UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

NEGOTOVOSTI IN TOLMAČENJE MERITEV KAKOVOSTI REČNIH SEDIMENTOV - primer meritev Cd

DIPLOMSKO DELO

Urška ČESNIK

Mentor: prof. dr. Mladen Franko

Nova Gorica, 2011

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Urška Česnik

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju prof. dr. Mladenu Franku za pomoč in koristne napotke pri izdelavi diplomskega dela. Prav tako gre zahvala prof. dr. Branku Kontiču za pomoč pri začetnem nastajanju diplomskega dela.

Hvala asistentki Kristini Brataševec in Andreji Šuligoj za pomoč pri laboratorijskem delu. Kristini za uvajanje in spoznavanje z elektrotermično atomsko absorpcijsko spektrometrijo in Andreji za nadaljnjo pomoč pri meritvah.

Posebna zahvala gre staršem, obema bratoma in Juretu za spodbubo, pomoč in podporo v času študija in pri nastanku diplomskega dela.

Iskrena hvala vsem!

POVZETEK

Reki Idrijca in Soča sta predvsem zaradi dolgoletnega delovanja rudnikov (rudnik živega srebra v Idriji in rudnik svinca in cinka v Rablju) onesnaženi s težkimi kovinami, vendar se je ob zaprtju rudnikov koncentracija težkih kovin v sedimentu zmanjševala. Kljub temu so na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu rezultati meritev pokazali trend naraščanja Cd v sedimentu od leta 2001 do leta 2005. Na spreminjanje izmerjenih koncentracij Cd v sedimentu lahko vplivajo negotovosti prisotne pri meritvah, kot tudi pogoji (pH, koncentracija raztopljenega kisika, pretoki) v reki. V diplomskem delu sem tako poskušala ugotoviti realnost trenda naraščanja Cd v sedimentu, kot tudi nivo onesnaženja sedimenta s Cd v obeh rekah. S tem namenom sem pregledala dostopne podatke o meritvah Cd v sedimentu rek Soče in Idrijce in meritev Cd v drugih slovenskih rekah ter opravila analizo sedimentov (določevanje koncentracij Cd v sedimentu) v Soči in Idrijci na štirih vzorčevalnih mestih. Rezultati so pokazali, da so koncentracije Cd v sedimentih nizke: okrog 0,30 mg/kg v reki Soči in okrog 0,15 mg/kg v reki Idrijci. Obenem sem potrdila, da negotovost pri samih meritvah, analitična varianca, znaša 5 % kar je primerljivo s podatki iz literature. Vpliv spremembe pH in koncentracije raztopljenega kisika je majhen. Vpliv na spremembo koncentracije Cd v sedimentu bi lahko imela resuspenzija, ki je pomembna spomladi in jeseni, ko so pretoki v Soči in Idrijci največji. Ker so bili vzorci na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu od leta 2001 do leta 2005 odvzeti v poletnem in zimskem obdobju, ocenjujem vpliv resuspenzije na negotovost rezultatov kot zanemarljiv. Največji prispevek k negotovosti rezultatov za težke kovine v rečnih sedimentih dajo sezonske variacije oziroma slaba ponovljivost pri odvzemu vzorca, ki znaša lahko preko 30 %, kar je pokazala tudi analiza večletnih podatkov za reko Dravo. V primeru meritev Cd v sedimentu reke Soče v Solkanu, tako ne moremo potrditi trenda naraščanja v letih 2001-2005, saj so vse vrednosti znotraj negotovosti meritev.

Ključne besede: Cd, negotovosti meritev, vzorčenje rečnih sedimentov, elektrotermična atomska absorpcijska spektrometrija, reka Soča

SUMMARY

Rivers Idrijca and Soča are mostly because of long activity of mines (mine of mercury in Idrija and mine of lead and zinc in Rabelj) polluted with heavy metals. Because of closing of the mines, the concentration of heavy metals in sediment decreased. In spite of that, the results of measurment on the sampling site ARSO in Soča at Solkan, ARSO reported a trend of incresing Cd in sediments from year 2001 to 2005. Reported concentrations of Cd in sediment, can be influenced by the uncertainties in measurment and by conditions (pH, concentration of oxygen in water, river flow) in the river. The main purpose of this work was to find out if the trend of increasing Cd in sediment is real and to determine the level of sediment pollution with Cd in both rivers. I examined accessible date on measurments of Cd in sediments of rivers Soča and Idrijca and measurments of Cd in sediment in other Slovenian rivers. I also performed chemical analysis of sediments (measuring of Cd concetration in sediment) in Soča and Idrijca, which I collected on four sampling sites. Results showed low concentrations of Cd in both rivers. The concentration in river Soča is around 0,30 mg/kg and concentration in river Idrijca around 0,15 mg/kg. I also confirmed that contribution of analytical variance is about 5 %, which is comperative to literature date. Influence of changing pH and concentration of oxygen in water is small. Resuspension could have influence on changing concentration of Cd in sediment in spring and fall, when the river flow of both rivers is the highest. On the sampling site ARSO in Soča at Solkan the samples were taken in summer and winter periods from year 2001 to year 2005. The influence of resuspension is therefore estimated to be negligible. Seasonal variation and poor reproducibility of the sampling represent the biggest contribution to the whole measurment uncertainty, which can reach over 30 %. In the case of measurment of Cd in sediments of river Soča at Solkan, we can not confirm the trend of increasing from year 2001 to year 2005, because al the values are within the measurment uncertainty.

Key words: Cd, uncertainty of measurments, sampling of river sediment, electrothermic atomic absorption spectrometry, river Soča

KAZALO VSEBINE

1 UVOD 1

1.1 Namen in cilji diplomskega dela 2

2 TEORETIČEN DEL 3

2.1 Kadmij (Cd) 3
2.1.1 Naravni in antropogeni viri onesnaženja s Cd 3
2.1.2 Meritve Cd v sedimentu 3
2.1.2.1 Meritve celokupnih koncentracij Cd v sedimentu 4
2.1.2.2 Meritve porazdelitve Cd v sedimentu 5
2.1.3 Efektivni dejavniki mobilizacije Cd iz sedimenta 6
2.1.4 Problem onesnaženja sedimenta s Cd 9
2.1.5 Vplivi Cd na zdravje 9
2.2 Viri negotovosti pri meritvah 10
2.3 Viri negotovosti pri meritvah Cd v sedimentu 11
2.3.1 Vzorčenje sedimenta 11
2.3.1.1 Viri negotovosti pri načrtu vzorčenja 11
2.3.1.2 Viri negotovosti pri odvzemu vzorca 12
2.3.2 Viri negotovosti pri pripravi vzorca 13
2.3.3 Viri negotovosti pri meritvi z analizno metodo 14
2.3.3.1 Viri negotovosti pri ETAAS 14
2.3.3.2 Viri negotovosti pri ICP-MS 15

3 EKSPERIMENTALNI DEL 15

3.1 Potek dela 16
3.2 Uporabljeni materiali 16
3.2.1 Kemikalije 16
3.2.2 Laboratorijski instrumenti 16
3.2.3 Laboratorijski pripomočki 16
3.3 Priprava raztopin 17
3.3.1 Priprava standardne raztopine 25 mg/L 17
3.3.2 Priprava standardnih raztopin za umeritveno krivuljo 17
3.4 Lokacije vzorčenja (vzorčevalna mesta) 17
3.5 Vzorčenje in shranjevanje vzorca 19
3.6 Priprava vzorcev 19
3.7 Meritve vzorca 20

4 REZULTATI IN RAZPRAVA 22

4.1 Meritve ARSO 22
4.1.1 Vzorčenje in odvzem vzorca 22

4.1.2 Priprava vzorca 26
4.1.3 Meritve - analizna metoda 26
4.2 Pretoki, pH in koncentracija kisika v reki Soči, Idrijci 27
4.2.1 Spremembe pretokov v reki Soči, Idrijci 30
4.2.2 Vrednosti pH v reki Soči in Idrijci 32
4.2.3 Koncentracije raztopljenega kisika v reki Soči in Idrijci 34
4.3 Rezultati meritev Cd v sedimentu Soče in Idrijce 36
4.3.1 Rezultati meritev ARSO 36
4.3.2 Rezultati drugih meritev v Soči 37
4.3.3 Rezultati lastnih meritev 38
4.3.3.1 Meritve Cd v sedimentu 38
4.3.3.2 Meritve temperature, pH, nasičenosti s kisikom in koncentracije kisika 38
4.4. Prispevek posamezne negotovosti 39
4.4.1 Meritve ARSO 39
4.4.1.1 Priprava vzorca in meritve z analizno metodo 39
4.4.1.2 Čas (sezona) odvzema vzorca in odvzem vzorca 39
4.4.2 Hidrometeorološki pogoji v reki Soči in Idrijci 40
4.4.3 Spremembe pH v reki Soči in Idrijci 41
4.4.4 Spremembe koncentracije raztopljenega kisika v reki Soči in Idrijci 42
4.5 Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu Solkan od leta 2001 do leta 2005 42
4.6 Mobilizacija Cd iz sedimenta v Soči in Idrijci 45
4.7 Koncentracije Cd v sedimentu Soče in Idrijce v primerjavi s preteklimi leti 46

5 ZAKLJUČKI 50

6 VIRI 52

SEZNAM PREGLEDNIC

Preglednica 1: *Koncentracija Cd v sedimentu v različnih letnih časih (povzeto po Mendil D. in sod., 2010: 1391) 5*
Preglednica 2: *Mobilizacija Cd iz sedimenta na različnih vzorčevalnih mestih pri izmerjenih vrednostih pH (povzeto po Wen X. in Allen H.E., 1999: 107) 7*
Preglednica 3: *Število primarnih vzorcev konzervirane hrane (SWIFT-WFD, 2006: 24) . 12*
Preglednica 4: *Koncentracije standardnih raztopin za umeritveno krivuljo..... 17*
Preglednica 5: *Masa (g) za posamezen vzorec v treh paralelkah (V) 20*
Preglednica 6: *Pogoji merjenja elektrotermične atomske absorpcijske spektrometrije pri meritvah Cd 21*
Preglednica 7: *Lokacije vzorčevalnih mest za meritve Cd v sedimentu Soče in Idrijce na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)..... 23*
Preglednica 8: *Čas in pogostost vzorčenja sedimenta za meritve Cd v Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)..... 24*
Preglednica 9: *Koncentracije Cd v sedimentu Drave na ARSO od leta 2001 do leta 2006 (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2008) 26*
Preglednica 10: *Uporabljena analizna metoda, referenčni standard, meja zaznavnosti (MZ) in meja kvantifikacije (MK) za meritve Cd v sedimentu na IVO-MB (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2008)..... 27*
Preglednica 11: *Pretoki, pH, temperatura in koncentracija raztopljenega kisika v času vzorčenja Cd v sedimentu Soče in Idrijce na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO) 28*
Preglednica 12: *Maksimalni in minimalni letni pretoki za posamezno hidrološko postajo v posameznem letu od leta 2001 do leta 2009 (Arhiv površinskih voda ARSO)... 30*
Preglednica 13: *Maksimalni in minimalni mesečni pretoki (m^3/s) za hidrološko postajo Solkan od leta 2001 do 2009 (Arhiv površinskih voda ARSO)..... 31*
Preglednica 14: *Letne vrednosti pH za posamezno merilno mesto na rekah Soča in Idrijca na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)..... 32*
Preglednica 15: *Izmerjene vrednosti pH za merilno mesto Solkan na ARSO od leta 2001 do leta 2006 (podatki pridobljeni na ARSO) 33*
Preglednica 16: *Letne povprečne koncentracije raztopljenega kisika za posamezno merilno mesto na reki Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO) 34*
Preglednica 17: *Izmerjene temperature in koncentracije raztopljenega kisika za merilno mesto Solkan od leta 2001 do leta 2006 (podatki pridobljeni na ARSO)..... 35*
Preglednica 18: *Rezultati meritev Cd v sedimentu Soče in Idrijce na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO) 36*
Preglednica 19: *Rezultati drugih meritev Cd v sedimentu Soče..... 37*
Preglednica 20: *Rezultati meritev Cd v sedimentu 38*
Preglednica 21: *Izmerjena temperatura, pH, koncentracija raztopljenega kisika in nasičenost s kisikom..... 38*
Preglednica 22: *RSD-ji za predvideno standardno deviacijo od 0,01 do 0,09 za meritve Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu..... 39*
Preglednica 23: *Izračunani RSD-ji za koncentracijo Cd v sedimentu za posamezno vzorčevalno mesto pri večkratnem vzorčenju..... 40*

Preglednica 24: *Razmerje med izmerjenimi pretoki na hidrološki postaji Hotešček in Solkan* *41*
Preglednica 25: *Standardna deviacija (SD), relativna standardna deviacija (RSD), in determinacijski koeficient (R^2) za vzorčevalna mesta (meritve Cd) v Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do 2006* *43*
Preglednica 26: *Standardna deviacija (SD), relativna standardna deviacija (RSD) in determinacijski koeficient (R^2) za vzorčevalna mesta (meritve Cd) v Dravi na ARSO od leta 2001 do 2006* *44*
Preglednica 27: *Standardna deviacija (SD), koeficient variacije (RSD) in determinacijski koeficient (R^2) za vzorčevalna mesta (meritve Hg) v Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do leta 2006* *44*
Preglednica 28: *Koncentracije Cd v sedimentu v izračunane vrednosti v primeru mobilizacije zaradi znižanja pH na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu od leta 2001 do leta 2005* *45*
Preglednica 29: *Koncentracije Cd v sedimentu v izračunane vrednosti v primeru resuspenzije na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu od leta 2001 do leta 2005* *46*
Preglednica 30: *Podatki o meritvah Cd v sedimentih Soče in Idrijce*..... *47*
Preglednica 31: *Koncentracije (mg/kg) Cd v sedimentu Soče in Idrijce od leta 1997 do leta 2010*..... *48*

SEZNAM SLIK

Slika 1: *Spremembe vezave Cd med tremi periodičnimi cikli oksidacije in redukcije (Calmano W. in sod., 1993: 233)..... 8*
Slika 2: *Viri merilne negotovosti pri kemijskih meritvah (Drolc, http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD-05_Referati/DROLC.pdf)..... 10*
Slika 3: *Vzorčevalno mesto Idrija 1 – označeno z rdečo (Atlas okolja) 18*
Slika 4: *Vzorčevalno mesto Idrija 2 – označeno z rdečo (Atlas okolja) 18*
Slika 5: *Vzorčevalno mesto v zgornjem delu Soče (Srpenica) – označeno z rdečo (Atlas okolja)..... 19*
Slika 6: *Vzorčevalno mesto v spodnjem delu Soče (Anhovo) – označeno z rdečo (Atlas okolja)..... 19*
Slika 7: *Trend naraščanja vsebnosti Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkan (Monitoring kakovosti površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2007).... 42*

1 UVOD

Reki Soča in Idrijca sta predvsem zaradi dolgoletnega delovanja rudnikov (rudnik živega srebra v Idriji ter rudnik svinca in cinka v Rablju) onesnaženi s težkimi kovinami. Zaradi zapiranja rudnikov se je onesnaženje s težkimi kovinami sčasoma zmanjševalo. Koncentracije Cd so se od leta 1988, ko je bila koncentracija Cd v akumulacijskem bazenu HE Solkan približno 5 mg/kg suhega sedimenta, zmanjševale in leta 1999 je bila izmerjena koncentracija Cd manjša od 0,5 mg/kg (Jug T. in sod., 2000). Rezultati meritev so po navedbah ARSO od leta 2001 do leta 2005 pokazali ponovno povišanje koncentracije Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2007).

Spremembe koncentracij Cd v sedimentu so lahko posledica številnih procesov v reki. Glede na dosedanje študije so pomembni procesi, ki vplivajo na mobilizacijo Cd iz sedimenta in s tem na spremembo koncentracije Cd v sedimentu: resuspenzija, sprememba pH in sprememba oksidacijsko redukcijskih pogojev (Wen X. in Allen H.E., 1999; Calmano W. in sod., 1993; Caetano M. in sod., 2003; Zoumis T. in sod., 2001). Zaznano povišanje koncentracije Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu pa je lahko tudi posledica negotovosti, prisotnih pri meritvah.

Viri negotovosti meritev so prisotni v celotnem postopku meritev. Prve negotovosti lahko izvirajo že iz načrta vzorčenja. Če je izbor vzorčevalnega mesta, časa in pogostosti meritev neprimeren za zastavljene cilje meritev, ima zmanjševanje virov negotovosti pri odvzemu vzorca, pripravi vzorca ter meritvi z ustrezno analizno metodo, manjšo težo pri zmanjševanju celotne negotovosti. Pri odvzemu vzorca je pomembno, da je vzorec reprezentativen in vsebuje informacije o večjem delu (celoti) materiala. Paziti je potrebno tudi, da ne pride do kontaminacije ali izgube analita med prenosom vzorca v laboratorij, shranjevanjem in pripravo vzorca. Viri negotovosti se lahko pojavijo zaradi nezadostnega poznavanja vplivov okolja na postopek merjenja, nepopolnega merjenja pogojev v okolju in učinkov matriksa določenih vzorcev.

Skozi cel postopek meritev je tako treba poskrbeti, da so negotovosti čim manjše. Vendar kljub vsemu negotovosti v določeni meri še vedno obstajajo. Pri tolmačenju rezultatov je tako potrebno upoštevati morebitne negotovosti. Največkrat pri meritvah uporabljamo izraz merilna negotovost, ki označuje raztros vrednosti, ki jih je mogoče upravičeno pripisati merjeni veličini. Vsako ugotovljeno negotovost je potrebno oceniti in podati kot standardni odklon meritve.

Negotovosti povezane z načrtom vzorčenja in odvzemom vzorca je težje oceniti, dostikrat pa se jih pri izračunu merilne negotovosti niti ne upošteva. Da bi se izognili in zmanjšali negotovosti povezane z vzorčenjem je tako potrebno premisliti, kakšni so nameni in cilji meritev in za kaj bodo rezultati uporabljeni. Na podlagi tega se potem izbere vzorčevalno mesto, čas in pogostost vzorčenja ter primerno odvzame vzorec.

Ker se v sedimentu kopičijo težke kovine, kot tudi druga onesnaževala, meritve Cd v sedimentu največkrat izvajamo z namenom oceniti časovne spremembe v onesnaženju vodnega okolja in s tem vpliva človekovih dejavnosti. Zavedanje negotovosti pri meritvah Cd v sedimentu je tako ključnega pomena za relevantno določanje sprememb koncentracij Cd v sedimentu. Ker ARSO v svojih poročilih ne navaja izmerjenih vrednosti Cd v sedimentu skupaj z izračunano negotovostjo, je opaženi trend od leta 2001 do leta 2005 na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkan vprašljiv. V okviru diplomskega dela bom tako poskušala ugotoviti realnost trenda naraščanja na

vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkan, na podlagi ugotovljenih in ocenjenih posameznih negotovosti meritev.

1.1 Namen in cilji diplomskega dela

Namen diplomskega dela je, s pregledom obstoječih podatkov o meritvah Cd v sedimentu reke Soče, Idrijce in meritev Cd v drugih slovenskih rekah ter pregledom znanstvene literature s področja meritev Cd v rečnih sedimentih, oceniti dejansko onesnaženje sedimenta s Cd v Soči in Idrijci in možnost mobilizacije Cd iz sedimenta. Na podlagi poznavanja virov negotovosti prisotnih pri meritvah Cd in drugih kovin v sedimentu se bo poskušalo ugotoviti prispevek posamezne negotovosti pri spremljanju koncentracij Cd v rečnih sedimentih ter dati predloge za realnejšo oceno dolgoročnih trendov spreminjanja koncentracij Cd v rečnem sedimentu.

V okviru naloge sem si zastavila naslednje cilje:

- S pregledom meritev ugotoviti ali je bilo na vzorčevalnem mestu Solkan od leta 2001 do leta 2005 na osnovi poročil ARSO opaženo naraščanje Cd v sedimentu realno ali le slučajno in posledica negotovosti v procesu meritev.

- Z dodatnimi meritvami ugotoviti ali je v Soči in Idrijci možno zaznati povišane koncentracije Cd v sedimentu v primerjavi s preteklimi leti.

- Oceniti možnost mobilizacije Cd iz sedimenta v Soči in Idrijci glede na izmerjene pH in koncentracije kisika na izbranih merilnih mestih.

2 TEORETIČEN DEL

2.1 Kadmij (Cd)

Cd je kovina (atomsko število 48 in relativna atomska masa 112), ki pripada, skupaj s cinkom in živim srebrom, skupini IIb v periodnemu sistemu. Njegovo najpogostejše oksidacijsko število je +2. Cd je mehka, raztegljiva in sivo-bela kovina z relativno nizko temperaturo tališča (321°C) in vrelišča (765°C) in z gostoto 8634 kg/m^3, kar ga uvršča med težke kovine (Prasad M.N.V., 2008).

Cd se nahaja v zemeljski skorji v povprečni koncentraciji 0,2 mg/kg in ni biološko pomemben (Prasad M.N.V., 2008). Redko ga najdemo kot čisto kovino. Prisoten je v različnih tipih kamenin, prsti in vodi, kot tudi v premogu in nafti. Rude cinka, svinca in bakra so glavni vir pridobivanja kadmija (IPOCS, 1992a)

2.1.1 Naravni in antropogeni viri onesnaženja s Cd

Glavna naravna vira onesnaženja s Cd sta: vulkani in preperevanje kamenin. Preperevanje kamenin sprošča Cd v tla in vodno okolje. Ta proces ima vlogo pri globalnem ciklu Cd, vendar le redko povzroči povišane koncentracije Cd v okolju. Viri emisij Cd v zrak so vulkani in gozdni požari (World Health Organization, 2003).

Antropogeni viri emisij Cd so posledica proizvodnje, uporabe in odlaganja produktov, ki vsebujejo Cd (Ni-Cd baterije; produkti, kjer se kadmijeve spojine uporablja kot pigment, stabilizator ali prevleka; kadmijeve zlitine in uporaba Cd v elektroniki) ter produktov, kjer se Cd pojavlja v manjših količinah (barvne kovine in zlitine cinka, svinca in bakra, železni in jekleni produkti, fosilna goriva, cement in fosfatna gnojila) (Prasad M.N.V., 2008).

V preteklosti so bili največji viri onesnaženja prav rudniki svinca in cinka. Cd je prisoten kot sestavni del cinkovih, svinčevih in bakrenih rud, zato so kadmijeve emisije prisotne v celotni proizvodnji teh kovin. Rudniki barvnih kovin (cinka, svinca in bakra) so glavni vir onesnaženja vodnih okolji s Cd (IPOCS, 1992b).

2.1.2 Meritve Cd v sedimentu

Cd se v vodnem okolju veže na suspendiran material in se skozi sedimentacijo akumulira na dno. Sediment je pomembno skladišče za Cd v vodnem okolju. V splošnem velja, da je več kot 90% težkih kovin v vodnih sistemih vezanih na delce, kot so suspendirana snov in sediment (Calmano W. in sod., 1993).

2.1.2.1 Meritve celokupnih koncentracij Cd v sedimentu

Meritve celokupnih koncentracij Cd v sedimentu izvajamo kot:

- Enkratne meritve Cd v sedimentu: Meritve se izvajajo skupaj z drugimi meritvami, kot so meritve Cd v vodi in vodnih rastlinah ter meritve Cd v nevretenčarjih in ribah (Meador J.P. in sod., 2005; Desy J.C. in sod., 2002).

- Sezonske meritve Cd v sedimentu: Večkratne meritve koncentracij Cd v sedimentu v letu (Mendil D. in sod., 2010; Chouba L. in sod., 2007).

- Večletne meritve Cd v sedimentu: Namenjene so ugotavljanju sprememb koncentracij Cd v sedimentu v daljšem časovnem obdobju (Shinn C. in sod., 2009; Jug T. in sod., 2000).

Meador J.P. in sod. (2005) so merili koncentracije Cd v sedimentu in ribah (jetra, mišice, škrge in želodec) na več vzorčevalnih mestih. Dobljene koncentracije Cd v sedimentu so bile od 0,1 mg/kg do 1,7 mg/kg, dobljene koncentracije Cd v jetrih rib pa od 1,5 mg/kg do 9,8 mg/kg. Koncentracije Cd so bile visoke v jetrih rib (9,8 mg/kg) na tistih mestih, kjer so bile koncentracije Cd v sedimentu najnižje (0,1 mg/kg). Za ribe z veliko vsebnostjo Cd v jetrih je bila značilna tudi visoka koncentracija Cd v želodcu. Koncentracija Cd v mišicah rib je bila pod mejo zaznavnosti v večini primerov, le na enem vzorčevalnem mestu je bila koncentracija 0,3 mg/kg. Avtorju vzrok za relativno visoko koncentracijo Cd v mišicah na tem vzorčevalnem mestu ni znan.

Desy J.C. in sod. (2002) so izmerili koncentracije Cd v sedimentu od 0,09 mg/kg do 1,7 mg/kg (v povprečju 0,56 mg/kg), medtem ko so bile koncentracije Cd v vodnih rastlinah od 0,04 mg/kg do 3,24 mg/kg in v primeru nevretenčarjev od 0,11 mg/kg do 4,73 mg/kg. Ugotovili so, da imajo pomembno vlogo pri prenosu Cd v nevretenčarje vodne rastline. Koncentracija Cd v nevretenčarji ni bila pomembno povezana s koncentracijo Cd v sedimentu ali s koncentracijo Cd v vodi. Nasprotno pa je bila povezana s koncentracijo Cd v vodnih rastlinah.

Večkratno vzorčenje Cd v sedimentu v enem letu je pokazalo variacije v koncentracijah. Na onesnaženem območju so bile zaznane najvišje koncentracije poleti in najnižje spomladi, koncentracije v jeseni so bile pod mejo zaznavnosti. Meja zaznavnosti je znašala 0,35 µg/L pri uporabi elektrotermične atomske absorpcijske spektrometrije. Na neonesnaženem območju so bile izmerjene koncentracije nad mejo zaznavnosti samo poleti (Preglednica 1). Koncentracije v ribah so bile rahlo višje (od 0,11 mg/kg do 0,75 mg/kg). Najvišje koncentracije Cd v ribah so bile izmerjene spomladi (od 0,41 mg/kg do 0,75 mg/kg), ko je bila koncentracija Cd v sedimentu najnižja (0,12 mg/kg) (Mendil D. in sod., 2010).

Chouba L. in sod. (2007) so preverjali sezonsko variacijo Cd v sedimentu in ribah (jetra, možganih in mišice). Vzorci sedimenta so bili pobrani pozimi leta 2003 in poleti leta 2004 na več vzorčevalnih mestih. Zaznane so bile rahlo višje koncentracije Cd v sedimentu poleti, najnižje pa pozimi. Koncentracija je variirala od 0,4 mg/kg do 0,9 mg/kg. Koncentracije Cd v ribah so bile največje v jetrih in najmanjše v mišicah. Najvišje koncentracije Cd v jetrih so bile zaznane jeseni in poleti. Koncentracije Cd v mišicah in možganih niso pokazale sezonskih razlik.

Preglednica 1: *Koncentracija Cd v sedimentu v različnih letnih časih (povzeto po Mendil D. in sod., 2010: 1391)*

Lokacija vzorca	Letni čas	Cd (mg/kg)
Neonesnaženo območje	Pomlad	Pod mejo zaznavnosti
	Poletje	0,13 ± 0,01
	Jesen	Pod mejo zaznavnosti
	Zima	Pod mejo zaznavnosti
Onesnaženo območje	Pomlad	0,12 ± 0,1
	Poletje	0,55 ± 0,5
	Jesen	Pod mejo zaznavnosti
	Zima	0,35 ± 0,4

20 letne meritve na reki Lot, katere glavni onesnaževalec je pritok Riou-Mort (ob tej reki so locirani zaprti rudniki) so pokazale, da so se koncentracije Cd v sedimentu v reki zmanjševale od leta 1987 do leta 2006. Koncentracija Cd v sedimentu je leta 1987 znašala 42 ± 21 mg/kg, v letu 2006 pa 15 ± 9 mg/kg. Posledično se je zmanjševala tudi koncentracija Cd v vodi, mahovju in ribah (jetra, mišice) (Shinn C. in sod., 2009). Podobno so ugotovili tudi na reki Soči za koncentracijo Cd v sedimentu v Solkanu. Od leta 1985 pa do leta 1989 so bile izmerjene koncentracije Cd v sedimentu od 2 mg/kg pa do 5 mg/kg. V letu 1999 je bila izmerjena koncentracija manjša od 0,5 mg/kg (Jug T. in sod., 2000).

2.1.2.2 Meritve porazdelitve Cd v sedimentu

Vrsta in stabilnost vezave Cd v sedimentu sta pomembna faktorja za njegovo mobilnost in dostopnost za organizme. Večina študij tako preučuje porazdelitev Cd v sedimentu in njegovo vezavo na različne spojine. Cd je v sedimentu vezan kot (Tesier A. in sod., 1979; Eggleton J. in Thomas K.V., 2004):

- izmenljiva frakcija (mobilnost odvisna od ionske sestave vode in pH)
- vezava na karbonate (pH odvisna)
- vezan na Fe in Mn okside (odvisno od oksidacijsko redukcijskih pogojev v sedimentu)
- vezan na organsko snov in sulfide (odvisno od oksidacijsko redukcijskih pogojev v sedimentu)
- preostanek (minerali)

Podatek v kateri frakcij je vezan Cd, nam tako pove, v kakšni meri je topen v vodi in dostopen za organizme.

Najbolj dostopen je Cd vezan v izmenljivi frakciji. Pod izmenljivo frakcijo spadajo tako ionsko izmenljiva frakcija, kot tudi ioni kovin, ki so adsorbirani na površini sedimenta. Številni materiali, ki sestavljajo sediment in imajo veliko površino (minerali glin, železovi hidroksidi in organske snovi), imajo sposobnost adsorbirati katione iz raztopine in sprostiti ekvivalentno količino drugih kationov v raztopino – kationska izmenjava. Vsi drobnozrnati materiali z veliko površino so prav tako sposobni adsorbirati ione težkih kovin iz vodnih raztopin, kot rezultat intermolekularnih sil. Adsorpcija je posledica elektrostatične privlačnosti in je zato neselektivna, kot tudi nespecifična (Förstner U. in Wittmann G.T.W., 1979).

Raziskave kažejo, da je vezava Cd v sedimentu odvisna predvsem od oksidacijsko redukcijskih pogojev. V oksidacijskih pogojih (oksičen sediment) je Cd vezan pretežno na Fe in Mn okside, v redukcijskih pogojih pa pretežno na sulfide (Zoumis T. in sod., 2001; Calmano W. in sod., 1993; Caetano M. in sod., 2003).

Karbonati skupaj z Mn oksidi predstavljajo "lažje reducirano fazo", medtem ko so Fe oksidi ("težje reducirana faza") (Sakan S. in sod., 2007). V redukcijskih pogojih se tako najprej mobilizira Cd, ki je vezan na karbonate in Mn okside, kasneje pa še Cd, ki je vezan na Fe okside.

Pod redukcijskimi pogoji se tvori kadmijev sulfid, ali pa se Cd veže na železov sulfid. V oksidacijskih pogojih se sulfidi oksidirajo in Cd tako postane mobilen. Cd se lahko veže na različne oblike organskih spojin. Lahko se veže (adsorpcija, tvorba kompleksov, "chelation") na organsko snov, ki se nalaga v sedimentu, lahko pa s spojinami, kot so karboksilne kisline (nizke in srednje molekulske mase), amino kisline in fulvinske kisline, tvorijo topne komplekse. Prisotnost organskih spojin ima tako lahko vpliv na zmanjšanje ali zvečanje mobilnosti Cd (Du Laing G. in sod., 2009).

V preostanku so predvsem primarni in sekundarni minerali, kateri držijo Cd v svoji kristalni strukturi. Za Cd v preostanku ne pričakujemo, da bo sproščen v vodno raztopino v daljšem časovnem obdobju, pod normalnimi pogoji, ki so prisotni v naravi (Tessier A. in sod., 1979).

Sama relativna porazdelitev Cd med posameznimi frakcijami, pa je odvisna od stopnje in virov onesnaženja vodnega okolja, ter od naravnega ozadja oz. od geološke sestave kamenin, ki prispevajo k nastanku sedimentov. Tako je bilo npr. ugotovljeno, da je v površinskem sedimentu v reki Tisi Cd v večini vezan na izmenljivo (41,31 %) in karbonatno frakcijo (51,16 %) (Sakan S. in sod., 2007). Tudi študija Lopez - Gonzales N. in sod. (2006), ki je preučevala sediment v rečnem ustju, je pokazala podobno. Cd je bil vezan na »lažje reducirano fazo« od 55 % do 70 %, na organsko frakcijo pa le 5 %. Določanje porazdelitve Cd v površinskem sedimentu v rekah Huanghe in Changjiang v vzhodni Kitajski je pokazalo, da je večina Cd vezanega v preostanku (mineralih), kar kaže na neonesnaženost rek. Vezava na izmenljivo in karbonatno frakcijo je bila skoraj zanemarljiva (Peng S-H. in sod., 2003).

2.1.3 Efektivni dejavniki mobilizacije Cd iz sedimenta

Glede na dosedanje študije, veljajo za pomembne pri mobilizaciji Cd iz sedimenta sledeči dejavniki:

- sprememba koncentracije ionov v vodi (Förstner U. in Wittmann G.T.W., 1979)
- vpliv drugih kovin (Saeedi M. in sod., 2004)
- sprememba pH (Wen X. in Allen H.E., 1999; Calmano W. in sod., 1993; Förstner U. in Wittmann G.T.W., 1979)
- sprememba oksidacijsko redukcijskega potenciala (Calmano W. in sod., 1993; Caetano M. in sod., 2003; Zoumis T. in sod., 2001; Förstner U. in Wittmann G.T.W., 1979)

Sprememba koncentracije ionov v vodi je najbolj pomembna pri stiku sladke in slane vode – izliv reke v morje.

Saeedi M. in sod. (2004) so za Cd ugotovili, da se Cd v sedimentu in suspendirani snovi ob povečevanju koncentracije ionov drugih kovin (Mn, Ni, Cu in Zn) desorbira iz sedimenta in suspendirane snovi. Nasprotno pa koncentracija drugih kovin v sedimentu in suspendirani snovi narašča.

Sprememba pH in oksidacijsko redukcijskega potenciala, ki ga največkrat povezujemo s koncentracijo raztopljenega kisika, veljata za najpomembnejša kemijska faktorja, ki vplivata na vezavo Cd in drugih težkih kovin v sedimentu in na njihovo mobilnost.

Wen X. in Allen H.E. (1999) sta preučevala vpliv pH na mobilizacijo Cd, Pb, Zn in Cu iz sedimenta v reki Le An. Pri vseh kovinah se je mobilizacija povečevala z zniževanjem pH, v razponu od pH ~ 10 do pH ~ 2.5. Mobilizacija Cd je bila različna na različnih vzorčevalnih mestih. Medtem, ko je na enem izmed vzorčevalnih mestih pri pH ~ 2,5 dosegla skoraj 40 % celokupne koncentracije Cd v sedimentu je bila na drugih mestih pri isti vrednosti pH mobilizacija manjša od 5 %. V Preglednici 2 je prikazana mobilizacija Cd na različnih vzorčevalnih mestih pri izmerjenih vrednostih pH na posameznem mestu.

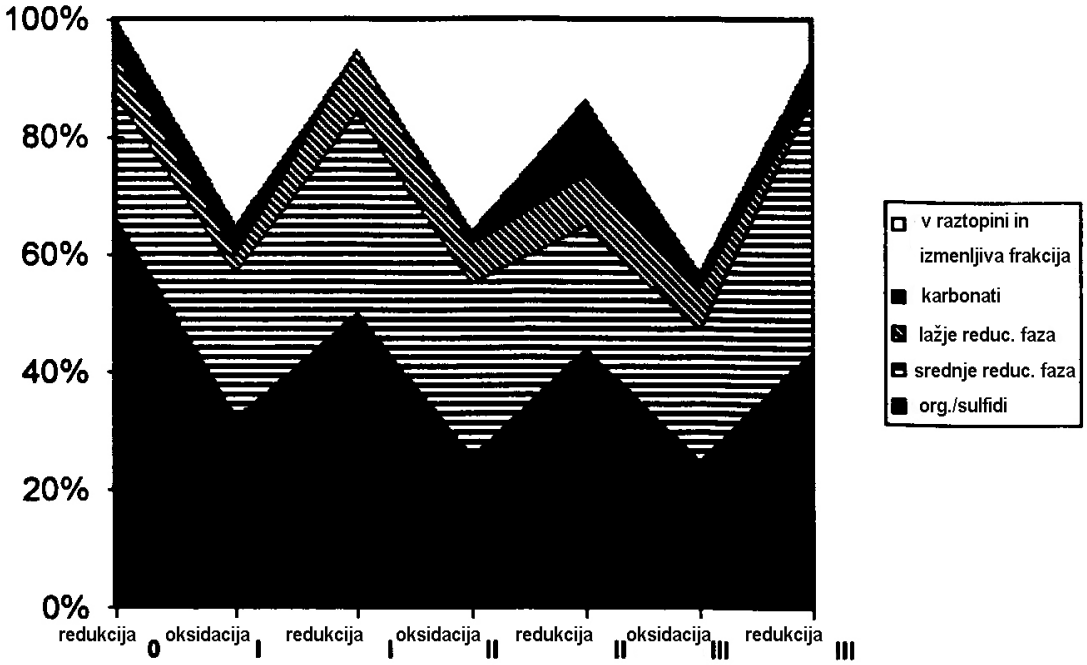
Calmano W. in sod. (1993) so opazili začetek mobilizacije Cd pri pH = 6 in največjo mobilizacijo pri pH = 3. Pri nižjih vrednostih pH od 4,5 je postal učinek mobilizacije večji.

Preglednica 2: *Mobilizacija Cd iz sedimenta na različnih vzorčevalnih mestih pri izmerjenih vrednostih pH (povzeto po Wen X. in Allen H.E., 1999: 107)*

Vzorčevalna mesta	Vrednost pH	Cd (%)*
Da Wu	6,02	0,32
Zhong Zhou	6,02	0,41
Ji Shui	6,17	2,62
Dai Cun	6,83	5,62
Cai Jia Wan	6,66	0,99
Long Kou	6,57	0,88

* % celokupne koncentracije Cd, ki je bil mobiliziran iz sedimenta

Študija Zoumis T. in sod. (2001), ki je preučevala anoksičen sediment, je pokazala, da se je pri zvišanju oksidacijsko redukcijskega potenciala (dovolj kisika), vezava Cd na sulfide in organsko snov, zmanjšala s 35 % na 5 %. Hkrati pa se je koncentracija Cd v karbonatni frakciji povečala s 3 % na 12 %. Tako je velika količina močneje vezanega Cd postala šibkeje vezana, kar poveča dostopnost Cd. Periodično oz. kontinuirano spreminjanje oksidacijsko redukcijskega potencial vodi do pomembnih sprememb v vezavi težkih kovin. Calmano W. in sod. (1993) so ugotovili, da so se med tremi periodičnimi cikli oksidacije in redukcije pomembno spremenile vezave težkih kovin (Slika 1). Porazdelitev Cd v originalnem sedimentu je bila večinoma v sulfidni/organski frakciji. Tekom eksperimenta se je ta prenesla v manj stabilno karbonatno in izmenljivo frakcijo. Cd je bil v originalnem sedimentu 65% vezan na sulfidno/organsko frakcijo. Na koncu, pod redukcijskimi pogoji, se je ta frakcija zmanjšala za dobrih 20 %. Hkrati pa je skoraj 10 % kadmija ostalo v raztopini v raztopljeni frakciji, kjer na začetku ni bil prisoten.



Slika 1: *Spremembe vezave Cd med tremi periodičnimi cikli oksidacije in redukcije (Calmano W. in sod., 1993: 233)*

Večina študij preučuje mobilizacijo Cd, zaradi oksidacije anoksičnega sedimenta in s tem mobilizacije Cd, ki je vezan na sulfide in organsko snov. Pomembna sta procesa bioturbacija in resuspenzija, ki povzročita, da so anoksične plasti v sedimentu izpostavljene kisiku.

Resuspenzija je posledica podvodnih tokov, sezonskih poplavljanj in neviht. Periodična oksidacija in redukcija je prisotna v večjih rekah, čeprav izmenjava oksidacije in redukcije ni konstantna. V deževni sezoni ali med topljenjem snega je hitrost vodnega toka višja kot v sušni sezoni in spodnje plasti sedimenta so pod vplivov turbulentnih tokov. Anoksičen sediment je v takih pogojih lahko suspendiran v vodi z raztopljenim kisikom, kjer postane oksidacijsko redukcijski potencial pozitiven. Ko se hitrost toka zmanjša, suspendiran material potone na dno, kjer oksidacijsko redukcijski potencial postane negativen in spet nastopijo redukcijski pogoji (Calmano W. in sod., 1993).

Bioturbacija je rezultat hranjenja, vrtanja, prehajanja vode v pore sedimenta, respiracije in odlaganja iztrebkov, ki jih povzročijo živalske vrste, ki živijo na površini sedimenta oz. v površinskih plasteh sedimenta (Ciutat A. in sod., 2007 cit po. Rhoads D.C., 1974). Študija Ciutata A. in sod. (2007), ki je preučevala učinek bioturbacije na Cd v onesnaženem sedimentu in biološko dostopnost izpuščenega Cd v okoliško vodo, je ugotovila, da je bioturbacija povečala koncentracijo suspendiranih delcev v okoliško vodo in s tem pomembno prispevala k sproščenemu Cd. Vendar je bil Cd večinoma v obliki suspendiranih delcev in tako ni bil biološko dostopen. Za bioturbacijo so bili uporabljeni cevasti črvi, ki so bentoški organizmi, za biološko dostopnost pa školjke (*Corbicula fluminea*), ki prav tako živijo na morskem oz. jezerskem dnu.

Človeške dejavnosti, kot so čiščenje rečnega dna ali dna akumulacijskih jezer, izkop proda in odlaganje tega material ima tudi vpliv na oksidacijo anoksičnega sedimenta,

saj pride do resuspenzije že v sami reki ter do izpostavljanja velikih količin sedimenta zraku, ko je ta odložen (Caetano M. in sod., 2003).

2.1.4 Problem onesnaženja sedimenta s Cd

Akumulacija Cd v sedimentu ne predstavlja nujno vplivov na okolje in zdravje. Ravno nasprotno, s tem se začasno izboljša kakovost vode, vendar pa je sediment onesnažen s Cd dovzeten za spremembe, ki lahko povzročijo mobilizacijo te kovine iz sedimenta v vodo. Da bi ugotovili dejanski problem onesnaženja sedimenta s Cd je tako potrebno določiti:

- v katerih frakcijah je Cd vezan v sedimentu

Določitev porazdelitev Cd v posamezne frakcije nam pove v kolikšni meri je dostopen za vodno okolje in s tem tudi dejanski vpliv na okolje. V primeru meritve samo celokupne koncentracije lahko to pomeni, da je Cd vezan samo v mineralih (ni dostopen za vodno okolje) ali pa na izmenljivo frakcijo (dostopen za vodno okolje).

- kakšni so pogoji v reki (spremembe pH, spremembe oksidacijsko redukcijskega potenciala)

Ker je mobilnost Cd odvisna od spremembe pH in oksidacijsko redukcijskega potenciala, je tako potrebno narediti tudi meritve in oceno teh parametrov v reki in sedimentu. S tem ugotovimo kakšne so možnosti mobilizacije Cd iz sedimenta in s tem tveganja za okolje.

- možnost procesov kot so resuspenzija, čiščenje rečnega dna, bioturbacija

Ti procesi povzročijo oksidacijo anoksičnega sedimenta in so pomembni v primeru ko je Cd vezan v sulfidni in organski frakciji.

- meritve Cd v vodi, nevretenčarjih, vodnih rastlinah, ribah

Kot se je pokazalo v študijah, so lahko koncentracije Cd v vodnih rastlinah, nevretenčarjih in ribah precej visoke, kljub relativno nizkim koncentracijam Cd v sedimentu. Meritve izvedene samo v sedimentu ne bi pokazale dejanskega onesnaženja vodnega okolja s Cd.

2.1.5 Vplivi Cd na zdravje

Vnos Cd v telo lahko poteka:

- z inhalacijo (najbolj izpostavljene skupine so kadilci in poklicno izpostavljeni delavci - talilnice barvnih kovin in proizvodnje produktov, ki vsebujejo Cd) (IPOCS, 1992b)

- z zaužitjem hrane in pitne vode.

Akutna (kratkotrajna) inhalacijska izpostavljenost visokim koncentracijam Cd se odraža na pljučih, kot bronhialna in pljučna iritacija. Kratkotrajna izpostavljenost visokim

koncentracijam Cd lahko povzroči dolgotrajno poslabšanje delovanje pljuč (Environmental Protection Agency, 2000).
Kronična (dolgotrajna) izpostavljenost nizkim koncentracijam (inhalacija in zaužitje) vodi do kopičenje Cd v ledvica in s tem posledično okvaro ledvic, vključno s povečanjem serumskih proteinov v urinu, zmanjševanju pretoka filtrirane tekočine skozi ledvica in formacijo kamnov v ledvicah (Environmental Protection Agency, 2000).

Vplivi Cd na reprodukcijo in razvoj so slabo raziskani. Nekatere študije na živalih so dokazale, da izpostavljenost Cd (inhalacija in zaužitje) lahko vpliva na razvoj in sicer na zmanjšanje teže zarodka, napačno formacijo skeleta, metabolizem zarodka in poslabšanje nevrološkega razvoja. Opažen je bil tudi vpliv Cd na zmanjšanje reprodukcije (Environmental Protection Agency, 2000).

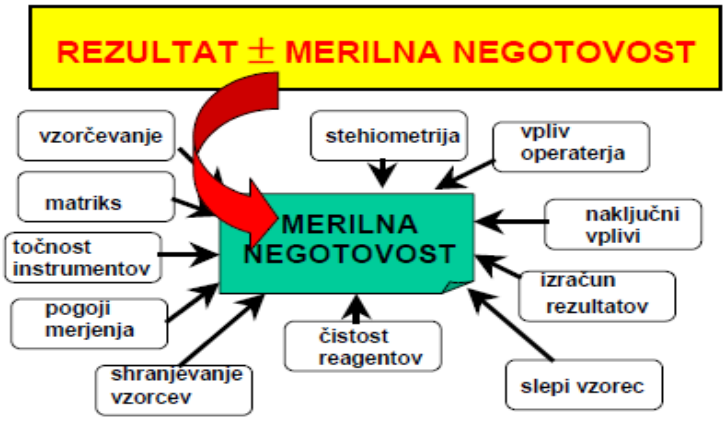
Ugotovljena je bila povezava med poklicno izpostavljenostjo (inhalacija) Cd in povečanim tveganjem za pljučnim rakom pri ljudeh. Environmetal Protection Agency klasificira kadmij v skupino B1 kancerogenih snovi, kot verjetno kancerogeno snov za človeka (Environmental Protection Agency, 2000).

2.2 Viri negotovosti pri meritvah

Pri kvantitativnih meritvah je izmerjena vrednost vedno samo približek prave vrednosti lastnosti, ki jo merimo.

Viri negotovosti pri meritvah so lahko vzorčenje, onesnaženje med vzorčenjem ali pripravo vzorca, nezadostno poznavanje vpliva okolja na postopek merjenja ali nepopolno merjenje pogojev v okolju, osebne napake pri odčitavanju instrumentov, negotovost uteži in volumetrične opreme, vrednosti pripisane referenčnim materialom in učinki matriksa določenih vzorcev. Zato je rezultat meritev vedno podan skupaj z negotovostjo (Slika 2).

Negotovost meritev je parameter, povezan z rezultatom meritve, ki označuje razpršenost vrednosti, ki jo lahko razumno pripišemo merjeni veličini (SWIFT-WFD, 2006).



Slika 2: *Viri merilne negotovosti pri kemijskih meritvah* (Drolc, http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD-05_Referati/DROLC.pdf)

2.3 Viri negotovosti pri meritvah Cd v sedimentu

2.3.1 Vzorčenje sedimenta

Vzorčenje je sestavljeno iz:

- načrta vzorčenja (lokacija vzorčevalnega mesta, čas in pogostost vzorčenja)
- odvzem vzorca (število/količina vzorca, transport vzorca v laboratorij in shranjevanje vzorca do analize)

Vzorčenje je proces izbire deleža materiala, ki predstavlja oziroma priskrbi informacijo o večjem delu (celoti) tega materiala. To je postopek, kjer za preizkus odvzamemo reprezentativen delež vzorca celote. To napravimo po ustreznih navodilih primernih za snov, ki jo želimo testirati (SWIFT-WFD, 2006).

Pred odvzemom vzorca ali pripravo načrta vzorčenja je potrebno razmisliti o analizah, ki se jih bo izvedlo. Vzorčenje je vedno izvedeno z določenim namenom in ta namen v določeni meri narekuje postopek vzorčenja (SWIFT-WFD, 2006).

Zavedati se moramo, da je analizni rezultat lahko odvisen od uporabljene analizne metode, vendar pa je vedno odvisen od vrste uporabljenega načrta vzorčenja. Zelo pomembno je vedenje o morebitnih negotovosti pri vzorčenju, saj lahko te predstavljajo 66% celotnega pogreška in ima torej prizadevanje za zmanjšanje analizne negotovosti manjšo težo (SWIFT-WFD, 2006). Zato je pri oceni negotovosti končnega rezultata potrebno upoštevati tudi prispevek negotovosti pri vzorčenju. Te negotovosti ne morejo biti ocenjene ali preverjene z uporabo referenčnih materialov. Metode vzorčenja so določene po narodnih ali mednarodnih standardih ali vodilih (SWIFT-WFD, 2006).

SIST ISO 5667–12 je mednarodni standard, ki določa smernice pri odvzemu vzorca sedimenta.

2.3.1.1 Viri negotovosti pri načrtu vzorčenja

Da se izognemo negotovostim, ki nastanejo v pripravi načrta vzorčenja je potrebno premisliti, kaj je namen meritev, kakšni so cilji naših meritev in za kaj bodo rezultati služili. Na podlagi tega se potem izbere lokacije vzorčenja, čas vzorčenja in pogostost vzorčenja.

- Izbor lokacije vzorčevalnega mesta

Kontaminacije sedimenta s kovinami ne moremo pričakovati na skalnatih področjih, ampak v večjih bazenih na reki (SIST ISO 5667-12). Napačen izbor lokacije nam lahko, kljub upoštevanju vseh virov negotovosti in zmanjševanju teh negotovosti pri odvzemu vzorca, pripravi vzorca in meritvi z analizno metodo, da napačne zaključke meritev.

- Čas vzorčenja in pogostost vzorčenja

Spremembe v vodi so veliko hitrejše kot spremembe v sedimentu. Spremembe koncentracije kovin v vodi v estuarijih lahko zasledimo že v dnevnem razmaku, kar pa ne drži za sediment. V primeru sedimenta so pomembna sezonska nihanja.

Priporočljivo je povečati pogostost vzorčenja, da se ugotovi morebitna sezonska nihanja (SIST ISO 5667-12).

- Merjeni pogoji v času vzorčenja

Povišani pretoki (resuspenzija sedimenta), sprememba pH in sprememba oksidacijsko redukcijskega potenciala lahko povzroči trenutno mobilizacijo Cd iz sedimenta in s tem zmanjšanje koncentracije Cd v sedimentu (Calmano W. in sod., 1993; Caetano M. in sod., 2003; Wen X. in Allen H.E., 1999).

2.3.1.2 Viri negotovosti pri odvzemu vzorca

- Nereprezentativnost odvzetega vzorca
- Onesnaženje pri vzorčenju, transportu in shranjevanju vzorca
- Število/količina odvzetih vzorcev

Ko je izbrana lokacija vzorčevalnega mesta, je naslednji korak pridobitev reprezentativnega vzorca. Da odvzamemo reprezentativen vzorec sedimenta moramo upoštevati:

- Stanje izhodnega materiala

Za reko so značilni dinamični pogoji. V tem primeru se izhodni material (sediment) spreminja s časom. Odvzem deleža vzorca v vsakem trenutku predstavlja le trenutno stanje v tistem prostoru in tistem času. Dejstvo, da je trenutno stanje neponovljivo, predstavlja težave pri vpeljavi statističnega nadzora in posledično pri takih primerih ni možna vpeljava običajnih statističnih vzorčevalnih načrtov (SWIFT-WFD, 2006).

- Število/količina odvzetega vzorca

Obstajajo empirična pravila za določitev števila vzorcev, ki naj bi bili odvzeti. Kot eden izmed primerov je po priporočilih Codex-a v Preglednici 3 prikazan postopek vzorčenja izdelkov v pločevinkah, steklenicah in ostalih manjših paketih. Primarne vzorce navadno pomešamo, da dobimo celoten vzorec, in če je ta prevelik za analizo, ga zmanjšamo, da dobimo reprezentativen podvzorec (SWIFT-WFD, 2006).

Preglednica 3: *Število primarnih vzorcev konzervirane hrane (SWIFT-WFD, 2006: 24)*

Število pločevink, paketov ali posod v seriji	Najmanjše število prvotnih vzorcev ki naj bi bili vzeti
1-25	1
26-100	5
101-250	10
>250	15

Določitev števila odvzetih vzorcev po tem pravilu za odvzem rečnega sedimenta ni možen. Reprezentativnost odvzetega vzorca na reki dosežemo s prečnim profilom. Odvzamemo vzorce na levem in desnem bregu ter sredini reke. Število odvzeti vzorcev je tako najmanj tri na posameznem profilu.

Prav odvzem vzorca na določenem delu reke lahko predstavlja največjo negotovost. Večkratna vzorčenja sedimenta na 131 vzorčevalnih mestih v rekah, rečnih ustjih in morju so pokazala prostorsko variacijo v vseh okoljih. Povprečna relativna standardna variacija v primeru Cd je bila od 25,4 % v morju do 66,7 % v rečnih ustjih. V rekah je bila povprečna relativna standardna variacija 46 % (Birch G.F. in sod., 2001).

Za vzorčenje, transport in shranjevanje sedimenta za določevanje kovin v sledovih je priporočljiva uporaba polietilenskih posod (SIST ISO 5667-12).

2.3.2 Viri negotovosti pri pripravi vzorca

- Nekalibrirani instrumenti (tehtnice, pipete).
- Nereprezentativnost odvzetega laboratorijskega vzorca
- Onesnaženje ali izguba analita med pripravo vzorca (sušenje, mletje, razkroj)
- Velikost delcev sedimenta uporabljenega za analizo

Prva stopnja v vsaki analizi je izbira ustreznega in reprezentativnega preskusnega deleža prvotnega vzorca. To lahko vključuje večje število stopenj: predpriprava vzorca; mešanje; mletje, drobljenje, sekanje ali filtriranje; odvojitev dela vzorca (podvzorca) primerne velikosti za analizo.

Podvzorčenje poteka v laboratoriju. Podvzorec je delež vzorca, ki je pripravljen na tak način, da je koncentracija analita v podvzorcu enaka kot v primarnem vzorcu. Laboratorijski vzorec je lahko podvzorec celotnega vzorca, preskusni vzorec pa podvzorec laboratorijskega vzorca. Zaradi nehomogenosti se lahko pojavijo razlike med vzorci, ne sme pa jih biti med podvzorci (SWIFT-WFD, 2006).

Sediment je značilen heterogen material. Pred samim sejanjem ali mletjem je potrebno vzorec dobro premešati. Nadalje se lahko vzorec sedimenta preseje. Velikost rež sita je lahko različna. Sejanje je lahko suho ali mokro.

V kolikor se uporabi večje delce, je potrebo vzorec zmleti. V primeru mletja lahko pride do kontaminacije vzorca. Pomembnost velikosti delcev sedimenta je tudi pri ponovljivosti meritev. Ker se Cd veže na manjše delce, je ponovljivost večja z izbiro manjših delcev. V kolikor so delci večji, je porazdelitev delcev pri posameznem vzorčenju lahko različna. Ponovljivost je boljša pri uporabi delcev manjših od 63 µm. Birch G.F. in sod. (2001) so ugotovili zmanjšanje prostorske variacije z uporabo manjše frakcije od 63 µm. V primeru Cd se je le ta zmanjšala s 65 % na 38 %.

Poleg težav z reprezentativnostjo oziroma primernostjo podvzorčenja, je možnost kontaminacije drugi glavni vir negotovosti v stopnji priprave vzorca. Skoraj vse tehnike priprave vzorca zahtevajo tako tesen fizični stik med vzorcem in laboratorijsko opremo (in analitikom), da je tveganje vnosa zunanje snovi v vzorec zelo veliko. V stopnji priprave vzorca pa je velika verjetnost tudi izguba analita. To postaja vse pomembnejše z zniževanjem koncentracije želenega analita (SWIFT-WFD, 2006).

Večina analizne metod za določevanje Cd zahteva tekoči vzorec za merjenje. Za določitev Cd v sedimentu je tako potreben kislinski razkroj vzorca, pri katerem uporabimo kisline. Pri uporabi kisline za raztapljanje vzorca, v katerem bomo določili kovine v sledovih z atomsko absorpcijsko spektroskopijo, je pomembna njena čistost. Za tako uporabo moramo imeti zelo čiste kisline, ki ne vsebujejo kovin. Industrijsko

pripravljene mineralne kisline, kot na primer žveplova (VI), klorovodikova in dušikova (V) kislina, bodo neizogibno vsebovale majhne količine kovin. Hkrati lahko pri takih oksidacijskih procesih pride do izgub elementov v sledovih, bodisi z volatilizacijo ali z adsorpcijo na stene uporabljene opreme.

Za kislinski razkroj vzorca sedimenta se uporablja zlatotopka (HNO_3:HCl ; 1:3). Zlatotopka je primerna za razkroj vzorcev z manjšo vsebnostjo organske snovi. Metoda je relativno hitra in poceni (Sastre J. in sod., 2002).

2.3.3 Viri negotovosti pri meritvi z analizno metodo

Pri kvantitativni analizi moramo biti pozorni, da uporabimo primerno metodo. Okvirno nam že razpoložljiva literatura navaja primerne analizne metode za posamezne meritve. Primerno analizno metodo in postopke za njihovo izvedbo lahko med drugim najdemo v znanstvenih revijah, knjigah, priročnikih in navodilih organizacij za standardizacijo (SWIFT-WFD, 2006).

Primerne metode za določitev Cd v sedimentu so ETAAS (eletrotermična atomska absorpcijska spektrometrija), FAAS (plamenska atomska absorpcijska spektrometrija) in ICP – MS (masna spektrometrija z induktivno spojeno plazmo). Občutljivost FAAS je omejena na mg/L, medtem ko je občutljivost ETAAS v območju µg/L in v primeru ICP – MS celo ng/L. Ker so koncentracije Cd v sedimentih običajno nižje od 1 mg/kg (Meador J.P. in sod., 2005; Shinn C. in sod., 2009; Mendil D. in sod., 2010) sta najbolj uporabljeni metodi ETAAS in ICP-MS.

2.3.3.1 Viri negotovosti pri ETAAS

ETAAS spada med tehnike atomske absorpcijske spektrometrije (AAS), pri kateri prosto uparjeni atomi absorbirajo elektromagnetno valovanje specifične valovne dolžine. Glavni vir negotovosti so interference, ki so lahko spektralne ali kemijske.

Spektralne interference nastanejo, kadar neanalit absorbira svetlobo iz žarnice z votlo katodo. Te interference so relativno neobičajne zaradi ožjih emisijskih spektrov žarnice z votlo katodo od absorbcijskih spektrov atomov.

Pri zmanjšanju spektralnih interference je pomembna tudi korekcija ozadja. Korekcije ozadja so potrebne, da se loči signal analita od absorpcije, emisije in pršenja svetlobe, ki jih povzroči matriks ali kiveta. Korekcija ozadja je zelo pomembna pri ETAAS zaradi dima, ki se pojavi v fazi sežiga. Pršenje analita zaradi dima mora biti ločeno od absorpcije analita (Harris D.C., 1999).

Kemijske interference vključujejo kemijske reakcije med analitom in komponentami matriksa vzorca, ki zmanjšujejo količino prostih atomov med atomizacijo. Da se izognemo izgubi vzorca med sežigom, dodajamo modifikator, tako standardom kot tudi vzorcem. Modifikator zmanjšuje ali povečuje hlapnost matriksa in s tem loči analit od matriksa in tako zmanjša kemijske interference (Harris D.C., 1999).

2.3.3.2 Viri negotovosti pri ICP-MS

Interference v ICP-MS so dveh vrst: spektroskopske interference in učinki matriksa. Spektroskopske interference nastanejo, ko imajo ionske vrste v plazmi enako m/z vrednost, kot ioni analita. Visoko resolucijski spektrometri zmanjšajo, oziroma odstranijo, vpliv teh interferenc. Učinki matriksa se pojavijo pri večjih koncentracijah drugih ionov v raztopini (500 do 1000 µg/mL). Največkrat vpliv matriksa zmanjša signal, lahko pa ga tudi poveča. Zmanjšamo ga z redčenjem raztopine ali separacijo motečih elementov (Skoog A.D. in sod., 2004).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Potek dela

Uporabila sem metodo deskriptivne (opisne) analize pisnih in elektronskih virov ter primerjala obstoječe podatke o meritvah Cd in drugih kovin v sedimentih rek Soče in Idrijce in drugih rek v Sloveniji v okviru rednega monitoringa površinskih vod ARSO, kot tudi raziskav drugih ustanov.

Opravila sem analizo sedimentov (določevanje koncentracij Cd) v Soči in Idrijci na štirih vzorčevalnih mestih. Za pripravo vzorcev sedimentov sem uporabila kislinski razkroj, za meritve vzorcev pa elektrotermično atomsko absorpcijsko spektrometrijo.

3.2 Uporabljeni materiali

3.2.1 Kemikalije

- standardna raztopina elementa Cd za atomsko absorpcijo, 1007 mg/mL Cd in 1.1 wt % HNO3, Sigma - Aldrich
- dušikova (V) kislina (HNO_3), suprapur, 65 %, Merck
- klorovodikova kislina (HCl), suprapur, 30 %, Merck
- perklorna kislina ($HClO_4$), 70 %, Fluka
- peroksid (H_2O_2), suprapur, 30 %, Merck
- florovodikova kislina (HF), suprapur, 40 %, Merck
- dvakrat deionizirana voda, ~18 $M\Omega/cm^2$

3.2.2 Laboratorijski instrumenti

- elektrotermična atomska absorpcijska spektrometrija, Perkin Elmer 703
- pH meter, Multiparameter 340i, WTW
- oksimeter, Oksimeter 340i, WTW
- laboratorijska tehnica
- mlinček, Mill MM400, Retsch
- peščena kopel

3.2.3 Laboratorijski pripomočki

- petrijevke
- hladilna torba
- merilne steklenice 25 mL
- centrifugirke 50 mL in 30 mL
- avtomatske pipete
- talilni lončki in pokrovčki
- plastične spatule
- stojalo za centrifugirke
- pladenj za talilne lončke
- 2 mm sito

3.3 Priprava raztopin

3.3.1 Priprava standardne raztopine 25 mg/L

Delovno standardno raztopino 25 mg/L sem pripravila tako, da sem iz standardne raztopine Cd s koncentracijo 1007 mg/L, z avtomatsko pipeto prenesla 1,24 mL v merilno steklenico. Do polovičnega volumna sem dolila dvakrat deionizirano vodo in dodala 1 mL HNO_3. Na koncu sem dopolnila do končnega volumna – 50 mL z dvakrat deionizirano vodo.

3.3.2 Priprava standardnih raztopin za umeritveno krivuljo

Iz standardne raztopine 25 mg/L sem naredila vmesni standard 100 µg/L. V merilno steklenico sem z avtomatsko pipeto prenesla 0,1 mL standardne raztopine 25 mg/L in do polovičnega volumna dodala dvakrat deionizirano vodo. Dodala sem 0,5 mL HCl (koncentrirane) in dopolnila do končnega volumna – 25 mL.

Iz vmesnega standarda 100 µg/L sem pripravila standarde z nižjimi koncentracijami. V merilne steklenice z volumnom 25 mL sem dodala 0,1 do 0,5 mL standardne raztopine 100 µg/L, k vsaki standardni raztopini sem dodala 0,5 mL HCl (Preglednica 4). Standardne raztopine sem naredila v dveh paralelkah vključno s slepim vzorcem. Slepi vzorec je vseboval 0,5 mL HCl in dvakrat deionizirano vodo – končni volumen 25 mL.

Preglednica 4: *Koncentracije standardnih raztopin za umeritveno krivuljo*

Začetni volumen (mL)	Koncentracija standardne raztopine (µg/L)
0,5	2
0,375	1,5
0,250	1
0,2	0,8
0,15	0,6
0,1	0,4

3.4 Lokacije vzorčenja (vzorčevalna mesta)

Vzorčevala sem na štirih vzorčevalnih mestih. Dve vzorčevalni mesti sta bili na reki Idrijci ter dve vzorčevalni mesti na reki Soči. Vzorčevalni mesti na reki Idrijci sta bili izbrani zato, da bi ugotovila morebitni vpliv reke Idrijce na naraščanje koncentracije Cd v sedimentu Soče. Reka Idrijca je največji pritok reke Soče in je zaradi preteklega rudarjenja onesnažena s težkimi kovinami. Vzorčenje je bilo enkratno.

Vzorčevalna mesta:

- Idrija 1 (GKY: 425547, GKX: 95356)

Vzorčevalno mesto Idrija 1 se nahaja nad mestom Idrija, 100 m pred parkom Mejca v bližini teniških igrišč. Vzorčevalno mesto je prodnato. Vzorci sedimenta so bili nabrani na posameznih zaplatah sedimenta (Slika 3).

- Idrija 2 (GKY: 425247, GKY: 97515)

Vzorčevalno mesto Idrija 2 se nahaja pod mestom Idrija, 100 m pod bencinsko postajo Petrol. Dostop na levi breg reke je možen po makadamski poti. Desni in levi breg reke je poraščen z grmovjem (Slika 4).

- Srpenica (GKY: 386300, GKX: 127879):

Vzorčevalno mesto Srpenica se nahaja v zgornjem delu Soče pod industrijskim obratom TKK Srpenica, ki je bližje viru onesnaženja (rudnik v Rablju) in bi tako lahko pričakovali višje koncentracije Cd. Dostop do merilnega mesta je možen po makadamski poti na desni breg reke. Zaradi globlje vode je mogoč dostop na levo stran samo s čolnom. Na tem mestu sem vzorčevala samo na desnem bregu (Slika 5).

- Anhovo (GKY: 393607, GKY: 102124):

Vzorčevalno mesto Anhovo se nahaja v spodnjem delu Soče pod južnim delom cementarne Salonit Anhovo. Dostop je možen po makadamski poti do desnega brega reke, kjer je večji nasip sedimenta. Levi breg je skalnat, dno je prodnato (Slika 6).

Slika 3: *Vzorčevalno mesto Idrija 1 – označeno z rdečo* (Atlas okolja)

Slika 4: *Vzorčevalno mesto Idrija 2 – označeno z rdečo* (Atlas okolja)

Slika 5: *Vzorčevalno mesto v zgornjem delu Soče (Srpenica) – označeno z rdečo* (Atlas okolja)

Slika 6: *Vzorčevalno mesto v spodnjem delu Soče (Anhovo) – označeno z rdečo* (Atlas okolja)

3.5 Vzorčenje in shranjevanje vzorca

Zjutraj 24. avgusta 2010 sem pobrala vzorce sedimenta na vzorčevalnih mesti Idrija 1 in Idrija 2, popoldne 24. avgusta 2010 pa na vzorčevalnih mestih Srpenica in Anhovo. Vzorce sedimenta sem vzela na treh lokacijah (levi in desni breg ter sredina). Globina vode na posameznem vzorčevalnem mestu je bila dovolj nizka, da mi je omogočila odvzem treh vzorcev. V primeru vzorčevalnega mesta Srpenica sem vzela samo na desnem bregu, zaradi težje dostopnosti levega bregu. Na vsakem vzorčevalnem mestu sem izmerila temperaturo vode (°C), nasičenost s kisikom (%) in koncentracijo raztopljenega kisika (mg/L) ter pH. V laboratoriju sem določila koncentracijo Cd v sedimentu. Vzorce sem pobrala s plastičnimi petrijevkami in isti dan v hladilni torbi odnesla v laboratorij, kjer so se v petrijevkah posušili na zraku (2 dni).

3.6 Priprava vzorcev

Ko so se vzorci sedimenta posušili na zraku, sem jih presejala skozi 2 mm sito. Trije posamezno odvzeti vzorci (~ 100 g) na vzorčevalnem mestu so potem predstavljali en vzorec (~ 300 g). Vzorec sem dobro premešala, ga razdelila na četrtine in odvzela ~ 10 g vzorca. Iz vsake četrtine približno 2,5 g. To sem potem zmlela v mlinčku, da sem

dobila prah. Posamezen vzorec sem zatehtala v treh paralelkah po ~ 0,5 g. Za vsak vzorec sem uporabljala drugo spatulo in se s tem izognila navzkrižni kontaminaciji. V Preglednici 5 so podane mase za posamezen vzorec. Lončke sem pred uporabo pustila čez noč v 10 % HNO_3 in jih potem sprala z dvakrat deionizirano vodo.

Za kislinski razkroj vzorca sem uporabila sledeč postopek. Uporabljajo ga za določevanje celokupnih koncentracij elementov v sledovih z uporabo analizne metode atomske absorpcijske spektrometrije (Alloway B.J., 1995: 69).

- 0,5 g vzorca sedimenta + 5 mL HNO_3 (pustila preko noči)
- Peščeno kopel sem segrela na 140°C, segrevala cca 20 min. Dodala H_2O_2 4 krat po 0,5 mL s kapalko. Odparila kislino do cca 0,5 mL ostanka. Odstavila s peska in pustila, da se ohladi.
- Po vrsti sem dodala: 2,5 mL HNO_3, 2,5 mL $HClO_4$ in 5 mL HF, postavila nazaj na peščeno kopel (150°C) in pustila cca 2uri oz. do 0,5 mL ostanka.
- Vzorce sem odstavila in pustila ohladiti. Dodala sem 5 mL HCl (1:1 z 2 krat deionizirano vodo), segrevala še 5 min. Vsebino sem prenesla v centrifugirke ter 3 krat sprala z 2 krat deionizirano vodo (kvantitativno določevanje) ter razredčila z 2 krat deionizirano vodo do končnega volumna – 30 mL.

Poleg vzorca sedimenta sem zatehtala tudi 3 paralelke certificiranega referenčnega vzorca CRM San Joaquin Soil NIST-SRM 2709 z določeno koncentracijo 0,38 mg/kg s 3 % napako. Tako za referenčni material, kot tudi za slepi vzorec, sem uporabila isti postopek razkroja.

Preglednica 5: *Masa (g) za posamezen vzorec v treh paralelkah (V)*

Vzorčevalno mesto/paralelka	V1	V2	V3
Idrija 1	0,4990	0,4908	0,4952
Idrija 2	0,4915	0,5101	0,5031
Srpenica	0,4944	0,5025	0,4957
Anhovo	0,4953	0,4914	0,5003
Referenčni material	0,4972	0,5029	0,5052

3.7 Meritve vzorca

Meritve sem izvajala z elektrotermično atomsko absorpcijsko spektrometrijo (Perkin Elmer 703) s sledečimi nastavitvami. V Preglednici 6 so podani pogoji merjenja pri mertivah Cd z elektrotermično atomsko absorpcijsko spektrometrijo.

- grafitna kiveta s platformo
- žarnica z votlo katodo, tok 6 mA
- širina reže = 4
- valovna dolžina = 230 nm
- pretok argona 250 mL/min
- meja zaznavnosti : 0,12 µg/L
- meja kvantifikacije: 0,40 µg/L

Preglednica 6: *Pogoji merjenja elektrotermične atomske absorpcijske spektrometrije pri meritvah Cd*

	Sušenje	Sežig	Atomizacija	Čiščenje
Temperatura (°C)	115	450	1600	1900
Ramp Time (s)	5	10	1	1
Hold Time (s)	15	5	4	2

Najprej sem izmerila standardne raztopin in sicer najprej eno ponovitev od slepega vzorca do 2 µg/L in potem še drugo ponovitev. Vsako standardno raztopino sem izmerila trikrat in potem izračunala povprečje. Za umeritveno krivuljo sem uporabila povprečje obeh paralelk. Za umeritveno krivuljo sem uporabila standarde raztopine 1,5;1;0,8;0,6;0,4. Koncentracija 2 µg/L je bila izven linearnega območja. Vzorce, referenčni material in slepi vzorec sem izmerila dvakrat. Vzorce sem injicirala v grafitno kiveto ročno. Volumen vzorca in standardnih raztopin je bil 25 µL. Vse vzorce sem morala predhodno redčiti. Rezultate sem odčitavala z meritvijo velikosti (mm) vrha, ki ga nariše pisalo.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

V tem poglavju so prikazane analize negotovosti meritev celokupnih koncentracij Cd v rečnem sedimentu. V obravnavo so vzete meritve rednega monitoringa površinskih voda ARSO na primeru Soče in Idrijce.

Najprej sem pregledala meritve opravljene na ARSO in sicer vzorčenje sedimenta, priprava vzorca in meritve z analizno metodo. Hkrati sem pregledala tudi pogoje v rekah Soči in Idrijci (pretoki, pH in koncentracija raztopljenega kisika) ter rezultate meritev izvedenih na ARSO, kot tudi mojih in drugih meritev.

V nadaljevanju sem poskušala oceniti prispevke posameznih negotovosti:

- meritev (priprava vzorca in meritve z analizno metodo)
- spremembe hidrometeoroloških pogojev
- čas (sezona) odvzema vzorca in odvzem vzorca
- spremembe pH
- spremembe koncentracij raztopljenega kisika

4.1 Meritve ARSO

Meritve Cd v rečnem sedimentu za ARSO izvaja zunanji izvajalec IVO – MB (Inštitut za varstvo okolja Maribor).

4.1.1 Vzorčenje in odvzem vzorca

Preverjala sem:

- Na katerih lokacijah se izvajajo meritve Cd v sedimentu v Soči in Idrijci (značilnosti in lega, oddaljenost od virov onesnaževanja).
- Ali so lokacije vzorčenja vsako leto iste?
- Čas in pogostost vzorčenja sedimenta.
- Število/količina odvzetega vzorca na vzorčevalnem mestu.
- Mikrolokacije odvzetih vzorcev na vzorčevalnih mestih (levi in desni breg, sredina struge).

Preglednica 7: *Lokacije vzorčevalnih mest za meritve Cd v sedimentu Soče in Idrijce na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)*

Reka	Lokacije vzorčevalnega mesta	Leto meritev	Opis vzorčevalnega mesta
Soča	Trenta	2003, 2004, 2005, 2006	1 km nad vasjo Trenta, levi breg pri vodomeru; bregova sta poraščena z grmovjem in travo; dno je prodnato, vmes so večje skale
	pod Tolminom	*2001, 2002*	*ni opisa*
	Plave	*2001, 2002, 2003, 2004, 2005*	*ni opisa*
	Solkan	*2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006*	600 m pod jezom HE Solkan in 300 m nad železniškim mostom, levi breg; struga in desni breg sta naravna; levi breg je umetno utrjen s skalami in slabo poraščen; dno je prodnato, ob bregu skalnato
	Solkanski jez	*2009, 2010*	*ni opisa*
Idrijca	*Podroteja*	*2001, 2002*	*ni opisa*
	Hotešček	*2001, 2002, 2004, 2005, 2006*	1,5 km nad izlivom Bače, pod vasjo Idrija pri Bači, desni breg; bregova sta poraščena z grmovjem in drevjem; dno je prodnato, vmes so večje skale

Najvišje koncentracije Cd v reki Soči lahko pričakujemo v zgornjem delu Soče. Največji vir onesnaženja reke Soče s Cd je bil v preteklosti rudnik svinca in cinka v Rablju. Vpliv rudnika je lahko prisoten tudi še danes. Podtalna voda iz zaprtega rudnika je prečrpana v rov, ki prečka Italijansko-Slovensko mejo. Na Slovenski strani je voda izpuščena v reko Koritnico, ki je pritok reke Soče (Alpine Convention, 2009: 43). Podatki pridobljeni iz ARSO kažejo, da je v zgornjem delu reke Soče le eno vzorčevalno mesto za Cd v sedimentu – Trenta (Preglednica 7). Trenta je v poročilih ARSO določena kot referenčno mesto in se nahaja nad reko Koritnico. S tem namenom sem sama izbrala vzorčevalno mesto pod reko Koritnico (vzorčevalno mesto Srpenica).

Potencialna mesta akumulacije sedimenta na reki Soči so jezovi. Na sediment, ki se akumulira nad jezovi, se vežejo težke kovine (Shinn C. in sod., 2009 cit. po Dauta A. in sod., 1999). Akumulacija za akumulacijskimi jezovi je bila opažena tudi za Hg na reki Soči. Material se prenaša po reki navzdol ob visokih nalivih in poplavah ter se odlaga na območjih poplavnih sedimentov ob Idrijci in Soči in za jezovi hidroelektrarn ter v sedimentu v Tržaškem zalivu (Žibret G. in Gosar M., 2006; Žagar D. in sod., 2006). Do leta 2006 je bila lokacija vzorčenja pod jezom HE Solkan. V letu 2009 se je vzorčevalo na vzorčevalnem mestu Solkanski jez (Preglednica 7). Točen opis lokacije ni dostopen. V Atlasu okolja je vzorčevalno (merilno) mesto za kakovost površinskih voda označeno pod Solkanskim jezom.

Rezultati meritev iz poročil ARSO služijo za ugotavljanje najvišjih koncentracij Cd v sedimentu. Z izbiro vzorčevalnega mesta pod HE Solkan se je izognilo mestom največje akumulacije sedimenta in s tem pričakovanim najvišjim koncentracijam Cd v sedimentu. V spodnjem delu Soče pa je tudi vzorčevalno mesto Plave, ki se nahaja nad HE Solkan. Na reki Idrijci sta dva vzorčevalna mesta. Podroteja se nahaja v zgornjem delu in nad bivšim rudnikom živega srebra v Idriji, medtem ko se Hotešček nahaja v spodnjem delu reke Idrijce (Preglednica 7).

Meritve Cd v sedimentih reke Soče so bile izvedene tudi s strani drugih izvajalcev. Lokacije vzorčenja so bile opravljene na potencialnih mesti akumulacije sedimenta in sicer akumulacijsko jezero HE Doblar (Franko M., 1997), jezero na Mostu na Soči (Franko M., 1999a), akumulacijsko jezero HE Solkan (Franko M., 1997, 1999b, 2000). Nekatere študije so bile opravljene po naročilu Soških elektrarn.

Meritve se niso izvajale vsako leto na vseh lokacijah, zato ne moremo določiti trendov na vseh vzorčevalnih mestih. Relevantne trende tako lahko določimo le na vzorčevalnih mestih Trenta, Plave in Solkan. Na vzorčevalnem mestu Hotešček meritve leta 2003 niso bile izvajane. V Preglednici 8 so podatki o času in pogostosti vzorčenja v posameznem letu na vzorčevalnih mestih na ARSO.

Preglednica 8: *Čas in pogostost vzorčenja sedimenta za meritve Cd v Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)*

Reka	Vzorčevalno mesto	Datum vzorčenja	Pogostost
2001			
Soča	pod Tolminom	27.2.	1
	Plave	27.2.	1
	Solkan	27.2.	1
Idrijca	Podroteja	27.2.	1
	Hotešček	27.2.	1
2002			
Soča	pod Tolminom	23.1.	1
	Plave	23.1.	1
	Solkan	23.1.	1
Idrijca	Podroteja	23.1.	1
	Hotešček	23.1.	1
2003			
Soča	Trenta	11.6.	1
	Plave	25.2. 11.6.	2
	Solkan	11.6.	1

se nadaljuje

nadaljevanje

Reka	Vzorčevalno mesto	Datum vzorčenja	Pogostost
2004			
Soča	Trenta	23.11.	1
	Plave	28.9. 23.11.	2
	Solkan	23.11.	1
Idrijca	Hotešček	23.11.	1
2005			
Soča	Trenta	2.8.	1
	Plave	20.1. 2.8.	2
	Solkan	2.8.	1
Idrijca	Hotešček	2.8.	1
2006			
Soča	Trenta	18.1. 5.7.	2
	Solkan	18.1. 5.7.	2
Idrijca	Hotešček	18.1.	1
2009			
Soča	Solkanski jez	12.8.	1
2010			
Soča	Solkanski jez	28.7.	1

Pogostost vzorčenja Cd v sedimentu na Soči in Idrijci je enkrat letno in v različnih letnih časih. Dvakrat se je vzorčevalo na vzorčevalnem mestu Plave v letih 2003, 2004, 2005 in na vzorčevalnih mestih Solkan in Trenta v letu 2006. Meritve Cd v sedimentu v letih 2007 in 2008 niso bile izvedene na nobenem vzorčevalnem mestu. V letih 2009 in 2010 pa je bil Cd v sedimentu izmerjen samo na vzorčevalnem mestu Solkanski jez (Preglednica 8).

Pravilnik o monitoringu stanja površinskih voda (2009) zahteva enkratno vzorčenje v sedimentu v obdobju nadzornega monitoringa. V okviru operativnega monitoringa se pogostost meritev parametrov kemijskega stanja določi tako, da se zagotovi dovolj podatkov za zanesljivo oceno stanja ustreznega parametra in časovni razmiki niso večji od treh let za meritve parametrov kemijskega stanja v sedimentu.

Mendil D. in sod. (2010) so izmerili različne koncentracije Cd v sedimentu glede na letne čase. Najvišje koncentracije so bile izmerjene poleti, najnižje pa spomladi (Preglednica 1). Vzroka za variacije študija ni navedla. Chouba L. in sod. (2007) so meritve izvajali dvakrat letno (poleti in pozimi) in izmerili najvišje koncentracije Cd v sedimentu poleti in najnižje pozimi. Tudi v tej študij ni bilo pojasnjeno, kaj je vzrok variacij. Sezonske spremembe v koncentracijah Cd v sedimentu v posameznem letu so razvidne tudi pri meritvah Cd v sedimentu reke Drave (Preglednica 9). V posameznih letih so višje koncentracije pozimi kot poleti in obratno.

Preglednica 9: *Koncentracije Cd v sedimentu Drave na ARSO od leta 2001 do leta 2006 (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2008)*

Vzorčevalno mesto	Datum vzorčenja **Koncentracija Cd v sedimentu (mg/kg)**					
	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Ormož	3. jul. **4,4** 21. nov. **4,2**	5. feb. **3,8** 14. jun. **3,1**	28. jan. **4,1** 9. jul. **1,8**	/	/	/
Ormož - most	/	/	/	13. jan. **1,9** 8. sept. **1,6**	1. feb. **1,6** 13. sept. **3,2**	23. jan. **2,1** 25. jul. **2,7**

/ Podatek ni bil dostopen v poročilih.

Odvzemi vzorcev so bili opravljeni v skladu s standardom SIST ISO 5667-12. (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2008). Podatki o številu, količini in mikrolokacijah odvzetega vzorca niso dostopni v poročilih.

4.1.2 Priprava vzorca

Priprava embalaže, transport in skladiščenje vzorcev je bilo opravljeno v skladu s standardom SIST ISO 5667-3. Plastične posode za shranjevanje vzorcev, v katerih se določa težke kovine, so bile očiščene s HNO_3 ter sprane s kemijsko čisto vodo (ρ = 18,2 mΩ/cm^2) (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2008).

Za kemijsko analizo sedimenta se je uporabljala granulacijska frakcija z velikostjo delcev pod 63 µm. Vzorec sedimenta je bil mokro sejan skozi siti z velikostjo odprtin 200 µm in nato 63 µm. Za sejanje se je uporabila voda iz istega vodotoka. Sita za sejanje so standardizirana, izdelana iz inertne umetne mase (V letu 2001 in 2002 uporabljena sita iz visoko kvalitetnega nerjavečega jekla). Laboratorijski vzorec za analizo kovin (granulacijska frakcija pod 63 µm) je bil pripravljen z mokrim razklopom s kislinsko mešanico HNO_3/HCl. Vsi razklopi so bili izvedeni v mikrovalovni peči pri optimiziranih pogojih. Po razklopu so bile raztopine filtrirane skozi filter moder trak (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2008).

4.1.3 Meritve - analizna metoda

V Preglednica 10 so zbrani podatki o analiznih metodah uporabljenih na IVO – MB v posameznem letu. V letih 2007 in 2008 se meritve v sedimentu niso izvajale. Podatki za leta 2009 in 2010 še niso dostopni.

Preglednica 10: *Uporabljena analizna metoda, referenčni standard, meja zaznavnosti (MZ) in meja kvantifikacije (MK) za meritve Cd v sedimentu na IVO-MB (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2008)*

Leto	Enota	Analizna metoda	Referenčni standard	MZ	MK
2001	mg/kg	ICP-MS	DIN 38406-29	0,01	0,1
2002	mg/kg	ICP-MS	DIN 38406-29	0,01	0,1
2003	mg/kg	ICP-MS	DIN 38406-29	0,01	0,1
2004	mg/kg	ICP-MS	DIN 38406-29-modif.	0,01	0,1
2005	mg/kg	ICP-MS	DIN 38406-29-modif.	0,01	0,1
2006	mg/kg	ICP-MS	ISO 17294-2 modif.	0,01	0,1

4.2 Pretoki, pH in koncentracija kisika v reki Soči, Idrijci

V tem sklopu so pregledani parametri izmerjene v času vzorčenja sedimenta na ARSO, kot tudi spremembe teh parametrov v določenem času.

Podatki o pretokih, pH, temperaturi in koncentraciji raztopljenega kisika v času vzorčenja Cd v sedimentu na ARSO niso podani v vseh primerih (Preglednica 11). Vzrok za to je najverjetneje v tem, da se osnovne fizikalno – kemijske analize opravljajo na ARSO, analize kovin v sedimentu pa na IVO – MB. Zato sem podrobneje pregledala nihanje teh parametrov letno in mesečno.

Preglednica 11: *Pretoki, pH, temperatura in koncentracija raztopljenega kisika v času vzorčenja Cd v sedimentu Soče in Idrijce na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)*

Reka	Vzorčevalno mesto	Datum vzorčenja	pH	Temperatura (°C)	Koncentracija raztopljenega kisika (mg/L)	Pretok[1] (m^3/s)	Pretok[2] (m^3/s)	Hidrološka postaja
2001								
Soča	pod Tolminom	27.2.	/	/	/	14,7 (dne: 28.2.)*	12,2	Kobarid
	Plave	27.2.	8	5,7	13,2	34	/	HE Doblar
	Solkan	27.2.	7,9	6,4	12,6	77,9	40,3	Solkan
Idrijca	Podroteja	27.2.	/	/	/	2,78 (dne: 28.2.)*	2,9	Podroteja
	Hotešček	27.2.	/	/	/	10,9 (dne: 28.2.)*	10,9	Hotešček
2002								
Soča	pod Tolminom	23.1.	/	/	/	5,84 (dne: 22.1.)*	5,84	Kobarid
	Plave	23.1.	/	/	/	14	14,4	Solkan
	Solkan	23.1.	8,1	3,1	13,6	14	14,4	Solkan
Idrijca	Podroteja	23.1.	7,5	8	11,7	1,95	1,95	Podroteja
	Hotešček	23.1.	/	/	/	5,33 (dne: 22.1.)*	5,33	Hotešček
2003								
Soča	Trenta	11.6.	8,4	13,4	10,6	1,09 (25 %)	4,51	Kršovec
	Plave	25.2. 11.6.	/ /	/ /	/ /	16,4 (dne: 26.2.)* 22 (dne: 12.6.)*	18,22 22	Solkan Solkan
	Solkan	11.6.	/	/	/	19,7 (dne:12.6.)*	22	Solkan
2004								
Soča	Trenta	23.11.	8,4	5,6	12,7	12,25 (25 %)	6,11	Kršovec
	Plave	28.9. 23.11.	8,2 /	10,6 /	11,2 /	51,8 48,7 (dne: 22.11.)*	51,8 49,45	Solkan Solkan
	Solkan	23.11.	/	/	/	221,0 (dne:22.11.)*	48,7	Solkan
Idrijca	Hotešček	23.11.	8,4	4,8	13,9	16,6	16,6	Hotešček

se nadaljuje

nadaljevanje

Reka	Vzorčevalno mesto	Datum vzorčenja	pH	temperatura (°C)	Koncentracija raztopljenega kisika (mg/L)	[1]Pretok (m^3/s)	[2]Pretok (m^3/s)	Hidrološka postaja
2005								
Soča	Trenta	2.8.	/	/	/	1,07 (25%)(dne: 1.8.)*	4,27	Kršovec
	Plave	20.1. 2.8.	/ /	/ /	/ /	40 (dne: 19.1.)* 20 (dne: 3.8.)*	23 24,1	Solkan Solkan
	Solkan	2.8.	/	/	/	32,7 (dne: 3.8.)*	24,1	Solkan
Idrijca	Hotešček	2.8.	/	/	/	6,10 (dne: 1.8.)*	6,10	Solkan
2006								
Soča	Trenta	18.1. 5.7.	8,2 8,1	4,1 10,8	9,4; merjen s sondo 10,6	0,6 (25 %) dnevni pretok* 1,4 (25 %) dnevni pretok*	2,23 5,5	Kršovec Kršovec
	Solkan	18.1. 5.7.	7,9 8,1	3,6 22,1	10; merjen s sondo 9,8	23,4 dnevni pretok* 27,2 dnevni pretok*	23,4 27,2	Solkan Solkan
Idrijca	Hotešček	18.1.	/	/	/	9,5 dnevni pretok*	9,5	Hotešček
2009								
Soča	Solkanski jez	12.8.	/	/	/	/	29	Solkan
2010								
Soča	Solkanski jez	28.7.	/	/	/	/	/	/

1 Pretoki dobljeni iz poročil ARSO – v času vzorčenja.
2 Pretoki dobljeni v arhivu površinskih voda ARSO – dnevni pretoki za dan vzorčenja Cd v sedimentu.
***** Za dan vzorčenja Cd v sedimentu, ni dostopnega podatka o pretokih. Tako je vzet podatek o pretoku za najbližji datum.
/ Ni podatka.

Podatki o pretokih za leto 2010 še niso dostopni v arhivu površinskih voda ARSO. Poročila ARSO za leto 2009 in 2010 še niso dostopna na internetu.
V primeru, ko vodomerna postaja in merilno mesto nista na isti lokaciji, je za oceno sprememb pretoka na zajemnem mestu izbrana najbližja vodomerna postaja

4.2.1 Spremembe pretokov v reki Soči, Idrijci

Pregledala sem spremembe pretokov na hidroloških postajah: Kršovec, Kobarid, Solkan in Hotešček. Na posamezni postaji sem pregledala letno nihanje in sicer s pregledom maksimalnih in minimalnih pretokov za posamezno leto. Za pregled nihanja mesečnih pretokov sem pregledala maksimalne in minimalne pretoke na hidrološki postaji Solkan.

Preglednica 12: *Maksimalni in minimalni letni pretoki za posamezno hidrološko postajo v posameznem letu od leta 2001 do leta 2009 (Arhiv površinskih voda ARSO)*

Hidrološka postaja		Mesec **Pretok (m^3/s)**								
		2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Kršovec	Maks.	Jan. **122**	Okt. **130**	Nov. **160**	Nov. **137**	Nov. **42**	Okt. **118**	Sept. **193**	Okt. **166**	Dec. **168**
	Min.	Dec. **2,5**	Jan. **1,9**	Mar. **2**	Feb. **2,7**	Mar. **2,2**	Jan. **2**	Nov. **2,7**	Jan. **2,9**	Feb. **2,6**
Kobarid	Maks.	Jan. **398**	Okt. **434**	Nov. **540**	Okt. **439**	Dec. **140**	Jan. **406**	Sept. **352**	Okt. **574**	Dec. **759**
	Min.	Dec. **10,4**	Feb. **5,6**	Mar. **6,1**	Mar. **7,7**	Mar. **5,3**	Okt. **7**	Avg. **7,4**	Jan. **8,1**	Okt. **10,8**
Solkan	Maks.	Mar. **1331**	Nov. **973**	Nov. **721**	Nov. **993**	Dec. **485**	Mar. **1219**	Sept. **855**	Okt. **1085**	Dec. **1965**
	Min.	Nov. **12,8**	Avg. **12,7**	Feb. **12,4**	Jan. **12,8**	Dec. **9,2**	Jun. **14,5**	Jun. **11,5**	Sept. **12**	Mar. **40**
Hotešček	Maks.	Jan. **488**	Nov. **240**	Nov. **292**	Okt. **574**	Sept. **498**	Mar. **487**	Feb. **224**	Dec. **520**	Dec. **789**
	Min.	Avg. **5,6**	Jan. **5,3**	Sept. **3,6**	Sept. **6,2**	Feb. **5,6**	Nov. **4,1**	Jul. **4,6**	Okt. **4,2**	Sept. **4,4**

Preglednica 13: *Maksimalni in minimalni mesečni pretoki (m^3/s) za hidrološko postajo Solkan od leta 2001 do 2009 (Arhiv površinskih voda ARSO)*

	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	Maj	Jun.	Jul.	Avg.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.
2001												
Maks.	1232	187	1331	381	188	386	391	109	904	461	238	114
Min.	67	15	16	13	21	13	13	13	13	13	13	13
2002												
Maks.	174	202	213	420	475	293	289	666	172	749	973	352
Min.	12	14	14	17	14	13	13	13	14	15	17	13
2003												
Maks.	363	102	69	184	124	135	132	298	299	409	721	452
Min.	16	12	15	13	13	13	15	14	15	15	15	15
2004												
Maks.	394	692	367	319	402	392	215	851	330	987	993	424
Min.	13	14	20	19	20	19	14	15	15	16	15	15
2005												
Maks.	131	70	135	425	187	132	293	238	418	283	373	485
Min.	18	19	18	19	18	18	18	18	9,3	17	18	9,2
2006												
Maks.	183	365	1219	214	352	125	84	244	208	542	308	810
Min.	18	18	18	19	19	15	18	19	21	21	17	17
2007												
Maks.	567	482	495	136	182	158	400	105	855	303	273	248
Min.	17	19	18	18	16	12	19	17	18	18	19	19
2008												
Maks.	371	253	200	577	363	287	253	156	258	1085	757	947
Min.	19	18	18	20	20	20	20	18	12	14	14	14
2009												
Maks.	636	473	1164	338	192	305	452	141	201	355	364	1965
Min.	41	49	41	17	17	17	17	17	17	17	17	17

Letne spremembe pretokov so od približno 2 m^3/s do 200 m^3/s za hidrološko postajo Kršovec in od 10 m^3/s do 1000 m^3/s za hidrološko postajo Solkan. V letu 2005 so bili na vseh hidroloških postajah zaznani nizki pretoki, razen na hidrološki postaji Hotešček (Preglednica 12). Preglednica 13 prikazuje mesečna nihanja pretokov na hidrološki postaji Solkan. Največji pretoki so v večini primerov zaznani jeseni in spomladi, v nekaterih letih tudi zgodaj pozimi. Vzroki za največje pretoke v teh letnih časih so večji nalivi in taljenje snega spomladi. Z rdečo je označen največji maksimalen pretok v letu, z modro pa najmanjši minimalen pretok v letu.

4.2.2 Vrednosti pH v reki Soči in Idrijci

Z znižanjem pH se mobilizira Cd vezan na sediment in s tem zmanjša koncentracija Cd v sedimentu (Wen X. in Allen H.E., 1999; Calmano W. in sod. 1993).

Preglednica 14: *Letne vrednosti pH za posamezno merilno mesto na rekah Soča in Idrijca na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)*

Reka	Merilno mesto	**Povprečna letna vrednost pH** (standardna deviacija)									
		2001	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**
Soča	Trenta	**8,05** (0,49)	**8,25** (0,21)	**8,40** (0,08)	**8,28** (0,10)	**8,30** (0,08)	**7,99** (0,39)	**8,19** (0,06)	**8,03** (0,31)	**8,35** (0,13)	**8,37** (0,01)
	Kršovec	/	/	/	/	/	**8,19** (0,13)	/	/	/	/
	Kamno	/	/	/	/	/	**8,14** (0,13)	/	**8,08** (0,19)	/	/
	pod Tolminom	**7,85** (0,45)	**8,10** (0,16)	**8,40** (0,28)	**8,13** (0,10)	**7,95** (0,07)	/	/	/	/	/
	Plave	**8,20** (0,23)	**8,40** (0,14)	**8,38** (0,10)	**8,28** (0,17)	**8,10** (0,08)	/	/	/	/	/
	Solkan	**8,13** (0,19)	**8,17** (0,08)	**8,22** (0,14)	**8,08** (0,15)	**7,92** (0,46)	**7,98** (0,23)	/	/	/	/
	Solkanski jez	/	/	/	/	/	/	**8,02** (0,13)	**8,03** (0,17)	**8,13** (0,32)	/
Idrijca	nad Divjim jezerom	/	/	/	/	/	**8,30** (0,28)	**8,25** (0,06)	/	/	/
	Podroteja	**7,75** (0,24)	**8,00** (0,08)	**8,05** (0,07)	**7,85** (0,07)	**7,85** (0,07)	/	/	/	/	/
	Hoteščk	**8,30** (0,26)	**8,43** (0,15)	**8,65** (0,07)	**8,50** (0,18)	**8,33** (0,05)	**8,33** (0,22)	/	**8,28** (0,05)	/	/

/ Ni podatka

Preglednica 15: *Izmerjene vrednosti pH za merilno mesto Solkan na ARSO od leta 2001 do leta 2006 (podatki pridobljeni na ARSO)*

2001												
Datum	/	27.2.	/	25.4.	/	7.6.	/	29.8.	/	25.10.	/	13.12.
pH	**/**	**7,9**	**/**	**8,3**	**/**	**7,9**	**/**	**8,2**	**/**	**8,2**	**/**	**8,3**
2002												
Datum	23.1.	/	14.3.	/	22.5.	27.6.	24.7.	/	/	16.10.	/	/
pH	**8,1**	**/**	**8,1**	**/**	**8,3**	**8,2**	**8,2**	**/**	**/**	**8,1**	**/**	**/**
2003												
Datum	20.1.	11.2.	26.2.	16.4.	27.5.	12.6.	23.7	5.8.	23.9	22.10	13.11	17.12
pH	**8,1**	**8,2**	**8,5**	**8,1**	**8,3**	**8,4**	**8,2**	**8,3**	**8,2**	**8**	**8,1**	**8,2**
2004												
Datum	29.1.	25.2.	16.3.	20.4	27.5	16.6.	15.7.	3.8.	28.9.	21.10.	22.11.	2.12.
pH	**8,2**	**7,8**	**8,3**	**8,1**	**8,3**	**8,1**	**8**	**8,1**	**8,1**	**7,9**	**8,1**	**7,9**
2005												
Datum	19.1.	14.2.	9.3.	12.4.	31.5.	9.6.	12.7.	3.8.	1.9.	14.9	25.10	14.12.
pH	**8,1**	**8**	**8,3**	**8**	**8,1**	**8,1**	**8**	**8**	**7,9**	**6,5**	**8**	**8**
2006												
Datum	18.1.	2.2.	1.3.	4.4.	16.5.	6.6.	5.7.	31.7.	25.9.	17.10.	14.11.	13.12
pH	**7,9**	**8,2**	**8**	**8,1**	**7,9**	**7,8**	**8,1**	**7,7**	**7,8**	**7,6**	**8,3**	**8,3**

/ Ni podatka

Spremembe vrednosti pH v Soči in Idrijci so tekom leta majhne. To se lahko vidi iz izračunanih standardnih deviacij za posamezno leto, ki znašajo od 0,05 do 0,49 (Preglednica 14). pH vrednosti se gibljejo okrog 8. V večini primerov se meritve izvajajo petkrat do sedemkrat na leto. V Preglednici 15 so prikazane vrednosti pH za merilno mesto Solkan za posamezno leto. pH se skozi vse leto giblje okrog 8. Najnižji pH, ki je bil izmerjen, je znašal 6,5. Izmerjen je bil dne 14.9.2005.

4.2.3 Koncentracije raztopljenega kisika v reki Soči in Idrijci

Sprememba koncentracije raztopljenega kisika vpliva na mobilizacijo Cd, ki je vezan na sulfide oziroma okside. Če v reki nastopijo anoksični pogoji, se mobilizira Cd vezan na okside in obratno, če je anoksičen sediment izpostavljen kisiku, se mobilizira Cd vezan na sulfide (Calmano W. in sod., 1993).

Preglednica 16: *Letne povprečne koncentracije raztopljenega kisika za posamezno merilno mesto na reki Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)*

Reka	Merilno mesto	**Letna povprečna koncentracija raztopljenega kisika (mg O_2/L)** (standardna deviacija)									
		2001	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**
Soča	Trenta	**11,85** (0,35)	**12,15** (1,06)	**11,48** (0,83)	**12,10** (0,59)	**11,68** (1,23)	**10,53** (0,41)	**11,40** (0,54)	**12,05*** (3,03)	**9,10*** (0,54)	**9,25*** (1,00)
	Kršovec	/	/	/	/	/	**11,8** (0,32)	/	/	/	/
	Kamno	/	/	/	/	/	**11,40*** (0,70)	/	**10,98*** (1,91)	/	/
	pod Tolminom	**12,48** (1,04)	**11,63** (1,00)	**13,10** (1,84)	**12,70** (0,70)	**12,70** (1,84)	/	/	/	/	/
	Plave	**11,90** (1,66)	**11,98** (1,56)	**11,58** (1,11)	**12,08** (0,07)	**11,35** (1,76)	/	/	/	/	/
	Solkan	**12,05** (1,15)	**11,55** (1,08)	**11,70** (1,11)	**12,07** (0,80)	**11,50** (1,50)	**10,07** (0,82)	/	/	/	/
	Solkanski jez	/	/	/	/	/	/	**10,73*** (0,78)	**10,40*** (2,22)	**10,30*** (0,84)	/
Idrijca	nad Divjim jezerom	/	/	/	/	/	**11,65** (2,05)	/	**9,90*** (0,57)	/	/
	Podroteja	**12,55** (1,09)	**11,80** (0,41)	**11,10** (0,71)	**11,90** (0,14)	**12,05** (1,20)	/	/	/	/	/
	Hotešč̌k	**12,53** (1,45)	**12,53** (1,71)	**13,50** (0,99)	**13,80** (1,56)	**12,20** (2,59)	**13,03** (0,84)	/	**9.98*** (0,90)	/	/

*Meritve z sondo
/ Ni podatka

Preglednica 17: *Izmerjene temperature in koncentracije raztopljenega kisika za merilno mesto Solkan od leta 2001 do leta 2006 (podatki pridobljeni na ARSO)*

2001												
Datum	/	27.2	/	24.4.	/	7.6.	/	29.8.	/	25.10.	/	13.12
Temp. (°C)	/	6,4	/	10,5	/	11,9	/	17,4	/	10,4	/	4,5
Razt. kisik (mg/L)	**/**	**12,6**	**/**	**12,7**	**/**	**11,6**	**/**	**10,1**	**/**	**11,9**	**/**	**13,4**
2002												
Datum	23.1.	/	14.3	/	22.5.	27.6.	24.7.	/	/	16.10.	/	/
Temp. (°C)	3,1	/	8,5	/	13,6	16,8	15,8	/	/	10,5	/	/
Razt. kisik (mg/L)	**13,6**	**/**	**11,9**	**/**	**10,8**	**11**	**10,9**	**/**	**/**	**11,1**	**/**	**/**
2003												
Datum	20.1.	11.2.	26.2.	16.4.	27.5.	12.6.	23.7.	5.8.	23.9.	22.10.	13.11.	17.12.
Temp. (°C)	3,8	4,1	4,1	8,9	14,7	18,2	18,6	18,8	14,1	9,5	7,4	6,2
Razt. kisik (mg/L)	**13,1**	**13**	**12,9**	**11,6**	**11,1**	**11**	**10,6**	**9,9**	**10,4**	**11,8**	**12,3**	**12,7**
2004												
Datum	29.1	25.2	16.3	20.4	27.5	16.6.	15.7	3.8	28.9.	21.10.	22.11.	2.12.
Temp. (°C)	4,5	6,9	7,9	9,4	11,3	12,5	12,5	16,4	10,3	9,5	7,1	8
Razt. kisik (mg/L)	**13,2**	**13,1**	**13,1**	**11,9**	**12**	**12**	**10,8**	**11**	**11,5**	**11,5**	**12,2**	**12,5**
2005												
Datum	19.1.	14.2.	9.3.	12.4.	31.5.	9.6.	12.7.	3.8.	1.9.	14.9.	25.10.	14.12.
Temp. (°C)	4,6	3,4	3,9	8,2	15,4	14,5	12,4	18,6	14,2	14,2	10,2	5,5
Razt. kisik (mg/L)	**13,5**	**13**	**13,6**	**12,4**	**10,9**	**10**	**11**	**9,3**	**10,6**	**10**	**10,8**	**12,9**
2006												
Datum	18.1.	2.2.	1.3.	4.4.	16.5.	6.6.	5.7.	31.7.	25.9.	17.10.	14.11.	13.12.
Temp. (°C)	3,6	4,4	6,2	9,5	13,4	13,2	22,1	20,7	14,2	15	10,2	7,8
Razt. kisik (mg/L)	**10 (sonda)**	**9,8 (sonda)**	**10,5**	**9**	**10,4**	**10,4**	**9,8**	**8,4**	**10,5**	**9,9**	**11**	**10,8**

/ Ni podatka

Spremembe koncentracije raztopljenega kisika v reki Soči in Idrijci se gibljejo od 9,8 do 13,6 (Preglednica 16). V večini primerov se meritve izvajajo petkrat do sedemkrat na leto. V Preglednici 17 so prikazane vrednosti koncentracije raztopljenega kisika za merilno mesto Solkan za posamezno leto.

4.3 Rezultati meritev Cd v sedimentu Soče in Idrijce

4.3.1 Rezultati meritev ARSO

Preglednica 18: *Rezultati meritev Cd v sedimentu Soče in Idrijce na ARSO od leta 2001 do leta 2010 (podatki pridobljeni na ARSO)*

Reka	Vzorčevalno mesto	Datum vzorčenja	Cd v sedimentu (mg/kg)
2001			
Soča	pod Tolminom	27.2.	<0.01
	Plave	27.2.	0,27
	Solkan	27.2.	0,22
Idrijca	Podroteja	27.2.	0,15
	Hotešček	27.2.	<0.01
2002			
Soča	pod Tolminom	23.1.	0,32
	Plave	23.1.	0,28
	Solkan	23.1.	0,32
Idrijca	Podroteja	23.1.	0,15
	Hotešček	23.1.	0,16
2003			
Soča	Trenta	11.6.	0,35
	Plave	25.2. 11.6.	0,43 0,39
	Solkan	11.6.	0,34
2004			
Soča	Trenta	23.11.	0,30
	Plave	28.9. 23.11.	0,23 0,27
	Solkan	23.11.	0,34
Idrijca	Hotešček	23.11.	0,13
2005			
Soča	Trenta	2.8.	0,37
	Plave	20.1. 2.8.	0,27 0,39
	Solkan	2.8.	0,37
Idrijca	Hotešček	2.8.	0,16
2006			
Soča	Trenta	18.1. 5.7.	0,21 0,69
	Solkan	8.1. 5.7.	0,16 0,36
Idrijca	Hotešček	18.1.	0,17
2009			
Soča	Solkanski jez	12.8.	0,31
2010			
Soča	Solkanski jez	28.7.	0,24

Koncentracije Cd v reki Soči se v preteklem desetletju gibljejo okrog 0,30 mg/kg, v reki Idrijci pa so koncentracije za polovico nižje. Na vzorčevalnem mestu Plave, ki se nahaja nad HE Solkan, koncentracije Cd niso višje kot na vzorčevalnem mestu Solkan, ki se nahaja pod HE Solkan. Večkratno vzorčenje v enem letu je pokazalo variacijo koncentracij Cd v sedimentu. Leta 2006 so bile na vzorčevalnih mestih Solkan in

Trenta meritve opravljene dvakrat in so dale različne rezultate. Koncentracija izmerjena na vzorčevalnem mestu Trenta dne 5.7.2006 je bila 3 krat večja od izmerjene vrednosti dne 18.1.2006. Tudi izmerjena koncentracija (0,36 mg/kg) v Solkanu v letu 2006 je bila skoraj 3 krat večja od druge izmerjene vrednosti (0,16 mg/kg). V obeh primerih je bila najvišja koncentracija izmerjena v poletnih mesecih. Variacije pri dvakratnem vzorčenju so bile zaznane tudi na vzorčevalnem mestu Plave v leta 2003, 2004, 2005 (Preglednica 18).

4.3.2 Rezultati drugih meritev v Soči

Preglednica 19: *Rezultati drugih meritev Cd v sedimentu Soče*

Vzorčevalno mesto	Datum vzorčenja	Cd v sedimentu (mg/kg)
Odlagališče mulja na Modrejčanskem polju.[1]	23. feb. 1997	prekrivka: 0,41 mulj: 0,34
Dno praznega jezera v Mostu na Soči - jezero je bilo izpraznjeno zaradi del na gradbišču HE Doblar II.[2]	26. mar. 1999	desni breg: 0,39 levi breg: 0,38
Devet vzorčevalnih mest in sicer na levem bregu, sredini in desnem bregu vsakega od prečnih profilov akumulacijskega jezera ob jezu HE Solkan, pri črpališču Mrzlek in pri črpališču Prelesje ter kontrolno točko v Desklah. V letih 1998 in 1999 samo črpališče Mrzlek in na kontrolni točki v Desklah.[3]	mar. in nov.1997 apr., jul., okt. 1998 jan. 1999	V letu 1997 so bile koncentracije < 1, v letu 1998 <0,5 in v letu 1999 0,3 ± 0,03

1 Vir: Franko M., 1997
2 Vir: Franko M., 1999a
3 Vir: Franko M., 1997, 1999b, 2000

Zgornje meritve so bile izvedene na mestih, kjer bi lahko pričakovali povišane koncentracije Cd v sedimentu. Meritve so pokazale, da izbira vzorčevalnega mesta pod HE Solkan ni bistveno vplivala na izmerjene koncentracije Cd v sedimentu. Rezultati meritev izvedenih na potencialnih mesti akumulacije sedimenta na reki Soči (Preglednica 19), ne dajo bistveno drugačnih koncentracij Cd v sedimentu, kot v primeru pod HE Solkan (Preglednica 18).

4.3.3 Rezultati lastnih meritev

4.3.3.1 Meritve Cd v sedimentu

Preglednica 20: *Rezultati meritev Cd v sedimentu*

Vzorčevalno mesto/Koncentracije Cd (mg/kg suhega sedimenta)	V1	V2	V3	POV ± SD	RSD (%)
Idrija 1	0,16	0,12	0,12	0,13 ± 0,02	15,8
Idrija 2	0,18	0,20	0,18	0,19 ± 0,01	7,3
Srpenica	0,24	0,21	0,22	0,22 ± 0,01	4,9
Anhovo	0,16	0,15	0,14	0,15 ± 0,01	6,9
Referenčni material (0,38 mg/kg)	0,44	0,43	0,48	0,45 ± 0,03	6,1

Izmerjene koncentracije Cd v sedimentu v reki Idrijci (Preglednica 20) so podobne dobljenim koncentracijam na ARSO (Preglednica 18). Vzorčevalno mesto Srpenica, ki je pod reko Koritnico, ni pokazalo višji koncentracij (Preglednica 20) v primerjavi z vzorčevalnim mestom Trenta iz poročil ARSO (Preglednica 18). Na tem mestu sem vzorčevala sediment samo na desnem bregu, zato je reprezentativnost vzorca slabša.

Koncentracija izmerjena na vzorčevalnem mestu Anhovo (Preglednica 20) je nižja v primerjavi z rezultati dobljenimi na ARSO (Preglednica 18). Vzrok za nižjo koncentracijo je lahko uporaba granulacijske frakcije < 2mm (v primeru ARSO < 63μm). Največjo afiniteto do vezave Cd imajo manjši delci, zaradi večje specifične površine. Z uporabo večje frakcije tako lahko pride do redčitve vzorca.

4.3.3.2 Meritve temperature, pH, nasičenosti s kisikom in koncentracije kisika

Preglednica 21: *Izmerjena temperatura, pH, koncentracija raztopljenega kisika in nasičenost s kisikom*

Merilno mesto	Temperatura (°C)	pH	Konc. razt. kisika (mg/L)	Nasičenost s kisikom (%)
Idrija 1	11 (11,1)	7,99	10,5	95,1
Idrija 2	12,1 (12,2)	8,11	9,6	92,8
Srpenica	11,8 (12,0)	8,29	10,2	97,5
Anhovo	18,8 (18,9)	8,51	11,8	127,1

Izmerjene koncentracije raztopljenega kisika in pH (Preglednica 21) so podobne kot pri meritvah izvedenih na ARSO (Preglednice 14, 15, 16, 17)

4.4. Prispevek posamezne negotovosti

4.4.1 Meritve ARSO

4.4.1.1 Priprava vzorca in meritve z analizno metodo

V vsaki izmerjeni vrednosti so vključene negotovosti prisotne pri pripravi vzorca in meritvi z analizno metodo. Pridobljeni podatki iz ARSO teh negotovosti nimajo podanih, zato sem okvirno ocenila prispevek teh negotovosti pri njihovih meritvah.

Glede na zapis vrednosti (Preglednica 18), je predvidena najmanjša standardna deviacija od 0,01 do 0,09. V Preglednici 22 je izračunana relativna standardna deviacija (RSD) za posamezno izmerjeno vrednost na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu od leta 2001 do leta 2005, ko je bil opažen trend naraščanja.

***Preglednica 22*:** RSD-ji za predvideno standardno deviacijo od 0,01 do 0,09 za meritve Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu

Leto	Izmerjena koncentracija Cd (mg/kg)	RSD (%)
2001	0,22	4,5 – 40,9
2002	0,32	3,1 – 28,1
2003	0,34	2,9 – 26,5
2004	0,34	2,9 – 26,5
2005	0,37	2,7 – 24,3

Spodnji izračunani RSD-ji znašajo od 2,7 % do 4,5 %, zgornji pa od 24,3% do 40,9 % (Preglednica 22). Spodnji so podobni RSD-jem mojih meritev, ki znašajo od 4,9 % do 7,3 %. Izjema je vzorčevalno mesto Idrija 1, kjer je bil RSD večji od 10 % (Preglednica 20). Tudi Birch G.F. in sod. (2001) so v primeru sedimentov prišli do zaključka, da je variacija pri pripravi vzorca in meritvi z analizno metodo, imenovana analitična varianca, približno 5 %.

4.4.1.2 Čas (sezona) odvzema vzorca in odvzem vzorca

Vzorčenje sedimenta na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu je potekalo enkrat letno v različnih letnih časih. V letu 2001 in 2002 so vzorčevali pozimi, leta 2003 poleti, leta 2004 pozimi in leta 2005 poleti. V letu 2006 se je vzorčevalo dvakrat in in sicer poleti in pozimi (Preglednica 8). Druge študije in tudi dvakratno vzorčenje na nekaterih vzorčevalnih mestih na reki Soči, opravljenih s strani ARSO, so dale različne rezultate za posamezno sezono. V večini primerov so bile koncentracije višje poleti kot pozimi (Preglednica 23). V Preglednici 23 so podane koncentracije Cd v posameznih sezona za vzorčevalna mesta, kjer so vzorčevali več kot enkrat ter izračunani RSD-ji za posamezno mesto.

***Preglednica 23*:** Izračunani RSD-ji za koncentracijo Cd v sedimentu za posamezno vzorčevalno mesto pri večkratnem vzorčenju

Vzorčevalno mesto/Leto	Pomlad	Poletje	Jesen	Zima	RSD (%)
Onesnaženo območje/2008, 2009[1]	0,12	0,55	pod mejo zaznavnosti	0,35	63,3
Ormož/2001[2]	/	4,4	/	4,2	3,3
Ormož/2002[2]	/	3,1	/	3,8	14,4
Ormož/2003[2]	/	1,8	/	4,1	55,1
Ormož – Most/2004[2]	/		1,6	1,9	12,1
Ormož – Most/2005[2]	/		3,2	1,6	47,1
Ormož – Most/2006[2]	/	2,7	/	2,1	17,7
Plave/2003[2]	/	0,39	/	0,43	6,9
Plave/2004[2]	/		0,23	0,27	11,3
Plave/2005[2]	/	0,39	/	0,27	25,7
Trenta/2006[2]	/	0,69	/	0,21	75,4
Solkan/2006[2]	/	0,36	/	0,16	54,4

1 Vir: Mendil D. in sod., 2010
2 Vir: Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2007
/ Ni bilo izvedenih meritev

Izračunani RSD-ji variirajo od 3,3 % pa do 75,4 %. Rezultati ne kažejo, da bi bile v posameznem letnem času vedno najvišje koncentracije. Kljub temu pa je večkratno vzorčenje v enem letu pokazalo variacije v koncentracijah v vseh primerih. Na vzorčevalnih mestih na reki Soči so najvišje vrednosti zaznane poleti, izjema je merilno mesto Plave v letu 2003 (Preglednica 23). Vzrok višjim koncentracijam so lahko nižji pretoki v poletnih mesecih (Preglednica 13) in s tem manjši vpliv resuspenzije. Zanimiva bi bila primerjava s koncentracijami spomladi ali jeseni, ko so pretoki največji in s tem tudi vpliv resuspenzije. V letu 2004 je bila na vzorčevalnem mestu Plave izmerjena koncentracija Cd v jeseni nižja od izmerjene koncentracije pozimi. V primeru vzorčevalnega mesta Ormož – most na Dravi je bilo obratno (Preglednica 23).

Vzrok za različne koncentracije je lahko tudi v samem odvzemu vzorca. Iz poročil ARSO ni razvidno koliko vzorcev je vzetih na posamezno mesto in kje (mikrolokacija vzorca) na reki je bil odvzet vzorec sedimenta. Birch G.F. in sod. (2001) so pri večkratnem vzorčenju na posameznem vzorčevalnem mestu ugotovili prostorsko variacijo. Povprečna relativna standardna deviacija za Cd v sedimentu za reke je znašala 46 %.

Izračunani zgornji RSD-ji so tako lahko posledica sezonskih nihanj, kot tudi slabe ponovljivosti pri odvzemu vzorca. Izračunani povprečni RSD iz Preglednice 23 je 32,2 %.

4.4.2 Hidrometeorološki pogoji v reki Soči in Idrijci

Izmerjene koncentracije Cd v sedimentu reke Idrijce so nižje od koncentracij izmerjenih v reki Soči in sicer približno za polovico (Preglednice 18, 19, 20). Spremembe pretokov bi tako lahko imele vpliv na koncentracijo Cd v sedimentu v reki Soči. Višji pretoki v reki Idrijci bi lahko pomenili večji prinos sedimenta iz reke Idrijce v Sočo in tako redčitev koncentracij Cd v sedimentu reke Soče. Izračunano razmerje med pretoki na hidrološki postaji Hotešček in Solkan v času vzorčenja sedimenta na vzorčevalnem mestu ARSO

v Soči pri Solkanu od leta 2001 do leta 2005, ne pokaže vpliva pretokov reke Idrijce na koncentracijo Cd v sedimentu v Soči. Najnižja koncentracija Cd je sicer zaznana v letu 2001, ko je bilo razmerje najnižje v primerjavi z naslednjimi tremi leti. Vendar je še nižje razmerje zaznano v letu 2005, ko je bila koncentracija Cd najvišja (Preglednica 24). Prav v letu 2005 so bili pretoki v reki Idrijci visoki, medtem ko so bili v reki Soči nizki. Najvišji pretok na hidrološki postaji Hotešček je bil višji od najvišjega pretoka na hidrološki postaji Solkan. V drugih letih so pretoki na hidrološki postaji Solkan za polovico višji od pretokov na hidrološki postaji Hotešček (Preglednica 12). Tudi na drugih merilnih mestih so bile v tem letu zaznane višje ali podobne koncentracije kot v preteklih letih, kar ne pokaže vpliva višjih pretokov v reki Idrijci (Preglednica 18).

***Preglednica 24*:** Razmerje med izmerjenimi pretoki na hidrološki postaji Hotešček in Solkan

Leto	2001	2002	2003	2004	2005
Datum vzorčenja	27.2.	23.1.	11.6.	23.11.	2.8.
Cd (mg/kg)	0,22	0,32	0,34	0,34	0,37
Solkan Q_S(m^3/s)	40	14	22	49	24
Hotešček Q_H (m^3/s)	11	5	7	17	24
Razmerje Q_H/ Q_S	**0,275**	**0,357**	**0,318**	**0,347**	**0,250**

Spremembe pretokov imajo lahko posreden vpliv na spremembe koncentracij Cd v sedimentu in sicer zaradi vpliva resuspenzije. Vpliv resuspenzije na spremembe koncentracije Cd v sedimentu je ocenjen v poglavju 4.4.4 Spremembe koncentracije raztopljenega kisika v reki Soči in Idrijci.

4.4.3 Spremembe pH v reki Soči in Idrijci

V času vzorčenja sedimenta za meritve Cd ni bilo izmerjenih vrednosti pH (Preglednica 11). Kljub temu so izmerjene vrednosti pH v Soči in Idrijci pokazale, da je vrednost pH tekom leta konstanta in se giblje okrog vrednosti 8 (Preglednici 14 in 15). Mobilizacija Cd se začne pri vrednosti pH okrog 6 (Calmano W. in sod., 1993; Wen X. in Allen H.E., 1999), ker pa je odvisna tudi od drugih dejavnikov (koncentracija raztopljenega kisika, sprememba koncentracije ionov v vodi, vpliv drugih kovin ter vpliv resuspenzije in bioturbacije), je mobilizacija lahko različna pri istih vrednosti pH na posameznih mestih. To je pokazala tudi študija Wen X. in Allen H.E. (1999) (Preglednica 2). Na dveh merilnih mestih je bila razlika v mobilizaciji 0,10 %, kljub vrednosti pH 6,02 na obeh mestih. Najvišja mobilizacija (5,62 %) pa je bila izmerjena na merilnem mestu, kjer je bil pH najvišji (6,83) od vseh merilnih mest.

Najnižja vrednost pH v rekah Soča in Idrijca je bila izmerjena v spodnjem delu Soče, na merilnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu, in je znašala 6,5 (Preglednica 15), ni pa meritev pH sovpadala z vzorčenjem sedimenta (Preglednica 11). V kolikor bi bila izmerjena vrednost pH na merilnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu v posameznem letu v dneh vzorčenja sedimenta podobna (pH 6 – 7), bi lahko prispevek negotovosti zaradi spremembe pH in s tem povezane mobilizacije znašal od približno 0,5 % do 5 % (Preglednica 2).

4.4.4 Spremembe koncentracije raztopljenega kisika v reki Soči in Idrijci

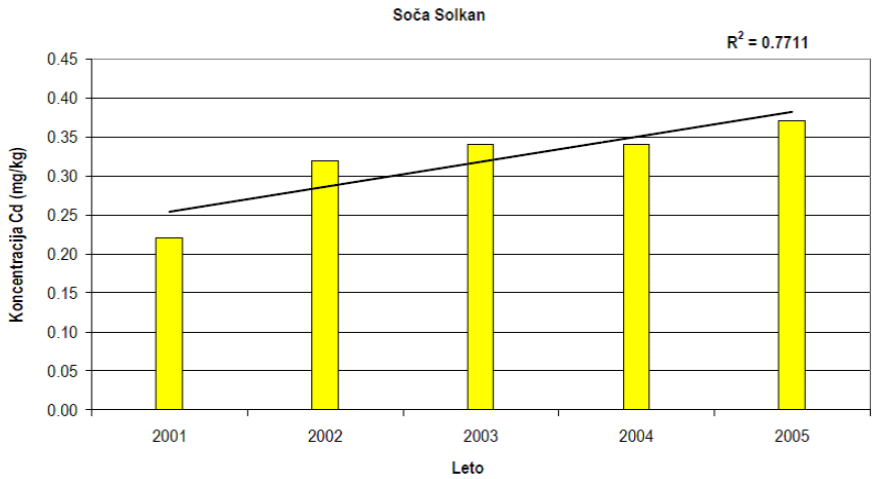
Da bi ugotovili vpliv koncentracije raztopljenega kisika na mobilizacijo Cd iz sedimenta in s tem spremembo koncentracije Cd v sedimentu, bi bilo potrebno najprej ugotoviti na katere frakcije v sedimentu je vezan Cd.

Glede na študije (Calmano W. in sod., 1993; Zoumis T. in sod. 2001) pa je mobilizacija Cd možna pri resuspenziji zaradi večjih pretokov na reki (taljenje snega in večji nalivi), ki povzročijo oksidacijo anoksičnega sedimenta, ob predpostavki, da je Cd vezan na sulfide in organsko snov. Vzorčenje na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu je od leta 2001 do leta 2005 potekalo v poletnih ali zimskih mesecih (Preglednica 23), ko je vpliv resuspenzije manjši. Tudi pretoki v času vzorčenja so nizki (Preglednica 11) v primerjavi z maksimumi pretokov v Solkanu (Preglednica 13), ki znašajo okrog 1000 m^3/s.

Na vzorčevalnem mestu Plave so bile v letu 2004 meritve izvedene jeseni. Izmerjene koncentracije so bile rahlo nižje kot v letu 2003 in 2005, ko so bile meritve izvedene poleti in pozimi (Preglednica 18). Ker so bili tudi pretoki v teh mesecih višji v primerjavi s pretoki poleti in pozimi v letih 2003 in 2005 (Preglednica 13), so nižje koncentracije v letu 2004 lahko posledica vpliva resuspenzije.

4.5 Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu Solkan od leta 2001 do leta 2005

Na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu je bil opažen trend naraščanja z linearno regresijo, kjer je bil determinacijski koeficient R^2>0,75 (Slika 7). Izračunana relativna standardna deviacija (RSD) za vzorčevalno mesto ARSO v Soči pri Solkanu je bila 18,12 %.



Slika 7: *Trend naraščanja vsebnosti Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu (Monitoring kakovosti površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2007)*

Po pregledu meritev Cd v sedimentu opravljenih na ARSO in še nekaterih drugih meritev, bi lahko sklepali, da je trend naraščanja Cd na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu posledica nekaterih negotovosti prisotnih pri vzorčenju (Slika 2).

Pregled negotovosti in ocena posameznega prispevka je pokazal, da lahko:

- Prispevek negotovosti zaradi priprave vzorca in meritve z analizno metodo znaša približno 5 %.
- Prispevek negotovosti zaradi vzorčenja v različnem času (sezoni), oziroma slabe ponovljivosti odvzema vzorca, lahko znaša tudi 70 %, v povprečju okrog 30 %.
- Prispevek negotovosti zaradi sprememb pH je malo verjeten. Možna je 0,5 % do 5% mobilizacija Cd iz sedimenta in s tem zmanjšanje koncentracije Cd v sedimentu.
- Prispevek negotovosti zaradi resuspenzije (vpliv višjih pretokov na oksidacijo anoksičnega sedimenta) je zanemarljiv, saj so bile vse meritve izvedene pozimi in poleti v času najmanjših pretokov.

Največji prispevek k negotovosti prispeva vzorčenje v različnem času (sezoni), oziroma slaba ponovljivost pri odvzemu vzorca, ki znaša 30 % in analitična varianca, ki znaša 5 %. Prispevek negotovosti, zaradi celotnega postopka vzorčenja, sem poskušala ugotoviti na podlagi ponovljivosti rezultatov za Cd in druge kovine v Soči, Idrijci in Dravi. Uporabljeni so dostopni podatki iz poročil ARSO.

Preglednica 25: *Standardna deviacija (SD), relativna standardna deviacija (RSD), in determinacijski koeficient (R^2) za vzorčevalna mesta (meritve Cd) v Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do 2006*

Vzorčevalno mesto	2001	2002	2003	2004	2005	2006	POV.	SD	RSD (%)	R^2
	Koncentracija Cd v sedimentu (mg/kg)									
Trenta			0,35	0,3	0,37	0,21 0,69	0,38	0,18	47,4	0,586
Plave	0,27	0,28	0,39 0,43	0,23 0,27	0,27 0,39		0,32	0,08	23,6	0,049
Hotešček	0,16	0,13		0,16	0,17	0,16	0,16	0,02	11,2	0,200

Na vzorčevalnem mestu Plave trend naraščanja glede na kriterije izbrane na ARSO (R^2>0,75) ni bil opažen. Relativna standardna deviacija je podobna kot tista dobljena v Solkanu. Višja relativna standardna deviacija je dobljena na vzorčevalnem mestu Trenta od leta 2003 do leta 2006. Vzrok temu je visoka koncentracija izmerjena v letu 2006 (0,69 mg/kg). RSD je na primeru Hoteščka najnižji in znaša 11,2 % (Preglednica 25).

Preglednica 26: *Standardna deviacija (SD), relativna standardna deviacija (RSD) in determinacijski koeficient (R^2) za vzorčevalna mesta (meritve Cd) v Dravi na ARSO od leta 2001 do 2006*

Vzorčevalno mesto	2001	2002	2003	2004	2005	2006	POV.	SD	RSD (%)	R^2
	Koncentracija Cd v sedimentu (mg/kg)									
Dravograd		5,4	2,9	1,6	1,5	1,8	2,6	1,6	62,2	-0,665
Mariborski otok		8,2	9,7	8,8	5,7	4,8	7,4	2,1	28,1	-0,686

V primeru vzorčevalnega mesta Mariborski otok je RSD približno 28 % in glede na določeni kriterij (R^2>0,75) trenda upadanja ne moremo potrditi. V primeru vzorčevalnega mesta Dravograd je RSD velik in znaša okoli 60 %. Vzrok temu je visoka koncentracija v letu 2002 (Preglednica 26).

Preglednica 27: *Standardna deviacija (SD), koeficient variacije (RSD) in determinacijski koeficient (R^2) za vzorčevalna mesta (meritve Hg) v Soči in Idrijci na ARSO od leta 2001 do leta 2006*

Vzorčevalno mesto	2001	2002	2003	2004	2005	2006	POV.	SD	RSD (%)	R^2
	Koncentracija Hg v sedimentu (mg/kg)									
Solkan	9,6	9,6	8,9	5,9	18		10,4	4,51	43,4	0,210
Plave	44	30	110 36	76 37	83 50		58	28	48,7	0,377
Hotešček	180	43		15	40	9,5	58	70	121,8	-0,605

V primeru vzorčevalnega mesta Plave in Solkan je RSD 40 % oziroma 50 %. V primeru vzorčevalega mesta Hotešček je RSD večji od 100, zaradi visoke koncentracije izmerjene v letu 2001 (180 mg/kg) (Preglednica 27).

Izračunan RSD iz posameznih prispevkov negotovosti znaša okrog 35 %. Tudi v primeru izračunanih RSD-jev za posamezna vzorčevalna mesta za meritve Cd v rekah Idrijca, Soča in Drava ter za meritve Hg v reki Soči znaša negotovost v povprečju 35 % (izračunano iz vseh RSD-jev).

Vsaka izmerjena vrednost na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu ima tako lahko 35 % negotovost. V letu 2001, ko je bila izmerjena koncentracija 0,22 mg/kg, 35 % variacija pomeni razpon koncentracije Cd od 0,14 mg/kg do 0,30 mg/kg. Zgornja koncentracija je tako že blizu izmerjeni koncentraciji Cd v letu 2002, ki je znašala 0,32 mg/kg (Preglednica 18).

4.6 Mobilizacija Cd iz sedimenta v Soči in Idrijci

Mobilizacija Cd iz sedimenta v Soči in Idrijci, zaradi znižanja pH je malo verjetna. Izmerjeni pH na merilnih mestih v Soči in Idrijci so vsi okrog 8, izjema je bil le izmerjen pH = 6,5 v spodnjem delu Soče na merilnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu dne 14.9.2005 (Preglednica 15). Tudi sama sem izmerila vrednosti pH, ki ne kažejo možnosti mobilizacije (Preglednica 21). Po podatkih Calmano W. in sod. (1993) in Wen X. in Allen H.E. (1999) se mobilizacija Cd začne pri nižjih pH. V primeru vrednosti pH okrog 6, bi lahko pričakovali mobilizacijo od 0,5 % do 5 %. V Preglednici 28 je izračunano pričakovano znižanje koncentracije Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu.

Preglednica 28: *Koncentracije Cd v sedimentu v izračunane vrednosti v primeru mobilizacije zaradi znižanja pH na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu od leta 2001 do leta 2005*

Leto	Cd (mg/kg)	Cd - 0,5 % (mg/kg)	Cd - 5 % (mg/kg)
2001	0,22	0,2189	0,209
2002	0,32	0,3184	0,304
2003	0,34	0,3383	0,323
2004	0,34	0,3383	0,323
2005	0,37	0,3682	0,352

Vpliva koncentracije raztopljenega kisika na mobilizacijo Cd iz sedimenta v reki Soči ni možno ugotoviti, ker bi bilo potrebno najprej določiti na katere frakcije je Cd vezan v sedimentu.

- Če je Cd vezan na Fe/Mn okside in karbonate

Vpliv na mobilizacijo Cd bi lahko imeli direktni izpusti komunalnih odpadnih voda, brez predhodnega čiščenja. Študij o mobilizaciji Cd ob nastopu anoksičnih pogojev nisem zasledila.

- Če je Cd vezan na sulfide in organsko snov

Morebitna mobilizacija Cd bi bila lahko prisotna pri povišanih pretokih (spomladansko topljenje snega in večji nalivi), kar povzroči resuspenzijo in s tem oksidacijo spodnjih plasti sedimentov.

Za reko Sočo, kot tudi reko Idrijco, je značilno veliko nihanje pretokov, kar je razvidno tudi iz pregleda letnih nihanj pretokov posameznih hidroloških postaj (Preglednica 12), kot tudi iz mesečnih nihanj pretokov na hidrološki postaji Solkan (Preglednica 13). Značilni so spomladanski (taljenje snega) in jesenski (večji nalivi) maksimumi pretokov. Mobilizacija zaradi resuspenzije je tako možna.

Morebitno mobilizacijo Cd bi lahko povzročilo tudi čiščenje rečnega dna (Du Laing G. in sod., 2009; Caetano M. in sod., 2003). Na reki Soči poteka tudi čiščenje dna akumulacijskih jezer (Franko M., 1997).

Študija Zoumis T. In sod. (2001) je ugotovila 30 % zmanjšanje vezave Cd na sulfide in organsko snov v primeru oksidacije anoksičnega sedimenta. V Preglednici 29 so

izračunane koncentracije Cd v sedimentu v primeru 30 % mobilizacije za vzorčevalno mesto ARSO v Soči pri Solkanu.

Preglednica 29: *Koncentracije Cd v sedimentu v izračunane vrednosti v primeru resuspenzije na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu od leta 2001 do leta 2005*

Leto	Cd (mg/kg)	Cd - 30 % (mg/kg)
2001	0,22	0,154
2002	0,32	0,224
2003	0,34	0,238
2004	0,34	0,238
2005	0,37	0,259

4.7 Koncentracije Cd v sedimentu Soče in Idrijce v primerjavi s preteklimi leti

Primerjati rezultate koncentracij Cd v sedimentih med različnimi študijami in ugotavljati trende naraščanja ali upadanja ni mogoče. Študije se razlikujejo glede na lokacije vzorčenja, velikost delcev sedimenta uporabljenega za analizo, pripravo vzorca in uporabljeno analizno metodo. V Preglednici 30 so podatki o meritvah koncentracij Cd v sedimentu v Soči in Idrijci.

Preglednica 30: *Podatki o meritvah Cd v sedimentih Soče in Idrijce*

Študija	Reka	Lokacije vzorčenja	Velikost delcev (µm)	Priprava vzorca	Analiza metoda
ARSO[1]	Soča	Trenta, pod Tolminom, Plave, Solkan	<65	HNO_3:HCl (1:3)	ICP-MS
ARSO[1]	Idrijca	Podroteja, Hotešček	<65	HNO_3:HCl (1:3)	ICP-MS
Meritve nevarnih snovi v mulju in prekrivki z deponije na Modrejčanskem polju[2]	Soča	Odlagališče mulja na Modrejčanskem polju.	<2000	HNO_3:HCl (1:3)	ETAAS
Meritve težkih kovin in mineralnih olj v sedimentih iz akumulacijskega jezera v Mostu na Soči[3]	Soča	Akumulacijsko jezero Most na Soči	<2000	HNO_3:HCl (1:3)	ETAAS
Zdravstveni vidiki onesnaženosti reke Soče v akumulacijskem jezeru HE Solkan[4]	Soča	HE Solkan, Mrzlek, Prilesje, Deskle	<2000	HNO_3:HCl (1:3)	ETAAS
Moje meritve	Soča	Srpenica Anhovem	<2000	Uporabljene kisline: HNO_3, HCl, $HClO_4$,H_2O_2, HF	ETAAS
Moje meritve	Idrijca	Idrija 1 Idrija 2	<2000	Uporabljene kisline: HNO_3, HCl, $HClO_4$,H_2O_2, HF	ETAAS

1 Vir: Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2010
2 Vir: Franko M., 1997
3 Vir: Franko M., 1999a
4 Vir: Franko M., 1997, 1999b, 2000

V Preglednici 31 so zbrane koncentracije Cd v sedimentu Soče in Idrijce od leta 1997 do leta 2010.

Preglednica 31: *Koncentracije (mg/kg) Cd v sedimentu Soče in Idrijce od leta 1997 do leta 2010*

Reka	Lokacija vzorčenja/Leto	´97	´98	´99	´00	´01	´02	´03	´04	´05	´06	´09	´10
Soča	Trenta[1]							0,35	0,30	0,37	0,21*** 0,69		
	Srpenica[5]												0,22 ± 0,02
	Akumulacijsko jezero Most na Soči[3]			0,39* 0,38									
	pod Tolminom[1]	< 0,01	0,32										
	Odlagališče na Modrejčanskem polju[2]	0,41* 0,34											
	Deskle[4]	<1											
	Plave[1]					0,27	0,28	0,43*** 0,39	0,23*** 0,27	0,27*** 0,39			
	Prilesej[4]	<1											
	Anhovo[5]												0,15 ± 0,01
	Mrzlek[4]	<1	< 0,5	< 0,3									
	Solkan[1]					0,22	0,32	0,34	0,34	0,37	0,16*** 0,36		
	Solkan[4]	<1	< 0,5	< 0,3									
	Solkanski jez[1]											0,31	0,24
Idrijca	Podroteja[1]					0,15	0,15						
	Idrija 1[5]												0,13 ± 0,01
	Idrija 2[5]												0,19 ± 0,01
	Hotešček[1]					<0,01	0,13	0,16	0,13	0,16	0,17		

1 Vir: Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2003-2010
2 Vir: Franko M., 1997
3 Vir: Franko M., 1999a
4 Vir: Franko M., 1997, 1999b, 2000
5 Moje meritve

* Meritve desnega in levega bregu
** Meritve prekrivke in mulja
*** Meritve dvakrat letno

Kljub različnim študijam lahko zaključimo, da se koncentracije Cd v sedimentih reke Soče in tudi Idrijce ne povišujejo, ampak je nihanje koncentracij verjetneje posledica negotovosti nastalih v postopku monitoringa. Iz Preglednice 31 je razvidno, da se koncentracije Cd v Soči gibljejo okrog 0,30 mg/kg in okrog 0,15 mg/kg v reki Idrijci, že od leta 1997. Nobena izmed meritev ni pokazala preseganja koncentracije 1 mg/kg. Koncentracije < 1 mg/kg Cd v rečnem sedimentu so do leta 2003, ko se je določalo kakovost rek z razvrščanjem v štiri kakovostne razrede, uvrščale reko v prvi kakovostni razred (Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji, ARSO 2005).

5 ZAKLJUČKI

Analiza dostopnih podatkov je pokazala, da se koncentracije Cd v sedimentih reke Soče od leta 1997 do danes gibljejo okrog 0,30 mg/kg, kar je primerljivo z obdobjem 2001 do 2005, za katerega ARSO navaja trend naraščanja. Tudi sama sem izmerila podobne koncentracije. V primerjavi s preteklimi leti, ko so bile koncentracije nad 2 mg/kg oziroma v letu 1988 celo nad 5 mg/kg, so te koncentracije precej nižje. Koncentracije so se zmanjševale predvsem zaradi zapiranja rudnika svinca in cinka v Rablju in rudnika živega srebra v Idriji. Koncentracije Cd v sedimentih Idrijce so za polovico manjše. Izmerjene koncentracije Cd v sedimentih Idrijce niso pokazale visokih vrednosti: 0,12 mg/kg za vzorčevalno mesto Idrija 1 in 0,18 mg/kg za vzorčevalno mesto Idrija 2. Tudi meritve izvedene v okviru monitoringa ARSO na vzorčevalnem mestu Hotešček od leta 2001 do leta 2006 niso pokazale visokih koncentracij in znašajo od 0,13 mg/kg do 0,17 mg/kg.

Opažen trend na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkan od leta 2001 do leta 2005 je najverjetneje posledica negotovosti prisotnih pri meritvah. Največje negotovosti lahko predstavljajo sezonske variacije oziroma slaba ponovljivost pri odvzemu vzorca. Večkratno vzorčenje v istem letu na drugih vzorčevalnih mestih na reki Soči in Dravi je pokazalo do 70 % variacijo, v povprečju pa okrog 30 %. Na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu pa je bil odvzet vzorec le enkrat letno in to v različnih letnih časih. Pomemben prispevek k celotni negotovosti prispeva tudi analitična varianca, ki znaša okrog 5 %.

Prispevek negotovosti zaradi spremembe pH je malo verjeten, saj so vrednosti pH v Soči in Idrijci konstantne (okrog 8) in niso nižje od 7. Možna je 0,5 do 5 % mobilizacija, saj je bila enkrat na merilnem mestu Solkan izmerjena vrednost 6,5.

Vpliv resuspenzije na koncentracijo Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu je zanemarljiv, saj so bili odvzeti vzorci poleti in pozimi, ko je vpliv resuspenzije najmanjši. Najvišji pretoki na reki Soči in Idrijci so spomladi in jeseni. Kljub temu je, zaradi spreminjajočih pretokov na reki Soči in Idrijci, ocenjeni vpliv resuspenzije lahko velik in lahko prispeva k zmanjšanju koncentracije Cd v sedimentu do 30 %, če je Cd vezan na sulfide ali organsko snov.

V primeru navedenega trenda naraščanja koncentracije Cd v sedimentu na vzorčevalnem mestu ARSO v Soči pri Solkanu med leti 2001-2005, bi lahko na podlagi ocenjenih prispevkov negotovosti in dejstva, da je bilo vzorčenje opravljeno samo enkrat letno ocenili, da so možna nihanja izmerjene koncentracije okrog 35 %, ki še ne predstavljajo trenda naraščanja.

<u>Na podlagi zgornjih zaključkov podajam naslednje predloge ukrepov za realnejšo oceno dolgoročnih trendov spreminjanja koncentracije Cd v rečnem sedimentu:</u>

1. Vzorčenje večkrat letno. S tem ugotovimo morebitne sezonske variacije v koncentraciji Cd in vpliv negotovosti pri letnem načrtu odvzema vzorcev.

2. Odvzem več vzorcev na posamezno vzorčevalno mesto. S tem določimo prostorsko variacijo ter z izračunom povprečne vrednosti določimo koncentracijo za posamezno vzorčevalno mesto.

3. Potrebno je merjenje pogojev v času vzorčenja. Vpliv na koncentracijo Cd v sedimentu imajo pH, pretoki, oksidacijsko redukcijski potencial (količina raztopljenega kisika). Vse to vpliva na mobilizacijo Cd iz sedimenta in s tem posledično zmanjšanje koncentracije v sedimentu.

4. Uporaba natančno določene frakcije (pod 63 µm) za analize sedimentov. S tem se izboljša ponovljivost meritev Cd v sedimentu.

5. Poleg determinacijskega koeficienta je potrebno pri napovedovanju trendov upoštevati tudi realno ocenjeno negotovost, ki jo prispevajo vsi koraki v postopku monitoringa.

6 VIRI

Alloway B.J. 1995. Heavy Metals in Soils. 2nd Edition. London, Blackie Academic & Professional: str. 71

Arhiv površinskih voda ARSO - Arhivski podatki http://vode.arso.gov.si/hidarhiv/pov_arhiv_tab.php?p_vodotok=Idrijca&p_postaja=8450&p_leto=2001&b_arhiv=Prika%C5%BEi (24. 5. 2011)

Birch G.F., Taylor S.E., Matthai C. 2001. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of the heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environmental Pollution*, 113: 357-372

Caetano M., Madureira M-J., Vale C. 2003. Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study. *Water, Air & Soil Pollutution*, 143: 23-40

Calmano W., Hong J., Förstner U. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potencial. *Water Science and Techology*, 28: 223-235

Chouba L., Kraiem M., Njimi W., Tissaoui CH., Thompson JR., Flower RJ. 2007. Seasonal variation of heavy metals (Cd, Pb, and Hg) in sediments and in mullet, *Mugil cephalus* (Mugilidae), from the Ghar El Melh Lagoon (Tunisia). *Transitional Waters Bulletin*, 4: 45-52

Ciutat A., Gerino M., Boudou A. 2007. Remobilization and bioavailability of cadmium from historically contaminated sediments: influence of bioturbation by tubificids. *Exotoxicology and Environmental Safety*, 68: 108-117

Desy J.C., Amyot M., Pinell-Alloul B., Campbell P.G.C. 2002. Relating cadmium concentration in three macrophyte-associated freshwater invertebrates to those in macrophytes, water and sediments. *Environmetal Pollution*, 120: 759-769

Drolc A., Cotman M., Roš M. Uvajanje sistema kakovosti v preskusne laboratorije na področju varstva okolja http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD-05_Referati/DROLC.pdf (9.1.2011)

Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B., Meers E., Tack F.M.G. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 407: 3972-3985

Eggleton J., Thomas K.V. 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30: 973-980

Environmental Protection Agency, Januar 2000. Cadmium compounds http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html#N_1_ (17.8.2010)

Förstner U., Wittmann G.T.W. 1979. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin, Springer-Verlag: str. 197-270

Franko M. Maj 1999a. Meritve težkih kovin in mineralnih olj v sedimentu iz akumulacijskega jezera v Mostu na Soči. Delovno poročilo. PNG-DP-006

Franko M. November 1997. Meritve nevarnih snovi v mulju in prekrivki z deponije na Modrejčanskem polju. Delovno poročilo. SES-DP-001.

Franko M. Januar 1997. Zdravstveni vidiki onesnaženosti reke Soče v akumulacijskem jezeru HE Solkan. Fazno poročilo. SES-FP-001

Franko M. Februar 1999b. Zdravstveni vidiki onesnaženosti reke Soče v akumulacijskem jezeru HE Solkan. Fazno poročilo. SES-FP-002

Franko M. Februar 2000. Zdravstveni vidiki onesnaženosti reke Soče v akumulacijskem jezeru HE Solkan. Fazno poročilo. PNG-FP-003

Harris D.C. 1999. Quantitative Chemical Analysis. 5th Edition. New York, W.H. Freeman and Company: str. 615-632

Jug T., Vudrag M., Franko M. 2000. Novejše meritve kvalitete vode v izviru Mrzlek. *Acta Carsologica*, 29: 107-116

López-González N., Borrego J., Morales J.A., Carro B., Lozano-Soria O. 2006. Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (south-western Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68: 297-304

Meador J.P., Ernest D.W., Kagley A.N. 2005. A comparison of the non-essential elements cadmium, mercury and lead found in fish and sediment from Alaska and Californica. *Science of the Total Evironment*, 339: 189-205

Mendil D., Ünal Ö. F., Tüzen M., Soylak M. 2010. Determination of trace metals in different fish species and sediment from the River Yeşilirmak in Tokat, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48: 1383-1392

Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji za leto 2001. 2003. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje
http://www.arso.gov.si/vode/reke/ (23.4.2010)

Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji za leto 2002. 2004. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje
http://www.arso.gov.si/vode/reke/ (23.4.2010)

Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji za leto 2003. 2005. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje
http://www.arso.gov.si/vode/reke/ (23.4.2010)

Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji za leto 2004. 2006. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje
http://www.arso.gov.si/vode/reke/ (23.4.2010)

Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji za leto 2005. 2007. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje
http://www.arso.gov.si/vode/reke/ (23.4.2010)

Monitoring površinskih vodotokov v Sloveniji za leto 2006. 2008. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje
http://www.arso.gov.si/vode/reke/ (23.4.2010)

Peng S-H., Wang W-X., Chen J. 2003. Partitioning of trace metals in suspended sediments from Huanghe and Changjiang rivers in eastern China. *Water, Air & Soil Pollution*, 148: 243-258

Podatki o kakovosti voda. 2008. Arhivski podatki – kakovost voda http://www.arso.gov.si/vode/podatki/arhiv/Soca_s_pritoki_2008.pdf (10.9.2001)

Prasad M.N.V. 2008. Trace Elements as Contaminants and Nutrients: Consequences in Ecosystems and Human Health. New Jersey, John Wiley&Sons: str. 374

Pravilnik o monitoringu stanja površinskih voda, Ur.l. RS št. 10-312/2009

SWIFT-WFD (Screening methods for Water data InFormaTion in support of the implementation of the Water Framework Directive), December 2006. Quacha training course book quality assurance for chemical analysis. Prepared by Prichard E. (LGC) in conjunction with Members of project PL 96-5206
Slovenian translation: Horvat M. Josef Stefan Institute. Department of Environmental Sciences. Ljubljana
http://www.swift-wfd.com/Local/swift/dir/doc/QUACHA-SI%20translation.pdf (9.1.2011)

Saeedi M., Daneshvar Sh., Karbassi A.R. 2004. Role of riverin sediment and particulate matter in adsorption of heavy metals. *International Journal Environmental Scienceand Technology, 1: 135-140*

Sakan S., Gržetić I., Đorđević D. 2007. Distribution and Fractionation of Heavy Metal in the Tisa (Tisza) River Sediments. *Environmetal Science and Pollution Research*, 14: 229-236

Sastre J., Sahuquillo A., Vidal M., Rauret G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assited total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. 2002. *Analytica Chimica Acta*, 462: 59-72

Shinn C., Dauba F., Grenouillet G., Guenard G., Lek S. 2009. Temporal variation of heavy metal contamination in fish of the river Lot in southern France. *Exotoxicology and Environmetal Safety*, 72: 1957-1965

SIST ISO 5667 – 12. Kakovost vode - Vzorčenje - 12. del: Navodilo za vzorčenje sedimentov z dna. 1996

Skoog A.D., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. 2004. Fundamental of Analytical Chemistry. 8th Editon. USA, Brooks/Cole: str. 840-871

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851

Uredba o stanju površinskih voda, Ur.l. RS št. 14-437/2009

Alpine Convention, 2009. Water and Water Management Issue: Report on the State of the Alps. 2nd Editon. Permanent Secretariat of the Alpine Convention. Italy

http://www.riob.org/IMG/pdf/20090625_RSA_II_long.pdf (15.4.2010)

Wen X., Allen H.E. 1999. Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *Science of the Total Environment*, 227: 101-108

IPOCS (International Programme on Chemical Safety), 1992a. Environmental Health Criteria 135: Cadmium - Environmental Aspects. United Nations Environment Programme, World Health Organization, International Labour Organisation. Geneva http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135.htm (6.4.2010)

IPOCS (International Programme on Chemical Safety), 1992b. Environmental Health Criteria 134: Cadmium. United Nations Environment Programme, World Health Organization, International Labour Organisation. Geneva http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm (6.4.2010)

World Health Organization, Januar 2003. Cadmium review. Nordic Council of Minister http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr_cadmium.pdf (13.4.2010)

Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W. 2001. Contaminants in sediments: remobilization and demobilisation. *Science of the Total Environment*, 266: 195-202

Žibret G., Gosar M. 2006. Calculation of the mercury accumulation in the Idrijca River alluvial plain sediment. *Science of the Total Environment*, 368: 291-297

Žagar D., Knap A., Warwick J.J., Rajar R., Horvat M., Četina M. 2006. Modeling of mercury transport and transformation processes in the Idrijca and Soča river system. *Science of the Total Environment*, 368: 149-163