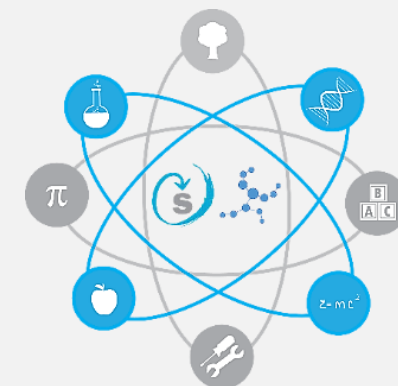


Biogeokemični procesi kontaminantov v tleh - primer strupenih kovin

Agnes Šömen Joksić,
Nacionalni inštitut za javno zdravje
Univerza na Primorskem



Vsebina



Nekaj pojasnil in definicij

Splošna sestava in zgradba tal

Osnovni procesi in interakcije kovin/elementov v tleh

Esencialne in strupene kovine/elementi

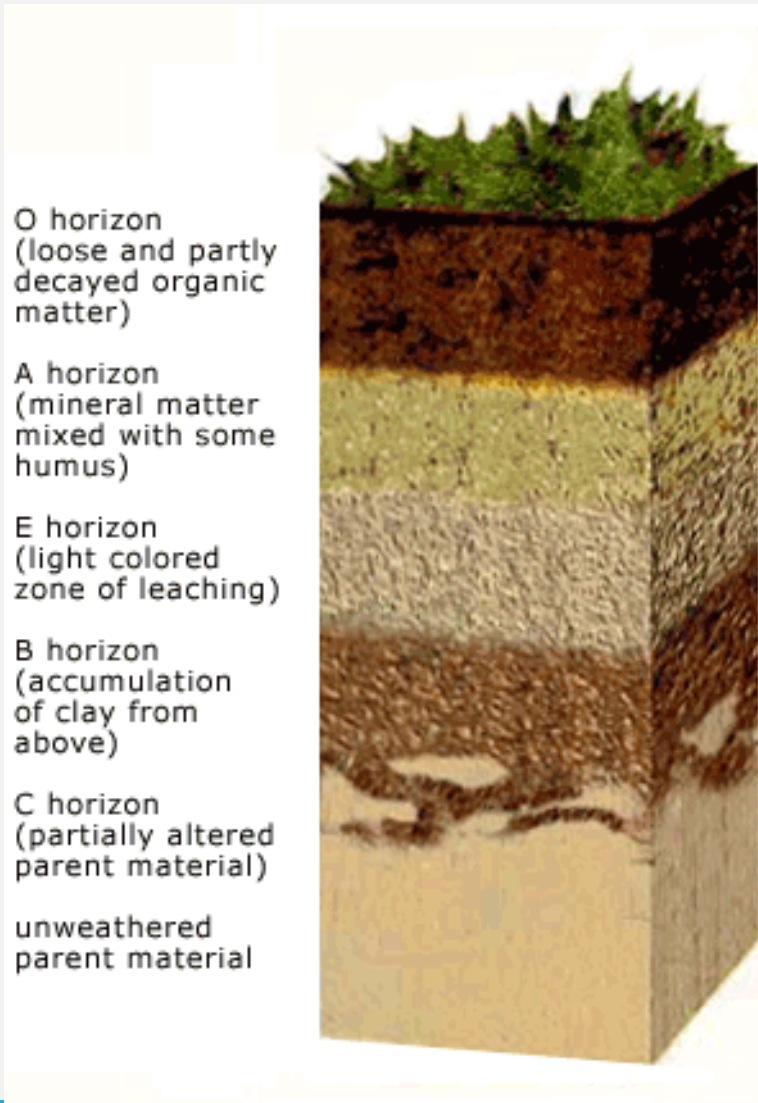
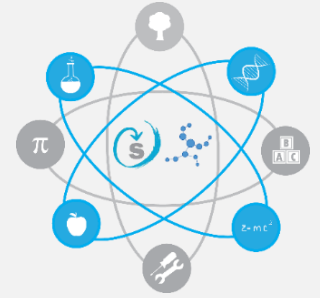
Mobilnost, biodostopnost, speciacija

Celotna koncentracija in mobilna frakcija

Frakcionacija, sekvenčna ekstrakcija

Pristopi k vrednotenju problematike strupenih kovin/elementov v tleh

Prst, zemlja ali tla?



- ...prgišče „prsti“; gozdna „prst“
- ...zakopati v „zemljo“; „zemlja“ za lončnice; na svoji „zemlji“; planet Zemlja
- *prst ~ zemlja*
- ...sestava „tal“; kemijske in fizikalne lastnosti „tal“; tip „tal“

(B. Vrščaj, *Acta agriculturae Slovenica*, 2013)

Tla – kompleksen, neobnovljiv naravni vir



Tvorba na kopenski površini z logično zgradbo, ki se razvija v prostoru in času

$$Tla = f(K, SK, B) \times \text{čas}$$

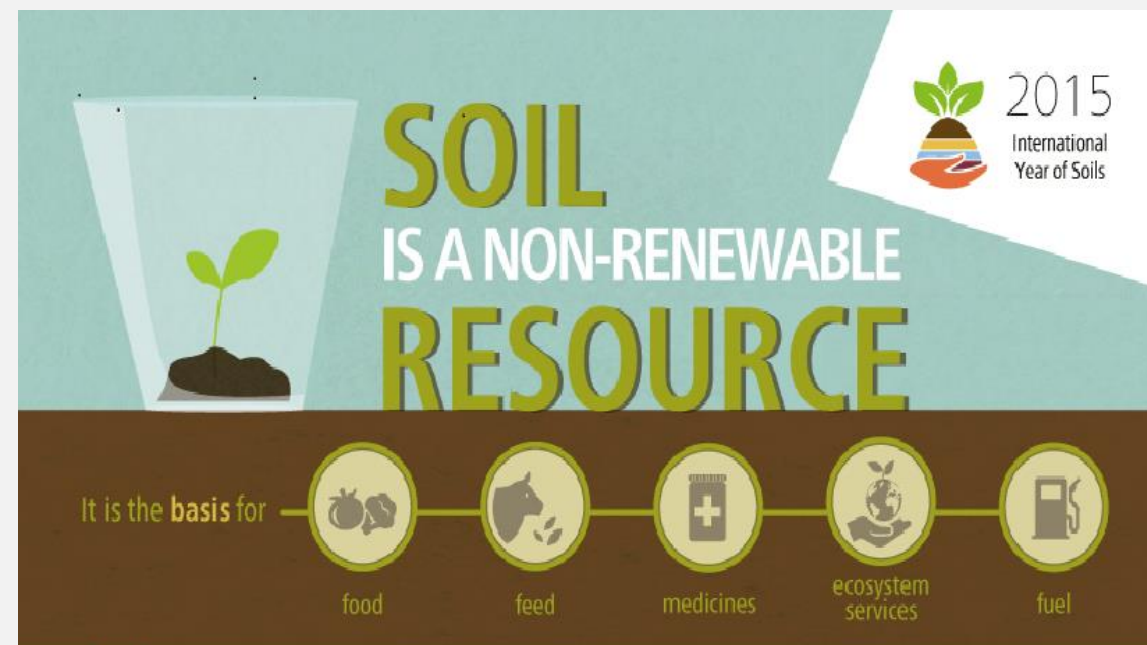
(K=klima, SK=starševska kamenina, B=biološki procesi)

(Vasily Dokuchajev, 1883, v wikipedia)

$$Tla = f(K, SK, R, O, V) \times \text{čas}$$

(K=klima, SK=starševska kamenina, R = relief, O = fauna, V = flora)

(Hans Jenny, 1941, v wikipedia)



Ranljivost tal – glavni skladiščni medij za kopičenje kontaminantov



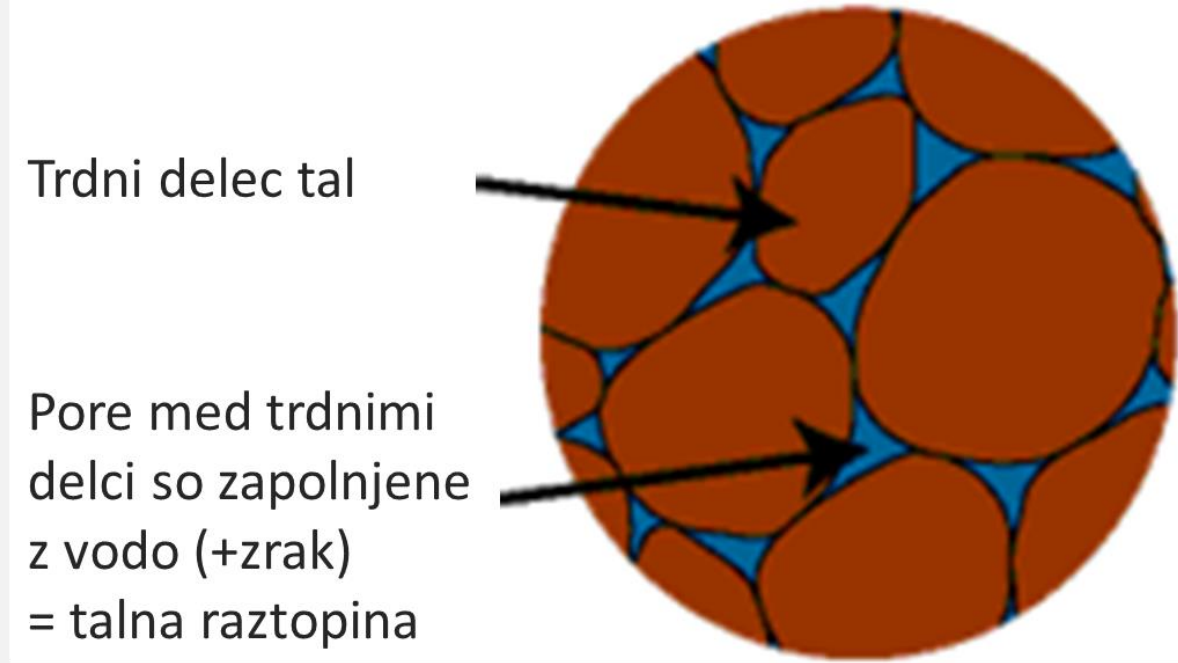
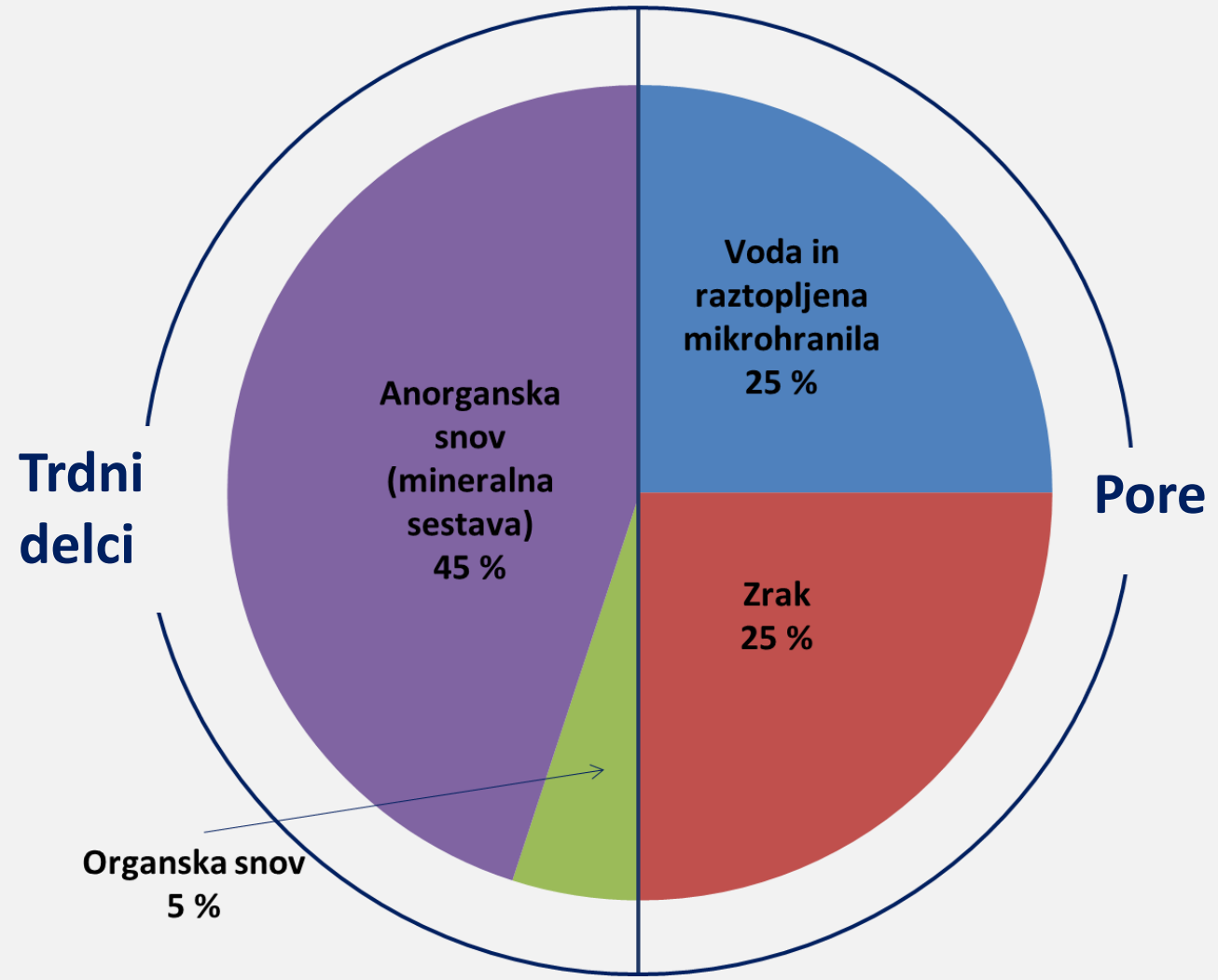
- Manjša samočistilna sposobnost tal (v primerjavi z zrakom in vodo)
- Problematično predvsem onesnaženje s strupenimi kovinami/elementi
 - več stoletno pridobivanje in uporaba strupenih kovin/elementov
 - praktično trajna onesnaženost tal s strupenimi kovinami v primerjavi z ‚obstojnimi‘ organskimi kontaminanti (POPs)
- Prisotnost kovin/elementov sama po sebi ni indikacija onesnaženja



Svinčene vodovodne cevi s pipo iz obdobja Rimskega imperija

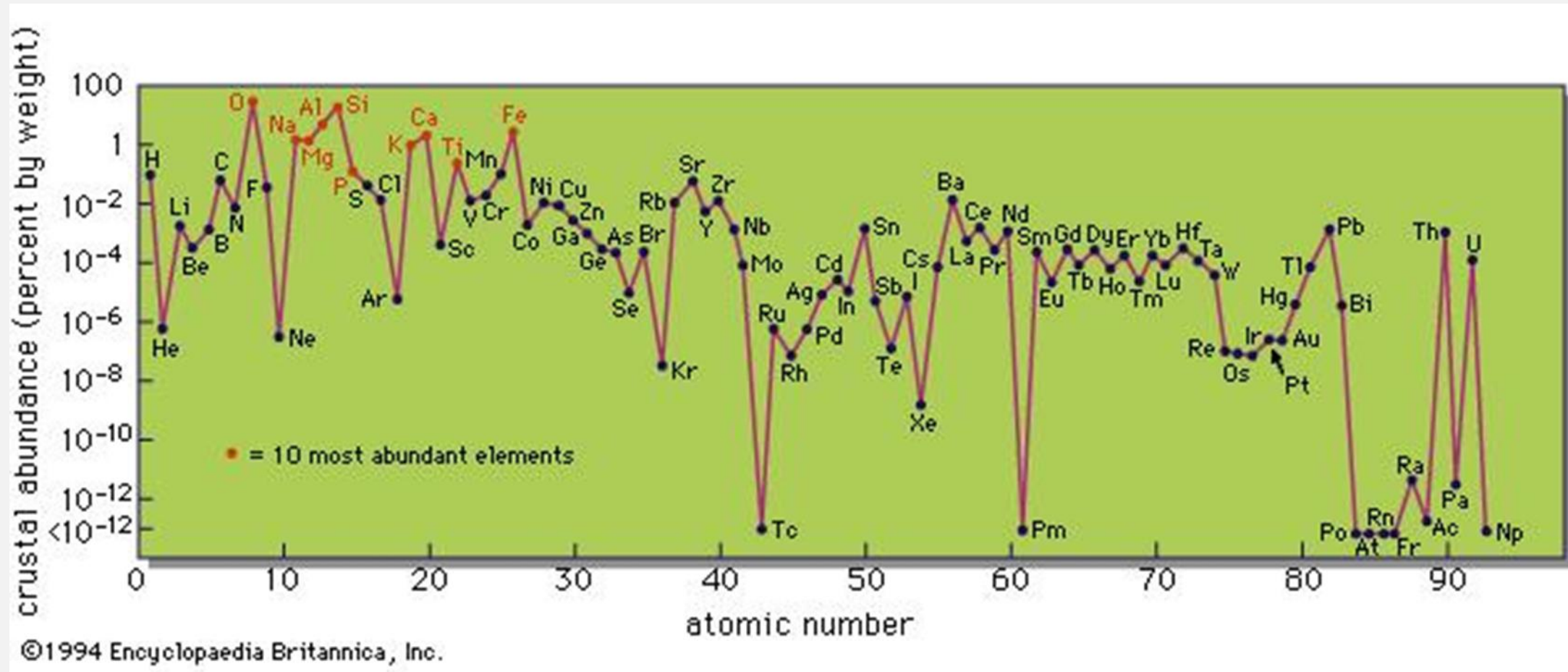
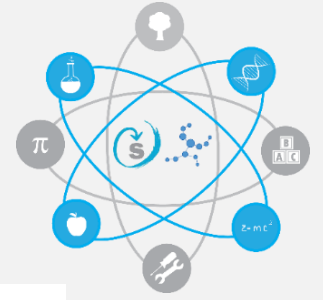
(G. Dall'Orto, 2006, wikipedia)

Splošna sestava in zgradba tal

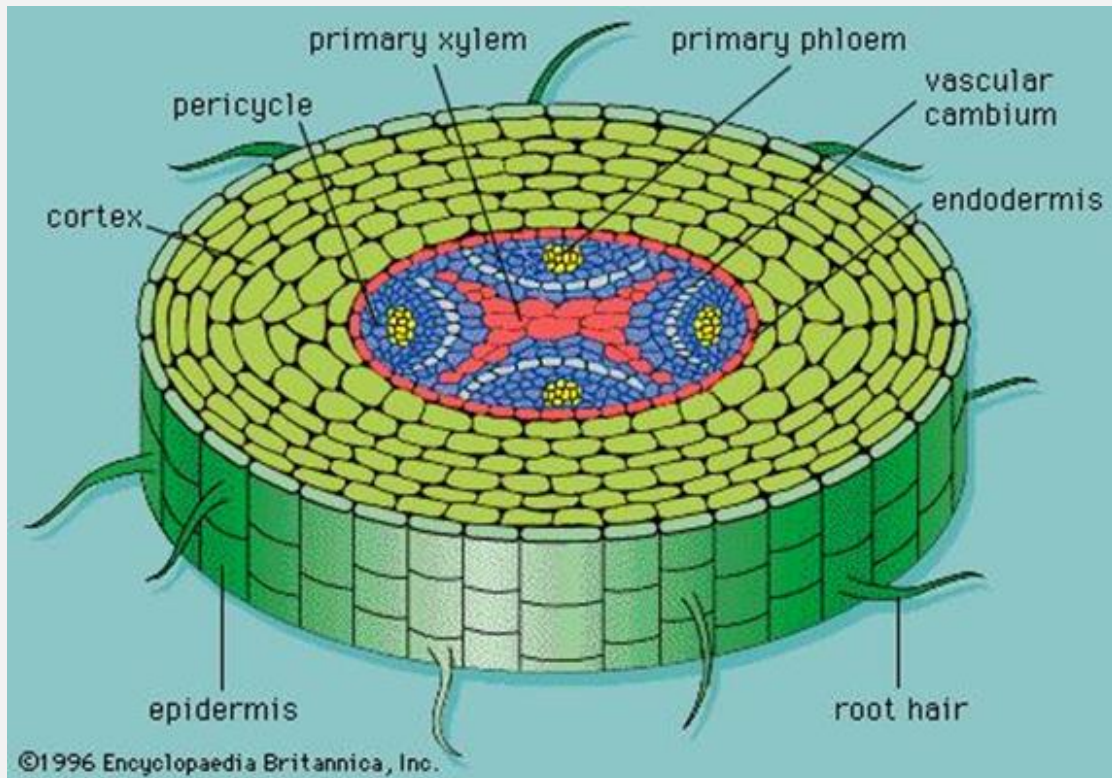


http://toxics.usgs.gov/definitions/pore_water.html

Elementna sestava tal (pogostost elementov v zemeljski skorji)



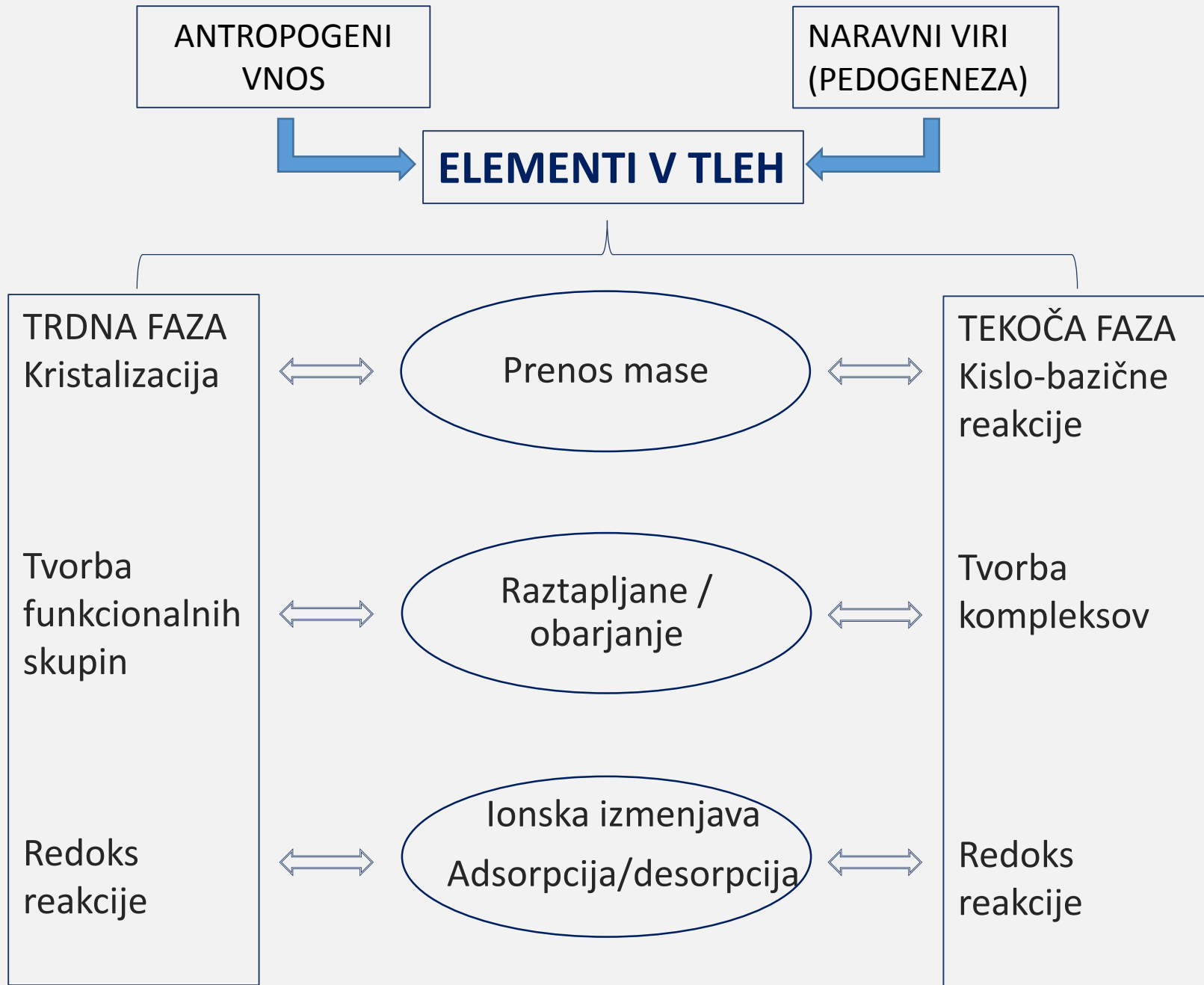
Talna raztopina



- Osnovni medij za rast in razvoj rastlin: elementi so prisotni kot prosti ioni in topni kompleksi - so **biodostopni** (lahko migrirajo skozi celično membrano rastline)

„Kemijski element je biodosten, če je prisoten, ali če se zlahka pretvori v prosti ion, če migrira v korenine rastlin v časovnem obdobju, relevantnem za rast in razvoj rastline in če, potem ko se absorbira v korenine, vpliva na življenjski cikel rastline...“

Sposito, 1984



Procesi in reakcije elementov v tleh

Interakcije med trdno fazo in talno raztopino (tekočo fazo)

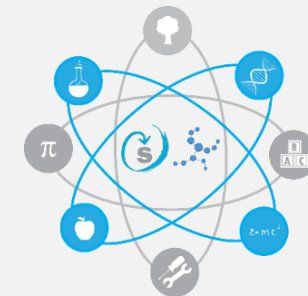
Termodinamično ravnotežje

Esencialne in toksične kovine/elementi



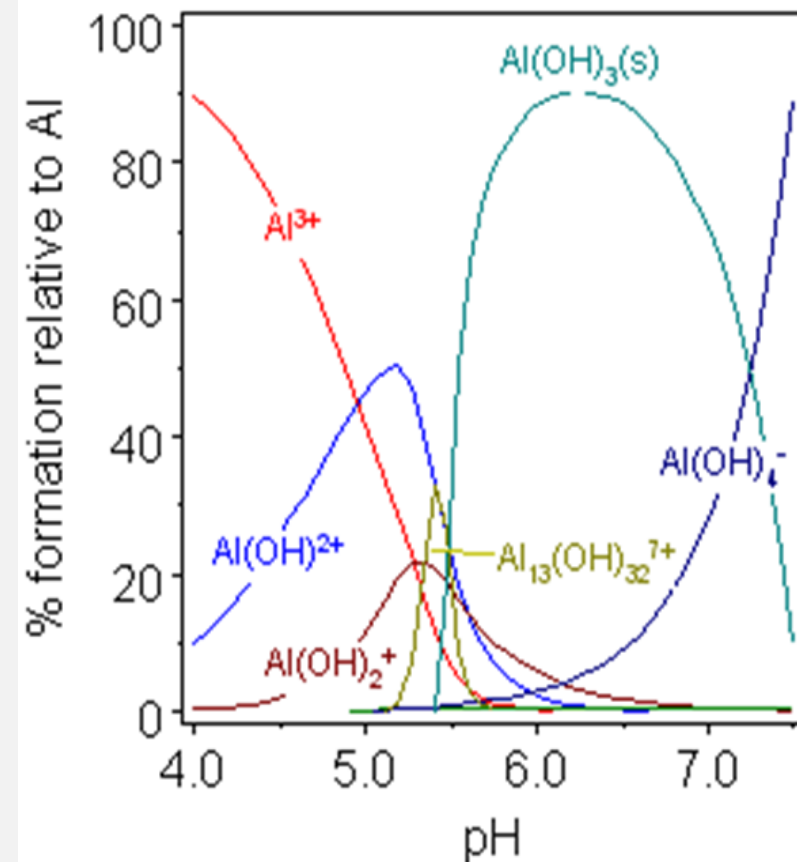
- Kovine/elementi v sledovih (<0,005 %) - pomembni za funkcioniranje življenja na planetu
 - nekateri so za različne oblike življenja toksični že pri nizkih koncentracijah, npr. Cd, Hg, As, Pb, spet drugi so esencialni (vendar lahko delujejo toksično pri večjih koncentracijah), npr. Cu, Cr, Zn
 - pomen kemijske oblike - speciacije
- Koncentracija kovin/elementov v tleh je odvisna od
 - starševske kamenine, lokalnih pogojev v okolju ter medsebojno odvisnih biotskih in abiotskih procesov, ki določajo usodo in transport kovin/elementov v tleh
 - antropogenih dejavnosti in vnosa onesnaženja

Speciacija elementov



Razporeditev posameznega elementa v različne kemijske oblike v nekem sistemu (npr. različna izotopska sestava, različno elektronsko ali oksidacijsko stanje oziroma različna molekularna struktura)

Templeton *et.al.* 2000



Pomemben dejavnik speciacije je pH

Mobilnost in biodostopnost



Mobilnost

- Kapaciteta elementa za transport v tekočem mediju (fluidu) po raztapljanju

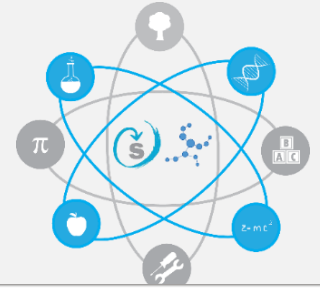
Biodostopnost

- Kemijska oblika elementa, ki se v določenih pogojih raztopi in sprosti iz matriksa in se absorbira v tarčni organizem

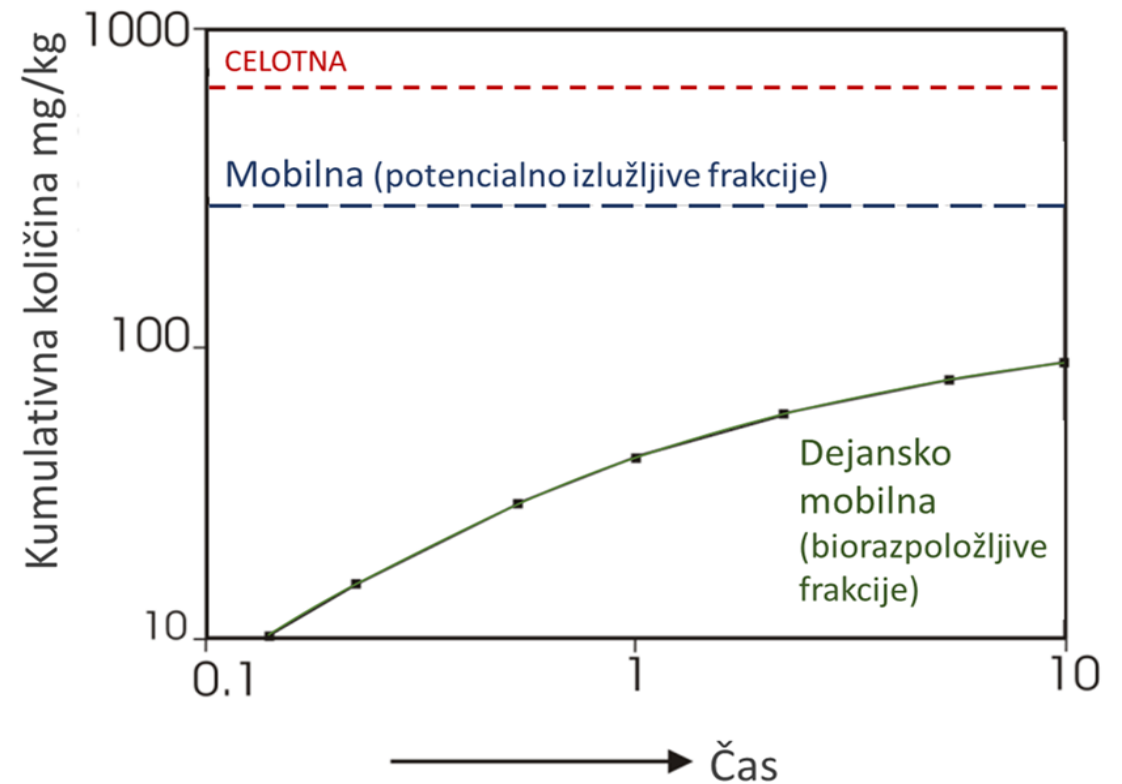
Templeton *et.al.* 2000

- Mobilnost in biodostopnost elementa sta odvisna od speciacije, s tem pa tudi njegova potencialna toksičnost, npr.:
 - Fe(II) je bolj topen kot Fe(III)
 - Cr(VI) je toksičen, Cr(III) ni toksičen
 - As(III) je bolj toksičen kot As(V)
 - Me-Hg in anorgansko Hg sta toksični obliki Hg, a z različno stopnjo in vrsto toksičnosti

Celotna koncentracija in mobilna frakcija



- V naravnih tleh ni nikoli v celoti mobilna (topna) vsa množina elementa
- Za oceno ekološkega in toksikološkega tveganja je določitev mobilne frakcije elementa bolj relevantna v primerjavi z določitvijo njegove celotne koncentracije



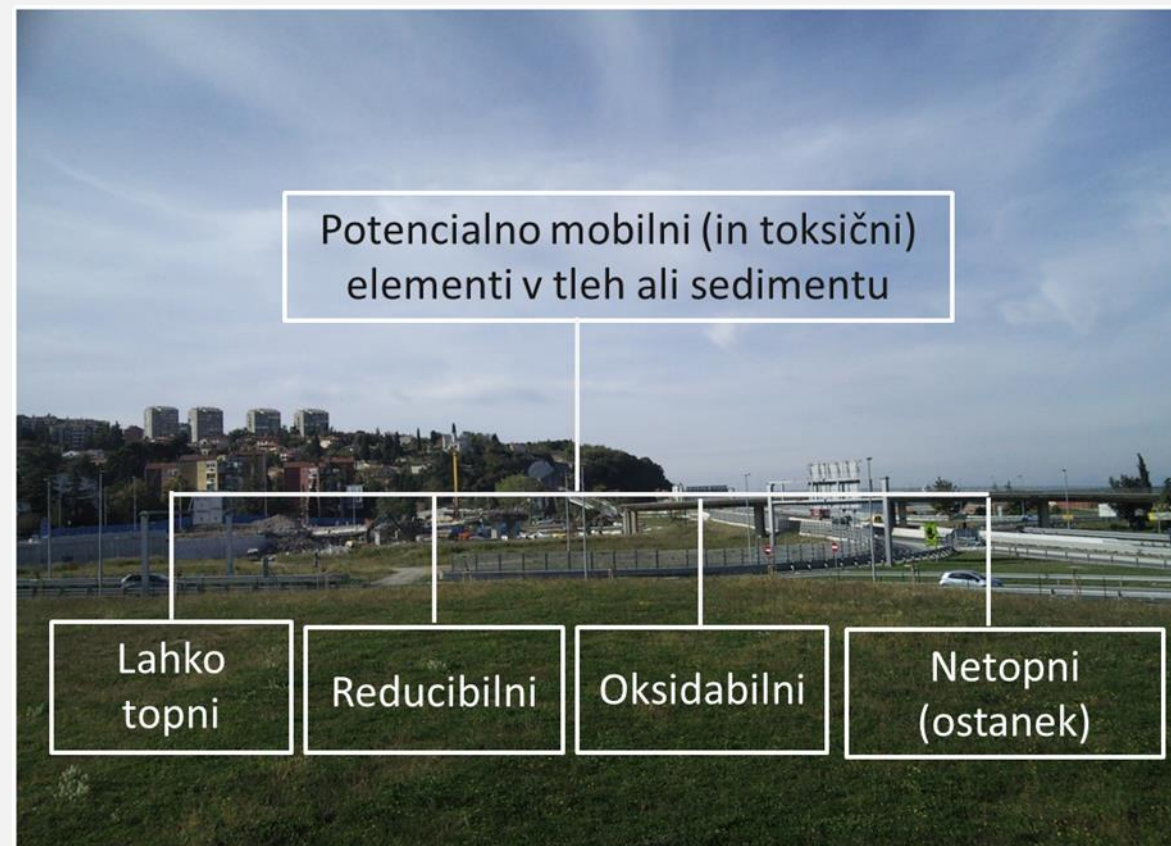
FRAKCIONACIJA - analiza speciacije



Kvantitativna in kvalitativna diferenciacija kemijskih oblik elementa v različnih geokemičnih fazah (frakcijah)

Templeton *et.al.* 2000

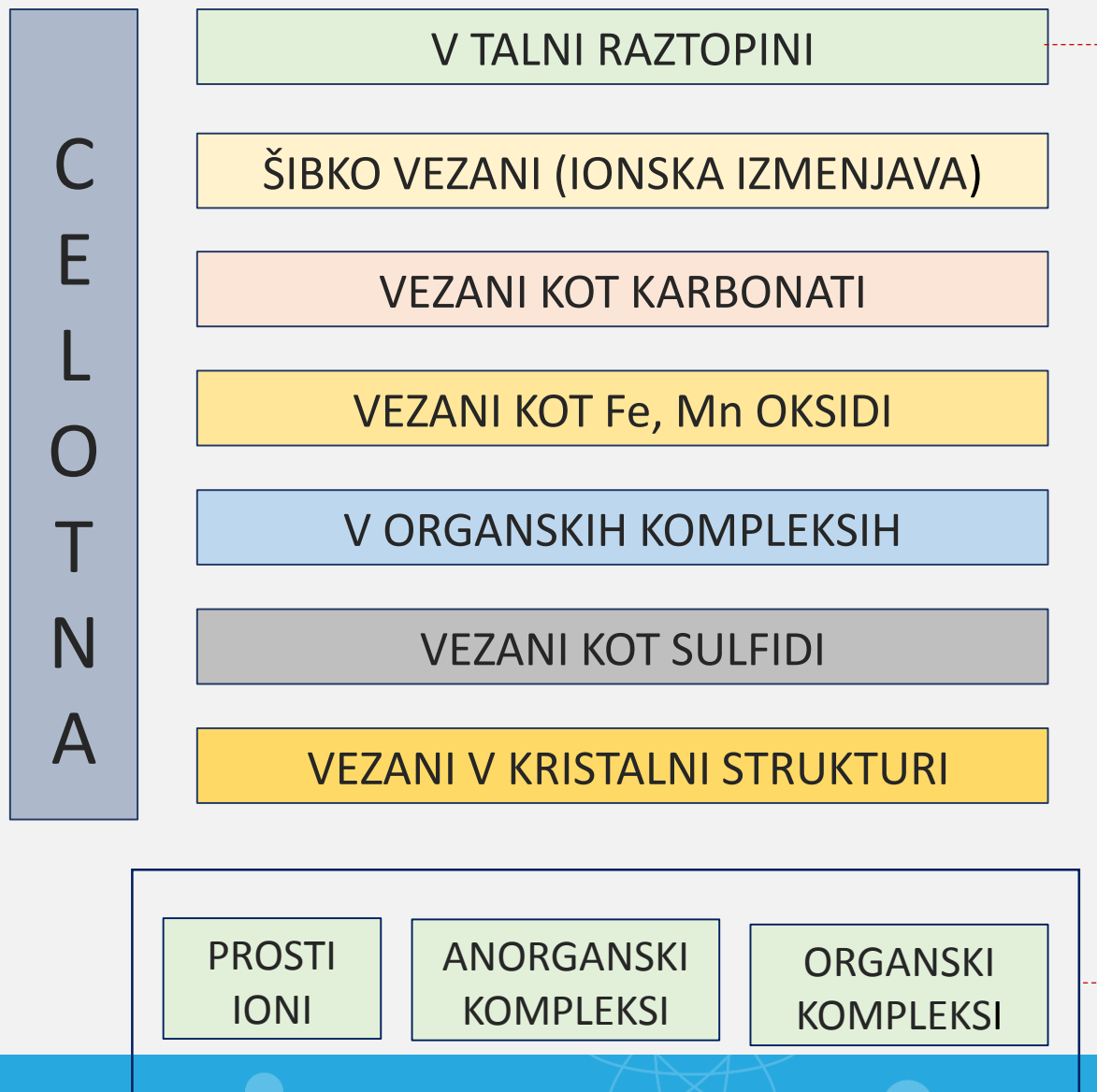
Simulacija pogojev v okolju, zaradi katerih se lahko sprostijo potencialno mobilne frakcije kontaminantov



Sekvenčna ekstrakcija

- Določitev različnih geokemičnih frakcij v tleh, s katerimi so asociirane kemijsko ustrezne oblike kontaminantov
- Sukcesivna (stopenjska, fazna) ekstrakcija vzorca tal
- Uporaba specifičnih selektivnih reagentov (ekstraktantov) z naraščajočo močjo

Koncentracija elementa

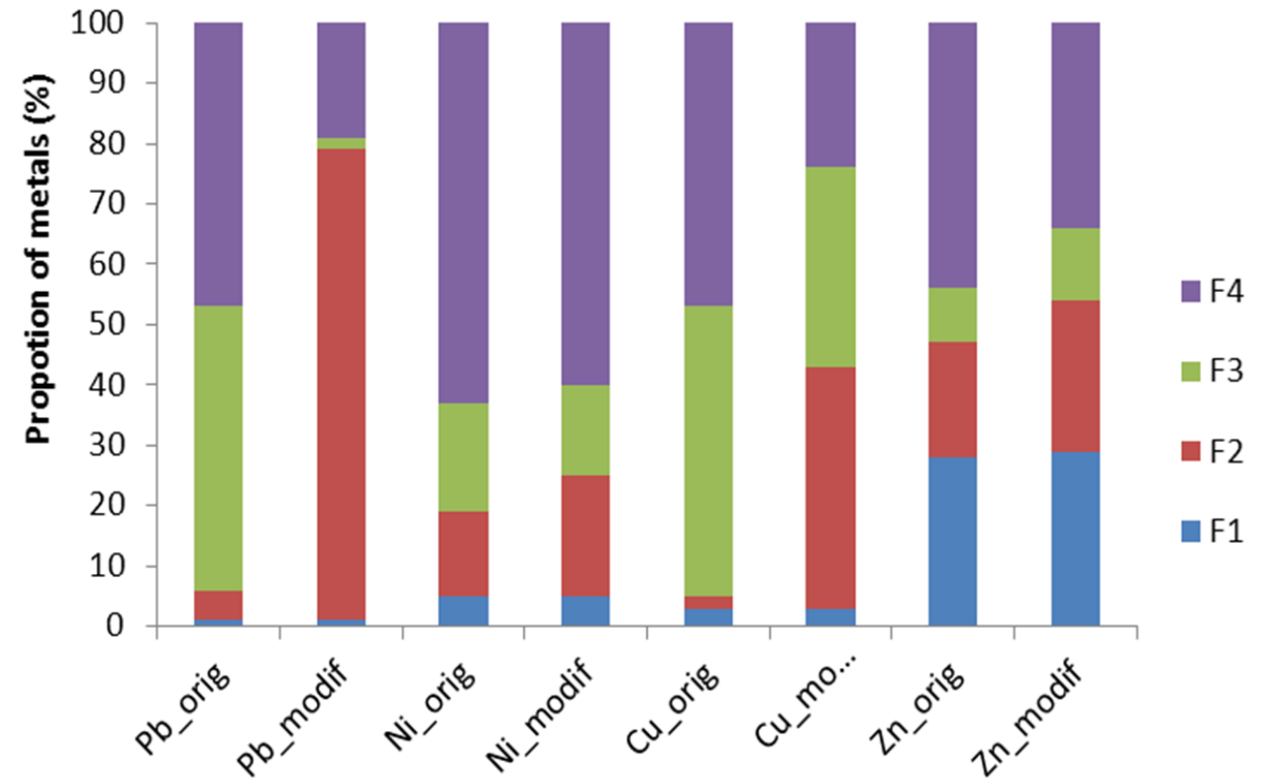
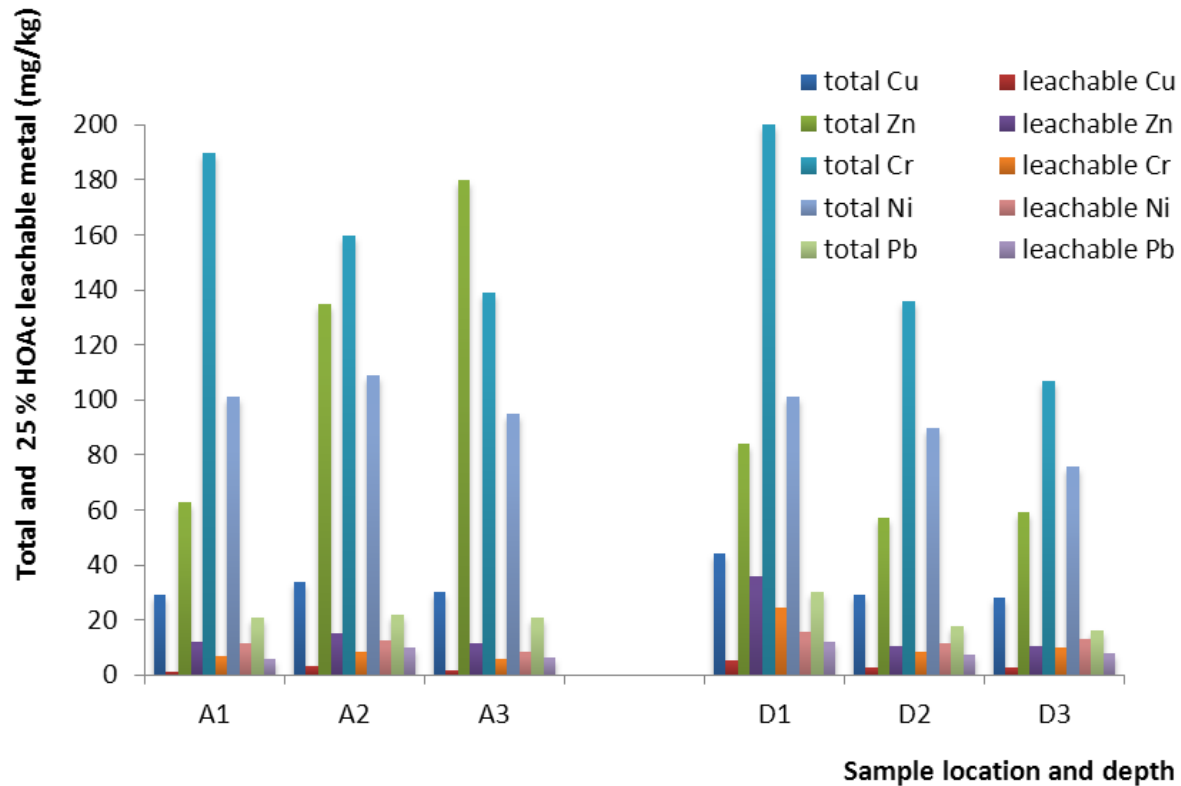


Nekaj primerov reaktantov in asociiranih frakcij



Frakcija kovin/elementov	Ekstraktant	Pogoji v okolju - simulacija
Topna v vodi	Deionizirana ali destilirana voda	Izluževanje zaradi padavin, izcedne vode
Izmenljiva ali šibko vezana	KNO ₃ ali Mg(NO ₃) ₂ ; CaCl ₂ 0.01-0.05 mol/L; MgCl ₂ 1 mol/L (pH=7); BaCl ₂ 1 mol/L (pH=7); NH ₄ CH ₃ COO 1 mol/L (pH=7 ali 8.2); NaCH ₃ COO	Sprememba ionske sestave, kisli pogoji, anaerobni pogoji
Vezana kot karbonati (v kislem topna frakcija)	CH ₃ COOH 25% ali 1mol/L; NaCH ₃ COO 1 mol/L; HCl	Kisli pogoji (kisli dež), anaerobni pogoji – sprememba pH
Fe in Mn hidroksidi (reducibilna frakcija)	NH ₄ CH ₃ COO 1 mol/L + 0.2 % hidrokinon; NH ₂ OH.HCl 0.02-1 mol/L v CH ₃ COOH ali HNO ₃ Na ₂ S ₂ O ₄ /Na-citrat/citronska kislina; H ₂ O ₂ 10% v 0.0001 N HNO ₃ ; HCl 20 %; EDTA 0.02-0.1 mol/L (pH=8-10.5)	Reduktivni pogoji (sprememba v redoks pogojih) Fe(III) in Mn(IV) sprostijo adsorbirane elemente
Vezana na organsko snov in sulfide (oksidabilna)	H ₂ O ₂ v HNO ₃ + ekstrakcija z NH ₄ CH ₃ COO ali MgCl ₂ ; NaClO (pH=9.5) H ₂ O ₂ /askorbinska kislina; HNO ₃ /tartarna kislina; KClO ₃ /HCl	Razkroj in oksidacija organske snovi, sprostijo se elementi vezani v org. kompleksih V oksidativnih pogojih- oksidacija sulfidov- sprostijo se elementi, vezani v sulfidih
Rezidualna frakcija – vezani v kristalni strukturi	HF/HClO ₄ /HNO ₃ ; <i>Aqua regia</i> ; HNO ₃ / H ₂ O ₂ ; HCl/HF/ HNO ₃	/(Dolgoročno preperevanje kamenine)

Primer določitve mobilne frakcije elementov (operativno definirani rezultati)



Enojna ekstrakcija po metodi UNEP (določitev relativno šibko vezane-izlužljive-frakcije Pb, Ni, Cu, Zn in Cr v primerjavi s celotno koncentracijo v vzorcu sedimenta)

4-fazna ekstrakcija po stand. metodi SM&T, orig. in modif. shema (F1: izmenljiva, F2: reducibilna, F3: oksidabilna, F4: rezidualna frakcija Pb, Ni, Cu in Zn v vzorcu ref. materiala CRM 601, EC, 1997)

Pristop k vrednotenju problematike strupenih kovin/elementov v tleh



Korak	Vsebina
Določitev nevarnosti	Karakterizacija mobilnosti, biodostopnosti in toksičnosti elementa ter razširjenost v okolju [<i>analiza speciacije in frakcionacija v biotskem in abiotskem okolju</i>]
Določitev izpostavljenosti	Korelacija med prostorsko razpršenostjo koncentracij elementov, prostorsko razširjenostjo potencialnih receptorjev in glavnih spremenljivk, ki kontrolirajo mobilnost in privzem/vnos [<i>za privzem/vnos razpoložljive koncentracije elementov</i>]
Karakterizacija tveganja	Ocena in prostorska razporeditev indikatorjev tveganja, npr. privzem/vnos razpoložljive koncentracije elementa med populacijo potencialnih receptorjev ter ocena biodostopnosti (procesi absorpcije in presnove v organizmu) [<i>razmerje med vnosom in povprečno maso receptorja, ocena biomarkerjev</i>]
Analiza nezanesljivosti	Karakterizacija napake pri posameznih korakih in določitev stopnje zaupanja uporabljenega pristopa

Reference



- Enciklopedia Britannica
- Mattigod SV, Page AL. In: Thornton I (ed). Applied environmental geochemistry. London, Academic Press, 1983.
- Quevauviller Ph. (ed). Methodologies in soil and sediment fractionation studies, single and sequential extraction procedures. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2002.
- Sposito G. The surface chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1984.
- Sposito G. Chemical equilibria and kinetics in soils. New York, Oxford University Press , 1994.
- Šömen Joksič A, Katz SA, Horvat M, Milačič R. Water Air and Soil Pollution, 2005, 162, 265-283.
- Templeton DM, Ariese F, Cornelis R, Danielsson LG, Muntau H, Van Leuwen HP, Lobinski R. Pure Appl. Chem., 2000, 72, 1453.
- Vrščaj B. *Acta agriculturae Slovenica*, 2013, 317-328.
- Wikipedia

agnes.somen@nijz.si
www.nijz.si
[YouTube NIJZ](#)
[Podatkovni portal NIJZ](#)



3. konferenca učiteljev naravoslovnih predmetov

Povezujemo znanje za boljšo pismenost & Scientix



Projekt Scientix (2012-2015) črpa sredstva iz okvirnega programa Evropske unije za raziskave in razvoj (7. OP). Koordinator projekta je European Schoolnet. Publikacija odraža stališča avtorjev in ne predstavlja mnenja Evropske komisije.