

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Marko CVETKO

**NOVI POSTOPKI REMEDIACIJE Z BAKROM  
ONESNAŽENIH TAL**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2010

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Marko CVETKO

**NOVI POSTOPKI REMEDIACIJE Z BAKROM ONESNAŽENIH TAL**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**NEW REMEDIATION METHODS OF COPPER CONTAMINATED  
SOIL**

GRADUATION THESIS  
University studies

Ljubljana, 2010

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 7.5.2009 za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Domna LEŠTANA.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Ivan Kreft

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Domen Leštan

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Članica: doc. dr. Helena Grčman

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora:

Diplomsko delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Marko Cvetko

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 631.453:546.56:502.174(043.2)
KG	onesnažena tla/baker/remediacija tal/EDTA/elektrokemično čiščenje
KK	AGRIS P33/P35
AV	CVETKO, Marko
SA	LEŠTAN Domen (mentor)
KZ	SI-1000, Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2010
IN	NOVI POSTOPKI REMEDIACIJE Z BAKROM ONESNAŽENIH TAL
TD	Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP	XI, 29, [4] str., 4 pregl., 7 sl., 3 pril., 44 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	V diplomski nalogi smo uporabili tla iz vinograda, ki so kot posledica večletnega škropljenja z bakrovimi pripravki onesnažena z bakrom. Preučevali smo učinkovitost ekstrakcije bakra iz tal z uporabo nizkih koncentracij etilendiamin tetraacetne kisline (EDTA). Izkazalo se je, da je optimalna koncentracija EDTA 50 mmol kg <sup>-1</sup> tal. Pri višjih koncentracijah je učinkovitost ekstrakcije začela padati. Za izločitev bakra iz kompleksa z EDTA iz ekstrakcijske raztopine smo uporabili elektrokemijski proces. Uporabili smo elektrocelico, ki je bila sestavljena iz aluminijeve žrtvovalne anode in dveh katod iz nerjavečega jekla. Pri poskusu smo preučevali tudi vpliv pH na učinkovitost procesa in sicer pri stalnem pH 6, pH 10 ali pa pri neuravnavanem pH. Najbolj učinkovito je proces tekel pri pH 10, saj se je baker iz raztopine izločil najhitreje, najmanj pa pri pH 6. Reciklirano raztopino EDTA smo uporabili za ponovno ekstrakcijo svežih ali pa že spranih tal in raztopino nato še enkrat očistili z elektrokoagulacijo. Z reciklirano raztopino EDTA smo pri ponavljajočem pranju spranih tal po 4 pranjih izločili 76% bakra iz tal. Z metodo smo zmanjšali celokupno koncentracijo bakra v tleh iz 289,88 mg kg <sup>-1</sup> na 69,57 mg kg <sup>-1</sup> . Testirana metoda je primerna za remediacijo onesnaženih vinogradniških tal.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dn
DC	UDC 631.453:546.56:502.174(043.2)
CX	contaminated soil/copper/soil remediation/EDTA/electrochemical treatment
CC	AGRIS P33/P35
AU	CVETKO Marko
AA	LEŠTAN Domen (supervisor)
PP	SI-1000, Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
PY	2010
TI	NEW REMEDIATION METHODS OF COPPER CONTAMINATED SOIL
DT	Graduation thesis (University studies)
NO	XI, 29, [4] p., 4 tab., 7 fig., 3 ann., 44 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	<p>In our thesis we used the soil from a vineyard which was contaminated with copper due to prolonged spraying with copper based fungicides. We studied the efficiency of extraction of copper from soil by using low concentrations of (ethylenediamine tetraacetic acid) EDTA. The optimal concentration of EDTA was 50 mmol kg<sup>-1</sup> of soil. With higher concentrations the efficiency of extraction started to decrease. For removal of copper from the complex with EDTA we used electrochemical process. We used electrolytic cell composed of sacrificial aluminum anode and two stainless steel cathodes. Within the experiment we also studied the effect of pH treated solution on the efficiency of the process. We applied the permanent pH 6, pH 10 and unregulated pH. The process was less efficient at pH 6 and most efficient at pH 10. The recycled solution EDTA was reused for extraction of fresh or previously washed soil and then again treated with electrocoagulation. We extracted 76% of copper by washing soil four times with recycled solution of EDTA. With this method we reduced the total concentration of copper in the soil from 289.88 mg kg<sup>-1</sup> to 69.57 mg kg<sup>-1</sup>. Method proved to be appropriate for remediation of vineyard soil.</p>

## KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
KAZALO PRILOG	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	X
SLOVARČEK	XI
<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 POVOD IN NAMEN DIPLOMSKEGA DELA	2
1.2 DELOVNE HIPOTEZE	2
<b>2 PREGLED OBJAV</b>	<b>3</b>
2.1 ONESNAŽEVANJE TAL	3
2.2 BAKER	3
2.3 METODE REMEDIACIJE TAL	4
<b>2.3.1 Pranje tal</b>	<b>4</b>
<b>2.3.2 Pranje tal z ligandi</b>	<b>5</b>
2.4 OBDELAVE ODPADNIH VODA	7
<b>2.4.1 Kemične metode čiščenja pralne raztopine</b>	<b>8</b>
<b>2.4.2 Fizikalno kemične metode čiščenja pralne raztopine</b>	<b>9</b>
<b>3 MATERIAL IN METODE</b>	<b>13</b>
3.1 MATERIAL	13
<b>3.1.1 Tla</b>	<b>13</b>
<b>3.1.2 Ligand</b>	<b>13</b>
3.2 METODE	13
<b>3.2.1 Eksperimentalne metode</b>	<b>13</b>
3.2.1.1 Ekstrakcija tal za določevanje optimalne koncentracije EDTA	13
3.2.1.2 Ekstrakcija tal za pridobitev pralne raztopine	13
3.2.1.3 Elektrokemično čiščenje pralne raztopine	14
3.2.1.4 Ekstrakcija tal z reciklirano raztopino EDTA	15
<b>3.2.2 Analitske metode</b>	<b>15</b>
3.2.2.1 Pedološka analiza tal	15
3.2.2.2 Razklop z zlatotopko	15
3.2.2.3 Določevanje koncentracije Cu pri elektrokemičnem procesu	16
3.2.2.4 Določevanje koncentracije EDTA v raztopini	16
<b>3.2.3 Statistične metode</b>	<b>16</b>
<b>4 REZULTATI</b>	<b>17</b>
4.1 ANALIZA TAL IN CELOKUPNA VSEBNOST NEKATERIH KOVIN	17

4.2 OPTIMIZACIJA PROCESA ZA EKSTRAKCIJO CU IZ TAL Z RAZTOPINO EDTA	18
4.3 ELEKTROKEMIČNO ČIŠČENJE PRALNE RAZTOPINE	19
<b>4.3.1 Učinkovitost odstranjevanja Cu pri različnih pH raztopine</b>	<b>19</b>
<b>4.3.2 Prisotnost EDTA med elektrokemičnim čiščenjem v raztopini in oborini</b>	<b>20</b>
4.4 PONOVDNA UPORABA RECIKLIRANE PRALNE RAZTOPINE EDTA	22
<b>5 RAZPRAVA IN SKLEPI</b>	<b>23</b>
5.1 RAZPRAVA	23
5.2 SKLEPI	24
<b>6 POVZETEK</b>	<b>25</b>
<b>7 VIRI IN LITERATURA</b>	<b>26</b>
ZAHVALA	
PRILOGE	

## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Logaritmi konstante stabilnosti kompleksa kovina-EDTA ( $\log K_{S_{Me}EDTA}$ ) (Bucheli-Witschel in Egli, 2001) .....	6
Preglednica 2: Osnovne pedološke lastnosti tal in celokupne koncentracije Cu, Fe in Ca v tleh .....	17
Preglednica 3: Koncentracija Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in % odstranjenega Cu iz tal pri uporabi različnih koncentracij EDTA ( $\text{mmol kg}^{-1}$ tal).....	18
Preglednica 4: Konc. Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in vrednosti pH po ekstrakciji in po elektrokemičnem čiščenju v raztopini ter odstotki odstranjenega Cu .....	22



## KAZALO SLIK

Slika 1: Pranje tal kombinirano z obdelavo odpadne vode (Leštan in sod., 2008: 10).....	5
Slika 2: Procesi med elektrokoagulacijo (Mollah in sod, 2004: 202).....	10
Slika 3: Dimerni (levo) in polimerni (desno) $Al^{3+}$ kompleksi. $m^+$ je oznaka za kovinski ion (Mollah in sod., 2001: 37) .....	11
Slika 4: Koncentracija odstranjenega Cu ( $mg L^{-1}$ ) v odvisnosti od koncentracije EDTA ( $mmol kg^{-1}$ tal). Rezultati so podani kot povprečje 4 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon .....	18
Slika 5: Odvisnost koncentracije Cu ( $mg L^{-1}$ ) od kontaktnega časa pri različnih pH čiščene raztopine. Rezultati so podani kot povprečje 3 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon .....	19
Slika 6: Odvisnost koncentracije EDTA ( $g L^{-1}$ ) od kontaktnega časa (min) v raztopini med elektrokemičnim čiščenjem. Rezultati so podani kot povprečje 3 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon .....	20
Slika 7: Odvisnost koncentracije EDTA ( $g L^{-1}$ ) od kontaktnega časa (min) v raztopini med elektrokemičnim čiščenjem. Rezultati so podani kot povprečje 3 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon .....	21

## KAZALO PRILOG

Priloga A: Koncentracije EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in njihova izračunana povprečja v raztopini med elektrokemičnim čiščenjem pri neuravnanem pH in pH 10 in 6

Priloga B: Koncentracije EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in njihova izračunana povprečja v oborini med elektrokemičnim čiščenjem pri neuravnanem pH in pH 10 in 6

Priloga C :Koncentracije Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ), izračunano povprečje, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), napetost (mV) in elektroprevodnost (mS) med elektrokemičnim čiščenjem pri neuravnanem pH in pH 10 in 6

## OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AAS	atomska absorpcijska spektrofotometrija
Al	aluminij
Ca	kalcij
CaCl <sub>2</sub>	kalcijev klorid
Ca(OH) <sub>2</sub>	kalcijev hidroksid
Cd	kadmij
CEC	kationska izmenjevalna kapaciteta
Cl	klor
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	karbonatni ion
CPVO	Center za pedologijo in varstvo okolja
Cr	krom
Cu	baker
CuSO <sub>4</sub>	bakrov (II) sulfat
DTPA	dietilentriamin pentaocetna kislina
EDTA	etildiamin tetraocetna kislina
Fe	železo
FeSO <sub>4</sub>	železov (II) sulfat
H <sub>2</sub> O	voda
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	žveplova (VI) kislina
HCl	klorovodikova kislina
Hg	živo srebro
HNO <sub>3</sub>	dušikova (V) kislina
logK <sub>S<sub>Me</sub>EDTA</sub>	logaritem konstante stabilnosti kompleksov kovin z EDTA
Mg	magnezij
Na	natrij
NaCl	natrijev klorid
NaOH	natrijev hidroksid
Ni	nikelj
Pb	svinec
Pd	paladij
pH	negativni logaritem koncentracije vodikovih [H <sup>+</sup> ] ionov v raztopini
Rn	radon
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfatni ion
Zn	cink

## SLOVARČEK

Anoda	pozitivno nabita elektroda
Centrifugacija	ločevanje zmesi s centrifugalno silo
Elektroliza	razgradnja spojin z električnim tokom
<i>ex situ</i>	izven mesta
<i>in situ</i>	na mestu
Katoda	negativno nabita elektroda
ligand	ion ali molekula, ki se veže na atom kovine in tvori koordinacijski kompleks
Pedogeneza	nastajanje tal
pelet	usedlina, ki nastane po centrifugaciji
spektrofotometrija	kvantitativna metoda merjenja optične prepustnosti ali transmisije materiala
supernatant	bistra raztopina, ki nastane po centrifugaciji
Zlatotopka	raztopina HCl in HNO <sub>3</sub> v razmerju 3:1

## 1 UVOD

Onesnaženost tal predstavlja velik problem, saj takšna tla vplivajo na ekosisteme in predstavljajo grožnjo za zdravje ljudi, živali in rastlin. Za razliko od organskih onesnažil, ki se lahko pod vplivom abiotskih in biotskih dejavnikov razgradijo, pa nevarne kovine ostanejo v tleh ali pa se izpirajo v podtalnico.

Viri nevarnih kovin so predvsem promet, težka industrija in kmetijstvo. V kmetijstvu predstavlja poleg onesnaževanja s prekomernimi količinami nitratov in fosfatov problem tudi prekomerna uporaba bakrovih pripravkov za preprečevanje nekaterih glivičnih bolezni. Baker lahko na kmetijske površine pride tudi preko gnojenja z onesnaženim aktivnim blatom.

Kmetijska panoga, kjer se bakrove pripravke izrazito uporablja je vinogradništvo. Tla v vinogradih so zato lahko močno onesnažena z bakrom.

Ker visoke koncentracije bakra v tleh lahko predstavljajo veliko obremenitev za okolje je remediacija takšnih tal zelo pomembna. Izbor primerne metode je odvisen od tipa tal, koncentracije bakra, časa onesnaženosti ter razpoložljivih finančnih sredstev.

Med metode remediacije spada tudi pranje tal s pomočjo kelatnih ligandov med katere sodi tudi etilendiamin tetraacetna kislina (EDTA). EDTA odstrani iz tal velik delež kovin, zaradi njene toksičnosti in nizke biorazgradljivosti pa odpadne vode po pranju predstavljajo velik problem. Tako je nujno potrebno takšne odpadne vode obdelati na tak način, da EDTA in kovine odstranimo iz njih ali pa da odstranimo le kovine in reciklirano raztopino EDTA ponovno uporabimo pri pranju tal, kar je tudi s finančne perspektive bolj zaželeno.

V diplomski nalogi smo raziskali možnost uporabe elektrokoagulacije za tretiranje ekstrakcijske raztopine v procesu pranja z bakrom onesnaženih vinogradniških tal. Ker postopek omogoča reciklažo EDTA, smo raziskali tudi učinkovitost pri ponovnih ekstrakcijah.

## 1.1 POVOD IN NAMEN DIPLOMSKEGA DELA

Zaradi prekomerne uporabe bakrovih pripravkov za preprečevanje peronospore (*Plasmopara viticola* BERK. & M. A. CURTIS) vinske trte (*Vitis vinifera* L.), imajo vinogradniška tla povišane vsebnosti bakra. Namen diplomske naloge je prispevati k razvoju nove tehnologije pranja tal s Cu prekomerno onesnaženimi tlemi. Ugotavljali smo optimalno koncentracijo EDTA za ekstrakcijo Cu iz tal, določili najbolj učinkovit pH pri elektrokemičnem čiščenju pralne raztopine in raziskali možnosti ponovne uporabe reciklirane EDTA raztopine za spiranje tal.

## 1.2 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da bo največja učinkovitost elektrokemičnega čiščenja pralne raztopine s Cu pri pH 10.

Predvidevamo, da ponovna uporaba reciklirane raztopina EDTA uspešno odstrani Cu iz tal.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 ONESNAŽEVANJE TAL

Onesnažila v grobem razdelimo na organska in anorganska. Organska onesnažila se v tleh lahko razgradijo preko mikrobne razgradnje, hidrolize in fotolize. Anorganska onesnažila, kot so nevarne kovine, se za razliko od organskih ne morejo razgraditi in se zato v tleh nalagajo, absorbirajo v rastline ali pa izperejo v podtalnico. Med anorganska onesnažila spadajo Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, Hg, Cr, fluoridni ioni, presežni nitrati in fosfati ter Rn. V tla anorganska onesnažila pridejo preko pedogeneze ali pa so antropogenega izvora. Največkrat so viri onesnaženja deponije, odlagališča, izlivi ob nesrečah, promet in središča težke industrije (Leštan, 2002).

### 2.2 BAKER

Baker (Cu) je v tleh lahko naravnega izvora, saj ga najdemo v magmatskih kamninah iz katerih preko procesa pedogeneze postane naravno prisoten (Leštan, 2002), lahko pa je antropogenega izvora, na primer v vinogradih.

Zaradi uporabe modre galice ( $\text{CuSO}_4$ ), ki se uporablja v fitofarmacevtskih pripravkih za zaščito vinske trte, se Cu zaradi svoje nemobilnosti v tleh akumulira. Povprečna celokupna koncentracija Cu v vinogradniških tleh v Sloveniji znaša od 50 do 160  $\text{mg kg}^{-1}$ , v zgornjih slojih tal pa od 120 do 160  $\text{mg kg}^{-1}$  kar je posledica nizke mobilnosti Cu v tleh (Rusjan in sod., 2007).

Cu je esencialen element za ljudi, rastline in ostale organizme. V človeškem organizmu tvori organske komplekse in je prisoten v hemoglobinu. Cu sodeluje pri strjevanju krvi, rasti kosti in metabolizmu lipidov. Previsoke vrednosti Cu so toksične za rastline, živali in ljudi (Oliver, 1997). Pri rastlinah visoke koncentracije Cu v tleh povzročajo manjšo sposobnost preživetja, zaostanek v cvetenju in tvorbi plodov in manjši količini semen (Brun in sod., 2003).

Zastrupitve s Cu so pri ljudeh redke, lahko se pojavijo pri prejemu več kot 12 mg Cu na dan. Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh v Sloveniji določa mejno vrednost Cu 60  $\text{mg kg}^{-1}$ , opozorilno 100  $\text{mg kg}^{-1}$  in kritično 300  $\text{mg kg}^{-1}$  suhih tal (Uredba ..., 1996).

## 2.3 METODE REMEDIACIJE TAL

Pretirano onesnaženje tal s kovinami in drugimi elementi v sledovih ima lahko škodljive učinke na plodnost, vpliva na funkcijo ekosistemov ter predstavlja grožnjo za zdravje ljudi in živali zato je potrebno takšna tla očistiti oziroma remediirati (Sun in sod., 2001).

Seveda pa z eno metodo remediacije ne moremo očistiti vseh tipov tal. Izbor načina remediacije tal je odvisen od lastnosti tal, koncentracije in tipa onesnažil ter rabe tal po remediaciji (Mulligan in sod., 2001).

Leštan (2002) loči načine remediacije na naravno zmanjševanje onesnaženja, izkop in odvoz onesnaženih tal, fizikalno-kemijske metode ter bioremediacije.

Pri naravnem zmanjševanju onesnaženja tla zavarujemo in prepustimo naravnim faktorjem, ki sodelujejo v razgradnji onesnažil kot so izhlapevanje, odtekanje, biološka, fotolitska in kemijska razgradnja onesnažil.

Izkop in odvoz onesnaženih tal se danes zaradi visokih stroškov sanacije tal in uporabe posebnih odlagališč za taka tla ne uporablja več.

Fizikalno-kemijske metode, ki se največkrat uporabljajo, so ekstrakcija hlapov onesnažil, pranje tal, solidifikacija in stabilizacija, redukcija ali dehalogenizacija onesnažil, termično pospešena ekstrakcija, vitrifikacija, termična desorpcija, sežig in piroliza.

Pri bioremediaciji se za čiščenje tal uporablja mikroorganizme, rastline in encime. Običajno je najcenejša metoda, zahteva pa več časa kot ostale tehnike. Med bioremediacijske metode prištevamo fitoremediacijo, biostimulacijo, bioaugmentacijo, obdelovanje tal in nadzorovano bioremediacijo, bioremediacijo s kompostiranjem ter bioremediacijo v trdni fazi.

### 2.3.1 Pranje tal

V grobem lahko metode pranja tal razdelimo na *in situ* in *ex situ* metode.

*In situ* metode so primerne le za tla, ki ležijo nad nepropustno podlago, kar omogoča zbiranje in varno odstranitev ekstrakcijske tekočine. Slabost te metode je predvsem majhna možnost kontrole nad celotnim procesom.

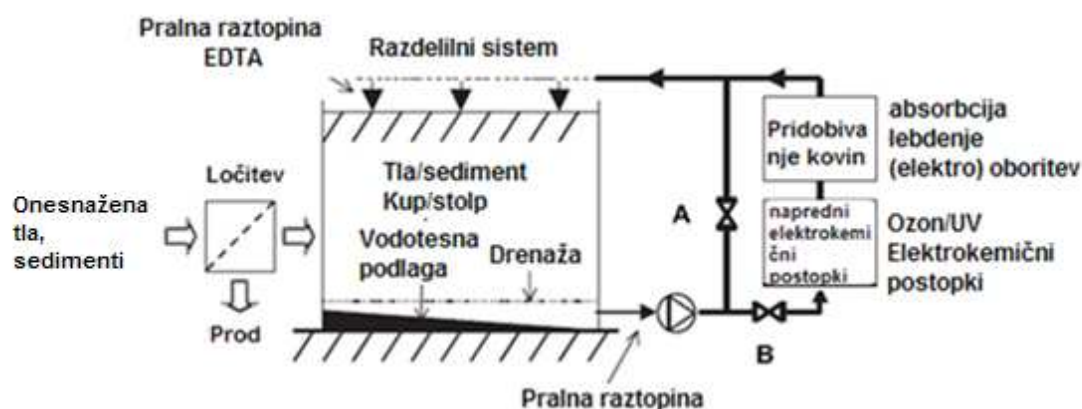
Pri *ex situ* metodah imamo boljši nadzor nad ekstrakcijsko tekočino, saj pri tej metodi onesnažena tla izkopljemo in prestavimo v posodo ter tretiramo v nadzorovanem okolju.



Pralno tekočino varno odstranimo, tla pa lahko nato vrnemo na mesto odvzema. Tak način pranja tal je operacijsko preprost in cenovno ugoden.

Ena izmed slabosti pranja tal je velika poraba vode za pripravo pralne raztopine in za spiranje. Velika prednost pranja tal bi bila obdelava odpadnih voda, ki nastanejo pri pranju tal (Leštan in sod., 2008).

Slika 1 prikazuje metodo pranja tal združeno z obdelavo odpadnih voda.



Slika 1: Pranje tal kombinirano z obdelavo odpadne vode (Leštan in sod., 2008: 10)

### 2.3.2 Pranje tal z ligandi

Pri pranju tal toksične kovine iz trdne faze tal preidejo v pralno raztopino. Poleg kovin metoda pranja tal iz tal lahko izloči tudi polhlapne organske spojine in ogljikovodike goriv (Peters, 1999). Najpogosteje se za pranje tal uporabljajo anorganske kisline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ), organske kisline (ocetna in citronska) in ligande. Xu in Zhao (2005) kot potencialne spojine za pranje tal omenjata tudi možnost uporabe poliamidoamin dendrimerov.

Pri uporabi kislin karbonati in ostale talne frakcije na katere so vezane kovine razpadejo,  $\text{H}^+$  pa izpodrinejo kovine na talnih delcih, vendar le v primeru če je vez med  $\text{H}^+$  in površino talnih delcev močnejša od kationov kovin. Ligandi desorbirajo kovine iz trdne faze tal preko tvorbe močnih in vodotopnih kompleksov kovin. Ti kompleksi so zelo močni, preprečujejo sedimentacijo in sorpcijo kovin in preprečujejo disociranje ionov kovin, razen v primeru velikega znižanja pH tal (Leštan in sod., 2008).

Obstaja veliko število ligandov, za ekstrakcijo kovin iz tal pa se največkrat uporablja etilendiamin tetraocetna kislina (EDTA) zaradi njene sposobnosti učinkovite vezave kovinskih kationov, majhnega učinka na fizikalne in kemične lastnosti tal (Ehsan in sod., 2006), dostopnosti in relativno nizke cene (Leštan in sod., 2008). EDTA s kovinami tvori

komplekse v razmerju 1:1 (Kim in sod., 2003), učinkovitost tvorbe kompleksov med EDTA in kovinami pa opredeljuje konstanta stabilnosti ( $K_S$ ). Izračuna se jo po formuli 1.

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

Kjer  $[MeL]$  predstavlja koncentracijo kompleksa kovina-ligand,  $[Me]$  koncentracijo kovinskih ionov in  $[L]$  koncentracijo liganda (Wilkinson in sod., 1987, cit. po Bucheli-Witschel in Egli, 2001).

Preglednica 1 prikazuje logaritem konstante stabilnosti kompleksa kovina-EDTA pri ionski moči 0,1M in temperaturi 25 °C. Visoki vrednosti  $\log K_S$  Cu (18,7) in Pb (17,88) kažeta na tvorbo močnih in stabilnih kompleksov.

Preglednica 1: Logaritmi konstante stabilnosti kompleksa kovina-EDTA ( $\log K_{S_{MeEDTA}}$ ) (Bucheli-Witschel in Egli, 2001)

Kovina	$\log K_{S_{MeEDTA}}$
Ca <sup>2+</sup>	10,61
Cu <sup>2+</sup>	18,7
Pb <sup>2+</sup>	17,88
Al <sup>3+</sup>	16,5
Fe <sup>2+</sup>	16,5
Fe <sup>3+</sup>	25,0
Zn <sup>2+</sup>	16,44
Cd <sup>2+</sup>	16,36

Na učinkovitost ekstrakcije kovin iz tal z EDTA vpliva več faktorjev kot so lastnosti tal, koncentracija specifičnih ionov kovin, koncentracija anionov, pH in konstanta stabilnosti med specifičnimi kovinskimi ioni in EDTA ter koncentracija EDTA.

Med lastnostmi tal, ki vplivajo na učinkovitost ekstrakcije z EDTA so v literaturi omenjene vsebnost organske snovi (Chaiyaraksa in Sriwiriyanuphap, 2004), vsebnost gline (Nowack in Sigg, 1996) in delež karbonatov (Papassiopi in sod., 1999). Na organsko snov ali glinene delce se kovine močno vežejo in z EDTA ne tvorijo kompleksov. Višja vsebnost organske snovi in gline tako ovira učinkovitost ekstrakcije (Chaiyaraksa in Sriwiriyanuphap, 2004; Nowack in Sigg, 1996). Pri pranju karbonatnih tal se velik delež karbonatov med pranjem raztopi, Ca<sup>2+</sup> ioni pa tvorijo komplekse z EDTA. Zaradi tega se potrebe po večjih količinah EDTA za učinkovito ekstrakcijo kovin močno povečajo (Papassiopi in sod., 1999).

Sun in sod. (2001) so pri poskusu pri katerem so primerjali učinkovitost ekstrakcije EDTA na različne kovine ugotovili, da se na EDTA veže največ Cu, sledijo mu Zn in Cd, Pb pa se veže najmanj, kar je povezano s stabilnostjo kompleksov EDTA z posamezno kovino. Poleg tega so pri poskusih ekstrakcije različnih tal ugotovili različne moči ekstrakcije

EDTA zaradi prisotnosti ostalih ionov v tleh, ki so se prednostno vezali na EDTA. Do podobnih zaključkov so prišli tudi Kim in sod. (2003), ki so poleg ugotovitev, da se Cu in Zn prednostno vežeta na EDTA pred Pb, prišli tudi do zaključkov da ima veliko vlogo pri vezavi Pb na EDTA tudi oblika spojine v kateri je Pb prisoten.

Finžgar in Leštan (2007) sta pri poskusu pranja tal onesnaženih s Pb in Zn ugotovila, da ima večkratno pranje tal z manjšimi koncentracijami EDTA večjo učinkovitost kot enkratno pranje tal z večjo koncentracijo EDTA. Poleg tega uporaba nižjih koncentracij EDTA zmanjša nevarnost mobilnosti kovin in posledičnega izpiranja v podtalnico, kar bi predstavljalo grožnjo okolju (Zhang in sod., 2010).

Sun in sod. (2001) so pri poskusu pranja tal z EDTA ugotovili, da ekstrakcijska moč EDTA pri določeni koncentraciji doseže vrh, nato pa z višjimi koncentracijami EDTA ekstrakcijska moč pada.

Starost kontaminacije tal ravno tako vpliva na učinkovitost pranja. Pri tleh, ki so dolgo onesnažena s kovinami, se kovine, ki so vezane na tla s šibkimi vezmi čez čas izperejo, v tleh pa ostanejo na organsko snov in glino močno vezane in jih EDTA težje odstrani (Zhang in sod., 2010).

EDTA je za pranje tal sicer primeren kandidat, ima pa tudi svoje slabosti kot so fitotoksičnost, toksičnost za talne glive, povečanje biodosegljivosti kovin za rastline (Grčman in sod., 2001), nizka stopnja biorazgradljivosti (Nortemann, 1999) in mobiliziranje težkih kovin, ki se nato sperejo v podtalnico (Sun in sod., 2001). Pri pranju tal ostanejo velike količine odpadnih voda z EDTA, ki jih je zaradi prej navedenih slabosti EDTA potrebno ustrezno obdelati.

## 2.4 OBDELAVE ODPADNIH VODA

EDTA je obstojen na svetlobi. Fotodegradacija razgradi le komplekse  $\text{Fe}^{3+}$ -EDTA, zato je potrebno uporabiti druge pristope za obdelavo voda kontaminiranih z EDTA. Ker obstaja le majhno število mikroorganizmov, sposobnih razgradljivosti EDTA (skupine *Agrobacterium* in *Rhizobium*), je razgradnja s pomočjo biotičnih dejavnikov omejena (Butcheli-Wirschel in Egli, 2001). EDTA v odpadnih vodah je zato potrebno razgraditi ali reciklirati na druge načine. Glede na način obdelave ločimo kemične in fizikalno kemične metode čiščenja pralne raztopine.

### 2.4.1 Kemične metode čiščenja pralne raztopine

Obstaja več pristopov za čiščenje pralne raztopine EDTA. Večina jih temelji na različni afiniteti kovin do vezave v EDTA kompleks ter vlogi pH pri razpadu kompleksov. Na EDTA vezane kovine se namreč odcepijo od EDTA pri višjih pH.

Di Palma in sod. (2003) so za reciklažo pralne raztopine EDTA, v kateri so bili prisotni Pb in Cu ioni, uporabili naslednji pristop. V prvi fazi so z izhlapevanjem pralne raztopine zmanjšali volumen raztopine za 75% in s tem povečali koncentracijo ionov. Nato so z zakisanim raztopino izločili EDTA, ki so ga nato pridobili za ponovno uporabo pranja tal s povišanjem pH. Pb so iz raztopine dobili z dodajanjem Fe ionov in Na fosfata, Cu pa so iz raztopine izločili z dodajanjem  $\text{FeSO}_4$ , ki je imel vlogo destabilizacijskega agenta.

Kim in Ong (1999) sta pralno raztopino EDTA s Pb ioni očistila na naslednji način: raztopino sta najprej zakisala in dodala Fe (III) ione in tako dosegla, da se je Pb oboril. Pri tem sta dodala fosfatne ali sulfatne ione. Fe (III) – EDTA raztopini sta nato z zvišanjem pH odstranila Fe ione.

Lim in sod. (2005) so pralno raztopino z EDTA v kateri so bili EDTA kompleksi Pb, Cd in Ni reciklirali z dodatkom Fe (III) ionov.

Chang in sod. (2007) so preučevali učinkovitost odstranitve Cu iz EDTA in DTPA kompleksov in sicer z dodatkom Fe prahu pri pH nižjem od 5. Zaradi večje afinitete Fe do EDTA se je Cu oboril, Fe pa z EDTA tvoril kovinski kompleks. Fe iz EDTA kompleksa je nato izločil s povišanjem pH do 13 pri čemer je Fe tvoril hidrokside.

Lee in Marshall (2002) sta za reciklažo EDTA uporabila nič valenten Mg ( $\text{Mg}^0$ ) in mešanice ( $\text{Pd}^0/\text{Mg}^0$  in  $\text{Ag}^0/\text{Mg}^0$ ). Metoda je uspešno reciklirala EDTA, njene slabosti pa so predvsem v veliki porabi reagentov.

Ehsan in sod. (2006) so za regeneracijo pralne raztopine onesnažene s kovinami in polikloriranimi bifenili uporabili  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v prisotnosti nič valentnega Mg ( $\text{Mg}^0$ ). Metoda je bila za večine kovin 99% uspešna.

## 2.4.2 Fizikalno kemične metode čiščenja pralne raztopine

Fizikalno kemičnih metod obdelave odpadne EDTA raztopine je več in se med seboj razlikujejo po pristopu in po možnosti reciklaže EDTA.

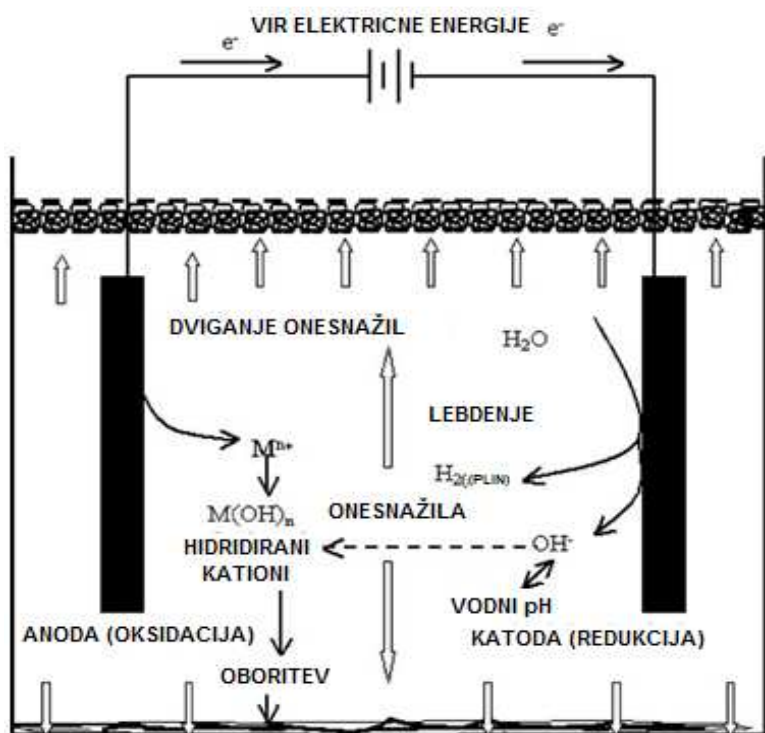
Pociecha in Leštan (2009) sta za obdelavo Cu-EDTA kompleksov uporabila elektrolitsko celico z z borom prevlečeno diamantno anodo. Metoda je uspešno odstranila Cu iz raztopine. Cu se je večinoma vezal na katodo iz nerjavečega jekla, EDTA pa je bil pri tem procesu z oksidacijo uničen in ga ni bilo mogoče več uporabiti v nadaljnjih ekstrakcijah.

Juang in Wang (2000) sta za odstranitev Cu in Pb iz ekstrakcijske raztopine EDTA uporabila elektrokemično metodo, kjer je bila titanova anoda prevlečena z Iridijevim oksidom in katoda nerjaveče jeklo, elektrodi pa je ločevala kationsko izmenjevalna membrana, ki je preprečevala dostop in uničenje EDTA na anodi. Problematika njihovega pristopa je bila v občutljivosti membrane.

Finžgar in Leštan (2006) sta uporabila UV/ozonsko metodo za čiščenje pralne raztopine EDTA ki je bila nasičena s Pb in Zn. Z metodo sta uspešno odstranila iz pralne raztopine obe kovini, EDTA pa je bil pri tem procesu zaradi oksidacije uničen.

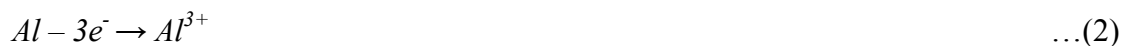
Metoda, ki bi omogočala reciklažo pralne raztopine EDTA in njeno ponovno uporabo, je elektrokoagulacija (ang. electrocoagulation, EC). EC je široko uporabljena metoda in se uporablja za čiščenje odpadnih voda onesnaženih s fosfati (Irdemez in sod., 2006, Vasudevan in sod., 2009), nevarnimi kovinami (Adhoum in sod., 2004) in za čiščenje odpadnih vod tekstilne industrije (Kobya in sod., 2003) in restavracij (Chen in sod., 2000). Prednosti EC predstavljajo predvsem visoka učinkovitost odstranjevanja onesnažil, relativno nizki stroški in možnost popolne avtomatizacije procesa (Chen, 2004).

EC vključuje tvorbo koagulantov preko električne korozije aluminijevih ali železovih anod. Tvorba kovinskih ionov poteka na anodi, vodik izhaja na katodi. Izhajanje vodika lahko povzroči tudi odlaganje (flotacijo) onesnažil na površino čiščene tekočine (Chen, 2004). Slika 2 kaže, kateri procesi med EC potekajo:



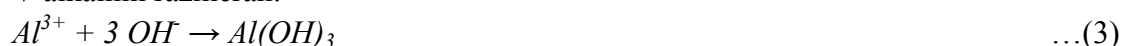
Slika 2: Procesi med elektrokoagulacijo (Mollah in sod, 2004: 202)

Reakcijo na Al anodi med procesom EC prikazuje enačba 2.

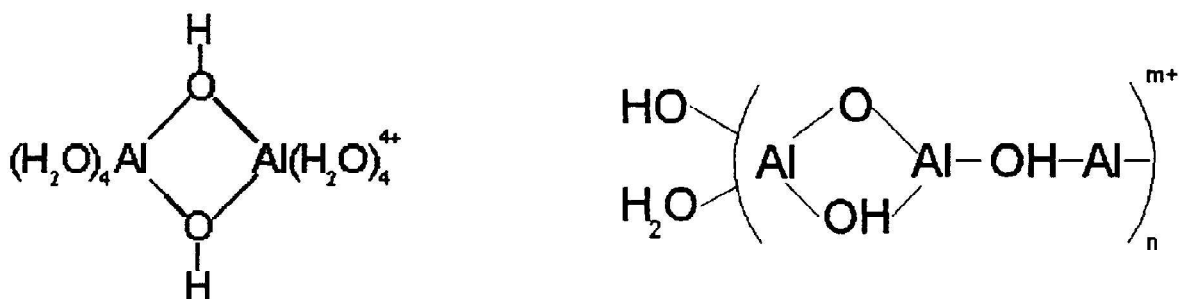


$Al^{3+}$  nato reagira z vodo in tvori  $Al(OH)_3$ , produkti reakcije so odvisni od koncentracije  $H^+$  oziroma pH. Reakcijo v alkalnih razmerah prikazuje enačba 3.

V alkalnih razmerah:



V nevtralnih in kislih razmerah se Al hidroksidi lahko vežejo na dimerne ( $Al_2(OH)_2^{4+}$ ), trimerne ( $Al_3(OH)_4^{5+}$ ) in polimerne ( $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ )  $Al^{3+}$  komplekse (Slika 3). Ti gelatinasti nabiti delci lahko učinkovito odstranijo onesnažila preko adsorpcije ali pa jih zajamejo v svojo strukturo in se z njimi oborijo (Mollah in sod., 2001; Mouedhen in sod., 2008).



Slika 3: Dimerni (levo) in polimerni (desno)  $\text{Al}^{3+}$  kompleksi.  $m^+$  je oznaka za kovinski ion (Mollah in sod., 2001: 37)

Na katodi med procesom potekajo dve reakciji, elektrodepozicija kovine (enačba 4, M je oznaka za kovino) in tvorba  $\text{H}_2$  (enačba 5):



Morebitne kovine v tekočini, ki jo z EC čistimo, se tako elektro-depozirajo na katodo in jih kasneje lahko raztopimo in odstranimo. Okolica anode je zaradi višje koncentracije  $\text{H}^+$  ionov kislja, okolica katode pa zaradi  $\text{OH}^-$  ionov bazična (Mouedhen in sod., 2008).

Ključni parametri EC so material iz katerega je narejena anoda, prisotnost  $\text{Cl}^-$  ionov (v obliki dodatka  $\text{NaCl}$ ), gostota toka in začetni pH raztopine.

Najpogostejša materiala, ki se uporabljata za anodo sta aluminij in železo. Prednosti uporabe aluminijeve žrtvovalne anode so predvsem v tem, da železova anoda rjavi tudi ko proces ne teče, in da se železovi hidroksidi, ki nastanejo med EC, težje posedajo in se jih posledično tudi težje odstrani. Običajno se aluminijeva anoda uporablja v procesih čiščenja voda, železova pa pri čiščenju odpadnih voda (Chen in sod., 2000).

$\text{NaCl}$  igra med procesom EC tri vloge: vlogo povečanja elektroprevodnosti tekočine, ki jo čistimo, vlogo pomožne kemikalije, ki pospeši razgradnjo organske mase (Gotsi in sod., 2005) in vlogo razgradnje pasivnega filma aluminijevega oksida, ki nastaja na anodi med samim procesom (Chen, 2004). Kloridni ioni namreč izrazito zmanjšajo zaviralni učinek ostalih ionov, kot so  $\text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{HCO}_3^-$ . Prisotnost karbonatnih ali sulfatnih ionov bi namreč lahko vodila do oborjenja  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{Mg}^{2+}$  ionov, ki tvorijo izolacijski ovoj na površini elektrod in posledično povečajo napetost med elektrodami ter tako zmanjšajo učinkovitost električnega toka. Mouedhen in sod. (2008) poročajo, da je potrebno najmanj 60 ppm  $\text{Cl}^-$  da se poruši anodični pasivni film in se tako znatno zmanjša napetost celice med EC

procesom. Z dodatkom  $\text{Cl}^-$  ionov se učinkovitost toka pri uporabi aluminijeve anode lahko poveča do 140% (Chen, 2004; Vasudevan in sod., 2009).

Irdemez in sod. (2006) so pri čiščenju odpadnih voda, bogatih s fosfatom, z EC metodo ugotovili, da se s povišano gostoto toka poviša tudi učinkovitost čiščenja, še posebej pri uporabi Al anode. Potrebna pa je previdnost, saj lahko pri previsokih gostotah toka prihaja do segrevanja vode in izgube električne energije (Chen, 2004).

pH raztopine je za učinkovitost EC bistvenega pomena (Vasudevan in sod., 2009) in se med procesom EC spreminja, sprememba pa je odvisna od začetnega pH raztopine in materiala, iz katerega je elektroda (Kobya in sod., 2003). Učinkovitost toka pri uporabi aluminijeve anode je večja v kislih ali alkalnih kot pa v nevtralnih razmerah (Chen, 2004).

EC tekočini, ki jo čistimo, nevtralizira pH. Če je začetni pH nizek, ta med procesom naraste. Ravno tako, če je pH višji od 9, ta pade med EC (Chen in sod., 2000; Canizares in sod., 2009). Adhoum in sod. (2004) so preiskovali učinkovitost čiščenja odpadnih voda z uporabo aluminijeve žrtvovalne anode v katerih so bili prisotni Cu, Zn in Cr(VI) ioni. Pri poskusu se je pokazalo, da je učinkovitost čiščenja manjša, če je imela tretirana tekočina na začetku nizek pH. Pri EC z Al anodo in raztopino v kateri je prisotna EDTA se EDTA med EC veže na Al ione, reakcija najmočnejše poteka v alkalnih razmerah (Treacy in sod., 2000).

Z metodo EC se lahko uspešno reciklira pralno raztopino EDTA. Pociеча in Leštan (2010) sta z uporabo aluminijeve žrtvovalne anode in katod iz nerjavečega jekla uspešno odstranila 95% Pb, 68% Zn in 66% Cd.

S podobnim pristopom EC bomo poskusili odstraniti iz pralne raztopine EDTA Cu ione.



### **3 MATERIAL IN METODE**

#### **3.1 MATERIAL**

##### **3.1.1 Tla**

V poskusu smo uporabili tla iz vinograda na primorskem (lokacija: X=40370, Y=400579, Gauss-Kruger koordinatni sistem). Za poskus smo uporabili zgornjo plast tal (0-45 cm).

Osnovne pedološke lastnosti tal so izmerili v Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) (Oddelek za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani) v skladu s standardno prakso.

##### **3.1.2 Ligand**

Uporabili smo ligand EDTA (kemika) z molsko maso  $372,2 \text{ g mol}^{-1}$  v obliki dinatrijeve soli ( $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ) ki smo jo raztopili v vodi.

#### **3.2 METODE**

##### **3.2.1 Eksperimentalne metode**

###### **3.2.1.1 Ekstrakcija tal za določevanje optimalne koncentracije EDTA**

Za določitev optimalne koncentracije EDTA smo v 100 mL plastenke nasuli 50 g suhih tal dodali 87,5 mL raztopine EDTA z ustrežno koncentracijo, in sicer po 10, 20, 30, 40, 50 in 60 mmol  $\text{kg}^{-1}$  tal. Za vsak vzorec smo izvedli 4 ponovitve. Vzorce smo stresali na rotacijskem stresalniku (3040 GFL, Nemčija) 24 ur pri 16 obratih  $\text{min}^{-1}$ . Raztopino smo nato ločili od zmesi s 7 min. centrifugiranjem (Centrifug. Rotanta 96 S) pri 2880 g. Fine delce, ki se niso posedli, smo odstranili iz raztopine s filtracijo (gostota filtrnega papirja 80  $\text{g m}^{-2}$ ) z vakuumsko črpalko (KNF Neuberger) in vzorce shranili v hladilniku.

###### **3.2.1.2 Ekstrakcija tal za pridobitev pralne raztopine**

Pralno raztopino za elektrokemično čiščenje smo dobili po sledečem postopku. V 1,5L plastenko z 0,5 kg suhih tal smo vlili 875 mL vodne raztopine EDTA (23 mM), da smo dobili koncentracijo EDTA 40 mmol  $\text{kg}^{-1}$  tal s pH 4,6. Vzorce smo stresali na rotacijskem stresalniku 24 ur pri 16 obratih  $\text{min}^{-1}$ . Raztopino smo ločili od zmesi s 7 min.

centrifugiranjem pri 2880 g. Fine delce, ki se niso posedli, smo odstranili iz raztopine s filtracijo (gostota filtrnega papirja  $80 \text{ gm}^{-2}$ ) z vakuumsko črpalko.

### 3.2.1.3 Elektrokemično čiščenje pralne raztopine

Elektrolitična celica je bila sestavljena iz Al anode (COP d.o.o., Kamnik), ki je bila umeščena med dvema katodama iz nerjavečega jekla, z oddaljenostjo 10 mm. Površina posamezne elektrode je znašala  $63 \text{ cm}^2$ . Elektrode so bile potopljene v 500 mL pralne raztopine ki se je mešala z magnetnim mešalom (ROTAMIX S-10) v 1 L stekleni čaši. Elektrolizna celica je bila hlajena s hladilnim plaščem. Hladilni plašč so sestavljale polietilenske cevke, ovite okoli steklene čaše, v njih pa je tekla voda iz vodovoda. Gostoto toka smo ohranjali pri  $48 \text{ mA cm}^{-2}$ , napetost elektrolitične celice merili z voltmetrom na napajalniku (Elektronik Invent).

Kontaktni čas smo izračunali kot razmerje volumna elektrocelice in volumna pralne raztopine, pomnoženo z operacijskim časom.

Za odstranitev oksidno/hidroksidnega sloja na površini Al anode med elektrolizo, ki je povečal napetost med elektrodami in posledično povzročil višjo porabo električne energije, smo dodali majhne količine  $\text{Cl}^-$  ionov v obliki NaCl (Riedel De Haen) ko je napetost preseгла 8 mV.

Med samim procesom smo obravnavali učinkovitost elektrokemičnega čiščenja pri različnih pH raztopine in sicer pri pH 6, neuravnanim pH in pH 10. pH smo regulirali z dodajanjem 5 M NaOH (Merck) ali  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97%) (Merck). Vzorce (20 mL) pralne raztopine smo na 30 min jemali s črpalko (Masterflex, Cole-Parmer instrument Company). Med vzročenjem smo merili tudi temperaturo (HI 92840C Hanna instruments), pH (pH meter MP220 Mettler Toledo) in elektroprevodnost (Combo HI 98130 pH&Ei HANNA).

Suspenzijo v vzorcih smo nato centrifugirali 10 min pri 2880 g, supernatant smo shranili v hladilnik za nadaljnje analize vsebnosti Cu in EDTA. Pelet smo ohranili v 200 mL deionizirane vode in zakisali s 37% HCl (Carco Erba Reagents) na pH 1,5 za kasnejšo analizo koncentracije EDTA.

Količino elektro depoziranega bakra na katodah smo določili potem ko smo po končanem elektrokemičnem čiščenju katode sprali s 30 mL 65%  $\text{HNO}_3$  (Merck).

### 3.2.1.4 Ekstracija tal z reciklirano raztopino EDTA

Za pripravo reciklirane raztopine EDTA za ekstrakcijo tal smo pralno raztopino elektrokemično čistili pri pH 10 24 min kontaktnega časa in nato reciklirano EDTA raztopino ločili od usedlin Al hidroksida s centrifugiranjem pri 2880 g za 30 min. Reciklirani raztopini EDTA smo uravnali pH na 4,57 (pH sveže raztopine EDTA) z dodajanjem 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ali 10 mmol NaOH. Nato smo že enkrat z EDTA sprana ali sveža tla v 1,5 L plastenki prelili z reciklirano EDTA raztopino in stresali na rotacijskem stresalniku 24 ur pri 16 obratih min<sup>-1</sup>. Raztopino smo ločili od zmesi s 7 min. centrifugiranjem pri 2880 g. Fine delce, ki se niso posedli, smo odstranili iz raztopine s filtracijo (gostota filtrnega papirja 80 gm<sup>-2</sup>) z vakuumsko črpalko.

## 3.2.2 Analitske metode

### 3.2.2.1 Pedološka analiza tal

Za standardno pedološko analizo je laboratorij CPVO v suspenziji 0,01 CaCl<sub>2</sub> (razmerje tla:raztopina = 1:2) izmeril pH vzorca tal, količino organske snovi (s titracijo po metodi Walkley-Black), teksturo tal (s pipetno metodo), dostopen fosfor (kolorimetrično po Egner-Doming-ovi metodi) in kationsko izmenjevalno kapaciteto (z amonij-acetatno metodo).

### 3.2.2.2 Razklop z zlatotopko

Razklop z zlatotopko smo opravili v skladu s standardi SIST ISO 11466 in SIST ISO 11047. Na zraku posušene in presejane vzorce tal (2 mm sito) smo zdrobili v ahadni terilnici in jih presejali čez 160 µm sito. Po 1g tal smo stresli v reakcijske posode in navlažili z 10 kapljicami 37% HCl. Med mešanjem smo počasi dodajali 21 mL 37% HCl in po kapljicah 7 mL 65% HNO<sub>3</sub>. Da so se vzorci prepeljili z reakcijsko mešanico smo jih pustili stati 16 ur. Reakcijsko mešanico smo nato segrevali 2,5 uri v termobloku pod povratnim hladilnikom in jih med segrevanjem občasno premešali. Po 2,5 urah smo izklopili gretje termobloka in počakali da se je reakcijska mešanica ohladila. Vsebino reakcijskih posod smo prefiltrirali v 100 mL bučke, sprali z minimalnim možnim volumnom 65% HNO<sub>3</sub> in dopolnili z destilirano H<sub>2</sub>O do oznake. Za filtriranje smo uporabili filtre z gostoto 84 gm<sup>-2</sup>. Koncentracijo Cu, Fe in Ca smo merili na atomskem absorpcijskem spektrofotometru (AAS, Perkin-Elmer 1100-B, Norwalk, CT, USA). Pri določevanju smo uporabili standardni referenčni material ki je uporabljen v medlaboratorijskih primerjavah (Wepal 2004.3/4, Wageningen University, Wageningen, Netherlands).

Za zagotavljanje natančnosti in točnosti v analizi so bili uporabljeni slepi vzorec in ponovitve.

### 3.2.2.3 Določevanje koncentracije Cu pri elektrokemičnem procesu

Koncentracijo Cu smo izmerili z AAS.

### 3.2.2.4 Določevanje koncentracije EDTA v raztopini

Koncentracije EDTA smo določili po metodi Hamana in sod. (1993). 0,625 mL vzorca smo razredčili v 25 mL bučki in prelili v 50 mL čaše. Pri pripravi slepega vzorca smo dodali 0,625 mL destilirane H<sub>2</sub>O. V vzorec smo nato dodali 1,25 mL 1M HCl in 0,5 ml 1 mM FeCl<sub>3</sub> (Merck) ter segrevali 10 min pri 100°C. Med segrevanjem se je tvoril Fe-EDTA kompleks. V 50 mL lij ločnik smo najprej vlili 6,25 mL fosfatnega puфра s pH 6,0 in nato vanj prelili vsebino čaše. Raztopini smo nato dodali 3,12 mL 1% raztopine N-benzoil-N-fenilhidroksina (BPA) (Aldrich) (z namenom da se iz preostalega Fe v raztopini tvori Fe-BPA kompleks) in 12,5 mL kloroforma (Merck) ter nato lij ločnik stresali 5 min. Nato smo počakali da so se plasti ločile. Spodnjo, organsko plast smo ločili od vodne plasti in nato zavrgli, v vodno plast pa smo dodali 0,625 mL 5% askorbinske kisline (Kemika) in 0,625 mL 10 mM 4,7-difenil-1,10 fenantrolindisulfonske kisline (Sigma). Pri slepem vzorcu smo namesto 4,7-difenil-1,10 fenantrolindisulfonske kisline dodali 0,625 destilirane vode. Po 20 minutah (ko se je razvila roza barva) smo vzorec izmerili spektrofotometrično pri valovni dolžini 535 nm. (Lambda 2 Perkin/Elmer instrument company).

### 3.2.3 Statistične metode

Za izračun aritmetičnih sredin in standardnih odklonov ter grafične predstavitve rezultatov smo uporabili program Microsoft Office Excel 2007.

## 4 REZULTATI

### 4.1 ANALIZA TAL IN CELOKUPNA VSEBNOST NEKATERIH KOVIN

Osnovne pedološke lastnosti tal in celokupne koncentracije Cu, Fe in Ca so podane v Preglednici 2.

Preglednica 2: Osnovne pedološke lastnosti tal in celokupne koncentracije Cu, Fe in Ca v tleh

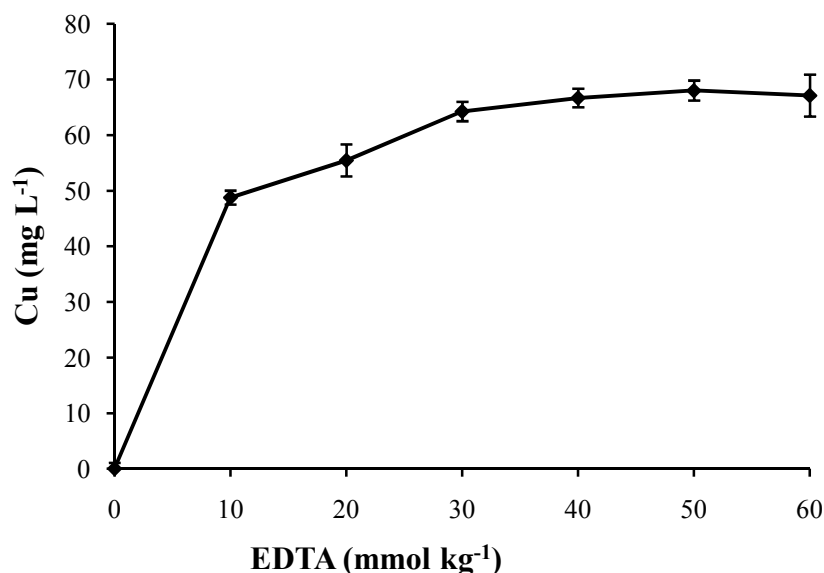
Lastnost tal	Vrednost
ph (CaCl <sub>2</sub> )	7,2
organska snov (%)	5,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg 100g <sup>-1</sup> tal)	80,7
K <sub>2</sub> O (mg 100g <sup>-1</sup> tal)	60
C (%)	3,4
N skupni (%)	0,33
C/N razmerje	10,3
CEC (mmolc 100g <sup>-1</sup> tal)	43,4
*teksturni razred	MGI
pesek (%)	14,7
melj (%)	50,2
glina (%)	35,1
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	289,88
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	17596,26
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	31495,16

\*teksturni razred - meljasta glinena tla

Celokupna koncentracija Cu v tleh presega opozorilno mejno vrednost (100 mg kg<sup>-1</sup> tal) in skoraj dosega kritično (300 mg kg<sup>-1</sup>) (Uredba ..., 1996).

## 4.2 OPTIMIZACIJA PROCESA ZA EKSTRAKCIJO Cu IZ TAL Z RAZTOPINO EDTA

Slika 4 prikazuje koncentracije bakra ( $\text{mg L}^{-1}$ ) v pralnih raztopinah v odvisnosti od koncentracije EDTA ( $\text{mmol kg}^{-1}\text{tal}$ ).



Slika 4: Koncentracija odstranjenega Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) v odvisnosti od koncentracije EDTA ( $\text{mmol kg}^{-1}\text{tal}$ ). Rezultati so podani kot povprečje 4 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon

Iz slike 4 je razvidno, da je koncentracija odstranjenega Cu naraščala s povečevanjem koncentracije EDTA in vrh dosegla pri 50  $\text{mmol kg}^{-1}\text{tal}$  ter nato začela padati. Koncentracija Cu v raztopini je pri 50  $\text{mmol kg}^{-1}$  znašala  $68,03 \text{ mg L}^{-1}$  (Preglednica 3). Pri tej koncentraciji se je iz tal v pralno raztopino izločilo 41,07 % Cu.

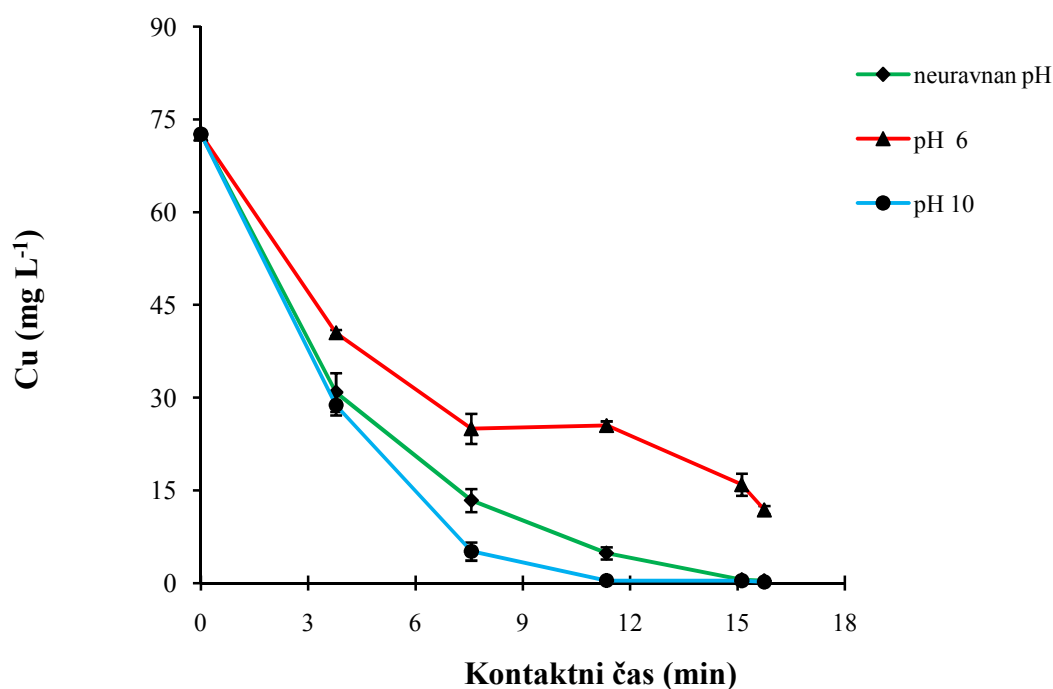
Preglednica 3: Koncentracija Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in % odstranjenega Cu iz tal pri uporabi različnih koncentracij EDTA ( $\text{mmol kg}^{-1}\text{tal}$ )

Koncentracija EDTA ( $\text{mmol kg}^{-1}\text{tal}$ )	Koncentracija Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Odstranjen Cu (%)
10	48,78 ± 1,34	29,45 ± 0,81
20	55,47 ± 2,42	33,49 ± 1,46
30	64,27 ± 1,46	38,80 ± 0,89
40	66,69 ± 1,52	40,26 ± 0,92
50	68,03 ± 1,49	41,07 ± 0,90
60	67,13 ± 3,78	40,52 ± 2,28

### 4.3 ELEKTROKEMIČNO ČIŠČENJE PRALNE RAZTOPINE

#### 4.3.1 Učinkovitost odstranjevanja Cu pri različnih pH raztopine

Učinkovitost elektrokemičnega čiščenja pri različnih pH raztopine glede na izločeni Cu prikazuje Slika 5.

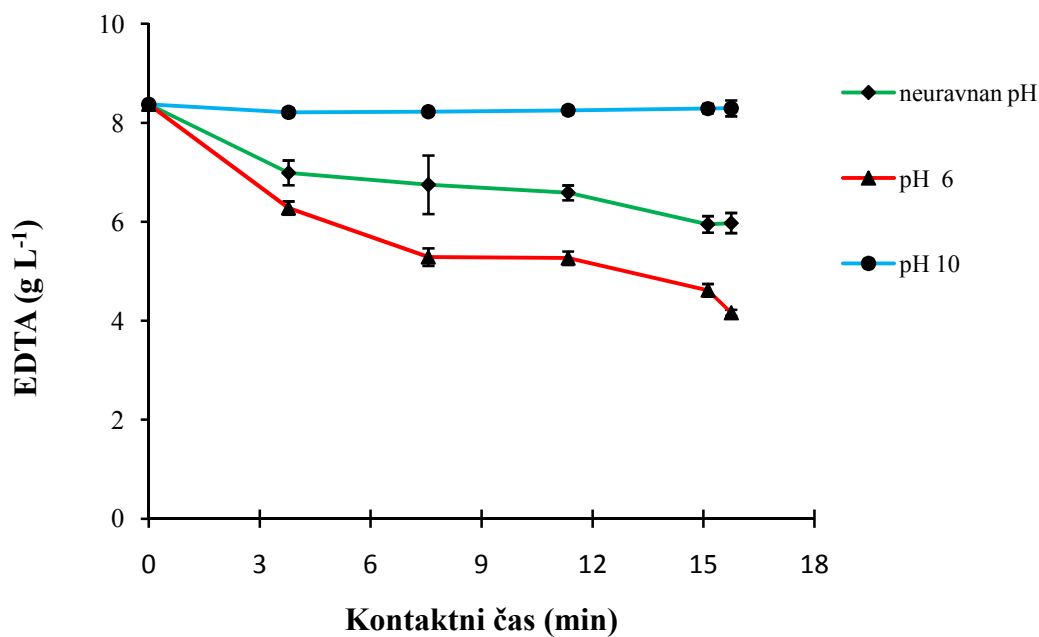


Slika 5: Odvisnost koncentracije Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) od kontaktnega časa pri različnih pH čiščene raztopine. Rezultati so podani kot povprečje 3 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon

Posamezni parametri (temperatura, napetost in elektroprevodnost) ter koncentracije Cu v raztopini so podane v Prilogi C. Začetna koncentracija Cu v raztopini je znašala  $72,62 \pm 0,00 \text{ mg L}^{-1}$ . Pri elektrokemičnem čiščenju pri pH 10 je končna koncentracija Cu v raztopini znašala  $0,19 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$ , pri neuravnanem pH  $0,38 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$  in pri pH 6  $11,85 \pm 0,66 \text{ mg L}^{-1}$ . Poleg tega je raven Cu pri pH 10 padla pod raven  $1 \text{ mg L}^{-1}$  že po 90 min (kontaktni čas 11,34 min), medtem ko je pri neuravnanem pH znašala še  $4,85 \pm 0,99 \text{ mg L}^{-1}$ , pri pH 6 pa  $25,49 \pm 0,71 \text{ mg L}^{-1}$ . Napetost v elektrocelici je pri vseh obravnavanjih znašala na začetku procesa nad 8 mV in po dodatku NaCl padla pod 8 mV. Elektroprevodnost raztopine je bila na začetku najvišja in je potem med procesom vztrajno padala.

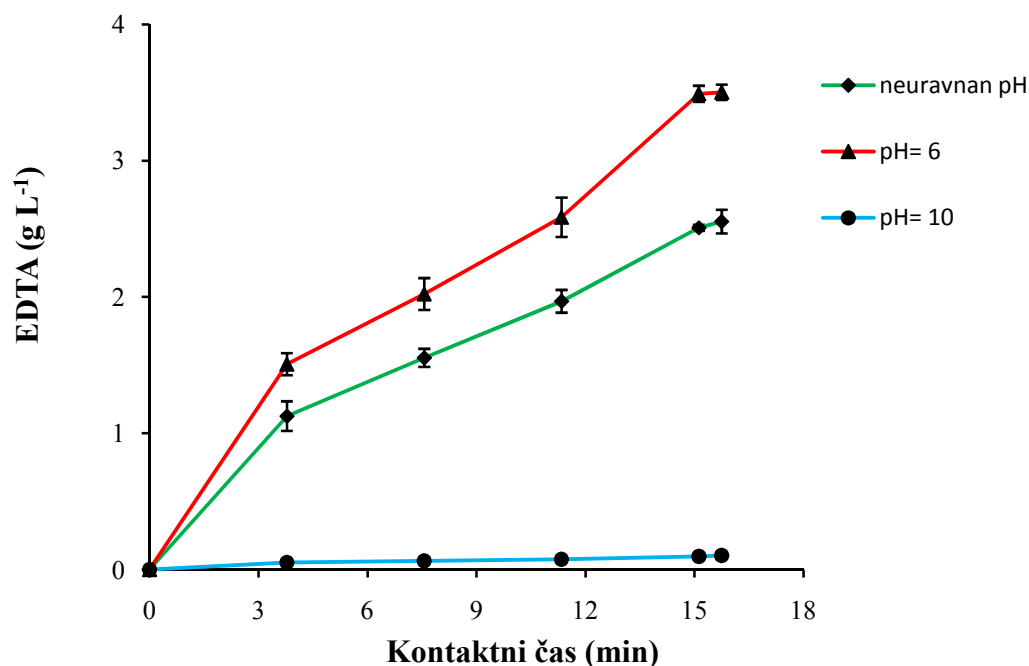
#### 4.3.2 Prisotnost EDTA med elektrokemičnim čiščenjem v raztopini in oborini

Slika 6 prikazuje koncentracijo EDTA v raztopini med elektrokemičnim čiščenjem pri različnih pH, Slika 7 pa koncentracijo EDTA v oborini.



Slika 6: Odvisnost koncentracije EDTA ( $\text{g L}^{-1}$ ) od kontaktnega časa (min) v raztopini med elektrokemičnim čiščenjem. Rezultati so podani kot povprečje 3 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon





Slika 7: Odvisnost koncentracije EDTA ( $\text{g L}^{-1}$ ) od kontaktnega časa (min) v raztopini med elektrokemičnim čiščenjem. Rezultati so podani kot povprečje 3 ponovitev. Prikazan je tudi standardni odklon

Rezultati določevanja EDTA med procesom v raztopini so podani v Prilogi A, v oborini pa v Prilogi B. Pri vseh obravnavanjih je začetna koncentracija EDTA znašala  $8371,42 \pm 40,40 \text{ mg L}^{-1}$ . Pri čiščenju s pH 10 je koncentracija EDTA po končanem čiščenju padla na  $8293,33 \pm 160,72 \text{ mg L}^{-1}$ . Pri neuravnanim pH je ostalo v raztopini po čiščenju še  $5976,19 \pm 204,20 \text{ mg L}^{-1}$ , pri pH 6 je bila količina še manjša in sicer  $4162,96 \pm 61,19 \text{ mg L}^{-1}$ . Končne koncentracije EDTA v oborini so naslednje: pri pH 10  $103,98 \pm 5,40 \text{ mg L}^{-1}$ , pri neuravnanim pH  $2553,70 \pm 86,84 \text{ mg L}^{-1}$  in pri pH 6  $3501,85 \pm 56,75 \text{ mg L}^{-1}$ . Najmanj EDTA se je v oborino tako izločilo pri pH 10, največ pa pri pH 6.

## 4.4 PONOVNNA UPORABA RECIKLIRANE PRALNE RAZTOPINE EDTA

Preglednica 4 prikazuje učinkovitost ekstrakcije Cu z elektrokemično reciklirano raztopino EDTA (pri pH 10) na svežih in ponovno opranih tleh.

Preglednica 4: Konc. Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in vrednosti pH po ekstrakciji in po elektrokemičnem čiščenju v raztopini ter odstotki odstranjenega Cu

Pranje spranih tal	zapor. proces	Ekstrakcija				Elektrokemično čiščenje			
		konc. Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	Odstr. Cu (%)	konc. Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	
	1	127,08	8371,43	7,14	44	0,29	8200,00	9,99	
	2	55,35	7125,00	7,25	19	0,42	6344,44	10,20	
	3	22,39	5588,89	7,31	8	0,22	5255,56	10,00	
	4	13,24	4988,89	7,45	5	/	/	/	
Pranje svežih tal	zapor. proces	konc. Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	Odstr. Cu (%)	konc. Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	
	1	127,08	8371,43	7,13	44	0,14	8234,00	9,99	
	2	93,95	7172,50	7,40	32	0,14	6070,00	10,11	
	3	75,49	5715,00	7,24	26	0,20	5360,00	9,98	
	4	73,14	5080,00	7,13	25	/	/	/	

Skupen odstotek odstranjenega Cu pri ponavljajočem pranju spranih tal znaša 76 %. S ponavljajočim pranjem tal smo tako zmanjšali celokupno koncentracijo Cu v tleh iz  $289,88 \text{ mg kg}^{-1}$  na  $69,57 \text{ mg kg}^{-1}$ . Koncentracija EDTA je med ekstrakcijo in elektrokemičnim čiščenjem padala. Iz koncentracije  $8371,43 \text{ mg L}^{-1}$  po prvi ekstrakciji, je po 3 čiščenjih in 3 ekstrahiranjih pri pranju spranih tal znašala  $4988,89 \text{ mg L}^{-1}$ . Pri pranju svežih tal je iz koncentracije po prvi ekstrakciji  $8371,43 \text{ mg L}^{-1}$  po 3 čiščenjih in 3 ekstrahiranjih znašala  $5080,00 \text{ mg L}^{-1}$ .

Pranje svežih in spranih tal z reciklirano raztopino EDTA je pokazalo, da učinkovitost reciklirane raztopine zaradi izgub EDTA pada.

## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

Podatki iz Slike 4 kažejo, da se pri optimalni koncentraciji EDTA izloči 41 % vsega Cu v tleh. Verjetnih vzrokov za relativno majhno učinkovitost ekstrakcije je več. Organska snov in glina lahko močno vežeta kovine v svojo strukturo in tako zmanjšata učinkovitost ekstrakcije. (Chaiyaraksa in Sriwiriyanuphap, 2004; Nowack in Sigg, 1996) Ravno tako bi lahko veliko vlogo pri ekstrakciji imela tudi Fe in Ca. Kompleks  $\text{Fe}^{3+}$ -EDTA ima konstanto stabilnosti 25, kompleks Cu-EDTA pa 18,7.  $\text{Fe}^{3+}$  bi lahko tako oviral ekstrakcijo Cu iz tal. Delež karbonatov bi tudi lahko vplival na učinkovitost ekstrakcije, o čemer so poročali že Papassiopi in sod. (1999).

Koncentracija odstranjenega Cu je naraščala s povečevanjem koncentracije EDTA. Pri višjih koncentracijah je učinek odstranjevanja EDTA začel padati, o čemer so poročali že Sun in sod. (2001).

Pri elektrokemičnem čiščenju pralne raztopine se je izkazalo, da najbolj učinkovito poteka pri pH 10. Rezultati se skladajo z učinkovitejšo elektrokemično razgradnjo Al anode v alkalnem okolju, kar je ugotovil že Treacy in sod. (2000), in z dejstvom, da so Cu-EDTA kompleksi manj stabilni v okolju s pH nad 9 (Chang in sod., 2007) in se tako Cu hitreje elektro-obori na katodo kot pri nižjem pH.

Padec elektroprevodnosti bi lahko razložili z elektro-obarjanjem kovin na katodah. Posledično je manjša koncentracija kovin v raztopini zmanjšala tudi elektroprevodnost.

Možen vzrok za izgube EDTA iz raztopine med elektrokemičnim čiščenjem je dejstvo, da so kompleksi Al-EDTA obstojnejši v alkalnem okolju in se je zato del EDTA pri neuravnanem pH in pH 6 oboril, del pa je verjetno razpadel med anodno oksidacijo.

S ponovnim pranjem že opranih tal smo iz tal izločili 76 % in tako celokupno koncentracijo Cu v tleh iz  $289 \text{ mg kg}^{-1}$  zmanjšali na  $69,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . (Mejna emisijska vrednost Cu v tleh znaša po slovenski zakonodaji  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  suhih tal). Enkratno pranje svežih tal je pri prvi ekstrakciji odstranilo le 44 %. Ponovno pranje tal z reciklirano raztopino EDTA je tako bilo uspešnejše kot enkratno pranje s svežo raztopino EDTA, kar sta ugotovila že Finžgar in Leštan (2007). Izgube EDTA med ekstrakcijo bi lahko razložili z vezavo EDTA na glinene minerale v tleh.

## 5.2 SKLEPI

Reciklaža EDTA raztopine z metodo elektrokoagulacije in uporabo aluminijeve žrtvovalne anode se je pokazala za uspešno, saj je reciklirana EDTA uspešno odstranila Cu tako iz svežih kot iz ponovno opranih tal.

Potrdili smo hipotezo da je največja učinkovitost elektrokemičnega čiščenja pralne raztopine s Cu pri pH 10.

Potrdili smo tudi hipotezo, da ponovna uporaba reciklirane raztopina EDTA uspešno odstrani Cu iz tal.

## 6 POVZETEK

Onesnažena tla vplivajo na ekosisteme in predstavljajo grožnjo za zdravje ljudi, živali in rastlin. V kmetijstvu je onesnaženost z nevarnimi kovinami zastopana na površinah kjer se uporablja bakrove pripravke za preprečevanje nekaterih glivičnih boleznih. Visoke koncentracije bakra v tleh povzročajo manjšo sposobnost preživetja, zaostanek v cvetenju in tvorbi plodov in manjši količini semen. Ker visoke koncentracije bakra predstavljajo veliko obremenitev za okolje je potrebno takšna tla remediirati.

V diplomski nalogi smo uporabili tla iz vinograda, ki so kot posledica večletnega škropljenja z bakrovimi pripravki onesnažena z bakrom. Celokupna koncentracija bakra v tleh, ki smo jo določili z razklopom z zlatotopko je znašala 289,88 mg Kg<sup>-1</sup> suhih tal kar po Slovenski zakonodaji spada v meje opozorilne in kritične vrednosti v tleh.

Preučevali smo učinkovitost metode pranja tal *ex situ* z uporabo etilendiamin tetraacetne kisline (EDTA). Izkazalo se je, da je optimalna koncentracija EDTA 50 mmol kg<sup>-1</sup> tal, pri tej koncentraciji se je iz tal v ekstrakcijsko raztopino izločilo 41,07 % bakra. Pri višjih koncentracijah je učinkovitost ekstrakcije začela padati.

Ker predstavlja ekstrakcijska raztopina EDTA v kateri so prisotne tudi kovine veliko obremenitev za okolje, smo jo poskusili obdelati z elektrokemijskim procesom imenovanim elektrokoagulacija. Uporabili smo elektrocelico, ki je bila sestavljena iz dveh katod iz nerjavečega jekla in aluminijeve žrtvovalne anode. Pri poskusu smo preučevali tudi vpliv pH na učinkovitost procesa in sicer pri stalnem pH 6, pH 10 ali pa pri neuravnavanem pH. Najbolj učinkovito je proces tekel pri pH 10, saj se je baker iz raztopine izločil najhitreje, najmanj pa pri pH 6. Poleg učinkovitosti odstranjevanja bakra smo spremljali tudi koncentracijo EDTA med procesom v raztopini in oborini. Pri pH 10 je po elektrokemičnem čiščenju v raztopini ostalo 8293,3 ± 160,7 mg L<sup>-1</sup> EDTA, pri neuravnavanem pH 5976,2 ± 204,2 mg L<sup>-1</sup> EDTA in pri pH 6 4162,96 ± 61,20 mg L<sup>-1</sup> EDTA. Elektrokemično čiščenje pri pH 10 se je tako izkazalo za najbolj učinkovito tudi iz stališča reciklaže EDTA raztopine.

Zanimalo nas je tudi če se reciklirana raztopina EDTA lahko uporabi za ponovno ekstrakcijo bakra iz tal, zato smo reciklirano raztopino EDTA uporabili za ponovno ekstrakcijo svežih ali pa že spranih tal in raztopino nato še enkrat očistili z elektrokoagulacijo. Z reciklirano raztopino EDTA smo pri ponavljajočem pranju spranih tal po 4 pranjih izločili 76% bakra iz tal. Z metodo smo zmanjšali celokupno koncentracijo bakra v tleh iz 289,88 mg kg<sup>-1</sup> na 69,57 mg kg<sup>-1</sup>. Rezultati kažejo, da je testirana metoda primerna za remediacijo onesnaženih vinogradniških tal.

## 7 VIRI IN LITERATURA

- Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J. 2004. Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr(VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B112: 207-213
- Brun L.A., Corff J.Le., Maillet J. 2003. Effects of elevated soil copper on phenology, growth and reproduction of five ruderal plant species. *Environmental Pollution*, 122: 361-368
- Bucheli-Witschel M., Egli T. 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiology Reviews*, 25: 69-106
- Canizares P., Jimenez C., Martinez F., Rodrigo M.A., Saez C. 2009. The pH as a key parameter in choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 158-164
- Chaiyaraksa C., Sriwiriyanuphap N. 2004. Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . *Chemosphere*, 56: 1129-1135
- Chang F., Lo S., Ko C. 2007. Recovery of copper and chelating agents from sludge extracting solutions. *Separation and Purification Technology*, 53: 49-56
- Chen G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38: 11-41
- Chen X., Chen G., Yue P.L. 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19: 65-76
- Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Birancifiori F. 2003. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. *Journal of Hazardous Materials*, B: 103: 153-168
- Ehsan S., Prasher S.O., Marshall W.D. 2006. A washing procedure to Mobilize Mixed Contaminants from soil II: heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 35:2084-2091
- Finžgar N., Leštan D. 2006. Heap Leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment od EDTA extractants. *Chemosphere*, 63: 1736-1743
- Finžgar N., Leštan D. 2007. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere*, 66: 824-832

- Gotsi M., Kalogerakis N., Psillakis E., Samaras P., Mantzavions D. 2005. Electrochemical oxidation od olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39: 4177-4187
- 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: 104-114
- Hamano T., Mitsuhashi Y., Kojima N., Aoki N., Shibata M., Ito Y., Oji Y. 1993. Sensitive spectrophotometric method for the determination of ethylenediaminetetraacetic acid in foods. *Analyst*, 118: 909-912
- Irdemez S., Demircioglu N., Yildiz Y.S., Bingul Z. 2006. The effect of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron plate electrodes. *Separation and Purification Technology*, 52: 218-223
- Juang R., Wang S. 2000 Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions. *Water Resources*, 34. 12: 3179-3185
- Kim C., Lee Y., Ong S.K. 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51: 845-853
- Kim C., Ong S. 1999. Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B69: 273-286
- Koby M., Can O. T., Bayramoglu M. 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B100: 163-178
- Lee C.C., Marshall W.D. 2002. Recycling of complexometric extractants to remediate a soil contaminated with heavy metals. *Journal of Enviromental Monitoring*, 4: 325-329
- Leštan D. 2002. Ekopedologija, študijsko gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 268 str.
- Leštan D., Luo C., Li X. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review. *Environmental Pollution*, 153: 3-13
- Lim T., Chui P., Goh K. 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere*, 58: 1031-1040

- Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L. 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B114: 199-210
- Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L. 2001. Electrocoagulation (EC) – science and application. *Journal of Hazardous Materials*, B84: 29-41
- Mouedhen G., Feki M., Wery M.D.P., Ayedi H.F. 2008. Behaviour of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 150: 124-135
- Mulligan C. N., Yong R.N., Gibbs B.F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60: 193-207
- Nortemann B. 1999. Biodegradation of EDTA. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51: 751-759
- Nowack B., Sigg L. 1996. Adsorption of EDTA and Metal-EDTA complexes onto Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177: 106-121
- Oliver M.A. 1997. Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48: 573-592
- Papassiopi N., Tambouris S., Kontopoulos A. 1999. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water, Air and Soil Pollution*, 109: 1-15
- Peters R.W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 151-210
- Pociecha M., Leštan D. 2009. EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of washing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 533-539
- Pociecha M., Leštan 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
- Rusjan D., Strlič M., Pucko D., Korošec-Koruza Z. 2007. Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenia. *Geoderma*, 141: 111-118



- SIST ISO 11047. Kakovost tal – določanje Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn – metoda plamenske in elektrotermične atomske absorpcijske spektrometrije, 1995: 18 str.
- SIST ISO 11466. Kakovost tal – ekstrakcija elementov v sledovih, topnih v zlatotopki. Slovenski inštitut za standarizacijo, 1995: 6 str.
- Sun B., Zhao F.J., Lombi E., McGrath S.P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, 113: 111-120
- Treacy G.M., Rudd A.L., Breslin C.B. 2000. Electrochemical behaviour of aluminium in the presence of EDTA-containing chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30: 675-683
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih emisijskih vrednosti nevarnih snovi v tleh. Ur. l. RS, št. 68-5774/96
- Vasudevan S., Lakshmi J., Jayaraj J., Sozhan G. 2009. Remediation of phosphate -contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1480-1486
- Xu Y., Zhao D. 2005. Removal of copper from Contaminated soil use of poly(amidoamine) dendrimers. *Environmental Science & Technology*, 39. 7: 2369-2375
- Zhang W., Huang H., Wang H., Qiu R. 2010. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residuals in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 173: 369-376

## ZAHVALA

Zahvalil bi se mladima raziskovalcema Davidu in Maji, ki sta mi izrazito strokovno in profesionalno nudila pomoč pri eksperimentalnem delu. Zahvala gre tudi prof. dr. Domnu Leštanu za strokovne napotke in pomoč, Neži za popravke, Urški, Metki, Gregatu in ostalim sodelavcem katedre za pedologijo za prijaznost in dobro voljo. Zahvalil bi se tudi docentki Heleni Grčman in profesorju Ivanu Kreftu za hitro branje diplome. Zahvala gre tudi športnim sotrpinom za marljivo opominjanje na pisanje diplome in sošolkam in sošolcem za podporo v času študija. Sestri Marjeti in materi Tatjani se zahvaljujem za finančno in materialno podporo v času študija, bratrancu Mitji za rešitev bivalnega problema in teti Ladici in bratrancu Boštjanu za rešitev mobilnega problema.

Hvala!

Cvetko M. Nove metode remediacije z bakrom onesnaženih tal.

Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za agronomijo, 2010

## PRILOGA A

Koncentracije EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in njihova izračunana povprečja v raztopini med elektrokemičnim čiščenjem pri neuravnani pH in pH 10 in 6.

čas (min)	pH 10		neuravnan pH		pH 6	
	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )
0	8400	8371,4 ± 40,4	8343	8371,4 ± 40,4	8343	8371,4 ± 40,4
0	8342		8400		8400	
30	8290		7229		6156	
30	8200	8213,3 ± 70,9	7014	6990,5 ± 250,8	6422	6277,78 ± 134,72
30	8150		6729		6256	
60	8170		6114		5289	
60	8230	8226,7 ± 50,0	7286	6747,6 ± 591,5	5467	5288,89 ± 177,78
60	8280		6843		5111	
90	8180		6571		5122	
90	8330	8253,3 ± 75,1	6443	6585,7 ± 150,5	5389	5266,67 ± 134,72
90	8250		6743		5289	
120	8390		5914		4478	
120	8260	8286,7 ± 92,9	6129	5947,6 ± 166,8	4722	4618,52 ± 126,36
120	8210		5800		4656	
konec	8110		6200		4233	
konec	8410	8293,3 ± 160,7	5929	5976,2 ± 204,2	4133	4162,96 ± 61,20
konec	8360		5800		4122	

PRILOGA B

Koncentracije EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in njihova izračunana povprečja v oborini med elektrokemičnim čiščenjem pri neuravnani pH in pH 10 in 6.

čas (min)	pH 10			neuravnan pH			pH 6		
	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )	konc. EDTA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )	
30	49,4		1116,7		1533		1533		
30	44,4	51,85 ±8,86	1238,9	1125,93 ±108,63	1572	1507,41 ±80,95	1572		
30	61,7		1022,2		1417		1417		
60	62,5		1533,3		2022		2022		
60	70,3	64,54 ±5,04	1627,8	1553,70 ±66,28	1906	2022,22 ±116,67	1906		
60	60,8		1500		2139		2139		
90	76,9		1883,3		2750		2750		
90	83,3	75,09 ±9,31	2050	1968,52 ±83,40	2478	2585,19 ±144,91	2478		
90	65		1972,2		2528		2528		
120	96,7		2522,2		3478		3478		
120	92,2	96,57 ±4,31	2516,7	2507,41 ±21,03	3439	3490,74 ±59,40	3439		
120	100,8		2483,3		3556		3556		
konec	98,1		2461,1		3478		3478		
konec	105,3	103,98 ±5,40	2566,7	2553,70 ±86,84	3461	3501,85 ±56,75	3461		
konec	108,6		2633,3		3567		3567		

Cvetko M. Nove metode remediacije z bakrom onesnaženih tal.

Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za agronomijo, 2010

### PRILOGA C

Koncentracije Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ), izračunano povprečje, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), napetost (mV) in elektroprevodnost (mS) med elektrokemičnim čiščenjem pri neuravnani pH in pH 10 in 6.

čas (min)	Kont. čas (min)	Koncentracija Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ )			povprečje ( $\text{mg L}^{-1}$ )	temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )			U (mv)			elektroprevodnost (mS)		
		1	2	3		1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>pH 10</b>														
0	0	72,62	72,62	72,62	$72,62 \pm 0,00$	25,4	27,7	20,8	17,3	11,7	10,2	12,3	11,66	10,33
30	3,78	26,917	29,666	29,78	$28,79 \pm 1,62$	32,3	31,5	24,7	5,08	6,8	6,3	7,54	8,24	9,12
60	7,56	6,824	4,421	4,18	$5,14 \pm 1,46$	31,6	34,8	30,4	6,71	7,2	5,8	3,89	4,12	3,77
90	11,34	0,38	0,308	0,568	$0,42 \pm 0,13$	32,4	35,2	31	6,53	7,5	5,8	2,35	3,05	2,17
120	15,12	0,333	0,285	0,545	$0,39 \pm 0,14$	32,5	35,9	29,9	6,86	7,9	6,1	2,09	2,1	2,17
125	15,75	0,218	0,139	0,204	$0,19 \pm 0,04$	32,6	35,9	30,4	/	/	/	/	/	/
<b>neuravnan pH</b>														
0	0	72,62	72,62	72,62	$72,62 \pm 0,00$	22,5	22,2	22,7	19,71	6,69	16,3	11,33	10,47	10,88
30	3,78	27,996	30,4	34,183	$30,86 \pm 3,12$	35,9	37	36,6	7,01	7,8	7	6,98	9,68	8,98
60	7,56	11,283	14,075	14,822	$13,39 \pm 1,87$	35,6	34,8	36,5	7,66	8,48	7,1	4,25	5,48	5,28
90	11,34	4,303	4,244	5,991	$4,85 \pm 0,99$	35,4	34	36,5	7,86	8,95	7,7	3,55	2,63	3,69
120	15,12	0,502	0,433	0,714	$0,55 \pm 0,15$	35,2	34,8	36,1	7,54	9,25	7,8	3,01	2,1	2,14
125	15,75	0,421	0,352	0,358	$0,38 \pm 0,04$	35,1	34,4	36,1	/	/	/	/	/	/
<b>pH 6</b>														
0	0	72,62	72,62	72,62	$72,62 \pm 0,00$	21,8	19,1	18,8	21,4	22,3	24,5	10,163	12,67	10,1
30	3,78	39,994	40,993	40,493	$40,49 \pm 0,50$	23,2	25,7	26	6	5,2	5,2	7,85	8,67	7,61
60	7,56	25,56	22,297	27,088	$24,98 \pm 2,45$	29,5	28	28,2	5,6	5	4,8	4,03	5,15	5,68
90	11,34	24,758	26,182	25,535	$25,49 \pm 0,71$	29,3	28,6	28,1	5,9	5,1	5	4,68	3,53	3,76
120	15,12	14,407	15,518	17,905	$15,94 \pm 1,79$	29	29,1	28,5	5,9	5,5	5,1	5,52	4,08	4,11
125	15,75	11,617	12,598	11,332	$11,85 \pm 0,66$	29,1	29,2	29,5	/	/	/	/	/	/