

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Grega E. VOGLAR

**UPORABA POSPEŠENE OKSIDACIJE KOVINSKIH
KOMPLEKSOV EDTA Z OZONOM IN UV ŽARKI PRI
ČIŠČENJU TAL ONESNAŽENIH S Pb IN Zn**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2007

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Grega E. VOGLAR

**UPORABA POSPEŠENE OKSIDACIJE KOVINSKIH
KOMPLEKSOV EDTA Z OZONOM IN UV ŽARKI PRI
ČIŠČENJU TAL ONESNAŽENIH S Pb IN Zn**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**ADVANCED OXIDATION OF METALLIC EDTA
COMPLEXES WITH OZONE/UV IN TREATMENT OF Pb
AND Zn CONTAMINATED SOIL**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2007

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

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je dne 8.6.2005 za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Domen 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

Član: prof. dr. Venčeslav Kaučič
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo

Datum zagovora: 31.7.2007

Grego E. Voglar

Diplomsko delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisan 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.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 631.453:504.5:553.44:502.175(043.2)
KG	onesnažena tla/svinec/cink/EDTA/ozon/UV žarki/pranje tal/remediacija tal
KK	AGRIS P01/T01/P30
AV	VOGLAR, E. Grega
SA	LEŠTAN, Domen (mentor)
KZ	SI – 1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2007
IN	UPORABA POSPEŠENE OKSIDACIJE KOVINSKIH KOMPLEKSOV EDTA Z OZONOM IN UV ŽARKI PRI ČIŠČENJU TAL ONESNAŽENIH S Pb IN Zn
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	XI, 33, [2] str., 5 pregl., 15 sl., 2 pril., 35 vir.
IJ	sl
JI	sl / en
AI	Tla, ki so onesnažena s težkimi kovinami do mere, ko predstavljajo nevarnost za okolje, je potrebno očistiti. Za čiščenje tal onesnaženih s Pb in Zn se uveljavljajo predvsem različne tehnike pranja tal z ligandom etilendiamintetraocetno kislino (EDTA). Tehnološki problem, ki čiščenje tal z EDTA močno draži, je končna obdelava pralno procesne tekočine (PPT) obremenjene z biološko nerazgradljivim kovinskim kompleksom med Pb in Zn ter EDTA. V diplomskem delu smo preizkusili nov postopek kontinuirane obdelave PPT v zaprti procesni zanki, kjer smo sproščene težke kovine vezali na komercialni adsorbent Slovakit. V štirih različnih obravnavanjih smo v sistem skupaj dodali 12,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal. Pri obravnavanju 1, 2 in 3 smo dodali 2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal, 5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal smo dodali pri obravnavanju 4. Obravnavanje 2 (O ₃ /UV) predstavlja najučinkovitejšo odstranjevanje težkih kovin iz PPT, odstranili smo 99,57 % Pb in 96,16 % Zn. Obravnavanje 3 (O ₃ /UV+H ₂ O ₂) se je izkazalo za neučinkovito. H ₂ O ₂ je povzročil močan zastoj PPT skozi talni profil. Pri obravnavanju 4 smo določili koncentracije Pb in Zn v posameznih plasteh talne kolone. V spodnji plasti (0-7 cm) je koncentracija Pb znašala 808,10 ± 27,99 mg kg ⁻¹ s.s.. Rezultati so pokazali, da se je koncentracija Pb povečevala z višino talnega profila kolone. Najvišjo koncentracijo Zn smo izmerili na višini od 7-14 cm talne kolone, (1253,67 ± 347,41 mg kg ⁻¹ s.s.). V spodnji plasti talne kolone (višina 0-7 cm) je koncentracija Zn znašala 904,86 ± 41,97 mg kg ⁻¹ s.s.. Ugotovili smo, da je bil v povprečju iz tretiranih tal odstranjen nižji delež Zn kakor Pb.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 631.453:504.5:553.44:502.175(043.2)
CX soil contamination/lead/zinc/EDTA/ozone/UV rays/soil washing/soil remediation
CC AGRIS P01/T01/P30
AU VOGLAR, E. Grega
AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
PP SI – 1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
PY 2007
TI ADVANCED OXIDATION OF METALLIC EDTA COMPLEXES WITH OZONE / UV IN TREATMENT OF Pb AND Zn CONTAMINATED SOIL
DT Graduation thesis (University studies)
NO XI, 33, [2] p., 5 tab., 15 fig., 2 ann., 35 ref.
LA sl
AL sl / en
AB Remediation is necessary for soils polluted with heavy metals to the extent that they represent danger for the environment. Ethylenediamine tetraacetate (EDTA) is one of the chelants which is used in soil washing of soils samples predominantly contaminated with Pb and Zn. One of the main problems of current EDTA-based soil washing technologies is the final treatment of the washing solution (WS); charged with chelant-heavy metals complexes. In this graduation thesis we tested a novel procedure of continuous treatment of WS in closed process loop where released heavy metals are absorbed on commercial adsorbent Slovakite. In four different treatments we added a total amount of 12.5 mmol EDTA kg⁻¹ d.s. soil into the system. In 1st, 2nd and 3rd treatment we added 2.5 mmol EDTA kg⁻¹ d.s. soil, 5 mmol EDTA kg⁻¹ d.s. soil was added in treatment 4. Treatment 2 (O₃/UV) represents the most efficient way of removing heavy metals from the WS, we removed 99.57 % Pb and 96.16 % Zn. Treatment 3 (O₃/UV+H₂O₂) has proved as inefficient. Added peroxide (H₂O₂) caused a strong congestion of the PPT through the soil profile. In 4th treatment we determined the concentrations of Pb and Zn in individual layers of a soil column. In the lower layer of the soil profile (0-7 cm) Pb concentration was 808.10 ± 27.99 mg kg⁻¹ d.s.. Results showed that concentration of Pb increased with the height of the soil profile. Highest concentration of Zn was found in layer 7-14 cm (1253.67 ± 347.41 mg kg⁻¹ d.s.). In the lower layer of the soil profile (0-7 cm) Zn concentration was 904.86 ± 41.97 mg kg⁻¹ d.s.. We determined that, in average, a lower share of Zn than Pb had been removed from the treated soils.

KAZALO VSEBINE

	Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
	Key words documentation (KWD)	IV
	Kazalo vsebine	V
	Kazalo preglednic	VII
	Kazalo slik	VIII
	Kazalo prilog	X
	Okrajšave in simboli	XI
1	UVOD	1
1.1	POVOD ZA IZDELAVO IN NAMEN DIPLOMSKEGA DELA	2
1.2	DELOVNA HIPOTEZA	2
2	PREGLED OBJAV	3
2.1	ONESNAŽENOST TAL	3
2.2	TEHNIKE REMEDIACIJE TAL	4
2.3	IZPIRANJE TAL	6
2.3.1	Odstranjevanje EDTA iz pralne raztopine	8
3	MATERIALI IN METODE	10
3.1	MATERIAL	10
3.1.1	Tla	10
3.1.2	Talne kolone	11
3.1.3	Ligand	11
3.1.4	Ozon	12
3.1.5	UV žarnica	12
3.1.6	Slovakit	12
3.1.7	Filtri za Slovakit	12
3.2	METODE	13
3.2.1	Eksperimentalne metode	13
3.2.1.1	Pretočnost tal	13
3.2.1.2	Sorpcijska sposobnost Slovakita	13
3.2.1.3	Kontinuirano čiščenje pralno procesne tekočine pri uporabi različnih kombinacij metod pospešene oksidacije	14
3.2.1.3.1	Obravnavanje 1	15
3.2.1.3.2	Obravnavanje 2	16
3.2.1.3.3	Obravnavanje 3	16
3.2.1.3.4	Obravnavanje 4	17
3.2.2	Analitske metode	17
3.2.2.1	Določanje skupne vsebnosti Pb in Zn v posameznih plasteh talne kolone	17
3.2.2.2	Določanje Pb in Zn v reprezentativnih vzorcih pralno procesne tekočine	18
3.2.3	Statistična analiza	18
4	REZULTATI	19

4.1	PRETOČNOST TAL	19
4.2	SORBCIJSKA SPOSOBNOST SLOVAKITA	19
4.3	UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO METODE POSPEŠENE OKSIDACIJE	20
4.4	VSEBNOST Pb IN Zn V POSAMEZNIH PLASTEh TALNE KOLONE	26
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	28
5.1	RAZPRAVA	28
5.1.1	Učinkovitost pranja tal z uporabo metode pospešene oksidacije	28
5.2	SKLEPI	29
6	POVZETEK	30
7	VIRI	31
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1:	Logaritmi tvorbenne konstante stabilnosti za kompleks EDTA z dva in trivalentnimi kovinskimi ioni (Bucheli-Witschel in Egli, 2001).	8
Preglednica 2:	Osnovne pedološke lastnosti tal uporabljenih v poskusih.	10
Preglednica 3:	Poskusne kombinacije.	14
Preglednica 4:	Delež odstranjenega Pb pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [Pb(NO ₃) ₂], 71,5 mg Zn/L [ZnCl ₂], 81,95 mg Fe/L [FeCl ₃ ×6H ₂ O] in 270,75 mg Ca/L [CaCl ₂ ×2H ₂ O].	19
Preglednica 5:	Delež odstranjenega Zn pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [Pb(NO ₃) ₂], 71,5 mg Zn/L [ZnCl ₂], 81,95 mg Fe/L [FeCl ₃ ×6H ₂ O] in 270,75 mg Ca/L [CaCl ₂ ×2H ₂ O].	20

KAZALO SLIK

Slika 1:	Šestvezni ligand etilendiamintetraocetna kislina (EDTA).	7
Slika 2:	Shematični prikaz sestave talne kolone.	11
Slika 3:	Zasnova kolonskega poskusa.	15
Slika 4:	Delež odstranjenega Pb pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [Pb(NO ₃) ₂], 71,5 mg Zn/L [ZnCl ₂], 81,95 mg Fe/L [FeCl ₃ ×6H ₂ O] in 270,75 mg Ca/L [CaCl ₂ ×2H ₂ O]. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.	19
Slika 5:	Delež odstranjenega Zn pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [Pb(NO ₃) ₂], 71,5 mg Zn/L [ZnCl ₂], 81,95 mg Fe/L [FeCl ₃ ×6H ₂ O] in 270,75 mg Ca/L [CaCl ₂ ×2H ₂ O]. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.	20
Slika 6:	Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 1, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.	21
Slika 7:	Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 1, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal.	21
Slika 8:	Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 2, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.	22
Slika 9:	Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 2, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal.	22
Slika 10:	Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 3, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.	23
Slika 11:	Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 3, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal.	23
Slika 12:	Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 4, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.	24

- Slika 13: Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 4, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. 25
- Slika 14: Povprečna koncentracija svinca v različnih plasteh talnega profila kolone pred in po tretiranju s štirimi različnimi obravnavanji, pri katerih smo skupaj dodali 12,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka. 26
- Slika 15: Povprečna koncentracija cinka v različnih plasteh talnega profila kolone pred in po tretiranju s štirimi različnimi obravnavanji, pri katerih smo skupaj dodali 12,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka. 27

KAZALO PRILOG

- Priloga A: Izbrane pedološke lastnosti tal z Pb in Zn onesnaženih tal pred in po tretiranju z metodo pospešene oksidacije. Po tretiranju smo analizirali spodnjo plast kolon, plast od 0 do 7 cm oz. 4/4 posamezne kolone.
- Priloga B: Rezultati skupne vsebnosti težkih kovin Pb in Zn v posameznih plasteh in skupno povprečje treh poskusnih talnih kolon.

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

CPVO	Center za pedologijo in varstvo okolja
EDTA	etilendiamin tetraacetat
AOP	advanced oxidation processes / metoda pospešene oksidacije
O ₃	ozon
O ₂	kisik
H ₂ O ₂	vodikov peroksid
UV	ultravijolična svetloba
Pb	svinec
Zn	cink
Fe	železo
Cu	baker
Zlatotopka	zmes koncentrirane HCl in koncentrirane HNO ₃ v razmerju 3:1 topi zlato in platino
PVC	polivinilklorid
PPT	pralno procesna tekočina
AAS	atomska absorpcijska spektrofotometrija
HO [•] ali OH [•]	hidroksilni radikali

1 UVOD

Slovenija je raznolika evropska država, ki s prekrasno in povečini ne preveč onesnaženo zeleno krajino predstavlja pravi biser v tem delu Evrope. Kljub vsemu je tudi pri nas človek v preteklosti in ponekod še danes onesnažil velike površine zemljišč.

Evropejci živimo v obdobju, kjer nenehne spremembe krajine in industrija spreminjajo in onesnažujejo okolje. Ohranitev tal pred onesnaževanjem in fizičnim uničenjem ter ohranitev ravnovesja med tlemi in ostalimi deli ekosistema danes in v prihodnje predstavlja eno pomembnejših aktivnosti v slovenskem in evropskem prostoru.

Vzroki onesnaženosti več milijonov ha vrhnje plasti tal so nevarne emisije, zaradi naraščujoče rasti svetovnega prebivalstva in potrebe po materialnih dobrinah, ter posledice obsežne industrijske proizvodnje, intenzivnega kmetijstva, odlaganja odpadkov, aktivnih blat čistilnih naprav in prometa. Tako je lahko vrhnja plast tal s težkimi kovinami onesnažena kot rezultat večih aktivnosti.

Pri ugotavljanju usode in biološke dostopnosti težkih kovin v tleh nam podatek o skupni vsebnosti kovine v tleh poda omejeno informacijo. Težke kovine so v tleh vezane na različne komponente, na različne načine in od teh značilnosti je odvisna njihova mobilnost in biološka dostopnost (Kabala in Singh, 2001).

Težke kovine v okolju pomenijo nevarnost za zdravje ljudi. Daljša izpostavljenost težkim kovinam lahko povzroči hude bolezni, še zlasti dovzetni na težke kovine kot sta Pb in Zn so otroci. Ob konstantnem onesnaženju tal z ioni težkih kovin, tla izgubijo prvotno samoočiščevalno sposobnost.

Tla, ki so s težkimi kovinami onesnažena do mere ko predstavljajo nevarnost za okolje je potrebno očistiti. Za čiščenje tal onesnaženih s Pb in Zn se uveljavljajo predvsem različne tehnike pranja tal z močnim ligandom etilendiamintetraocetno kislino (EDTA). Tehnološki problem čiščenja tal z EDTA, je končna obdelava odpadnih vod obremenjenih z biološko nerazgradljivimi kompleksi med Pb in Zn ter EDTA.

1.1 POVOD ZA IZDELAVO IN NAMEN DIPLOMSKEGA DELA

Diplomska naloga je bila del raziskovalnega projekta razvoja novih metod remediacije s težkimi kovinami onesnaženih tal. Namen diplomskega dela je bil preizkusiti nov postopek pospešene oksidacije pri razgradnji kovinskih kompleksov EDTA v pralno procesni tekočini (PPT) s pomočjo ozona in UV žarkov. Sproščene kovinske ione smo vezali na komercialno dostopen adsorbent Slovakit. Pri poskusih smo uporabili onesnažena tla iz Mežiške doline.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

- predvidevamo, da lahko z metodo pospešene oksidacije, razgradimo kompleks med ligandom EDTA in težko kovino v PPT med postopkom pranja tal, pri katerem sproščene težke kovine vežemo na komercialni adsorbent Slovakit.
- predvidevamo, da takšna uporaba metod pospešene oksidacije omogoča kontinuirano pranje s težkimi kovinami onesnaženih tal in recikliranje PPT v zaprti procesni zanki.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ONESNAŽENOST TAL

V tleh se nalagajo organske in anorganske nevarne snovi, ki ostajajo v njih tudi po prenehanju onesnaževanja, saj nekatere le počasi razpadajo ali se iz tal izločajo (Poročilo o stanju ... , 2002).

Naravna vsebnost kovin v tleh je odvisna od matične podlage. V splošnem je njihova vsebnost večja v kamninah vulkanskega izvora kot sedimentnega izvora. Poleg naravnega izvora kovin poznamo številne antropogene izvore, ki jih imenujemo tudi viri onesnaževanja. Onesnaževanje je lahko razpršeno (posledica emisij, požarov, ...), točkovno (deponije in odlagališča, izlivi ob nesrečah) ali pa linijsko, ki ga zaznamo ob prometnih povezavah (Leštan in sod., 1997).

Učinek nevarnih snovi v tleh je odvisen od njihovih fizikalno-kemijskih lastnosti in lastnosti tal (delež humusa in gline, omočenost, poroznost, pH tal itd.). Po Pickeringu (1986) vpliva na mobilnost težkih kovin v tleh:

- sprememba pH,
- sprememba v ionski moči,
- sprememba v redoks potencialu,
- stabilnost kompleksov med ligandi in težko kovino.

Težke kovine in druge anorganske snovi v tleh se tako vključujejo v številne procese, prehajajo v rastline in dalje v prehrabeno verigo do pridelkov in živil. Eden ključnih problemov težkih kovin in ostalih nevarnih snovi je njihovo spiranje v podtalnico (Poročilo o stanju ... , 2002).

Po Leštanu (2002) vplivajo težke kovine na naslednje procese v tleh:

- trajno vplivajo na mikroorganizme, njihovo število in raznolikosti, mikrobnе procese (upočasniyo razgradnjo organskih snovi v tleh), imajo toksičen vpliv na glive in simbiotske bakterije,
- zavirajo razgradnjo organskih snovi v tleh s tvorjenjem težko razgradljivih kovinsko-organskih kompleksov in inhibicijo hidrolitičnih encimov (inhibirajo encime za depolimerizacijo organskih molekul).

Le redko se zgodi, da so tla onesnažena le z eno kovino, ponavadi je v tleh v večjih koncentracijah sočasno prisotnih več kovin, ki onesnažujejo tla. Koncentracija Pb, Zn, idr. elementov v tleh se je skozi 20. stoletje povečevala zaradi atmosferskih depozitov, ki so posledica plavžarstva Pb in Zn, uporabe pesticidov, prometa in mineralnih gnojil (Leštan, 2002).

Do sedaj so bile izvedene sistematične raziskave onesnaženosti tal na območjih, ki obsegajo približno 13 % ozemlja Slovenije (Poročilo o stanju ... , 2002).

V Sloveniji so tla sorazmerno neonesnažena s težkimi kovinami, imamo pa nekaj žarišč:

- s kadmijem in cinkom onesnaženo območje Celja (Lobnik in sod., 1994),
- s svincem, nikljem in kromom onesnaženo območje Jesenic (Zupan, 1999),
- zaradi rudniško-topilniške dejavnosti je med drugim v Sloveniji prizadeto območje zgornje Mežiške doline, ki je onesnaženo s Pb, Zn in Cd (Ribarič-Lasnik in sod., 1999). Za območje velja, da se je predvsem v preteklosti del kovin spiral v podtalnico,
- onesnažena območja ob glavnih prometnicah, povečini na območju večjih mest, kjer promet ni tekoč (Vidic in sod., 1997).

Onesnaženost s težkimi kovinami zakonsko obravnava Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih emisijskih vrednosti nevarnih snovi v tleh (Uredba ... , 1996).

Z večjimi problemi onesnaženja tal s težkimi kovinami, kot v Sloveniji se spopadajo v drugih evropskih državah, kjer je z njimi onesnaženo več milijonov hektarjev kmetijskih površin (Flathmann in Lanza, 1998).

2.2 TEHNIKE REMEDIACIJE TAL

Remediacija tal je izraz za čiščenje onesnaženih tal (ang. *remedy*- zdravilo).

Zelo onesnažena tla so mrtva in posledično izgubijo samoočiščevalno sposobnost. Taka tla so nevarna za okolje in za pridelavo hrane, zato jih je potrebno očistiti (Leštan, 2002).

Na določitev o čiščenju in izbiri metode remediacije tal vplivajo naslednji vidiki:

- lastnosti tal in onesnažila,
- zakonodaja,
- sociološki vidik,
- finančna sredstva.

Dovoljeno onesnaženje se razlikuje glede na rabo tal. Za tla, namenjena pridelavi hrane, so zakonodajna merila strožja kot npr. za tla v okolici industrijskih objektov (Leštan, 2002).

Remediacijo lahko izvršimo na mestu onesnaženja (*in situ*- postopek), lahko pa onesnažena tla izkopljemo in jih kasneje čistimo kje drugje (*ex situ*- postopek). *In situ* postopek je v primerjavi z *ex situ* postopkom cenejši, a je čas tretiranja ponavadi daljši (Leštan, 2002).

Po Leštanu (2002) remediacijo ali čiščenje tal delimo na fizikalno-kemijske in biološke metode (bioremediacija). Postopki remediacije onesnaženih tal omogočajo:

- uničenje ali kemijsko spremembo molekularne strukture onesnažila v neškodljivo obliko,

- odstranitev onesnaženih tal. Najosnovnejša oblika je izkop in kasnejše deponiranje onesnaženih tal na zato primernem mestu. Postopek ne zagotavlja trajnostne rešitve,
- metode ekstrakcije, ki temeljijo na izpiranju tal s topili, ekstrakciji hlapov onesnažil, termični desorpciji onesnažil iz tal in termičnem uničenju–sežigu onesnaženih tal,
- nepovratno imobilizacijo onesnažil, ki jo dosežemo, ko v tla dodajamo razne dodatke k tlom.

Najpreprostejša načina remediacije sta nadzorovano naravno zmanjševanje onesnaženja ter izkop in odvoz onesnaženih tal. Pri naravnem zmanjševanju onesnaženja tal, tla nadzorovano čistimo s pomočjo naravnih faktorjev, kot so izhlapevanje, odtekanje, fotolitska razgradnja, naravno biološko in kemično čiščenje onesnaženih tal (Leštan, 2002).

Izkop in deponiranje onesnaženih tal je bil v preteklosti glavni način čiščenja tal. Vendar ta metoda ne zagotavlja trajnostno očiščenje tal. Pri uporabi te metode potrebujemo različna regulatorna odobriila, kako ravnati s takšnimi tlemi (Peters in Shem, 1992).

Po Leštanu (2002) med kompleksnejše in najpomembnejše metode remediacije tal spadajo fizikalno-kemijske metode, med katerimi poznamo sledeče postopke čiščenja kontaminiranih tal:

- izpiranje tal z vodnimi raztopinami. Za boljšo ekstrakcijo pri tleh onesnaženih s težkimi kovinami pogosto uporabljamo vodo, ki ji dodamo ligande težkih kovin, na primer etilendiamintetraocetno kislino (EDTA) ali dodatke površinsko aktivnih snovi (detergentov). V zadnjem času se uporablja tudi metoda biološkega izpiranja tal z žveplovimi bakterijami. Pri izpiranju tal lahko uporabljamo *in situ* ali *ex situ* postopek,
- solidifikacija in stabilizacija temelji na mehanskem zbujanju tal, ali iniciranju kratkih sunkov stisnjenega zraka ali vode, kjer z drobljenjem-frakturiranjem večjih kosov materiala v tleh, pospešimo vezavo onesnažil na talne delce. Poleg vezave na aktivno površino talnih delcev, lahko organska in anorganska onesnažila neškodljivo imobiliziramo, solidificiramo in stabiliziramo tudi z različnimi aditivi, recimo elektrofilterskim pepelom, cementom ali drugimi snovmi, ki jih dodajamo v tla. Tla onesnažena s težkimi kovinami lahko obdelamo z apnom. Pri tem zvišamo pH, kar povzroči zmanjšanje topnosti in s tem manjšo biološko dosegljivost številnih težkih kovin in s tem manjše prehajanje težkih kovin iz tal v prehrabeno verigo. Svinec v tleh lahko stabiliziramo z dodatkom fosfatov npr. v obliki apatita. Apatit se v talni vodi najprej raztopi in se potem, ko Ca nadomesti Pb, spet izobori, kot netopna sol,
- redukcija, oksidacija in dehalogenacija spadajo med *ex situ* postopke kemijske transformacije organskih onesnažil, ki ga sestavlja več operacij (izkop, sejanje in priprava tal za kemijsko reakcijo). Kot sredstva za oksidacijo onesnažil se

uporabljajo ozon, vodikov peroksid in klor. Postopek dehalogenacije halogeniranih onesnažil poteka v posebnih reaktorjih z dodatkom natrijevega bikarbonata in segrevanjem zmesi do 330 °C,

- sežig spada med *ex situ* postopke, kjer izkopana z organskimi onesnažili kontaminirana tla pri visokih temperaturah med 870 in 1200 °C sežgemo. Metoda je med vsemi tehnikami remediacije tal najdražja vendar pa 100 % učinkovita. Nevarnost pri sežigu tal je v nastanku strupenih dioksinov, ki se pojavijo če temperatura incineracije ni dovolj visoka, ali pa nastanek PAHov, če ni na voljo dovolj kisika. Emisije, ki nastajajo pri sežiganju, so zakonsko strogo omejene, kar poleg visoke cene uporabljene energije najbolj vpliva na ceno metode.

Med metodami bioremediacije, pri katerih so v remediacijo s težkimi kovinami onesnažena tla vključeni živi organizmi, genetsko spremenjene rastline in encimi, so najpomembnejše sledeče:

- fitoremediacija je uporaba rastlin za *in situ* postopek čiščenja z anorganskimi ali organskimi onesnažili onesnaženih tal ter voda. Za odstranjevanje onesnažil se uporabljajo rastline, ki lahko kovine akumulirajo (fitoekstrakcija), zmanjšajo njihovo mobilnost (fitoimobilizacija), zmanjšajo biološko dostopnost (fitostabilizacija) ali v metabolizmu transformirajo onesnažila v hlapne snovi (fitovolatilizacija) (Salt in sod., 1998),
- biostimulacija je *in situ* postopek remediacije. Z dodajanjem hranil in akceptorjev elektronov, ter z vzdrževanjem primerne vlage tal stimuliramo naravno prisotne populacije mikroorganizmov v tleh, ki lahko razgradijo organska onesnažila. Najpogosteje se uporablja biostimulacija s prezračevanjem-bioventing. Pri tej metodi vpihujemo zrak v tla, s tem stimuliramo mikrobnim metabolizem in razgradnjo onesnažil. Metoda je primerna za propustna tla, kjer je gladina podtalnice nizka (Leštan, 2002),
- bioaugmentacija spada med *in situ* ali *ex situ* postopke bioremediacije tal, kjer stimuliramo naravno prisotne populacije mikroorganizmov z dodajanjem-inokulacijo posebej izbranega in vzgojenega seva ali konzorcija več sevov mikroorganizmov v tla. Zanimiv primer je bioaugmentacija tal z lesnimi glivami (Leštan, 2002).

2.3 IZPIRANJE TAL

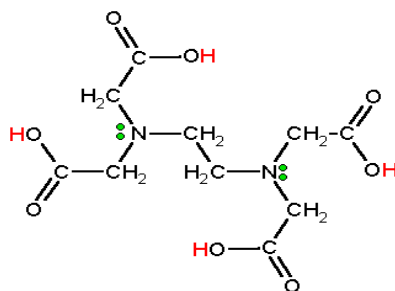
V zadnjem času je sprejeto nekaj predpisov, ki znižujejo dovoljen vnos težkih kovin v okolje. Vendar čiščenje kontaminiranih tal še naprej ostaja izziv. Eden od načinov za trajno rešitev predstavlja postopek izpiranja oz. pranja tal (soil washing), pri katerem s pralno procesno raztopino (ekstrakcijsko tekočino), ki vsebuje kisline ali ligande ločimo onesnažilo od talnih delcev (Udovič in Leštan, 2007).

Tehnično metoda izpiranja onesnaženih tal vključuje tri postopke (Udovič in Leštan, 2007):

- ekstrakcijo tal, ki poteka *ex situ* v reaktorjih za izpiranje tal,
- izpiranje tal *in situ*, to je omejeno za območja onesnaženosti, ki se nahajajo nad nepropustnimi plastmi, da lahko topilo skupaj z izpranimi onesnažili zajamemo in prečrpamo na površje,
- izpiranje tal *ex situ*, kjer vodna raztopina na podlagi gravitacije pronica skozi pripravljen kup tal ali talno kolono. Proces spada med operacijsko enostavnejše metode.

Topnost težkih kovin povečamo z dodatkom ligandov in anorganskih kislin v tla. Anorganske kisline topijo karbonate in znižajo pH talne raztopine ter povečajo topnost težkih kovin v pralni raztopini. Odkar je znano, da raztopine kislin slabšajo fizikalno-kemične lastnosti tal se bolj kot kisline uporabljajo ligandi (Xu in Zhao, 2005).

Med pomembnejše skupine ligandov sodijo aminopolikarboksilne kisline. To so spojine, ki vsebujejo nekaj karboksilnih skupin vezanih na enega ali več dušikovih atomov. Najpogosteje uporabljena aminopolikarboksilna kislina je EDTA (Buchelli–Witschel in Egli, 2001).



Slika 1: Šestvezni ligand etilendiamintetraocetna kislina (EDTA).

Peters je ugotovil, da lahko pri izpiranju tal z uporabo liganda EDTA enostavno in učinkovito odstranimo Pb iz tal (Peters, 1999).

EDTA ima kot ligand afiniteto na težki kovini kot sta Pb in Zn, ta se kaže v tvorbi različnih vodotopnih in stabilnih kompleksov (Pichtel J. in Pichtel T.M., 1997; Martell in Smith, 2003).

Učinkovitost tvorbe kovinsko kelatnih kompleksov ligandov opredeljuje t.i. stabilnostna konstanta.

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

V enačbi 1 predstavlja $[K_s]$ konstanto stabilnosti, $[Me]$ koncentracijo kovinskega iona, $[L]$ koncentracijo liganda ter $[MeL]$ koncentracijo ravnotežnega kompleksa kovine z ligandom (Wilkinson in sod., 1987).

Preglednica 1 prikazuje logaritem tvorbenih konstant stabilnosti EDTA s Pb^{2+} , ki znaša 17,9-18,1 za Zn^{2+} pa 16,4 (Bucheli-Witschel in Egli, 2001), kar pomeni močno vezavo liganda na svinčeve oz. cinkove ione.

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

Kovinski ion	Log K _{MeEDTA}
Pb^{2+}	17,9 -18,1
Zn^{2+}	16,4
Cu^{2+}	18,7
Fe^{2+}	14,3
Fe^{3+}	25,0
Al^{2+}	16,5
Mg^{2+}	8,8

Elliott in Peters (cit. po Peters in Shem, 1992) menita, da je pri izbiri ligandov za remediacijo tal potrebno upoštevati:

- o ligandi naj tvorijo stabilne komplekse s kovinami v širokem pH razponu,
- o ligandi in kovinsko-kelatni kompleksi naj imajo visoko stopnjo biološke nerazgradljivosti (posebno, če ligande mislimo reciklirati ali ponovno uporabiti),
- o kovinsko-kelatni kompleks, se naj še ne bi adsorbiral v tleh,
- o ligandi naj ne bodo toksični in škodljivi okolju,
- o ligandi naj bodo poceni.

2.3.1 Odstranjevanje EDTA iz pralne raztopine

Eden ključnih problemov tehnologij remediacije tal pri katerih uporabljamo EDTA je ločitev kovinsko-kelatnih kompleksov EDTA-težka kovina iz pralne procesne raztopine oz. ekstrakcijske tekočine (Leštan in Finžgar, 2006).

EDTA je toksičen (Sillanpaa in Oikari, 1996; Dirilgen, 1998) in slabo kemijsko, foto in bio-razgradljiv v tleh. Iz procesne raztopine ga je potrebno odstraniti predno le to varno izpustimo (Nortemann, 1999).

Pri kovinsko-kelatnem kompleksu v ekstrakcijski tekočini med Pb in EDTA sta Kim in Ong (1999) predvidela zamenjavo Pb z Fe ioni pri nizkem pH. Kasneje sta Fe^{3+} pri visokem pH ločila od EDTA. Ta metoda omogoča ponovno uporabo in recikliranje EDTA.

Di Palma (2003a) je najprej z evaporacijo odstranil 75 % volumna ekstrakcijske raztopine. Sledilo je kisanje, ki je omogočilo več kot 90 % obarjanje kovinsko-kelatnih kompleksov EDTA. Isti znanstvenik (Di Palma, 2003b) je predlagal zmanjšanje volumna ekstrakcijskega produkta s pomočjo povratne osmoze.

Da bi tretirali onesnažene odpadne vode nuklearne industrije in druge odpadne vode onesnažene z EDTA, so (Gilbert in Hoffmann-Glewe, 1990; Korhonen, 2000; Munoz in von Sonntag, 2000; Chitra, 2003) uporabili metodo pospešene oksidacije (ang.- advanced oxidation processes ali AOP).

Metoda pospešene oksidacije temelji na uporabi ozona (O_3), peroksida (H_2O_2), ultravijoličnih valov, UV žarkov in Fentonovega reagenta (Fe^{3+} , H_2O_2), ki povzročijo nastanek prostih hidroksilnih radikalov (HO^\bullet). To so močni, učinkoviti in nespecifični oksidirajoči radikali. Najpogosteje se pri tretiranju uporablja ozon. Ozon oksidira organsko snov na dva načina. Z direktno oksidacijo z molekularnim O_3 ali s pomočjo nastalih prostih hidroksilnih radikalov.

Gilbert in Hoffmann-Glewe (1990) sta pri tretiranju z ozonom opazila drastično zmanjšanje EDTA v vodni raztopini. Odkrila sta tudi različne degradacijske produkte, kot so etilendiamin diacetat, iminodiacetat, nitrilotriacetat, oksalna kislina.

Koncentracija hidroksilnih radikalov je pri normalnem tretiranju z ozonom majhna. Pri proizvodnji hidroksilnih radikalov, (ozon v kombinaciji z UV žarki) prihaja do prevlade oksidacije s hidroksilnimi radikali nad molekularno oksidacijo z ozonom (Hoigane in Bader, 1976).

Ozon se uspešno uporablja tudi pri oksidaciji dolgoživih organskih onesnažil v tleh, kjer omogoča hitro razgradnjo onesnažil, kot so poliaromatski ogljikovodiki, klorirana organska onesnažila in naftni produkti, ki imajo nizko stopnjo raztapljanja v vodi in so slabo biorazgradljivi (Masten in Davies, 1997).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Tla

V poskusu smo uporabili vrtna tla onesnažena s Pb in Zn, ki so bila pripeljana iz Polane v Mežiški dolini. Zaradi več kot 300 letne rudarske zgodovine Mežiške doline je vsebnost Pb in Zn v tleh posledica stoletnih emisij topilnice svinca in cinka. Vsebnost celokupnega Pb v tleh je znašala 1504 mg kg^{-1} suhih tal, vsebnost Zn pa 1285 mg kg^{-1} suhih tal. Uredba (1996) določa, da je kritična vsebnost za Pb 530 mg kg^{-1} , kar je skoraj trikrat manj od naših tal. Pri Zn je kritična vsebnost 720 mg kg^{-1} kar je skoraj dvakrat manj od uporabljenih tal.

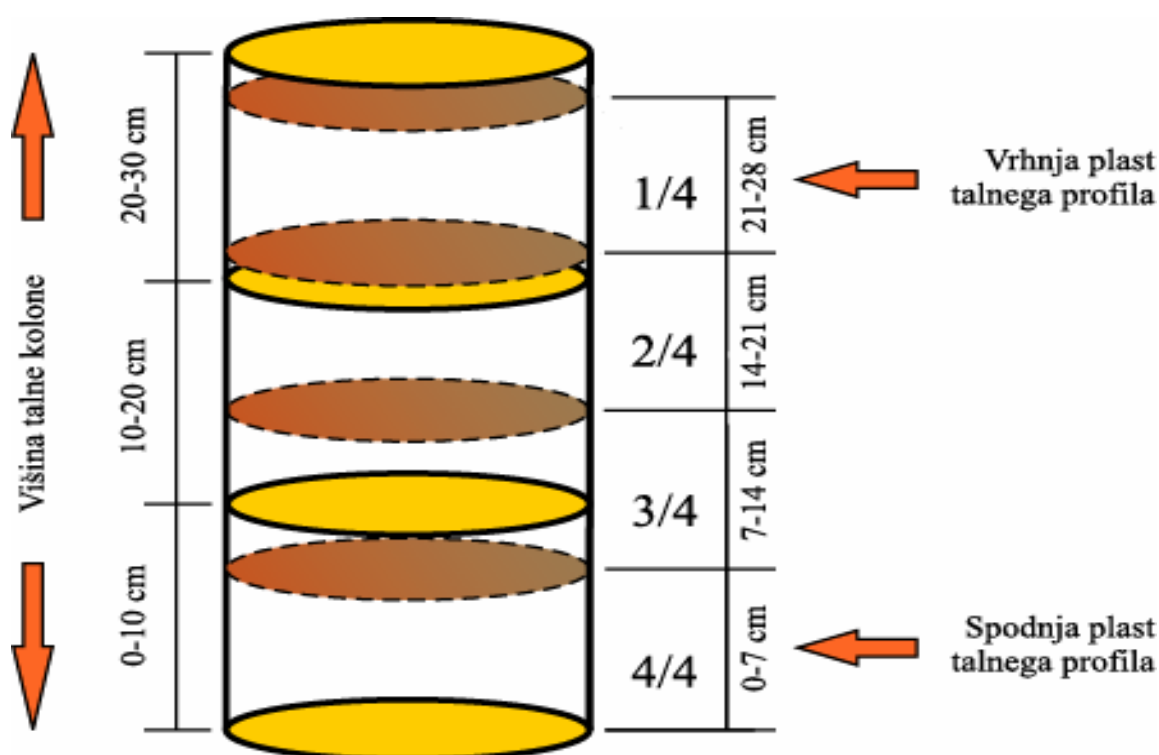
Osnovne pedološke lastnosti tal, ki smo jih kasneje uporabili pri poskusih (Preglednica 2), so določili delavci CPVO.

Preglednica 2: Osnovne pedološke lastnosti tal uporabljenih v poskusih.

Lastnosti tal	Vrednost
pH (CaCl_2)	6,6
Organska snov (%)	6,2
P [$\text{mg P}_2\text{O}_5$ 100g^{-1} tal]	51,9
K [$\text{mg K}_2\text{O}$ 100g^{-1} tal]	12,2
C (%)	3,6
N skupni (%)	0,28
C/N razmerje	12,9
CEC [mmol C^+ 100g^{-1}]	24,3
Teksturni razred	I (ilovica)
Pesek (%)	47,0
Melj (%)	39,0
Glina (%)	14,0
CO_3^{2-} (%)	2,48

3.1.2 Talne kolone

Uporabili smo talne kolone sestavljene iz treh PVC obročev višine 10 cm in premera 15 cm. Najnižji obroč kolone je imel pritrjen naluknjjan podstavek za odtekanje vode v katerega smo z notranje strani položili zaščitno mrežico, ki je preprečila izpust tal. Med obroče smo vstavili usmerjevalni distančni obroč, ki je usmerjal tok vode proti sredini kolone in obenem preprečeval odtekanje vode po stenah obročev. Stike med PVC obroči smo zlepili s silikonskim kitom preko katerih smo namestili 5 cm široko elastično gumo. Shematična sestava talne kolone (Slika 2) je prikazana spodaj.



Slika 2: Shematični prikaz sestave talne kolone.

1.3 Ligand

Pri poskusih smo uporabljali sintetični kelatni ligand EDTA (Kemika) z molsko maso $372,2 \text{ g mol}^{-1}$ v obliki di-natrijeve soli ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ki smo jo raztopili v vodi. Pri ugotavljanju pretočnosti tal, ki je bila del predposkusa smo EDTA uporabili v dveh različnih koncentracijah $2,5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal in $10 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal. Pri glavnem kolonskem poskusu v digestoriju smo pri obravnavanjih uporabili ligand EDTA v dveh različnih koncentracijah $2,5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal in $5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal.

3.1.4 Ozon

Ozon smo pridobivali s pomočjo ozonatorja (V-4, Crystal Air, Surrey, Britanska Kolumbija, Kanada), naprave, ki je omogočala proizvodnjo O_3 iz O_2 , katerega smo s pretokom $0,45 \text{ L min}^{-1}$ dostavljali v ozonator. Na podlagi predhodnih poskusov, ki sta jih izvedla Leštan in Finžgar (2006) je ugotovljeno, da pri procesu ozonacije, ki se vrši v stekleni posodi s poroznim razpršilcem oz. difuzorjem, lahko v vodni raztopini dosežemo koncentracije ozona, do $14,2 \pm 1,2 \text{ mg L}^{-1}$. Koncentracija ozona je bila določena s pomočjo indigo kolorimetrične metode.

3.1.5 UV žarnica

V poskusu smo uporabili tri 8W UV žarnice (MK-8, Lenntech, Delft, Nizozemska), dolžine 320 mm, ki so bile umeščene v kvarčno steklo ter v ohišje iz nerjavečega jekla. UV žarnico smo ohlajali z vodo v PVC ceveh ovitih okoli ohišja.

3.1.6 Slovakit

Komercialni adsorbent Slovakit (IPRES, Bratislava, Slovaška), je mašanica naravnih materialov kot so dolomit, diatomejske zemlje, alginit, bentonit, zeolit in smectit. Slovakit smo v našem diplomskem delu uporabili kot adsorbent, ki po razgradnji kovinsko-kelatnega kompleksa s pospešeno oksidacijo z O_3/UV , veže sproščene težke kovine.

3.1.7 Filtri za Slovakit

Pri poskusu smo uporabili dve vrsti filtrov, velike in majhne. Velike filtre, ki so bili nameščeni na zaporednem mestu za UV žarnico smo enostavno skonstruirali iz dveh zgornjih delov PVC puhalk. Med oba dela puhalk smo vstavili dva naluknjana patentna kovinska pokrova. V patentna kovinska pokrova smo namestili tudi PVC mrežico, ki je med procesom preprečila izgubo Slovakita. Zaradi boljšega tesnenja in prenašanja velikih pritiskov v samem filtru smo stik med obema puhalkama oblepili s teflonskim tesnilnim trakom. Majhne filtre smo sestavili iz dveh zgornjih delov prozornih plastičnih steklenic za hranjenje vzorcev. Prav tako smo med obe zgornji polovici plastičnih steklenic namestili dva naluknjana PVC pokrova in jih zaščitili z mrežico, ki je preprečila izgubo komercialnega adsorbenta Slovakita. Tudi pri konstrukciji majhnih filtrov smo zaradi boljšega tesnenja in prenašanja visokih pritiskov, stik obeh delov oblepili s teflonskim tesnilnim trakom. V obe vrsti filtrov smo dodali nepresejan Slovakit. Filtre smo pred uporabo prečistili tako, da smo jih nekaj ur izpirali z destilirano vodo.

3.2 METODE

3.2.1 Eksperimentalne metode

3.2.1.1 Pretočnost tal

Pretočnost tal je merilo za hitrost gibanja vode skozi talni profil, ki vpliva na izpiranje hranil iz površine v globino tal, na učinkovitost izrabe vode za rastline, ter na erozivnost tal. Določitev hidravlične prevodnosti tal je bil eden od predposkusov. Predno smo napolnili kolone smo določili vlago v tleh. Iz pripravljenih vlažnih tal smo odvzeli in stehtali štiri vzorce tal, jih dali v porcelanaste čaše ter jih tri ure sušili pri temperaturi 60 °C. Po končanem sušenju smo vzorce ponovno zatehtali in iz dobljenih rezultatov izračunali delež vode v tleh. Tri kolone smo napolnili z 4500 g zračno suhih tal. Pod vsako kolono smo postavili zbiralno posodo iz katere smo s peristaltično črpalko črpali vodo na vrh posamezne kolone. V vsako zbiralno posodo smo na začetku dolili 1521 mL navadne vode, kasneje smo v samem procesu skupaj dolili v kolono št.1 400 mL, št.2 650 mL v št.3 pa 400 mL navadne vode. Zbiralna posoda z vodo kolone št.1 ni vsebovala EDTA, v zbiralno posodo kolone št.2. smo dodali 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal v zbiralno posodo kolone št.3 pa 10 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Pri poskusu pretočnosti tal smo spremljali pretok pralno procesne oz. ekstrakcijske tekočine. Začetni pretok je znašal 5,1 mL min⁻¹. Pretok smo povečevali za 30 % in pazljivo gledali kdaj se bodo tla v koloni zasičila z PPT. Hitrost pretoka pri kateri so se tla zasičila smo v nadaljevanju uporabili pri zasnovi glavnega poskusa.

3.2.1.2 Sorbcijska sposobnost Slovakita

Sposobnost komercialnega adsorbenta Slovakita za vezavo težkih kovin smo testirali v preprostem inkubacijskem poskusu s tremi ponovitvami. Za poskus smo pripravili 1000 mL vodne raztopine v katero smo dodali 470,5 mg Pb/L [Pb(NO₃)₂], 71,5 mg Zn/L [ZnCl₂], 81,95 mg Fe/L [FeCl₃×6H₂O] in 270,75 mg Ca/L [CaCl₂×2H₂O]. V nadaljevanju smo natehtali 0,5 g, 1 g, 2,5 g, 5 g, 7,5 g in 10 g Slovakita. Različne zatehte Slovakita smo v treh ponovitvah shranili v 250 mL erlenmajerice z zamaški in jih prelili s pripravljeno 100 mL vodno raztopino in pustili stati čez noč. Po 24 urah smo odvzeli vzorce vodne raztopine in z metodo atomske absorpcijske spektrofotometrije (AAS, Parkin Elmer 1100) izmerili delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%).

3.2.1.3 Kontinuirano čiščenje pralno procesne tekočine pri uporabi različnih kombinacij metod pospešene oksidacije

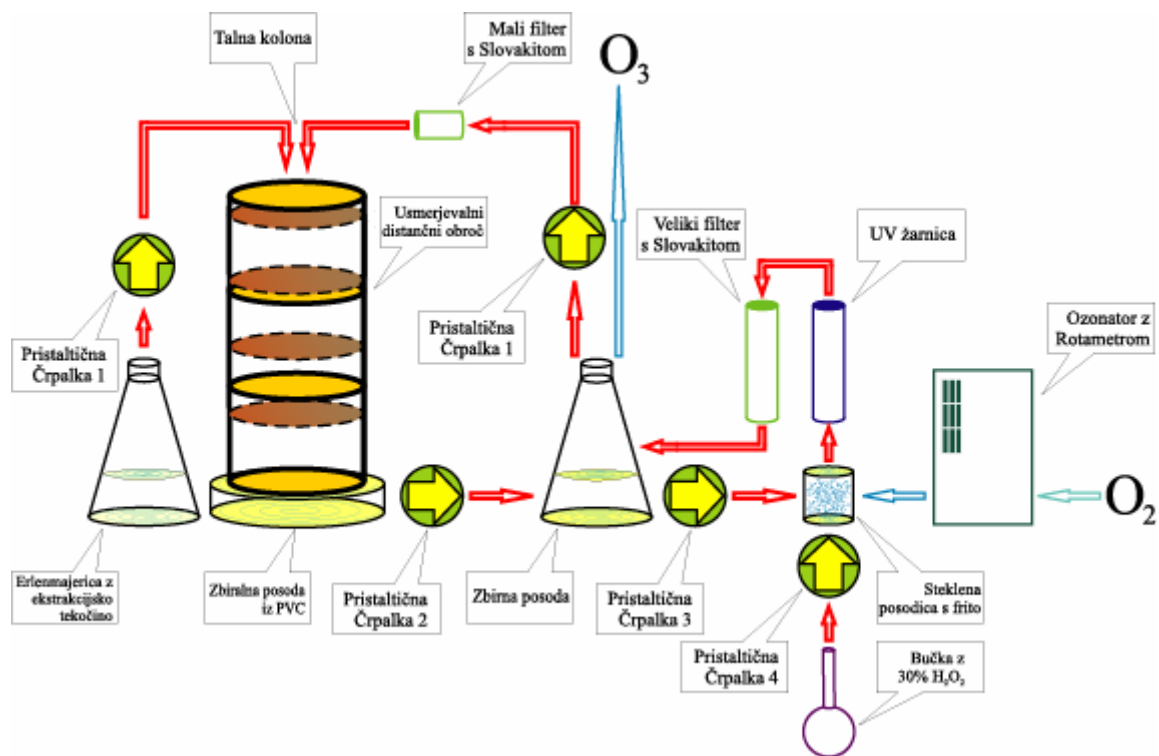
Kot prikazuje preglednica 3 smo zasnovali kolonski poskus v zaprti procesni zanki s štirimi obravnavanji v treh ponovitvah. Čas, ki ga PPT potrebuje, da preide skozi celo eksperimentalno ponovitev imenujemo cikel.

Preglednica 3: Poskusne kombinacije.

Obravnavanje	Št. ciklov / Čas tretiranja	Koncentracija EDTA	Ozonator	UV žarnice	100 mL 30 % H ₂ O ₂
1	6 ciklov po 100 minut	2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal	vklučen	vklučene	/
2	6 ciklov po 100 minut	2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal	vklučen	vklučene	dodajali prvih 100 minut
3	6 ciklov po 100 minut	2,5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal	izključen prvih 100 minut	vklučene	dodajali prvih 100 minut
4	12 ciklov po 100 minut	5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal	vklučen	vklučene	/

- obravnavanje 1 je obsegalo šest 100 minutnih ciklov, pripravljena ekstrakcijska tekočina je vsebovala 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal, pri samem tretiranju smo vseskozi imeli vključen ozonator in UV žarnice,
- obravnavanje 2 je obsegalo šest 100 minutnih ciklov, pripravljena ekstrakcijska tekočina je vsebovala 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal, pri samem tretiranju smo prvih 100 minut dodajali 100 mL 30 % H₂O₂, vseskozi smo imeli vključen ozonator in UV žarnice,
- obravnavanje 3 je obsegalo šest 100 minutnih ciklov, pripravljena ekstrakcijska tekočina je vsebovala 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal, pri samem tretiranju smo ob izključenem ozonatorju prvih 100 minut dodajali 100 mL 30 % H₂O₂, po 100 minutah smo ozonator ponovno vključili, vseskozi smo imeli vključene UV žarnice,
- obravnavanje 4 je obsegalo dvanajst 100 minutnih ciklov, pripravljena ekstrakcijska tekočina je vsebovala 5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal, pri samem tretiranju smo vseskozi imeli vključen ozonator in UV žarnice.

Posamezno kolono (Slika 2) smo napolnili s 4500 g zračno suhih tal do višine 28 cm. S postopnim polnjenjem posameznega obroča kolone, smo dobili enakomerno napolnjeno in s talnimi delci ne preveč zbito talno kolono. Vsa obravnavanja so v treh ponovitvah potekala na istem vzorcu tal. Zasnova kolonskega poskusa (Slika 3) je prikazana spodaj. Zaradi dela z ozonom je poskus potekal v digestoriju.



Slika 3: Zasnova kolonskega poskusa.

Vsa štiri obravnavanja smo razdelili v dva dela. Prvi del, ekstrakcija, je obsegal 24 urno tretiranje talnih delcev v koloni z ekstrakcijsko tekočino EDTA. Tu so nastali kovinski kompleksi Pb-EDTA in Zn-EDTA. Drugi del, ki je potekal v enoti za tretiranje pralno procesne tekočine je obsegal uporabo postopkov pospešene oksidacije, kjer smo s pomočjo O_3 in UV ter komercialnega adsorbenta postopno zmanjševali vsebnost težkih kovin Pb in Zn v PPT.

3.2.1.3.1 Obravnavanje 1

Tretiranje onesnaženih talnih delcev smo pričeli s 24 urno ekstrakcijo. Ker je kapaciteta za zadrževanje vode v tleh znašala 1521 mL na $4,5 \text{ kg}^{-1}$ zračno suhih tal, smo pripravili 1600 mL/kolono začetne ekstrakcijske raztopine z $2,5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal, ki smo jo s peristaltično črpalko (1, Slika 3) preko dveh silikonskih cevk s skupnim pretokom 30 mL min^{-1} 24 ur kontinuirano dovajali na vrh kolone. Pod kolono smo postavili zbirno posodo iz PVC v katero se je stekala ekstrakcijska tekočina, ki je potovala skozi talni profil kolone. 24 urni ekstrakciji je sledilo čiščenje PPT z uporabo metod pospešene oksidacije,

kjer smo s pomočjo peristaltične črpalke (2, Slika 3), PPT izpod kolone prečrpali v osrednjo stekleno zbirno posodo, od tu naprej pa pri pretoku 150 mL min^{-1} s peristaltično črpalke (3, Slika 3) v stekleno posodico s frito, v katero smo s pomočjo ozonatorja pri pretoku $0,45 \text{ L min}^{-1}$ dovajali pridobljeni O_3 . Zaradi boljše ozonacije PPT smo O_3 dovajali skozi fritu. Ozonirano PPT smo iz steklene posodice dovajali v sistem z UV žarnicami. Prehod PPT skozi sistem ozoniranja in UV žarnic je omogočil nastanek hidroksilnih radikalov. Od tu naprej je PPT prehajala v veliki filter s komercialnim adsorbentom Slovakit-om. PPT z nižjo vsebnostjo Pb in Zn, smo vodili nazaj v zbirno posodo. V nadaljevanju smo 'očiščeno' PPT s peristaltično črpalke (1, Slika 3) črpali iz zbirne posode skozi majhne filtre s komercialnim adsorbentom Slovakit-om na vrh kolone in zaključili krogotok oz. cikel PPT v zaprti procesni zanki, ki je trajal 100 minut. Obravnavanje 1 je trajalo šest ciklov po 100 minut. Na začetku in po koncu vsakega cikla posameznega obravnavanja smo na vrhu kolone in spodaj iz zbiralne posode odvezemali reprezentativne vzorce PPT. Sproti smo opravljali meritve električne prevodnosti, temperature in meritev pH, kasneje pa smo s pomočjo metode AAS (Parkin Elmer 1100) v shranjenih reprezentativnih vzorcih merili vsebnost Pb in Zn. Med samim postopkom smo v drugem delu obravnavanja 1, natančneje po 300 minuti oz. po tretjem ciklu vse filtre s Slovakitom obrnili preko osi za 180° . Pri samem postopku smo zaradi odzemanja reprezentativnih vzorcev količino izgubljene PPT nadomestili z dodatnim dolivanjem navadne vode v zbirno posodo pod posamezno kolono. Skupna količina dolite vode je pri obravnavanju 1 za vsako kolono posebej znašala 300 mL.

3.2.1.3.2 Obravnavanje 2

Pred začetkom vsakega obravnavanja smo očistili zbirni posodi, posodico s frito in rabljene filtre s Slovakit-om zamenjali z novimi. Menjali smo tudi silikonske vmesnike za črpanje tekočine pri peristaltični črpalke 2 in 3. Ponovili smo 24 urno ekstrakcijo spiranja talnih delcev skozi kolone, v pripravljeno 260 mL/kolono ekstrakcijski tekočini z $2,5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal. Po pretečenih 24 urah smo vsako poskusno kolono dodatno spirali z 1 L navadne vode. Kasneje smo ponovili postopek prečrpavanja PPT iz zbiralne posode. Sledilo je čiščenje PPT z uporabo metod pospešene oksidacije. Obravnavanje 2 je v uvodnih 100 minutah oz. ciklu 1 potekalo nekoliko drugače. Razlika v primerjavi z obravnavanjem 1 je bila v dodajanju $100 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$, ki smo ga dodajali s peristaltično črpalke (4, Slika 3) pri pretoku 1 mL min^{-1} , vseskozi smo imeli vključen ozonator in UV žarnice. V ostalih 500 minutah oz. petih ciklih je obravnavanje 2 potekalo enako kot predhodno obravnavanje 1. Drugo obravnavanje je trajalo šest ciklov po 100 minut. Zaradi odzemanja reprezentativnih vzorcev smo količino izgubljene PPT nadomestili z dodatnim dolivanjem navadne vode v zbirno posodo pod posamezno kolono. Skupna količina dolite vode je pri obravnavanju 2 za vsako kolono posebej znašala 300 mL.

3.2.1.3.3 Obravnavanje 3

Za 24 urno ekstrakcijo spiranja talnih delcev skozi kolone smo pripravili 260 mL/kolono ekstrakcijske tekočine z $2,5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal. Po opravljeni ekstrakciji smo vsako kolono posebej dodatno spirali, tokrat z 1150 mL navadne vode. Ponovili smo postopek prečrpavanja PPT iz zbiralne posode. Sledilo je čiščenje PPT z uporabo metod pospešene

oksidacije. V uvodnih 100 minutah oz. ciklu 1 smo s pomočjo peristaltične črpalke 4 pri pretoku 1 mL min^{-1} dodajali $100 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$. Obravnavanje 3 je v primerjavi z obravnavanjem 2 potekalo drugače, tokrat smo v uvodnih 100 minutah cikla 1 imeli izključen ozonator, UV žarnice so bile vseskozi vključene. V ostalih 500 minutah oz. petih ciklih je obravnavanje 3 potekalo na isti način kot obravnavanje 1 in 2. Tretje obravnavanje je trajalo šest ciklov po 100 minut. Ponovno smo zaradi odvzemanja reprezentativnih vzorcev količino izgubljene PPT nadomestili z dodatnim dolivanjem navadne vode v zbirno posodo pod posamezno kolono. Skupna količina dolite vode je pri obravnavanju 3 za kolono 2 in kolono 3 znašala 300 mL . Različna je bila količina dolite vode v kolono 1. V času petega cikla nam je počil eden izmed silikonskih vmesnikov za črpanje PPT na peristaltični črpalki 3, posledično je skupna količina dolite vode znašala 850 mL .

3.2.1.3.4 Obravnavanje 4

$5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal ekstrakcijske tekočine smo za vsako kolono posebej pri 24 urni ekstrakciji spiranja talnih delcev skozi kolone pripravili v 500 mL . Po ekstrakciji smo posebej vsako kolono dodatno spirali z 700 mL navadne vode. Ponovili smo postopek prečrpavanja PPT iz zbiralne posode. Sledilo je čiščenje PPT z uporabo metod pospešene oksidacije. Obravnavanje 4 je potekalo po istem postopku kot obravnavanje 1, kjer nismo dodajali $100 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ vendar smo vseskozi imeli vključen ozonator in UV žarnice, ki sta ozonirala in žarčila PPT. Med samim postopkom smo v drugem delu obravnavanja 4, natančneje po 600 minuti oz. po šestem ciklu vse filtre s Slovakitom obrnili preko osi za 180°C . Obravnavanje 4 je trajalo dvanajst ciklov po 100 minut. Ponovno smo zaradi odvzemanja reprezentativnih vzorcev količino izgubljene PPT nadomestili z dodatnim dolivanjem navadne vode v zbirno posodo pod posamezno kolono. Skupna količina dolite vode je pri obravnavanju 4 za kolono 2 in kolono 3 znašala 600 mL . Različna je bila količina dolite vode v kolono 1. V času 1 cikla nam je ponovno počil eden izmed silikonskih vmesnikov za črpanje PPT na peristaltični črpalki 3, tako je skupna količina dolite vode znašala 950 mL .

3.2.2 Analitske metode

3.2.2.1 Določanje skupne vsebnosti Pb in Zn v posameznih plasteh talne kolone

Vsebnost svinca in cinka v talnih vzorcih smo določali po razklopu z zlatotopko (ISO 11466, 1995; ISO/DSI 11047, 1995). Tla posamezne kolone (Slika 2) smo razdelili na štiri po višini 7 cm enako debele valjaste plasti z označbami: vrhnja plast talnega profila - 1/4 ($21\text{-}28 \text{ cm}$), 2/4 ($14\text{-}21 \text{ cm}$), 3/4 ($7\text{-}14 \text{ cm}$), spodnja plast talnega profila - 4/4 ($0\text{-}7 \text{ cm}$). Poskus z zlatotopko smo opravili v dveh delih, najprej smo uporabili 6 reprezentativnih vzorcev kasneje še ostalih 6 vzorcev tal. Reprezentativne vzorce, katere smo po razdrtju kolone odvzeli iz posameznih plasti, smo najprej strli v ahatni terilnici in jih presejali skozi sito s premerom luknjic $150 \mu\text{m}$. Kasneje smo v reakcijsko posodo zatehtali 3 g vzorca ter dodali 21 mL HCl in 7 mL HNO_3 . Vzorce smo pri sobni temperaturi inkubirali 16 ur. V nadaljevanju smo 2 uri s povratnim hladilnikom postopoma segrevali reakcijske posode. Ohlajene reakcijske mešanice smo prefiltrirali v 100 mL bučke in jih do oznake razredčili z

deionizirano vodo. V ekstraktu smo težki kovini Pb in Zn izmerili z metodo AAS (Parkin Elmer 1100). Kontrolo in veredostojnost analitskih postopkov smo zagotovili s slepimi vzorci in standardnim referenčnim materialom (REF 2002/4 SAMP1) ter (REF 122/05/1/1).

3.2.2.2 Določanje Pb in Zn v reprezentativnih vzorcih pralno procesne tekočine

Težke kovine v reprezentativnih vzorcih PPT so z metodo AAS (Parkin Elmer 1100) določili mladi raziskovalci CPVO.

3.2.3 Statistična analiza

Za grafične predstavitve rezultatov in izračune aritmetičnih sredin smo uporabili statistični program Microsoft Office Excel 2003. S programom Statgraphics Plus (Version 4.0) smo izračunali standardne napake in statistično značilne razlike v posameznih obravnavanjih, ki smo jih ugotavljali po metodi analiza variance (ANOVA) in z Multiple Range Testom.

4 REZULTATI

4.1 PRETOČNOST TAL

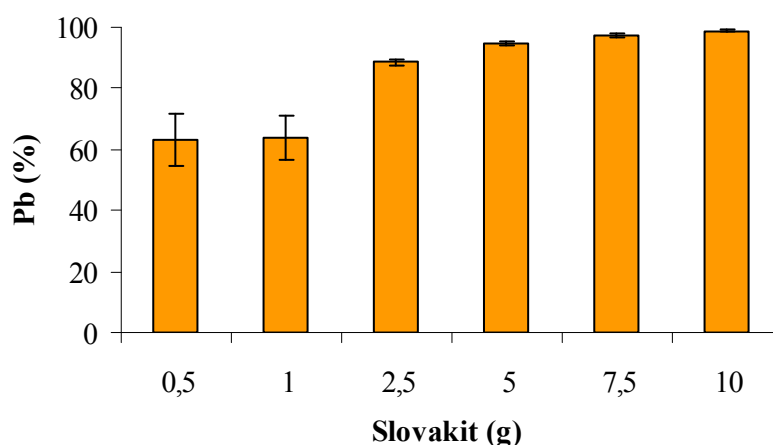
Rezultat predposkusa pretočnosti tal je pokazal, da se tla v kolonah z dodanim EDTA hitreje zasičijo z vodno raztopino, kakor tla kjer EDTA ni bil dodan. Tla v kolonah št. 2 in št. 3 (glej 3.2.1.1, Pretočnost tal) so se zasičila po 264 urah predposkusa, pri pretoku $55,2 \text{ mL min}^{-1}$. V kolono št. 1 nismo dodali EDTA, zato voda pri tej uri ni zastajala.

4.2 SORBCIJSKA SPOSOBNOST SLOVAKITA

Rezultati ANOVA in Multiple Range Testa so pokazali, da za Pb in Zn obstaja statistično značilna razlika med posameznimi zatehtami Slovakita. Povprečni deleži odstranjenega Pb in Zn ter njune standardne napake so prikazane v preglednici 4 in preglednici 5.

Preglednica 4: Delež odstranjenega Pb pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$], 71,5 mg Zn/L [ZnCl_2], 81,95 mg Fe/L [$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] in 270,75 mg Ca/L [$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$].

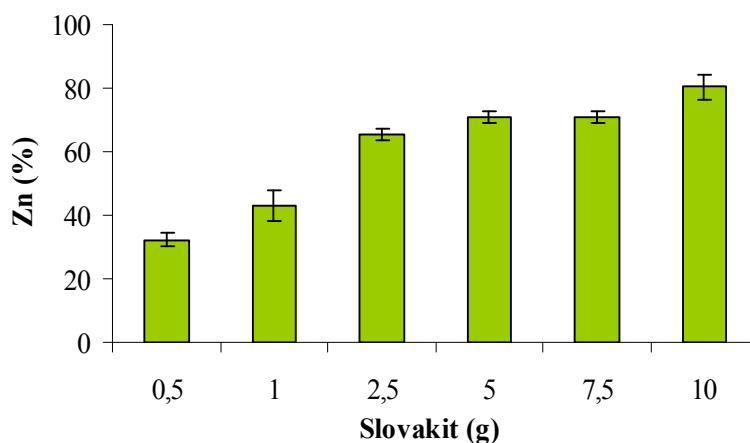
Slovakit [g]	Odstranjen Pb [%]			Povprečje Pb [%]	Standardna napaka
0,5	46,71	69,45	73,43	63,20	8,32
1	49,95	73,27	68,44	63,89	7,11
2,5	88,24	90,46	87,11	88,60	0,98
5	95,24	95,13	93,10	94,49	0,70
7,5	98,85	96,39	96,46	97,23	0,81
10	99,83	98,75	98,32	98,97	0,45



Slika 4: Delež odstranjenega Pb pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$], 71,5 mg Zn/L [ZnCl_2], 81,95 mg Fe/L [$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] in 270,75 mg Ca/L [$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$]. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna napaka.

Preglednica 5: Delež odstranjenega Zn pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [Pb(NO₃)₂], 71,5 mg Zn/L [ZnCl₂], 81,95 mg Fe/L [FeCl₃×6H₂O] in 270,75 mg Ca/L [CaCl₂×2H₂O].

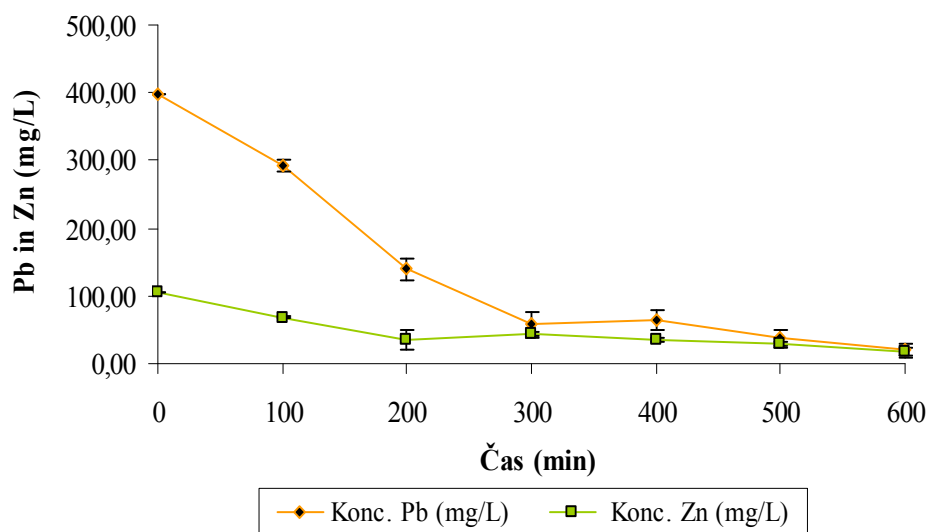
Slovakit [g]	Odstranjen Zn [%]			Povprečje Zn [%]	Standardna napaka
0,5	27,83	34,27	34,97	32,35	3,93
1	33,43	47,69	48,11	43,08	8,36
2,5	66,71	68,18	61,89	65,59	3,29
5	72,73	72,84	67,13	70,90	3,26
7,5	74,99	68,39	69,23	70,87	3,59
10	88,48	76,50	76,22	80,40	6,99



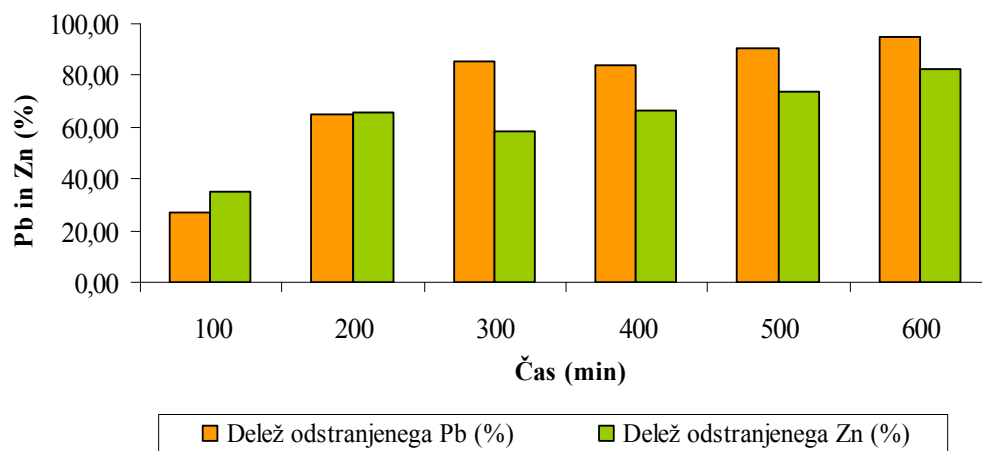
Slika 5: Delež odstranjenega Zn pri različnih zatehtah Slovakita v 100 mL pripravljene raztopine, ki je vsebovala 470,5 mg Pb/L [Pb(NO₃)₂], 71,5 mg Zn/L [ZnCl₂], 81,95 mg Fe/L [FeCl₃×6H₂O] in 270,75 mg Ca/L [CaCl₂×2H₂O]. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.

4.3 UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO METODE POSPEŠENE OKSIDACIJE

Rezultati ANOVA in Multiple Range Testa so pokazali, da pri posameznih obravnavanjih obstajajo statistično značilne razlike med posameznimi cikli tretiranja PPT. Obravnavanje 1 je potekalo 600 minut (Slika 6 in Slika 7), po 24 urni ekstrakciji z 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal, je začetna koncentracija v reprezentativnem vzorcu PPT znašala 397,92 mg/L Pb in 105,37 mg/L Zn. Po 100 minutah in zaključku prvega cikla smo izmerili koncentracijo 291,67 mg/L Pb in 68,63 mg/L Zn. Odstranjevanje Pb in Zn se je povečalo po koncu drugega cikla, kjer je koncentracija znašala 139,27 mg/L Pb in 35,83 mg/L Zn. Po končanem zadnjem ciklu obravnavanja 1 smo izmerili koncentracijo 19,39 mg/L Pb in 18,28 mg/L Zn. Iz rezultatov smo ugotovili, da je iz PPT skupaj bilo odstranjenega 95,13 % Pb in 82,65 % Zn.



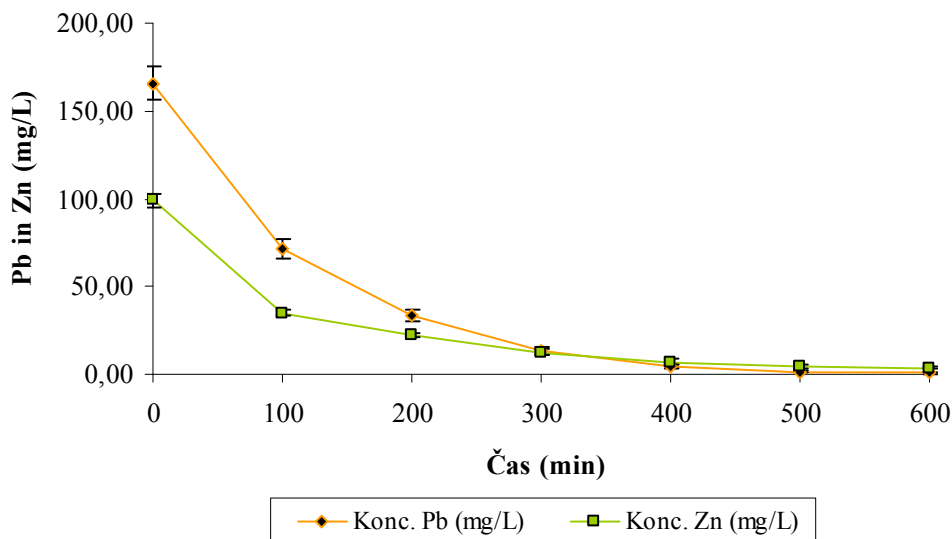
Slika 6: Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 1, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.



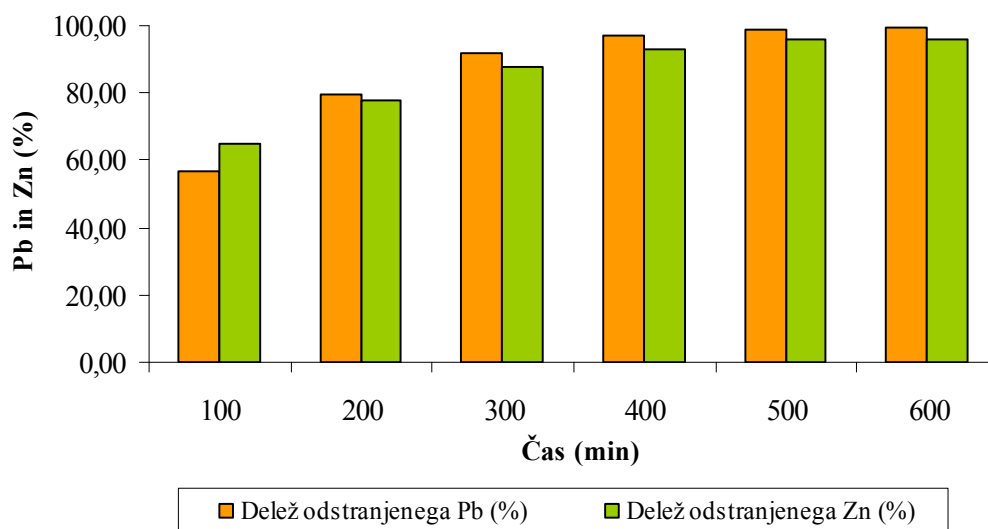
Slika 7: Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 1, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal.

Obravnavanje 2 je potekalo 600 minut (Slika 8 in Slika 9). Po ekstrakciji je začetna koncentracija v reprezentativnem vzorcu PPT znašala 165,43 mg/L Pb in 99,13 mg/L Zn. Po dodatku 100 mL 30 % H₂O₂ in po 100 minutah je koncentracija Pb znašala 71,57 mg/L in Zn 34,38 mg/L, tako smo že v prvem ciklu odstranili 56,74 % Pb in 64,86 % Zn (Slika 9 predstavlja delež odstranjenega Pb in Zn glede na začetno koncentracijo Pb in Zn v PPT). Odstranjevanje Pb in Zn se je v nadaljevanju povečevalo in po koncu drugega cikla, je koncentracija Pb znašala 33,40 mg/L in Zn 22,10 mg/L. Po končanem zadnjem ciklu

obravnave 2 smo izmerili koncentracijo 0,71 mg/L Pb in 3,81 mg/L Zn. Iz rezultatov smo ugotovili, da je iz PPT skupaj bilo odstranjenega 99,57 % Pb in 96,16 % Zn.



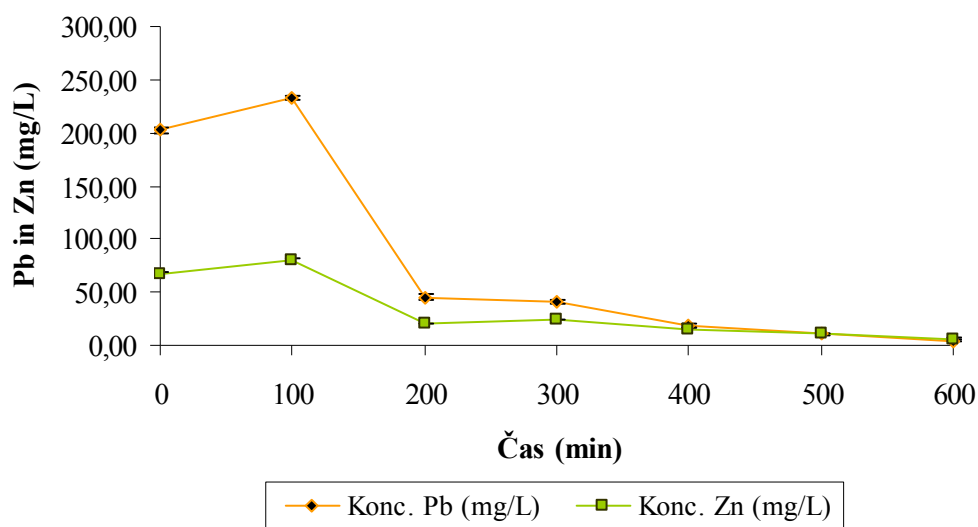
Slika 8: Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 2, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.



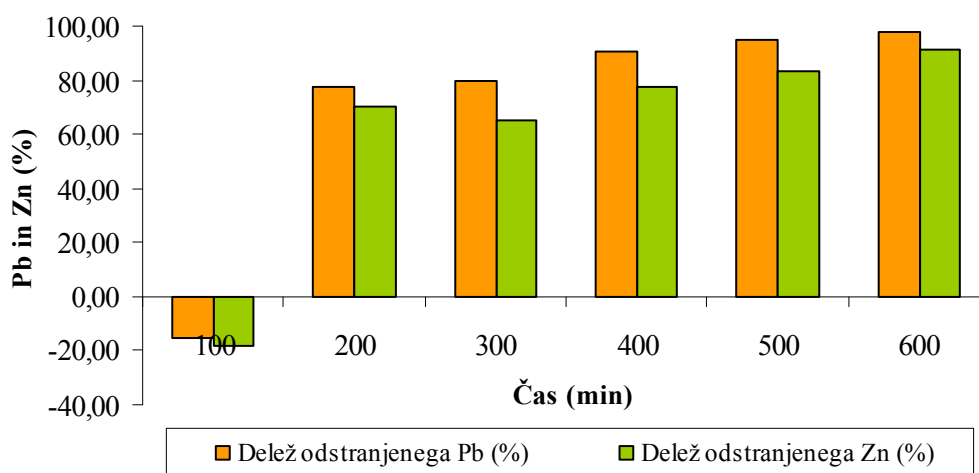
Slika 9: Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 2, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal.

Obravnavanje 3 je potekalo 600 minut (Slika 10 in Slika 11), po 24 urni ekstrakciji je začetna koncentracija v reprezentativnem vzorcu PPT znašala 202,42 mg/L Pb in 67,77 mg/L Zn. V prvem ciklu smo ponovno dodali 100 mL 30 % H₂O₂, vendar smo tokrat prekinili dovod O₃, kar je prispevalo, da je po 100 minutah koncentracija znašala visokih

232,92 mg/L Pb in 80,13 mg/L Zn. Odstranjevanje Pb in Zn se je v nadaljevanju povečevalo in po koncu drugega cikla, je znašala koncentracija 45,17 mg/L Pb in 20,23 mg/L Zn, kar je pomenilo da smo do takrat odstranili 77,69 % Pb in 70,15 % Zn (Slika 11 predstavlja delež odstranjenega Pb in Zn glede na začetno koncentracijo Pb in Zn v PPT). Po končanem zadnjem ciklu obravnavanja 3 smo izmerili koncentracijo 4,65 mg/L Pb in 5,68 mg/L Zn. Iz rezultatov smo ugotovili, da je iz PPT skupaj bilo odstranjenega 97,70 % Pb in 91,62 % Zn.

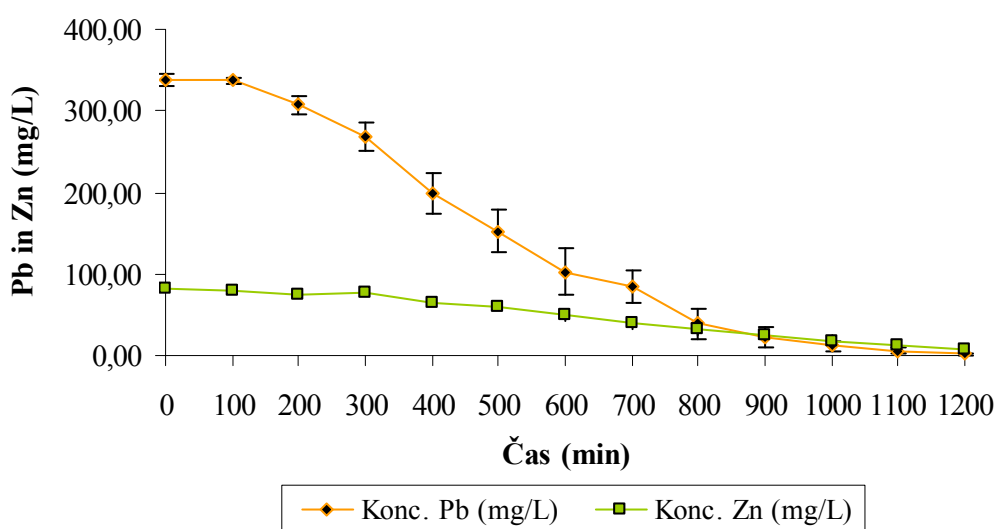


Slika 10: Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 3, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.

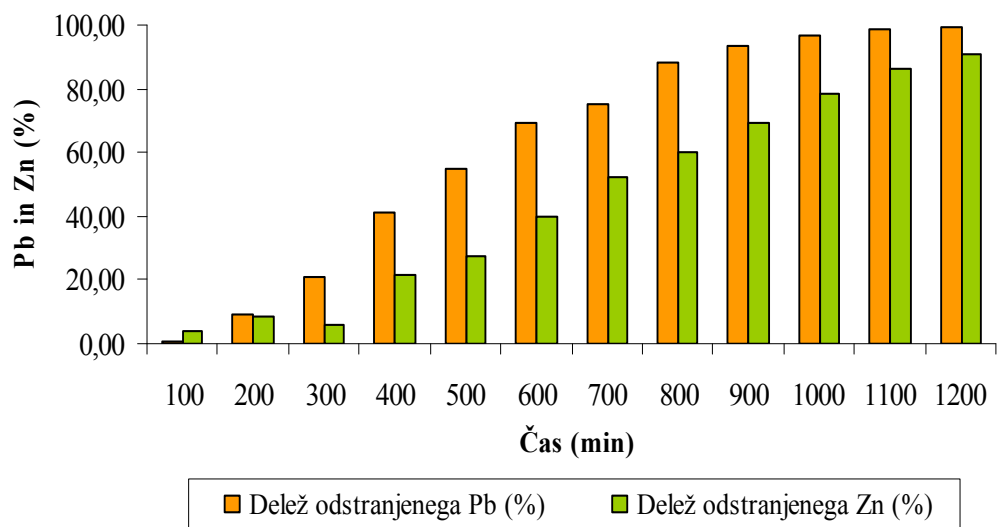


Slika 11: Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 3, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal.

Obravnavanje 4 (Slika 12 in Slika 13) je potekalo 1200 minut po istem postopku kot obravnavanje 1. Po 24 urni ekstrakciji je začetna koncentracija v reprezentativnem vzorcu PPT znašala 338,00 mg/L Pb in 81,77 mg/L Zn. Po 100 minutah in zaključku prvega cikla smo izmerili koncentracijo 336,67 mg/L Pb in 78,60 mg/L Zn. Odstranjevanje Pb in Zn se je začelo povečevati šele po koncu četrtega cikla, ko je koncentracija znašala 199,17 mg/L Pb in 64,37 mg/L Zn. Do takrat je bilo odstranjenega 41,07 % Pb in 21,28 % Zn (Slika 13 predstavlja delež odstranjenega Pb in Zn glede na začetno koncentracijo Pb in Zn v PPT). V naslednjih 400 minutah, po koncu osmega cikla je znašala koncentracija 39,43 mg/L Pb in 32,72 mg/L Zn. Po 1200 minutah tretiranja ali končanem zadnjem ciklu obravnavanja 4 smo izmerili koncentracijo 2,15 mg/L Pb in 7,53 mg/L Zn. Iz rezultatov smo ugotovili, da je bilo iz PPT v 12 ciklih odstranjenega 99,36 % Pb in 90,79 % Zn.



Slika 12: Koncentracije odstranjenega Pb (mg/L) in Zn (mg/L) pri obravnavanju 4, merjene iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.

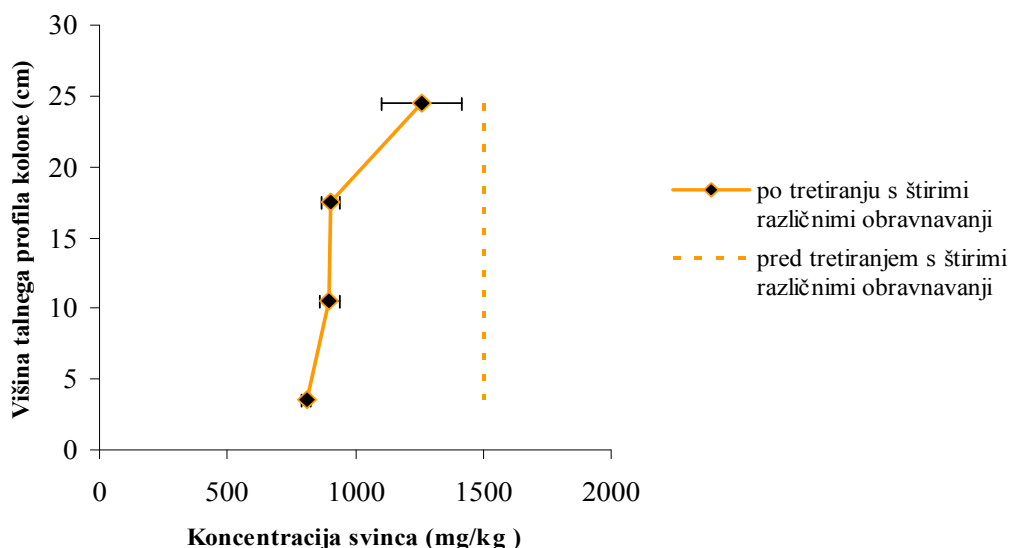


Slika 13: Delež odstranjenega Pb (%) in Zn (%) pri obravnavanju 4, merjeno iz reprezentativnih vzorcev PPT, pri tretiranju onesnaženih tal z 5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal.

4.4 VSEBNOST Pb IN Zn V POSAMEZNIH PLASTEH TALNE KOLONE

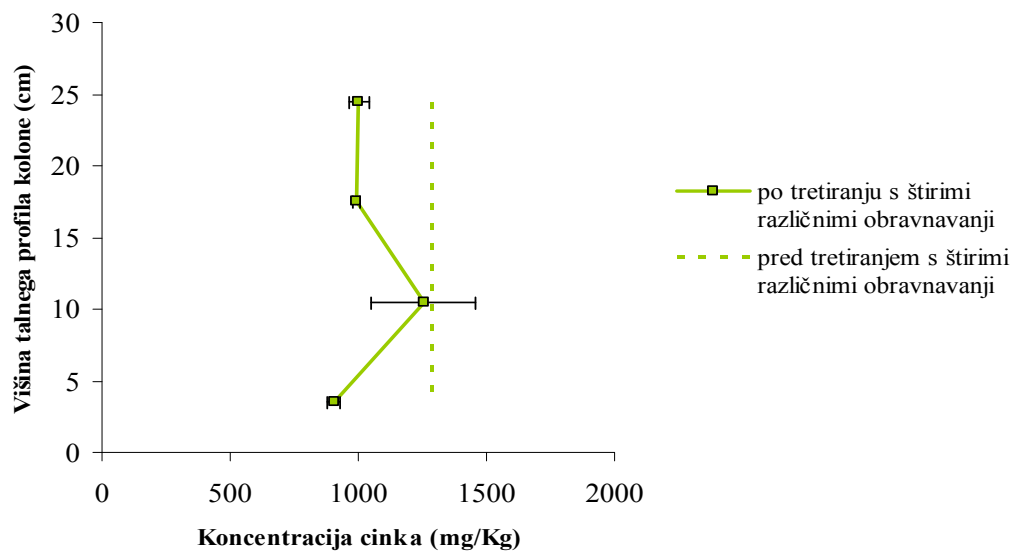
Po končanem pranju talnih kolon smo v tleh obravnavanja 4 (5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal + O₃/UV) določili vsebnost Pb in Zn. Tla posamezne kolone (Slika 2) smo razdelili na štiri po višini 7 cm enako debele plasti z označbami: vrhnja plast talnega profila - 1/4 (21-28 cm), 2/4 (14-21 cm), 3/4 (7-14 cm), spodnja plast talnega profila - 4/4 (0-7 cm). Vsebnost celokupnega Pb v tleh pred tretiranjem tal je znašala 1504 mg kg⁻¹ suhih tal, vsebnost Zn pa 1285 mg kg⁻¹ suhih tal.

Rezultati ANOVA in Multiple Range Testa so pokazali, da obstaja statistično značilna razlika med koncentracijo Pb in posameznimi plastmi talnega profila kolone. Dobljeni rezultati kažejo (Slika 14, Priloga B), da se je koncentracija Pb v tleh povečevala z višino talnega profila kolone. V spodnji plasti talne kolone na višini od 0-7 cm je koncentracija znašala 808,10 ± 27,99 mg kg⁻¹ suhih tal oz. 695,9 mg kg⁻¹ suhih tal manj od celokupne koncentracije Pb pred pranjem tal. Na vrhu kolone na višini od 21-28 cm smo izmerili koncentracijo 1259,49 ± 271,57 mg kg⁻¹ suhih tal, kar je za 244,51 mg kg⁻¹ suhih tal manj od celokupne vsebnosti, ki smo jo izmerili pred začetkom pranja tal.



Slika 14: Povprečna koncentracija svinca v različnih plasteh talnega profila kolone pred in po tretiranju s štirimi različnimi obravnavanji, pri katerih smo skupaj dodali 12,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev ± standardna napaka.

Rezultati ANOVA in Multiple Range Testa so pokazali, da ne obstaja statistično značilna razlika med koncentracijo Zn in posameznimi plastmi talnega profila kolone. Rezultati kažejo (Slika 15, Priloga B), da se je koncentracija Zn z višino talne kolone razporejala nekoliko drugače kot pri Pb. Izstopala je koncentracija na višini od 7-14 cm talne kolone, ki je znašala 1253,67 ± 347,41 mg kg⁻¹ suhih tal. V spodnji plasti talne kolone na višini od 0-7 cm je koncentracija znašala 904,86 ± 41,97 mg kg⁻¹ suhih tal, kar je 380,14 mg kg⁻¹ suhih tal manj od celokupne koncentracije Zn pred pranjem tal. Pri vrhu kolone na višini od 21-28 cm smo izmerili koncentracijo 1003,20 ± 62,99 mg kg⁻¹ suhih tal oz. 281,80 ± 62,99 mg kg⁻¹ suhih tal manj od celokupne vsebnosti, ki smo jo izmerili pred začetkom pranja tal.



Slika 15: Povprečna koncentracija cinka v različnih plasteh talnega profila kolone pred in po tretiranju s štirimi različnimi obravnavanji, pri katerih smo skupaj dodali $12,5 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ s.s. tal. Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev \pm standardna napaka.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

5.1.1 Učinkovitost pranja tal z uporabo metode pospešene oksidacije

Predvidevali smo, da se pri posameznem obravnavanju koncentracija Pb in Zn v PPT kontinuirano znižuje s podaljševanjem časa tretiranja z AOP. Rezultati, ki so prikazani v poglavju 4.3 naša predvidevanja potrjujejo, vendar pri posameznih obravnavanjih obstajajo statistično značilne razlike med posameznimi cikli. Pri obravnavanju 1 smo skupaj odstranili najmanjši delež težkih kovin. Največji delež težkih kovin smo odstranili pri obravnavanju 2, za 4,44 % več Pb in 13,5 % več Zn kot pri obravnavanju 1. Iz rezultatov lahko obravnavanje 2 ovrednotimo kot najučinkovitejše obravnavanje pri pranju tal z uporabo metode pospešene oksidacije.

Obravnavanje 3 se je kljub pozitivnim rezultatom pri odstranjevanju Pb in Zn iz PPT izkazalo za neučinkovito. Ugotovili smo, da dodajanje H₂O₂ povzroča močno zastajanje PPT. Predvidevamo, da je dodani peroksid razgradil organsko snov tal, porušil strukturo tal in posledično povzročil zamašitev por skozi celoten talni profil kolon. Rezultati so pokazali, da je zastajanje PPT povzročilo nepričakovano visoko povečanje koncentracij Pb in Zn (Slika 10 in Slika 11).

Obravnavanje 4 je bilo edino obravnavanje, kjer smo uporabili PPT z 5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal, tudi časovno je potekalo najdlje. Rezultati so pokazali, da je odstranjevanje Pb in Zn iz PPT v prvih štirih ciklih v primerjavi z ostalimi obravnavanji najmanj učinkovito (Slika 12 in Slika 13).

V literaturi (Leštan in Finžgar, 2006) lahko zasledimo, da večkratno zaporedno apliciranje liganda EDTA v nižjih koncentracijah, pripomore k boljši učinkovitosti odstranjevanja Pb in Zn v primerjavi z načinom, kjer v enkratnem odmerku apliciramo višje koncentracije liganda EDTA.

Z uporabo metod pospešene oksidacije smo iz PPT odstranili večji delež elementa Pb kot Zn. Takšne rezultate smo tudi pričakovali, kajti na učinkovitost odstranjevanja težkih kovin vpliva logaritem tvorbenne konstante stabilnosti med EDTA in težko kovino, ki pa pri 25°C in ionski moči $\mu=0,1$ za Pb²⁺ znaša 17,9-18,1 za Zn²⁺ pa 16,4 (Martell in Smith, 2003), kar pomeni močnejšo vezavo liganda na svinčeve kot na cinkove ione.

Naši rezultati (Slika 6 do Slika 13) so potrdili delovno hipotezo, da uporabljena metoda pospešene oksidacije omogoča kontinuirano pranje s težkimi kovinami onesnažena tla in recikliranje PPT v zaprti procesni zanki.

5.2 SKLEPI

Rezultate eksperimentalnega dela v diplomski nalogi lahko strnemo v naslednje ugotovitve:

- rezultati poskusa v našem diplomskem delu so potrdili delovno hipotezo, da uporabljena metoda pospešene oksidacije predstavlja tehnično izvedljiv način razgradnje kovinskih kompleksov EDTA in omogoča kontinuirano pranje s težkimi kovinami onesnaženih tal in recikliranje PPT v zaprti procesni zanki. Preizkušena metoda predstavlja pomembno prednost v primerjavi z drugimi tehnologijami čiščenja kontaminiranih tal. Zanje je značilno, da najprej posebej tretiramo onesnažena tla in kasneje, posebej PPT. Naša metoda omogoča, prihranek pri porabi večjih količin vode za tretiranje in predstavlja prijaznejši način remediacije tal, kjer vnos emisij v okolje ni mogoč,
- rezultati kažejo, da kombinacija O_3/UV in H_2O_2 ni primerna za tretiranje PPT,
- pri obravnavanjih smo iz PPT skoraj v celoti odstranili delež elementa Pb in Zn,
- učinkovitost sistema je mogoče izboljšati z uporabo močnejših UV žarnic. V našem diplomskem delu smo uporabljali (8 W) žarnice. Ku, Wang in Shen (1998) so v poskusu ugotovili, da moč UV žarnic predstavlja enega najpomembnejših parametrov v sistemu, večja kot je moč UV žarnic večja je hitrost formiranja hidroksilnih radikalov, ki omogočajo razcep kovinsko-kelatnega kompleksa med EDTA in težko kovino,
- cenovno spada metoda pospešene oksidacije med srednje drage metode. Ocenili smo, da bi cena čiščenja 1 m^3 onesnaženih tal znašala približno 150-300 €. Pri ceni je potrebno upoštevati ceno EDTA, ki trenutno znaša 1,3 €/kg, potrebno je tudi upoštevati ceno celotne opreme in njeno amortizacijo, ceno dela ter dobiček.

6 POVZETEK

Antropogeno so se začeli vnosi težkih kovin v naravno okolje močno povečevati, zaradi industrijske proizvodnje, izpušnih plinov, intenzivnega kmetijstva, odlaganja odpadkov, recikliranja kanalizacijskih odplak, prometa in naraščujoče rasti prebivalstva. Težke kovine pomenijo nevarnost za zdravje ljudi zato je potrebno onesnažene površine tal očistiti.

Mežiška dolina je precej onesnažena s Pb in Zn. Posledice onesnaženosti izvirajo iz rudniško-topilniške dejavnosti v preteklosti.

V diplomskem delu smo preučevali možnost uporabe metod pospešene oksidacije, za razgradnjo kompleksa med ligandom EDTA in težko kovino v PPT med postopkom pranja tal. Sproščene težke kovine smo vezali na komercialni adsorbent Slovakit. Nadalje smo želeli ugotoviti ali takšna uporaba metode pospešene oksidacije omogoča kontinuirano pranje s težkimi kovinami onesnaženih tal in recikliranje PPT v zaprti procesni zanki.

V obravnavanjih smo iz PPT skoraj v celoti odstranili Pb (obravnavanje 1 95,13 %; obravnavanje 2 99,57 %; obravnavanje 3 97,70 % in obravnavanje 4 99,36 %), nekoliko nižji je bil delež odstranjenega elementa Zn (obravnavanje 1 82,65 %; obravnavanje 2 96,16%; obravnavanje 3 91,62 % in obravnavanje 4 90,79 %).

V štirih različnih obravnavanjih z uporabo metode pospešene oksidacije smo skupaj dodali 12,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal. Pri tem smo v povprečju treh kolon iz onesnaženih tal odstranili sledeče deleže Pb in Zn: v vrhnji plasti talnega profila na višini 21-28 cm smo odstranili 16,26 % Pb in 21,93 % Zn, na višini 14-21 cm smo odstranili 39,87 % Pb in 22,71 % Zn, med 7-14 cm smo odstranili 40,16 % Pb in samo 2,44 % Zn, v spodnji plasti talnega profila na višini 0-7 cm smo odstranili 46,27 % Pb in 29,58 % Zn. Iz rezultatov smo ugotovili da smo v povprečju iz onesnaženih tal odstranili nižji delež Zn kakor Pb, kar pa je razumljivo, ker ima Zn nižji logaritem tvorbenne konstante stabilnosti z ligandom EDTA kakor Pb.

Rezultati kažejo, da obravnavanje 2 (2,5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal + O₃/UV), predstavlja najučinkovitejšo odstranjevanje Pb in Zn iz PPT.

Iz rezultatov lahko sklepamo, da uporabljena metoda pospešene oksidacije kovinskih kompleksov EDTA s pomočjo ozona in UV žarkov, kjer sproščene težke kovine vezemo na komercialni adsorbent Slovakit predstavlja tehnično izvedljiv način remediacije s težkimi kovinami onesnaženih tal. Uporabljena metoda prinaša nove možnosti remediacije s svincem in cinkom onesnaženih tal.

7 VIRI

- Buchelli Witschel M., Egli T. 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiology Reviews*, 25: 69–106.
- Chitra S., Paramasivan K., Sinha P.K., Lal K.B.J. 2003. Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA. *Journal of Cleaner Production*, 12: 429–435.
- Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Biancifiori F.J. 2003a. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. *Journal of Hazardous Materials, B* 103: 153–168.
- Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Petrucci E. 2003b. Treatment of the solution extracted from metal contaminated soils by reverse osmosis and chemical precipitation. *Annali di Chimica*, 93: 1005–1011.
- Dirilgen N. 1998. Effect of pH and chelator EDTA on Cr toxicity and accumulation in Duckweed - *Lemna minor*. *Chemosphere*, 37: 771–783.
- Flathman P.E., Lanza G.R. 1998. Phytoremediation: current views on emerging green technology. *Journal of Soil Contamination*, 7: 415–432.
- Gilbert E., Hoffmann-Glewe S. 1990. Ozonation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution, influence of pH value and metal ions. *Water research*, 24: 39–44.
- Hoigne J., Bader H. 1976. Role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water research*, 10: 377–386.
- Kabala C., Singh B. R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30: 485–492.
- Kim C., Ong S.-K. 1999. Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 69 (3): 273–286.
- Korhonen M.S., Metsarinne S.E., Tuhkanen T.A. 2000. Removal of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) from pulp mill effluents by ozonation. *Ozone science and engineering*, 22: 279–286.
- Ku Y., Wang L-S., & Shen Y-S. 1998. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, 60: 41–51.
- Leštan D. 2002. *Ekopedologija, Študijsko gradivo*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 268 str.
- Leštan, D., Finžgar N. 2006. Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere*, 63: 1736–1743.

- Leštan D., Zupan M., Hudnik V., Lobnik F. 1997. Kemikalije v tleh. V: Kemizacija okolja in življenja-do katere meje? Lah A.(ed). Ljubljana, Slovensko ekološko gibanje: 187-204.
- Lobnik F., Zupan M., Hudnik V., Vidic N.J. 1994. Soil and plant pollution study in industrial areas of Slovenia, Biogeochemistry of trace elements. Environmental Geochemistry and Health, 16 (special issue): 287-300.
- Masten, J.S., Davies S.H.R. 1997. Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. Journal of Contaminant Hydrology, 28: 327–335.
- Martel A.E., Smith R.M. 2003. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Database 46; version 7.0; Gaithersburg, MD, USA.
- Munoz F., von Sonntag C.J. 2000. The reaction of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2: 2029–2033.
- Nortemann, B. 1999. Biodegradation of EDTA. Appl. Microbiol. Biotechnol, 51: 751-759.
- Peters R.W. 1999. Chelant extraction of heavymetals from contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, 66: 151–210.
- Peters R.W., Shem L. 1992. Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil. V: Environmental Remediation. Washington American Chemical Society: 70-84.
- Pickering W.F. 1986. Metal Ion Speciation – Soils and Sediments (A Review), Ore Geology Reviews: 72-83.
- Pichtel J. And Pichtel T. M. 1997. Comparison of solvents for ex situ removal of chromium and lead from contaminated soil. Environmental engineering science, 14: 97–104.
- Poročilo o stanju okolja v Sloveniji (Pripravljeno v letu 2002b).
<http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/poro%c4%8dila/poro%c4%8dila%20o%20stanju%20okolja%20v%20Sloveniji/tla.pdf> (17.feb. 2007)
- Ribarič-Lasnik C., Pokorny B., Pačnik L. 1999. Oblikovanje priporočil, predlogov sanacij in monitoringov na osnovi obstoječih raziskav v Zgornji Mežiški dolini.V: Problem težkih kovin v Zgornji Mežiški dolini: Zbornik referatov.Velenje ERICo, Inštitut za ekološke raziskave: 99-133 str.
- Salt D.E., Smith R.D., Raskin I. 1998. Phytoremediation. Annual Review. Plant Physiology and Molecular Biology, 49: 643–668.

Sillanpaa M., and Oikari A. 1996. Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using Microtox bioassay. *Chemosphere*, 32(8): 1485-1497.

Udovič M., Leštan D. 2007. EDTA Leaching of Cu contaminated soils using ozone/UV for treatment and reuse of washing solution in closed loop. *Water, air and soil pollution*, Vol.181: 319-327.

Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednosti nevarnih snovi v tleh
Ur.l. RS, št. 68-3722/96.

Vidic N. J., Ivačič M., Zupan M. 1997. A case study of heavy metal pollution along roadways in Slovenia. V: Iskandar I.K. (ur.), Hardy S.E. (ur.), Pierzynski G.M. (ur.). *Proceedings of extended abstract from the Fourth International conference on the biogeochemistry of trace elements*, Berkeley, California, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory: 513–514.

Zorko A. 2006. Uporaba procesov pospešene oksidacije (AOP) pri čiščenju podtalnice. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta: 30 str.

Zupan M. 1999. Vpliv emisij iz deponij žlindre na Javorniku na kvaliteto tal (poročilo). Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Center za pedologijo in varstvo okolja: 20 str.

Wilkinson G., Gillard 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 & Technology*, 39: 2369–2375.

ZAHVALA

Očetu Franciju, mami Majdi, bratu Davidu in ostalim najbližjim članom familije, dragim prijateljem ter Vsem, ki so mi kakorkoli pomagali tekom študija in pri nastanku tega diplomskega dela. Tistim, ki so zaupali vame, me podpirali pri odločitvah in vzpodbujali, Sebi.

Iskrena hvala mentorju prof. dr. Domen Leštanu za pokazano dobro voljo, skrb, strokovno pomoč, koristne nasvete in usmeritve. Najlepša hvala tudi izjemnima mladima raziskovalkama Neži Finžgar in Metki Udovič za prijazne besede, vsesplošno pomoč in potrpežljivost. Za tehnično pomoč se zahvaljujem vsem zaposlenim v laboratoriju CPVO. Hvala prof. dr. Ivanu Kreftu in prof. dr. Venčeslavu Kaučiču za hitro branje in pregled diplomskega dela.

PRILOGA A

Pedološke lastnosti tal pred in po tretiranju z metodo pospešene oksidacije

Priloga A: Izbrane pedološke lastnosti tal z Pb in Zn onesnaženih tal pred in po tretiranju z metodo pospešene oksidacije. Po tretiranju smo analizirali spodnjo plast kolon, plast od 0 do 7 cm oz. 4/4 posamezne kolone.

Izmerjeni parametri	Vrednosti pred tretiranjem z metodo pospešene oksidacije	Vrednosti po tretiranju z metodo pospešene oksidacije					
		KOLONA 1		KOLONA 2		KOLONA 3	
		0-7 cm	4/4 kolone	0-7 cm	4/4 kolone	0-7 cm	4/4 kolone
pH (CaCl ₂)	6,6	7,2	7,3	7,3	7,2	7,2	
Organska snov [%]	6,2	6,9	10,2	10,2	6,2	6,2	
P [mg P ₂ O ₅ 100g ⁻¹ tal]	51,9	64,6	72,4	72,4	51,9	51,9	
K [mg K ₂ O 100g ⁻¹ tal]	12,2	10,1	11,4	11,4	9,5	9,5	
C [%]	3,6	4,0	5,9	5,9	3,6	3,6	
N skupni [%]	0,28	0,29	0,29	0,29	0,27	0,27	
C/N razmerje	12,9	13,8	20,3	20,3	13,3	13,3	
CEC [mmol C ⁺ 100g ⁻¹]	24,3	24,3	25,7	25,7	26,0	26,0	
Teksturni razred	I	I	I	I	I	I	
Pesek [%]	47,0	47,7	48,9	48,9	50,8	50,8	
Melj [%]	39,0	39,7	37,6	37,6	35,5	35,5	
Glina [%]	14,0	12,6	13,5	13,5	13,7	13,7	
Melj grobi [%]	18,3	19,2	16,2	16,2	21,6	21,6	
Melj fini [%]	20,7	20,5	21,4	21,4	13,9	13,9	
Ca [eq mmol H/100g vzorca]	16,14	15,29	16,05	16,05	16,14	16,14	
Mg [eq mmol H/100g vzorca]	3,47	3,77	4,14	4,14	4,21	4,21	
K [eq mmol H/100g vzorca]	0,23	0,19	0,21	0,21	0,19	0,19	
Na [eq mmol H/100g vzorca]	0,07	1,10	1,20	1,20	1,07	1,07	
H [eq mmol H/100g vzorca]	4,35	3,85	4,10	4,10	4,40	4,40	
S [eq mmol H/100g vzorca]	19,9	20,4	21,6	21,6	21,6	21,6	
V [%]	81,9	84,0	84,0	84,0	83,1	83,1	
Ca [%]	66,4	62,9	62,5	62,5	62,1	62,1	
Mg [%]	14,3	15,5	16,1	16,1	16,2	16,2	
K [%]	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	
Na [%]	0,3	4,5	4,7	4,7	4,1	4,1	
H [%]	17,9	15,8	16,0	16,0	16,9	16,9	

PRILOGA B

PRILOGA B: Rezultati skupne vsebnosti težkih kovin Pb in Zn v posameznih plasteh in skupno povprečje treh poskusnih talnih kolon.

	Zatehta tal	Konc. Pb [mg/kg]	Konc. Zn [mg/kg]
KOLONA 1			
21-28 cm 1/4 kolone	3,0005 g	1075,15	1011,50
14-21 cm 2/4 kolone	3,0005 g	977,84	964,84
7-14 cm 3/4 kolone	3,0006 g	973,14	1636,34
0-7 cm 4/4 kolone	3,0004 g	775,90	898,21
KOLONA 2			
21-28 cm 1/4 kolone	3,0001 g	1131,96	1061,63
14-21 cm 2/4 kolone	3,0005 g	855,19	993,17
7-14 cm 3/4 kolone	3,0007 g	868,46	958,11
0-7 cm 4/4 kolone	3,0008 g	821,78	949,75
KOLONA 3			
21-28 cm 1/4 kolone	3,0006 g	1571,35	936,48
14-21 cm 2/4 kolone	3,0005 g	879,85	1021,50
7-14 cm 3/4 kolone	3,0003 g	858,58	1166,55
0-7 cm 4/4 kolone	3,0002 g	826,61	866,61
REFERENČNA VZORCA			
referenčni vzorec 1 2002/4 SAMP1	3,0008 g	182,28	596,51
referenčni vzorec 2 REF 122/05/1/1	3,0004 g	1506,47	773,23
POVPREČJE TREH KOLON			
21-28 cm 1/4 kolone	*	1259,49±271,57	1003,20±62,99
14-21 cm 2/4 kolone	*	904,29±64,88	993,17±28,33
7-14 cm 3/4 kolone	*	900,06±63,48	1253,67±347,41
0-7 cm 4/4 kolone	*	808,10±27,99	904,86±41,97
