

Agrovoc descriptors: heavy metals, soil pollution, contamination, lead, zinc, bioaccumulation, digestive system

Agris category codes: T01, P33

COBISS koda 1.01

Remediacija zemljine z območja stare cinkarne v Celju z metodo stabilizacije s cementom

Metka UDOVIČ¹, Domen LEŠTAN²

Delo je prispelo 3. aprila 2008; sprejeto 5. maja 2008

Recieved April 03, 2008; accepted May 05, 2008

IZVLEČEK

Pet reprezentančnih vzorcev močno onesnažene zemljine z območja stare cinkarne v Celju (Slovenija), ki so vsebovali od 7300 do 17200 mg kg⁻¹ celokupnega Pb, od 6000 do 63600 mg kg⁻¹ celokupnega Zn in od 24 do 250 mg kg⁻¹ celokupnega Cd, smo remedirali z metodo stabilizacije s 15 ut.% portland cementa. Po 4 mesecih stabilizacije se je mobilnost Pb, Zn in Cd določena s TCLP metodo (»Toxicity Characteristic Leaching Procedure«) 5,8 - 17,4, 8,1 - 35,8 oz. 4,3 - 7,3-krat zmanjšala. Potencialna dostopnost Pb, Zn in Cd za rastline, določena z ekstrakcijo z dietilentriaminpentaocetno kislino (DTPA), se je po stabilizaciji 1,6 - 9,8, 1,1 - 2,1 oz. 1,3 - 4,1-krat zmanjšala. Biodostopni delež Pb določen s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (»Physiologically Based Extraction Test«; PBET) se je v črevesni frakciji po stabilizaciji 5,9 - 11,3-krat zmanjšal.

Ključne besede: Težke kovine, stabilizacija, cement, biodostopnost, mobilnost.

REMEDIATION OF SOIL FROM A FORMER ZINC SMELTER AREA WITH STABILIZATION WITH CEMENT

ABSTRACT

Five representative samples of heavily polluted soil from a former industrial area in Celje (Slovenia) containing 7300 - 17200 mg kg⁻¹ total Pb, 6000 - 63600 mg kg⁻¹ total Zn and 24 - 250 mg kg⁻¹ total Cd were remediated with the stabilization method with 15 % (w/w) portland cement. After 4 months of stabilization the mobility of Pb, Zn and Cd assessed with Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) decreased by factors 5.8 - 17.4, 8.1 - 35.8 and 4.3 - 7.3, respectively. Potential availability of Pb, Zn and Cd for plants assessed with dietilentriaminpentaacetic acid (DTPA) extraction decreased by factors 1.6 - 9.8, 1.1 - 2.1 and 1.3 - 4.1 after stabilization, respectively. Bioaccessibility of Pb assessed with a physiologically based extraction test (PBET) decreased after stabilization by factors up to 11.3 in the small intestine fraction.

Key words: Heavy metals, stabilization, cement, bioaccessibility, mobility.

¹ Biotehniška fakulteta UL, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana; Univ. dipl. biol., asist.

² Biotehniška fakulteta UL, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana; Univ. dipl. inž. kem. tehnol., izr. prof. e-mail domen.lestan@bf.uni-lj.si

1. UVOD

Onesnaženost urbanih tal je posledica večih dejavnikov, kot so npr. promet, odpadki, industrija in ostali antropogeni vplivi, kar posledično spremeni talne lastnosti in vsebnost onesnažil (Adriano, 2001). Onesnažena urbana tla običajno niso namenjena pridelavi hrane, vendar imajo kljub temu vpliv na človekovo zdravje, saj lahko v telo vstopajo po različnih poteh, npr. z vdihovanjem prahu (Madrid in sod., 2006; Adriano, 2001; Ruby in sod., 1996). Onesnažila se lahko zaradi svoje mobilnosti izpirajo v površinske oz. v podtalne vodne vire in tako ogrozijo zdravje na tem področju živečega prebivalstva (Abdel-Sahab in sod., 1994). Med vsemi v tleh prisotnimi onesnažili predstavljajo toksične kovine velik problem zaradi njihove vedno večje prisotnosti, zaradi njihove strupenosti pri že relativno nizkih koncentracijah in zaradi njihovih kemijskih lastnosti, ki omejujejo učinkovitost razpoložljivih remediacijskih tehnik (Alpaslan in Yukselen, 2002).

V grobem obstajata dva načina remediacije onesnaženih tal, in sicer remediacija z odstranitvijo onesnažil ter remediacija s stabilizacijo le-teh, izbira med njima pa je odvisna predvsem od namembnosti onesnaženega območja. Postopki odstranitve oz. ekstrakcije onesnažil iz tal so običajno dragi. Cenovno ugodnejši so postopki stabilizacije onesnažil z dodajanjem aditivov v tla. Z ustrezno izbiro slednjih lahko zmanjšamo mobilnost in posledično toksičnost onesnažil ter izboljšamo mehanske lastnosti tal samih (Alpaslan in Yukselen, 2002; Kabata-Pendias in Pendias, 1992). Glede na objave, je stabilizacija s cementom ena najučinkovitejših metod imobilizacije toksičnih kovin v tleh, saj se tvori trajni monolitni material z bistveno zmanjšanim potencialnim vplivom na okolje (Batchelor, 2006; Baker in Bishop, 1997).

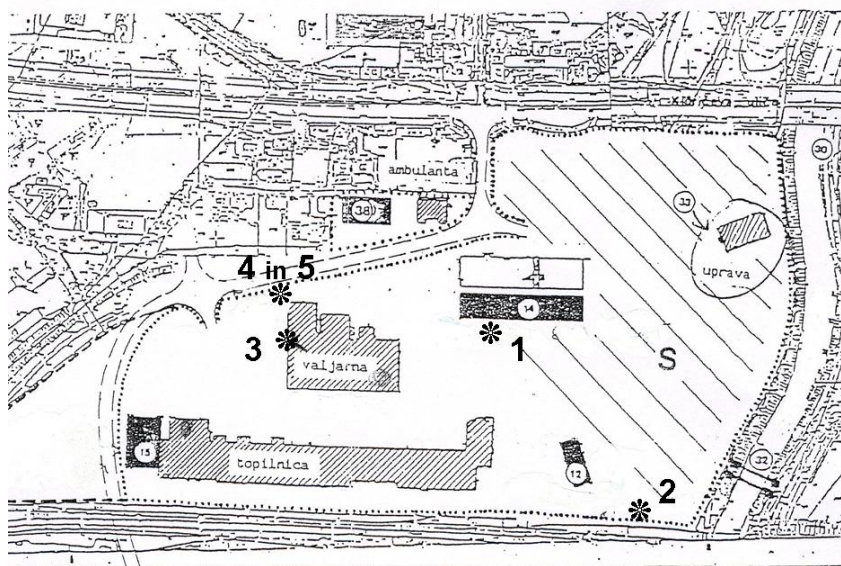
Ocenjevanje tal z vidika onesnaženosti v Sloveniji temelji na celokupni koncentraciji onesnažil v tleh (Ur.l. RS št. 68, 1996), vendar celokupne koncentracije ne smemo enačiti z biološko dostopno koncentracijo. Biološko dostopna koncentracija se nanaša na tisti delež oz. frakcijo celokupne koncentracije toksičnih kovin, ki jo organizem lahko privzame oz., ki ima vpliv na biološki material (Geebelen in sod., 2003). Za določanje biodostopnosti je vpeljanih veliko ekstrakcijskih testov (Jing in sod., 2004). Ekstrakcija z dietilentriaminpentaocetno kislino (DTPA) (Lindsay in Norwell, 1978) je zelo razširjena enostopenjska ekstrakcija za določanje biodostopnosti toksičnih kovin in ostalih mikronutrientov za rastline (Dean, 2007). Za določanje biodostopnosti toksičnih kovin za človeka uporabljamo fiziološko osnovane biodostopnostne teste, ki simulirajo dogajanje v človekovih prebavilih. Nekatere različice so poenostavljene enostopenjske (npr. Lee in sod., 2006), nekatere pa dvo- ali večstopenjske, saj simulirajo dogajanje v posameznih delih prebavnega trakta (npr. Ruby in sod., 1996; Oomen in sod., 2003). Zaradi možnosti izpiranja onesnažil v tla in posledično v vodne vire je pomembno določiti njihovo mobilnost. Ekstrakcijsko metodo TCLP (»Toxicity Characteristic Leaching Procedure«) se po standardiziranem postopku US Environmental Protection Agency uporablja za določanje mobilnosti organskih in anorganskih onesnažil v tekočih, trdnih in multifaznih odpadkih. S TCLP dobljene rezultate primerjamo z mejnimi vrednostmi za klasifikacijo odpadkov določenimi s strani US EPA.

Namen našega dela je bil oceniti potencialno nevarnost zemljine same ter zmanjšati dosegljivost in mobilnost toksičnih kovin v zemljinah na območju stare cinkarne v Celju z remediacijo s stabilizacijo s portland cementom. Primerjali smo pH, mobilnost in biodostopnost Pb, Zn in Cd v tleh pred ter po remediaciji s stabilizacijo.

2. MATERIALI IN METODE

2.1 Talni vzorci

Zemljino smo vzorčili na petih mestih na območju stare cinkarne v Celju na globini od 0 do -30 cm (Slika 1). Pred nadaljnimi analizami smo zemljino presejali čez 5 mm sito. Za standardno pedološko analizo smo v suspenziji 0,01 CaCl₂ (razmerje tla : raztopina = 1:2) izmerili pH zemljine, količino organske snovi smo določili s titracijo po metodi Walkley-Black, kationsko izmenjevalno kapaciteto z amonij-acetatno metodo, teksturo tal z mehansko analizo in dostopen fosfor (v obliki P₂O₅) kolorimetrično po Egner-Doming-ovi metodi (Kalra in Maynard, 1991).



Slika 1: Vzorčna mesta zemljine na območju stare cinkarne v Celju.
Figure 1: Sampling sites in the area of the former zinc smelter in Celje.

2.2 Stabilizacija s portland cementom

Postopek stabilizacije smo izvedli na vseh 5-ih vzorcih zemljine, v treh ponovitvah. Vsakemu vzorcu (5 kg), ki smo ga predhodno presejali čez 5 mm sito, smo homogeno vmešali portland cement (15 ut.%). Dobljeno zmes smo navlažili z vodo do 45,5 % poljske kapacitete tal, porazdelili v pet posod (V= 600 mL), ki smo jih prekrili s prozorno folijo, da bi preprečili izhlapevanje vode ter jih pustili 4 mesece v temi pri konstantni zračni temperaturi 15°C in visoki relativni zračni vlagi (cca. 80%). Po tem času smo nastale monolitne bloke razbili, jih zmleli, presejali in pripravili za nadaljne analize.

2.3 pH

pH in električno prevodnost (Kalra in Maynard, 1991) smo določali v ekstraktih zemljine pred in po remediaciji s stabilizacijo.

Za določanje pH vrednosti zemljine pred in po remediaciji s stabilizacijo smo 10g suhega in presejanega vzorca (< 2 mm) dodali 20 mL 0,01M raztopine CaCl_2 (razmerje 1:2), vzorce pustili, da se prepojijo z raztopino, jih nato večkrat premešali, jih pustili, da se posedejo ter določili pH vrednost supernatanta (pH-meter Consort R305). Meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

2.4 TCLP (*»Toxicity Characteristic Leaching Procedure«*)

S TCLP metodo (US EPA, 1995) smo določili mobilnost Pb, Zn in Cd v zemljini pred in po remediaciji s stabilizacijo.

Po 10 g zračno suhih tal smo prelili z 200 mL ekstrakcijske raztopine 0,0992M očetne kisline in 0,0643M NaOH (pH 4,93) ter jih stresali 18h pri 300 obratih min^{-1} . Vzorce smo vakuumsko filtrirali (Whatman-ov filter št. 42), filtrat zakisali s konc. HNO_3 do pH<2 in shranili v hladilniku pri 5°C do meritve. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

2.5 Rastlinam dostopne toksične kovine

Dostopnost Pb, Zn in Cd za rastline pred in po remediaciji s stabilizacijo smo določili z ekstrakcijo z dietilentriaminpentaocetno kislino (DTPA) (Lindsay in Norwell, 1978). 10 g zračno suhih tal smo prelili z ekstrakcijsko raztopino, ki vsebuje 0,005 M DTPA, 0,01 M CaCl_2 in 0,1 M trietanolamina (TEA) (pH 7,30). Ekstrakcijsko mešanico smo stresali 2h na stresalniku pri 120 obratih min^{-1} in nastalo suspenzijo vakuumsko filtrirali. Filtrat smo shranili v hladilniku pri 5°C do meritve. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

2.6 Biološka (oralna) dostopnost Pb

Biološko (oralno) dostopnost svinca pred in po remediaciji s stabilizacijo smo določili s fiziološko osnovanim testom (*»Physiologically Based Extraction Test«*, PBET), s katerim simuliramo želodčno in črevesno fazo v človeškem prebavnem traktu (Ruby in sod., 1996). Želodčno fazo simuliramo z raztapljanjem 1,25 g pepsina, 0,50 g citrata, 0,50 g malata, 420 μL laktata in 500 μL očetne kisline v 1L deionizirane vode, raztopini nato z 12N HCl uravnomo pH na vrednost $2,50 \pm 0,05$. 0,4 g zrnatega in presejanega vzorca (<250 μm) smo prelili s 40 mL želodčne raztopine in vzorčno mešanico 1h prepihovali z argonom (simulacija peristaltičnih gibov) v vodni kopeli pri konstantni temperaturi 37°C ter pri vzdrževanem konstantnem pH $2,50 \pm 0,05$. Po 1h smo vzorčili po 2 mL ekstrakta, odstranjeni volumen nadomestili z 2 mL želodčne raztopine, dodali 20 mg pankreatina in 70 mg žolčnega ekstrakta ter vzorčno mešanico s približno 1 g NaHCO_3 v dializni vrečki (8000 MWCO, Spectra/Por cellulose ester tubing) titrirali do pH 7,00. Po 1h simuliranja črevesne faze smo vzorčili po 2 mL ekstrakta. Vzorčene ekstrakte smo centrifugirali, supernatant odpipetirali in shranili v hladilniku pri 5°C do meritve. Ekstrakcijo in meritve smo izvedli v treh ponovitvah.

2.7 Določanje toksičnih kovin v vzorcih

Zračno suhe vzorce zemljine pred remediacijo s stabilizacijo smo zmelili v ahatni terilnici (3 g), jih presejali čez 160 μm sito, razklopili v zlatotopki (28 mL) (SIST ISO 11466:1996), razredčili z deionizirano vodo do končnega volumna 100 mL in določili celokupno vsebnost Pb, Zn ter Cd z AAS (Perkin-Elmer 1100-B, Norwalk, CT, USA). Pb, Zn in Cd v posameznih ekstraktih (TCLP, DTPA, PBET) smo določili neposredno z AAS. 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 v analize vključili slepe vzorce ter ponovitve.

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Lastnosti zemljine

Standardne pedološke lastnosti zemljine pred remediacijo s stabilizacijo in celokupne koncentracije Pb, Zn ter Cd so podane v Tabeli 1. Kot je razvidno, celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd v zemljinah vzorčenih na vseh petih vzorčnih mestih močno presegajo kritične imisijske vrednosti nevarnih snovi v tleh določene v Ur. l. RS Št. 68 (1996) (t.j. 530 mg kg⁻¹ za Pb, 720 mg kg⁻¹ za Zn in 12 mg kg⁻¹ za Cd). Za primerjavo lahko povemo, da se po navedbah avtorjev koncentracije teh kovin v naravi gibljejo med 5 in 40 mg kg⁻¹ za Pb, med 15 in 150 mg kg⁻¹ za Zn ter med 0,1 in 1 mg kg⁻¹ za Cd (Angelone in sod., 2006). Zaradi omejenega časa in finančnih sredstev, ki so bili na voljo za izvedbo raziskave, smo se osredotočili le na Pb, Zn in Cd, vendar tudi celokupne koncentracije ostalih onesnažil (arzena, barija, bakra, kroma, molibdena, nikla, kobalta in živega srebra) v zemljini z istega območja presegajo mejne ter v nekaterih primerih tudi kritične vrednosti določene v Ur. l. RS Št. 68 (1996) (interni vir). Zemljine na teh lokacijah zato niso primerne za pridelavo rastlin v prehrabene namene ljudi in živali ter za zadrževanje in filtriranje vode. Ker so bile vzorčene zemljine na območje stare cinkarne delno tudi navožene, se njihove pedološke lastnosti med seboj razlikujejo (Tabela 1).

Tabela 1: Standardne pedološke lastnosti (pred remediacijo s stabilizacijo) in celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd v petih vzorcih zemljin z območja stare cinkarne v Celju.

Table 1: Standard soil analysis (before remediation with stabilization) and total Pb, Zn and Cd concentrations in five soil samples from the former zinc smelter in Celje.

	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5
pH	6,4	7,3	7,3	7,1	7,1
P ₂ O ₅	8,0	oborina	oborina	oborina	7,5
(mg 100g ⁻¹)					
K ₂ O	52,1	19,3	15,6	17,7	21,4
(mg 100g ⁻¹)					
Org. 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	123,6	31,5	80,5	109,7	60,6
(mmol C ⁺ 100g ⁻¹)					
Pb (mg kg ⁻¹)	9400±88	13111±255	17256±150	9333±233	7392±167
Zn (mg kg ⁻¹)	6073±67	26678±740	63622±1926	23044±367	12924±269
Cd (mg kg ⁻¹)	24,4±0,1	74,0±1,2	252,9±5,7	56,9±2,4	31,3±0,2

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

* Textural class: SL – sandy loam; L – loam.

3.2 pH

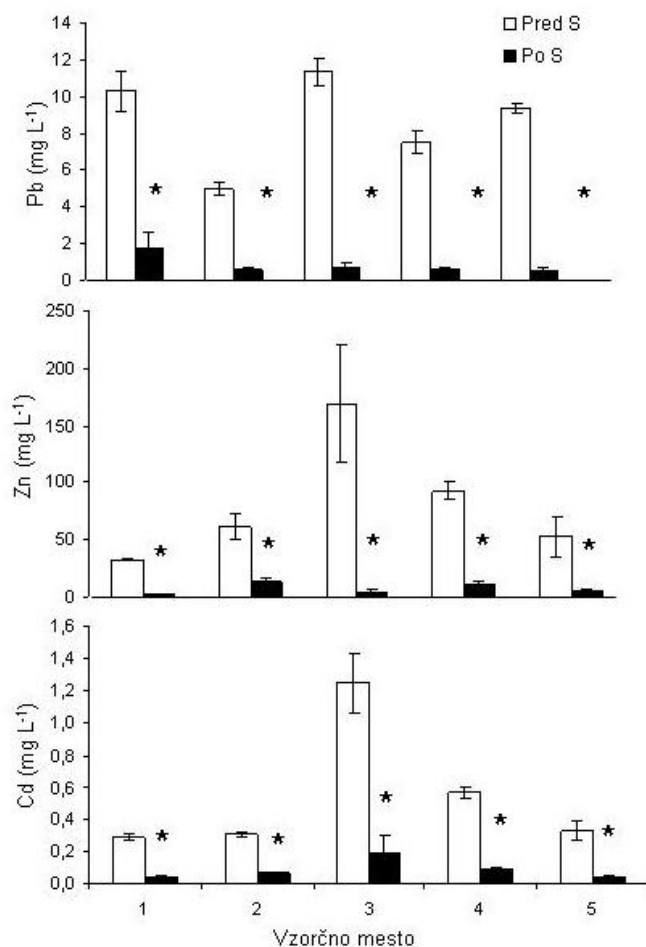
Reakcija tal je eden najpomembnejših dejavnikov vpliva na topnost, mobilnost in dostopnost Pb, Zn ter Cd (Kabata-Pendias in Pendias, 1992). Biološka dostopnost

in mobilnost le-teh namreč upadeta z višanjem pH vrednosti tal (Adriano, 2001). Po remediaciji zemljine s stabilizacijo je pH vrednost zemljine po pričakovanjih narasla zaradi alkalne narave cementa samega (Glasser, 1997). Razlike v vrednostih pred in po stabilizaciji so bile statistično značilno večje ($p < 0.05$) za vse vzorce. Iz začetnih vrednosti med 6,0 in 6,8 pri neremediranih vzorcih je pH po stabilizaciji narasel do vrednosti med 8,6 in 10,7 (razlike za faktor od 1,4 do 1,6). Že dvig pH vrednosti tal nakazuje, da sta se mobilnost in dostopnost Pb, Zn ter Cd po remediaciji s stabilizacijo zmanjšali. Mobilnost svinca se zniža pri višjih vrednostih pH, predvsem v razponu med 9,0 in 11,0, ko Pb v hidroksidni obliki precipitira in preide v netopno obliko PbO (Paria in Yuet, 2006; Li in sod., 2001). V tleh je cink običajno prisoten v obliki cinkovega klorida, cinkovega oksida, cinkovega sulfata in cinkovega sulfida. V kislih pogojih je cink običajno prisoten v divalentni, razmeroma mobilni obliki, ki hidrolizira pri pH med 7,0 in 7,5, hidroksidne oblike pa nastanejo pri pH nad 8, pri čemer se, podobno kot pri svincu, zmanjša njegova mobilnost (Mulligan in sod., 2001). Kadmij je najbolj mobilni pri pH med 4,5 in 5,5, mobilnost se zniža pri pH nad 7,5, nastale hidroksidne oblike pa so najmanj topne pri pH 11 (Paria in Yuet, 2006; Mulligan in sod., 2001).

3.3 *TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)*

Z metodo TCLP smo določili mobilnost toksičnih kovin v zemljini pred in po stabilizaciji. Študije o izpiranju toksičnih kovin nam nudijo pomembne podatke o kemijski speciaciji onesnažil v tleh in o njihovi morebitni nevarnosti za okolje. Mobilnost toksičnih kovin, kot tudi drugih onesnažil, namreč vpliva tudi na njihovo izpiranje iz tal v površinske in podzemne vodne vire, kar pomeni povečano tveganje za tam živeče organizme. Koncentracije Pb in Cd v ekstraktih vzorčenih zemljin so pred postopkom imobilizacije močno presegale mejne vrednosti, ki jih določa US Environmental Protection Agency (t.j. 250 mg L^{-1} , 5 mg L^{-1} za Pb ter 1 mg L^{-1} za Cd) (US EPA, 1995) (Slika 2), zaradi česar obravnavane zemljine uvrščamo med nevarne odpadke.

Po dodatku 15 ut. % portland cementa, se je mobilnost Pb statistično značilno ($p < 0.05$) zmanjšala za faktor od 7,7 do 17,4, mobilnost Zn za faktor od 5 do 30,6, mobilnost Cd pa za faktor od 4,3 do 10,4. Koncentracije toksičnih kovin niso več v nobenem primeru presegale mejnih vrednosti (Slika 2); tako remedirane zemljine ni več potrebno obravnavati kot nevaren odpadke. Tudi drugi avtorji navajajo uspešno znižano mobilnost onesnažil po stabilizaciji zemljine. Alpaslan in Yukselen (2002) sta po primerjanju učinkovitosti različnih aditivov (apno, aktivno oglje, glina, zeolit, pesek in cement) pri imobilizaciji Pb ugotovila, da je cement najučinkovitejši od vseh, saj je imobiliziral 99 % prisotnega Pb v poskusnih tleh. Li in sod. (2001) so v svojem delu potrdili dejstvo, da mobilnost toksičnih kovin v stabiliziranem matriksu določajo predvsem alkalne in puferske lastnosti matriksa samega, ter da je izpiranje toksičnih kovin iz stabiliziranega matriksa odvisno od topnosti kovinskih hidroksidov, kar pa uravnava pH.



Slika 2: Koncentracija Pb, Zn in Cd v TCLP ekstraktu petih vzorcev z območja stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo. S = stabilizacija; * = statistično značilna razlika (LSD test, $p < 0,01$).

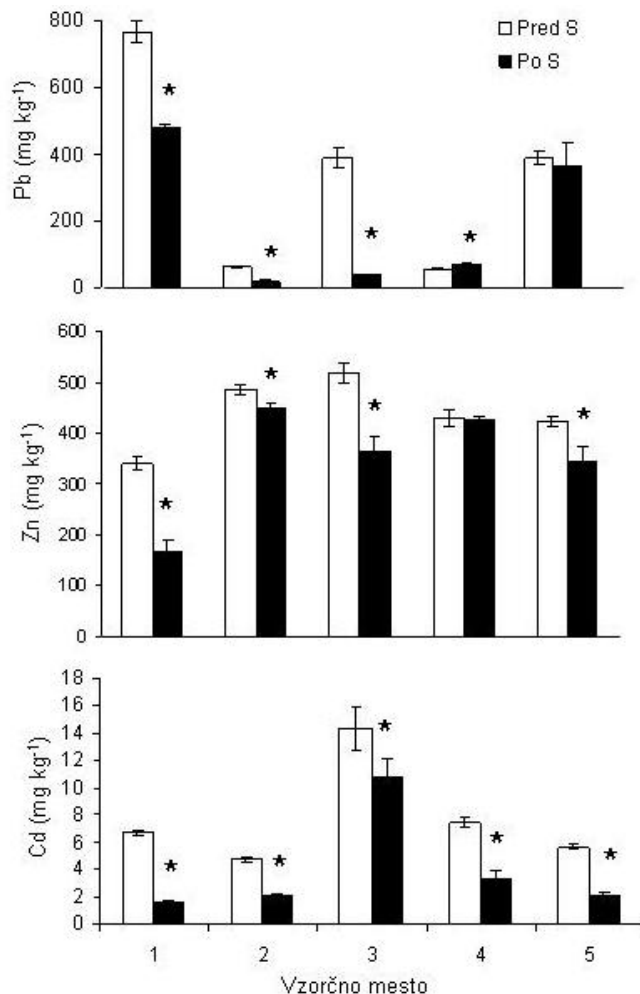
Figure 2: Pb, Zn and Cd concentration in TCLP extracts of five soil samples from the former zinc smelter area in Celje before and after remediation with stabilization.

S = stabilization; * = statistically significant difference (LSD test, $p < 0.01$).

3.4 Rastlinam dostopni Pb, Zn in Cd

Dostopnost Pb, Zn in Cd za rastline smo določili z ekstrakcijo z DTPA. Koncentracije merjenih kovin v ekstraktih zemljin pred remediacijo s petih vzorčnih mest so se med seboj razlikovale glede na njihovo celokupno vsebnost; gibale so se med 63,3 in 765,6 mg kg⁻¹ za Pb, med 340,7 in 517,2 mg kg⁻¹ za Zn ter med 4,7 in 14,3 mg kg⁻¹ za Cd. S stabilizacijo smo znižali dostopni del Pb, Zn in Cd

v zemljinah (Slika 3), in sicer za faktor od 1,6 do 9,8 za Pb, od 1,1 do 2,1 za Zn ter od 1,3 do 4,1 za Cd. Uspešnost stabilizacije pri zmanjšanju dostopnega deleža toksičnih kovin je odvisna od lastnosti tal samih, kot navajajo tudi drugi avtorji (npr. Aboulroos et al., 2006). Statistično neznačilne spremembe ($p < 0.05$) v koncentracijah Pb pri vzorcih 4 in 5 ter v koncentracijah Zn pri vzorcu 4 si zato lahko razlagamo kot posledico razlik v lastnostih uporabljenih zemljin.



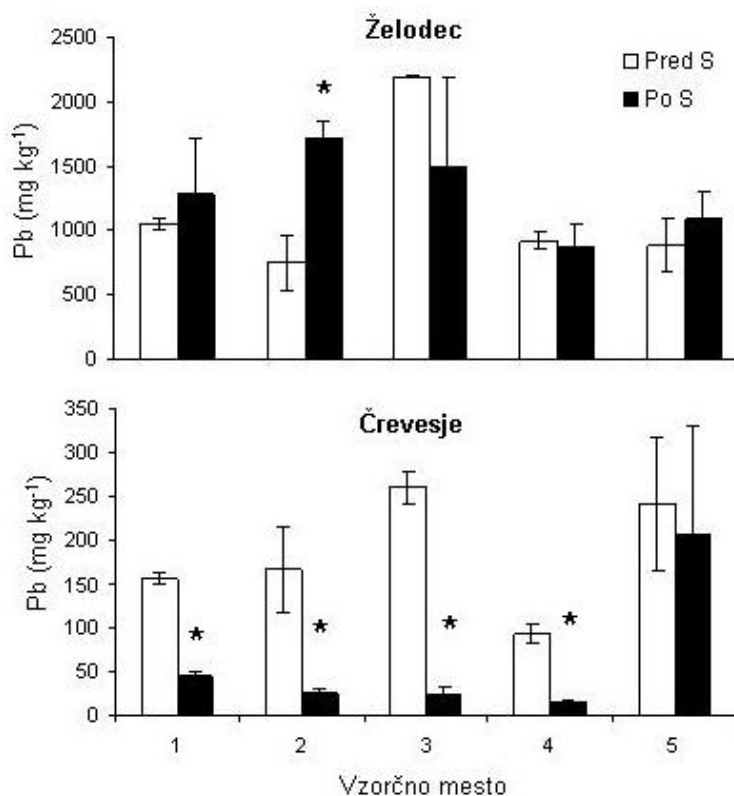
Slika 3: Koncentracija Pb, Zn in Cd v DTPA ekstraktu zemljine s petih vzorčnih mest na področju stare cinkarne v Celju pred in po remediaciji s stabilizacijo.

S = stabilizacija; * = statistično značilna razlika (LSD test, $p < 0,05$).

Figure 3: Pb, Zn and Cd concentration in DTPA extracts of five soil samples before and after remediation with stabilization from the area of the former zinc smelter in Celje.

S = stabilization; * = statistically significant difference (LSD test, $p < 0.05$).

3.5 Biološka (oralna) dostopnost Pb, Zn in Cd



Slika 4: Biološka dostopnost Pb v petih vzorcih zemljine s področja stare cinkarne v Celju določena s fiziološko osnovanim ekstrakcijskim testom (PBET) v želodčni in črevesni frakciji pred in po remediaciji s stabilizacijo.

S = stabilizacija; * = statistično značilna razlika (LSD test, $p < 0,05$).

Figure 4: Pb biological accessibility in five soil samples from the area of the former zinc smelter in Celje assessed with a physiologically based extraction test (PBET) in stomach and small intestine fractions before and after remediation with stabilization.

S = stabilization; * = statistically significant difference (LSD test, $p < 0.05$).

Zaužitje tal in prašnih delcev predstavlja pomembno obliko izpostavljanja v okolju prisotnim onesnažilom, preko aktivnosti na odprtem, rekreacije, vrtnarjenja, prehranjevanja z lokalno pridelano hrano in vdihovanja prašnih delcev. Otroci so še bolj izpostavljeni tovrstnemu onesnaženju, saj ob igranju zaužijejo več talnih in prašnih delcev kot odrasli ljudje (Davis in Mirick, 2006). S fiziološko osnovnim ekstrakcijskim testom (PBET) smo ovrednotili le biološko dostopnost svinca, saj so avtorji (Ruby in sod., 1996) primerjali rezultate »*in vitro*« PBET z »*in vivo*« živalskim modelom – podgano le za svinec in za arzen. Pri PBET s poustvarjanjem

primernih pogojev simuliramo dogajanje v prebavnem traktu človeka (v želodcu in v črevesju). Rezultati dobljeni za želodčni ekstrakt (Slika 4) ne kažejo statistično značilnih sprememb ($p < 0,05$) v biodostopnosti Pb pred in po remediaciji s stabilizacijo, razen pri vzorcu 4, kjer se je proti pričakovanjem biodostopnost po stabilizaciji zvišala. Rezultate si lahko vsaj delno razlagamo z alkalnimi in puferskimi lastnostmi stabiliziranega matriksa samega (Li in sod., 2001) ter z lastnostmi zemljin samih (Geebelen in sod., 2003), kar je verjetno bistveno vplivalo na ekstrakcijske lastnosti želodčne raztopine z začetno pH vrednostjo 2,50. Vendar so za vrednotenje biodostopnosti Pb uporabnejše vrednosti v črevesnem ekstraktu, saj se absorpcija hranil odvija v tankem črevesju (Ruby in sod., 1996). Iz slike 4 je razvidno, da se je po stabilizaciji biodostopnost Pb statistično značilno ($p < 0,05$) zmanjšala pri vseh vzorcih za faktorje od 3,4 do 11,3, z izjemo vzorca 5, kjer je razlika zaradi velike standardne deviacije neizrazita. S tem lahko zaključimo, da je v našem primeru remediacija s stabilizacijo učinkovita pri zmanjševanju biološke dostopnosti Pb.

4. ZAKLJUČKI

Na podlagi mejnih vrednosti določenih s strani US Environmental Protection Agency (US EPA, 1995) uvrščamo zemljino na območju stare cinkarne v Celju med nevarne odpadke. Z remediacijo s stabilizacijo s portland cementom (15 ut.%) smo močno znižali mobilnost Pb, Zn in Cd pod mejne vrednosti določene s strani US EPA (1995). Znižali smo tudi fitodosegljivost (DTPA ekstrakcija) in biodosegljivost (PBET metoda) Pb, Zn in Cd. S tem lahko trdimo, da je bila remediacija obravnavanih zemljin s stabilizacijo uspešna.

Dobljene rezultate bi bilo smiselno nadgraditi in optimizirati postopek stabilizacije:

- Obravnavati bo potrebno tudi ostala v zemljini prisotna anorganska onesnaževala: arzen, baker, krom, molibden, nikel, kobalt, živo srebro, selen. S tem bi dobili popolnejšo sliko o učinkovitosti remediacije s stabilizacijo za tamkajšnjo zemljino;
- Optimizacija količine portland cementa: v tem poskusu smo pri stabilizaciji uporabili 15 ut. % portland cementa. Delež bi lahko zmanjšali do točke, v kateri bi sicer še dosegli željen učinek stabilizacije, vendar bi obenem s tem tudi zmanjšali stroške. Potrebno bo testirati tudi učinkovitost drugih vrst cementov, npr. kislinsko odpornih poculanskih cementov in kalcij-aluminijevih cementov. Količino uporabljenega izbranega cementa bi lahko zmanjšali in hkrati povečali učinkovitost remediacije z nekaterimi dodatki, npr. s tekočimi silikati, z elektrofilterskim pepelom, glinami itd.;
- Večji nabor ekstrakcijskih testov bi ponudil več informacij o potencialni nevarnosti toksičnih kovin v zemljini pred in po remediaciji ter na ta način dodatno podkrepil izbor remediacijske tehnologije. Potrebno bo vpeljati teste izpiranja toksičnih kovin iz neporušenih monolitnih stabiliziranih blokov: Uporabljene metode so zahtevale njihovo drobljenje, s tem pa smo povečali mobilnost toksičnih kovin in navidežno zmanjšali pozitivne učinke remediacije (Kosson in sod., 2002);
- Staranje, temperaturne razlike, UV-žarki in ostali abiotski, kot tudi biotski dejavniki vplivajo na lastnosti cementnih blokov (Paria in Yuet, 2006) in

posledično na stabilizacijo toksičnih kovin. O usodi kovin po stabilizaciji pod vplivom abiotskih in biotskih faktorjev ni veliko znanega. Glede na namembnost zemljine po remediaciji s stabilizacijo in bližine vodnega telesa, je smiselno in nujno preučiti morebitne spremembe v mobilnosti in biodostopnosti kovin v odvisnosti od zunanjih dejavnikov. Kot najizrazitejša abiotska dejavnika bi lahko izbrali temperaturne razlike in izpiranje kovin s kisló deževnico. Stabilizirane zemljine bi podvrgli več zaporednim ciklom visokih in nizkih temperatur (simulacija letnih časov), ter zaporednemu spiranju s simulirano deževnico. Pri tem bi pridobili pomembne podatke o stabilnosti in trajnosti remediacije.

- Remediacija predstavlja samo del celotnega postopka sanacije odpadne zemljine. Izbrano tehnologijo remediacije bo potrebno v ta proces smiselno umestiti.

5. ZAHVALA

Raziskava je bila izvedena v okviru praktikuma pri predmetu Ekopedologija univerzitetnega dodiplomskega študija agronomije ob sodelovanju sledečih študentk in študentov (po abecednem vrstnem redu): Dimbek Anita, Gregorc Martin, Jerin Maja, Kešpret Jasmina, Košir Katja, Matijević Petra, Stritar Aleksandra, Šekoranja Andreja, Šibanc Nataša, Šijanec Miha, Štangelj Ana in Turičnik David.

Raziskavo smo financirali iz sredstev namenjenim praktikumu pri predmetu Ekopedologija univerzitetnega dodiplomskega študija agronomije in iz projektnih raziskovalnih sredstev Raziskovalne skupine za aplikativno botaniko in ekologijo (ARRS šifra 0481-113).

6. VIRI

- Abdel-Sahab, I., Schwab, A.P., Banks, M.K., Hetrick, B.A. (1994): Chemical characterization of heavy metal contaminated soil in Southeast Kansas. *Water Air Soil Poll.*, 78, 73-82.
- Aboulroos, S.A., Helal, M.I.D., Kamel, M.M. (2006): Remediation of Pb and Cd polluted soils using in situ immobilization and phytoextraction techniques. *Soil Sediment Contam.*, 15, 199-215.
- Adriano, C.D. (2001): *Trace Elements in Terrestrial Environments; Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd ed, Springer-Verlag, New York.
- Alpaslan, B., Yukselen, M.A. (2002): Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification. *Water Air Soil Poll.*, 133, 253-263.
- Angelone, M., Armiento, G., Cremisini, C., Spaziani, F., Sprocati, A.R., Alisi, C. (2006): La contaminazione dei suoli da "metalli pesanti": problemi emergenti, nuovi approcci di studio e prospettive nell'analisi strumentale in campo. *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL Memorie di Scienze Fisiche e Naturali* 124, Vol. XXX, pp.1-30.

- Baker, P.G., Bishop, P.L. (1997): Prediction of metal leaching rates from solidified/stabilized wastes using the shrinking unreacted core leaching procedure. *J. Hazard. Mater.*, 52, 311-333.
- Batchelor, B. (2006): Overview of waste stabilization with cement. *Waste Manage.*, 26, 689-698.
- Davis, S., Mirick, D.K. (2006): Soil ingestion in children and adults in the same family. *J. Expo. Sci. Env. Epid.*, 16, 63-75.
- Dean, J.R. (2007). Bioavailability, Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants. John Wiley and Sons, Ltd, England.
- Geebelen, W., Adriano, D.C., van der Leile, D., Mench, M., Carleer, R., Clijsters, H., Vangronsveld, J. (2003): 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. *J. Hazard. Mater.*, 52, 151-170.
- Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G.P. (2004): Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *J. Hazard. Mater. B*, 114, 101-110.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992): Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton.
- Kalra, YP, Maynard, DG. (1991): Methods manual for forest soil and plant analysis. Information Report NOR-X-313.
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C. (2002): An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci.*, 19, 159-204.
- 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. *Environ. Monit. Assess.*, 119, 233-244.
- 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. *J. Hazard. Mater. A*, 82, 215-230.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A. (1978): Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 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. *Environ. Geochem. Hlth.*, 28, 365-373.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. (2001): Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.*, 60, 193-207.
- Oomen, A.G., Rempelberg, C.J.M., Bruil, M.A., Dobbe, C.J.G., Pereboom, D.P.K.H., Sips, A.J.A.M. (2003): Development of an *in vitro* digestion model for estimating the bioaccessibility of soil contaminants. *Arch. Environ. Con. Tox.*, 44, 281-287.
- Paria, S., Yuet, P.K. (2006): Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environ. Rev.*, 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. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 422-430.
- SIST ISO 11466 (1996): Kakovost tal – Ekstrakcija elementov v sledovih, topnih v zlatotopki. Slovenski inštitut za standardizacijo.
- Ur.l.RS št. 68, 29. XI. (1996): Uredba o mejnih, opozorilnih in kričilnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh.
- US EPA (1995): Test Methods for Evaluation of Solid Waste, vol. IA. Laboratory Manual Physical/Chemical Methods, SW 86, 40 CFR Parts 403 and 503. 3rd ed., US Government Printing Office, Washington, DC.