

Agrovoc descriptors: heavy metals, soil pollution, contamination, lead, zinc, bioaccumulation, lactuca sativa, mankind, digestive system, in vitro experimentation

Agris category codes: P33, T01, S30

Univerza v Ljubljani  
Biotehniška fakulteta  
Oddelek za Agronomijo

COBISS koda 1.01

## Ocena dostopnosti težkih kovin iz onesnaženih tal Mežiške doline

Neža FINŽGAR<sup>1</sup> in Domen LEŠTAN<sup>2</sup>

Delo je prispelo 31. marca 2008, sprejeto 5. maja 2008.

Received March 31, 2008, accepted May 5, 2008.

### IZVLEČEK

V dvanajstih vzorcih tal iz okolice vrtcev, šol, zelenjavnih vrtov in dvorišč v Mežiški dolini, s koncentracijami Pb od 469 do 4333 mg kg<sup>-1</sup> in Zn od 313 do 8670 mg kg<sup>-1</sup>, smo določili mobilnost in biodostopnost Pb in Zn. Koncentracija Pb je v enajstih vzorcih presegla kritično vrednost, koncentracija Zn pa v devetih (glede na uredbo v Ur.l.RS št. 68, 1996). Mobilnost Pb in Zn določena s TCLP metodo (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) je pokazala, da nobeden od vzorcev ni presegal vrednosti, ki bi tla po metodologiji EPA (US Environmental Protection Agency) uvrščala med nevarne odpadke. Koncentracije Pb in Zn v testni rastlini solati (*Lactuca sativa* L.) so bile pod mejo detekcije instrumenta (atomske absorpcijske spektrofotometer). S fiziološko osnovanim PBET ekstrakcijskim testom (Physiologically Based Extraction Test) smo vzorcem in talnim prašnim delcem določili delež Pb, ki je biodosten v človeškem prebavnem sistemu. Iz simulirane želodčne faze je bilo dostopnega 2,8 - 22,8 %, iz črevesne pa 1,2 - 9,0 % celokupnega Pb v tleh. Koncentracije biodostopnega Pb so bile v prašnih delcih manjše kot v vzorcih tal.

**Ključne besede:** težke kovine, Pb, Zn, Mežiška dolina, biodostopnost, mobilnost

### ABSTRACT

#### EVALUATION OF HEAVY METALS ACCESSIBILITY IN POLLUTED SOILS FROM MEŽICA VALLEY

The bioaccessibility and mobility of Pb and Zn were determined in twelve soil samples taken around nursery schools and schools and from vegetable gardens and backyards in Mežiška Valley, Slovenia. The concentrations of Pb ranged from 469 to 4333 mg kg<sup>-1</sup> and of Zn from 313 to 8670 mg kg<sup>-1</sup>. In eleven (Pb) and nine (Zn) samples they were higher than the critical values set by the Slovenian legislature (Ur.l.RS No. 68, 1996). The Pb and Zn mobility was determined using the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) and was in every

<sup>1</sup> Univ. v Ljubljani, Biotehniška Fak., Odd. za agronomijo, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Domžale, Slovenija, univ. dipl. agronom, e-pošta: neza.finzgar@bf.uni-lj.si.

<sup>2</sup> Isti naslov kot <sup>1</sup>, prof., dr.

sample lower than the values set by US EPA for hazardous waste. The concentrations of Pb and Zn in the test plant lettuce (*Lactuca sativa* L.) were below the detection limit of the analytical instrument (Atomic Absorption Spectrophotometer). The bioaccessibility of Pb in soil samples and soil dust in the human gastro-intestinal tract was determined *in vitro* using PBET (Physiologically Based Extraction Test). 2.8 – 22.8 % of the total soil Pb content was available from the simulated stomach and 1.2 – 9.0 % from the intestinal phase. The concentrations of bioaccessible Pb were higher in the soil than in the soil dust.

**Key words:** Heavy metals, Pb, Zn, Mežica Valley, bioaccessibility, mobility

## 1 UVOD

Močna onesnaženost okolja v Mežiški dolini s težkimi kovinami je posledica večstoletnega rudarjenja in taljenja svinčeve in cinkove rude. Po zaprtju rudnika onesnaževanje poteka še naprej z onesnaženimi prašnimi delci - talilnica v Žerjavu proizvede do 70 kg prahu/dan (Ribarič Lasnik in sod., 2002), z izpusti flotacijskega mulja v reko Mežo in z odlaganjem metalurških odpadkov. Težke kovine iz tal prehajajo v rastje in živalske organizme, z rastlinami pa dalje v prehrabeno verigo do pridelkov in živil. Še bolj kot vnosu s hrano, smo ljudje izpostavljeni vnosu težkih kovin preko inhalacije prašnih delcev, direktnega vnosa onesnaženih tal v usta (še posebej pri otrocih) in s pitjem onesnažene vode. Svinec predstavlja največjo nevarnost za zdravje prebivalcev v Mežiški dolini, še posebej otrok, ki so zaradi obnašanja in fizioloških značilnosti najbolj ogroženi.

Ocenjevanje onesnaženosti tal v Sloveniji temelji na določanju celokupne koncentracije onesnažil v tleh (Ur.L. št. 68, 1996), kar pa le malo pove o njihovi dostopnosti za žive organizme (biodostopnost). Biodosten je tisti del celokupne koncentracije onesnažil v tleh, ki jo organizem lahko privzame oz., ki ima vpliv na biološki material (Geebelen et al., 2003). Ocena biodostopnosti onesnažil v tleh je nujna pri določitvi tveganja izpostavljenosti ljudi (in drugih organizmov). Za določanje biodostopnosti onesnažil v tleh lahko uporabimo testne organizme, pogosteje pa fiziološko osnovane *in vitro* ekstrakcijske teste biodostopnosti, ki npr. simulirajo razmere v človeških prebavilih. Nekatere različice teh testov so poenostavljene, enostopenjske (Lee et al., 2006), nekatere dvo ali več stopenjske pa simulirajo razmere v več posameznih delih prebavnega trakta (Ruby et al, 1996).

Zaradi možnosti izpiranja onesnažil iz tal in posledično v podtalnico in vire pitne vode je pomembno določiti njihovo mobilnost. Ekstrakcijsko metodo TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) se po standardiziranem postopku EPA (US Environmental Protection Agency) uporablja za določanje mobilnosti organskih in in anorganskih onesnažil v trdnih, več-faznih snoveh. S TCLP dobljene rezultate primerjamo z mejnimi vrednostmi, ki jih po metodologiji EPA uporabljamo za klasifikacijo onesnaženih tal in drugih snovi med nevarne odpadke.

V naši študiji smo ocenili dostopnost težkih kovin v tleh v okolici vrtcev in šol ter v tleh zelenjavnih vrtov in igrišč v Mežiški dolini. Potencialno nevarnost vnosa Pb in Zn preko hrane smo ocenili z merjenjem kopičenja Pb in Zn v solati (*Lactuca sativa* L.) kot testni rastlini. Nevarnost izpiranja Pb in Zn iz tal in s tem onesnaženja vodnih virov smo ocenili s testom mobilnosti TCLP. Delež Pb, biodosten iz tal

preko požiranja prsti (ingestija je značilna za vedenje otrok) ter deloma dostopen tudi preko inhalacije prašnih talnih delcev, smo določili s PBET testom.

## 2 MATERIAL IN METODE

### 2.1 Vzorci in analize tal

Zgornji sloj tal (0-5 cm) smo vzorčili novembra 2004 na dvanajstih lokacijah v Mežiški dolini. Lokacije so opisane v Tabeli 1. Po sejanju in sušenju, smo vsem talnim vzorcem določili izbrane talne lastnosti: pH ( $\text{CaCl}_2$ ), organsko snov (titracija po Walkley-Blacku), kationsko izmenjalno kapaciteto (amon-acetatna metoda po Mehlichu), teksturo tal (sedimentacijska pipetna metoda), lahko odstranljiv P (kolorimetrično po Egner-Domingovi metodi) in karbonate (manometrično po dodatku HCl).

Tabela 1: Lokacije vzorčenja določene z Gauss Krüger-jevim koordinatnim sistemom.

Table 1: Locations of sampling determined with Gauss Krüger coordinate system.

Št. lokacije	Opis lokacije	y	x
1	Igrišče vrtca v Črni na K., Lamperče 26	489241	147157
2	Zelenjavni vrt za vrtcem v Črni na Koroškem	489280	147092
3	Dvorišče VVE pri OŠ Črna, Center 142	489175	147152
4	Zelenjavni vrt Žerjav	490804	149010
5	Igrišče vrtca v Žerjavu, Žerjav 23	490787	148973
6	Zelenjavni vrt v Žerjavu	490784	149006
7	Zelenjavni vrt v Žerjavu	490450	148983
8	Dvorišče večstanovanjske hiše v Žerjavu	491091	148829
9	Dvorišče družinske hiše v Mežici	490307	150814
10	Zelenjavni vrt v Mežici	489636	152110
11	Zelenjavni vrt v Mežici	489056	152972
12	Igrišče vrtca v Mežici, Partizanska 10	488974	152754

### 2.2 Priprava talnih prašnih delcev

200 g zračno suhih tal v laboratorijski plastični posodi smo namestili v 60 L prozorno polietilensko vrečo ter vse skupaj intenzivno stresali na rotacijskem stresalniku. Prah, ki je nastajal in se usedal po stenah vrečke smo zbirali do zadostne količine za analizo biodostopnega deleža Pb z metodo PBET.

### 2.3 Kopičenje Pb in Zn v rastlinah

Dostopnost in kopičenje Pb in Zn v rastlinah smo preverjali s testno rastlino solato (*Lactuca sativa* L.). V 150 mL lončkih smo solato v 4-ih ponovitvah 12 tednov gojili v rastlinjaku. Požete rastline smo temeljito oprali, posušili in zmelili v titanovem mlinu. Vsebnost Pb in Zn v nadzemnih delih rastlin smo določili z AAS (atomske absorpcijske spektrofotometrije) po razklopu 0,3 g rastlinskega materiala v 4 mL 65 %  $\text{HNO}_3$  v mikrovalovni pečici.

### 2.4 Biodostopnost Pb v tleh in prašnih delcih

Oralno biodostopnost Pb v tleh in prašnih delcih (ingestija tal, deloma inhalacija prahu) smo določili s PBET. Metoda posnema želodčno in črevesno fazo človeškega prebavnega trakta (Ruby in sod., 1996). Za pripravo želodčne raztopine smo 1,25 g pepsina (aktivnost 800-2500 enot/mg), 0,50 g citrata, 0,50 malata, 420  $\mu\text{L}$  mlečne kisline in 500  $\mu\text{L}$  očetne kisline raztopili v 1 L deionizirane vode. Z 12 N HCl smo pH raztopine naravnali na  $2,50 \pm 0,05$ . 0,4 g suhih tal oz. talnih prašnih delcev (presejanih čez 250  $\mu\text{m}$  sito) smo dodali 40 mL simulirane želodčne raztopine v 250 mL polipropilenskih posodah, ki smo jih namestili v vodno kopel pri 37°C, kot simulacijo telesne temperature. V posodah smo z dovajanjem argona (pretok 20-21  $\text{L h}^{-1}$ ) simulirali želodčno peristaltiko. Po 1 h inkubacije, med katero smo pH preverjali vsakih 10 min

in ga po potrebi uravnavali (12 N HCl) smo odvzeli 2 mL vzorca in ga nadomestili s čisto želodčno raztopino. Odvzeti vzorec smo centrifugirali ter supernatant do analize z AAS hranili v hladilniku. Razmere v tankem črevesju smo simulirali s povišanjem pH. pH smo ne-invazivno zvišali s 1 g NaHCO<sub>3</sub> ter 2 mL dH<sub>2</sub>O v dializni vrečki (8000 MWCO, Spectra/Por cellulose ester tubing). V posodo smo dodali še 20 mg pankreatina in 70 mg žolčnega ekstrakta. Eno h za tem, ko je pH raztopine dosegel vrednost 7, smo odvzeli vzorec (2 mL), ga centrifugirali in supernatant do analize shranili v hladilniku.

## 2.5 Določanje mobilnosti Pb in Zn v tleh tleh in prašnih delcih

Mobilnost težkih kovin v tleh smo določali s TCLP (US EPA, 1995). Preprost ekstrakcijski test smo izvedli z 18 h stresanjem 10 g tal v 200 mL raztopini 0,0992 M očetne kisline in 0,0643 M NaOH (pH raztopine 4,93 ± 0,05) na rotacijskem stresalniku pri 300 rpm. Po koncu stresanja smo suspenzijo prefiltrirali, filtrat zakisali s koncentrirano HNO<sub>3</sub> na pH < 2 ter ga v hladilniku shranili do analize Pb in Zn z AAS.

## 2.6 Določanje Pb in Zn

Talne vzorce smo zmleli v ahatni terilnici, jih presejali čez 160 µm sito, razklopili v zlatotopi (SIST ISO 11466:1996), razredčili z deionizirano vodo do končnega volumna 100 mL in določili celokupno vsebnost Pb in Zn z AAS (Perkin-Elmer 1100-B, Norwalk, CT, USA). Pb in Zn v posameznih ekstraktih (TCLP, PBET, rastlinski razklop) smo določili neposredno z AAS.

# 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

## 3.1 Lastnosti tal in njihov vpliv na dostopnost Pb in Zn

Standardne pedološke lastnosti dvanajstih vzorcev tal iz Mežiške doline so podane v Tabeli 2. Vzorčena tla so bila nevtralna s pH med 6,7 in 7,5. pH tal pomembno vpliva na topnost, mobilnost in dostopnost težkih kovin (Kabata-Pendidas & Pendidas, 1992). V kisljih tleh namesto obarjanja kovin in tvorjenja koordinacijskih vezi s talnimi seskvioksidi in organsko snovjo (kompleksiranja) prihaja do adsorbcije kovin na talne koloide, posledično pa se zviša njihova biodostopnost in mobilnost (Adriano, 2001). Sorazmerno z nižanjem pH se namreč zaradi tekmovanja s protoni za adsorpcijska mesta na talnih koloidih znižuje delež adsorbiranih kovinskih kationov. Adsorpcijske reakcije Pb so značile za pH tal med 3 in 5, za Zn pa med pH 5 in 6,5. Obarjenje in reakcije kompleksacije Pb in Zn so značilne za pH vrednosti tal med 6 in 7 (Rieuwerts *et al.*, 1998). Vsebnost organske snovi v analiziranih vzorcih je bila med 5,6 in 21,2 %. Organska snov v tleh zadržuje kovine s kompleksacijo, adsorbcijo in ionsko izmenjavo. Karboksilne skupine humusa ionizirajo z višanjem pH in s kovinami tvorijo stabilne komplekse (Rieuwerts *et al.*, 1998).

Tla v vzorcih so pripadala naslednjim teksturnim razredom: ilovnata, glineno ilovnata in peščeno ilovnata tla. Glinena frakcija mineralne faze tal veže kovine z ionsko izmenjavo in s specifično adsorbcijo. Adsorbcija je večinoma odvisna od pH in je različno močna pri različnih vrstah glinenih mineralov. Vrednosti kationske izmenjevalne kapacitete tal v vzorcih so bile med 20,3 in 61,6 mmol H<sup>+</sup> 100g<sup>-1</sup>. Kationska izmenjava težkih in drugih kovin je odvisna od gostote negativnih vezavnih mest na talnih koloidih.

Tabela 2: Pedološke lastnosti zgornjega (0 - 5 cm) sloja tal na dvanajstih lokacijah v Mežiški dolini.

Table 2: Standard soil analysis of upper soil layer (0 - 5 cm) from twelve sampling sites in Mežica Valley.

Lokacija	pH (CaCl <sub>2</sub> )	Org. snov (%)	Tekstura tal			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	KIK*	P (mg kg <sup>-1</sup> )
			Pesek (%)	Melj (%)	Glina (%)			
1	7,4	5,7	37,8	43,2	10,0	13,0	29,2	23,6
2	7,4	10,1	26,3	44,9	28,8	7,8	42,8	275,8
3	7,3	5,7	57,8	30,8	11,4	4,5	23,8	96,9
4	6,9	12,1	47,9	42,3	9,8	41,3	39,1	775,4
5	7,5	7,6	42,9	45,3	11,8	47,2	26,0	110,4
6	6,9	13,6	37,0	47,7	15,3	43,1	35,1	795,9
7	6,7	12,5	49,2	40,2	10,6	31,3	30,4	784,2
8	7,4	21,2	48,5	39,1	12,4	25,9	61,6	45,4
9	7,1	6,4	72,3	19,6	8,1	28,7	20,8	343,9
10	7,0	10,5	43,8	43,8	12,4	13,0	39,6	541,9
11	7,0	6,6	39,9	41,3	18,8	17,6	27,1	446,8
12	7,3	5,6	60,2	28,3	11,5	26,0	20,3	100,8

\* v mmol H<sup>+</sup> 100g<sup>-1</sup>

Koncentracija P v tleh je lahko pomembna zaradi tvorbe netopnih fosfatnih soli s kovinskimi kationi, kar pomembno vpliva na dosegljivost težkih kovin. Naši talni vzorci so vsebovali precej lahko topnega P; od 23 do 795,9 mg kg<sup>-1</sup> tal.

### 3.2 Celokupna koncentracija Pb in Zn v vzorcih tal

Kritična imisijska vrednost onesnažil je zakonsko določena v Ur. L. RS ŠT.68 (1996) in predstavlja gostoto posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje, onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi in živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Kot je razvidno iz Tabele 3, celokupna koncentracija Pb v 11 od 12 vzorcev tal presega kritično vrednost 530 mg kg<sup>-1</sup>). Najvišja vrednost Pb na zelenjavnem vrtu (lokacija 7) kritično vrednost presega 8-krat. Prav tako do 3-krat kritično vrednost Pb presegajo vzorci iz vseh štirih lokacij v okolici vrtcev in šol. Zn presega kritično vrednost 720 mg kg<sup>-1</sup> v devetih vzorcih (Tabela 4). Najvišjo vrednost smo izmerili na dvorišču družinske hiše (lokacija 9), ki 12-krat presega kritično vrednost. Tudi vzorec iz okolice šole (lokacija 3) in dva od vzorcev iz okolice vrtcev (lokaciji 5 in 12) presegajo kritično vrednost za Zn.

Kritične imisijske vrednosti onesnažil so določene arbitrarno in ne povedo veliko o mobilnosti in biodostopnosti onesnažil ter s tem o dejanski nevarnosti, ki jo onesnaženje predstavlja. Vseeno pa je zaskrbljujoč podatek, da so preko kritične vrednosti s Pb onesnažena vsa vzorčena mesta v okolici vrtcev in šol, medtem ko le eno tako vzorčno mesto ne presega kritične vrednosti za Zn.

### 3.3 Mobilnost Pb in Zn v tleh

Mobilnost onesnažil povzroča njihovo izpiranje iz tal v površinske in podzemne vode. EPA je določila mejne vrednosti onesnažil v TCLP ekstraktih in sicer  $5 \text{ mg L}^{-1}$  za Pb in  $250 \text{ mg L}^{-1}$  za Zn. Tla in ostale trdne več-fazne snovi kjer onesnažila presegajo mejne vrednosti za TCLP ekstrakte uvrščamo med nevarne odpadke, ki jih je možno odlagati samo na posebnih deponijah. Kot je razvidno iz Tabel 3 in 4 v nobenem od talnih vzorcev mejna TCLP vrednost za Pb in Zn ni bila presežena. Najvišjo koncentracijo Pb v ekstraktu ( $1,95 \text{ mg L}^{-1}$ ) smo določili v tleh iz lokacije 7 (zelenjavni vrt), najvišjo koncentracijo Zn ( $51,17 \text{ mg L}^{-1}$ ) pa je imel TCLP ekstrakt tal iz lokacije 9 (dvorišče družinske hiše).

### 3.4 Kopičenje Pb in Zn v testno ratlino *Lactuca sativa* L.

Dostopnost in kopičenje Pb in Zn v rastlinah smo preverili s testno rastlino solato *Lactuca sativa* L.. Merili smo koncentracije Pb in Zn v listih solate, ki je rasla v onesnaženih tleh od setve naprej. Koncentracije Pb in Zn v ekstraktih pridobljenih z razklopom rastlinske biomase so bile v večini primerov pod ali na meji detekcije instrumenta (pri našem AAS  $0,25 \text{ mg Pb L}^{-1}$  in  $0,18 \text{ mg Zn L}^{-1}$ ), kar pomeni največ  $21 \text{ mg Pb}$  in  $15 \text{ mg Zn}$  na kilogram suhe snovi solate. Ti rezultati kažejo, da

Tabela 3: Celokupna koncentracija Pb, koncentracija biodostopnega Pb v tleh in prašnih delcih določena s PBET (želodčna in črevesna faza) ter koncentracija Pb v TCLP talnih ekstraktih v vzorcih tal iz Mežiške doline.

Table 3: Total Pb concentration, bioavailable Pb concentration in soil and dust particles determined by PBET (stomach and intestinal phase) and Pb concentration in TCLP extractants in soil samples from Mežica Valley

Lokacija	Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	PBET ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		PBET prašni delci ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		TCLP ( $\text{mg L}^{-1}$ )
		Žel. f.	Črev. f.	Žel. f.	Črev. f.	
1	680±6	86±22	8±4	10±2	1±0	0,21±0,02
2	469±17	53±27	6±2	5±4	1±0	0,12±0,01
3	542±12	124±62	18±10	14±3	1±0	0,24±0,01
4	3398±49	269±129	98±14	66±19	8±3	0,88±0,05
5	1763±20	210±37	63±25	35±13	3±2	0,98±0,05
6	2790±71	441±140	113±52	34±6	3±1	1,19±0,52
7	4333±118	833±243	332±94	110±27	17±9	1,95±0,63
8	943±8	26±15	26±5	6±2	1±1	0,32±0,02
9	3073±278	390±78	275±14	48±9	5±2	0,78±0,04
10	1969±36	224±82	40±7	25±17	7±5	0,51±0,04
11	1039±28	142±38	36±6	24±7	3±0	0,39±0,03
12	552±13	80±11	21±3	11±3	2±0	0,29±0,12

solata ne kopiči Pb in Zn v visokih koncentracijah. Pri tem je potrebno upoštevati, da je solata rasla v zavarovanem okolju rastlinjaka in ni bila izpostavljena emisijam onesnaženih prašnih delcev in aerosolov, ki bi se lahko odlagali na površino listov.

Solato smo pred analizo tudi temeljito oprali, kar je odstranilo večino delcev. Kos in sod. (1996) navajajo, da se je s temeljitim pranjem regrata (*Plantago lanceolata* L.) in endivije (*Cichorium endiviae* L.) odstranil večji del težkih kovin. Podobno tudi Keane in sod. (2001) poročajo, da se je s pranjem regrata koncentracija kovin v listih zmanjšala za 40 %.

Izračun pokaže, da prebivalec Mežiške doline, ki poje v povprečju 0,5 kg solate na teden (solata vsebuje pribl. 95 % vode), v enem letu lahko zaužije do 30 mg Pb, kar je 17 %, po navodilih Svetovne zdravstvene organizacije, še sprejemljive količine prejetega Pb ( $500 \mu\text{g dan}^{-1}$  oz.  $180 \text{ mg leto}^{-1}$ ).

Tabela 4: Celokupna koncentracija Zn in koncentracija Zn v TCLP ekstraktih vzorcev tal iz Mežiške doline.

Table 4: Total Zn concentration and Zn concentration in TCLP extractants in soil samples from Mežica Valley.

Lokacija	Vsebnost Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	TCLP ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1	313±13	0,18±0,02
2	422±17	0,86±0,29
3	882±50	1,49±0,25
4	1796±53	3,14±0,05
5	2024±18	4,48±0,16
6	1573±11	3,82±0,52
7	1593±19	4,16±0,40
8	368±20	0,24±0,05
9	8670±759	51,17±3,75
10	2370±5	4,02±0,17
11	1691±31	3,26±0,26
12	1483±90	1,48±0,21

### 3.5 Biodostopnost Pb v tleh in talnih prašnih delcih

Prašni delci, ki se iz virov onesnaženja sproščajo v zrak, se usedajo na tla in so posledično prisotni v hišnem prahu, pogosto predstavljajo glavno pot vnosa onesnažila v človeški organizem (von Lindren, 2003). Inhalaciji in ingestiji tal in talnega prahu se z zadrževanjem in aktivnostim v onesnaženem okolju težko popolnoma izognemo. Otroci so najbolj izpostavljeni, saj ob igranju (premikanje rok proti ustom) priložnostno zaužijejo več tal in prašnih delcev kot odrasli ljudje (Davis in Mirick, 2006). Še posebej pa so otroci izpostavljeni nevarnosti zastrupitve s Pb, saj le ta zaradi še ne popolnoma razvite bariere med krvjo in možgani hitro prehaja v možgane in jih lahko poškoduje, kar povzroča hiperaktivnost, izpad motoričnih funkcij, encefalopatije, zaostalost, itd..

S PBET testom smo določili koncentracijo in delež oralno biodostopnega Pb v tleh in koncentracijo oralno biodostopnega Pb v prašnih delcih. Pri PBET je oralna biodostopnost kovin v tleh verificirana z *in vivo* vnosom v testne živali (podgane) le za Pb in As (Ruby in sod., 2006), zato oralne biodostopnosti Zn nismo določali.

Rezultati PBET tal predstavljeni v Tabeli 3 kažejo, da je od 2,8 % (vzorec 8) do 22,9 % (vzorec 3) v tleh prisotnega Pb dosegljivega v želodčni in od 1,2 % (vzorec 1) do 9,0 % (vzorec 9) Pb tudi v črevesni fazi. Koncentracije oralno dosegljivega Pb v talnem prahu so bile, zanimivo, tako v želodčni kot črevesni fazi precej manjše od koncentracij Pb biodosegljivega v talnih vzorcih (Tabela 3). Domnevamo lahko, da večino talnega prahu predstavljajo glineni minerali in organo-mineralni delci, na katere so težke kovine močno adsorbirane (specifična adsorpcija, Rieuwerts in sod., 1998) in so zato oralno nedostopne. Talni prah lahko predstavlja večji del hišnega prahu v bivanjskih objektih (von Lindren, 2003).

Pri interpretaciji rezultatov PBET testa je potrebno upoštevati, da s PBET določamo koncentracijo ali delež Pb, ki je po ingestiji tal (deloma pa tudi pri inhalaciji prahu) dostopen za absorpcijo, ne pa tudi že dejansko absorbiran v organizem. Ren in sod. (2006) so podobno kot mi raziskovali dostopnost Pb v tleh hišnih dvorišč in v okolici otroških vrtcev. Pri otrocih starih med 4 in 5 leti so določili statistično značilno linearno odvisnost med vsebnostjo Pb v krvi in Pb, ki je bil biodosten v črevesni fazi določen s PBET. Ugotovili so, da se korelacijski koeficient zvišuje s starostjo otrok in je višji pri otrocih, ki so čas preživljali na domačih dvoriščih, kot pri otrocih iz vrta.

EPA je na osnovi rezultatov več raziskav o tleh, ki jih otroci stari med 1 do 6 let zaužijejo pri svojih običajnih aktivnostih, kot povprečno dnevno količino navedla 100 mg (US EPA, 2002). Vendar ima 1 - 6 % predšolskih otrok navado, da dajejo v usta stvari, ki niso hrana in na ta način zaužijejo do 20 g tal na dan. Preračun rezultatov meritev biodostopnosti Pb v naših vzorcih pokaže, da pri povprečni količini tal (100 mg) otroci dnevno zaužijejo med 47 in 433  $\mu\text{g}$  Pb, od tega je 2,6 - 83  $\mu\text{g}$  biodostopnega v želodčni, 0,6 - 33  $\mu\text{g}$  pa v črevesni fazi. Večina zaužitega Pb se v organizem absorbira prav iz črevesja (Mushak, 1991). Pri skupini otrok, ki zaradi svojih navad zaužijejo do 20 g tal, je v črevesni fazi dosegljivega med 120  $\mu\text{g}$  in 6,6 mg Pb. Te ocene so lahko tudi podcenjene. Po podatkih EPA naj bi se iz prebavnega sistema v organizem pri odraslih absorbiralo 10 - 15 %, pri otrocih pa kar 50% zaužitega Pb (Oomen, 2003). Pri otrocih bi to lahko pomenilo dnevni vnos od 23 - 216  $\mu\text{g}$  Pb. Pri skupini otrok, ki zaradi svojih navad zaužijejo do 20 g tal pa kar 4,6 - 43,2 mg Pb na dan. Po podatkih Svetovne zdravstvene organizacije, je največja sprejemljiva količina zaužitega Pb 500  $\mu\text{g}$  na dan (WHO, 1996).

Biodostopnega deleža Pb in Zn, ki bi se lahko v človeški organizem absorbiral po inhalaciji prahu preko pljuč, v naši raziskavi nismo določili.



#### 4 ZAKLJUČEK

Naši rezultati kažejo, da so tla v okolici vrtcev in šol v Mežiški dolini močno onesnažena in kot površine za igro otrok neprimerna. Glede na to, da je bila kritična imisijska vrednost za Pb in Zn presežena v skoraj vseh vzorcih, vrtna tla tudi niso primerna za gojenje rastlin namenjenih v prehrabene namene, čeprav je bila vsebnost Pb in Zn v solati (ki je bila dobro oprana) nizka.

Glede na navedbe v literaturi (Mushak, 1991; von Lindren, 2003) zelo pomembno pot vnosa onesnažil v organizem predstavlja inhalacija in ingestija tal in talnih prašnih delcev (npr. v hišnem prahu). Te navedbe potrjujejo tudi naši podatki o oralni biodostopnosti Pb in Zn v tleh in talnem prahu.

Pri polovici triletnikov iz Mežiške doline so bile presežene mejne vrednosti Pb v krvi (Delo, 18.10.2007) in ukrepi za zmanjšanje izpostavljenosti, pa tudi sanacija s težkimi kovinami onesnaženega okolja, so nujno potrebni. Ker je vnos težkih kovin v organizem predvsem pri otrocih povezan z njihovimi igralnimi navadami, bi s preventivnim delovanjem in izboljšanjem njihovega bivanjskega okolja (npr. skrb za čistočo, redno sesanje prostorov) lahko v precejšnji meri zmanjšali izpostavljenost otrok.

Problem izpostavljenosti težkim kovinam bo potrebno zmanjšati tudi z ukrepi sanacije okolja. Odstranjevanje, prekrivanje in remediacija onesnaženih tal so (poleg finančnih sredstev) odvisni od tipa in rabe tal. Pri tem velja omeniti, da z metodami remediacije Pb in Zn (pa tudi Cd in drugih potencialno nevarnih kovin) iz večine tal ni možno popolnoma odstraniti (Nowack in sod., 2006). Z inceneracijo, stabilizacijo, vitrifikacijo tal lahko močno zmanjšamo dostopnost in mobilnost onesnažil in s tem toksičnost tal. S pranjem in ekstrakcijo tal pa lahko odstranimo vsaj biodostopni del težkih kovin. Nekaj razvojnih izkušenj z uporabo fitoekstrakcije (npr. Kos in sod., 2003), pranja tal (npr. Finžgar in Leštan 2006) in stabilizacije onesnažil v tleh (Udovič in Leštan, 2007) imamo tudi na Centru za pedologijo in varstvo okolja.

#### 5 LITERATURA

- Adriano, C.D. (2001): Trace elements in Terrestrial Environments; Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2<sup>nd</sup> ed, Springer-Verlag, New York.
- Finžgar, N., Leštan, D. (2006): Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere*, 63: 1736-1743.
- 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.
- Kabata-Pendidas, A., Pendidas, H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton.

- Keane, B., Collier, M.H., Shann, J.R., Rogstad, S.H. (2001): Metal content of Dandelion (*Taraxacum officinale*) leaves in relation to soil contamination and airborne particular matter. *Sci. Total Environ.*, 281: 63-78.
- Kos, B., Grčman, H., Leštan, D. (2003): Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants. *Plant Soil Environ.*, 49: 548-553.
- Kos, V., Budic, B., Hudnik, V., Lobnik, F., Zupan, M. (1996): Determination of heavy metal concentrations in plants exposed to different degrees of pollution using ICP-AES. *Fresenius J. Analyt. Chem.*, 354: 648-652.
- Kotnik, M., V krvi otrok spet preveč svinca, Ljubljana, Delo 18.10.2007
- 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: 159-244.
- Mushak, P. (1991): Gastro-intestinal absorption of lead in children and adults: overview of biological and biophysico-chemical aspects. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 3: 87-104.
- Nowack, B., Schulin, R., Robinson, B.H. (2006): Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 5225-5232.
- Ren, H.M., Wang, J.D., Zhang, X.L. (2006): Assessment of soil lead exposure in children in Shenyang, China *Environ. Pollut.*, 144: 327-335.
- Ribarič Lasnik, C., Eržen, I., Kungonič, N., Pokorny, B., Končnik, D., Svetina, M., Justin, B., Druks, P., Bole, M., Rošer Drev, A., Vetrih, M., Felis, J., Kotnik, K., Mausar, R., Pačnik, L., Savinek, K. (2002): Primerjalna študija onesnaženosti okolja v Zgornji Mežiški dolini med stanji v letih 1989 in 2001, ERICo Velenje, inštitut za ekološke razskave, Končno poročilo.
- Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Frago, M.E., Ashmore, M.R. (1998): Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for development of critical loads approach for metals. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 10: 61-75.
- Ruby, M.V., Davis, A., Link, T.E., 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.
- Udovič, M., Leštan, D. (2007): Remediacija zemljine z območja Stare Cinkarne z metodo stabilizacije s cementom: Mednarodna ERM konferenca: Ekoremediacije v državah zahodnega Balkana in osrednji Evropi za izboljšanje kvalitete življenja, Celje, 21.-22. sept. 2007.
- Ur.l.RS št. 68, 29. XI. 1996. Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednosti nevarnih snovi v tleh.
- US Environmental Protection Agency (EPA) (2002): Child specific exposure factors handbook, national center for environmental assessment. Washington. DC; EPA/600/P-00/002B. National Information Service, Springfield, VA. Dostopno na: <http://www.epa.gov/ncea>.
- von Lindern, I., Spalinger, S., Petroysan, V., von Braun, M. (2003): Assessing remedial effectiveness through the blood lead:soil/dust lead relationship at the Bunker Hill Superfund Site in Silver Valley of Idaho. *Sci. Total Environ.*, 303: 139-170.