

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Žiga PETEK

**UPORABA ELEKTROKEMIJSKE METODE PRI
REMEDIACIJI TAL**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Žiga PETEK

**UPORABA ELEKTROKEMIJSKE METODE PRI
REMEDIACIJI TAL**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**THE USE OF ELECTROCHEMICAL METHOD FOR
SOIL REMEDIATION**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) Oddelka za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je dne 29.5.2008 za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Domna LEŠTANA.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Gregor OSTERC
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Domen LEŠTAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: izr. prof. dr. Blaž CIGIĆ
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo

Datum zagovora:

Podpisani izjavljam, da je delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Žiga Petek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
- DK UDK 631.453:504.5(043.2)
- KG onesnažena tla/čiščenje tal/potencialno strupene kovine (PSK)/svinec/cink/kadmij/
EDTA/pranje tal/metode elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesov
- AV PETEK, Žiga
- SA LEŠTAN, Domen (mentor)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
- LI 2016
- IN UPORABA ELEKTROKEMIJSKE METODE PRI REMEDIACIJI TAL
- TD Diplomski delo (univerzitetni študij)
- OP IX, 33 str., 2 pregl., 12 sl., 58 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Tla v Mežiški dolini so onesnažena s potencialno strupenimi kovinami (PSK), predvsem s svincem, cinkom in kadmijem. Za čiščenje tal onesnaženih s PSK, se uporabljajo različne metode pranja z ligandom etilendiamintetraocetno kislino (EDTA). V pralni raztopini nastanejo nerazgradljivi kovinski kompleksi med Pb, Zn in Cd ter EDTA, ki jo je potrebno primerno tretirati preden se jo lahko varno zavrže. V diplomski nalogi smo testirali uporabo elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesov pri onesnaženih tleh. Z borom dopirano diamantno anodo smo uporabili za nastanek hidroksilnih radikalov in oksidativno razgradnjo kompleksa EDTA-težka kovina. Vsebnost Pb, Zn in Cd so močno presegle kritično imisijsko vrednost določeno po Ur. l. RS št. 68/1996 in so znašale $3810,89 \text{ mg kg}^{-1}$ za Pb, $1507,27 \text{ mg kg}^{-1}$ za Zn in $21,58 \text{ mg kg}^{-1}$ za Cd. V prvem delu poskusa smo uporabili različne ligande kot pralno sredstvo. Drugi del poskusa smo zasnovali kot kolonski poskus, kjer smo tla ekstrahirali s $40 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ tal za 48 ur. Pralna raztopina je krožila izpod kolone do zbirne posode, od zbirne posode do reakcijske posode, kjer smo jo izpostavili delovanju elektrode in nazaj na vrh talne kolone, s tem smo ustvarili zaprto procesno zanko. Gostota toka je bila 40 mA cm^{-2} . High efficiency particulate air (HEPA) zračne filtre smo uporabili, da smo odstranili kovine Pb, Zn in Cd, ki so po razgradnji EDTA zaradi visokega pH (med 8 in 9.2) tvorili netopne hidrokside. Rezultati so pokazali, da se je iz raztopine odstranilo 98,84 % Pb, 79,75% Zn in 98,81 % Cd. Izmerili smo tudi vsebnost PSK po profilih v talni koloni, kjer se je v povprečju odstranilo 39,51 % Pb, 12,95 % Zn in 24,19 Cd.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- ND Dn
- DC UDC 631.453:504.5(043.2)
- CX soil contamination/soil remediation/potentially toxic metals (PTMs)/lead/zinc/
cadmium/EDTA/electrochemical advanced oxidation process
- AU PETEK, Žiga
- AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
- PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
- PY 2016
- TY THE USE OF ELECTROCHEMICAL METHOD IN SOIL REMEDIATION
- DT Graduation thesis (University studies)
- NO IX, 33 p., 2 tab., 12 fig., 58 ref.
- LA sl
- Al sl/en
- AB Soil from Mežica Valley is heavily contaminated with potentially toxic metals (PTMs), especially with lead, zinc and cadmium. The use of Ethylenediamine tetraacetate acid (EDTA) is one of the methods that are used in washing of soils contaminated with PTMs. A nondegradable chelant-heavy metal complexes are formed in washing solution that needs to be properly treated before safely disposal. The use of electrochemical advanced oxidation process was tested for PTMs contaminated soil. For the generating of hydroxyl radicals and oxidative decomposition complex EDTA-heavy metal, a boron doped diamond anode was used. Concentration of Pb, Zn and Cd exceeded Slovenian regulatory limits (Ur. l. RS No. 68/1996), totaled 3810,89 mg kg⁻¹ for Pb, 1507,27 mg kg⁻¹ for Zn and 21,58 mg kg⁻¹ for Cd. In the first part of the experiment different chelants as extraction solution was used. In the second part of designed experiment soil was extracted with 40 mmol kg⁻¹ EDTA for 48 hours. Extraction solution was circulated through soil to the collection container and then to the reaction container, which was exposed to electrode, back to the top of column container, in closed loop. Current density was 40 mA cm⁻². High efficiency particulate air (HEPA) filters were used to remove Pb, Zn and Cd as insoluble hydroxides, after decomposition of EDTA, due to high pH (between 8 and 9.2). During the procedure 98,84 % Pb, 79,75 % Zn in 98,81 % Cd were removed from the washing solution. Concentration of PTMs in individual layers of soil column were determined and in average 39,51 % Pb, 12,95 % Zn in 24,19 Cd were removed.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD)	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	IX
1 UVOD	1
1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKE NALOGE	1
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 ONESNAŽEVANJE TAL	3
2.2 POTENCIALNO STRUPENE KOVINE (PSK)	4
2.1.1 Svinec	4
2.1.2 Kadmij	4
2.1.3 Cink	5
2.3. METODA REMEDIACIJE ONESNAŽENIH TAL	5
2.4. IZPIRANJE TAL	8
2.4.1 Pranje z ligandi	9
2.4.2 Ligand EDTA	10
2.5 UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESOV PRI PRALNI RAZTOPINI	11
3 MATERIAL IN METODE	13
3.1 MATERIAL	13
3.1.1 Tla	13
3.1.2 Talna kolona	13
3.1.3 Z borom dopirana diamantna anoda in nikljeva penasta katoda (BDDA)	13

3.1.4	Ligand EDTA	14
3.1.5	Filtri za HEPA	14
3.1.6	Ligandi Tween 80, Triton X 100 in Brij 35	14
3.2	METODE	14
3.2.1	Eksperimentalne metode	14
3.2.1.1	Uporaba različnih ligandov kot pralnega sredstva pri ekstrakciji	15
3.2.1.2	Uporaba dvostopenjskega procesa izpiranja tal z uporabo elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesov pri remediaciji talne kolone	16
3.2.2	Analitske metode	17
3.2.2.1	Razklop z zlatotopko (SIST ISO 11466, SIST ISO 11047)	17
3.2.3	Statistična analiza	17
4	REZULTATI	18
4.1	OSNOVNE PEDOLOŠKE LASTNOSTI TAL	18
4.2	UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO RAZLIČNIH LIGANDOV KOT PRALNIH SREDSTVEV PRI EKSTRAKCIJI	19
4.3	UČINKOVITOST IZPIRANJA TAL Z UPORABO ENOP	21
4.4	VSEBNOST Pb, Zn in Cd V POSAMEZNIH PLASTEh TALNE KOLONE	23
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	26
5.1	RAZPRAVA	26
5.2	SKLEPI	27
6	POVZETEK	28
7	VIRI	29
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1: Logaritmi tvorbenne konstante stabilnosti za kompleks EDTA z dva in trivaletnimi kovinskimi ioni (Bucheli-Witschel in Egli, 2001).....	11
Preglednica 2: Standardne pedološke lastnosti in celokupne vsebnosti Pb, Zn in Cd v tleh pred remediacijo.	18

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Šestvezni ligand etilendiamintetraocenta kislina (EDTA).....	10
Slika 2: Prikaz remediacije tal z uporabo EDTA za ekstrakcijo težkih kovin s pomočjo BDDA.....	17
Slika 3a, 3b in 3c: Povprečna koncentracija izločenega Pb, Zn in Cd pri ekstrakciji v manjšem merilu iz 150 g tal.	19
Slika 4: Delež izločenega Pb, Zn in Cd pri ekstrakciji v manjšem merilu. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.	21
Slika 5a, 5b, 5c: Koncentracija Pb, Zn in Cd po obdelavi z BDDA z elektrokemijsko oksidacijo v ekstrakcijski raztopini pri različnih zadrževalnih časih.	22
Slika 6a, 6b, 6c: Povpr. vsebnost Pb, Zn in Cd v različnih plasteh talne kolone po izpiranju s 40 mmol EDTA mg ⁻¹ s.s. tal pred in po tretiranju pralne raztopine z ENOP	24

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

EDTA	etilendiamintetraocetna kislina
EAOP/ENOP	electrochemical advanced oxidation process/elektrokemijski napredni oksidacijski proces
BDDA	z borom dopirana diamantna anoda in penasta nikljeva katoda
AOP	advanced oxidation process/metoda pospešene oksidacije
PSK	potencialno strupene kovine
Pb	svinec
Zn	cink
Cd	kadmij
Cu	baker
Cr	krom
Hg	živo srebro
Ti	titan
TiO ₂	titanov dioksid
OH [·]	hidroksilni radikali
HEPA	high efficiency particulate air/visoko učinkovit zračni filter
pH	negativni logaritem koncentracije vodikovih [H ⁺] ionov v raztopini. Mera za kislost ali bazičnost vodnih raztopin
HCl	klorovodikova (VI) kislina
HNO ₃	dušikova (V) kislina
NaOH	natrijev hidroksid
Zlatotopka	zmes koncentrirane HCl in HNO ₃ v razmerju 3:1
AAS	atomska absorpcijska spektrofotometrija
CEC	cation exchange capacity/kationska izmenjalna kapaciteta
oz.	oziroma
tj.	to je
CPVO	Center za pedologijo in varstvo okolja
PVC	polivinilklorid
PE	polietilen

1 UVOD

Dejstvo je, da so tla izredno pomemben naravni vir, ki človeku omogoča življenje v obliki trajnih oziroma obnovljivih virov energije, obdelovanja tal za pridelavo hrane in seveda neobnovljivih industrijskih surovin, ki so posledica fizikalnega in kemijskega preperavanja kamnin.

Zaradi nenehnega naraščanja prebivalstva, čedalje večje potrebe po hrani ter industriji, zlasti v državah v razvoju, ima človek s svojim posrednim in neposrednim onesnaževanjem čedalje bolj negativen vpliv na okolje, ker izgubljam visok delež težko in dolgotrajno obnovljivih tal (Nonhebel in Kastner, 2011). Ena izmed glavnih in najbolj perečih težav pri onesnaženih tleh so skupine anorganskih onesnažil oziroma potencialno strupenih kovin (PSK) antropogenega izvora.

PSK so sicer v nižjih vsebnostih kot mikrohranila naravno prisotne v tleh, vendar so se zaradi čedalje večjega posega človeka v naravo in dejavnosti, kot so metalurgija, odlaganje odpadkov, širjenje industrije in kmetijska dejavnost, vsebnosti v zadnjih desetletjih znatno povečale, kar ima toksičen vpliv na tla in človeka (Adriano, 2001).

Različni parametri določajo biodosegljivost in biodostopnost toksičnih elementov, npr. sorazmerje z ostalimi elementi v tleh in kemijski procesi, se pa toksičnost elementov kaže pri motnjah v dihalnih procesih, zastrupljenosti krvi, inaktivaciji encimov in poškodbah biomembran (Leštan, 2002).

Slovenija ima nizko onesnaženost obstajajo pa ožja oziroma lokalna območja, ki imajo visoko onesnaženost tal, to so npr. Mežiška dolina, Idrija, Jesenice, Litija ter Celjska kotlina zaradi dolgoletnih metalurških posegov in kasnejše opustitve industrije (Zupan in sod., 2008).

Diplomska naloga se osredotoča na onesnažene vrtove lokalnih prebivalcev v Mežiški dolini. Da bi očistili onesnaženost zemljine s Pb, Zn in Cd, se uveljavljajo različne tehnike remediacije oz. pranja tal. Naša metoda je uporaba liganda Etilendiamintetraoetne kisline (EDTA) za pranje tal in uporaba elektrokemijske metode za končno kemijsko in biološko obdelavo nerazgradljivih kovinskih kompleksov z EDTA v odpadnih vodah.

1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKE NALOGE

Diplomska naloga je bila del raziskovalnega projekta razvoja novih metod remediacije s potencialno toksičnimi kovinami onesnaženih tal. Del teh raziskav je uporaba elektrokemijske metode naprednih oksidacijskih procesov (Electrochemical Advanced Oxidation Process, EAOP) pri oksidativni razgradnji ter filtraciji kovinskih hidroksidov in oksidov v pralni raztopini.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Predvidevamo, da z uporabo elektrokemijskih naprednih procesov razgradimo kompleks med EDTA in težko kovino v pralni raztopini med postopkom izpiranja tal, pri katerem sproščene kovine odstranimo z vezavo na HEPA (High efficiency particulate air) filter.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ONESNAŽEVANJE TAL

Tla sestavljajo štiri prepoznavne komponente: mineralne snovi, organska snov, vodna raztopina in plinska faza (Leštan, 2002). Nastajajo s preperevanjem kamninske osnove in tvorbo humusa ob razgradnji organskih ostankov v tleh. V spodnjih plasteh tal prevladujejo mineralne komponente, v zgornjih plasteh pa je mineralni osnovi primešana organska snov, ki je potencial za mikrobiotično aktivnost (Zupan in sod., 2008).

V tleh se nalagajo organske in anorganske nevarne snovi, ki ostajajo v njih tudi po prenehanju onesnaževanja, saj nekatere le počasi razpadajo ali se izločajo iz tal. Učinek nevarnih onesnažil v tleh je odvisen od njihovih fizikalno-kemijskih lastnosti in lastnosti tal, kot so pH oz. kislost, temperature, delež humusa in gline, namočenost, poroznost (Poročilo o stanju ..., 2002).

Potencialno strupene kovine in druge organske snovi se v tleh nabirajo predvsem na organskih in mineralnih delcih ali pa so prisotne v obliki soli, kot so sulfidi, karbonati, hidroksidi, fosfati, itd. (Leštan, 2002). Po nekaterih ocenah je čas, v katerem se vsebnost kovine v tleh zmanjša za polovico za Zn 70 do 510 let, za Cd 13 do 1.100 let in za Pb 740 do 5.900 let (Kabata Pendias in Pendias, 2001).

Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih emisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh, Ur. l. RS št. 86/96, določa, da so tla onesnažena takrat, ko vsebujejo toliko škodljivih snovi, da se zmanjša njihova samoočiščevalna sposobnost, poslabšajo kemijske, fizikalne in biotične lastnosti, zavira ali preprečuje rast rastlin, onesnažuje podtalnica oziroma rastline, ali je zaradi škodljivih snovi kako drugače okrnjena rodovitnost tal.

Elementi v sledovih zajemajo biološko esencialne (Zn, Cr, Cu) in neesencialne (Pb, Cd, Hg) elemente. Esencialni elementi so v majhnih vsebnostih potrebni za organizme in jih poimenujemo tudi mikrohranila. Neesencialni elementi so škodljivi že v majhnih količinah in veljajo za toksične elemente, ki zajemajo kationsko in anionsko obliko. Obe skupini sta škodljivi ljudem, rastlinam in živalim nad določenimi vsebnostmi za vsak element (Alloway, 1995; Adriano 2001; Oliver, 1997).

Fizikalno-kemijske lastnosti tal in lastnosti, kot so pH, delež humusa in gline, poroznost itd., so pomembni parametri za učinkovitost PSK. Vplivi na mobilnost PSK v tleh so:

- sprememba pH,
- sprememba v redoks potencialu,
- stabilnost kompleksa med EDTA in težko kovino po Wilkinsonovi konstanti stabilnosti (Wilkinson in sod., 1987),

- ionska moč,
- Al, Fe in Mn oksidi,
- delež delcev glin.

2.2 POTENCIALNO STRUPENE KOVINE (PSK)

2.2.1 Svinec

Svinec naravnega izvora lahko najdemo v tleh, prevladuje pa antropogeno onesnaženje tal s svincem. Največji vir onesnaženja so rudarska industrija in topilnice, atmosferski depoziti (fosilna goriva, talilnice rude), prisotnost svinca v določenih insekticidih ter spajka oz. "cin" v mikroelektroniki med letoma 1981 in 2005.

Je toksičen in neesencialen za rastline, živali in ljudi. Svinec se močno veže na adsorpcijski kompleks tal in zato v glavnem ostaja v vrhnjih slojih tal, kjer se dobro veže na organsko snov. Zaradi biološkega antagonizma lahko zamenja Ca, Na in ostale elemente (Leštan 2002; Zupan in sod., 2008).

Svinec spada med slabo mobilne elemente, prav tako je majhna njegova topnost in biodostopnost njegovih kemijskih oblik. Glavna pot vnosa svinca v telo je vdihavanje in ingestija prašnih delcev, zaužitje hrane in pitje onesnažene vode (Adriano, 2001).

Prevelika prisotnost svinca v kosteh, dentinu, centralnem živčnem sistem in krvi povzroča anemijo in hipertenzijo. Razpolovna doba svinca v krvi je 35 dni, v kosteh pa kar 20 do 30 let (Gordon in sod., 2002; Perazella, 1996).

2.2.2 Kadmij

Kadmij je naravno prisoten v okolju in se pojavlja v cinkovih rudah. Na pogled je podoben cinku, vendar se pojavlja v bolj kompleksih spojinah kot kadmijev sulfid. Kadmij zaradi vezave kovinskih kationov v netopne oborine oziroma organsko-mineralne komplekse, spada med slabo biodostopne elemente pri višjem pH (Zupan in sod., 2008).

Enako kot svinec je kadmij v tleh antropogenega izvora. Največji vir onesnaženja so rudniška in topilniška dejavnost, atmosferski depoziti kovinske rudniške dejavnosti, industrija mikroelektronike ter fosfatna gnojila v kmetijskih tleh. Pri nižjih pH kadmij iz trdne faze tal preide v talno raztopino, zato lahko pride do izpiranja kadmija v podtalnico (Leštan, 2002).

Enako kot pri svincu je glavna pot kadmija v telo vdihavanje ali zaužitje prašnih delcev ter absorpcija skozi kožo. Kadmij se akumulira predvsem na metalotionein, ki se sintetizira v

jetrih in ledvicah, povzroča obolenja na pljučih. Zaradi akumulacije je težko določiti razpolovno dobo. ATSDR (Agency for Toxic ..., 1999) ocenjuje, da je razpolovna doba kadmija v jetrih 6 do 38 let, v ledvicah pa 4 do 19 let.

2.2.3 Cink

Cink je za organizme esencialen element, ki je prisoten v številnih encimih, ki sodelujejo pri metaboličnih poteh kot je sinteza in razgradnja ogljikovih hidratov, nukleinskih kislin, proteinov in vlogo pri delovanju vida. Pomanjkanje cinka vodi do anemije, diareje, prhljaja in splošne neodpornosti (Leštan, 2002). Tudi cink v tleh je antropogenega izvora kot so topilnice, prisotnost v fitofarmaceutskih sredstvih in mineralnih gnojilih. Lahko negativno vpliva na jetra, pljuča in živčni sistem. Ocenjuje se, da je razpolovna doba cinka okoli 280 dni, s predpostavko, da celokupni delež obremenitve cinka na telesno maso posameznika ne presega 2 do 3 mg dnevno.

2.3 METODE REMEDIACIJE ONESNAŽENIH TAL

Za izboljšanje kakovosti življenja in preprečitev tveganja z onesnaženimi PSK, saj je vnos strupenih kovin trajen in celo nepovraten poseg, je potrebno tla sanirati, remediirati ter jih povrniti v prvotno stanje.

Kot vemo, povečana količina PSK vpliva na samoočiščevalno sposobnost tal (Leštan, 2002), zmanjšuje rodovitnost tal (Smejkalova in sod., 2003), in povzroča spremembe v kemijskih in bioloških lastnosti tal (Chander in sod., 2001; Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Moreno in sod., 1999) ter inaktivacijo encimov.

Največja nevarnost so težke kovine in obstojne škodljive organske spojine. Strupene težke kovine in drugi elementi ostajajo v zemlji, večinoma vezani na trdno fazo tal. Prekomerno oziroma močno onesnažena tla so mrtva in izgubijo samoočiščevalno sposobnost (Leštan, 2002).

Metoda čiščenja, poleg prostorske porazdelitve onesnažil, je odvisna od fizikalno-kemijskih lastnosti onesnažil. Najpomembnejša razlika med onesnažili, ki vpliva na izbiro metode remediacije, je, ali so onesnažila organske ali anorganske narave. Za razliko od organskih so anorganske snovi biološko nerazgradljive in večinoma nehlapne (Leštan, 2002; Leštan in sod., 2008).

Po Leštanu (2002) čiščenje tal lahko poteka na mestu onesnaženja (*in situ*), lahko pa tla izkopljemo in šele nato začnemo s postopki čiščenja (*ex situ*). Pri remediaciji tal uporabljamo fizikalno-kemijske in biološke (tj. bioremediacija) metode. Pri postopkih

remediacij poznamo tri metode odprave onesnaženosti:

- kemijska sprememba molekularne strukture onesnažila v neškodljivo obliko; fizikalno-kemijska in biološka metoda,
- ekstrakcijska metoda ali odstranitev onesnažila iz okolja (izkop in deponiranje),
- nepovratna imobilizacija onesnažil.

Odločitev o remediaciji tal je odvisna od zakonodaje, rabe zemljišča, socioloških vidikov ter razpoložljivosti finančnih sredstev, sama izbira metode remediacije pa od zahtevane stopnje očiščenja tal, vsebnost onesnažil ter vrste onesnažil.

Po Leštanu (2002) med najpomembnejše fizikalno-kemijske metode remediacije tal uvrščamo naslednje postopke:

- izpiranje tal (*in ali ex situ*): za boljšo ekstrakcijo v vodi slabo topnih organskih onesnažil iz tal in pri tleh, onesnaženih s težkimi kovinami, pri izpiranju uporabljamo vodo, ki ji dodamo ligande težkih kovin, na primer EDTA (etilendiamintetraocetna kislina) ali vodo z dodatki površinsko aktivnih snovi (detergentov),
- ekstrakcija hlapov (*in ali ex situ*): tehnika se uporablja za remediacijo tal, onesnaženih s hlapnimi (organskimi) onesnažili kot so goriva, na principu vakuuma. Z ustvarjanjem vakuuma v tleh pospešimo izhlapevanje onesnažil v tleh in prehod v plinsko fazo. Onesnažila v plinski fazi prečrpamo na površje, kjer jih bodisi sežgemo ali vezemo na absorbent,
- solidifikacija in stabilizacija anorganskih in organskih onesnažil (*in situ*): ta metoda povečuje učinkovitost *in situ* tehnologij. Z mehanskim zbijanjem tal ali frakturiranjem večjih kosov materiala v tleh pospešimo vezavo anorganskih in organskih onesnažil na talne delce. Lahko jih še dodatno neškodljivo imobiliziramo, solidificiramo in stabiliziramo, če v tla dodamo različne aditive. Aditivi apno, vulkanski pepel ali antropogeni elektrofilitrski pepel (fly ash) zvišujejo pH, kar povzroči zmanjšanje topnosti, manjšo biološko dostopnost kovin ter manjše prehajanje težkih kovin iz tal v prehrambeno verigo,
- redukcija, oksidacija, dehalogenacija (*ex situ*): je postopek kemijske transformacije organskih onesnažil v tleh, sestavljen iz več operacij (izkop, sejanje tal, optimalna priprava tal za kemijsko reakcijo v reaktorju, separacija, recikliranje preseženih reagentov ter končna priprava vrnitve očiščenih tal na izvorno lokacijo izkopa). Sredstva pri uporabi za oksidacijo onesnažil so na primer ozon, vodikov peroksid in klor. Dehalogenacija halogeniranih onesnažil poteka v posebnih reaktorjih z dodajanjem natrijevega bikarbonata in segrevanjem zmesi do 330 °C.

Fizikalno-kemijske metode remediacije na principu toplotne obdelave so (Leštan, 2002):

- vitrifikacija (*in situ*): metoda, pri kateri v onesnažena tla namestimo elektrode pod visoko električno napetostjo. Anorganska onesnažila se stabilizirajo skupaj z mineralno komponento tal, kar je vzrok taljenja in zastekljevanja tal pri visokih temperaturah,
- termična desorpcija (*ex situ*): postopek, ki poteka pri različnih temperaturnih razponih, pri katerem s segrevanjem onesnaženih izkopanih tal povzročimo izhlapevanje organskih onesnažil. Z vpihavanjem nosilnega plina, tj. zraka, ali z ustvarjanjem vakuuma, hlape onesnažil odstranimo iz tal, pri čemer jih vežemo na absorbent,
- sežig (*ex situ*): z organskimi onesnažili onesnažena tla sežgemo pri temperaturah med 870 in 1200 °C. Ta metoda remediacije tal je izredno draga vendar izredno učinkovita, če je temperatura sežiga dovolj visoka ter če je na voljo dovolj kisika. Če ti pogoji niso izpolnjeni lahko pride do nastanka strupenih dioksinov ali poliaromatskih ogljikovodikov (PAHov),
- piroliza: termična razgradnja organskih onesnažil brez prisotnosti kisika. Pri pirolizi nastajajo vnetljivi plini, ki so lahko izkoriščeni v samem procesu. Spada med drage postopke zaradi zahtevne tehnične izvedbe naprave,
- termično pospešena ekstrakcija (*in situ*): v onesnaženo območje uvajamo vodno paro ali vroč zrak, s čimer povzročimo mobilizacijo in izhlapevanje organskih onesnažil. Ta metoda povzroča spremembo v strukturi tal.

Biološka metoda remediacije, tj. bioremediacija, je uporaba mikroorganizmov, genetsko spremenjenih rastlin in encimov za čiščenje tal. Bioremediacija je uporabna le v določenih primerih, z določeno stopnjo onesnaženosti tal, saj lahko mikroorganizmi nekatera organska onesnažila transformirajo v bolj strupene snovi (Leštan, 2002) ali pri uporabi določene biološke metode rastline akumulirajo samo specifičen element (Grčman in sod., 2001).

Po Leštanu (2002) med najpomembnejše biološke metode uvrščamo:

- fitoremediacija (*in situ*): je uporaba rastlin za čiščenje z organskimi ali anorganskimi onesnažili onesnaženih tal in voda. Za varno odstranitev onesnažil iz tal in voda se uporabljajo rastline, ki lahko težke kovine akumulirajo iz tal v rastlinsko biomaso (fitoekstrakcija), imajo sposobnost, da zmanjšajo mobilnost kovin v tleh (fitoimobilizacija) in/ali pospešeno razgrajujejo organska onesnažila v rizoferi (fitodegradacija) (Salt in sod., 1998),
- biostimulacija (*in situ*): z dodajanjem hranil in akceptorjev ter z vzdrževanjem primerne vlage stimuliramo naravno prisotne mikroorganizme v tleh, ki lahko

razgradijo organska onesnažila. Najpogostejša uporaba stimulacije je s prezračevanjem,

- bioaugmentacija (*in situ* ali *ex situ*): postopek, s katerim je mogoče pospešiti naravno stimulacijo, če ta ne omogoča učinkovite razgradnje onesnažil, z dodajanjem – inokulacijo posebej izbranega in vzgojenega seva ali več sevov mikroorganizmov v tla.

2.4 IZPIRANJE TAL

Uporaba metode pranja in čiščenja kontaminiranih tal ob čedalje strožjih predpisih predstavlja izreden izziv. Vedno bolj se razvijajo metode, s katerimi bi bilo čiščenje enostavno, cenovno dostopno in s čim manjšim toksičnim vplivom na tla.

Eden izmed načinov za trajnostno rešitev predstavlja postopek izpiranja oz. pranja tal, kar pomeni fizikalno ločitev močno onesnaženih drobnih frakcij s fizično separacijo (po velikosti) ter izpiranjem onesnažil iz tal z vodnimi raztopinami (Jelušič, 2014). S pralno raztopino (ekstrakcijsko tekočino), ki vsebuje kisline ali ligande ločimo onesnažila (kovine) od talnih delcev oz. trdne faze tal v talno raztopino, ki jo potem izperemo iz tal (Udovič in Leštan, 2007).

Metoda izpiranja onesnaženih tal vključuje sledeče postopke: ekstrakcijo tal, ki poteka *ex situ* v reaktorjih za izpiranje tal, izpiranje tal *in situ*, ki je omejeno na območja onesnaženosti, ki se nahajajo nad nepropustnimi plastmi, izpiranje *in situ*, kjer vodna raztopina pronica skozi pripravljeno talno kolono, in izpiranje tal *ex situ*, kjer se penasta trdnina vodne raztopine v talni koloni, z dodatnim vpihovanjem in mešanjem zraka, loči na podlagi hidrofobnih in hidrofilnih delcev (Udovič in Leštan, 2007; Dermont in sod., 2008).

Sredstva, ki se uporabljajo pri kemijski ekstrakciji tal, so različne kisline (žveplova, klorovodikova, dušikova, citronska) in različni ligandi (EDTA, [S,S] izomer etilendiamindisukcinata ([S,S]-EDDS), nitrilotriocetna kislina (NTA), metilglicin diocetna kislina (MGDA) (Peters, 1999; Tandy in sod., 2004).

Čeprav je pranje tal s fizično separacijo bolj v uporabi zaradi manjših stroškov, ima kemijska sekvenčna ekstrakcija krajši čas postopka v primerjavi z drugimi metodami (Dermont in sod., 2008; Voglar, 2013).

2.4.1 Pranje z ligandi

Pranje tal z ligandi, kislinami ali kombinacija je kompleksen proces, s katerim se raztapljajo karbonati in ostala mesta v tleh (talne frakcije), na katere so vezane PSK ter izmenjujejo kovine iz talnih koloidov s H^+ ioni. Pomembno je, da se pred izvedbo remediacije določi primerne remediacijske pogoje (Leštan in sod., 2008) glede na lastnosti tal (pH, tekstura, vsebnost organske snovi, mineralna zgradba, CEC, vsebnost Ca, Mg, Fe, težke kovine (vrsta, vsebnost in kemijske oblike težkih kovin) in tehnologijo (izbira in vsebnost liganda, čas ekstrakcije, pH raztopine, razmerje med tlemi in pralno raztopino) (Nowack in sod., 2006; Zou in sod., 2009).

Ker PSK lahko tvorijo močne komplekse z organsko snovjo in glinenimi minerali, jih ligandi težje izperejo. Humus ima visoko afiniteto do PSK, s katerim tvori v vodi netopne komplekse (Peters, 1999). Visoka vsebnost organske snovi zato zmanjšuje učinkovitost remediacije.

Nowack in sod. (2006) so pri svojih raziskavah ugotovili, da so nekatere PSK v različnih kemično stabilnih mineralnih oblikah vezane na težje dosegljive talne frakcije, posledično niso v celoti kemično dosegljive za ligande ter so kot take tudi manj mobilne, manj dostopne in manj toksične.

Topnost kovin povečamo z zmanjševanjem pH z dodajanjem anorganskih kislin ali z dodanjem liganda v tla (Xu in Zhao, 2005; Zou in sod., 2009; Pociеча in Leštan, 2010).

Ligandi so kemijske spojine sintetičnega ali naravnega izvora (Chiu in sod., 2005), katerih molekule tvorijo koordinativne kemijske vezi s posameznimi kovinskimi ioni. Kelatni ligandi, s tvorjenjem stabilnih vodotopnih ligand-kovina kompleksov odstranijo (desorbirajo) PSK in kovine v sledovih iz trdne faze tal. Ti stabilni kompleksi preprečujejo izobarjanje in ne sprostijo kovinskih ionov, če ne pride do velikega padca v pH-ju (Leštan in sod., 2008; Xu in Zhao, 2005).

Uporaba ligandov v primerjavi s kislinami ima manjši vpliv na pedološke lastnosti tal (Zou in sod., 2009; Zeng in sod., 2004, Xu in Zhao, 2005; Reed in sod., 1996).

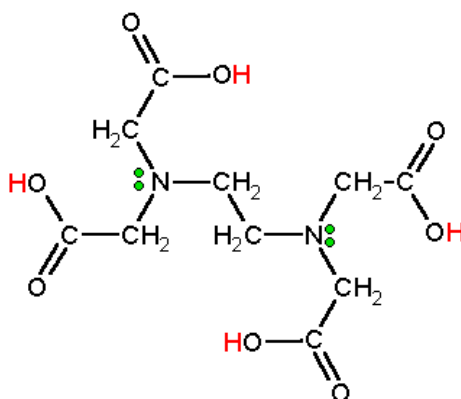
Udovič in Leštan (2012) ter Pociеча in sod. (2011) poročajo, da uporaba liganda v primerjavi s kislinami ohrani fizikalno-kemijske in biološke lastnosti tal.

Pomembni parametri pri izbiri liganda so ekstrakcijski potencial (ligand mora biti sposoben tvoriti stabilne in močne komplekse s toksičnimi kovinami pri različnih pH vrednostih), selektivnost liganda na toksične kovine, možnost ponovne uporabe liganda v primeru recikliranja in možnost večkratne uporabe liganda v procesu (istočasno nizka biorazgradljivost), nizka afiniteta desorpcije kompleksa ligand-kovina v primerjavi s

trdnimi deli tal (nizek redoks potencial), nizka toksičnost ter primerna cena (Leštan in sod., 2008).

2.4.2 Ligand EDTA

EDTA ali etilendiamintetraocetna kislina je eden najpomembnejših predstavnikov aminopolikarboksilatov oz. aminopolikarboksilnih kislin. Brezbarvna spojina je na sobni temperaturi v trdnem agregatnem stanju. Soli EDTA (npr. dinatrijeva sol) so dobro topne v vodi, sam EDTA pa je slabo topen v vodi. EDTA je kelatni ligand, ki veže kovinske ione v stehiometričnem razmerju 1:1, ne glede na valenco iona. EDTA na centralni kovinski ion preko dveh dušikovih in štirih karboksilnih kislin veže v oktaedrični kompleks. Splošni zapis EDTA, ki prevladuje v nevtralnem mediju, je v obliki H_2EDTA^{2-} . V kislih raztopinah prevladuje dvakrat protonirana oblika H_6EDTA^{2+} , v bazičnih raztopinah pa $EDTA^{4-}$ (slika 1).



Slika 1: Šestvezni ligand etilendiamintetraocenta kislina (EDTA).

Ker EDTA oblikuje močne in stabilne tvorbe z mnogimi kovinskimi ioni (kationi), je učinkovitost kompleksa kovina-ligand uporabljena stabilnostna konstanta. Definiramo jo kot:

$$K_s = \frac{[MeL]}{[Me][L]} \quad \dots (1)$$

Konstanto stabilnosti v enačbi (1) predstavlja K_s , $[Me]$ pomeni koncentracijo kovinskega iona, $[L]$ pomeni koncentracijo liganda ter $[MeL]$ koncentracijo ravnotežnega kompleksa kovine z ligandom (Wilkinson in sod., 1987). Preglednica 1 prikazuje logaritme tvorbene konstante stabilnosti EDTA s Pb, Zn in Cd ter EDTA z ostalimi kovinskimi ioni.

Preglednica 1: Logaritmi tvorbenne konstante stabilnosti za kompleks EDTA z dva- in trivalentnimi kovinskimi ioni (Bucheli-Witschel in Egli, 2001).

Kovinski ion	Log K_{MeEDTA}
Pb ²⁺	17,8
Cd ²⁺	16,5
Zn ²⁺	16,5
Cu ²⁺	18,8
Fe ²⁺	14,3
Fe ³⁺	25,1
Al ³⁺	16,4
Mg ²⁺	8,8

EDTA je nespecifičen ligand, zato vezavna mesta na PSK tekmujejo z drugimi ioni v tleh in iz tal izpere tudi katione, kot so Mn, Fe, Mg, Al in Ca (Tandy in sod., 2004; Kim in sod., 2003). Elliot in Brown (1989a) poročata, da se ligand EDTA lahko veže v trdno fazo tal in s tem postane težko dosegljiv za odstranitev kontaminantov. Elliot in sod. (1989b) predlagajo, da se pri pranju tal uporabi presežno vsebnost liganda EDTA, čeprav pri tem pride tudi do odstranitve koristnih hranil.

2.5 UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESOV PRI PRALNI RAZTOPINI – ENOP

Glavna ovira pri naprednih tehnologijah remediacije tal, kot je pranje z EDTA, je obdelava oz. ločitev kovinsko-kelatnih kompleksov, tj. EDTA-težka kovina iz pralne raztopine (Finžgar in Leštan, 2006).

Ker je EDTA toksičen in slabo foto-, kemijsko- in biorazgradljiv, ga je potrebno odstraniti iz pralne raztopine, preden jo lahko varno zavržemo (Sillanpaa in Oikari, 1996; Dirilgen, 1998; Nörtemann, 1999). Ker je EDTA slabo razgradljiv, si številne študije prizadevajo poiskati biološko razgradljiv ligand, saj je pri tehnologiji pranja z večkratno uporabo istega liganda lastnost nerazgradljivosti zaželena (Jelušič, 2014).

Uspešna odstranitev kovinsko-kelatnega kompleksa iz odpadnih voda je ključnega pomena. Kim in Ong (1999) sta predlagala zamenjavo Pb²⁺ s Fe³⁺ ioni pri nizkem pH. Kasneje sta Fe³⁺ ločila od EDTA pri visokem pH, ter s tem omogočila ponovno uporabo in

recikliranje EDTA. Di Palma in sod. (2003) predlagajo odstranitev EDTA kompleksov iz ekstrakcijske raztopine z evaporacijo (izparevanjem). S tem so zmanjšali volumen ekstrakcijske raztopine. Sledilo je zakisanje, ki je omogočilo obarjanje kovinsko-kelatnih kompleksov EDTA.

Da bi uspešno tretirali odpadne vode s prisotnim EDTA pralnih tehnologij, se uporabi metoda ENOP. Elektrokemijski napredni oksidacijski proces (ENOP) je metoda, ki za nastanek hidroksilnih radikalov uporablja z borom dopirane diamantne elektrode (BDDA), poleg že uveljavljenih metod pospešene oksidacije, kot so Fentonov reagent (dodajanje vodikovega peroksida k Fe^{2+} soli), fotokataliza z uporabo TiO_2 in UV radiacije, kombinacija vodikovega peroksida in ozona ter fotoliza vodikovega peroksida z uporabo UV žarnic (Kraft in sod., 2003). Kraft in sod. (2003) menijo, da je ENOP metoda cenejša in uspešnejša v primerjavi s konvencionalno AOP metodo.

ENOP metoda se uporablja za dekontaminacijo odpadnih voda, kontaminiranih s toksičnimi herbicidi, tekstilnimi barvili, nitrati, benzeni, fenoli, odpadnimi olji itd. (Mohammad in sod., 2004, Finžgar in Leštan, 2008).

Eden najpomembnejših parametrov pri učinkovitosti ENOP je elektroda in material, iz katerega je elektroda narejena. BDDA oz. z borom dopirana diamantna anoda ima izredno visoko prenapetost ($>3\text{V}$) pred elektroliznim nastankom H_2 (katoda) in O_2 (anoda) (Kraft in sod., 2003; Finžgar in Leštan, 2008). $\text{OH}\cdot$ radikali se tako tvorijo elektrokemijsko z anodno oksidacijo.

Enačba (2) prikazuje nastanek hidroksi radikalov na anodi direktno iz elektrolizirane vode pri visoki napetosti (Finžgar in Leštan, 2008, Kraft in sod., 2003):



V Sloveniji sta Finžgar in Leštan (2008) med prvimi preizkusila uporabnost ENOP pri remediaciji tal onesnaženih s Pb, Zn in Cd. Uporabila sta ENOP za razgradnjo EDTA-kovina kompleksa po ekstrakciji raztopine. Pociеча in Leštan (2009) sta prva raziskala uporabo BDDA pri ENOP metodi s Cu onesnaženih tal. Pociеча in Leštan (2012) sta pri preizkusu recikliranja odpadnih voda po pranju onesnaženih tal z EDTA namesto diamantne uporabila grafitno anodo.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIAL

3.1.1 Tla

Pri poskusu smo uporabili vzorce tal, ki so bili vzorčeni v Mežiški dolini (Žerjav; $x = 489$ 300 m in $y = 152$ 300 m, Gauss Krüger koordinacijski sistem). Onesnažena tla so imela visoko vsebnost Pb, Cd in Zn. Vsebnost celokupnega Pb v tleh je znašala 3810,89 mg kg⁻¹ suhih tal, vsebnost Cd je znašala 21,58 mg kg⁻¹ suhih tal, Zn pa 1507,27 mg kg⁻¹ suhih tal. Pedološke lastnosti tal, uporabljene pri poskusu, so bile izmerjene na Centru za pedologijo in varstvo okolja CPVO (Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo).

3.1.2 Talna kolona

Za poskus smo uporabili talne kolone sestavljene iz štirih PVC obročev višine 10 cm in premera 15 cm, vključno s pritrjenim podstavkom. Pritrjen podstavek oz. najnižji obroč kolone je bil na dnu naluknjan za odtekanje vode, vanj smo z notranje strani namestili perforirano zaščitno mrežo s premerom odprtin 0,2 mm, ki je preprečila izpust zemljine oz. tal. Med obroče smo vstavili tudi distančne obroče, ki so preprečevali odtekanje vode po zunanji strani kolone. S silikonskim kitom smo na zunanji strani zatesnili stike med PVC obroči in preko stikov namestili elastično gumo. Talna kolona je bila razdeljena na 4 plasti oz. profile: 1/4 (21 – 28 cm), 2/4 (14 – 21 cm), 3/4 (7 – 14 cm) in 4/4 (0 – 7 cm), kjer je profil 1/4 (21 – 28 cm) predstavljal vrhno plast tal, profil 4/4 (0 – 7 cm) pa spodnjo plast tal.

3.1.3 Z borom dopirana diamantna anoda in nikljeva penasta katoda (BDDA)

V poskusu smo uporabili z borom dopirano diamantno anodo in dve nerjaveči nikljevi penasti katodi, priključene na laboratorijski napajalnik (Eletronik Invent LPS 40-10, Ljubljana, Slovenija). BDDA ima Ti bazo, obloženo s prevodno polikristalinično diamantno plastjo. Površina elektrode je 100 cm². Razmerje površine med anodo in katodama je bilo v 1:2.

Volumen reakcijske posode je bil 500 mL, volumen raztopine v zbirni posodi pa 3,25 L. Vrednosti gostote električnega toka (40 mA cm⁻²) in električne napetosti smo uravnavali in odčitavali s pomočjo laboratorijskega napajalnika (Elektronik Invent). Talna procesna raztopina je po cevki tekla med katodama in anodo. Elektrodo smo hladili s hladilnim ovojem, po katerem je tekla voda iz pipe, da smo zagotovili primerno temperaturo obravnavane pralne raztopine, ki ni smela presegati 35°C.

3.1.4 Ligand EDTA

Pri poskusih smo uporabljali kelatni ligand EDTA (Kemika) z molsko maso $372,2 \text{ g mol}^{-1}$ v obliki dinatrijeve soli ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \times \text{H}_2\text{O}$), ki smo jo raztopili v vodi. Uporabili smo EDTA v koncentraciji 40 mmol kg^{-1} s.s. tal.

3.1.5 Filtri za HEPA

HEPA filtre (High efficiency particulate air), uporabljene za namen filtrov, smo sestavili iz dveh zgornjih delov PVC puhalk. Med oba dela PVC puhalk smo vstavili po 3 HEPA filtre. Zaradi velikih pritiskov in boljšega tesnjenja v samem filtru smo stik med puhalkama oblepili s teflonskim tesnilnim trakom in tesno namestili jekleno objemko.

3.1.6 Ligandi Tween 80, Triton X 100 in Brij 35

Za vse tri pralne detergente je značilno, da v vodi ne tvorijo ionov in da spadajo med površinsko aktivne snovi oz. emulgatorje. Emulgatorji so snovi, ki povzročajo in pospešujejo nastanek emulzije. Kot molekule imajo značilno kemijsko zgradbo, del molekule je hidrofilen (topen v vodi), drug del pa topen v maščobah. V emulziji se molekule razporedijo tako, da so polarni deli molekul usmerjeni proti vodni fazi, nepolarni repi pa proti oljni fazi. Navedeni ligandi se uporabljajo v laboratorijih kot detergentski pri ekstrakciji proteinov ter povečujejo prepustnost celičnih membran. Prednost je tudi, da navedeni ligandi niso pretirano viskozni.

3.2 METODE

3.2.1 Eksperimentalne metode

Za standardno pedološko analizo smo v vodni suspenziji $0,01 \text{ M CaCl}_2$ (razmerje tal : raztopina = 1 : 2) izmerili pH tal. Talne vzorce smo analizirali za določitev vsebnosti organske snovi po Walkley–Black titracijski metodi, kationsko izmenjalno kapaciteto z amonij-acetatno metodo po Mehlichu, teksturo tal po mehanski pipetni metodi (delež peska, melja in gline), dostopnost fosforja (v obliki P_2O_5) pa smo merili kolometrično po Egner-Domingovi metodi (Kalra in Maynard, 1991).

Namen poskusa je bil uporaba elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesov pri razgradnji kompleksa med EDTA in težkimi kovinami. Poskus je obsegal dva dela. V prvem delu smo izvedli poskus v manjšem merilu z različnimi ligandi pri ekstrakciji težkih kovin, drugi del pa je obsegal uporabo pralne raztopine kot kolonski poskus s tlemi z uporabo BDDA.

V prvem delu poskusa smo napolnili 250 mL PE posode s 150 g predhodno osušenimi tlemi. Vsaka PE posoda je imela 5 mm perforirano dno, na notranji strani PE posode pa je bila perforirana zaščitna mreža s premerom odprtin 0,2 mm, ki je preprečevala izpiranje talnih delcev. Skupno smo imeli 7 PE posod. V poskusu smo onesnaženo zemljo v štirih PE posodah tretirali s štirimi različnimi komercialnimi ligandi, preostale tri pa smo tretirali pri treh različnih pH vsebnostih z enakim ligandom. Pralna raztopina je s pomočjo pretočne peristaltične črpalke krožila iz zbirne posode na vrh PE posode in s tem smo ustvarili zaprti sistem. Začetni pretok je znašal 7 mL min^{-1} , kasneje pa 5 do 6 mL min^{-1} . Čas cikla je bil 8 ur. Poskus smo izvedli v treh ponovitvah.

Pri izvedbi drugega dela poskusa smo s predhodno osušenimi tlemi napolnili kolone, sestavljene iz PVC obročev, vključno s pritrjenim podstavkom za odtekanje vode. Na notranji strani pritrjenega podstavka je bila perforirana zaščitna mreža s premerom odprtin 0,2 mm, ki je preprečevala izpiranje talnih delcev. Med obroče smo vstavili distančne obroče. Stike med PVC obroči smo zatesnili s silikonskim kitom in elastično gumo. Onesnaženo zemljo v talni koloni smo spirali/tretirali s $40 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ tal. Pralna raztopina je s pomočjo pretočne peristaltične črpalke krožila iz zbirne posode na vrh talne kolone, in stekala skozi talno kolono nazaj, tako da smo ustvarili zaprti sistem. Začetni pretok zaprtega sistema je znašal 17 mL min^{-1} in čas cikla je trajal 48 ur. Po končanem 48 urnem ciklu smo tokrat pralno raztopino s pomočjo peristaltične črpalke črpali od zbirne posode skozi reakcijsko posodo, kjer je bila izpostavljena delovanju BDDA. Iz reakcijske posode smo jo črpali skozi HEPA filtre, nazaj na vrh talne kolone. Pralna raztopina je skozi talno kolono pronicala nazaj v zbirno posodo. Posamičen cikel je trajal 8 ur. Pralno raztopino smo vzorčili na vsakih 10 minut kontaktnega časa. Kontaktni čas poskusa smo izračunali kot razmerje volumna reakcijske posode in volumna odvzetega vzorca, pomnoženo z zadrževalnim časom (po matematični operaciji je 10 min kontaktnega časa v reakcijski posodi znašalo 4 h in 42 min časa delovanja).

3.2.1.1 Uporaba različnih ligandov kot pralnega sredstva pri ekstrakciji

V prvem delu poskusa smo uporabili pralne raztopine z različnimi dodatki ligandov. V vsako 250 mL PE posodo smo zatehtali po 150 g onesnaženih suhih tal. Pripravili smo EDTA pralno raztopino v 2000 mL stekleni časi z destilirano vodo, za kar smo potrebovali 44,67 g EDTA oz. 2,2334 g EDTA v 100 mL. PE posode smo razdelili v naslednjem vrstnem redu z oznakami: pH 4, pH 6, pH 8, kontrola ter Tween 80, Triton X 100 in Brij 35. V prve štiri PE posode s 150 g onesnaženih suhih tal smo dodali 100 mL destilirane vode in 100 mL EDTA raztopine. V preostale tri PE posode s 150 g onesnaženih suhih tal pa smo v vsako PE posodo dodali po 10 mL komercialnega liganda s svojo lastno oznako (npr.: 10 mL Tween 80 v PE posodo z oznako Tween 80) ter dodali še 90 mL destilirane vode in 100 mL EDTA raztopine. Poskus je potekal v zaprtem sistemu. Pralna raztopina, ki se je zbirala v posamezni zbirni posodi, je s pomočjo peristaltične črpalke krožila iz zbirne

posode na vrh posamezne PE posode. Na vsakih 30 min smo s pH sondo merili pH vzorcev ter umerjali pH s HCl ali NaOH pri oznakah s pH 4, pH 6 in pH 8. Prve pH meritve smo opravili po eni uri, ko smo dodali pralne raztopine. Oznake s pH 4, pH 6 in pH 8, kar je predstavljalo tudi pH raztopine, smo tudi umerjali z dodatkom HCl ali NaOH, če je bil pH previsok ali bodisi prenizek. Pri ostalih oznakah smo pH samo zabeležili. Na koncu vsakega cikla smo zabeležili porabo HCl in NaOH. Začetni pretok je znašal 7 mL min^{-1} , kasneje pa $5 \text{ do } 6 \text{ mL min}^{-1}$. Čas cikla je bil 8 ur. Poskus smo izvedli v treh ponovitvah.

3.2.1.2 Uporaba dvostopenjskega procesa izpiranja tal z uporabo elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesov pri remediaciji talne kolone

Pri izvedbi drugega dela poskusa (slika 2) smo napolnili talno kolono s 4500 g zračno suhih tal do višine 28 cm. Talno kolono smo ekstrahirali s 3,25 L destilirane vode in 40 mmol EDTA kg^{-1} tal za 48 ur. Raztopino, ki se je odcejala skozi talno kolono v zbirno posodo, smo s pomočjo pretočne peristaltične črpalke črpali na vrh talne kolone ter s tem ustvarili zaprti sistem. Začetni pretok je znašal 17 mL min^{-1} . Po 48 urnem ciklu smo talno kolono prenesli v drugi laboratorij. Dobljeno raztopino, ki se je odcejala skozi kolono v zbirno posodo, smo s pomočjo peristaltične črpalke črpali v reakcijsko posodo, ki je bila izpostavljena delovanju z borom dopirane diamantne anode in dvema penastima nikljevima katodama. Pretok je znašal 90 mL min^{-1} . Temperatura obravnavane pralne raztopine v reakcijski posodi ni smela presegati $35 \text{ }^\circ\text{C}$, zato smo reakcijsko posodo hladili s hladilnim ovojem, po katerem je tekla voda iz pipe. Raztopino smo iz reakcijske posode črpali skozi PVC puhalke z vstavljenimi HEPA filtri nazaj do vrha talne kolone v zaprti procesni zanki. Pretok med reakcijsko posodo in vrhom talne kolone je znašal 35 mL min^{-1} . Odvzetemu vzorcu iz zbirne posode ($V_{\text{vzorca}} = 30 \text{ mL}$) smo zapisali oznako vzorca, ga prefiltrirali skozi filtrirni papir (razred $391,84 \text{ g m}^{-2}$) ter izmerili pH in elektroprevodnost. Vsak odvzet vzorec smo nadomestili z navadno vodo. Kasneje smo odvzetim vzorcem izmerili koncentracijo PSK. Skozi celoten postopek smo spremljali napetost iz laboratorijskega napajalnika ter jo beležili. Delovanje BDDA pri posamičnem ciklu smo raziskali pri gostoti toka 40 mA cm^{-2} . Posamičen cikel je trajal 8 ur, pri čemer smo pazili na temperaturo obravnavane pralne raztopine v reakcijski posodi, pretok pralne raztopine, stanje HEPA filtrov, možnost nasičenja talne kolone s pralno raztopino in izgubo tekočine (evaporacija), ki smo jo nadomeščali z navadno vodo. Po koncu vsakega cikla smo po potrebi zamenjali HEPA filtre in očistili elektrodo (katodo) s HNO_3 kislino.



Slika 2: Prikaz remediacije tal z uporabo EDTA za ekstrakcijo težkih kovin s pomočjo BDDA.

3.2.2 Analitske metode

3.2.2.1 Razklop z zlatotopko (SIST ISO 11466, SIST ISO 11047)

Vsebnost Pb, Zn in Cd v talnih vzorcih smo določali po razklopu z zlatotopko (SIST ISO 11466; SIST ISO 11047). Suhe talne vzorce smo zmelili v ahatni terilnici in jih presejali skozi 160 μm sito. V reakcijske posode smo zatehtali po 3 g tal ter dodali 7 mL 65% HNO_3 in 21 mL 37% HCl . Vzorce smo pri sobni temperaturi inkubirali 16 ur. Po 16 urah smo reakcijske posode z vzorci 2 uri postopoma segrevali s povratnim hladilnim blokom. Po dveh urah smo prenehali segrevati reakcijske posode in jih pustili, da se ohladijo. Vsebino ohlajenih reakcijskih posod smo prefiltrirali v 100 mL bučke in do oznake dopolnili z destilirano vodo. Vsebnost Pb, Zn in Cd smo merili na atomskem absorpcijskem spektrofotometru (AAS, Perkin-Elmer, 1100-B, Norwalk, CT, USA).

3.2.3 Statistična analiza

Dobljene podatke smo statistično in grafično obdelali v programu Microsoft Excel.

4 REZULTATI

4.1 OSNOVNE PEDOLOŠKE LASTNOSTI TAL

Standardne pedološke lastnosti tal in celokupne vsebnosti Pb, Zn in Cd so podane v preglednici 2. Vsebnost Pb v tleh je kar sedemkrat višja od kritične vrednosti (mg kg^{-1} suhih tal), ki po Uredbi (1996) znaša 530 mg kg^{-1} . Vsebnost Zn v tleh je dvakrat višja od določene kritične vrednosti, ki znaša 720 mg kg^{-1} , vsebnost Cd je tudi skoraj dvakrat višja od določene kritične vrednosti, ki znaša 12 mg kg^{-1} .

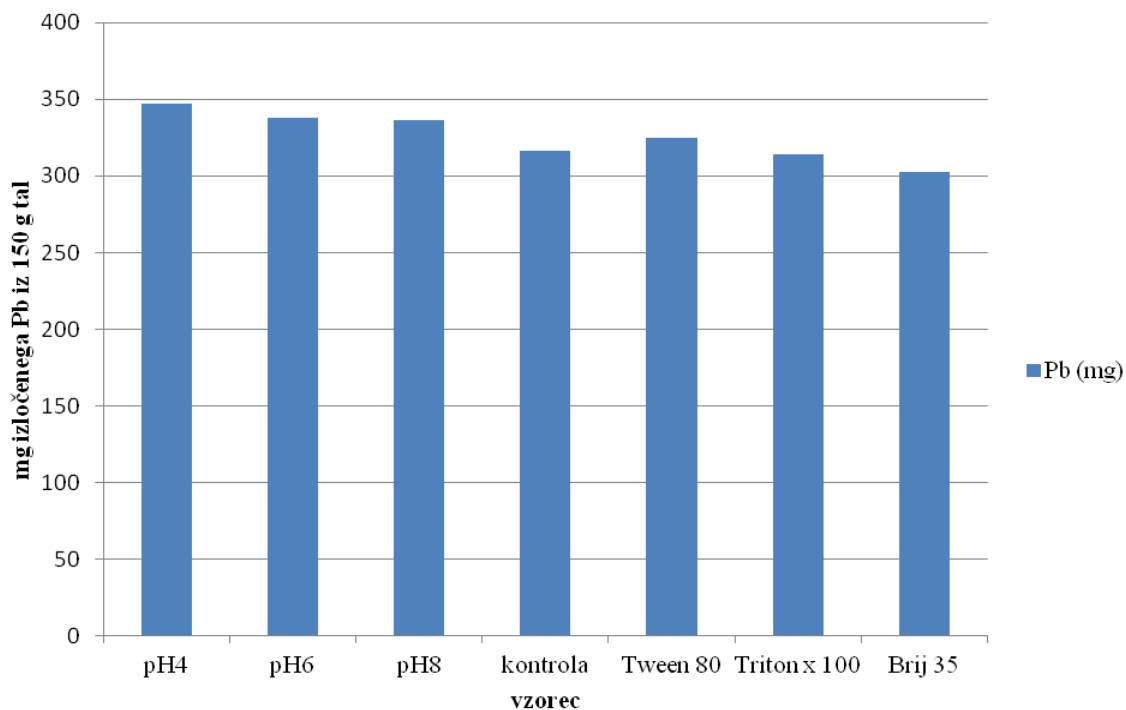
Preglednica 2: Standardne pedološke lastnosti in celokupne vsebnosti Pb, Zn in Cd v tleh pred remediacijo.

LASTNOSTI TAL	VREDNOST
pH (CaCl_2)	6,4
Organska snov (%)	14,2
C (%)	8,2
P_2O_5 ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	-
Pesek (%)	50,9
Melj (%)	42,5
Glina (%)	6,6
CEC ($\text{mmol C}^+ 100\text{g}^{-1}$)	24,3
Teksturni razred	Peščena ilovica
Pb (mg kg^{-1})	3810,89
Zn (mg kg^{-1})	1507,27
Cd (mg kg^{-1})	21,58

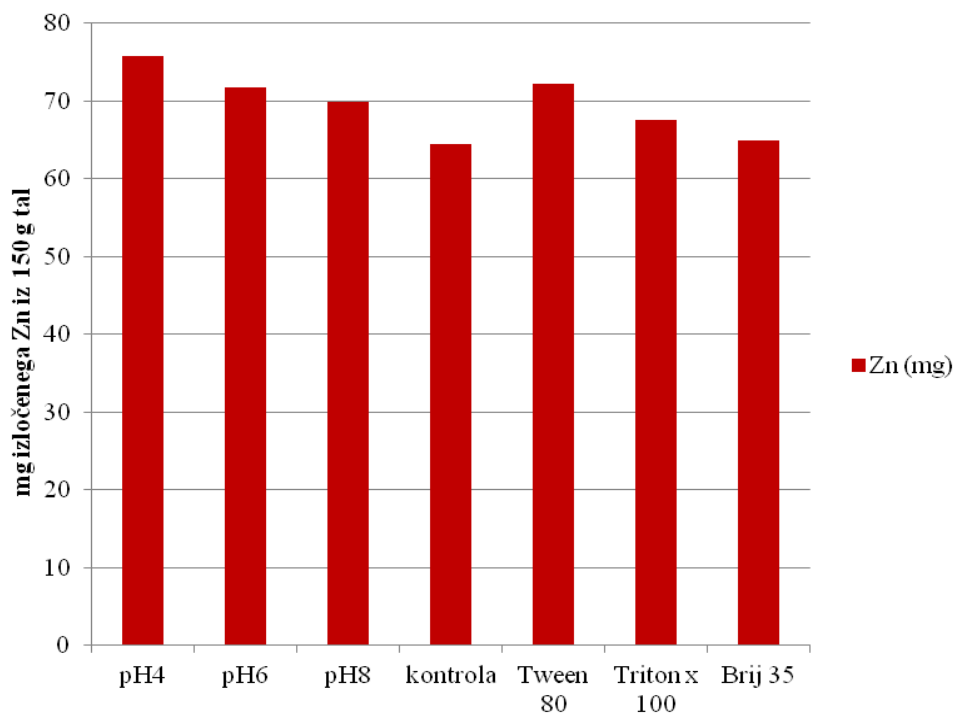
4.2 UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO RAZLIČNIH LIGANDOV KOT PRALNIH SREDSTEV PRI EKSTRAKCIJI

Vsebnosti PSK v tleh pred uporabo različnih ligandov kot pralnih sredstev v manjšem poskusu so bile 571,63 mg Pb, 226,09 mg Zn in 3,24 mg Cd v 150 g tal. Po prelitju onesnaženih tal z 200 mL vodne raztopine, smo po 8-urni izpostavljenosti delovanju pralnih raztopin v treh ponovitvah izmerili koncentracije PSK v pralni raztopini. Ekstrakcijske raztopine smo predhodno 100x redčili za Pb, Zn in ne za Cd, preden smo instrumentalno z AAS določili koncentracijo Pb, Zn in Cd. Slike 3a, 3b in 3c prikazuje izračunane povprečne mase izločenega Pb, Zn in Cd iz 150 g tal, ob upoštevanju predhodne 100x redčitve za Pb in Zn, in ne za Cd. Če smo želeli ugotoviti, kolikšna vsebnost Pb, Zn in Cd se je izločila iz 1 kg tal, smo dobljene vrednosti s pomočjo pretvorbe (upoštevajoč vodne raztopine in redčenja) preračunali iz mg PSK v 150 g tal v mg kg^{-1} tal.

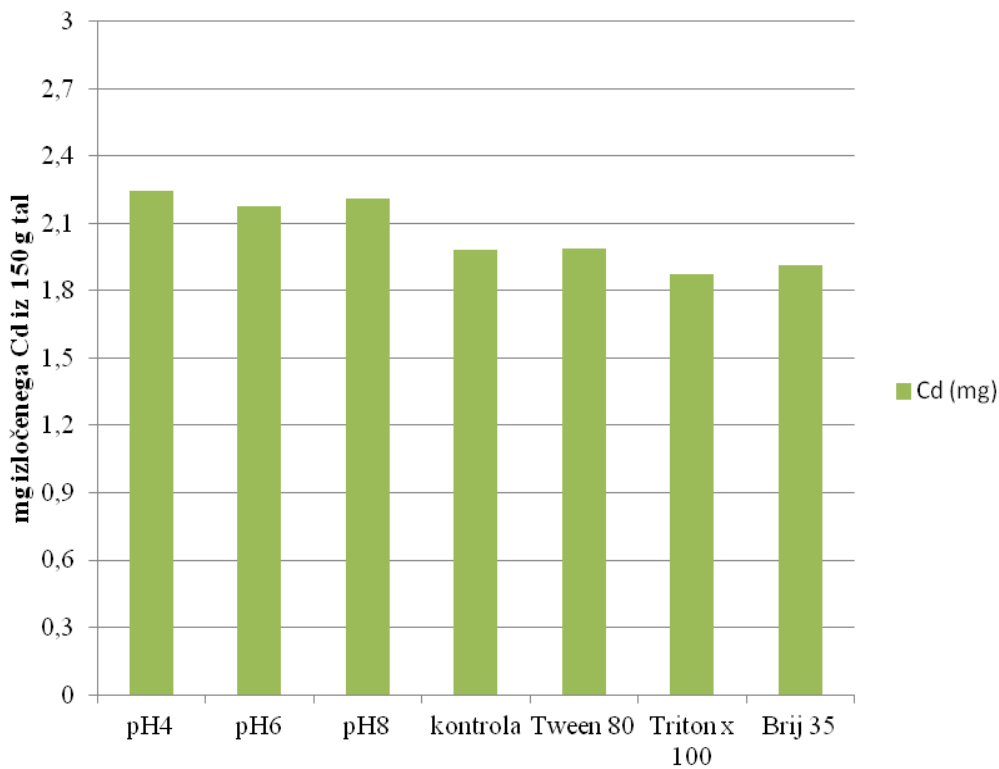
Ob upoštevanju 100x redčitve smo izračunali delež izločenega Pb, Zn in Cd iz 150 g tal po spiranju s pralnimi sredstvi, ki so grafično prikazano na sliki 4. Iz slike 4 so razvidne izločene povprečne vrednosti Pb, Zn in Cd, ki so 52,87 % do 60,72 % za Pb, 28,53 % do 33,54 % za Zn in 59,09 % do 69,39 % za Cd iz 150 g tal.



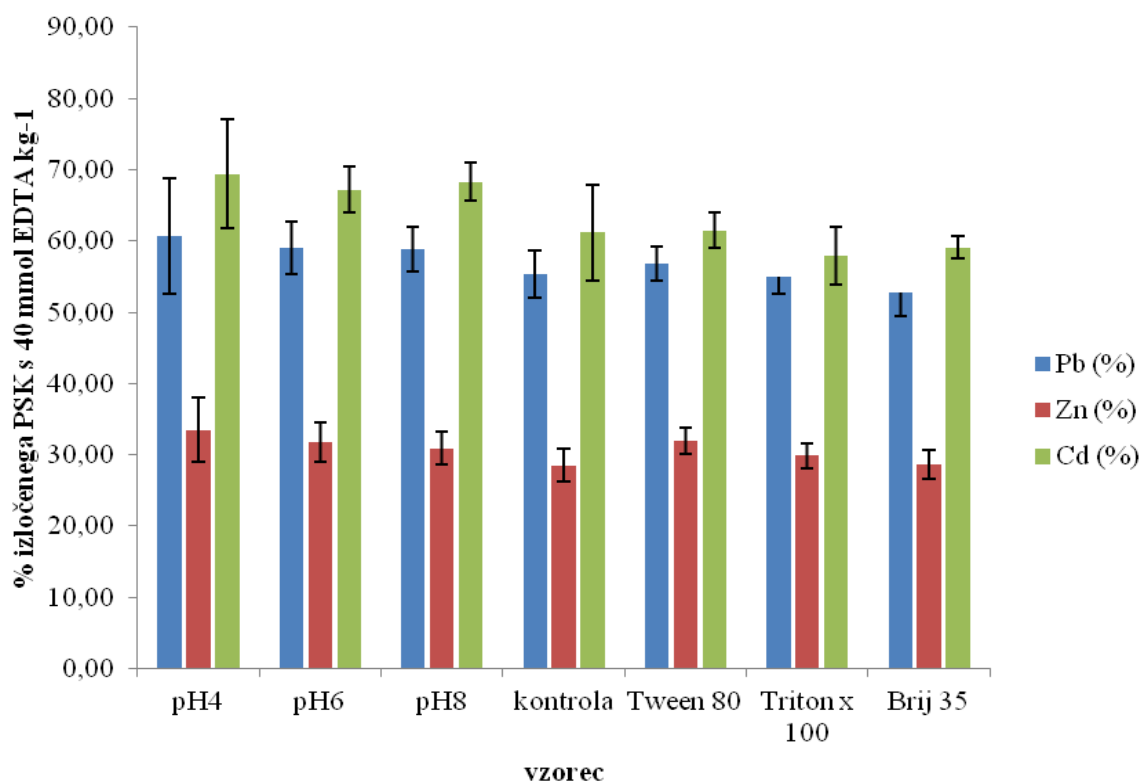
Slika 3a: Povprečna masa izločenega Pb pri ekstrakciji v manjšem merilu iz 150 g tal.



Slika 3b: Povprečna masa izločenega Zn pri ekstrakciji v manjšem merilu iz 150 tal.



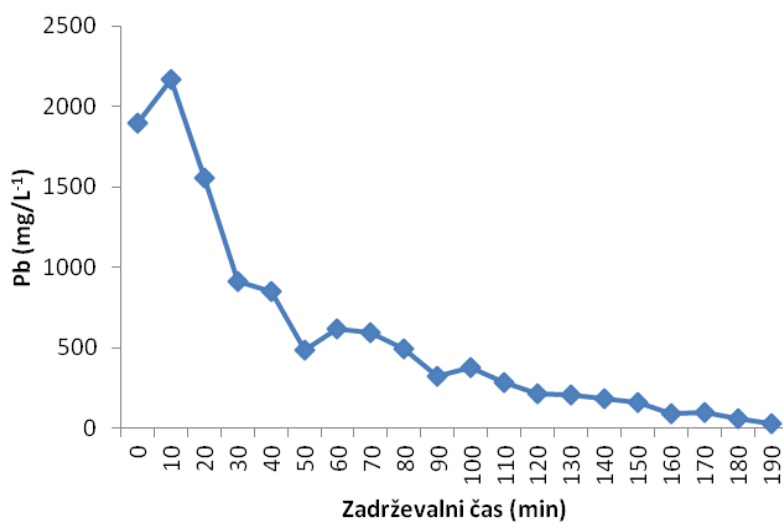
Slika 3c: Povprečna masa izločenega Cd pri ekstrakciji v manjšem merilu iz 150 g tal.



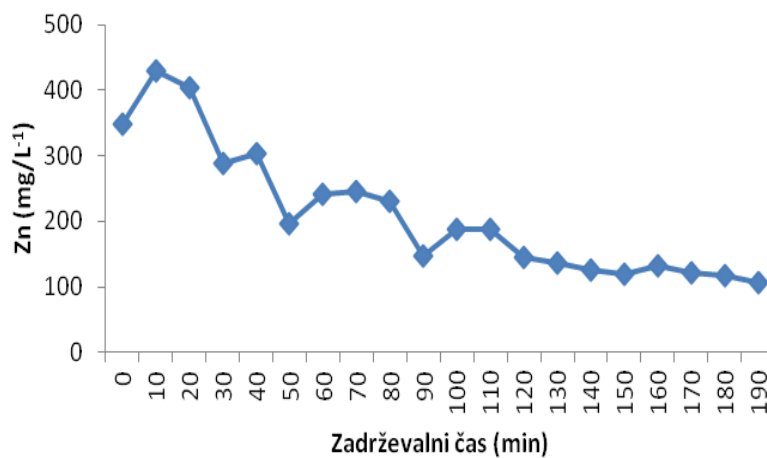
Slika 4: Delež izločenega Pb, Zn in Cd pri ekstrakciji v manjšem merilu iz 150 g tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna napaka.

4.3 UČINKOVITOST IZPIRANJA TAL Z UPORABO ENOP

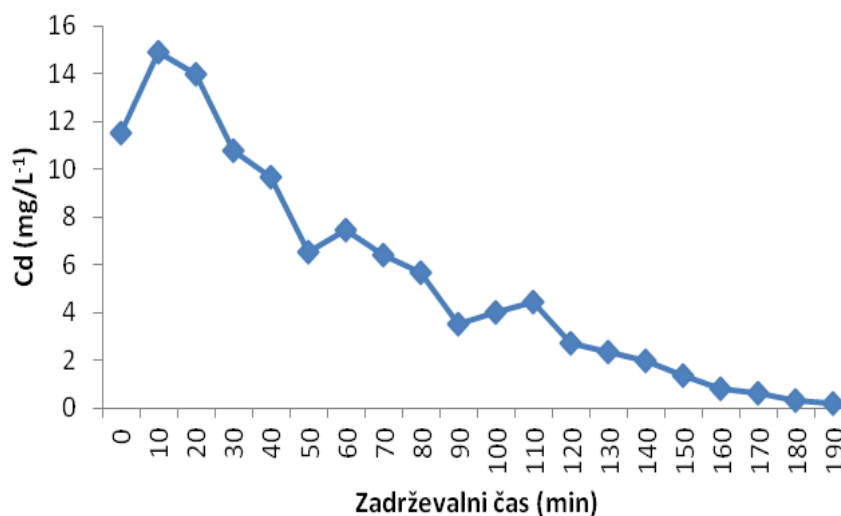
Začetna koncentracija PSK v pralni raztopini pred postopkom tretiranja z BDDA je bila 2752 mg L^{-1} Pb, $522,36 \text{ mg L}^{-1}$ Zn in $17,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cd. Končna koncentracija PSK v raztopini, ki je bila izpostavljena delovanju BDDA 10 min kontaktnega časa, pri gostoti toka 40 mA cm^{-2} z uravnano temperaturo pod $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, je po zaključku tretiranja znašala 32 mg L^{-1} Pb, $105,79 \text{ mg L}^{-1}$ Zn in $0,205 \text{ mg L}^{-1}$ Cd. Iz 1 L^{-1} pralne raztopine, se je izločilo $98,84 \%$ Pb, $79,75 \%$ Zn in $98,81 \%$ Cd. Slike 5a, 5b in 5c prikazuje koncentracije Pb, Zn in Cd v pralni raztopini po obdelavi z BDDA, pri kontaktnem času 10 min pri gostoti toka 40 mA cm^{-2} . Delež kovin, ki so se odstranili s filtracijo kot netopni hidroksidi oz. z nalaganjem na katodo, nismo določili. Vrednost pH je znašala med pH 8 in pH 9,2. Elektroprevodnost je padala s trajanjem poskusa. Volumen nadomeščanja izgube tekočin je bil $3,26 \text{ L}$ navadne vode.



Slika 5a: Koncentracija Pb po obdelavi z BDDA z elektrokemijsko oksidacijo v ekstrakcijski raztopini pri različnih zadrževalnih časih.



Slika 5b: Koncentracija Zn po obdelavi z BDDA z elektrokemijsko oksidacijo v ekstrakcijski raztopini pri različnih zadrževalnih časih.



Slika 5c: Koncentracija Cd po obdelavi z BDDA z elektrokemijsko oksidacijo v ekstrakcijski raztopini pri različnih zadrževalnih časih.

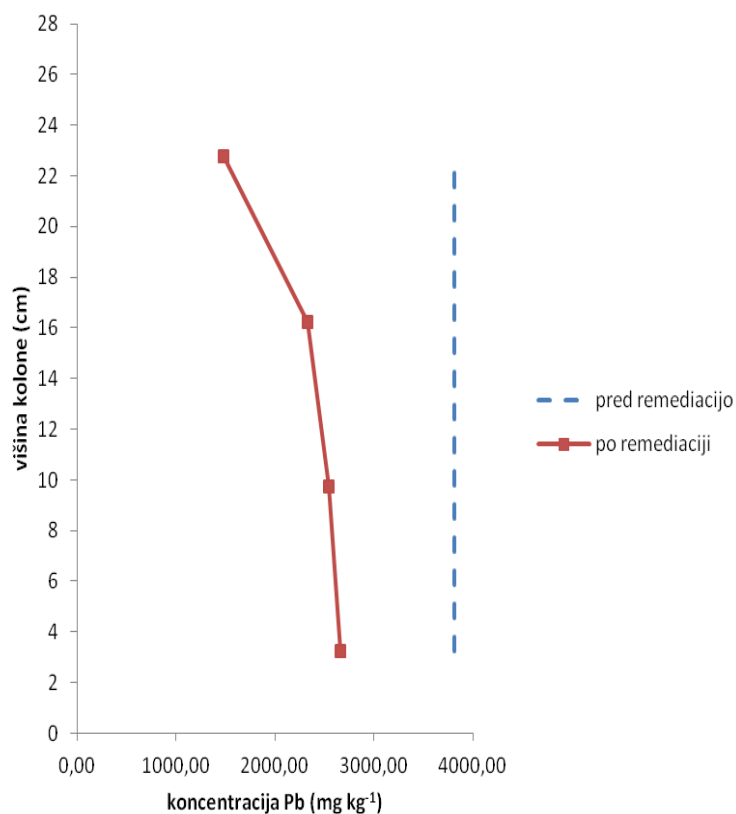
4.4 VSEBNOST Pb, Zn in Cd V POSAMEZNIH PLASTEh TALNE KOLONE

Po končanem poskusu smo talne kolone razstavili in izmerili vsebnost Pb, Zn in Cd v posameznih plasteh talne kolone. Talna kolona je bila razdeljena na 4 plasti oz. profile: vrhnja plast - 1/4 (21 – 28 cm), 2/4 (14 – 21 cm), 3/4 (7 – 14 cm) in spodnja plast - 4/4 (0 – 7 cm). Pred remediacijo je vsebnost celokupnega Pb v tleh znašala 3810,89 mg kg⁻¹, vsebnost Zn je znašala 1507,27 mg kg⁻¹ in vsebnost Cd je znašala 21,58 mg kg⁻¹ suhih tal.

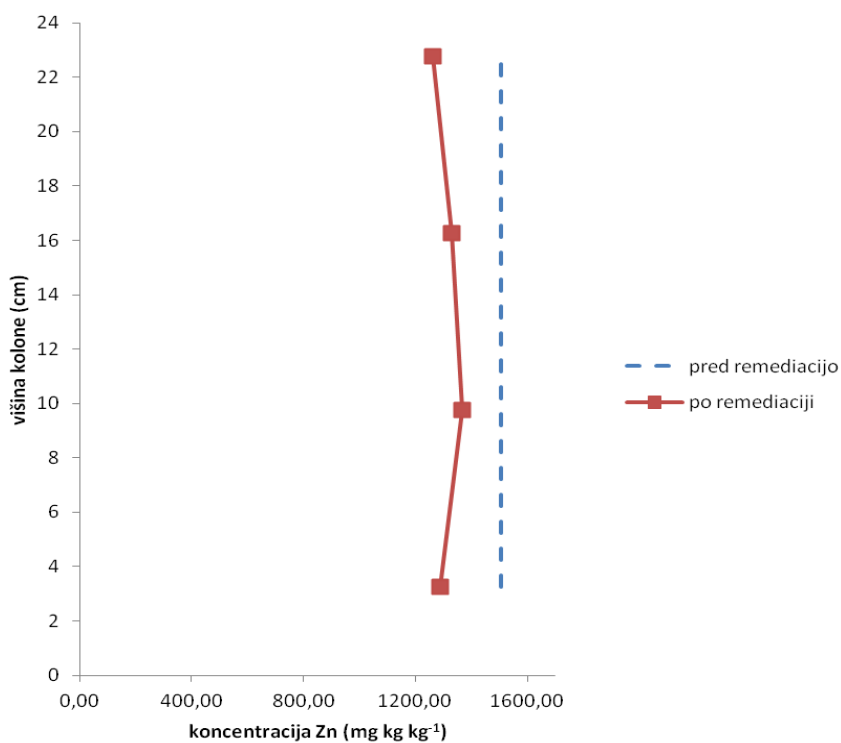
Slike 6a, 6b in 6c prikazujejo povprečno vsebnost Pb, Zn in Cd pred in po remediaciji v različnih plasteh talne kolone. V spodnji plasti talne kolone 4/4 (0 – 7 cm) je vrednost Pb znašala 2666,67 ± 202,07 mg kg⁻¹ suhih tal, kar je za 1144,22 mg kg⁻¹ suhih tal oz. 30,02 % manj od celokupne vsebnosti pred remediacijo. Na vrhu talne kolone 1/4 (21- 28 cm) je vrednost Pb znašala 1483,33 ± 104,08 mg kg⁻¹ suhih tal, kar je za 2327,56 mg kg⁻¹ suhih tal oz. 61,08 % manj v primerjavi s celokupno vsebnostjo pred remediacijo. Skupno se je iz talne kolone v povprečju odstranilo 39,51 % Pb. Vsebnost Pb se v talni koloni po plasteh razlikuje.

Vsebnost Zn se v talni koloni po plasteh razlikuje. V spodnji plasti talne kolone 4/4 (0 – 7 cm) je vrednost Zn znašala 1288,33 ± 106,94 mg kg⁻¹ suhih tal, kar je za 245,44 mg kg⁻¹ suhih tal oz. 16,28 % manj od celokupne vsebnosti pred remediacijo. Na vrhu talne kolone 1/4 (21- 28 cm) je vsebnost Zn znašala 1261,83 ± 45,56 mg kg⁻¹ suhih tal, kar je za 218,94 mg kg⁻¹ suhih tal oz. 14,5 % manj v primerjavi s celokupno vsebnostjo pred remediacijo. Razlika se kaže v plasti talne kolone 3/4 (7 – 14 cm) ter 2/4 (14 – 21 cm), kjer je vsebnost Zn narasla in bila skoraj tako visoka kot pred remediacijo. Skupno se je iz talne kolone v povprečju odstranilo 12,95 % Zn.

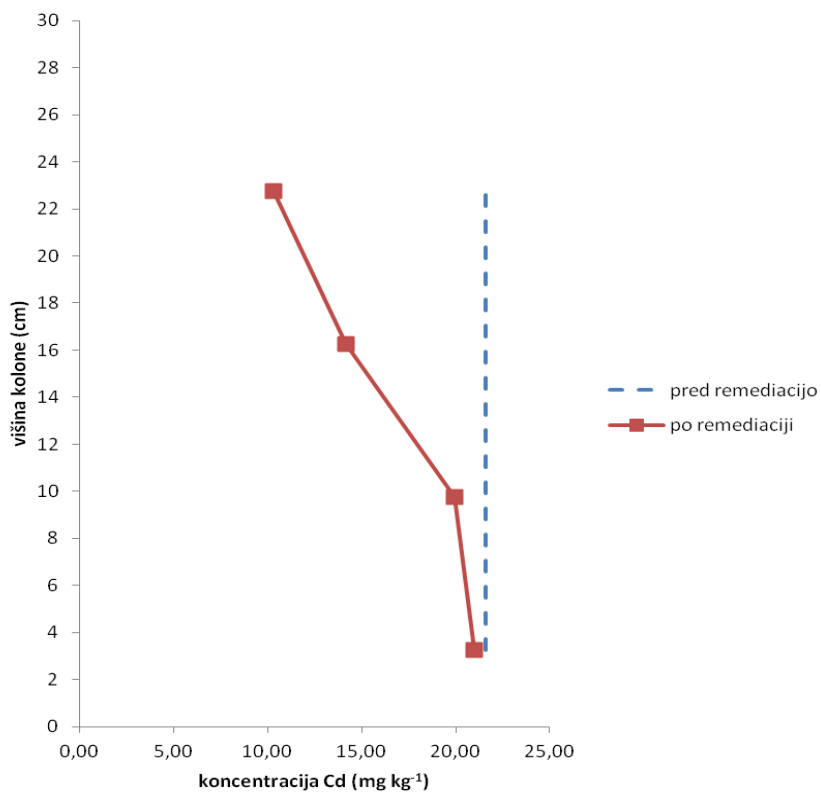
Vsebnost Cd se v talni koloni po plasteh razlikuje. V spodnji plasti talne kolone 4/4 (0 – 7 cm) je vrednost Cd znašala $20,98 \pm 1,04 \text{ mg kg}^{-1}$ suhih tal, kar je za $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ suhih tal oz. 2,78 % manj od celokupne vsebnosti pred remediacijo. Na vrhu talne kolone 1/4 (21–28 cm) je vrednost Cd znašala $10,32 \pm 0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ suhih tal, kar je za $11,26 \text{ mg kg}^{-1}$ oz. 52,18 % manj v primerjavi s celokupno vsebnostjo pred remediacijo. Skupno se je iz talne kolone v povprečju odstranilo 24,19 % Cd.



Slika 6a: Povprečna vsebnost Pb v različnih plasteh talne kolone po izpiranju s $40 \text{ mmol EDTA mg kg}^{-1}$ s.s. tal pred in po tretiranju pralne raztopine z ENOP.



Slika 6b: Povprečna vsebnost Zn v različnih plasteh talne kolone po izpiranju s 40 mmol EDTA mg kg⁻¹ s.s. tal pred in po tretiranju pralne raztopine z ENOP.



Slika 6c: Povprečna vsebnost Cd v različnih plasteh talne kolone po izpiranju s 40 mmol EDTA mg kg⁻¹ s.s. tal pred in po tretiranju pralne raztopine z ENOP.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Predvidevali smo, da z uporabo liganda EDTA in metode ENOP uspešno zmanjšamo vsebnost PSK ter da razgradimo kompleks med EDTA in težko kovino v pralni raztopini.

Potencialno toksične kovine v tleh ponavadi niso vedno v celoti dostopne ligandom. Ker so nekatere PSK v kemično stabilnih mineralnih oblikah vezane na težje dosegljive talne frakcije, se posledično odstrani le del kovin, kot take so tudi manj mobilne, manj dostopne in manj toksične (Nowack in sod., 2006; Leštan in sod., 2008; Zhang in sod., 2010). Pri poskusu smo iz raztopine izločili največji odstotek Pb in najmanjši odstotek Zn. Da uspešno razgradimo kompleks ligand-kovina z ENOP, ki nastane v raztopini med procesom remediacije, moramo upoštevati različne parametre, kot so pH, tvorbeni konstanta stabilnosti med kompleksom ligand-kovina (preglednica 1) in selektivnost liganda (Leštan in sod., 2008).

Predpostavljamo, da metoda ENOP spada med dražje metode remediacije. Upoštevati moramo različne parametre kot so cena EDTA, ki trenutno znaša $1,7 \text{ € kg}^{-1}$, cena materiala, cena porabo vode in cena elektrike.

Vrednost pH pralne raztopine v diplomskem poskusu se je skozi proces rahlo spreminjala, znašala je med pH 8 in pH 9.2. Voglar in Leštan (2010) ter Pocięcha in Leštan (2009) razlagajo povečanje pH kot povečanje koncentracije OH^- med elektrokemijskem procesom. Med tretiranjem se je napetost med elektrodama povečala, kar je posledica padca elektroprevodnosti pralne raztopine. Padec elektroprevodnosti bi lahko razložili z izločanjem kovin na katodah.

Zou in sod. (2009) poročajo, da je z uravnavanjem pH naraščala tudi učinkovitost ekstrakcije. V njihovem poskusu so ugotovili, da ima raztopina z majhnim pH (pH 2) večjo učinkovitost ekstrakcije za določene kovine, kot so Pb, Cu in Zn. Učinkovitost ekstrakcije je bila manjša za Cd. Z naraščanjem pH (pH nad 10) se je učinkovitost ekstrakcije za Cd povečala, zmanjšala pa za ostale kovine.

Pocięcha in Leštan (2012) ter Voglar in Leštan (2012) poročajo hitrejši in učinkovitejši razgradnji kompleksa EDTA-težka kovina z alkalnim tretiranjem, kjer odstranijo večino kalcija in PSK, ki tvorijo komplekse z EDTA. Sproščene PSK kot netopen hidroksid so filtrirali.

Zupanc in sod. (2013) ter Evangelou in sod. (2004) so ugotovili, da po remediaciji tal pride do sprememb ter poslabšanja v strukturi tal. V našem poskusu je v večjem merilu prišlo do zastajanja pralne raztopine. Predvidevamo, da je ligand EDTA porušil strukturo tal in povzročil zamašitev por.

Da dosežemo učinkovit proces remediacije, Finžgar in Leštan (2008) predlagata zaporedno izpiranje z nižjimi koncentracijami EDTA kot enkratno izpiranje z višjo koncentracijo EDTA.

5.2 SKLEPI

V diplomski nalogi se je pri poskusu v manjšem merilu s tremi ponovitvami uporaba liganda EDTA pri pH 4 izkazala za najprimernejši, ker se je v povprečju izločilo 60,72 % Pb, 33,54% Zn in 69,39 % Cd iz 150 g tal.

V primeru pri poskusu v večjem merilu je začetna koncentracija Pb, Zn in Cd v pralni raztopini pred uporabo BDDA znašala 2752 mg L⁻¹ Pb, 522,36 mg L⁻¹ Zn in 17,2 mg L⁻¹ Cd. Po obdelavi z BDDA je končna koncentracija Pb v pralni raztopini znašala 32 mg L⁻¹, kar je za 98,84 % manj od začetne koncentracije. Iz 1 L⁻¹ pralne raztopine smo izločili 2720 mg Pb. Končna koncentracija Zn v pralni raztopini po obdelavi z BDDA je znašala 105,79 mg L⁻¹, kar je za 79,75 % manj od začetne koncentracije. Iz 1 L⁻¹ pralne raztopine smo izločili 416,57 mg Zn. Končna koncentracija Cd v pralni raztopini po obdelavi z BDDA je znašala 0,205 mg L⁻¹, kar je za 98,81 % manj od začetne koncentracije. Iz 1 L⁻¹ pralne raztopine smo izločili 16,995 mg Cd.

Uporaba metode ENOP v našem poskusu je bila deloma uspešna. Čeprav se je iz pralne raztopine po uporabi z BDDA odstranil precejšnji delež Pb, Zn in Cd, je bila vsebnost Pb, Cd in Zn v tleh po analizi razklopa z zlatotopko po remediaciji, še vedno velika.

Rezultati poskusa v našem diplomskem delu so potrdili delovno hipotezo, da je uporabljena metoda ENOP tehnično izvedljiva in primerna za čiščenje onesnaženih procesnih raztopin, nastalih pri ekstrakciji s težkimi kovinami onesnaženih tal.

6 POVZETEK

Zaradi nenehnega naraščanja prebivalstva ter s tem večje potrebe po hrani in industriji se vnosi težkih kovin v tla močno povečujejo.

V naši diplomski nalogi smo uporabili tla onesnažena iz Mežiške doline (Žerjav), ki so zaradi svoje rudniško-topilniške dejavnosti v preteklosti močno onesnažena s Pb, Zn in Cd.

V diplomskem nalogi smo proučevali uporabo metode elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesov za učinkovito razgradnjo kompleksov EDTA-težka kovina v pralni raztopini. HEPA filtre smo uporabili, da smo odstranili Pb, Zn in Cd, ki so po razgradnji EDTA zaradi visokega pH (med 8 in 9.1) tvorili netopne hidrokside. Del težkih kovin, ki se je sprostil po razgradnji EDTA, se je oboril na katodah (nikljeva pena).

Pralno raztopino z visoko koncentracijo EDTA smo izpostavili delovanju z borom dopirane diamantne anode in penasti nikljevi katodi. Vrednosti pH so znašale med pH 8 in pH 9.2. Kontaktni čas je bil 10 min pri gostoti toka 40 mA cm^{-2} . Po izpiranju tal s 40 mmol kg^{-1} s.s. tal se je po uporabi ENOP iz pralne raztopine izločilo 98,84 % Pb, 79,75% Zn in 98,81 % Cd.

V povprečju se je po talnih plasteh odstranilo iz talne kolone 39,51 % Pb, 12,95 % Zn in 24,19 % Cd. Metoda je bila najbolj učinkovita pri odstranjevanju Pb.

Rezultati naše raziskave kažejo, da je metoda uspešna pri odstranjevanju težkih kovin iz pralne raztopine. Iz rezultatov lahko sklepamo, da bi bilo smiselno optimizirati postopke.

7 VIRI

- Adriano D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. 2nd ed. New York, Springer-Verlag: 867 str.
- Alloway B.J. 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional Publ., New York. Springer-Verlag: 363 str.
- Agency for toxic substances and disease registry. 1999. Toxicological profile for cadmium. US Department of Human and Health Services
<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=6&po=0> (maj 2016)
- Buchelli-Witschel M., Egli T. 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. FEMS Microbiology Reviews, 25: 69-106
- Chander K., Dyckmans J., Joergensen R.G., Meyer B., Raubuch M. 2001. Different sources of heavy metals and their long-term effects on soil microbial properties. Biology and Fertility of Soils, 34, 4: 241-247
- Chiu K.K., Ye Z.H., Wong M.H. 2005. Enhanced uptake of As, Zn and Cu by *Vetiveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents. Chemosphere, 60, 10: 1365-1375
- Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafleche M. 2008. Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. The Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 12, 3: 188-209
- Di Palma, L., Ferrantelli, P., Merli, C., Biancifiori, F.J., 2003. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. Journal of Hazardous Materials B, 103, 153-168
- Dirilgen N., 1998. Effect of pH and chelator EDTA on Cr toxicity and accumulation in Duckweed - *Lemna minor*. Chemosphere, 37: 771-783
- Elliott H.A., Brown G.A., 1989a. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. Water, Air and Soil Pollution, 45, 3-4: 361-369
- Elliott H.A., Linn J.H., Shields G.A. 1989b. Role of Fe in extractive decontamination of Pb-polluted soils. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 6, 3-4: 223-229
- Evangelou M W H, Daghan H, Schaeffer A. 2004. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil. Chemosphere, 57: 207-213
- Finžgar N., Leštan D. 2006. Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. Chemosphere, 63: 1736-1743

- Finžgar N., Leštan D. 2008. The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution. *Chemosphere*, 73, 9: 1484-1491
- Gordon J.N., Taylor A., Bennett P.N. 2002. Lead poisoning: case studies. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 53, 5: 451-456
- Grčman H., Velikonja-Bolta Š., Vodnik D., Kos B., Leštan D. 2001. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. *Plant and Soil*, 235: 105-114
- Jelušič M. 2014. Kakovost in funkcioniranje onesnaženih vrtnih tal po remediaciji. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 116 str.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1984. Trace elements in soils and plants. 1st ed. London, New York, Elsevier: 315 str.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton, FL., USA, CRC Press: 413 str.
- Kalra Y.P., Maynard D.G. 1991. Methods manual for forest soil and plant analysis. Canadian Forrest Service, Edmonton, Northern Forestry Centre.
<http://cfs.nrcan.gc.ca/publications/download-pdf/11845> (maj, 2016)
- Kim C.S., Ong S.K. 1999. Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 69, 3: 273–286
- Kim C., Lee Y., Ong S.K. 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51, 9: 845–853
- Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M. 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 103, 3: 247–261
- Leštan D. 2002. Ekopedologija, Študijsko gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 268 str.
- Leštan D., Luo C.L., Li X.D. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution*, 153: 3–13
- Mohammad Y.A., Morkovsky P., Gomes J., Kesmez M., Parga J., David L. 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 1-3: 199-210

- Moreno J.L., Hernández T., García C. 1999. Effects of a cadmium-contaminated sewage sludge compost on dynamics of organic matter and microbial activity in an arid soils. *Biology and Fertility of Soil*, 28, 3: 230-237
- Nonhebel, S., Kastner, T. 2011. Changing demand for food, livestock feed and biofuels in the past and in the near future. *Livestock Science*, 139: 3-10
- Nowack B., Schulin R., Robinson B.H. 2006. A critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction. *Environmental Science and Technology*, 40, 17: 5225–5232
- Nörtemann B. 1999. Biodegradation of EDTA. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51: 751-759
- Oliver M.A., 1997. Soil and human health: a review, *European Journal of Soil Science*, 48, 4: 573-592
- Perazella M.A. 1996. Lead and the kidney: nephropathy, hypertension and gout. *Connecticut Medicine*, 60, 3: 521–526
- Peters R.W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 1-2: 151-210
- Pociecha M., Leštan D. 2009. EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 533-539
- Pociecha M., Lestan D. 2010. Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 670-678
- Pociecha M., Kastelec D., Leštan D. 2011. Electrochemical EDTA recycling after soil washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 192: 714-722
- Pociecha M., Leštan D. 2012. Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil. 2012. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202: 273-279
- Poročilo o stanju okolja v Sloveniji. 2002
<http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/poro%c4%8dila/poro%c4%8dila%20o%20stanju%20okolja%20v%20Sloveniji/tla.pdf> (maj 2016)
- Reed B.E., Carriere P.C., Moore R., 1996. Flushing of a Pb (II) contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl₂. *Journal of Environmental Engineering* 122: 48–50

- Salt D.E., Smith R.D., Raskin I. 1998. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 49: 643-668
- Sillanpaa M., Oikari A. 1996. Assessing the impact of complexation of EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using Microtox bioassay. Chemosphere, 32, 8: 1485-1497
- SIST ISO 11466. Kakovost tal – Ekstrakcija elementov v sledovih topnih v zlatotopki. Slovenski inštitut za standardizacijo. 1996: 10 str.
- SIST ISO 11047, Kakovost tal – določanje Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn – metoda plamenske in elektrotermične atomske absorpcijske spektrometrije. 1999: 12 str.
- Smejkalova M., Mikanova O., Boruvka L. 2003. Effects of heavy metal concentration on biological activity of soil micro-organisms. Plant Soil and Environment, 49, 7: 321-326
- Tandy S., Bossart K., Mueller R., Ritschel J., Hauser L., Schulin R., and Nowack B. 2004. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. Environmental Science and Technology, 38, 3: 937-944
- Udovič M., Leštan D. 2007. EDTA leaching of Cu contaminated soils using ozone/uv for treatment and reuse of washing solution in a closed loop. Water, Air and Soil Pollution, 181: 319-327
- Udovič M., Leštan D. 2012. EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: remediation efficiency and soil impact. Chemosphere, 88, 6: 718-24
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. 1996. Ur. l. RS, št. 68/96
- Voglar D., Leštan D. 2010. Electrochemical separation and reuse of EDTA after extraction of Cu contaminated soil. Journal of Hazardous Materials, 180: 152-157
- Voglar D., Leštan D. 2012. Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling. Chemosphere, 91: 76-82
- Voglar D. 2013. Uporaba elektrokemijskih procesov pri remediaciji tal, onesnaženih s kovinami. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 115 str.
- Wilkinson G., Gillar E.D., McCleverty J.A. 1987. Comprehensive coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of coordination Compounds. New York, Pergamon Press: 642 str.

- Xu Y., Zhao D. 2005. Removal of copper from contaminated soil by use of poly(amidoamine) dendrimers. *Environmental Science and Technology*, 39, 7: 2369-2375
- Zeng Q.R., Sauve S., Allen H.E., Hendershot W.H. 2004. Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environmental Pollution*, 133, 2: 225–231
- Zhang W., Huang H., Tan F., Wang H., Qiu R. 2010. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 173: 369-376
- Zupan M., Grčman H., Lobnik F. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Agencija RS za okolje, Ljubljana: 68 str.
<http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/tla/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/PublkaPubl%20Raziskave%20onesna%C5%BEenosti%20tal%20Slovenije%20v%201etu%202002.pdf> (jun. 2016)
- Zupanc V., Kastelec D., Leštan D., Grčman H. 2013. Soil physical characteristics after EDTA washing and amendment with inorganic and organic additives. *Environmental Pollution*, 186: 56-62
- Zou Z., Rongliang Q., Weihua Z., Hanying D., Zhihao Z., Tao Z., Xiang W., Xinde C. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution*, 157, 1: 229-36

ZAHVALA

Z vsem spoštovanjem se zahvaljujem prof. dr. Domnu LEŠTANU za vse strokovne nasvete in potrpežljivost s prošnjo za pregled diplomske naloge v najkrajšem možnem času, zahvaljujem se tudi doc. prof. dr. Blažu CIGIČU za hiter pregled diplomske naloge in pomoč. Hvala dr. Karmen STOPAR, univ. dipl. inž. agr. pri tehničnem pregledu diplomske naloge.

Iskreno se zahvaljujem tudi dr. Neži FINŽGAR, univ. dipl. agr., dr. Metki UDOVIČ, univ. dipl. agr., dr. Maji POCIECHA, univ. dipl. biol. in dr. Gregi E. VOGLARJU, univ. dipl. agr. za pomoč pri delu v laboratoriju. Za tehnično pomoč se zahvaljujem vsem zaposlenim v laboratoriju na CPVO.

Zahvaljujem se tudi doc. dr. Heleni ŠIRCELJ, dipl. univ. agr. za vzpodbudne besede, ki sem jih včasih potreboval.

Posebna zahvala pa gre mojima staršema za izredno potrpežljivost, da sta mi vsa ta leta stala ob strani in me podpirala.