

## Vpliv litologije in antropogenih dejavnosti na porazdelitev kemičnih prvin v bivalnem prahu Slovenije

### Influence of lithology and antropogenic activity on distribution of chemical elements in dwelling dust, Slovenia

Robert ŠAJN

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana

*Ključne besede:* geokemija, onesnaženje, bivalni prah, težke kovine, Slovenija  
*Key words:* geochemistry, pollution, dwelling dust, heavy metals, Slovenia

#### Povzetek

Osnovni namen študije je vpeljati v slovenski prostor raziskave kemizma bivalnega prahu. Vsebnosti kemičnih prvin v bivalnem prahu smo opredelili glede na geološko podlago ter ločili naravne geokemične porazdelitve od antropogeno povzročene stanja.

Ugotovili smo porazdelitve 27 kemičnih prvin (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr in Hg). Na podlagi primerjave med urbanimi in naravnimi vzorčnimi sredstvi smo na ozemlju Slovenije ločili pet vzorcev porazdelitve kemičnih prvin (Al-Fe-K-Ti-La-Mn-Nb-Sc-Th-V, Cd-Cu-Pb-Sn-Zn-Hg, Cr-Ni, Na-Ba-Sr in Ca-Mg).

Porazdelitve Al, Fe, K, Ti, La, Mn, Nb, Sc, Th in V, v manjši meri tudi Cr, Ni, Na, Ba in Sr, so odvisne predvsem od geološke sestave okolice. Ugotovili smo tudi delež obremenjenosti bivalnega prahu s težkimi kovinami (Cd, Cu, Pb, Sn, Zn in Hg) glede na njihovo porazdelitev v naravnih vzorčnih sredstvih (tla in poplavni sediment).

#### Abstract

The goal of this work was the introduction of studies of dwelling dust to Slovenia, and to assess the abundances and areal distribution of chemical elements with respect to geology and used also for attempts of separation of anthropogenic levels from the natural geogenic elemental distributions.

The distributions of 27 chemical elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr and Hg) were estimated. The comparison between the studied dwelling dust and natural materials allowed also to distinguish five patterns of geochemical distribution (Al-Fe-K-Ti-La-Mn-Nb-Sc-Th-V-Y, Cd-Cu-Pb-Sn-Zn-Hg, Cr-Ni, Na-Ba-Sr and Ca-Mg).

Al, Fe, K, Ti, La, Mn, Nb, Sc, Th, V, Y and Cr, Ni, Na, Ba, Sr as well represented the natural distribution. Also the impact of heavy metals (Cd, Cu, Pb, Sn, Zn and Hg) on the dwelling dust was quantitatively assessed with respect to the soil and overbank sediments.

#### Uvod

Zanimanje za sistematske raziskave urbanih okolij se je uveljavilo zelo pozno, šele

v zadnjih dveh desetletjih. Začetne raziskave so se nanašale predvsem na ugotavljanje vsebnosti kemičnih prvin in virov onesnaževanja v tleh, vodi in zraku. Prašne snovi so

bile izmed vseh snovi, ki izvirajo iz zemeljske skorje in katerim je prebivalstvo izpostavljeno, najmanj preučevane. Prva pomembnejša raziskava urbanega prahu je objavljena pod naslovom »Svinec v urbanem cestnem prahu« v reviji Nature (D a y et al., 1975).

Bivalni prah je po definiciji zvrst površinskega prahu, ki se odlaga na površinah v notranjosti bivališč. Razlika med površinskim in bivalnim prahom je, da slednji nastaja v zaprtih prostorih (Fergusson & Kim, 1991) brez vremenskih vplivov. Izvira pretežno iz zunanjih virov, kot sta usedanje aerosolov in prašenje tal in cest ter iz gospodinjskih dejavnosti. Pomemben delež v sestavi prahu je organska snov (vlakna tkanin, delci človeškega izvora, kot sta prhljaj in luske kože, in delci živil). Bivalni prah je zelo heterogena snov (Fergusson et al., 1986).

Delci bivalnega prahu pridejo v zrak in se z vdihavanjem ali zaužitjem kopičijo v človeškem organizmu. Na ta način s prahom vnašamo v organizem tudi težke kovine (Schlipkoeter & Brockhaus, 1988). Visoki deleži težkih kovin v urbanem prahu so nevarni predvsem otrokom, ker zaužijejo precej večje količine prahu kot odrasli in so na vpliv težkih kovin bolj občutljivi (Fergusson & Kim, 1991). Vnos prahu pri otrocih znaša po ocenah, ki jih navajajo navedeni avtorji, od 10 mg do 2 g na dan.

Raziskave bivalnega prahu so prvič opravljene na območju celotne Slovenije. Zato bivalni prah, ki je ozko vezan na prostore, kjer se prebivalci zadržujejo, imenujemo **stanovanjski prah**. Na njegovo sestavo močno vplivajo navade in dejavnosti prebivalstva. Bivalni prah na podstrešjih, to je v prostorih, kjer se prebivalci zelo redko ali sploh ne zadržujejo in na katero vsakdanja dejavnost prebivalcev nima večjega vpliva, obravnavamo kot **podstrešni prah**.

## Materiali in metode dela

### Vzorčenje

V pokrajini z majhnimi mesti in brez večje industrije lahko uporabimo redko vzorčno mrežo, kar je bilo večkrat dokaza-

no z metodo neuravnotežene analize variance na območju Slovenije. Načrt analize variance (Pirc, 1993) omogoča kvantitativno oceno velikih območij z zelo malo vzorcev. Reprezentančno sliko pa dobimo le pod pogojem, da ima vsaka točka na terenu enako možnost, da bo vzorčena. Po tej shemi hkrati ocenjujemo obstoj regionalnih in lokalnih trendov in kvaliteto analitičnega dela.

Naključnost vzorčne mreže je zagotovljena tako, da je celotna Slovenija prekrita z 31 osnovnimi celicami s stranico 25 km, katere izhodišče je bilo naključno izbrano (Pirc, 1993). Vsaka osnovna celica je nadalje razdeljena na podcelice s stranico 5 km. V vsaki osnovni celici in naključno izbranih 10 podcelicah je nato določena vzorčna točka v naselju, ki leži čim bližje središču celice. V izbranih 10 mestih je vzorčna točka ponovljena (Sl. 1).

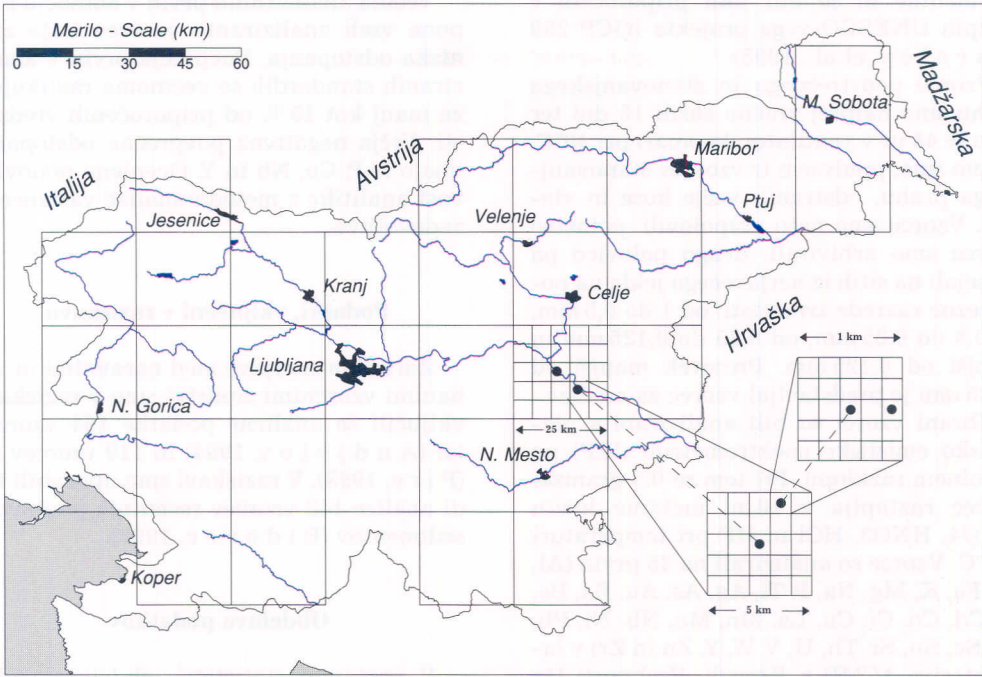
Lokacije vzorčenja smo izbrali v naseljih z manj kot 2000 prebivalci pod pogojem, da v njih ni večje industrije ali vidnega onesnaženja okolja. Skupno je bilo izbranih 51 vzorčnih točk (sl. 2) (Šajn, 1998).

Po podatkih iz literature (Moorcroft et al., 1982; Watt et al., 1983; Davies et al., 1985; Davies & Thornton, 1987; Culbard et al., 1988) predstavlja povprečen vzorec stanovanjskega prahu vsebina iz sesalnikov, ki jih uporabljamo v gospodinjstvu. Zaradi različnih življenjskih navad prebivalcev smo stanovanjski prah (vrečko iz sesalca) vzeli v najmanj dveh stanovanjih v istem ali v bližnjih objektih, v katerih smo vzorčili podstrešni prah.

Podstrešni prah smo vzorčili tako, da smo pometali prah z lesene konstrukcije podstrešja, ki ni bila v neposrednem stiku s strešniki ali tlemi. Na ta način smo se izognili pobiranju delcev strešnikov, ostankov lesa in malte. Na Primorskem (območje burje) pa smo vzorčili prah, ki se kopiči pod talno oblogo iz lesenih desk na podstrešjih. Pri vzorčenju podstrešnega prahu smo izbirali starejše objekte, po možnosti z zapuščenim podstrešjem.

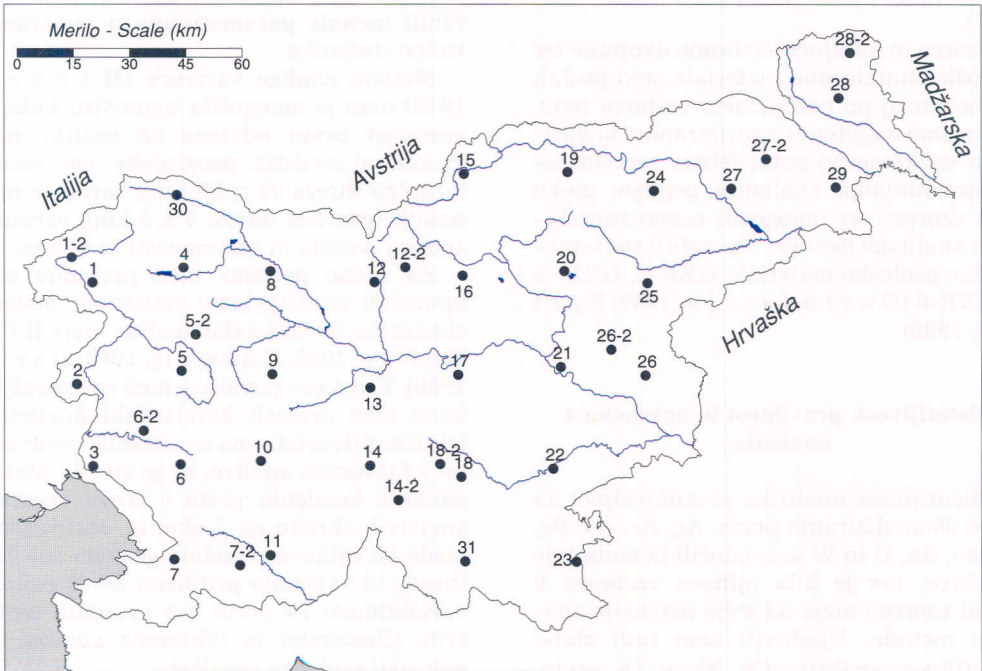
### Metode laboratorijskih preiskav

Vzorci smo pripravili po postopkih, ki so že dolgo uveljavljeni v preiskavah potočnih



Sl. 1. Načrt naključnega vzorčenja na temelju analize variance (po Pircu, 1993)

Fig. 1. Design of random sampling based on analysis of variance (according to Pirc, 1993)



Sl. 2. Lokacije vzorčenja hišnega in podstrešnega prahu

Fig. 2. Locations of household and attic dust sampling

sedimentov in so bili tudi priporočeni v sklepih UNESCO-vega projekta IGCP 259 (D a r n l e y et al., 1995).

Vzorke podstrešnega in stanovanjskega prahu smo najprej zračno sušili 15 dni ter nato še 48 ur v ventilatorski omari pri 40°C. Potem smo, predvsem iz vzorcev stanovanjskega prahu, odstranili večje kose in vlakna. Vzorce smo nato prepolovili: polovico vzorca smo arhivirali, drugo polovico pa presejali na sith iz nerjavečega jekla na posamezne razrede zrnivosti: od 1 do 0,5 mm, od 0,5 do 0,25 mm, od 0,25 do 0,125 mm in manjši od 0,125 mm. Presevek manjši od 0,125 mm je predstavljal vzorec za analizo.

Zbrani vzorci so bili analizirani s plazemsko emisijsko spektrometrijo (ICP) po popolnem razklopu. Pri tem se 0.5 gramski vzorec raztaplja v 10 ml mešanice kislin HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl in HF pri temperaturi 200°C. Vzorce so analizirali na 35 prvin (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Cb, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y, Zn in Zr) v laboratoriju ACME v Kanadi. Vsebnosti Hg so bile po razklopu z zlatotopko določene z atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS), po postopku hladnega izparevanja (ACME, 1997).

Vzorke in naključno izbrane dvojnike ter geološke standardne materiale smo poslali v laboratorij po naključnem vrstnem redu. S tem smo zagotovili nepristranost analitike in enakomerno porazdelitev morebitnega spreminjanja analiziranih pogojev preko vseh vzorcev ter omogočili oceno zanesljivosti analitske metode. Uporabili smo standardne geološke materiale GXR-2, GXR -5 in GXR-6 (G o v i n d a r a j u, 1989; E p s t e i n, 1990).

### **Občutljivost, pravilnost in natančnost analitike**

Občutljivost analitike je zadovoljiva za 27 od 36 analiziranih prvin. Ag, As, Au, Be, Bi, Mo, Sb, U in W smo izločili iz nadaljnje obdelave, ker je bila njihova vsebnost v večini vzorcev nižja od meje detekcije analizne metode. Ugotovili smo tudi slabo občutljivost analitike Co, Nb in Th, prvin, katerih razponi analiziranih vrednosti nihajo v redu velikosti zaznavnosti analitike.

Večina analiziranih prvin v območju razpona vseh analiziranih vzorcev kaže zelo nizka odstopanja. Povprečja prvin v analiziranih standardih se večinoma razlikujejo za manj kot 15 % od priporočenih vrednosti. Večja negativna povprečna odstopanja imajo le P, Co, Nb in Y. Ocenjena ponovljivost analitike z metodo analize variance je zadovoljiva.

### **Podatki, vključeni v raziskavo**

Zaradi primerjave med naravnimi in urbanimi vzorčnimi sredstvi smo v raziskavo vključili še analizne podatke 164 vzorcev tal (A n d j e l o v, 1994) in 119 vzorcev tal (P i r c, 1993). V raziskavi smo uporabili tudi analize 142 vzorcev recentnih poplavnih sedimentov (B i d o v e c, 1997).

### **Obdelava podatkov**

V postopku statistične obdelave podatkov smo upoštevali po 51 vzorcev stanovanjskega in podstrešnega prahu. Za oceno osnovnih statističnih parametrov smo uporabili metode parametrične in neparametrične statistike.

Metoda analize variance (M i e s c h, 1976) nam je omogočila ugotoviti, kako je vsebnost prvin odvisna od razlike med vzorčnimi sredstvi, geografske lege vzorca (vzorčna mreža 25 x 25 km), variance med naselji (vzorčna mreža 5 x 5 km), variance znotraj naselja in natančnosti analitike.

Za oceno povezav med prvinami smo uporabili multivariatni statistični metodi: clustersko in faktorsko analizo vrste R (L e M a i t r e, 1982, K o š m e l j, 1983, D a v i s, 1986). Kot mero povezave med spremenljivkami smo privzeli korelacijski koeficient (r). Z multivariatnima analizama, predvsem pa s faktorsko analizo, se je število obravnavanih kemičnih prvin v štirih vzorčnih sredstvih skrčilo na 5 skupin, sestavljenih glede na njihove podobne geokemične lastnosti, ki zajemajo približno 85 % celotne variabilnosti 24 prvin v 4 vzorčnih sredstvih. Clusterska in faktorska analiza sta pokazali podobne rezultate.

V postopku izdelave geokemičnih kart smo uporabili interpolacijsko metodo uni-

verzalnega krigriranja z linearnim variogramom (P e r i š i ć, 1983; D a v i s, 1986). Zaradi primerjave z naravnimi vzorčnimi sredstvi smo interpolirali tudi povprečja analiznih vsebnosti bližnjih vzorcev tal (A n d j e l o v, 1994; P i r c, 1993) in vzorce recentnih poplavnih sedimentov (B i d o v e c, 1997). Analizne vsebnosti prvin smo interpolirali s krigriranjem v osnovni celici  $5 \times 5$  km. Na posamezno izračunano vrednost v mreži so vplivale vse analizne vrednosti.

Ločevanje kemičnih prvin v vzorčnih sredstvih glede na njihov izvor (naravni ali antropogeni) nam je omogočil tudi izračun faktorja obogatitve - FO (F e r g u s s o n & K i m, 1991, F e r g u s s o n & R y a n, 1984 & O g u n s o l a et al., 1994). S faktorjem obogatitve smo ugotovili obogatitev posamezne kemične prvine v bivalnem prahu glede na referenčno prvino (Ti) v poplavnem sedimentu (B i d o v e c, 1997). Poplavni sediment predstavlja namreč kompozit celotnega porečnega območja in so predvsem izrazito recentno vzorčno sredstvo, v katerem, za razliko od tal, še ni znatne diferenciacije kemičnih prvin.

### Rezultati raziskave in razprava

Na podlagi statističnih obdelav in podobnih trendov vsebnosti prvin v vzorčnih sredstvih smo ločili 5 skupin kemičnih prvin. Tri skupine (Al-Fe-K-Ti-La-Mn-Nb-Sc-Th-V-Y, Cr-Ni in Na-Ba-Sr) kažejo povezanost z litološko podlago, ena skupina (Cd-Cu-Pb-Sn-Zn-Hg) pa je tipično antropogena. Za zadnjo, najslabše izraženo skupino (Ca-Mg) sklepamo, da izvira iz prepevanja gradbenih materialov.

#### Vpliv geološke podlage na vsebnosti prvin v bivalnem prahu

Na tipe naravnih porazdelitev prvin v vzorčnih sredstvih kaže večina prvin, ki niso ali pa so redko udeležene v tehnogenih procesih, ter tudi prvine, ki ne kažejo antropogenih obogatitev. Vsebnost teh prvin v krajini se navadno postopno spreminja, kar nakazuje, da je geokemična diferenciacija potekala skozi dolgo časovno obdobje.

#### Geokemična združba Al-K-Fe-Ti-Mn-La-Nb-Sc-Th-V

Prva skupina združuje kemične prvine Al, K, Fe, Ti, Mn, La, Nb, Sc, Th in V. Njihove mediane se večajo po globalnem vrstnem redu: stanovanjski prah → podstrešni prah → poplavni sediment → tla. Izjema je le La, katerega mediana je najnižja v podstrešnem prahu (Tab. 1).

Na podlagi analize variance lahko ločimo dve podskupini: Al, K, Ti, La, Nb, Sc in Th, ki imajo najvišji delež variance na ravni vzorčne mreže  $25 \times 25$  km, kar potrjuje obstoj zanesljivih regionalnih geokemičnih trendov zlasti v podstrešnem prahu, ter Fe, Mn in V, ki imajo pretežen delež variance na ravni razlike znotraj naselij, iz česar sklepamo na antropogeni vpliv na njihove porazdelitve.

Izmed vseh obravnavanih prvin kažejo Al, K, Ti, La, Nb, Sc in Th najbolj izražene geokemične trende (Sl. 3a do 3d). Porazdelitvi v podstrešnem in stanovanjskem prahu se zelo dobro ujemata in potrjujeta močno odvisnost od tipa litološke podlage. Isto lahko ugotovimo, če ju primerjamo s porazdelitvami v naravnih vzorčnih sredstvih, predvsem s poplavnim sedimentom. Glede na litološko podlago (Tab. 1) smo ugotovili najvišje mediane na območju magmatskih in metamorfnih kamnin (Pohorje) in postorogenih sedimentov Panonskega morja (molasa severovzhodne Slovenije). Najnižje vsebnosti v obeh urbanih vzorčnih sredstvih so na območjih fliša in karbonatnih kamnin in so nekoliko nižje od slovenskega povprečja ali pa nihajo na tej ravni. Fe, Mn, V in delno tudi Nb sicer ohranjajo globalni geokemični trend kot prejšnja podskupina, razlika med njimi pa je v vrsti povišanih vrednosti teh prvin na Gorenjskem. Sklepamo, da je na njihove porazdelitve vplivala metalurška dejavnost.

F e r g u s s o n (1992) za večino od navedenih prvin (Al, Fe, K, Ti, La, Mn, Sc, Th in V) v bivalnem prahu ugotavlja, da je njihov poglaviti vir prašenje tal.

#### Geokemična združba Cr-Ni

V naslednjo skupino smo združili Cr in Ni. Njune mediane se večajo po vrstnem re-

Tab. 1. Povprečja kemičnih prvin v vzorčnih sredstvih glede na geološko podlago (povprečne vrednosti Al, Fe, K in Ti so v %, Hg v mg/t, preostalih prvin pa v g/t)

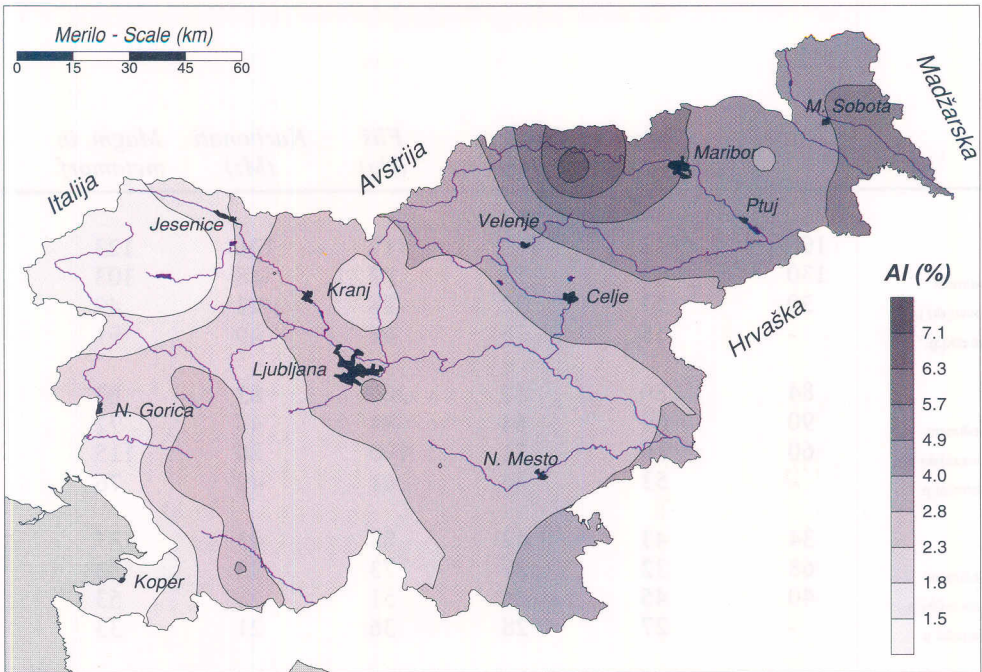
Tab. 1. Averages of chemical elements in sampling materials regarding to lithology (average values of Al, Fe, K and Ti are in %, Hg in mg/t, remaining elements in g/t)

	<i>Clarke*</i>	<i>Slo. povprečje**</i>	<i>Molasa (Ng)</i>	<i>Fliš (Pg)</i>	<i>Karbonati (Mz)</i>	<i>Magm. in metamorf.</i>
Al <sub>tila</sub>	6,7	6,5	6,3	6,9	7,0	8,0
Al <sub>p. sediment</sub>	8,0	5,2	6,2	4,9	3,8	6,6
Al <sub>stanovanjski p.</sub>	2,5	1,6	2,2	1,5	1,5	3,8
Al <sub>podstrešni p.</sub>	-	2,5	4,0	2,1	2,2	5,1
Fe <sub>tila</sub>	3,2	3,7	3,6	3,9	3,8	4,5
Fe <sub>p. sediment</sub>	4,7	2,8	3,0	2,8	1,8	4,4
Fe <sub>stanovanjski p.</sub>	1,0	1,4	1,3	1,2	1,4	2,2
Fe <sub>podstrešni p.</sub>	-	1,7	2,2	1,5	1,3	3,1
K <sub>tila</sub>	1,80	1,35	1,60	1,29	1,16	2,04
K <sub>p. sediment</sub>	2,20	1,17	1,46	1,08	0,88	1,48
K <sub>stanovanjski p.</sub>	1,30	0,74	0,86	0,62	0,72	1,18
K <sub>podstrešni p.</sub>	-	1,10	1,35	1,04	0,95	1,82
Ti <sub>tila</sub>	0,50	0,36	0,40	0,33	0,37	0,50
Ti <sub>p. sediment</sub>	0,50	0,27	0,39	0,23	0,21	0,60
Ti <sub>stanovanjski p.</sub>	-	0,12	0,16	0,12	0,10	0,20
Ti <sub>podstrešni p.</sub>	-	0,14	0,22	0,12	0,13	0,37
La <sub>tila</sub>	30	30	29	22	36	27
La <sub>p. sediment</sub>	40	24	31	19	20	35
La <sub>stanovanjski p.</sub>	10	18	21	15	18	24
La <sub>podstrešni p.</sub>	-	13	20	12	12	22
Mn <sub>tila</sub>	760	876	774	951	1059	923
Mn <sub>p. sediment</sub>	850	606	724	901	427	862
Mn <sub>stanovanjski p.</sub>	200	355	406	382	355	594
Mn <sub>podstrešni p.</sub>	-	477	442	474	423	711
Nb <sub>tila</sub>	15,0	7,0	4,0	7,5	8,0	5,0
Nb <sub>p. sediment</sub>	18,0	5,0	7,0	3,0	4,0	10,5
Nb <sub>stanovanjski p.</sub>	-	4,0	4,0	3,0	4,0	6,0
Nb <sub>podstrešni p.</sub>	-	4,0	5,0	3,0	3,0	8,0
Sc <sub>tila</sub>	10,0	13,0	13,0	15,5	13,0	14,0
Sc <sub>p. sediment</sub>	13,0	10,0	11,5	9,0	6,5	14,0
Sc <sub>stanovanjski p.</sub>	3,0	2,0	3,0	2,0	2,0	4,0
Sc <sub>podstrešni p.</sub>	-	4,0	6,0	3,5	3,0	8,0
Th <sub>tila</sub>	13,0	10,0	10,5	8,5	12,0	13,0
Th <sub>p. sediment</sub>	12,0	9,0	10,5	7,0	7,0	14,0
Th <sub>stanovanjski p.</sub>	3,0	2,0	3,0	2,0	2,0	6,0
Th <sub>podstrešni p.</sub>	-	4,0	6,0	4,0	4,0	6,0

	<i>Clarke*</i>	<i>Slo. povprečje**</i>	<i>Molasa (Ng)</i>	<i>Fliš (Pg)</i>	<i>Karbonati (Mz)</i>	<i>Magm. in metamorf.</i>
V <sub>tla</sub>	108	111	103	117	126	123
V <sub>p. sediment</sub>	130	69	83	72	48	103
V <sub>stanovanjski p.</sub>	30	27	32	28	22	49
V <sub>podstrešni p.</sub>	-	58	75	61	49	91
Cr <sub>tla</sub>	84	86	87	107	83	83
Cr <sub>p. sediment</sub>	90	60	64	84	43	72
Cr <sub>stanovanjski p.</sub>	60	86	71	100	80	115
Cr <sub>podstrešni p.</sub>	-	53	54	61	42	76
Ni <sub>tla</sub>	34	43	42	88	43	37
Ni <sub>p. sediment</sub>	68	32	27	73	28	38
Ni <sub>stanovanjski p.</sub>	40	45	46	51	38	53
Ni <sub>podstrešni p.</sub>	-	27	28	36	21	33
Na <sub>tla</sub>	1,10	0,37	0,55	0,39	0,35	0,89
Na <sub>p. sediment</sub>	1,00	0,71	1,00	0,72	0,32	1,13
Na <sub>stanovanjski p.</sub>	1,20	0,75	0,96	0,70	0,61	0,80
Na <sub>podstrešni p.</sub>	-	0,33	0,46	0,39	0,23	0,67
Ba <sub>tla</sub>	568	336	438	294	314	607
Ba <sub>p. sediment</sub>	580	319	371	218	203	446
Ba <sub>stanovanjski p.</sub>	-	344	368	407	336	824
Ba <sub>podstrešni p.</sub>	-	280	378	241	318	362
Sr <sub>tla</sub>	278	77	92	91	70	116
Sr <sub>p. sediment</sub>	140	104	114	87	87	182
Sr <sub>stanovanjski p.</sub>	-	109	102	122	113	119
Sr <sub>podstrešni p.</sub>	-	119	128	115	100	173

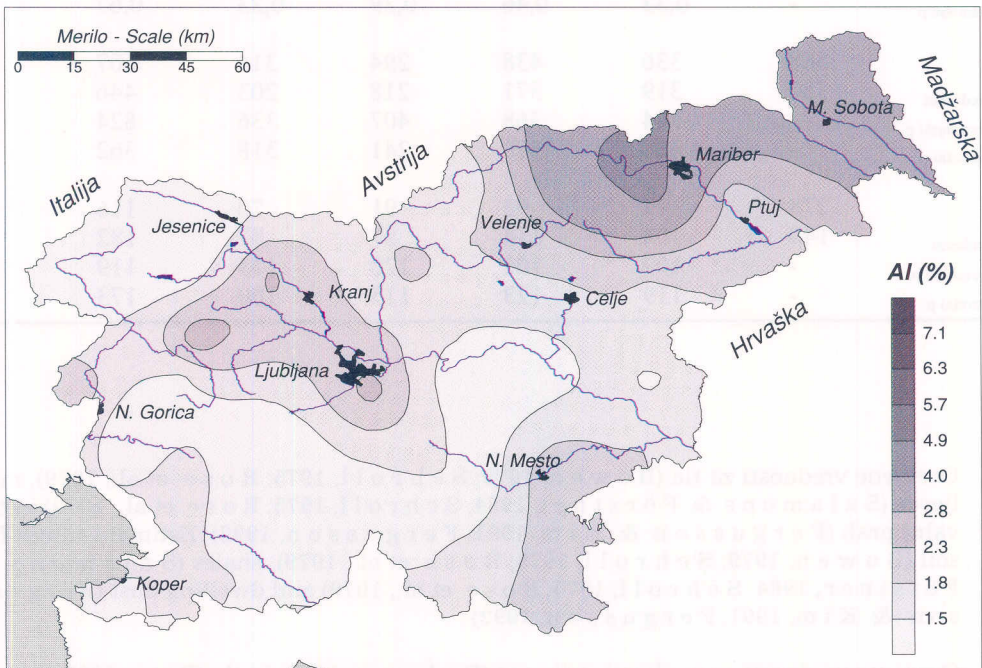
\* Ocenjene vrednosti za tla (B o w e n, 1979; S c h r o l l, 1975; R o s e et al., 1979), muljevce (S a l a m o n s & F ö r s t n e r, 1984, S c h r o l l, 1975; R o s e et al., 1979) in bivalni prah (F e r g u s s o n & K i m, 1991; F e r g u s s o n, 1992); Estimate values for soil (B o w e n, 1979; S c h r o l l, 1975; R o s e et al., 1979), shales (S a l a m o n s & F ö r s t n e r, 1984, S c h r o l l, 1975; R o s e et al., 1979) and dwelling dust (F e r g u s s o n & K i m, 1991; F e r g u s s o n, 1992)

\*\* Ocenjene vrednosti za poplavni sediment (B i d o v e c, 1997) in tla (P i r c, 1993; A n d j e l o v, 1993); Estimate values for overbank sediments (B i d o v e c, 1997) and soil P i r c, 1993; A n d j e l o v, 1993)



Sl. 3a. Porazdelitev aluminija v podstrešnem prahu

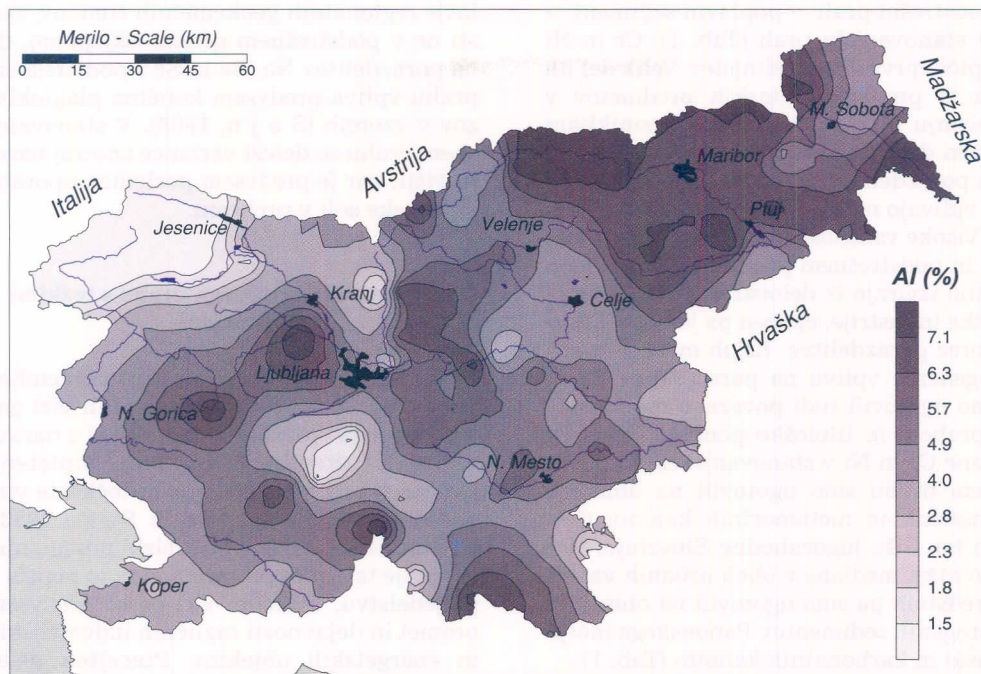
Fig. 3a. Distribution of aluminium in attic dust



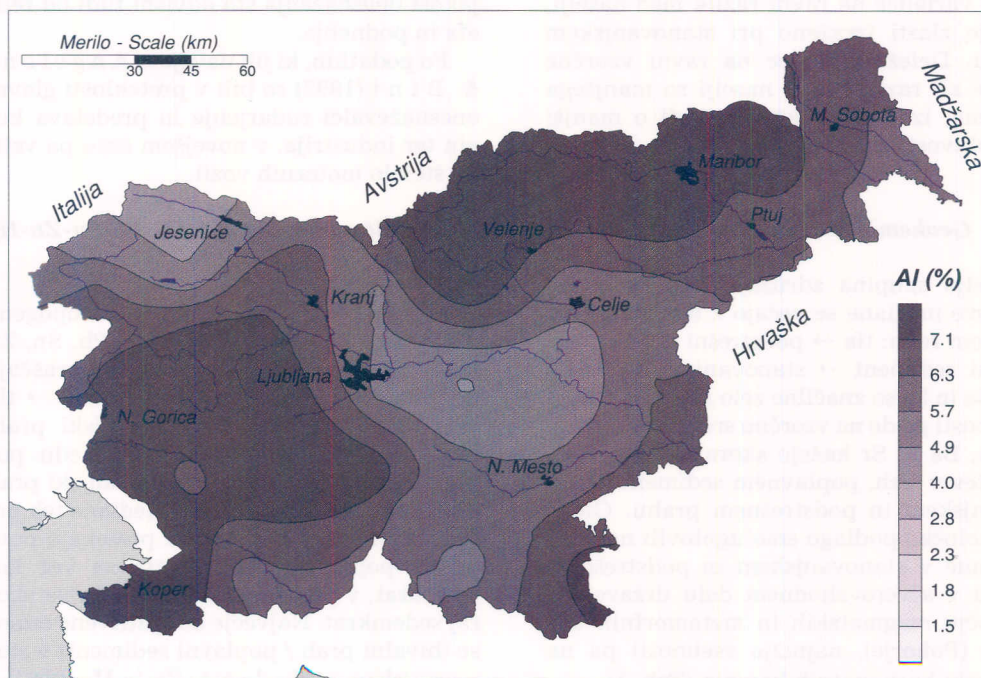
Sl. 3b. Porazdelitev aluminija v stanovanjskem prahu

Fig. 3b. Distribution of aluminium in household dust





Sl. 3c. Porazdelitev aluminija v poplavnem sedimentu  
 Fig. 3c. Distribution of aluminium in overbank sediment



Sl. 3d. Porazdelitev aluminija v tleh  
 Fig. 3d. Distribution of aluminium in soil

du: podstrešni prah → poplavni sediment → tla → stanovanjski prah (Tab. 1). Cr in Ni sta tipični prvini gospodinjstev. Velik del jih izvira iz prevlek kovinskih predmetov v stanovanju (kromirane pipe ali ponikljani kovinski deli in pločevina).

Na porazdelitev Cr in Ni v vzorčnih sredstvih vplivajo naravni in antropogeni dejavniki. Visoke vsebnosti Cr in Ni v stanovanjskem in podstrešnem prahu na Gorenjskem verjetno izvirajo iz delovanja jeseniške metalurške industrije, opazen pa je tudi naravni vzorec porazdelitve. Kljub močnemu antropogenemu vplivu na porazdelitev Cr in Ni smo ugotovili tudi povezavo med bivalnim prahom in litološko podlago. Najvišje mediane Cr in Ni v stanovanjskem in podstrešnem prahu smo ugotovili na območju magmatskih in metamorfih kamnin (Pohorje) ter fliša jugozahodne Slovenije. Nekoliko nižje mediane v obeh urbanih vzorčnih sredstvih pa smo ugotovili na območjih postorogenih sedimentov Panonskega morja (molasa) in karbonatnih kamnin (Tab. 1).

Na podlagi analize variance sodimo tudi o močnejšem antropogenem vplivu, saj pri obeh urbanih vzorčnih sredstvih prevladuje delež variance na ravni razlik med naselji, kar je zlasti izraženo pri stanovanjskem prahu. Deleži variance na ravni vzorčne mreže ali razlike med naselji so manjšega pomena, iz česar sklepamo tudi o manjši zanesljivosti geokemičnih kart.

### **Geokemična združba Na-Ba-Sr**

Tretja skupina združuje Na, Ba in Sr. Njihove mediane se večajo z odstopanji po vrstnem redu: tla → podstrešni prah → poplavni sediment → stanovanjski prah. Za Na, Ba in Sr so značilne zelo majhne razlike vsebnosti glede na vzorčno sredstvo (Tab. 1).

Na, Ba in Sr kažejo skoraj enako porazdelitev v tleh, poplavnem sedimentu, stanovanjskem in podstrešnem prahu. Glede na litološko podlago smo ugotovili najvišje mediane v stanovanjskem in podstrešnem prahu v severovzhodnem delu države, na območju magmatskih in metamorfih kamnin (Pohorje), najnižje vsebnosti pa na območju karbonatnih kamnin (Tab. 1).

Na podlagi analize variance sodimo o določenem antropogenem vplivu, ki ne pre-

krije regionalnih geokemičnih trendov, zlasti ne v podstrešnem prahu. Sklepamo, da na porazdelitev Na, Ba in Sr v podstrešnem prahu vpliva predvsem količina plagioklazov v vzorcih (Š a j n, 1998). V stanovanjskem prahu so deleži variance znotraj naselij višji, kar je predvsem posledica uporabe kuhinjske soli v prehrani.

### **Onesnaženje bivalnega prahu s težkimi kovinami**

Človek je s svojo dejavnostjo pomemben vir težkih kovin v okolju. Vrste in viri antropogenega vpliva so v primerjavi z naravnimi viri številnejši in bolj zapleteni. Delimo jih na kontinuirane in točkaste vire onesnaženja (M a t t i g o d & P a g e, 1983). Kontinuirani viri so poljedelski posegi, npr. gnojenje tal, uporaba pesticidov in pepela v poljedelstvu, točkovni viri pa so predvsem promet in dejavnosti različnih industrijskih in energetskih objektov. Precejšen delež onesnaženja prispevajo tudi gospodinjstva. Vsebnosti težkih kovin so najvišje ob točkovnem viru in padajo z razdaljo. Oblika in jakost onesnaženja sta odvisni tudi od reliefa in podnebja.

Po podatkih, ki jih navajata A n g e l o n e & B i n i (1992) so bili v preteklosti glavni onesnaževalci rudarjenje in predelava kovin ter industrija, v novejšem času pa veliko število motornih vozil.

### **Geokemična združba Cd-Cu-Pb-Sn-Zn-Hg**

Skupina združuje tipične antropogeno obogatene težke kovine Cd, Cu, Pb, Sn, Zn in Hg. Mediane Cd, Cu, Sn in Zn naraščajo po vrstnem redu: poplavni sediment → tla → podstrešni prah → stanovanjski prah, mediani Pb in Hg pa po vrstnem redu: poplavni sediment → tla → stanovanjski prah → podstrešni prah (Tab. 2). Mediane teh prvin v stanovanjskem prahu presegajo povprečja poplavnega sedimenta za več kot osemkrat, v podstrešnem prahu pa za skoraj sedemkrat. Največje obogatitvene odnose (bivalni prah / poplavni sediment) v stanovanjskem prahu kaže ta Sn in Hg, ki povprečji poplavnega sedimenta presegata za več kot enajstkrat, v podstrešnem prahu pa

Hg, ki presega omenjeno povprečje za skoraj osemnajstkrat.

Podobnost prostorske porazdelitve naštetih prvin je opazna zlasti med podstrešnim prahom in poplavnim sedimentom, v manjši meri tudi med hišnim prahom in poplavnim sedimentom. Iz slik 4a do 4d je razvidno kopičenje visokih vsebnosti na Štajerskem, kar pripisujemo daljinskemu vplivu rudnika in topilnice v Mežici in zlasti termoelektrarne šoštanj. Na porazdelitev težkih kovin je verjetno vplivalo tudi delovanje Cinkarne Celje. Drugi maksimum vrednosti pa opazimo v vseh vzorčnih sredstvih iz zahodne Slovenije (Sl. 5a do 5d). To je posledica dolgoletnega delovanja rudnika in topilnice živega srebra v Idriji.

Prvine te geokemične združbe v podstrešnem in stanovanjskem prahu imajo značilne deleže variance na ravni razlik znotraj naselij, kar je tipično za antropogeno vnesene kovine (Š a j n, 1995). Iz tega sklepamo o manjši zanesljivosti geokemičnih kart, zlasti tistih na temelju vzorčenja stanovanjskega prahu.

primerjave med urbanimi in naravnimi vzorčnimi sredstvi smo na ozemlju Slovenije ločili pet vzorcev porazdelitve kemičnih prvin (Al-Fe-K-Ti-La-Mn-Nb-Sc-Th-V, Cd-Cu-Pb-Sn-Zn-Hg, Cr-Ni, Na-Ba-Sr in Ca-Mg).

Geokemične lastnosti bivalnega prahu smo primerjali z naravnimi vzorčnimi sredstvi (tla, poplavni sediment) in ovrednotili vsebnosti kemičnih prvin in njihovih združb glede na litološko podlago. Porazdelitve Al, Fe, K, Ti, La, Mn, Nb, Sc, Th in V, v manjši meri tudi Cr, Ni, Na, Ba in Sr, so odvisne predvsem od geološke sestave. Ugotovili smo tudi delež obremenjenosti bivalnega prahu s težkimi kovinami (Cd, Cu, Pb, Sn, Zn in Hg) glede na njihovo porazdelitev v naravnih vzorčnih sredstvih (tla in poplavni sediment).

Zaskrbljujoče je dejstvo, da so vsebnosti Cd, Cu, Pb, Zn, Sn in Hg v bivalnem prahu zelo visoke in tudi za več kot dvajsetkrat presegajo vsebnosti v naravnih sedimentih. Bivalni prah je snov, kateri so ljudje skoraj nenehno izpostavljeni. Delci prahu s težki-

Tab. 2. Povprečja Cd, Cu, Pb, Sn, Zn in Hg v vzorčnih sredstvih (povprečne vrednosti Hg so v mg/t, preostalih prvin pa v g/t)

Tab. 2. Averages of Cd, Cu, Pb, Sn, Zn in Hg in sampling materials (average values of Hg are in mg/t, remaining elements in g/t)

	Clarke tla*	Clarke bivalni prah*	Tla**	Poplavni sediment**	Stanovanjski prah	Podstrešni prah
Cd	0,35	7,0	0,6	0,4	2,4	1,2
Cu	30	250	22	18	139	51
Pb	35	500	33	21	138	145
Sn	4,0	-	2,0	2,0	11	23
Zn	90	1200	97	78	655	286
Hg	60	-	148	60	685	1075

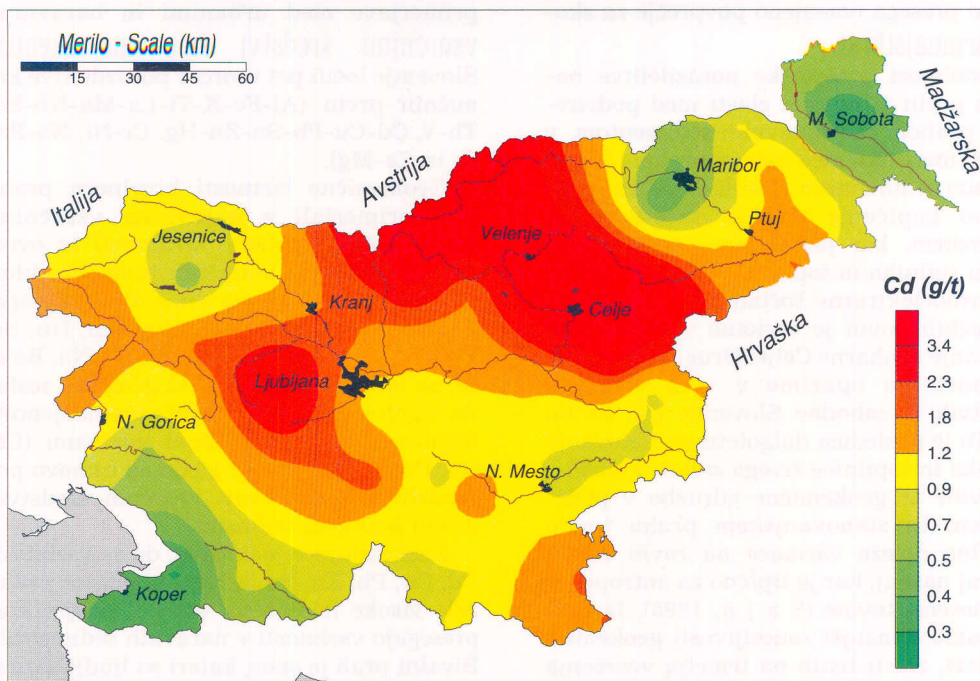
\* Ocenjene vrednosti za tla (B o w e n, 1979) in bivalni prah (F e r g u s s o n & K i m, 1991; F e r g u s s o n, 1992); Estimate values for soil (B o w e n, 1979) and dwelling dust (F e r g u s s o n & K i m, 1991; F e r g u s s o n, 1992)

\*\* Ocenjene vrednosti za poplavni sediment (B i d o v e c, 1997) in tla (P i r c, 1993; A n d j e l o v, 1993); Estimate values for overbank sediments (B i d o v e c, 1997) and soil (P i r c, 1993; A n d j e l o v, 1993)

### Sklepi

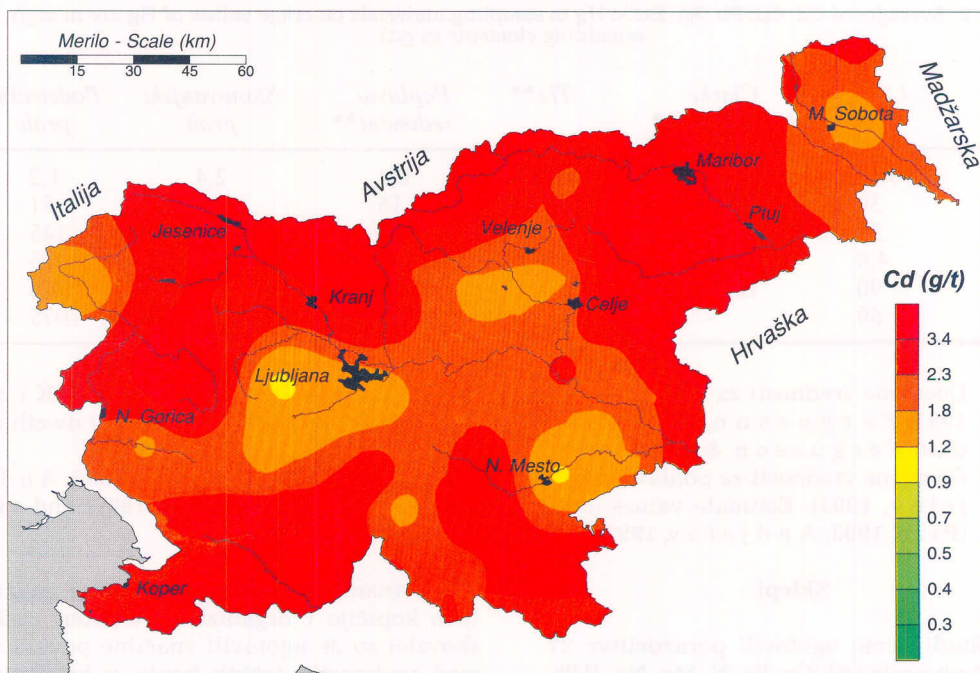
V študiji smo ugotovili porazdelitve 27 kemičnih prvin (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr in Hg). Na podlagi

mi kovinami se z vdihavanjem ali z zaužitjem kopičijo v organizmu. Nekateri raziskovalci so že ugotovili značilne povezave med vsebnostjo težkih kovin v bivalnem prahu in telesnih tekočinah kot so kri in urin (D a v i e s, 1994; D u g g a n, 1998). Iz



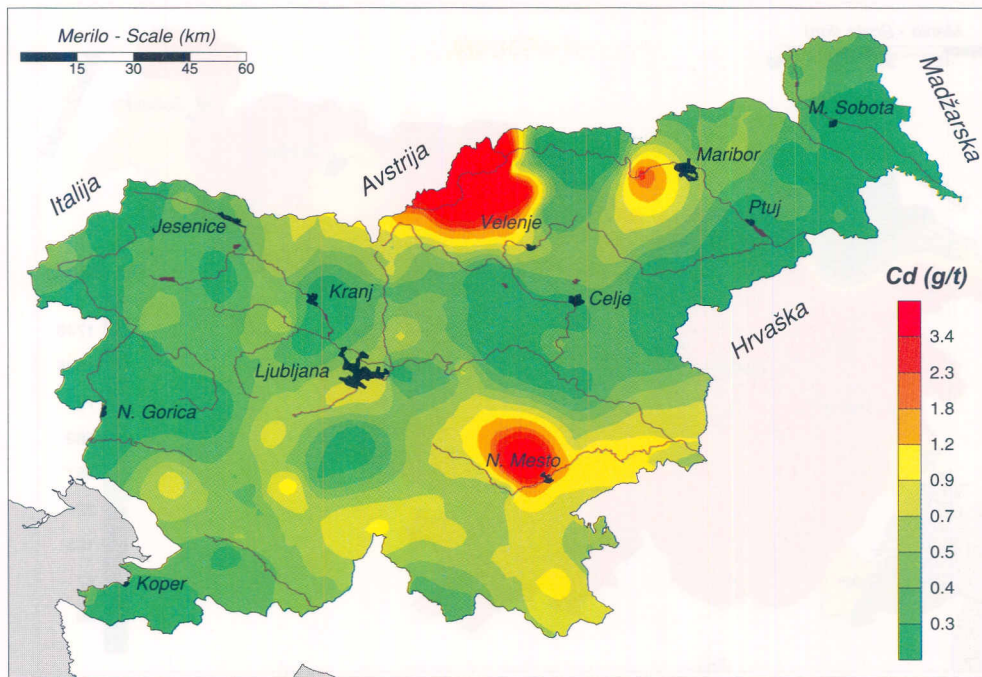
Sl. 4a. Porazdelitev kadmija v podstrešnem prahu

Fig. 4a. Distribution of cadmium in attic dust

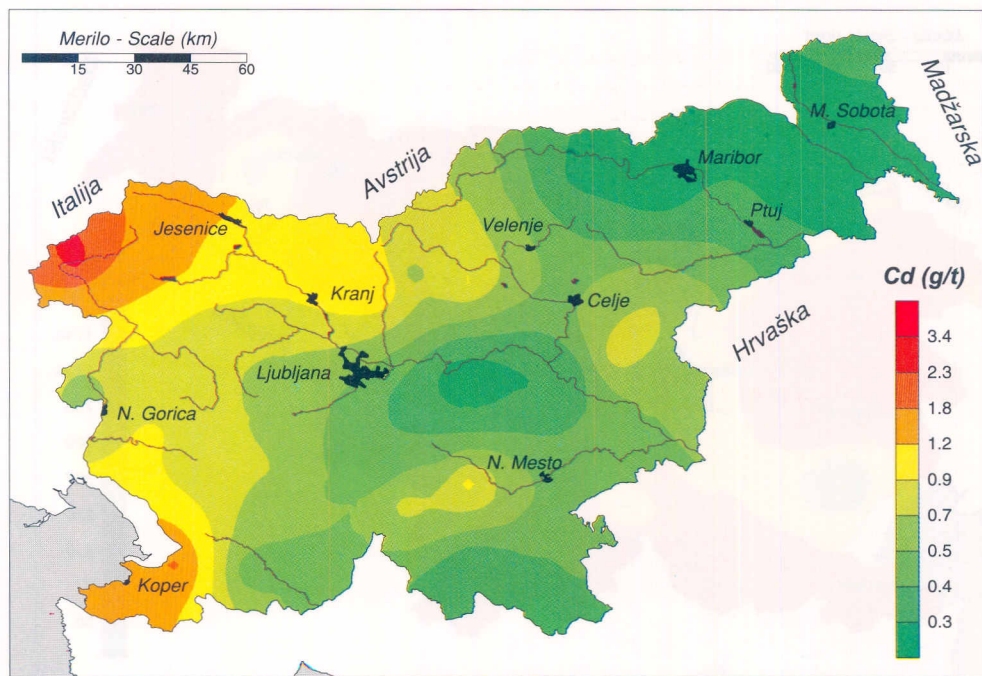


Sl. 4b. Porazdelitev kadmija v stanovanjskem prahu

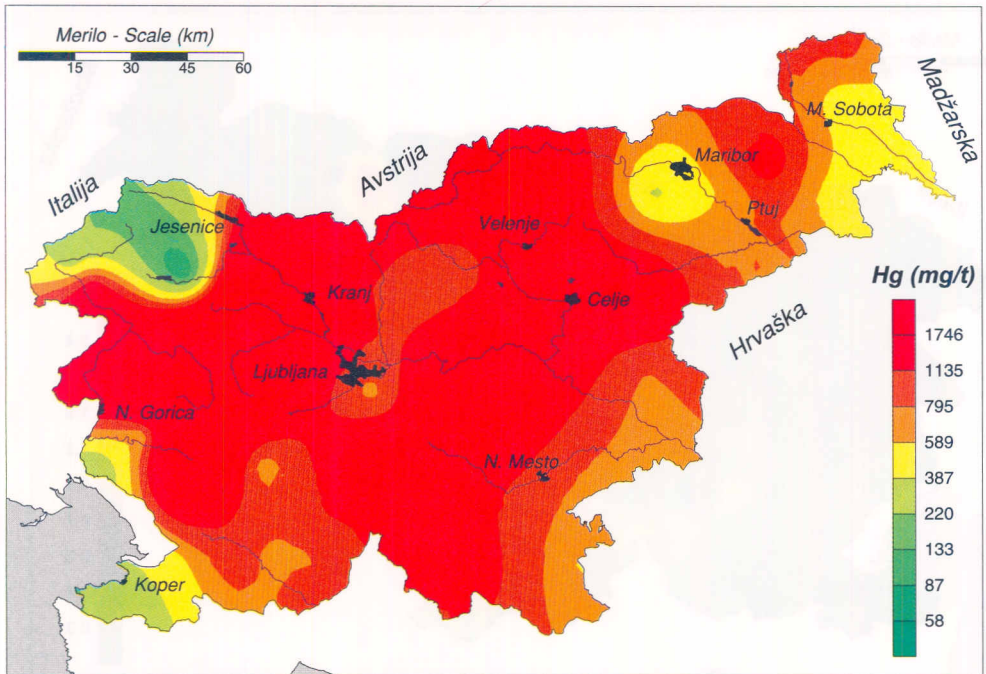
Fig. 4b. Distribution of cadmium in household dust



Sl. 4c. Porazdelitev kadmija v poplavnem sedimentu  
Fig. 4c. Distribution of cadmium in overbank sediment

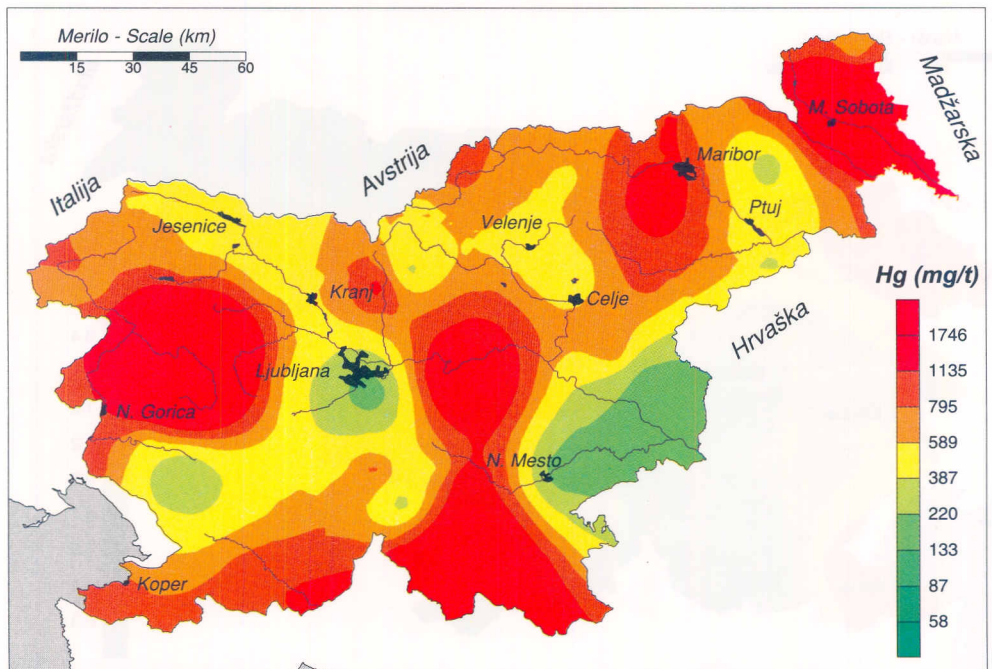


Sl. 4d. Porazdelitev kadmija v tleh  
Fig. 4d. Distribution of cadmium in soil



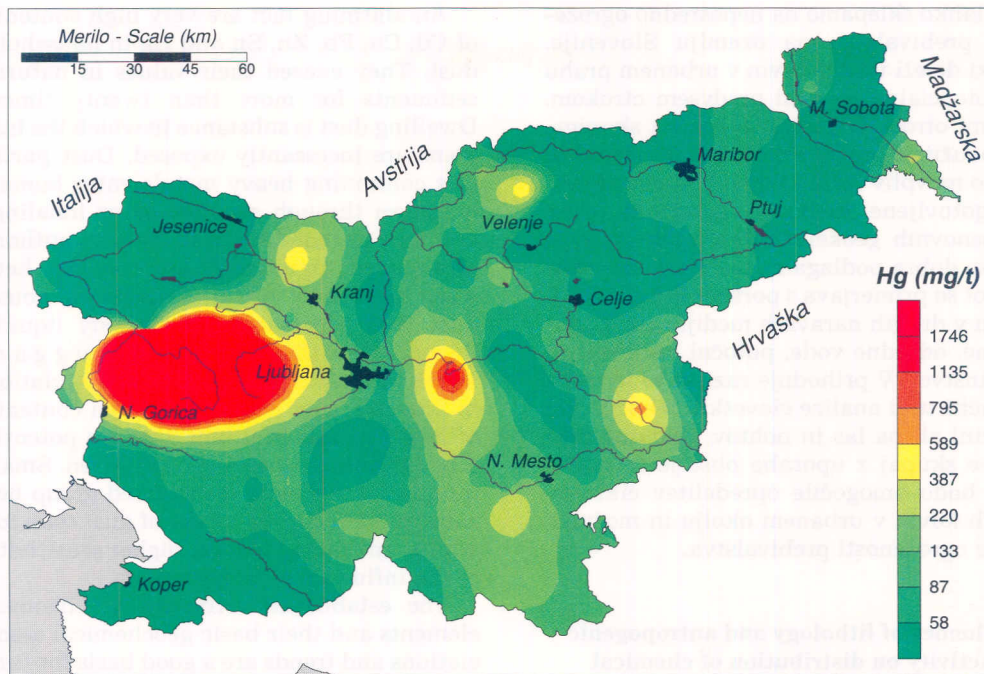
Sl. 5a. Porazdelitev živega srebra v podstrešnem prahu

Fig. 5a. Distribution of mercury in attic dust



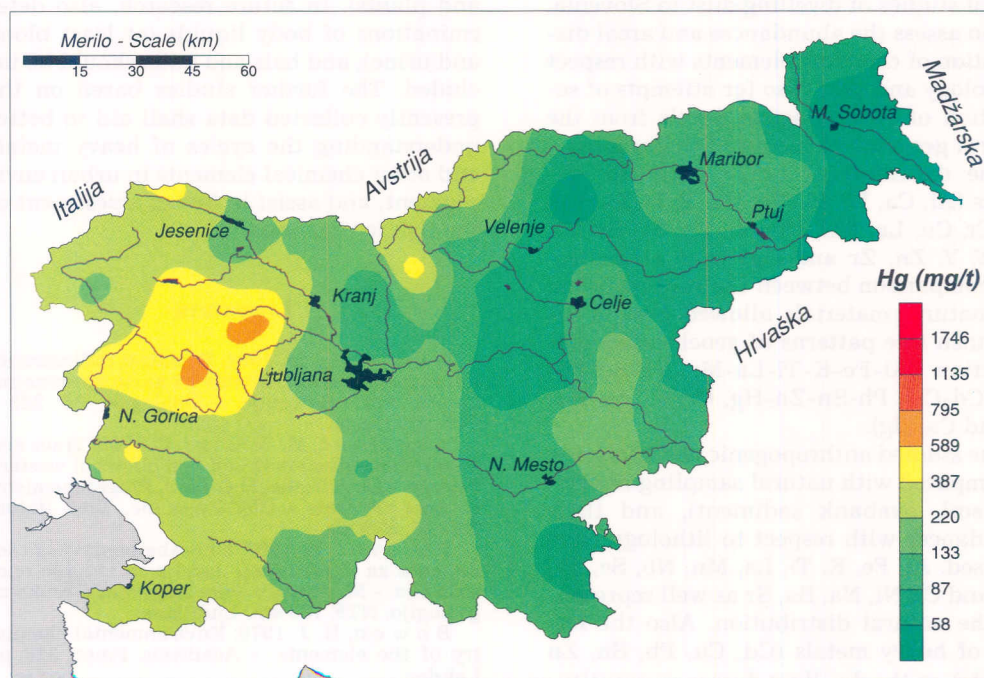
Sl. 5b. Porazdelitev živega srebra v stanovanjskem prahu

Fig. 5b. Distribution of mercury in household dust



Sl. 5c. Porazdelitev živega srebra v poplavnem sedimentu

Fig. 5c. Distribution of mercury in overbank sediment



Sl. 5d. Porazdelitev živega srebra v tleh

Fig. 5d. Distribution of mercury in soil

tega lahko sklepamo na neposredno ogroženost prebivalstva na ozemlju Slovenije. Visoki deleži težkih kovin v urbanem prahu so potencialno nevarni predvsem otrokom. Majhni otroci so najbolj ogrožena skupina, ker porabijo precej več prahu kot odrasli in ker so na vpliv težkih kovin bolj občutljivi.

Ugotovljene vsebnosti kemičnih prvov ter osnovnih geokemičnih združb in trendov so dobra podlaga za nadaljnje raziskave, kot so primerjava s porazdelitvijo težkih kovin v drugih naravnih medijih (zrak, padavine, odcedne vode, potočni sediment in rastlinstvo). V prihodnje raziskave je treba vključiti tudi analize človeških tekočin (kri in urin) ali pa las in nohtov. Dodatne preiskave skupaj z uporabo obstoječih podatkov bodo omogočile opredelitev ciklusov težkih kovin v urbanem okolju in možnost ocene ogroženosti prebivalstva.

### **Influence of lithology and antropogenic activity on distribution of chemical elements in dwelling dust, Slovenia**

The goals of this paper was the introduction of studies of dwelling dust to Slovenia, and to assess the abundances and areal distribution of chemical elements with respect to geology and used also for attempts of separation of anthropogenic levels from the natural geogenic elemental distributions.

The distributions of 27 chemical elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr and Hg) were estimated. The comparison between the studied urban and natural materials allowed also to distinguish five patterns of geochemical distribution (Al-Fe-K-Ti-La-Mn-Nb-Sc-Th-V-Y, Cd-Cu-Pb-Sn-Zn-Hg, Cr-Ni, Na-Ba-Sr and Ca-Mg).

The studied anthropogenic materials were compared with natural sampling materials (soil, overbank sediment), and their abundances with respect to lithology were assessed. Al, Fe, K, Ti, La, Mn, Nb, Sc, Th, V, Y and Cr, Ni, Na, Ba, Sr as well represented the natural distribution. Also the impact of heavy metals (Cd, Cu, Pb, Sn, Zn and Hg) on the dwelling dust was quantitatively assessed with respect to the soil and overbank sediments.

An alarming fact are very high contents of Cd, Cu, Pb, Zn, Sn and Hg in household dust. They exceed their values in natural sediments for more than twenty times. Dwelling dust is substance to which the humans are incessantly exposed. Dust particles containing heavy metals enter human organism through swallowing or inhaling, and they accumulate in it. Several authors established significant associations between the heavy metal contents in house dust, and concentrations in body liquids (blood, urine) (Davis, 1994; Duggan, 1998). Thereof direct hazards to population in Slovenia may be derived. High contents of heavy metals in urban dust are potentially dangerous especially to children. Small infants are the most endangered group because of their higher intake of dust than for adults, and owing to their higher sensitivity to the influence of heavy metals.

The established estimates of chemical elements and their basic geochemical associations and trends are a good basis for further research. This might be the study of distribution of heavy metals in further natural materials (air, air deposit, soil waters and plants). In future research, also determinations of body liquids (at least blood and urine), and hair and nails should be included. The further studies based on the presently collected data shall aid in better understanding the cycles of heavy metals and other chemical elements in urban environment, and assist in better assessment of the risk to population.

### **Literatura**

Andjelov, M. 1994: Rezultati radiometričnih in geokemičnih meritev za karto naravne radioaktivnosti Slovenije. - *Geologija*, 36, 223 - 248, Ljubljana.

Angelone, M. & Bini, C. 1992: Trace elements concentration in soil and plants of western Europe. - In: Adriano, D.C. (ed.), *Biogeochemistry of trace elements*. - CRC Press Inc., Boca Raton, 19 - 46, Florida.

Bidovec, M. 1997: Uporaba poplavnega sedimenta za ugotavljanje ozadja in stopnje onesnaženja. - Magistrsko delo, Knjižnica Odseka za geologijo, NTF, 133 str., Ljubljana.

Bowen, H. J. 1979: *Environmental chemistry of the elements*. - Academic Press, 318 p., London.

Culbard, E. B., Thornton, I., Watt, J., Wheatley, M., Moorcroft, S. & Thompson, M. 1988: Metal contamination in



British urban dusts and soils. - Journal of environmental quality, 17, 226-234, American society of agronomy, Medison, Winsconsin.

Darnley, A. G., Björklund, A., Bölviken, B., Gustavsson, N., Koval, P. V., Plant, J. A., Steinfeld, A., Tsuchid, M. & Xuejing, X. 1995: A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping. - Final report of IGCP project 259, 122 p., UNESCO Publishing.

Davies, B. E. 1994: Trace elements in the human environment: problems and risk. - Environmental geochemistry and health, 16, 97-106, Chapman and Hall, London.

Davies, B. E., Elwood, P. C., Gallacher, J. & Ginnever, R. C. 1985: The relationships between heavy metals in garden soil and house dust in an old lead mining area of north Wales, U.K. - Environmental pollution, 09B, 255-256, Elsevier Publ. Co., Amsterdam.

Davies, D. J. A. & Thornton, I. 1987: Lead levels in Birmingham dust and soil. - The Science of the total environment, 67, 177-185, Elsevier Publ. Co., Amsterdam.

Davis, J. C. 1986: Statistic and data analysis in geology. - Wiley in Sons, 651 p., New York.

Day, J. P., Hart, M. & Robinson, M. S. 1975: Lead in urban street dust. - Nature, 253, 343-345, McMillan Journals, London.

Duggan, M. J. 1980: Lead in urban dust: An assessment. - Water, air and soil pollution, 14, 309-321, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Eppstein, M. S. 1990: Report of analysis. - U.S. Department of commerce, National institute of standards and technology, 16 p., Gaithersburg, Maryland.

Fergusson, J. E. 1992: Dust in the environment, elemental composition and sources. - In: Dunning, D.A. - In O'Brien, R.J. (ed.), The science of global change, the impact of human activities on the environment. Portland State University, 116-133, American Chemical Society, Washington, D.C.

Fergusson, J. E., Forbes, E. A. & Schroeder, R. J. 1986: The element composition and sources of house dust and street dust. - The science of the total environment, 50, 217-221, Elsevier Publ. Co., Amsterdam.

Fergusson, J. E. & Kim, N. D. 1991: Trace elements in street and house dusts: Sources and speciation. - The science of the total environment, 100, 125-150, Elsevier Publ. Co., Amsterdam.

Fergusson, J. E. & Ryan, D. E. 1984: The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size. - The science of the total environment, 034, 101-116, Elsevier Publ. Co., Amsterdam.

Govindaraju, K. 1989: Geostandards newsletter. - International working group »Analytical standard of minerals, ores and rocks« 13, Special Issue, 133 p., Vandoeuvre-les-Nancy Cedax.

Košmelj, B. 1983: Uvod v multivariatno analizo. - Univerza Edvarda Kardelja, Ekonomska fakulteta Borisa Kidriča, 272 str., Ljubljana

LeMaitre, R. W. 1982: - Numerical Petrology; Statistical interpretation of geochemical data. - Elsevier Publ. Co., 281 p., Amsterdam.

Mattigod, S. V. & Page, A. L. 1983: Assessment of metal pollution in soil. - In: Thornton, I., (ed.), Applied environmental geochemistry, Academic Press, 355 - 393, London.

Miesch, A. T. 1976: Geochemical survey of Missouri; methods of sampling, laboratory analyzing, and statistical reduction of data. - Geological survey professional paper, USGS, 954-a, 39 p., Washington.

Moorcroft, S., Watt, I., Thornton, I., Wells, J., Srehlow, C. D. & Barltrop, D. 1982: Composition of dust and soils in an apparently uncontaminated rural village in south west England. Implication to human health. - In: Hemphill, D.D. (ed.), Trace substances in environmental health, 16, 155-163. University of Missouri, Columbia, Missouri.

Ogunsola, O. J., Oluwole, A. F., Asubiojo, O. I., Olaniyi, H. B., Akeredolu, F. A., Akanle, O. A. & Spyrou, N. M. 1994: Traffic pollution: Preliminary elemental characterisation of roadside dust in Lagos, Nigeria. - The science of the total environment, 146-147, 175-161. Elsevier Publ. Co., Amsterdam.

Perišić, M. 1983: Primenjena geostatistika (knjigi 1 in 2). - Rudarski institut Beograd, 534 str., Beograd.

Pirc, S. 1993: Regional geochemical surveys of carbonate rocks; final report; USG Project Number: JF 881-0. - Poročilo, Knjižnica Odseka za geologijo, NTF, 30 str., Ljubljana.

Rose, A. W., Hawkes, H. E. & Webb, J. S. 1979: Geochemistry in mineral exploration, II ed. - Academic Press, 657 p., London.

Salamons, W. & Förstner, U. 1984: Metals in the hydrocycle. - Springer-Verlag, 348 p.

Schlipkoeter, H. W. & Brockhaus, A. 1988: Experience in the appraisal of health risks owing to soil contamination. - In: Wolf, K., Van den Brink, W.J. in Colon, F.J., (ed.), Contaminated soil '88, 403-414, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherland.

Schroll, E. 1975: Analytische Geochemie, Band I. -Enke, 292 p., Stuttgart.

Šajn, R. 1995: Geokemične lastnosti tal na območju mesta Ljubljane. - Magistrsko delo, Knjižnica Odseka za geologijo, NTF, 94 str., Ljubljana.

Šajn, R. 1998: Geokemične lastnosti urbanih sedimentov na ozemlju Slovenije. - Doktorsko delo, Knjižnica Odseka za geologijo, NTF, 251 str., Ljubljana.

Watt, J., Moorcroft, S., Culbard, E., Brooks, K. & Thornton, I. 1983: Metal contamination of dusts and soils in urban and rural households in the United Kingdom: 1. Sampling and analytical techniques for household and external dusts. - In: Hemphill, D.D. (ed.), - Trace substances in environmental health, 17, 229-235, University of Missouri, Columbia, Missouri.

