

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**VELIKOSTI MINERALNIH DELCEV TAL IN VSEBNOST
KADMIJA V TLEH**

MATIJA DVORŠAK

VELENJE, 2022

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**VELIKOSTI MINERALNIH DELCEV TAL IN VSEBNOST
KADMIJA V TLEH**

MATIJA DVORŠAK

Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentorica: doc. dr. Marta Svetina Veder

Somentorica: prof. dr. Maria Greger

VELENJE, 2022

Številka: 726-23/2021-2
Datum: 23. 12. 2021

Na podlagi Diplomskega reda izdajam naslednji

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študent Visoke šole za varstvo okolja **Matija Dvoršak** lahko izdela diplomsko delo z naslovom v slovenskem jeziku:

Velikosti mineralnih delcev tal in vsebnost kadmija v tleh.

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

Sizes of soil mineral particles and content of cadmium in the soil.

Mentorica: **doc. dr. Marta Svetina Veder.**

Somentorica: **prof. dr. Maria Greger.**

Diplomsko delo mora biti izdelano v skladu z Diplomskim redom VŠVO.

Pouk o pravnem sredstvu: zoper ta sklep je dovoljena pritožba na Senat VŠVO v roku 8 delovnih dni od prejema sklepa.



Prof. dr. Boštjan Pokorny
dekan



Visoka šola za varstvo okolja

Trg mladosti 7 | 3320 Velenje

t: 03 898 64 10 | f: 03 898 64 13 | e: info@vsvo.si

www.vsvo.si



IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani Matija Dvoršak, vpisna številka 34090009, študent visokošolskega strokovnega študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtor diplomskega dela z naslovom *Velikosti mineralnih delcev tal in vsebnost kadmija v tleh*, ki sem ga izdelal pod mentorstvom doc. dr. Marte Svetina Veder ter somentorstvom prof. dr. Marie Greger.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili VŠVO;
- so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili VŠVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na VŠVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno in da je delo lektorirala Maja Antosiewicz Škraba, univ. dipl. slov.;
- dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani VŠVO;
- sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

Datum: _____

Podpis avtorja: _____

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorici doc. dr. Marti Svetina Veder za vso pomoč in veliko potrpežljivosti pri izdelavi diplomskega dela. Prav tako gre zahvala somentorici prof. dr. Marii Greger in sodelavcem s fakultet v Hedmarku in Stockholmu za dano priložnost izvedbe raziskave ter prijazno pomoč in podporo ob mojem delu in bivanju na Norveškem ter Švedskem v okviru Erasmusove prakse.

Nenazadnje bi se rad zahvalil tudi mami, ki me je nenehno spodbujala in mi stala ob strani v vseh lepih in slabih trenutkih.

Izvleček

Namen te raziskave je bil identificirati vsebnost rastlinam dostopnega kadmija v velikostnih frakcijah z upoštevanjem geološke podlage. Izhajali smo iz predpostavke, da bodo glede na teorijo in predhodne rezultate raziskav s področja vsebnosti kadmija v tleh, največje koncentracije izmerjene v najmanjši velikostni frakciji – glini. Po odvzemu vzorcev z različnih lokacij v vzhodnem agrarnem delu Norveške, je bila izvedena separacija vzorcev v velikostne frakcije in zatem še ekstrakcija kadmija iz njih. Rezultati se niso ujemali s hipotezo, saj so bile najvišje vsebnosti izmerjene v srednjezrnatem pesku.

Ključne besede: kadmij, porazdelitev velikosti delcev, izvor tal

Abstract

The purpose of this study was to identify the cadmium content available to plants in size fractions, by considering the geological basis. We started from the assumption that according to the theory and previous results of research in the field of cadmium content in soil, the highest concentrations will be measured in the smallest size fraction - clay. After taking samples from different locations in the eastern agricultural part of Norway, the samples were separated into size fractions and then cadmium was extracted from them. The results did not match the hypothesis, as the highest contents were measured in medium-grained sand.

Key words: cadmium, particle size fraction, soil origin

Kazalo vsebine:

1.	UVOD	8
1.1.	Namen diplomskega dela	8
2.	IZHODIŠČNE TEZE	9
3.	DOSEDANJE RAZISKAVE – TEORETIČNA IZHODIŠČA	9
3.1.	Kadmij	10
3.2.	Fizikalne in kemične lastnosti	10
3.3.	Kadmij v okolju	10
3.3.1.	Kadmij v tleh	10
3.3.2.	Biološka dostopnost in bioakumulacija kadmija	11
3.3.3.	Vpliv kadmija na zdravje	11
3.4.	Tla	11
3.4.1.	Tekstura tal	12
4.	METODE DELA	14
4.1.	Načrtovanje raziskave	14
4.2.	Vzorčevanje tal	14
4.3.	Določanje fizikalno-kemijskih lastnosti tal	15
4.4.	Priprava vzorcev (sušenje, sejalna in hidrometrška analiza)	16
4.5.	Ekstrakcija vzorcev in kemijska analiza	17
5.	REZULTATI RAZISKAVE	18
5.1.	Porazdelitev velikosti delcev	18
5.2.	Vsebnost celokupnega in izmenljivega kadmija v vzorcih	19
5.3.	Rastlinam dostopen kadmij	22
5.4.	Vsebnost organske snovi	23
5.5.	Analiza korelacijskih koeficientov	23
6.	RAZPRAVA	24
7.	SKLEP	25
8.	POVZETEK	26
9.	SUMMARY	26
10.	SEZNAM VIROV IN LITERATURE	27
	 PRILOGE	

Kazalo slik:

Slika 1: Teksturni trikotnik ameriške teksturne klasifikacije (B.Vrščaj, Wikipedija).....	13
Slika 2: Lokacije vzorčnih mest v regiji Hedmark, Norveška (Google, 2013)	15
Slika 3: Porazdelitev velikostnih frakcij mineralnih zrn.....	18
Slika 4: Prikaz razmerij med teksturnimi razredi po vzorcih tal	19
Slika 5: Vsebnost izmenljivega in celokupnega kadmija v velikostnih frakcijah vzorcev tal (n = 77)....	19
Slika 6: Vsebnost izmenljivega in celokupnega kadmija v velikostnih frakcijah mineralnih delcev tal..	21
Slika 7: Koncentracija celokupnega kadmija v velikostnih frakcijah vzorcev	21
Slika 8: Delež rastlinam dostopnega kadmija po velikostnih frakcijah mineralnih delcev tal	22
Slika 9: Vsebnost organske snovi v velikostnih frakcijah mineralnih delcev tal	23

Kazalo preglednic:

Preglednica 1: Fizikalno-kemijske lastnosti vzorcev tal	16
Preglednica 2: Statistična porazdelitev vsebnosti celokupnega Cd po velikostnih razredih delcev tal	20
Preglednica 3: Statistična porazdelitev vsebnosti izmenljivega Cd po velikostnih razredih delcev tal .	20
Preglednica 4: Pearsonov koeficient korelacije (r)	23

Kazalo prilog:

PRILOGA A: Histogrami naravnih in logaritmiranih porazdelitev organske snovi ter celokupnega in izmenljivega Cd v tleh

PRILOGA B: Vsebnost celokupnega in izmenljivega kadmija po velikostnih frakcijah v 7 vzorcih

PRILOGA C: Plakat raziskovalne naloge objavljen na 12. mednarodni konferenci biogeokemije slednih prvin (ICOBTE 2013) v Atenah, Georgia, ZDA

1. UVOD

Že od nekdaj je človek raziskoval svet okoli sebe. Sprva je s tem pridobil primernejša bivališča, bolj uporabno orodje in orožje ter nove vire hrane. Z razvojem znanosti in tehnologije pa je človeštvu dostopnih vse več informacij v povezavi z okoljem, v katerem živi. Nova odkritja gredo vse bolj v podrobnosti raziskovanih predmetov. Ker raziskovane teme postajajo čedalje bolj specifične in tudi abstraktne ter so pogosto izpostavljene zapletenim povezavam z mnogimi dejavniki, ki vplivajo na rezultate, se je zožil krog ljudi, ki bi njihove izsledke lahko razumeli.

Kljub temu je mogoče reči, da imajo teme mnogih raziskav vpliv na širšo družbo. Mednje lahko prav gotovo prištevamo tudi raziskave kemijskih prvin in spojin v okolju. Veliko pozornosti se posveča predvsem snovem, ki imajo negativen vpliv na določene organizme (npr. človeka) ali na celotne ekosisteme, torej onesnažila. Ta se lahko pojavijo v zraku, vodi ali tleh. Onesnažila v tleh so lahko po kemijski sestavi organska ali anorganska. Zaradi kopičenja večine anorganskih onesnažil v tleh se ta raziskujejo predvsem v zvezi z možnostjo prehoda v rastline, ki predstavljajo vir hrane za človeka.

Kadmij (Cd) je eden izmed anorganskih onesnažil v tleh, ki ga prištevamo med t. i. težke kovine (kovinski elementi s specifično težo nad 5 g/cm^3 oz. atomskim št. nad 20). V rastlinah in drugih organizmih nima poznane vloge, njegova prisotnost v določenih količinah pa ima lahko negativne posledice za njihovo zdravje.

To je eden izmed razlogov, zaradi katerega je bil kadmij (poleg arzena) predmet moje znanstvene raziskave v okviru Erasmusovega praktičnega usposabljanja na gostujoči instituciji (Hedmark University College) na Norveškem. Arzen je bil poleg kadmija izbran zato, ker je prisoten v matični podlagi.

V raziskavi, ki predstavlja empirični del te naloge, sem pod mentorstvom prof. dr. Marie Greger in s strokovno pomočjo dveh somentorjev ugotavljal povezavo med velikostjo mineralnih delcev tal ter vsebnostjo kadmija in arzena v njih (priloga C). Ta povezava je le ena izmed mnogih, ki lahko vplivajo na vsebnost kadmija v tleh. Povečana vsebnost kadmija v določeni velikostni frakciji mineralnih delcev tal pa lahko predstavlja večje tveganje za akumulacijo kadmija v rastlinah, ki rastejo v tleh z večjim deležem te velikostne frakcije.

1.1. Namen diplomskega dela

Med številnimi raziskavami, ki so bile narejene na temo kadmija v tleh, je tudi nekaj takšnih, ki se osredotočajo na teksturo tal. V tem diplomskem delu želim na podlagi opravljene znanstvene raziskave in dostopne literature, vključujoče izsledkov sorodnih raziskav, proučiti statistično povezavo med velikostjo mineralnih delcev tal in vsebnostjo kadmija v njih. Pri tem želim raziskati tako povezavo s celokupnim kot tudi z izmenljivim deležem kadmija.

Omenjena znanstvena raziskava je poleg kadmija vključevala tudi arzen, ki je prisoten v matični podlagi območja raziskave. Da bi v raziskavi upoštevali tudi razlike v mineralni sestavi tal, smo vzorčevanje izvedli na tleh, nastalih na različnih matičnih podlagah.

2. IZHODIŠČNE TEZE

Izhajajoč iz ugotovitev predhodnih raziskav podobnega obsega, smo predpostavljali, da bodo najvišje vsebnosti obeh prvin (tako celokupne kot tudi izmenljive) izmerjene v najmanjši velikostni frakciji – glini. V njej je namreč površina največja, kar pomeni, da je veliko potencialnih mest za sorpcijo kadmija. Prav tako imajo ti delci večinoma negativen elektrostatski naboj, kar še poveča zmožnost delcev za sorpcijo kadmijevih kationov.

3. DOSEDANJE RAZISKAVE – TEORETIČNA IZHODIŠČA

Tekstura tal se je izkazala v različnih znanstvenih raziskavah kot pomemben dejavnik glede dostopnosti kadmija v tleh. Iz objavljenih člankov, ki se ukvarjajo z vsebnostjo oz. dostopnostjo kadmija v tleh, je mogoče ugotoviti, da je malo takšnih, ki podrobneje raziskujejo povezavo med velikostjo mineralnih delcev tal in dostopnostjo kadmija v njih. Pregledane študije in raziskave so pokazale večje vsebnosti kadmija v frakciji z najmanjšo velikostjo delcev, kar pripisujejo večji površini delcev in posledično negativnemu naboju.

V raziskavi o oralnem vnosu težkih kovin ob igri otrok (Ljung, in drugi 2006) so avtorji analizirali vsebnost kovin (vključno s kadmijem) v različnih velikostnih frakcijah tal na 25 otroških igriščih v mestu Uppsala na Švedskem. Izbrani so bili trije velikostni redi frakcij tal. Delci, manjši od 4 mm, so predstavljali namerno zaužito zemljo, saj večjih delcev otroci naj ne bi nenamerno zaužili. Delci, manjši od 50 μm , predstavljajo nenamerno zaužite delce, ker se ti lepijo na kožo in z vnašanjem rok v usta pridejo oralno v telo. Pri frakciji 50–100 μm gre za prah z lahko transportno zmožnostjo v suspenziji in dolgotrajno prisotnostjo v zraku, zaradi česar ti aerosoli lahko prek dihalnih poti pridejo v telo. Iz rezultatov vzorcev vrhnjih 10 cm tal so ugotovili, da je bila v največji frakciji (<4 mm) najmanjša vsebnost kovin (tudi kadmija).

Povezava med matično kamnino in vsebnostjo kovin po velikostnih frakcijah je bila raziskana v španski provinci Murcia (Acosta, in drugi 2011). Analiziranih je bilo 21 različnih talnih tipov, ki so nastali na magmatskih, metamorfnih in sedimentnih kamninah. Vzorci so bili s pomočjo mokre sejalne analize in sedimentacije razdeljeni v tri velikostne frakcije – glina (<2 μm), melj (2–50 μm) in pesek (>50 μm). Zaključili so, da se kadmij med drugim preferenčno akumulira v manjših velikostnih frakcijah. Potrdili so tudi močno asociacijo kadmija z železovimi (Fe) in magnezijevimi (Mg) minerali (glinenci, sljude, pirokseni in amfiboli).

Učinek porazdelitve velikosti delcev na vsebnost težkih kovin v bazenih jalovine je pokazala raziskava v Španiji (Martinez-Martinez, in drugi 2010). V dveh bazenih jalovine so vzeli vzorce in jih analizirali na vsebnost svinca (Pb), bakra (Cu), cinka (Zn) in kadmija (Cd). Vzorce so s pomočjo sit ločili v pet velikostnih frakcij (<75 μm , 75–106 μm , 106–150 μm , 150–425 μm in 425–2000 μm). Analiza je pokazala, da so vsebnosti kadmija najvišje v najmanjši (<75 μm) in v primeru enega bazena tudi v največji frakciji (425–2000 μm). Slednjo so avtorji pripisali posledici postopka za obdelavo rude in manjši predelavi kovin na področju enega bazena.

Referenčne vrednosti kadmija v tleh na Norveškem so bile proučevane v raziskavi (Esser 1996), ki je analizirala vzorce tal, ovsu in pasje trave na vsebnosti kovin v sledovih (cinka, kadmija, kroma, bakra, živega srebra, niklja in svinca) in arzena. Vzorčna mesta so bila izbrana v pomembnih kmetijskih regijah na jugovzhodnem, jugozahodnem in centralnem delu države. Tla so na Norveškem v večini nastala iz mineralov pod njimi ležeče matične kamnine – transportne razdalje so kratke. Poleg tega so zaradi mlajše starosti in hladnega podnebja tla slabo razvita. Tako lahko s pomočjo mineralogije matične kamnine in teksture tal predvidimo vsebnost kovin v takšnih tleh. Vsebnost kadmija v tleh, nastalih na črnem skrilavcu (alum shale), je bila kar sedemkrat višja od vzorcev z drugih matičnih kamnin. Ugotovljena je bila tudi pozitivna korelacija med vsebnostjo organske snovi v tleh in deležem rastlinam dostopnih kovin (med njimi tudi kadmij).

3.1. Kadmij

Kadmij (Cd) je kemijska prvina, ki jo zaradi njenih toksičnih lastnosti pogosto zasledimo v okoljskih znanstvenih študijah na različnih področjih. V zemeljski skorji je prisoten v zelo majhnih količinah in ga zato uvrščamo med t. i. sledne prvine. Prehodno kovino – kadmij – najdemo v skupini kovinskih elementov, poimenovanih težke kovine (heavy metals). Za to skupino elementov obstajajo različne definicije in jih je zato težko natančno opredeliti. Lastnosti, ki te prvine povezujejo, so predvsem njihova visoka specifična gostota (izjema je živo srebro) in redkost. Zaradi človekove dejavnosti se te prvine pogosto kopičijo na površju, kjer predstavljajo nevarnost za različne organizme, saj se lahko na različne načine vključijo v njihovo celično strukturo, kjer povzročajo (predvsem ob bioakumulaciji) s svojimi toksičnimi lastnostmi pogubne učinke na organizme. V tleh je kadmij prisoten zaradi naravnega ozadja (preperevanja matične kamnine) kot tudi zaradi antropogenih virov (predvsem rudarstva, metalurgije in kmetijstva). Na vsebnost v tleh vplivajo tudi atmosferske usedline (WHO 1992).

3.2. Fizikalne in kemične lastnosti

Kadmij je kovina z atomskim številom 48 in relativno atomsko maso 112,4. Z gostoto $8,64 \text{ g/cm}^3$ spada med t. i. težke kovine. Njegovo tališče je pri $320,9^\circ\text{C}$, vrelišče pa pri 767°C . Njegova kovinska barva je srebrno-bela, je sijajen, koven in mehak (Svetina Veder 2010).

Kot predstavnik prehodnih kovin 12. skupine periodnega sistema elementov ima kadmij podobne lastnosti kot cink in živo srebro. Razporeditev kadmijevih elektronov je enaka kot pri cinku, zato imata elementa tudi podobne kemijske lastnosti. Kadmij je po navadi dvovalenten in stabilen, pogosto kot kadmijev sulfid (CdS). Tvori lahko različne spojine. Od njihove narave pa je odvisna topnost in mobilnost kadmija v raztopini in v tleh. Tvori lahko tako hidrokside kot tudi kompleksne ione (WHO 1992).

V oksidacijskih pogojih in pri nizkem pH je kadmij topen in mobil. Z naraščanjem pH pa njegova koncentracija v raztopini pada; najprej zaradi povečane adsorpcije, nato zaradi omejene topnosti karbonatov, oksidov in hidroksidov. Ob prisotnosti žvepla in v redukcijskih pogojih se sprošča kot kadmijev sulfid (CdS) (Svetina Veder 2010).

3.3. Kadmij v okolju

Biogeokemično kroženje kadmija skozi ekosisteme je močno zaznamovala industrijska revolucija s svojimi antropogenimi vplivi. Glavna vira kovin sta predvsem kurjenje fosilnih goriv in ekstrakcija barvnih kovin. Zaradi toksičnosti kadmija in relativne pogostosti v industrijskem in tudi urbanem okolju obstaja veliko zanimanja za študije virov in prenosa kadmija v okolju (Cullen in Maldonado 2013).

3.3.1. Kadmij v tleh

Vsebnost kadmija v tleh je višja v sedimentnih kamninah, predvsem v fosfatnih depozitih in črnih skrilavcih. Ker so kadmijevi minerali zelo redki, je večina kadmija v mineralih, kjer ta zamenja njemu sorodni element, predvsem cink v mineralu sfalerit (ZnS). Edini poznani kadmijev rudni mineral – grinokit (CdS) – se lahko pojavlja v nahajališčih sfalerita. Antropogeni viri kadmija v tleh so fosfatna gnojila, blato iz čistilnih naprav ter v rudarstvu in metalurgiji cinkovih in sulfidnih rud.

Preperevanje matične kamnine, ki vsebuje kadmij, je bilo do prihoda človeka poglaviti vir kadmija v tleh. Precej manj konstanten, vendar v znatnih količinah, je kadmij, ki se v obliki usedlin kopiči ob vulkanskih izbruhih. Drugi geogeni (naravni) viri kadmija v tleh so še gorenje biomase, pršenje morja in morski biogeni aerosoli (Cullen in Maldonado 2013). Človek je s svojimi dejavnostmi prispeval nove poti kadmija v tla. Po direktni poti se tako ta kovina kopiči v tleh zaradi proizvodnje, rabe in odlaganja izdelkov, ki jo vsebujejo.

3.3.2. Biološka dostopnost in bioakumulacija kadmija

Na razpoložljivost kadmija rastlinam ali drugim organizmom vpliva tako sama celokupna vsebnost prvine v tleh kot tudi rastlinam (ali organizmom) dostopni delež le-te. Poleg biotičnih faktorjev (vrsta rastline, razvejanost koreninskega sistema ...) lahko na dostopnost vplivajo tudi abiotični faktorji, kot so pH tal, vsebnost gline, redoks potencial, organska snov v tleh, prisotnost sorodnih prvin in velikost talnih delcev.

3.3.3. Vpliv kadmija na zdravje

Kadmij je za človeka toksičen karcinogen kemijski element, ki nima biološke funkcije v telesu. Najbolj izpostavljen organ pri človeku so ledvice, ki absorbirajo do 90 % vsega kadmija. V celicah ledvične skorje se veže na nizkomolekularen protein – metalotionein. Nastali proteinski kompleks se transportira v ledvice, kjer se filtrira skozi glomerule in reabsorbira v proksimalne tubule, kjer proteini razgradijo in sprostijo kadmij, ta pa poškoduje celice ledvic. Pri kronični izpostavljenosti večjim vsebnostim kadmija so možne poškodbe in propad kostne mase. Dokazano je, da je to rakotvorna snov, v kolikor je v telo vnesen z dihanjem, ne pa tudi z zaužitjem hrane. Slednja pot kadmija je pogosta pri nekadilcih (UNEP 2010).

3.4. Tla

Tla so ključnega pomena za obstoj življenja na Zemlji. Od njihove kakovosti je v veliki meri odvisna narava rastlinskih ekosistemov in sposobnost pokrajine, da podpira življenje vseh živalskih vrst v njej (Brady in Weil 1998). Človek je skozi svoj celotni razvoj močno zaznamoval okolje – torej tudi tla. Prvotno je nanje vplival predvsem neposredno s kmetijsko dejavnostjo (paša živali, sajenje določenih rastlinskih vrst, uporaba gnojil in fitofarmacevtskih sredstev ...) in urbanizacijo. Pozneje, v času industrializacije, pa tudi posredno s posledicami kurjenja fosilnih goriv, odlaganjem odpadkov, obdelavo rude in z drugimi industrijskimi procesi, ki v tla vnašajo različne snovi. Le-te pogostokrat krojijo razvoj rastlinskih vrst in s tem vplivajo na celotno prehranjevalno verigo. V splošnem lahko opredelimo pet bistvenih funkcij tal (Brady in Weil 1998), ki jih te imajo za ekosisteme:

1. filtriranje meteoritnih in napajanje podzemnih voda,
2. kroženje hranil in organskih odpadkov,
3. pridelava biomase,
4. habitat za talne organizme,
5. nosilni medij za človekovo infrastrukturo.

Tla so heterogena zmes, katere sestavine so prisotne v vseh treh agregatnih stanjih (3-fazni sistem) in so produkt pedogeneze. To je proces nastajanja in razvoja tal, ki je podvržen tlotvornim oz. pedogenetskimi dejavnikom (matična podlaga, podnebje, živi organizmi, topografija in čas). Ti v končni fazi torej vplivajo na lastnosti tal.

V trdni fazi so prisotni mineralni delci kot tudi organska snov. V večini talnih tipov prevladujejo mineralni delci, skupaj pa zavzemajo približno polovico prostornine. Trdna faza tal je odvisna predvsem od geoloških in klimatskih pogojev in je zato prisotna v relativno enakem deležu skozi daljša obdobja. Preostali del prostornine zavzemata tekoči (voda) in plinasti del (zrak). Prisotna sta v dinamičnem ravnovesju. Na njuno razmerje v tleh močno vplivajo vremenske razmere (padavine in temperatura).

Voda je v tleh prisotna v obliki raztopine, v kateri so raztopljene različne organske in anorganske snovi. Pomembna vloga vode v tleh je ta, da predstavlja transportno sredstvo za hranila, ki so tako lažje dostopna za rastline. Pomembna lastnost talne raztopine je njena kislost oziroma bazičnost, ki posledično vpliva na interakcije med trdno in tekočo fazo. Od te

lastnosti je torej v veliki meri odvisno, katere snovi in v kakšni količini so prisotne v raztopini in tako na voljo tudi za rastline.

Poleg mineralov in organske snovi so v trdni obliki prisotni tudi drobni delci, razpršeni v talni raztopini. Ti koloidni delci zaradi svojih fizičnih in kemičnih lastnosti v veliki meri prispevajo k izmenjavi kationov in anionov v raztopini in s tem vplivajo na lastnosti tal.

3.4.1. Tekstura tal

Tako v naravnih kot tudi antropogenih ekosistemih se mnogi procesi odvijajo pod vplivom fizikalnih lastnosti tal. Od njih je odvisno, kakšen bo pretok vode in zraka skozi talne profile in koliko bo dostopnega rastlinam za rast. Prav tako je od njih odvisna pot hranil in onesnaževal v tleh ter zmožnost tal, da nudijo rastlinam hranila v njim dostopni obliki. Pedologi zato lahko tlom (na terenu ali v laboratoriju) določijo fizikalne lastnosti, ki jih opredeljujejo.

Povezovanje mineralnih delcev in organske snovi v tleh v skupke oz. agregate imenujemo **struktura tal**. Strukturni agregati se različno prilegajo med seboj in tako nastanejo med njimi prazni prostori različnih dimenzij – pore. V njih se zadržujeta voda (oz. raztopina) in zrak v različnih razmerjih. Pore so različnih oblik in velikosti, med katerimi ima vsaka določene funkcije. Mikropore hranijo vodo za rastline, mezopore nudijo prostor koreninskim laskom rastlin in glivam, makropore pa so pomembne za zračnost tal. Vzorec razporeditve strukturnih agregatov in pór, ki jih določa struktura tal, vpliva na pretok vode, zraka in toplote skozi tla. **Gostota tal** ($\rho = m/V$) je razmerje med maso in volumnom tal. Ločimo dva pojma: gostota trdne faze tal (angl. particle density; $\rho_t = m_t/V_t$) je razmerje med maso tal in volumnom strukturnih agregatov ter volumska gostota tal (angl. bulk density; $\rho_b = m/V$), ki je razmerje med suho maso tal in neporušenim volumnom tal (trdna faza + pore). Razlika med gostoto trdne faze in volumsko gostoto tal je volumen, ki ga zavzemajo póre. **Poroznost tal** torej predstavlja volumski delež pór v izbranem volumnu tal. Vsebnost vode, ki se v tleh zadrži po tem, ko je gravitacijska voda odtekla in so tla nasičena, imenujemo **poljska kapaciteta**. Rastlinam razpoložljiva voda je razlika med njo in točko venenja (najnižji vodni potencial, pri katerem lahko rastlina še črpa vodo iz tal). Poleg omenjenih fizikalnih lastnosti lahko tlom določamo tudi **barvo, temperaturo in konsistenco**.

Mineralni delci so v tleh prisotni v različnih velikostih, ki zavzemajo več velikostnih stopenj – od nekaj metrskih balvanov do za oko nezaznavnih glinenih delcev ($\varphi < 2 \mu\text{m}$). Vsak velikostni razred ima svoje značilnosti. **Tekstura tal** je razmerje med mineralnimi delci različnih velikostnih skupin, ki so manjši od 2 mm. Te so: glina, melj ($2 \mu\text{m} < \varphi < 63 \mu\text{m}$) in pesek ($63 \mu\text{m} < \varphi < 2 \text{mm}$). Večje delce imenujemo skelet ali kamninski drobir in, z izjemo karbonatnih kamnin (raztapljanje apnenca), ne vplivajo na kemijske lastnosti tal. Imajo majhno specifično površino (razmerje med zunanjo površino delcev in izbranim volumnom ali maso tal), zato njihova prisotnost v tleh pripomore k večji zračnosti tal in manjši zadrževalni sposobnosti vode in hranil. Poleg tega lahko vplivajo na možnost obdelovanja tal (Zupan, 1998).

Delce, manjše od 2 mm, razdelimo po velikosti (padajoče) na tri **velikostne frakcije**:

a) PESEK

Sem spadajo delci, ki so manjši od 2 mm, vendar večji od melja, to je 20–63 μm , odvisno od meje uporabljene teksturne klasifikacije. Kljub temu, da imajo večjo specifično površino od skeleta, imajo majhno sposobnost zadrževanja vode (nevarnost suše), hranil in kemikalij (majhna kationska izmenjevalna kapaciteta – KIK). Hkrati ti delci povečajo zračnost in pospešijo segrevanje tal. Vidni so s prostim očesom. Lahko so okrogli ali oglati in nimajo kohezivnih lastnosti, tj. se ne lepijo skupaj.

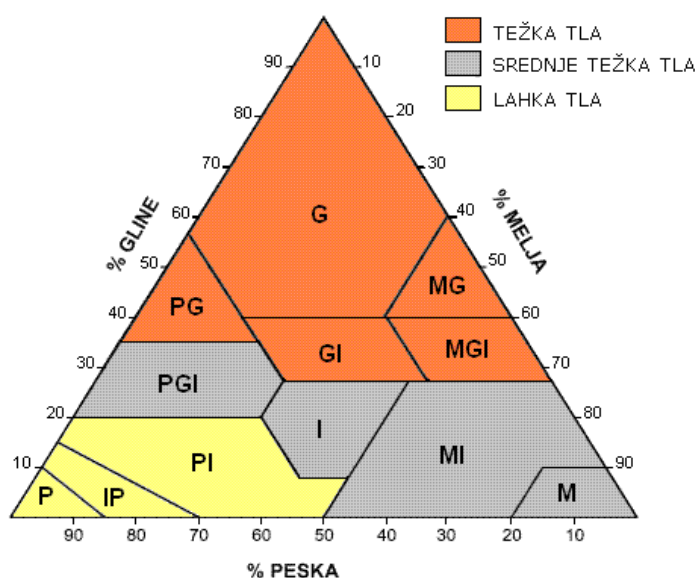
b) MELJ

Delci, manjši od peska, vendar večji od gline (2 μm), s prostim očesom niso vidni. Kljub podobni obliki kot pesek imajo zaradi manjše velikosti in večje specifične površine že večji vpliv na kemijske lastnosti tal (KIK), vendar še vedno prevladuje vpliv na fizikalne lastnosti. V primerjavi s peskom imajo manjše in bolj številčne pore med delci, zato bolje zadržujejo vodo. Tudi delci melja niso lepljivi in nimajo plastičnih lastnosti. Poleg kremenca so v tej velikosti prisotni tudi drugi primarni silikatni minerali in sekundarni minerali.

c) GLINA

Zgornja meja velikosti glinenih delcev je pri večini teksturnih klasifikacij postavljena na 2 mikrometra. Njihova velika specifična površina jim daje velike potenciale, da adsorbirajo vodo in druge substance – velika kationska izmenjevalna kapaciteta. Gibanje zraka in vode je skozi številne majhne pore gline upočasnjeno. Delci gline so lepljivi, kadar so namočeni z vodo. Glineni minerali so predvsem sekundarni silikatni minerali. Poleg njih so prisotni tudi železovi in manganovi oksidi in hidroksidi.

Teksturni razredi opredeljujejo tla glede na razmerje med velikostnimi frakcijami (pesek, melj, glina) v njih. Ti razredi so opredeljeni v teksturnih klasifikacijah. Najpogosteje se uporablja ameriško klasifikacijo USDA (United States Department of Agriculture). Teksturne razrede za posamezne vzorce se določi s pomočjo teksturnega trikotnika.



Slika 1: Teksturni trikotnik ameriške teksturne klasifikacije

(Vir: https://sl.wikipedia.org/wiki/Tekstura_tal#/media/Slika:Tekstura_tal.gif)

4. METODE DELA

Diplomsko delo temelji na empirični raziskavi, opravljeni med praktičnim usposabljanjem na Norveškem.

Uporabljene so bile sledeče praktične metode dela: vzorčenje tal, kemična in fizikalna analiza vzorcev v laboratoriju, statistična obdelava podatkov, analiza rezultatov in preverjanje napake meritev.

Metode dela v okviru teoretične osnove zajemajo: pregled dosedanjih raziskav, virov in literature, primerjave rezultatov lastne raziskave s spoznanji drugih raziskav, predstavitev sklepov oz. zaključkov.

4.1. Načrtovanje raziskave

Pred začetkom raziskave sem opredelil cilj raziskave in z delovnim mentorjem izbral najbolj primerne metode in pripomočke. Izbrane metode in opremo smo najprej testirali s pomočjo testnih vzorcev tal.

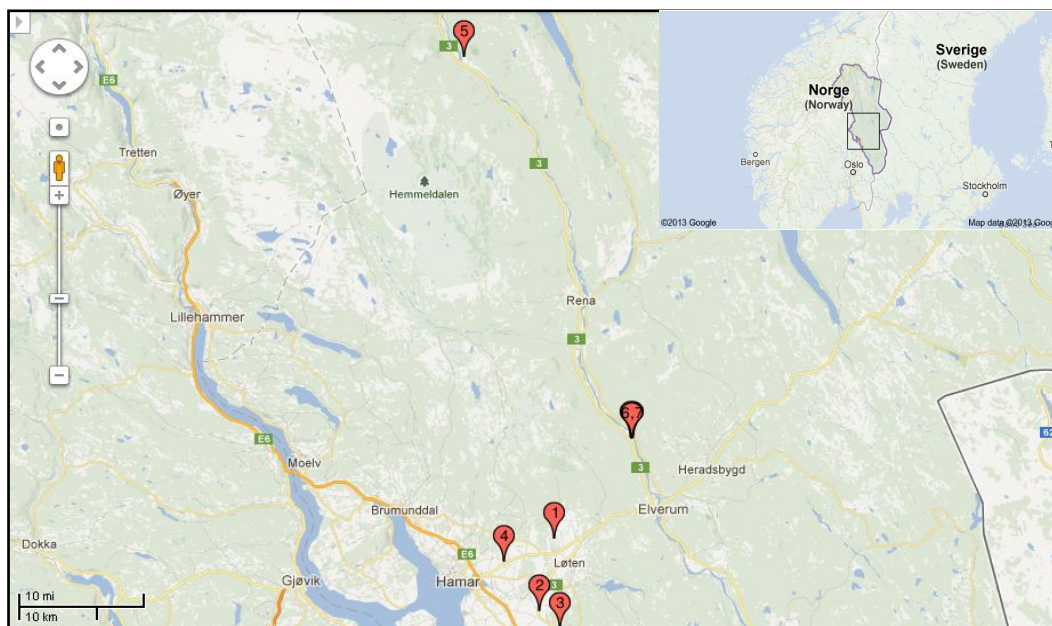
V pripravo je bil vključen tudi pregled relevantne literature, ki se je navezovala tako na izbrane preiskovance (kadmij in arzen v tleh) kot tudi na uporabljene metode.

4.2. Vzorčevanje tal

Regija Hedmark ima subarktično podnebje, za katero so značilne dolge in mrzle zime (povprečna januarska temperatura je $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$) ter kratka in mila poletja (povprečna julijska temperatura je $10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Količina padavin skozi leto je majhna (800 mm letno), večina pade med majem in avgustom. Vzorci za to raziskavo so bili pridobljeni v začetku maja, ko so se tla odmrznila.

Vzorčna mesta so bila izbrana glede na matično podlago. Da bi v raziskavi zajeli različne tipe tal z različno mineralno sestavo, smo vzorce odvzeli na sedmih lokacijah, ki so: na granitni podlagi (3 vzorci), peščenjaku (1 vzorec) ter skrilavcu in apnencu (3 vzorci). Vsa vzorčna mesta se nahajajo na njivskih površinah v regiji Hedmark na Norveškem (občine Hamar, Løten, Stange, Storelvdal in Elverum).

Ker vsebnost organske snovi vpliva na večjo vsebnost kovin, smo se tej izognili na način, da smo vzorce tal pobirali na globini 40 cm, kjer je količina organske snovi občutno manjša. Vzorce (približno 5 kg) smo odvzeli s pomočjo plastične lopatke in odvzeto zemljino shranili v plastičnih vrečkah. Po odvzemu so bili vzorci do nadaljnje uporabe shranjeni v hladilnici pri temperaturi okoli $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$. S tem smo se izognili vplivu mikrobiološke aktivnosti, ki lahko spremeni kemijsko sestavo tal (ISO 10381-6:2009).



Slika 2: Lokacije vzorčnih mest v regiji Hedmark, Norveška (Google, 2013)

4.3. Določanje fizikalno-kemijskih lastnosti tal

Da bi pridobili podatke o lastnostih tal, ki so jih imeli odvzeti vzorci, smo izvedli štiri analize. Ugotavljali smo sledeče lastnosti tal: vsebnost organske snovi, poljsko kapaciteto, električno prevodnost in pH tal.

Vsebnost organske snovi v tleh in poljsko kapaciteto tal smo določili v skupnem postopku. Odmerili smo 20 g tal in jih vstavili v Büchnerjev lijak, obložen s filtrirnim papirjem. Lijake smo postavili na erlenmajerice in jim dodali zadostno količino destilirane vode ter jih prekrili s plastično folijo in postavili v hladilnico, da smo preprečili evaporacijo. Ko je odvečna voda odtekla, smo vzorce stehali v izparilnicah in tako dobili mokro maso. Nato smo vzorec postavili v sušilnik na 105 °C za 24 ur in ponovno stehali, da smo dobili suho maso. Iz razlike obeh mas smo izračunali maso vode (oz. njen delež od celotne mokre mase), ki so jo tla lahko zadržala – to je bil rezultat poljske kapacitete.

Vzorce smo nato z izparilnicami vstavili za 30 minut v žarilno peč in jih žgali pri 550 °C. Ponovno smo jih stehali in tako dobili maso mineralne snovi. Delež organske snovi smo dobili z razliko med suho maso in maso mineralne snovi.

Druga dva testa sta bila namenjena meritvi pH in električne prevodnosti. V ta namen smo po 10 g vsakega vzorca razredčili v epruvetah s 25 mL destilirane vode. Vzorce smo stresali 3 minute in pustili usedati 2 uri. S pomočjo prenosnega merilnika pH in konduktometra smo nato izmerili električno prevodnost in pH raztopine.

Preglednica 1: Fizikalno-kemijske lastnosti vzorcev tal

Št. vzorca	1	2	3	4	5	6	7
Lokacija	Kmetija Morthov, občina Løten	Kmetija Gaustad, občina Stange	Kmetija Brattvoll, občina Stange	Šola Blæstad, občina Hamar	Šola Evenstad, občina Stor-Elvdal	Kmetija Sætersmoen (Z), občina Elverum	Kmetija Sætersmoen (V), občina Elverum
pH	6,22	7,15	6,15	6,77	5,94	6,29	6,27
OS (%) ¹	6,2	6,1	4,0	8,5	2,8	3,0	4,3
EC (µS/cm) ²	128,6	254,0	108,7	121,2	92,9	72,2	72,2
PK (%)	29,4	28,5	27,2	36,1	34,6	25,9	32,4
Matična podlaga	Skrilavec	Skrilavec	Granit	Skrilavec	Peščenjak	Granit	Granit
Tekstura tal	peščena tla	ilovnat pesek	Peščena ilovica	ilovnat pesek	Meljasta ilovica	Peščena ilovica	Peščena tla
Vrsta sedimenta	Morena	Morena	Morena	Morena	Fluvialni sediment	Glaciofluvialni sediment	Fluvialni sediment

¹ Delež organske snovi je še vedno precej visok, zato velja previdnost pri analizi podatkov.

² Električna prevodnost je merilo ionov v vodi in je odvisna od koncentracije elektrolita v vodi.

4.4. Priprava vzorcev (sušenje, sejalna in hidrometrška analiza)

Za analizo kadmija smo približno 1,5 kg vzorca sušili 24 ur v sušilni peči pri 120 °C.

Po sušenju smo kvantitativno določali teksturo tal z mehansko analizo, in sicer z metodo sejanja skozi sita z različno velikimi odprtini. Zaradi omejitve višine aparata smo analizo izvedli v dveh fazah. V prvi smo uporabili sita dimenzij (od zgoraj navzdol) 8, 4, 2, 1, 0,710 in 0,500 mm. Material smo na sitih tresli pri različnih amplitudah, dokler nismo dobili končne porazdelitve frakcij. Preostali material (<0,5 mm = 500 µm) smo nato v drugi fazi frakcionirali na sitih z dimenzijami 355, 250, 180, 125, 90 in 63 µm. Vse dobljene frakcije smo nato skrbno odstranili s sit in jih zapakirali ter vsako posebej stehtali.

Sledila je sedimentacijska metoda, s katero določamo hitrost usedanja delcev različnih velikosti v stoječi vodi. Za hidrometrško analizo smo od materiala, ki je ostal po prvi fazi sejalne analize, odvzeli približno 50 g. Omenjeno količino materiala vsakega vzorca smo razredčili v čaši s 300 mL destilirane vode in dobljeno raztopino nato v merilnem valju zmešali z 20 mL raztopine natrijevega heksametafosfata gostote 50 g/L. Valj smo nato napolnili do litrske oznake (1 L) in ga pokritega ročno dobro pretresli. Z odčitavanjem oznak na areometru, ki smo ga potopili v valj, smo nato v določenih časovnih presledkih (60 s, 105 s, 4 min, 15 min, 30 min, 4 h in 24 h) dobili vrednosti, ki so nam po izračunu podale velikostno porazdelitev delcev, manjših od 63 µm – melja in gline.

Vse dobljene teksturne frakcije za vsak vzorec tal smo v nadaljnjih kemijskih analizah kadmija v tleh ločeno analizirali.

4.5. Ekstrakcija vzorcev in kemijska analiza

Privzem kadmija v rastlino in posledično njegova strupenost za organizme ni preprosto celokupna koncentracija kadmija v tleh, temveč je to njegov del, ki je dostopen za organizme; to je biodostopnost. Biodostopna vsebnost kadmija je del njegove celokupne vsebnosti, ki se zaradi šibke vezanosti v tleh lahko prenese iz tal v žive organizme (Leštan, 2002).

Da bi dobili vsebnost celokupnega in biološko dostopnega oz. izmenljivega kadmija v vzorcih tal, smo za ekstrakcijo uporabili dve različni metodi. Vsaka od njiju naj bi bila podobna naravnim procesom. Za ekstrakcijo je bil uporabljen material iz prve sekcije (sušen na 80 °C).

Ekstrahirani so bili vsi velikostni redi vzorcev, razen največjih dveh, torej so bili ekstrahirani delci tal s premerom velikosti: <63 µm, 63–90 µm, 90–125 µm, 125–180 µm, 180–250 µm, 250–355 µm, 355–500 µm, 500–710 µm, 710–1000 µm, 1000–2000 µm in 2000–4000 µm. Od vsake velikostne frakcije (11) vseh sedmih vzorcev smo za vsako od metod odtehtali potrebno količino vzorca za nadaljnjo analizo kadmija.

Vzorec za analizo kadmija smo po potrebi zdrobili, ponovno presejali in ročno odstranili morebitne večje organske delce. Slednje smo storili tako, da smo s pomočjo pipete na urnem steklu odpihali organske delce in jih odstranili s tankim čopičem.

Za izmenljivi kadmij smo 2 g od vsakega vzorca čez noč pripravljali 16 ur na stresalniku in od njega ekstrahirali v 20 mL 1 M NH₄Ac (amonijev acetat) z znižano vrednostjo pH za 1 enoto od pH vzorca tal. Nato je bil ekstrakt filtriran čez filtre iz steklenih vlaken, skladno s standardom ISO 17402:2008.

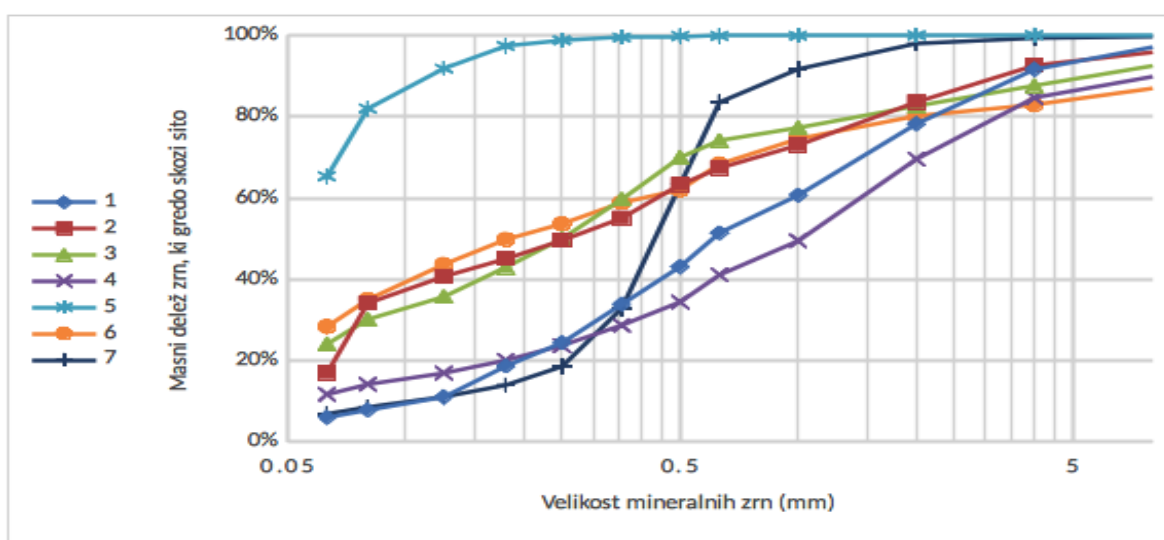
Za določitev celokupnega kadmija smo razgradili po 1 g od vsakega vzorca s pomočjo kislinskega razklopa v 20 mL 7 M HNO₃ s segrevanjem na 120 °C za 30 minut. Sledilo je filtriranje vzorcev skozi filtre iz steklenih vlaken, skladno s standardom ISO 17586:2016.

Analiza kadmija je bila narejena s pomočjo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS) na napravah Varian GTA100 in Varian VGA77.

5. REZULTATI RAZISKAVE

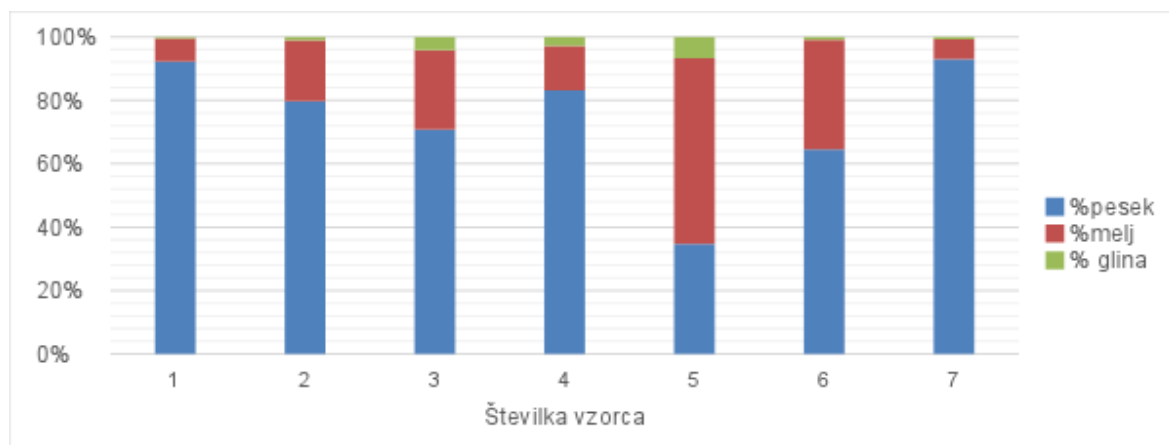
5.1. Porazdelitev velikosti delcev

Spodnji graf (Slika 3) predstavlja rezultate suhe sejalne analize, ki je bila opravljena po postopku, zapisanem v poglavju 4.4. Iz njega je razvidna porazdelitev velikosti mineralnih delcev za vsakega od sedmih vzorcev z različnih lokacij. Pri vseh vzorcih, z izjemo št. 5, prevladuje pesek (72–93 %), kar pomeni, da so ti vzorci vzeti iz lahkih peščenih tal. Delci gline in melja (<63 μm) v vzorcu št. 5 predstavljajo 65 % mase, medtem ko od preostalih mineralnih delcev predstavlja fini pesek (premer 63–180 μm) še 32 %. V vzorcu št. 7 je le 7 % mase v frakciji gline ali melja in prav toliko finega peska, vendar je kar 71 % mase v frakciji srednjezrnatega peska (180–630 μm), medtem ko imata vzorca št. 1 in 4 več grobozrnatega (0,63–2 mm; 34 oz. 41 %), imajo vzorci št. 2, 3, in 6 večji delež fino-zrnatega peska (34 %, 23 % oz. 27 %).



Slika 3: Porazdelitev velikostnih frakcij mineralnih zrn

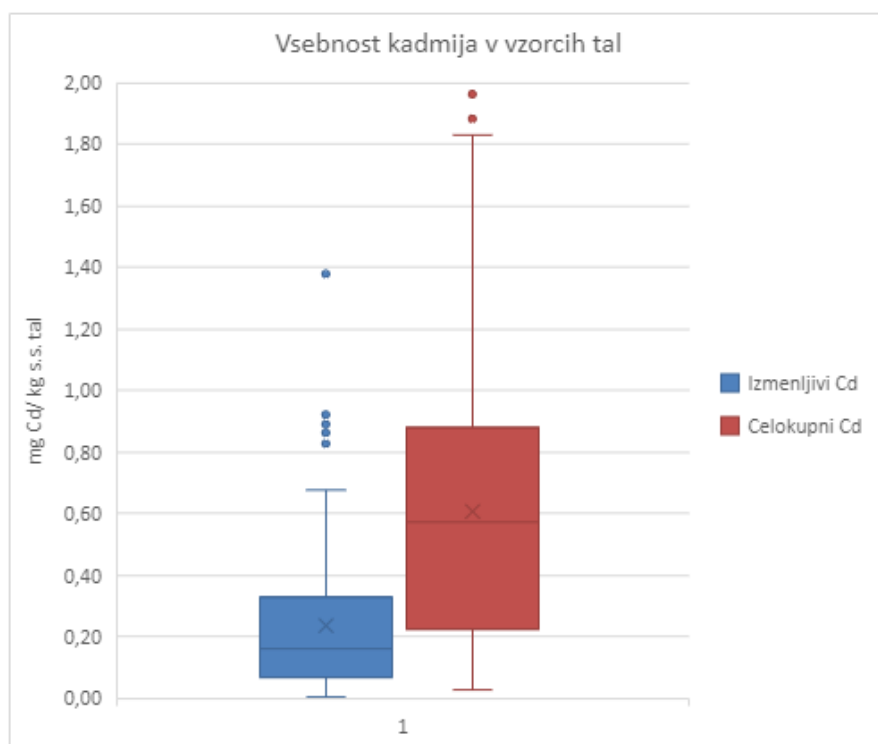
Z namenom pridobiti tudi razmerja med teksturnimi razredi (glina, melj in pesek) je bila narejena tudi hidrometrška analiza, katere postopek je prav tako predstavljen v poglavju 4.4. To razmerje je razvidno iz spodnjega grafa (Slika 4), v kateri predstavlja delež peska (63–2000 μm) modri stolpec. Nad njim je še rdeči stolpec, ki predstavlja delež melja (2–63 μm) v posameznem vzorcu, in še zeleni, ki predstavlja zelo majhen delež gline (<2 μm) v vseh vzorcih. Iz deleža peska, ločenega v sejalni analizi, lahko sklepamo, da je največji delež gline mogoče najti v vzorcu št. 5. Rezultati s hidrometrške analize so pri tem vzorcu pokazali večje odstopanje od realističnih vrednosti, ki ga nismo znali pojasniti. Zato je treba to vrednost vzeti z zadržkom.



Slika 4: Prikaz razmerij med teksturnimi razredi po vzorcih tal

5.2. Vsebnost celokupnega in izmenljivega kadmija v vzorcih

Rezultati 77 vzorcev iz enajstih različnih velikostnih frakcij, ki so bili pridobljeni po postopku, opisanem v poglavju 4.5, so predstavljeni na Slika 5. Tu so prikazane tako vrednosti celokupnega kot tudi izmenljivega kadmija. Mediana vzorcev celokupnega kadmija je okoli 0,6 mg/kg vzorca, pri izmenljivem kadmiju pa je mediana vzorcev okoli 0,16 mg/kg.



Slika 5: Vsebnost izmenljivega in celokupnega kadmija v velikostnih frakcijah vzorcev tal ($n = 77$)

Spodnji preglednici prikazujeta srednje vrednosti vsebnosti kadmija v posameznih velikostnih frakcijah, pridobljenih iz sedmih vzorcev z različnih lokacij. Ker je bilo v raziskavi uporabljenih le sedem vzorcev iz prav toliko vzorčnih mest, je treba spodnje rezultate obravnavati z mero previdnosti. Vzorec porazdelitve kadmija po velikostnih frakcijah je bil tako pri celokupnem kot tudi izmenljivem kadmiju zelo podoben. Kot je razvidno iz *Preglednica 2*, je največja vsebnost

celokupnega kadmija prisotna v velikostnih frakcijah med 180 in 355 μm , ki ustreza srednjezrnatemu pesku. Pri izmenljivem kadmiju (Preglednica 3) pa je največja vsebnost v frakcijah od 180 do 500 μm . Vsebnost kadmija je padala sorazmerno z velikostjo mineralnih delcev v manjših oz. večjih frakcijah.

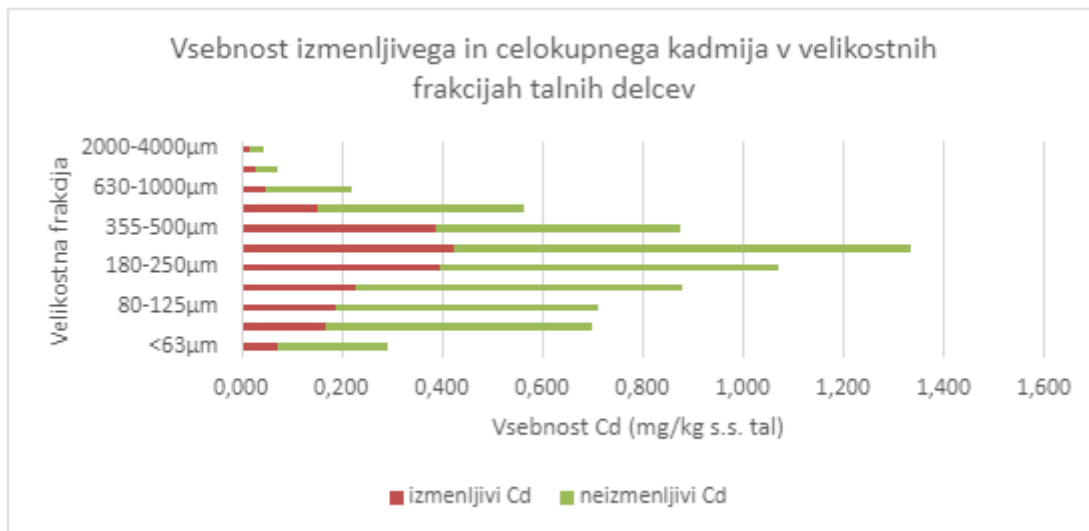
Preglednica 2: Statistična porazdelitev vsebnosti celokupnega Cd po velikostnih razredih delcev tal

Velikostna frakcija		Vsebnost celokupnega kadmija			
Št.	Razpon velikosti talnih delcev	Aritm. sredina ($\bar{x}$; [mg/kg s.s. tal])	Stand. odkl. (σ ; [mg/kg s.s. tal])	Min [mg/kg s.s. tal]	Max [mg/kg s.s. tal]
0	<63 μm	0,281	0,088	0,157	0,395
1	63–80 μm	0,627	0,190	0,308	0,865
2	80–125 μm	0,691	0,191	0,388	0,912
3	125–180 μm	0,784	0,196	0,449	1,006
4	180–250 μm	1,260	0,496	0,635	1,882
5	250–355 μm	1,304	0,518	0,610	1,962
6	355–500 μm	0,854	0,191	0,510	1,144
7	500–630 μm	0,540	0,142	0,295	0,717
8	630–1000 μm	0,190	0,085	0,094	0,325
9	1000–2000 μm	0,088	0,050	0,045	0,193
10	2000–4000 μm	0,077	0,084	0,028	0,265

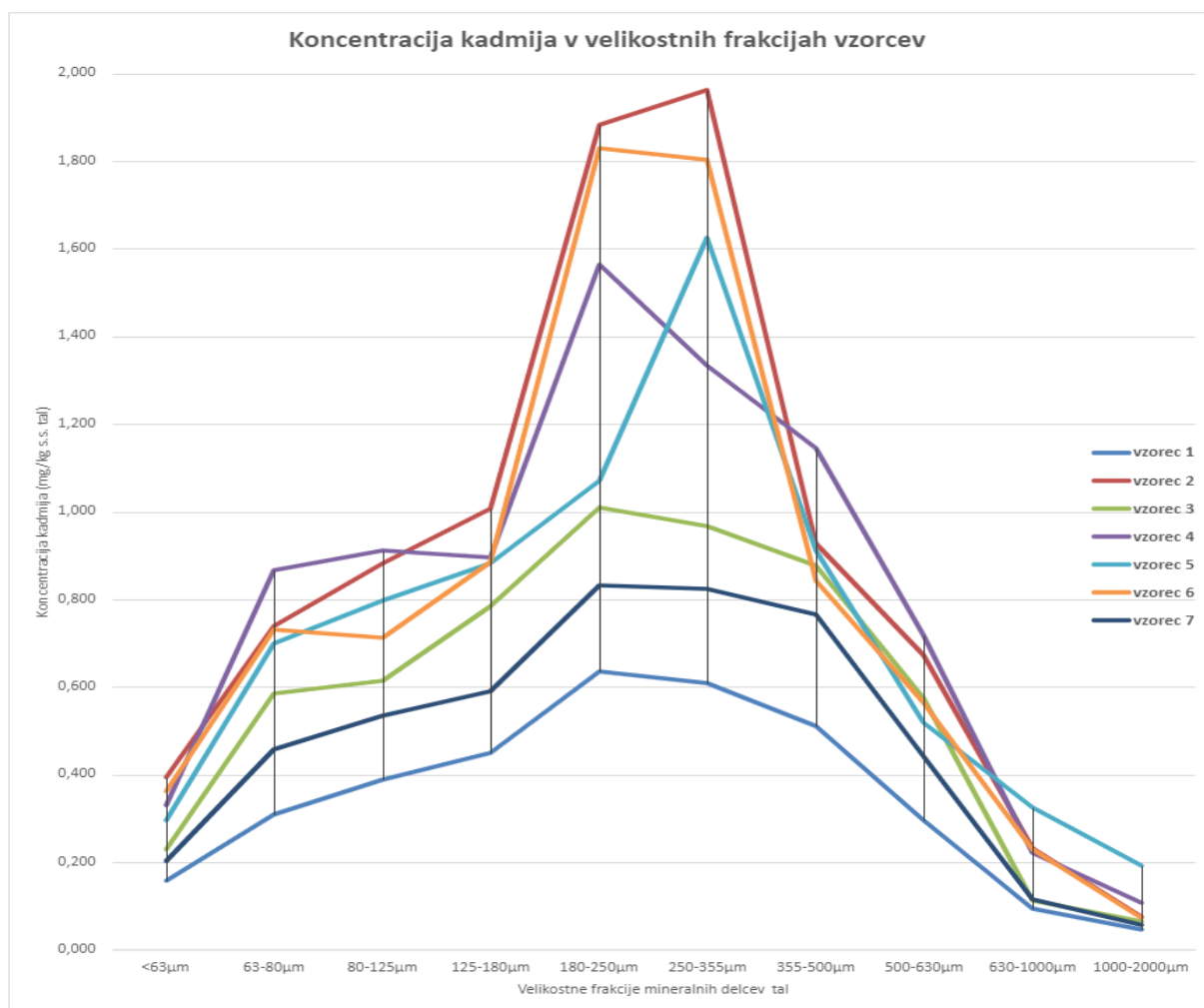
Preglednica 3: Statistična porazdelitev vsebnosti izmenljivega Cd po velikostnih razredih delcev tal

Velikostna frakcija		Vsebnost izmenljivega kadmija			
Št.	Razpon velikosti	Aritm. sredina ($\bar{x}$; [mg/kg s.s. tal])	Stand. odkl. (σ ; [mg/kg s.s. tal])	Min [mg/kg s.s. tal]	Max [mg/kg s.s. tal]
0	<63 μm	0,086	0,045	0,031	0,161
1	63–80 μm	0,199	0,104	0,069	0,381
2	80–125 μm	0,221	0,125	0,075	0,457
3	125–180 μm	0,245	0,137	0,082	0,499
4	180–250 μm	0,465	0,265	0,145	0,922
5	250–355 μm	0,566	0,428	0,151	1,379
6	355–500 μm	0,459	0,285	0,137	0,863
7	500–630 μm	0,210	0,137	0,059	0,411
8	630–1000 μm	0,062	0,038	0,019	0,119
9	1000–2000 μm	0,052	0,056	0,010	0,170
10	2000–4000 μm	0,046	0,074	0,006	0,212

Izmenljivi kadmij kot del celokupnega je razviden iz spodnjega grafa (Slika 6), ki prikazuje povprečne vrednosti (sedmih vzorcev) po velikostnih frakcijah. Celokupna vrednost predstavlja seštevek izmenljivega in neizmenljivega kadmija.



Slika 6: Vsebnost izmenljivega in celokupnega kadmija v velikostnih frakcijah mineralnih delcev tal



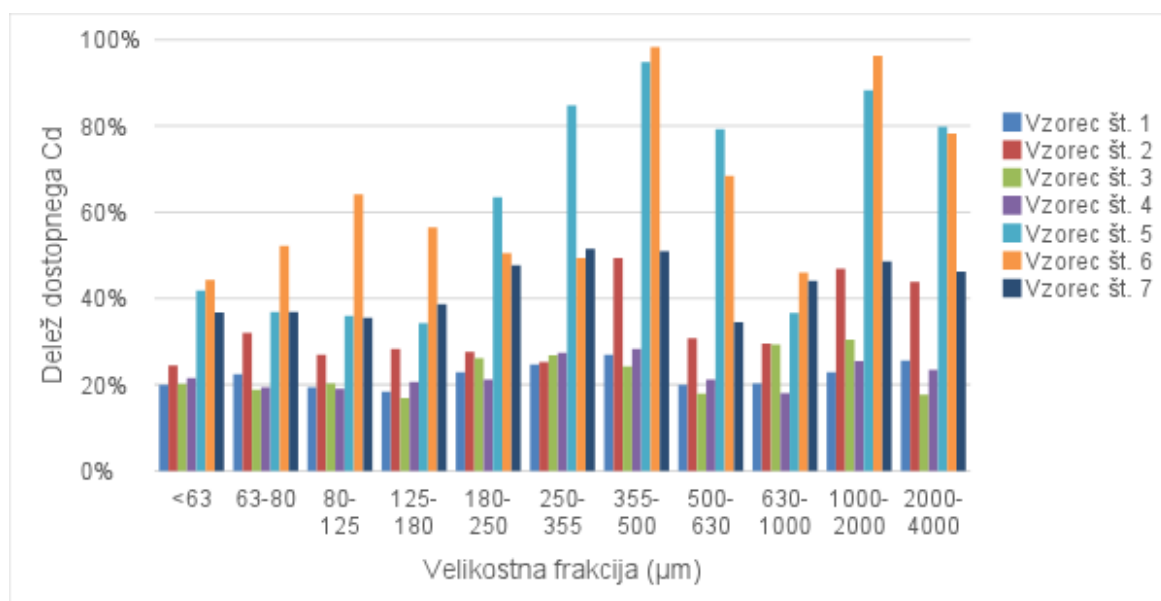
Slika 7: Koncentracija celokupnega kadmija v velikostnih frakcijah vzorcev

5.3. Rastlinam dostopen kadmij

Z namenom, da bi izvedeli, koliko kadmija je dostopnega rastlinam v vsaki velikostni frakciji, smo izračunali količnik med izmenljivim in celokupnim kadmijem po formuli:

$$\text{Dostopni Cd (\%)} = \frac{\text{izmenljivi [Cd]}}{\text{celokupni [Cd]}} \times 100$$

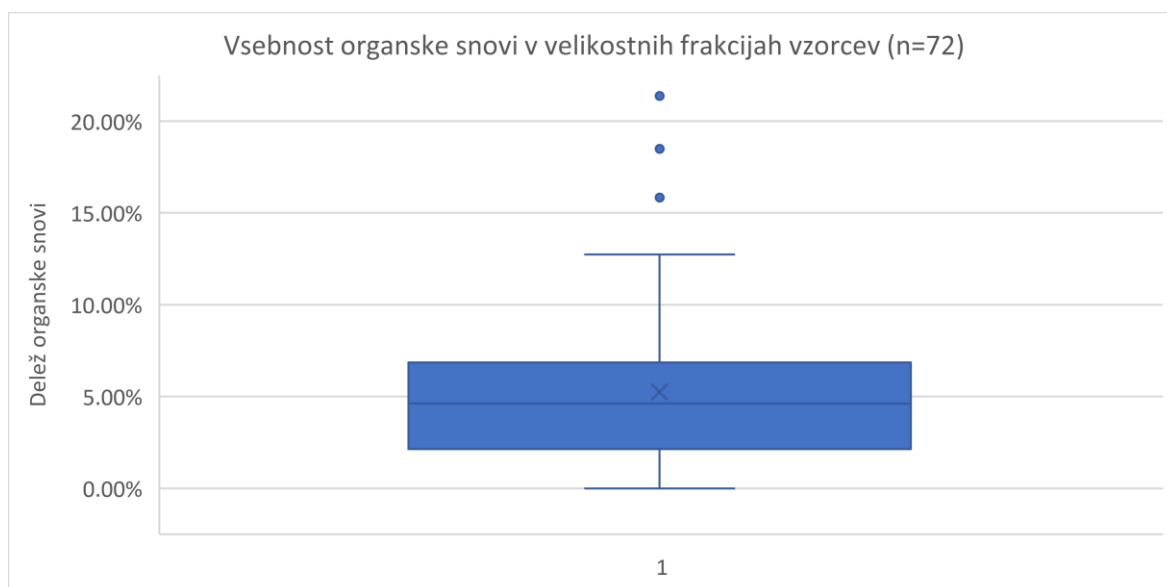
Večji odstotek določene frakcije pomeni, da je več kadmija prisotnega v obliki, ki je rastlinam lažje dostopen in ima tako večjo možnost za prehod iz tal v rastline in naprej po prehranjevalni verigi. Kot je razvidno s Slika 8, je vidna velika razlika med posameznimi vzorci. Posebej izstopata vzorca 5 in 6, ki v velikostnih frakcijah 355–500 in 1000–2000 µm celo dosežeta (in presežeta) vrednost 90 % rastlinam dostopnega kadmija. Ostale vrednosti po velikostnih razredih se gibljejo med 17 in 52 %. Na spodnjem koncu so vzorci št. 1, 3 in 4, katerih deleži dostopnega kadmija ne presežejo 30 %.



Slika 8: Delež rastlinam dostopnega kadmija po velikostnih frakcijah mineralnih delcev tal

5.4. Vsebnost organske snovi

Da bi za povezavo z vsebnostjo kadmija pridobili podatke o porazdelitvi vsebnosti organske snovi po frakcijah, smo ločeno predstavili organsko snov v celokupnem in biodostopnem vzorcu. Razpršenost rezultatov je vidna na Slika 9.



Slika 9: Vsebnost organske snovi v velikostnih frakcijah mineralnih delcev tal

5.5. Analiza korelacijskih koeficientov

Preglednica 4: Pearsonov koeficient korelacije (r)

	pH	OS (%)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	PK (%)	Glina	Melj	Pesek	Cd (mg/kg)
pH	1,00							
OS (%)	0,68	1,00						
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0,81	0,47	1,00					
PK (%)	0,00	0,38	-0,15	1,00				
Glina	-0,44	-0,35	-0,21	0,42	1,00			
Melj	-0,42	-0,65	-0,20	0,07	0,79	1,00		
Pesek	0,43	0,63	0,21	-0,11	-0,83	-1,00	1,00	
Cd (mg/kg)	0,63	-0,04	0,40	-0,27	-0,14	0,06	-0,04	1,00

6. RAZPRAVA

Kot je razvidno iz rezultatov, so bile izmerjene najvišje vsebnosti izmenljivega (Preglednica 2) kot tudi celokupnega kadmija (Preglednica 3) v srednjezrnatem pesku (180–500 μm). Primerjava izvora tal (matična kamnina) z vsebnostjo kadmija v velikostnih frakcijah zemljine ni razkrila povezave med njima (Slika 7).

Ugotovljena je povezava med velikostjo delcev in vsebnostjo kadmija. Vsebnost celokupnega in izmenljivega kadmija narašča od najmanjših frakcij – melja in gline – do srednjezrnatega peska, nato z naraščanjem velikosti delcev vsebnost pada.

Rastlinam dostopni delež kadmija (količnik med celokupnim in izmenljivim; Slika 8) nima enake porazdelitve po velikostnih frakcijah. Opazen je nižji delež dostopnega kadmija pri vzorcih s skrilavca (imajo tudi večji delež organske snovi) v vseh velikostnih razredih. Prav tako je opazen dvojni vrh v velikostnih frakcijah 355–500 in 1000–2000 μm v vzorcih št. 2, 5, 6 in 7, ta pri vzorcih 5 in 6 celo presega 90-% delež.

Vzorčna mesta v tej raziskavi so bila izbrana tako, da bi predstavljala različne matične podlage (skrilavec, granit in peščenjak), na katerih so tla nastala. Kot je razvidno iz rezultatov (Preglednica 2 in Preglednica 3), na porazdelitev vsebnosti celokupnega kot tudi izmenljivega kadmija po velikostnih frakcijah slednja ni bistveno vplivala. Da bi se izognili vplivu antropogenih vnosov (kmetijstvo, zračne usedline) in večjemu vplivu deleža organske snovi na rezultate, smo vzorce odvzeli na globini 40–50 cm. Tako predstavljajo v raziskavi dobljene vrednosti predvsem prispevek pedogeneze k vsebnosti kadmija v tleh.

Pretežni del jugovzhodne Norveške zavzema podzol (Haplic Podzol). To je tip tal, ki nastane na s kremenom bogatem kamninskem drobirju in sedimentu ter katerega razpoznavna lastnost je sprana zgornja plast tal (A- in E-horizont), pod katero je druga plast (B-horizont), vsebujoča na železo in aluminij fiksirano organsko snov. Na takšnih tleh so bili odvzeti vzorci 5–7 ob najdaljši norveški reki Glomma (okrožje Østerdalen). Prvi štirje vzorci pa so bili odvzeti v okrožju Hedmarken, ki leži vzhodno od Mjøse, po površini največjega norveškega jezera. Ta predel je znan kot eden izmed pomembnejših kmetijskih področij države, saj so tla, zahvaljujoč ledeniški preteklosti, bolj rodovitna (Haplic Phaeozem).

S Slika 4 je razvidno, da v vseh vzorcih, razen pri vzorcu št. 6 (rečna usedlina na peščenjaku), od teksturnih razredov prevladuje pesek (65–93 %), kar gre glede na počasno preperevanje kamnine in visoko vsebnost kremenca tudi pričakovati. Mineralna analiza vzorcev je pokazala poleg kremenca z nekaj glinencev le majhno vsebnost sekundarnih mineralov v tleh (5–30 % ilita in sljude na skrilavcu ter 0–30 % klorita in sljude na granitu in peščenjaku). Tako je tudi analiza s hidrometrom, ki smo jo uporabili za približno informacijo o teksturi tal, pokazala le od 0,5 do 6,8 % gline (povprečje 2,4 %).

Glede na dokumentiran pojav (Krumglaz 1989), pri katerem se drobni material (glina ali melj) med sušenjem sprime v skupke, vezane na organsko snov ali morske soli, lahko predpostavimo, da je pri tej raziskavi prišlo do podobnega pojava. Takšen pojav bi poleg vpliva na razporeditev teksturnih razredov pri mehanskem sejanju imel za posledico tudi to, da bi delci gline s svojo večjo aktivno površino in površinskim nabojem postali nosilci težkih kovin, kakršen je kadmij. Vendar tej tezi nasprotuje porazdelitev kadmija po velikostnih frakcijah iz naše raziskave (Preglednica 2 in Preglednica 3), ki se v nasprotju z omenjeno objavo ne porazdeljuje v obliki sedla (vsebnost kadmija visoka v frakciji <63 μm in nad 250 μm , vmes so vrednosti nižje), temveč vrednosti naraščajo od najmanjše frakcije do velikosti med 180 in 500 μm . Prav tako ni zaznati korelacije med vsebnostjo organske snovi in vsebnostjo kadmija (celokupnega ali izmenljivega) po velikostnih frakcijah.

7. SKLEP

Začetna predpostavka, ki je bila postavljena na osnovi podobnih raziskav, se v naši raziskavi ni potrdila. Iz rezultatov te raziskave je mogoče izpeljati, da imajo tla, ki so v velikem deležu sestavljena iz srednjezrnatega peska (180–500 μm), večjo koncentracijo kadmija.

V tej raziskavi so bili uporabljeni vzorci tal, ki niso bili izpostavljeni antropogenemu vplivu (vzorčna mesta: njive na globini približno 40 cm), in so tako predstavljali naravno ozadje kadmija na vzorčnih mestih. Zato dobljenih rezultatov ni mogoče aplicirati na tla podobnega izvora, ki so onesnažena.

Glede na to, da smo v raziskavi merili le vsebnosti kadmija v velikostnih frakcijah, ne pa tudi v razsutih tleh, bi avtor priporočal za morebitne ponovitve raziskave uporabiti tudi referenčne vrednosti v podtalju in na vrhnji plasti. Poleg tega je treba izpostaviti, da je bil v tej raziskavi material sušen pri 80 °C, saj je bil skupaj s kadmijem v raziskavo vključen tudi arzen. Slednji pa bi lahko pri sušenju na višji temperaturi izhlapel. Prav tako pa bi bilo smotrno podobno raziskavo opraviti še v zgodnjejesenskem času, saj so tako biološki kot tudi kemični procesi odvisni tudi od temperature in padavin.

Zaradi relativno majhnega števila vzorcev, ki smo jih odvzeli na terenu, je težko delati kakšne nazorne statistične primerjave med njimi. Zato bi bilo smotrno za takšno raziskavo uporabiti večje število vzorcev, primernih za statistično primerjavo. Na ta način bi dobili tudi jasnejšo sliko glede vpliva matične kamnine na vsebnosti kadmija v posameznih velikostnih frakcijah.

8. POVZETEK

Kadmij je sledna prvina, ki se nahaja v tleh, in je lahko naravnega ali antropogenega izvora. Njegova dostopnost rastlinam je odvisna od celokupne vsebnosti v tleh in rastlinam dostopne frakcije, nanjo vplivajo različni talni dejavniki. Eden izmed njih, ki še ni bil obširno raziskan, je velikost mineralnih delcev. Namen te raziskave je bil identificirati vsebnost rastlinam dostopnega kadmija v velikostnih frakcijah z upoštevanjem geološke podlage.

Vzorci tal so bili odvzeti na sedmih njivah v okrožju Hedmark na Norveškem. Predstavljali so tri različne geološke podlage (skrilavec/apnenec, granit in peščenjak) in različne talne tipe. Po vzorčenju so bili 24 ur sušeni v pečici na 80 °C in nato presejani v 11 velikostnih razredov med <63 µm in 4 mm. Ločene velikostne frakcije so bile nato ekstrahirane v dveh procedurah. Za celokupni kadmij so bili vzorci razgrajeni s pomočjo kislinskega razklopa v HNO₃:HClO₄ (7 : 3). Da bi pridobili še izmenljivo frakcijo kadmija, so bili vzorci ekstrahirani v NH₄Ac (pH 6,5).

Druga separacija velikostnih delcev je bila opravljena po 24-urnem sušenju v pečici na 120 °C, da smo pridobili krivuljo velikostne porazdelitve delcev. Sledila je mokra separacija (metoda s hidrometrom), da bi pridobili podatke o porazdelitvi finega materiala (<63 µm).

Rezultati so pokazali najvišjo vsebnost tako celokupnega kot tudi izmenljivega kadmija v velikostnih frakcijah 180–355 µm pri celokupnem ter 180–500 µm za izmenljivo frakcijo, ki ustreza srednjezrnatemu pesku. Najnižja vsebnost je bila izmerjena v največji frakciji (2–4 mm). Iz naše raziskave lahko zaključimo, da lahko pomenijo tla z visokim deležem srednjezrnatega peska povečano tveganje za visok vnos kadmija v rastline.

9. SUMMARY

Cadmium (Cd) is a trace element found in soil, and it can be of natural or anthropogenic origin. Its availability to plants depends on its total content in soil and its fraction available to plants, which is found to be influenced by various soil factors. One of them, not broadly investigated yet, is the size of mineral particles. The objective of this research was to identify the content of plant-available Cd in soil particle size fractions, taking into consideration soil bedrock.

Soil samples were collected at 7 agricultural fields across Hedmark County, Norway. They represented three different parent materials (shale/limestone, granite, and sandstone) and various soil types. After sampling, the samples were oven-dried at 80 °C for 24 h and sieved into 11 particle size fractions, ranging from <63 µm to 4 mm. The separated size fractions were thereafter extracted in two different extraction procedures. For the total fraction, the samples were wet-digested in HNO₃:HClO₄ (7: 3). To obtain the exchangeable fraction of Cd, the samples were extracted in NH₄Ac (pH 6.5).

The second particle size separation was performed after oven-drying at 120 °C for 24 h in order to obtain the size distribution curve. This was followed by wet separation (hydrometer method) to get the lower end (<63 µm) of the particle size distribution.

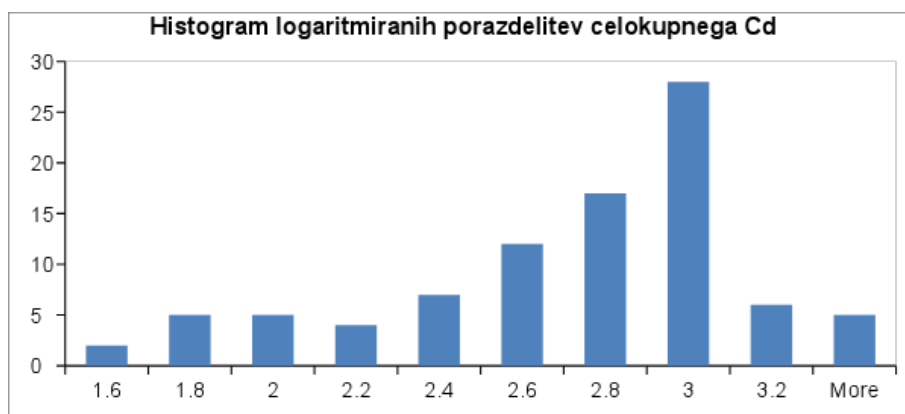
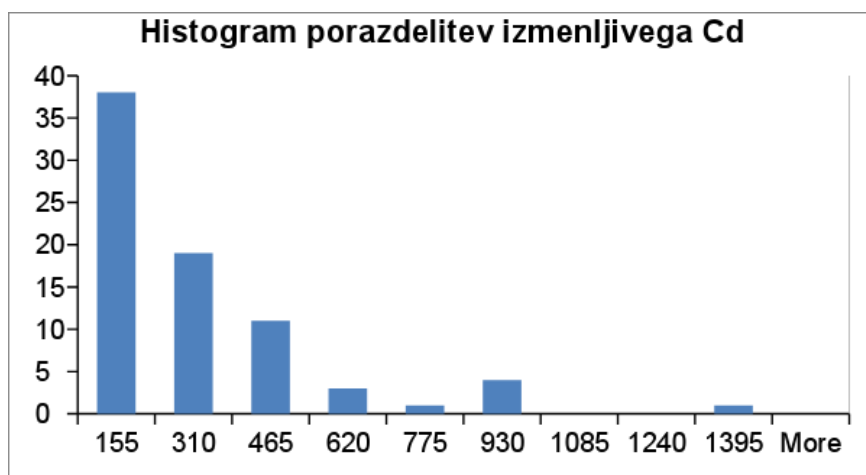
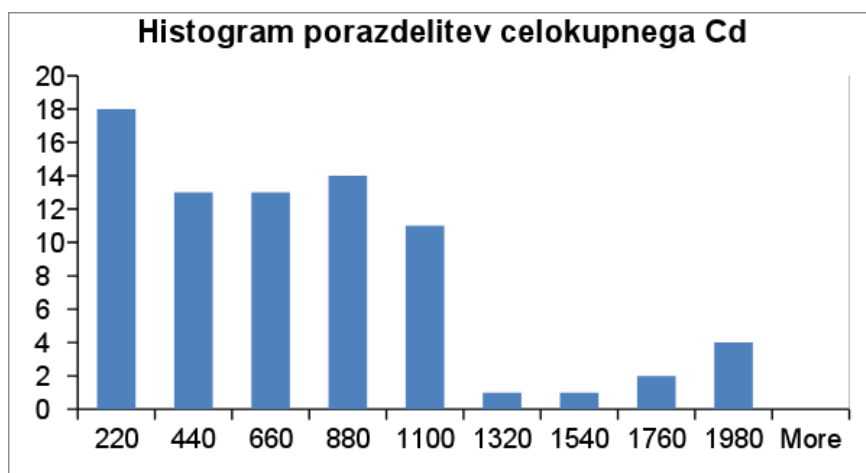
The results showed the highest concentrations of total and exchangeable Cd in particle size 180–355 µm in the total fraction and 180–500 µm in the exchangeable fraction, which corresponds to medium sand. The lowest concentrations were measured in the largest fraction (2–4 mm). A conclusion that can be drawn from our research is that soil with a high share of medium sand may pose an elevated risk for a high uptake of cadmium by plants.

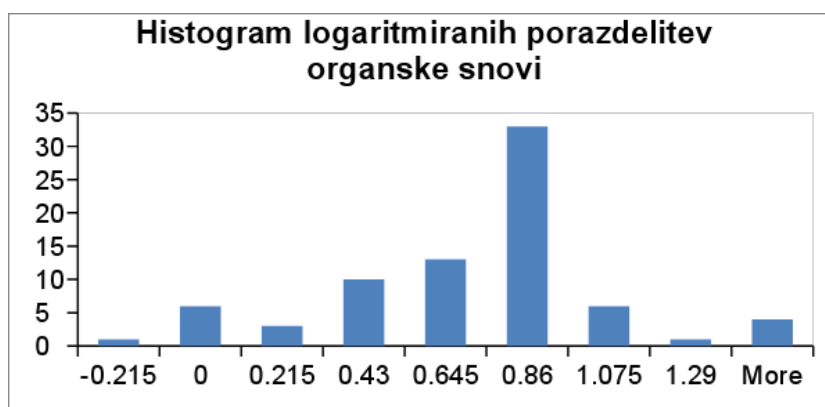
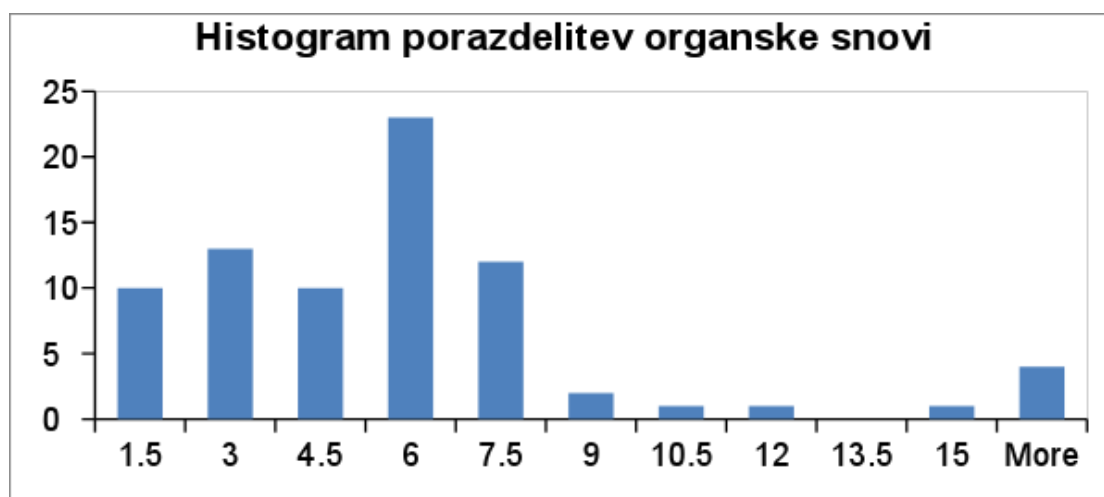
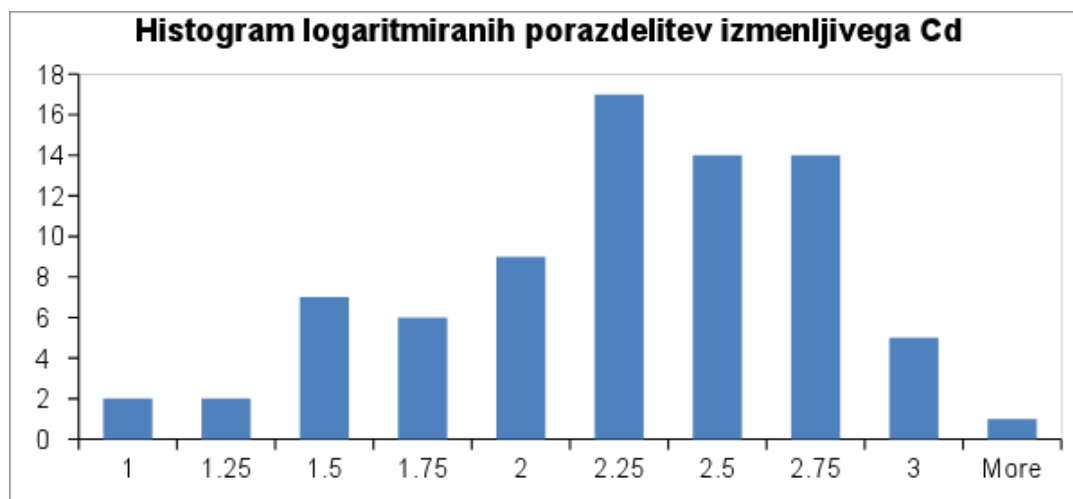
10. SEZNAM VIROV IN LITERATURE

- Acosta, J. A., S. Martinez-Martinez, A. Faz, in J. Arocena. „Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials.“ *Geoderma*, 2011: 30-42.
- Brady, Nyle C., in Ray R. Weil. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall, 1998.
- Cullen, Jay T., in Maria T. Maldonado. „Biogeochemistry of Cadmium and Its Release to the Environment.“ V *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*, uredil Astrid Sigel, Helmut Sigel in Roland K.O. Sigel, 31-62. Springer Netherlands, 2013.
- Dvoršak, Matija. „Particle Size Influence on Plant-Available Arsenic and Cadmium Content in Soils Developed on Different Parent Material.“ 2013.
- Esser, K. B. „Reference Concentrations for Heavy Metals in Mineral Soils, Oat and Orchard Grass (*Dactylis Glomerata*) from Three Agricultural Regions in Norway.“ *Water, Air and Soil Pollution*, 1996: 375-397.
- ISO 17586:2016 Soil quality — Extraction of trace elements using dilute nitric acid.
- ISO 17402:2008 Soil quality — Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials.
- Leštan D. 2002. Ekopedologija. Študijsko gradivo za študente opredelilnega izbirnega študija Ekopedologije, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 277 str.
- Ljung, Karin, Olle Selinus, Erasmus Otabbong, in Marika Berglund. „Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children.“ *Applied Geochemistry*, 2006: 1613-1624.
- Martinez-Martinez, Silvia, in drugi. „Heavy metals distribution in soil particle size fractions from a mining area in the southeast of Spain.“ *World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*. Brisbane, Australia, 2010. 30-33.
- Svetina Veder, Marta. *Raziskava kadmija v padavinah, tleh in rastlinah Šaleške doline*. Velenje: Visoka šola za varstvo okolja, 2010.
- Zupan, Marko. Navodila za vaje pedologije: Biotehniška fakulteta Ljubljana, 1998.
- UNEP. *United Nations Environment Programme*. december 2010. http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/Interim_reviews/UNEP_GC26_INF_11_Add_2_Final_UNEP_Cadmium_review_and_appendix_Dec_2010.pdf (poskus dostopa 6. oktober 2013).
- WHO. *ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 135*. Geneva: WHO Library Cataloguing in Publication Data, 1992.

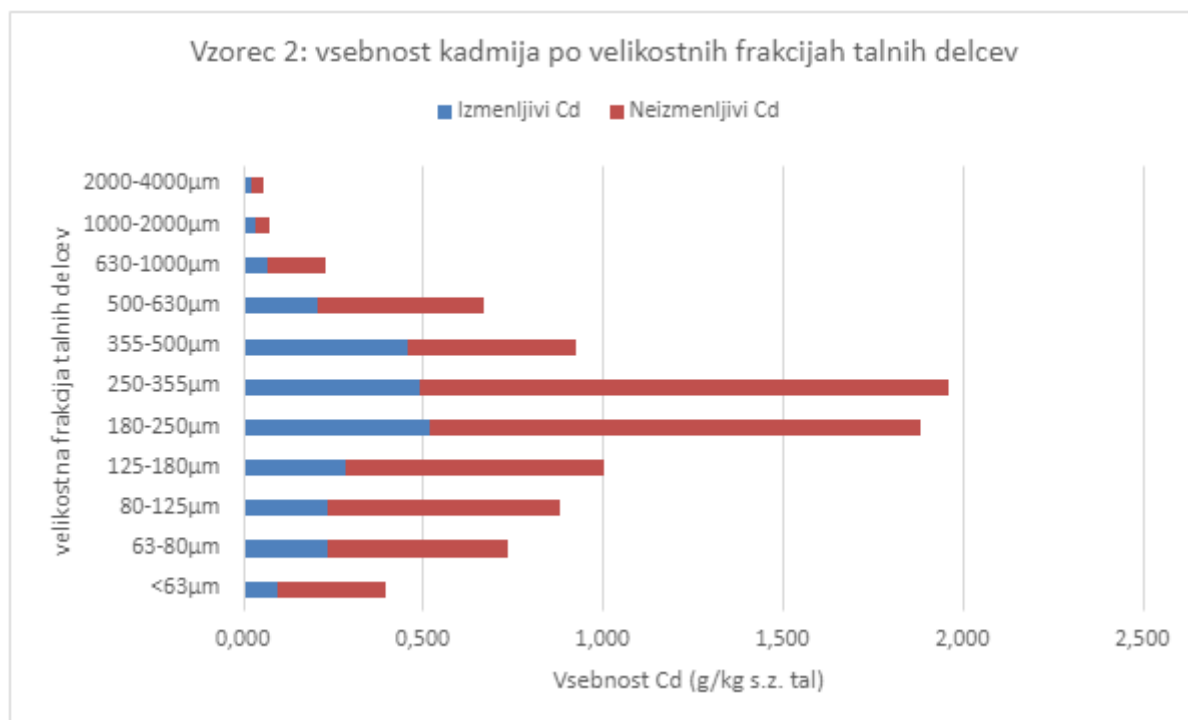
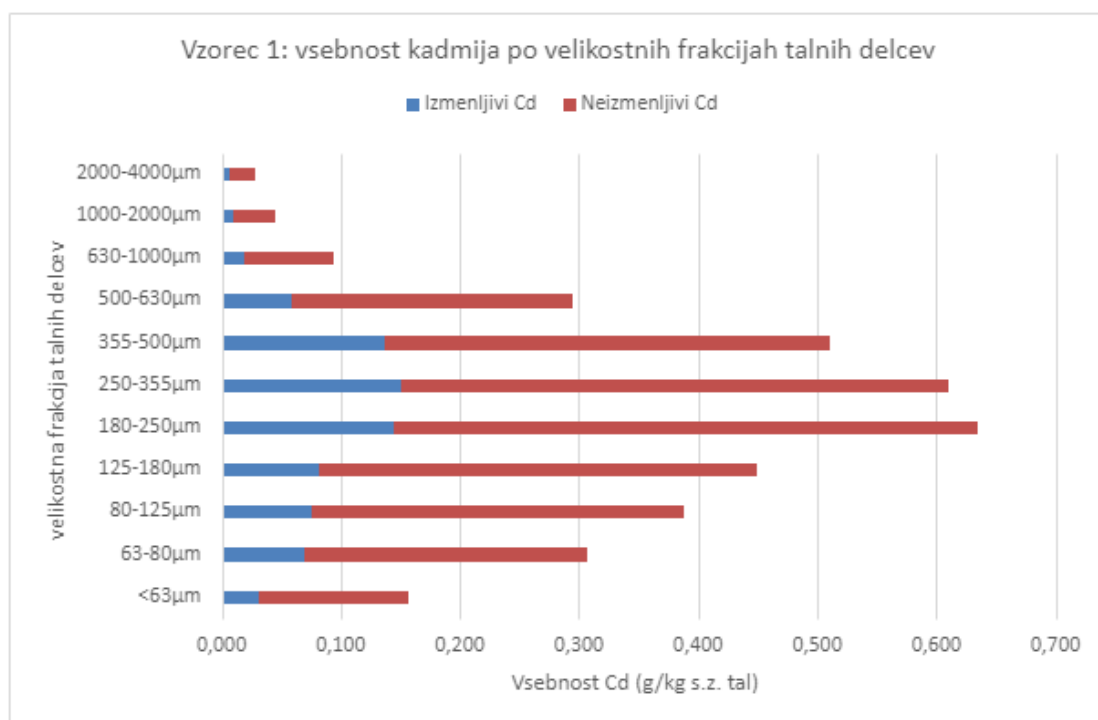
PRILOGE

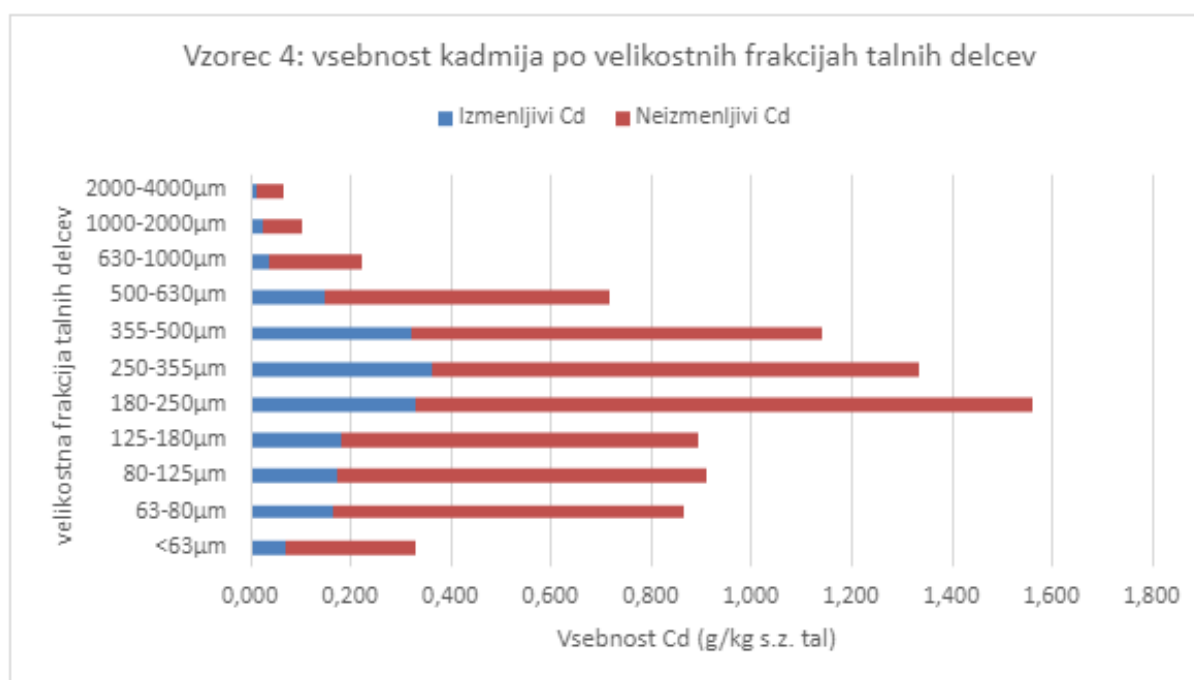
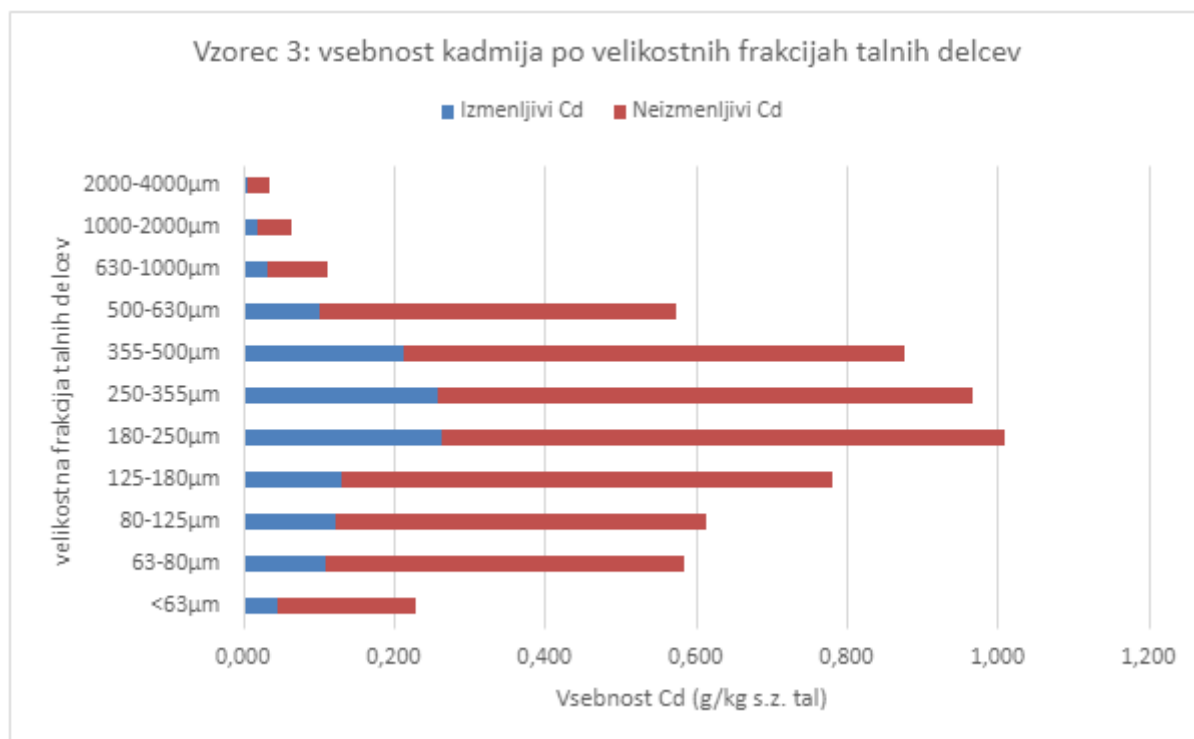
PRILOGA A: Histogrami naravnih in logaritmiranih porazdelitev organske snovi ter celokupnega in izmenljivega Cd v tleh

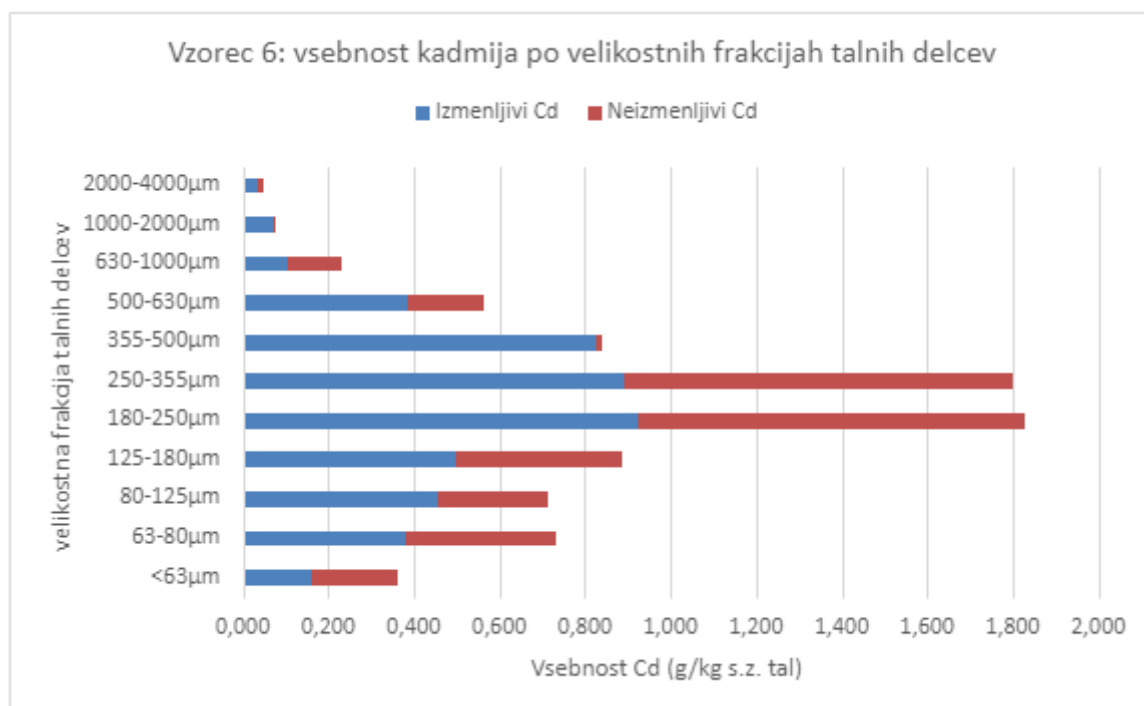
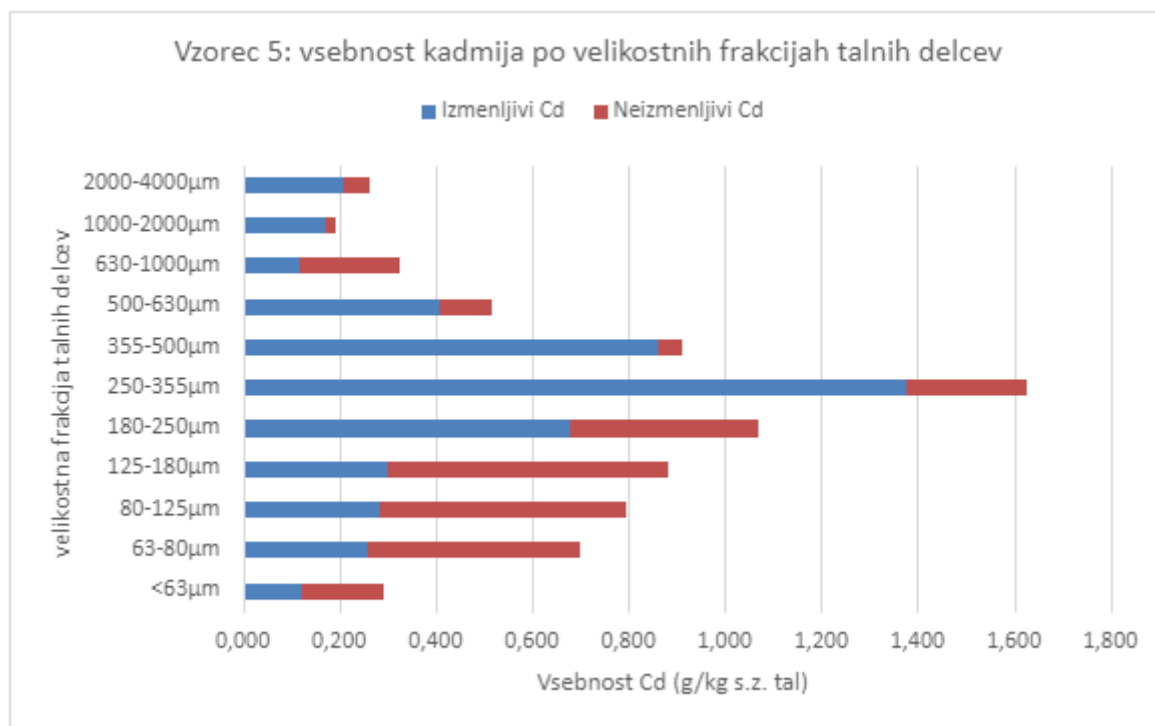


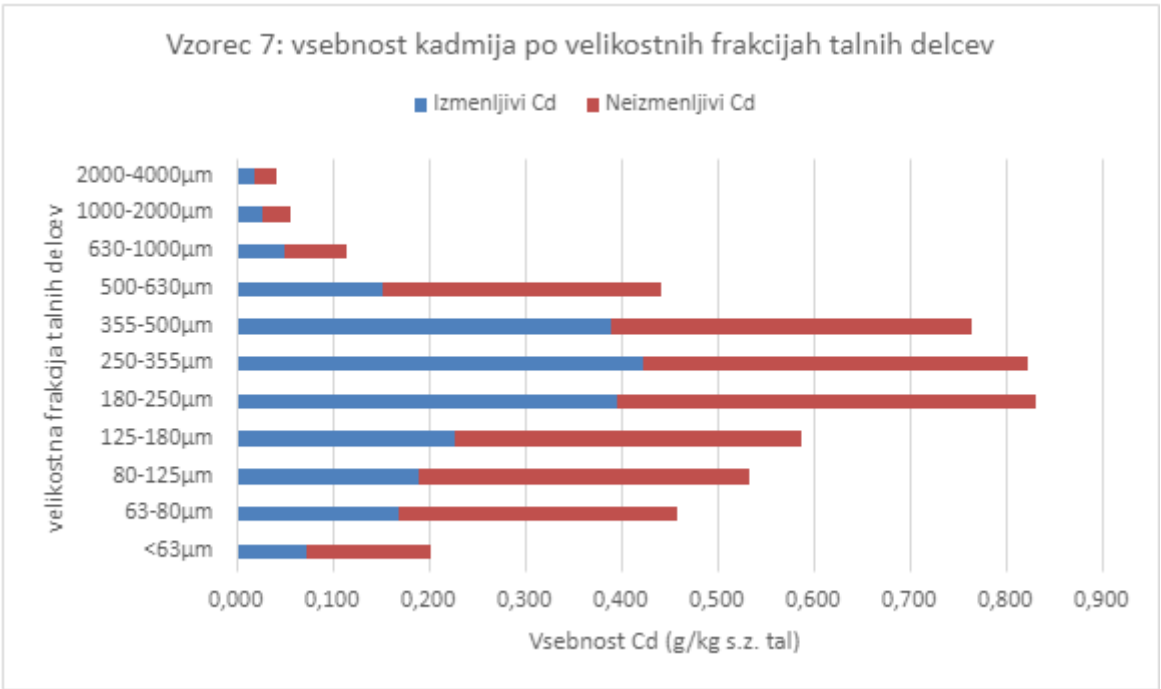


PRILOGA B: Vsebnost celokupnega in izmenljivega kadmija po velikostnih frakcijah v 7 vzorcih









PRILOGA C: Plakat raziskovalne naloge objavljen na 12. mednarodni konferenci biogeokemije slednih prvin (ICOBTE 2013) v Atenah, Georgia, ZDA

CAN SOIL GRAIN SIZE DETERMINE THE AVAILABILITY OF CD AND AS IN SOIL?

Maria Greger^{1, 2}, Matija Dvorsak¹, Terje Motrøen¹, Tommy Landberg²

¹Faculty of Applied Ecology and Agricultural Sciences, Hedmark University College, Blåstad, NO-2418 Elverum, Norway, maria.greger@hihm.no

²Department of Ecology, Environment and Plant Sciences, Lilla Frescati, SE-106 91 Stockholm, Sweden.



Introduction

The availability of cadmium (Cd) and arsenic (As) to plants depends on the content and how much is firmly bound to soil particles. The aim was to find out if some soil grain sizes had higher available Cd and As concentrations than others.

Materials and methods

Soils of various kinds and origin were collected from a depth of 0-20 cm at seven agricultural fields in Norway. There were collected six sites with clay/siltstone bedrock, one on sandstone and three on granite bedrock. Soils were dried and sieved into various sizes: <63, 63-63, 63-125, 125-180, 180-250, 250-355, 355-600, 600-850, 850-1000, 1000-2000, 2000-6000 µm. The size fractions were analysed on total and extractable (available) Cd and As.



Conclusion

Soils with high percentage of the grain size 63-630 µm (corresponding to sand of fine to medium size), may create a higher risk for high uptake of Cd and As by plants than soils with lower percentage of these grain sizes. Thus, the answer to the title must be yes.

Results

- The total as well as extractable Cd concentration in all investigated soils was highest in grain size 180-500 µm.
- Except one soil, the total and extractable As concentration was highest in fractions 63-630 µm.
- The lowest concentrations of both As and Cd were found in size fraction 1000 µm and higher as well as <63 µm.

Table 1. Total and extractable Cd and As (mg/kg)

Site	grain size	total Cd	extractable Cd	total As	extractable As
Soil 1	63-630	2.4	0.18	0.18	-
Soil 2	63-630	0.18	0.18	0.028	-
Soil 3	63-630	0.18	-	-	-
Soil 4	63-630	0.18	0.028	-	-
Soil 5	63-630	0.18	0.18	-	-
Soil 6	63-630	0.18	0.18	-	-
Soil 7	63-630	0.18	0.18	-	-

