44±0,61	1,30±0,03	7,40±0,15
	10% PK	5,43±0,40	30,21±3,69	1,55±0,12	7,52±0,19
	90% PK	4,63±0,35	15,74±2,32	1,32±0,08	7,23±0,21
5	Zemljina	4,10±0,10	17,96±0,92	0,99±0,03	7,53±0,07
	10% PK	6,07±0,31	16,97±1,00	1,45±0,01	7,51±0,08
	90% PK	9,13±0,40	28,81±1,38	2,05±0,08	7,40±0,19
Po S/S					
1	Zemljina	3,17±0,06	0,85±0,09	0,33±0,01	8,89±0,11
	10% PK	4,65±0,07	0,39±0,02	0,36±0,01	8,33±0,12
	90% PK	3,60±0,10	0,40±0,01	0,29±0,01	8,11±0,09
2	Zemljina	1,87±0,06	0,91±0,04	0,15±0,01	10,02±0,29
	10% PK	2,70±0,10	0,52±0,07	0,18±0,01	8,36±0,11
	90% PK	2,73±0,06	0,37±0,01	0,20±0,01	8,30±0,06
3	Zemljina	3,27±0,06	2,34±0,05	0,42±0,01	10,82±0,18
	10% PK	4,20±0,00	0,51±0,13	0,29±0,02	8,91±0,21
	90% PK	4,03±0,12	0,98±0,12	0,35±0,01	8,21±0,12
4	Zemljina	3,03±0,06	1,90±0,36	0,32±0,00	9,54±0,33
	10% PK	4,73±0,12	0,72±0,01	0,36±0,02	8,29±0,04
	90% PK	4,57±0,06	0,61±0,02	0,38±0,01	8,32±0,08
5	Zemljina	2,83±0,06	0,55±0,04	0,24±0,02	9,28±0,19
	10% PK	4,40±0,10	0,41±0,25	0,32±0,01	8,09±0,03
	90% PK	4,13±0,06	0,47±0,06	0,33±0,01	8,09±0,08

PRILOGA E

Oralna biodostopnost Pb, Zn in Cd v petih vzorcih zemljine in starane zemljine (10% in 90% poljska zadrževalna kapaciteta tal za vodo) pred in po remediaciji (S/S s cementom) določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (SBET) v želodčni frakciji.
Rezultati so prikazani kot povprečje treh ponovitev (\pm standardna deviacija).

SBET	Vzorci	PRED S/S			PO S/S		
		Zemljina	Starana zemljina (10%)	Starana zemljina (90%)	Zemljina	Starana zemljina (10%)	Starana zemljina (90%)
Pb (mg kg ⁻¹)							
1	1	5681,67 \pm 223,68	4394,00 \pm 962,68	4706,00 \pm 310,40	6918,33 \pm 347,50	6795,00 \pm 171,97	7055,00 \pm 210,18
2	2	11990,00 \pm 277,85	12900,00 \pm 2578,74	11186,67 \pm 1111,64	10386,67 \pm 998,52	11173,33 \pm 392,73	11473,33 \pm 176,16
3	3	14416,67 \pm 2174,54	12760,00 \pm 650,23	12826,67 \pm 253,25	15293,33 \pm 2088,84	14546,67 \pm 50,33	15146,67 \pm 646,63
4	4	5453,33 \pm 198,58	4567,00 \pm 409,08	4646,00 \pm 139,82	5091,00 \pm 243,79	5903,33 \pm 246,19	6270,00 \pm 494,80
5	5	4793,33 \pm 35,47	5087,00 \pm 291,50	4814,00 \pm 137,49	6240,00 \pm 515,29	6358,33 \pm 245,27	7078,33 \pm 630,42
Zn (mg kg ⁻¹)							
1	1	5133,33 \pm 94,52	12793,33 \pm 714,52	11640,00 \pm 389,36	4006,67 \pm 122,22	12340,00 \pm 521,15	2686,67 \pm 161,66
2	2	22006,67 \pm 720,09	25520,00 \pm 7478,07	24680,00 \pm 5242,40	16626,67 \pm 391,07	25413,33 \pm 416,33	13780,00 \pm 584,12
3	3	52200,00 \pm 2081,92	57933,33 \pm 4528,06	48033,33 \pm 404,15	33560,00 \pm 2687,53	47433,33 \pm 2173,32	33600,00 \pm 3649,66
4	4	17326,67 \pm 271,54	23906,67 \pm 4580,36	17173,33 \pm 540,12	13306,67 \pm 318,96	24040,00 \pm 1641,46	11753,33 \pm 130,13
5	5	9100,00 \pm 208,81	16966,67 \pm 174,74	7060,00 \pm 442,27	7200,00 \pm 216,33	14940,00 \pm 672,01	5480,00 \pm 69,28
Cd (mg kg ⁻¹)							
1	1	22,13 \pm 1,30	28,07 \pm 14,10	19,23 \pm 0,49	17,80 \pm 0,96	16,07 \pm 0,58	15,93 \pm 0,55
2	2	59,33 \pm 2,18	53,30 \pm 3,48	50,43 \pm 1,88	50,10 \pm 7,28	43,37 \pm 1,64	40,90 \pm 1,61
3	3	197,53 \pm 8,45	196,53 \pm 8,45	166,00 \pm 1,40	74,87 \pm 0,71	146,53 \pm 4,46	146,47 \pm 7,29
4	4	50,07 \pm 1,27	43,30 \pm 1,47	34,23 \pm 0,21	37,37 \pm 1,55	37,90 \pm 2,19	36,00 \pm 0,56
5	5	25,77 \pm 0,21	22,47 \pm 0,74	21,03 \pm 1,53	19,27 \pm 0,71	18,57 \pm 0,87	17,33 \pm 0,80