

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Alenka ŽUMER

**IZPIRANJE BAKRA IZ ONESNAŽENIH TAL Z
LIGANDOM EDDS V ZAPRTI PROCESNI ZANKI**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2007

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Alenka ŽUMER

**IZPIRANJE BAKRA IZ ONESNAŽENIH TAL Z LIGANDOM EDDS V
ZAPRTI PROCESNI ZANKI**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**HEAP LEACHING OF COPPER CONTAMINATED SOIL WITH
EDDS IN A CLOSED PROCESS LOOP**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2007

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Eksperimentalno delo je bilo opravljeno na Centru za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je 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

Član: prof. dr. Venčeslav Kaučič
Kemijski inštitut

Datum zagovora:

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

Alenka Žumer

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 502.13:631.453:546.56:504.5(043.2)
KG onesnažena tla/baker/izpiranje tal/zaprta procesna zanka/ligand
KK AGRIS T01/P01
AV ŽUMER, Alenka
SA LEŠTAN, Domen (mentor)
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI 2007
IN IZPIRANJE BAKRA IZ ONESNAŽENIH TAL Z LIGANDOM EDDS V ZAPRTI PROCESNI ZANKI
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP IX, 27 str., 4 pregl., 8 sl., 19 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI V diplomskem delu smo preizkušali metodo izpiranja z bakrom (Cu) onesnaženih tal z uporabo liganda [S,S] izomere etilendiamin disukcinata ([S,S]-EDDS). Pralna raztopina je v poskusu krožila v zaprti zanki, v kateri smo kompleks med ligandom in Cu (Cu-[S,S]-EDDS) razgradili mikrobno in kemijsko. Mikrobna razgradnja kompleksa je potekala v koloni z reaktivnim materialom, ki sta ga sestavljala substrat za vzdrževanje mikrobne aktivnosti ter absorbent, kamor se je po razgradnji vezal sproščeni Cu. Kemijsko smo kompleks razgradili z metodo pospešene oksidacije ob uporabi ozona in UV. Z metodo mikrobne razgradnje smo iz tal odstranili $25,5 \pm 3,6$ % Cu, z metodo pospešene oksidacije pa $47,5 \pm 7,4$ % Cu. Pri obeh metodah je bila končna pralna raztopina čista in brezbarvna. Metoda kemijske razgradnje Cu-[S,S]-EDDS se je izkazala za učinkovitejšo ter predstavlja varen in okolju prijazen način remediacije s Cu onesnaženih tal.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 502.13:631.453:546.56:504.5(043.2)
CX contaminated soil/copper/soil washing/closed process loop/ligand
CC AGRIS T01/P01
AU ŽUMER, Alenka
AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
PY 2007
TI HEAP LEACHING OF COPPER CONTAMINATED SOIL WITH EDDS IN A CLOSED PROCESS LOOP
DT Graduation Thesis (University Studies)
NO IX, 27 p., 4 tab., 8 fig., 19 ref.
LA sl
AL sl/en
AB In graduation thesis we tested heap leaching of Cu contaminated soil, using ethylenediamine disuccinate ([S,S]-EDDS) as a chelator. The washing solution was recycled in a closed process loop after microbial (using a microbially active permeable bed, composed of substrate and absorbent) and oxidative chemical (using combined ozonation and UV irradiation) degradation of Cu-[S,S]-EDDS complex and retention of released Cu on an absorbent Slovakite. Heap leaching using the permeable bed removed 25.5 ± 3.6 % of initial Cu from the soil. Ozone/UV treatment of the [S,S]-EDDS washing solution removed 47.5 ± 7.4 % of Cu. Both methods yielded a clear and colourless final washing solution. The results indicate that chemical treatment of chelator washing solution with ozone/UV in a closed process loop is more efficient than microbial degradation of Cu-[S,S]-EDDS and represents a new, efficient and environmentally safe remediation method.

KAZALO VSEBINE

	Ključna dokumentacijska informacija	III
	Key words documentation	IV
	Kazalo vsebine	V
	Kazalo preglednic	VII
	Kazalo slik	VIII
	Okrajšave in simboli	IX
1	UVOD	1
1.1	POVOD IN NAMEN IZDELAVE NALOGE	1
2	TEORETSKE OSNOVE	3
2.1	TLA	3
2.2	ONESNAŽEVANJE TAL	3
2.2.1	Težke kovine	3
2.2.1.1	Baker	4
2.3.	REMEDIACIJA TAL	4
2.3.1	Izpiranje tal	5
2.3.1.1	Ligandi	6
2.3.1.1.1.	Razgradnja EDTA	7
3	MATERIALI IN METODE DELA	8
3.1.	TLA	8
3.2	LIGAND	8
3.2.1	Določanje učinkovitega reakcijskega časa liganda	8
3.3	POSKUS Z MIKROBNO RAZGRADNJO Cu-[S,S]-EDDS	9
3.3.1	Talne kolone	9
3.3.2	Kolone z reaktivnim materialom	9
3.3.3	Postavitev poskusa	9
3.3.4	Potek poskusa	10
3.3.5	Spremljanje mikrobnosti	10
3.4	POSKUS S KEMIJSKO RAZGRADNJO Cu-[S,S]-EDDS	11
3.4.1	Talne kolone	11
3.4.2	Kolone z absorbentom	11
3.4.3	Postavitev poskusa	11
3.4.4	Potek poskusa	12
3.5.	MERJENJE Cu	13
3.5.1	Določanje vsebnosti Cu v tleh in reaktivnem materialu oz. absorbentu	13
3.5.2	Določanje vsebnosti Cu v pralni raztopini	13
3.6	STATISTIČNA ANALIZA	13

4	REZULTATI	14
4.1	UČINKOVITI REAKCIJSKI ČAS LIGANDA	14
4.2	MIKROBNA RAZGRADNJA Cu-[S,S]-EDDS	15
4.2.1	Mikrobna aktivnost v reaktivnem materialu	15
4.2.2	pH pralne raztopine	16
4.2.3	Določanje vsebnosti Cu v pralni raztopini	17
4.2.4	Določanje vsebnosti Cu v tleh in reaktivnem materialu	18
4.3	KEMIJSKA RAZGRADNJA Cu-[S,S]-EDDS	19
4.3.1	pH pralne raztopine	19
4.3.2	Določanje vsebnosti Cu v pralni raztopini	19
4.3.3	Določanje vsebnosti Cu v tleh in absorbentu	20
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	22
6	POVZETEK	25
7	VIRI	26
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1:	Osnovne pedološke lastnosti tal	8
Preglednica 2:	Koncentracija Cu v tleh in reaktivnem materialu	18
Preglednica 3:	pH pralne raztopine	19
Preglednica 4:	Koncentracija Cu v tleh in absorbentu	20

KAZALO SLIK

Slika 1:	EDDS (etilendiamin disukcinat)	7
Slika 2:	Shematski prikaz izpiranja tal z ligandom [S,S]-EDDS v zaprti procesni zanki ob uporabi reaktivnega materiala	10
Slika 3:	Shematski prikaz izpiranja tal z ligandom [S,S]-EDDS v zaprti procesni zanki ob uporabi ozona in UV	12
Slika 4:	Učinkoviti reakcijski čas liganda [S,S]-EDDS	14
Slika 5:	Temperaturna razlika med tlemi in reaktivnim materialom	15
Slika 6:	pH pralne raztopine v odvisnosti od časa izpiranja	16
Slika 7:	Koncentracija Cu v pralni raztopini	17
Slika 8:	Koncentracija Cu v pralni raztopini v odvisnosti od števila kroženj preko UV in ozona za posamezni cikel izpiranja	20

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Cu	baker
[S,S]-EDDS	[S,S] izomera etilendiamin disukcinata
Cu-[S,S]-EDDS	kompleks med ligandom in Cu
MGI	meljasto glinasta ilovica

1 UVOD

Največjo nevarnost onesnaževanja tal, ki je posledica hitrega razvoja industrije in uporabe kemikalij v mnogih industrijskih panogah, med drugim predstavljajo težke kovine. Njihova prisotnost v tleh je posledica izgorevanja fosilnih goriv, taljenja rud, uporabe mineralnih gnojil in fitofarmaceutskih sredstev, odpadnih blat in gošč komunalnih čistilnih naprav, prometa ter emisij kemijske in druge težke industrije.

Glavni vir onesnaževanja z bakrom (Cu) so odlagališča odpadkov iz topilnic in livarn, gnojenje z onesnaženim aktivnim blatom ter uporaba fitofarmaceutskih sredstev za zaščito vinske trte in drugih kultur.

Ker visoke koncentracije težkih kovin v tleh negativno vplivajo tako na okolje kot na zdravje ljudi, je remediacija onesnaženih tal zelo pomembna. Izbira primerne metode je odvisna od zahtevane stopnje očiščenja tal, koncentracije in vrste onesnažil v tleh, socioloških in ekoloških dejavnikov ter razpoložljivih finančnih sredstev.

Pri čiščenju tal uporabljamo termične, biološke in fizikalno-kemijske metode, kamor med drugim uvrščamo tudi izpiranje tal.

Izpiranje onesnaženih tal z biološko razgradljivimi ligandi je ena od novejših metod remediacije. Ligandi s težkimi kovinami tvorijo vodotopne komplekse, kar omogoči prehajanje težkih kovin iz trdne faze tal v talno raztopino, od koder jih odstranimo z izpiranjem. Za razgradnjo nastalih kompleksov smo preizkusili dve metodi:

1. Metoda mikrobne razgradnje temelji na reaktivnem materialu, sestavljenem iz snovi, ki služijo kot substrat za mikroorganizme ter snovi, ki delujejo kot sorpcijski material, kamor se po razgradnji veže težka kovina.
2. Kemijska razgradnja kompleksa poteka s pomočjo metod pospešene oksidacije, ki vključujejo uporabo ozona, vodikovega peroksida (H_2O_2), nadzvočnih valov, Fentonovega reagenta (Fe^{2+} in H_2O_2) ter obsevanja z UV. Sproščena kovina se tudi v tem primeru akumulira v sorpcijskem materialu.

1.1 POVOD IN NAMEN IZDELAVE NALOGE

Na Centru za pedologijo in varstvo okolja (Oddelek za agronomijo, Biotehniška fakulteta) se ukvarjajo z razvojem novih metod remediacije s težkimi kovinami onesnaženih tal.

Diplomska naloga predstavlja novo tehnologijo čiščenja s Cu onesnaženih tal.

Namen naloge je bil ugotoviti uporabnost liganda [S,S] izomere etilendiamin disukcinata ([S,S]-EDDS) za remediacijo s Cu onesnaženih tal. Čiščenje tal je potekalo z metodo izpiranja v zaprti procesni zanki.

Kompleks med ligandom in Cu (Cu-[S,S]-EDDS) smo želeli razgraditi mikrobno in kemijsko ter primerjati kateri izmed načinov razgradnje je bolj učinkovit. Mikrobna razgradnja kompleksa je potekala s pomočjo reaktivnega materiala, kemijska razgradnja pa je temeljila na oksidaciji Cu-[S,S]-EDDS ob uporabi ozona in UV.

2 TEORETSKE OSNOVE

2.1 TLA

Tla so površinski del litosfere, ki ga sestavljajo mineralne in organske snovi, voda, zrak in organizmi (Uredba o mejnih..., 1996). Nastajajo v daljših časovnih obdobjih, kot posledica vpliva klime, matične podlage, topografije prostora, rastlinskega pokrova in talnih organizmov na matično kamnino (Leštan, 2002). Po globini so razdeljena v horizontalne plasti, ki imajo specifične fizikalne, kemijske in biološke lastnosti.

2.2 ONESNAŽEVANJE TAL

Nekateri kemijski elementi in spojine so naravni del tal in posledica pedogenetskih procesov, vendar se kemizacija okolja zaradi človekove dejavnosti odraža v večji pestrosti in višji vsebnosti kemikalij v tleh. Škodljive snovi prehajajo v tla po zraku, z odlaganjem odpadkov, uporabo fitofarmaceutskih sredstev in mineralnih gnojil, pa tudi z nenadnimi izlivni in izpusti kemikalij.

Škodljivost nevarnih snovi v tleh je odvisna od njihove toksičnosti in fizikalno-kemijskih lastnosti, poleg tega pa tudi od lastnosti samih tal. Škodljive snovi se iz tal namreč izpirajo v pitno vodo in prehajajo v prehranjevalno verigo. Največjo nevarnost med drugim predstavljajo težke kovine (Leštan, 2002).

Številne države so določile zgornje dovoljene meje onesnažil v naravnih virih. V Sloveniji mejno, opozorilno in kritično imisijsko vrednost za organska in anorganska onesnažila uvaja Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996). Uredba velja za celotno območje Republike Slovenije ne glede na sestavo ali vrsto rabe tal.

2.2.1 Težke kovine

Težke kovine so kovine, katerih specifična gostota je večja od 5 g cm^{-3} oz. atomsko število večje od 20 (Barceló in Poschenrieder, 1990). V okolju se pojavljajo v zelo nizkih koncentracijah; spadajo med elemente v sledovih.

Vsebnost težkih kovin v tleh je posledica biogeokemijskih procesov oziroma preperevanja matične podlage. Poleg naravnega izvora pa se težke kovine v tleh pojavljajo tudi kot posledica onesnaževanja. Poglavitni viri onesnaževanja so izgorevanje fosilnih goriv, taljenje rud, uporaba mineralnih gnojil in fitofarmaceutskih sredstev, odpadna blata in

gošče komunalnih čistilnih naprav, promet ter emisije kemijske in druge težke industrije (Leštan in sod. 2003).

Mnoge težke kovine so mikrohranila, v majhnih količinah za življenje nujno potrebne. Vendar pa v večjih koncentracijah njihov učinek postane toksičen. V organizmu prehajajo preko rastlin v prehranjevalni verigi ali z vdihavanjem oziroma zaužitjem onesnaženih talnih delcev.

2.2.1.1 Baker

Tla, onesnažena s Cu, so posledica odlagališč odpadkov iz topilnic in livarn ter gnojenja tal z onesnaženim aktivnim blatom. Prav tako se baker v obliki modre galice (CuSO_4) že dolgo uporablja v fitofarmaceutskih sredstvih za zaščito vinske trte in drugih kultur, s čimer je povezana pogosto zelo visoka vsebnost Cu v vinogradniških tleh.

Je esencialni element. Njegova dosegljivost za rastline je manjša v tleh z visokim pH, visoko vsebnostjo organske snovi in glinenih mineralov ter v tleh, za katere je značilna hitra infiltracija vode. Akumulacija bakra v rastlino je poleg lastnosti tal odvisna tudi od vrste in kultivarja rastline (Baker in Sneft, 1995). Antagonista bakra, ki zmanjšujeta njegov vnos v rastline, sta cink in železo.

Baker je sestavni del metaloproteinov (npr. hemoglobina) in pomemben kofaktor številnih encimov. Sodeluje pri strjevanju krvi, razvoju kosti in metabolizmu lipidov (Fishbein, 1997). Primerna dnevna količina zaužitega bakra za odrasle znaša 2 mg, za otroke pa 40 μg (Fishbein, 1997). Zastrupitve z bakrom so redke; še dopustna zgornja meja zaužitega bakra za odrasle je 12 mg, za otroke pa 150 μg .

Pomanjkanje bakra ima lahko resne posledice, kot so levkopenija (zmanjšanje števila belih krvnih celic), sprememba metabolizma železa, hipopigmentacija (pomanjkanje pigmentacije kože in las), nevrološke motnje, osteoporoza, nepravilnosti vezivnega tkiva, predstavlja pa tudi vzrok za nekatere druge bolezni, npr. artritis, kronično obolenje srca (Davis in Mertz, 1987).

V državah Evropske Unije opozorilna in kritična vrednost za Cu v tleh znašata 50 oziroma 140 mg/kg tal (On the protection..., 1986).

2.3 REMEDIACIJA TAL

Odločitev o čiščenju oz. remediaciji tal je odvisna od zakonodaje, ki predpisuje dovoljene vrednosti onesnažil za tla določene rabe. Za tla namenjena pridelavi hrane so ta merila strožja, kot za tla v okolici industrijskih obratov.

Izbira primerne metode je odvisna od zahtevane stopnje očiščenja tal, koncentracije in vrste onesnažil v tleh, socioloških in ekoloških dejavnikov ter razpoložljivih finančnih sredstev (Leštan, 2002).

Leštan (2002) metode čiščenja tal deli na tiste, ki potekajo *in situ* (na mestu onesnaženja) ter tiste, ki potekajo *ex situ* (onesnažena tla je potrebno najprej izkopati, šele nato lahko začnemo s postopki čiščenja). Prednost *in situ* metode je cenejša izvedba, vendar pa je čas čiščenja ponavadi daljši.

Najpreprostejša načina remediacije sta naravno samoočiščevanje tal (tla so prepuščena naravnim faktorjem: izhlapevanju, odtekanju, naravni biološki, foto in kemični razgradnji toksičnih snovi) ter izkop in odvoz tal.

Pri čiščenju tal uporabljamo fizikalno-kemijske, termične in biološke metode. Med fizikalno-kemijske metode uvrščamo ekstrakcijo hlapov onesnažil, izpiranje tal, solidifikacijo in stabilizacijo ter redukcijo, oksidacijo in dehalogenizacijo onesnažil.

Med termične metode prištevamo termično pospešeno ekstrakcijo hlapov onesnažil, vitrifikacijo, termično desorpcijo, sežig in pirolizo.

Med biološke metode remediacije tal pa spada uporaba mikroorganizmov, rastlin in encimov za razgradnjo oziroma transformacijo onesnažil.

2.3.1 Izpiranje tal

Izpiranje tal (soil washing) je fizikalno-kemijska metoda čiščenja tal, pri kateri s pralno raztopino ločimo onesnažilo od talnih delcev.

Metoda lahko poteka *in situ* ali *ex situ*. Pri izpiranju tal *in situ* je pomembno, da se območje onesnaženja nahaja nad neprepustnimi plastmi, na katerih se lahko zbira topilo z raztopljenim onesnažilom. Topilo skupaj z onesnažilom nato zajamemo in prečrpamo na površje. *Ex situ* metoda je glede izvedbe zahtevnejša; izpiranje tal namreč poteka v posebnih reaktorjih. Poleg tega lahko izpiranje v reaktorjih povzroči spremembo strukture tal. V obeh primerih je (če je mogoče) pralno raztopino, ki zapušča postopek čiščenja, potrebno očistiti.

Učinkovitost izpiranja je odvisna od lastnosti tal, in sicer velikosti talnih delcev, kationske izmenjevalne kapacitete, pH, strukture tal (Mulligan in sod., 2001). Tla, onesnažena s težkimi kovinami, lahko očistimo z izpiranjem z vodo, ki ji dodamo ligand ali anorganske kisline. Ligandi s težkimi kovinami tvorijo komplekse, kar omogoča prehajanje težkih kovin iz trdne faze tal v talno raztopino, od koder jih nato odstranimo z izpiranjem.

2.3.1.1 Ligandi

Ligandi so spojine, ki z alkalijskimi kationi in kovinskimi ioni tvorijo vodotopne, stabilne komplekse (Bucheli-Witschel, 2001, cit. po Grčman, 2001). Za formiranje vezi oz. tvorbo kompleksov morajo imeti vsaj en prost elektronski par. Ligandom, ki hkrati prispevajo dva ali več elektronskih parov, pravimo večvezni oz. kelatni ligandi (Leštan, 2002). Dodajanje kelatnih ligandov tlom preprečuje obarjanje in sorpcijo kovin na talne delce, poveča topnost kovin v tleh in s tem dostopnost le-teh rastlinam. Ko izbiramo ligand za mobilizacijo težkih kovin v talno raztopino, je potrebno upoštevati njegovo učinkovitost, biološko razgradljivost, ceno in toksičnost.

Pri metodah čiščenja tal najpogosteje uporabljamo ligande na osnovi aminopolikarboksilnih skupin. To so spojine, ki vsebujejo več karboksilnih skupin, vezanih na enega ali več dušikovih atomov.

Po Schowaneku in sod. (1996) razdelimo ligande, glede na stabilnost njihovih kompleksov s kovinami, v 3 kategorije, in sicer šibke, srednje in močne.

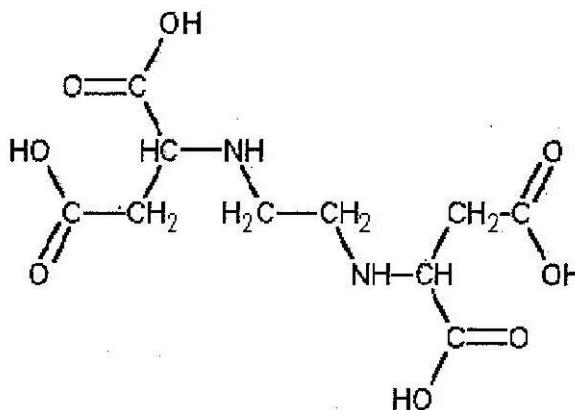
Ligandi se najpogosteje uporabljajo v kovinski, kemični, papirni, tekstilni in kozmetični industriji, v proizvodnji fotomateriala in kot sestavina čistil. V kmetijstvu jih uporabljajo za povečevanje biološke dosegljivosti elementov v tleh in jih tlom dodajajo skupaj z gnojili.

Eden izmed najbolj uporabljenih ligandov je etilendiamin tetraacetna kislina (EDTA). Glavna slabost EDTA je nizka biološka razgradljivost, zato je za zaščito okolja, po izpiranju tal, njegova razgradnja nujno potrebna. V poskusu čiščenja s Cu onesnaženih tal (2 lokaciji) je bil izmed testiranih ligandov v obeh primerih najbolj učinkovit EDTA, sledi dietilentriamin pentaacetat (DTPA), za najmanj učinkovito pa se je izkazala citronska kislina (Lee in Kao, 2004). Ob izpiranju Cu iz tal z biorazgradljivimi ligandi je bilo ugotovljeno, da so pri pH 7 ter v enakem molarnem razmerju ligand:Cu vsi testirani ligandi učinkovitejši od EDTA. Po učinkovitosti si sledijo v navedenem vrstnem redu: [S,S]-stereoizomera etilendiamin disukcinat ([S,S]-EDDS) > nitriltriocetna kislina (NTA) > imindisukcinat (IDSA) > metilglicin diocetna kislina (MGDA) > EDTA (Tandy in sod., 2004).

[S,S]-EDDS je biološko razgradljiv ligand z visoko afiniteto tvorjenja kompleksov s težkimi kovinami. Je nehlapna, v vodi dobro topna (>1000 g/l) spojina nizke toksičnosti. S težkimi kovinami tvori nenevarne, razgradljive komplekse (Jaworska in sod., 1999). [S,S]-EDDS je v tleh naravno prisoten; proizvaja ga aktinomiceta *Amycolatopsis orientalis* (Nishikiori in sod., 1984).

Kos in Leštan (2004) sta ob uporabi liganda [S,S]-EDDS kot metodo čiščenja tal predlagala kombinacijo inducirane fitoekstrakcije ter izpiranja tal z uporabo horizontalne prepustne reaktivne pregrade. Horizontalna prepustna reaktivna pregrada je bila nameščena pod

onesnaženimi tlemi z namenom razgradnje kompleksa ligand-težka kovina ter absorpcije sproščene težke kovine.



Slika 1: EDDS (etilendiamin disukcinat)

2.3.1.1.1 Razgradnja EDTA

Chitra in sod. (2003) so za razgradnjo EDTA ter kompleksov, ki jih le-ta tvori s kovinami, predlagali uporabo metod pospešene oksidacije (AOP - Advanced oxidation processes). Metode pospešene oksidacije, ki povzročijo nastanek hidroksilnih radikalov, med drugim vključujejo uporabo ozona, vodikovega peroksida (H_2O_2), nadzvočnih valov, Fentonovega reagenta (Fe^{2+} in H_2O_2) ter obsevanja z UV.

3 MATERIALI IN METODE DELA

3.1 TLA

V poskusu smo uporabili tla, onesnažena s Cu, iz vinograda v jugozahodnem delu Slovenije. Tla so bila štirideset let tretirana s pesticidi, ki vsebujejo težke kovine. Vsebnost Cu v tleh je znašala 412 mg/kg tal, kar presega kritično vrednost za Cu v tleh, ki znaša 300 mg/kg tal (Uredba o mejnih..., 1996).

V poskusu smo uporabili zgornjo plast tal do globine 20 cm.

Osnovne pedološke lastnosti tal (določili na Centru za pedologijo in varstvo okolja) so navedene v preglednici 1.

Preglednica 1: Osnovne pedološke lastnosti tal

Pedološke lastnosti tal	Vrednost
pH	7,4
organska snov (%)	3,9
pesek (%)	15,4
grobi melj (%)	15,3
fini melj (%)	35,3
glina (%)	34,0
teksturni razred	MGI

3.2 LIGAND

V poskusu smo uporabili biološko razgradljivi ligand [S,S]-EDDS. [S,S]-EDDS smo uporabili v obliki 30,6 % vodne raztopine tri-natrijeve soli ($M = 358$ g/mol, proizvajalec: Procter & Gamble). Dodali smo ga v enkratnem odmerku, in sicer 5 mmol/kg tal.

3.2.1 Določanje učinkovitega reakcijskega časa liganda

V procesu izpiranja tal z [S,S]-EDDS smo za določanje učinkovitega reakcijskega časa liganda uporabili 50 g tal, ki smo jih zatehtali v plastične lončke. Poskus je potekal v treh ponovitvah. Tla smo do 100 % zasičenja zalili z raztopino liganda (koncentracija raztopine [S,S]-EDDS je znašala 5 mmol/kg tal) in po določenem času pričeli z izpiranjem. Da bi ugotovili po kolikšnem času je učinkovitost liganda največja, smo z izpiranjem tal pričeli

po 2h, 6h, 12h, 24h, 2 dneh, 3 dneh, 4 dneh, 7 dneh in 10 dneh. Merilo učinkovitosti liganda predstavlja količina nastalega kompleksa (Cu-[S,S]-EDDS), ki ga iz tal odstranimo z izpiranjem.

3.3 POSKUS Z MIKROBNO RAZGRADNJO Cu-[S,S]-EDDS

3.3.1 Talne kolone

Posamezna kolona je bila sestavljena iz treh PVC obročev, višine 10 in premera 15 cm, ki smo jih med seboj zlepili s silikonskim gelom, spojni del pa obdali z elastičnim trakom. Med obroče smo vstavili usmerjevalni obroč, ki je preprečeval odtekanje vode po stenah kolone. Spodnji obroč je bil pritrjen na podstavek z odprtini, skozi katere smo napeljali cevke za lovljenje pralne raztopine.

3.3.2 Kolone z reaktivnim materialom

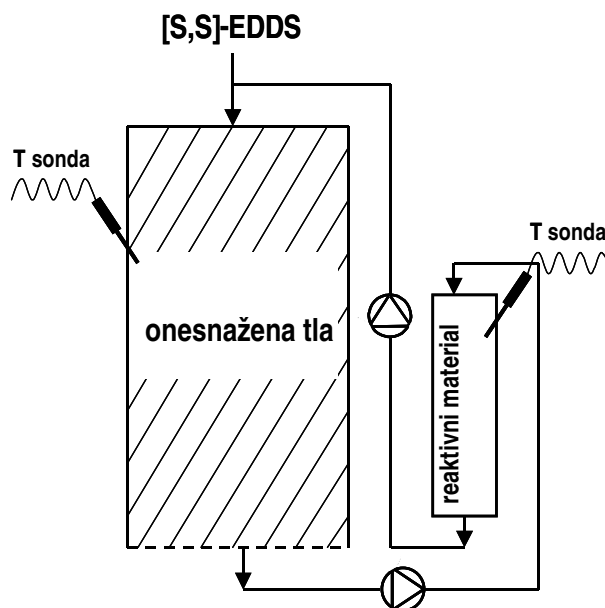
Reaktivni material je bil sestavljen iz žaganja (70 g) in sojinih tropin (20 g), ki služita kot substrat za vzdrževanje mikrobne aktivnosti, ter vermikulita (40 g) in Slovakita (50 g), ki delujeta kot sorpcijski material.

Absorbent Slovakit (proizvajalec IPRES, Bratislava) sestavlja mešanica več naravnih mineralov, kot so dolomit, diatomit, smektit, bentonit, alginit, zeolit.

3.3.3 Postavitev poskusa

4,6 kg suhih tal smo v štirih ponovitvah nasuli v kolone, višine 24 in premera 15 cm. Na dno posamezne kolone smo namestili mrežico (premer luknjic 0,2 mm).

Reaktivni material, ki ga je sestavljala mešanica žaganja, sojinih tropin, vermikulita in Slovakita, je bil nameščen v manjših kolonah, širine 6,5 cm. Na dno posamezne kolone smo vstavili mrežico, debeline 1 mm.



Slika 2: Shematski prikaz izpiranja tal z ligandom [S,S]-EDDS v zaprti procesni zanki ob uporabi reaktivnega materiala (Finžgar in sod., 2006)

3.3.4 Potek poskusa

Reaktivni material smo nasičili z vodo in inkubirali 6 dni. Tla smo do 110 % zasičenja zalili z 2400 ml raztopine EDDS. Koncentracija liganda je znašala 5 mmol/kg tal. Pralno raztopino smo prvih 72 h s peristaltično črpalko usmerjali le skozi kolone s tlemi, nato pa je v zaprti procesni zanki začela krožiti tudi preko kolon z reaktivnim materialom (hitrost črpanja 14 ml/min). Pralno raztopino smo vzorčili dnevno, in sicer na mestu izteka iz kolon s tlemi ter kolon z reaktivnim materialom (vsakič smo odvzeli 5 ml), jo prefiltrirali (filter papir Whatman št.1) ter ji izmerili pH. Izpiranje je potekalo 13 dni.

Po končanem izpiranju tal smo kolone razdrli. Tla iz posamezne kolone smo shranili v papirnate vrečke in jih posušili v sušilniku (WTB binder). Prav tako smo razdrli kolone, ki so vsebovale reaktivni material. Tudi reaktivni material smo shranili v papirnate vrečke in ga posušili.

3.3.5 Spremljanje mikrobne aktivnosti

Mikrobno aktivnost smo spremljali, kot sročeno toploto mikrobnega metabolizma, z merjenjem temperaturnih razlik med tlemi in reaktivnim materialom. Temperaturni sondi,

ki sta bili povezani z merilnim instrumentom, smo namestili v kolono s tlemi in kolono z reaktivnim materialom.

3.4 POSKUS S KEMIJSKO RAZGRADNJO Cu-[S,S]-EDDS

3.4.1 Talne kolone

Kolone s tlemi smo pripravili, kot je opisano v podpoglavju 3.3.1, Poskus z mikrobnou razgradnjo Cu-[S,S]-EDDS.

3.4.2 Kolone z absorbentom

Absorbent je bil sestavljen iz vermikulita (50 g) in Slovakita (50 g).

3.4.3 Postavitev poskusa

V posamezno talno kolono smo nasuli 4600 g suhih tal. Na dno kolone smo namestili mrežico (premer luknjic 0,2 mm).

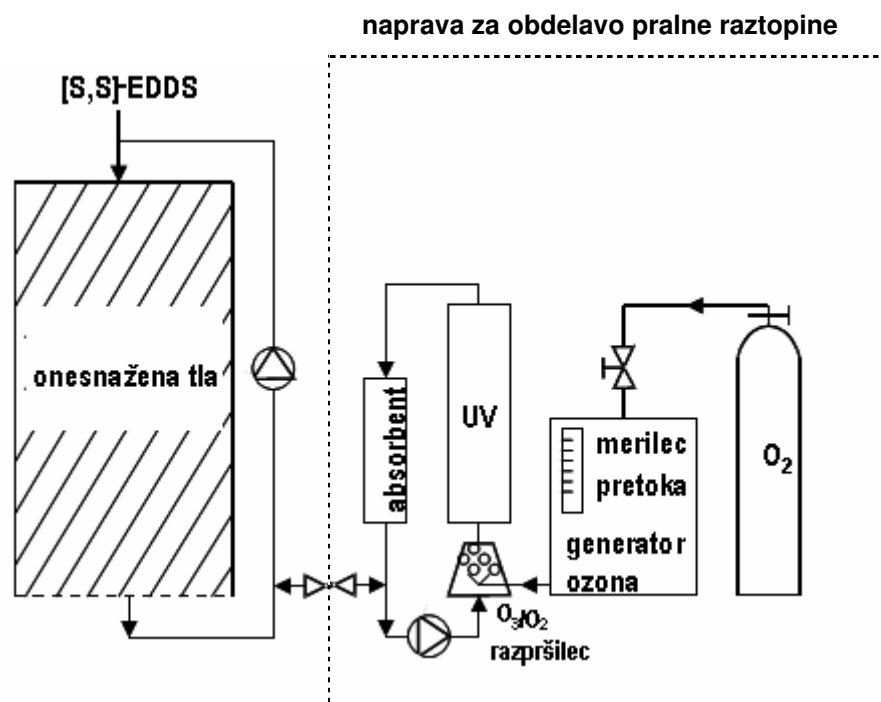
Absorbent, ki sta ga sestavljala vermikulit in Slovakit, je bil nameščen v manjših kolonah, širine 6,5 cm. Na dno posamezne kolone smo vstavili mrežico (debelina 1 mm).

Kemijska razgradnja kompleksa je potekala z metodo pospešene oksidacije ob uporabi ozona in UV.

320 mm dolga UV žarnica (MK-8, Lenntech, Delft, Nizozemska) je bila vstavljena v kvarčno steklo, ki ga je obdajal ovoj iz nerjavečega jekla.

Ozon je bil pridobljen iz kisika v ozonskem generatorju (V-4, Crystal Air, Surrey, British Columbia).

Poskus je potekal v treh ponovitvah.



Slika 3: Shematski prikaz izpiranja tal z ligandom [S,S]-EDDS v zaprti procesni zanki ob uporabi ozona in UV (Finžgar in sod., 2006)

3.4.4 Potek poskusa

Tla smo zasičili z 2400 ml raztopine [S,S]-EDDS. Koncentracija dodanega liganda je znašala 5 mmol/kg tal.

Pralna raztopina je v zaprti procesni zanki krožila v štirih ciklih izpiranja (pretok 14 ml/min). Posamezni cikel je sestavljalo kroženje pralne raztopine preko kolone s tlemi (24 h), temu pa je v napravi za obdelavo pralne raztopine (ozon/UV) sledila razgradnja kompleksa Cu-[S,S]-EDDS. Kroženje pralne raztopine preko ozona in UV je definirano kot čas, ki je potreben, da celotna pralna raztopina enkrat preide skozi posamezne faze obdelave pralne tekočine (ozonacija, absorbcija) v napravi za obdelavo pralne raztopine.

Kroženje pralne raztopine preko ozona in UV je trajalo toliko časa, dokler koncentracija Cu ni dosegla približno 10% začetne vrednosti, t.j. koncentracije Cu po izteku iz talne kolone.

Pralno raztopino smo vzorčili po izteku iz kolone s tlemi ter po vsakokratni oksidaciji. Po prvem in zadnjem ciklu izpiranja smo pralni raztopini izmerili tudi pH.

Talne kolone smo po končanem izpiranju razdrli. Tla iz posamezne kolone smo shranili v papirnate vrečke in jih posušili v sušilniku.

Razdrli smo tudi kolone, ki so vsebovale absorbent in ga razdelili na dve plasti. Prvo plast je sestavljala Slovakit, drugo pa vermikulit. Tudi absorbent smo shranili v papirnate vrečke in ga posušili.

3.5 MERJENJE Cu

3.5.1 Določanje vsebnosti Cu v tleh in reaktivnem materialu oz. absorbentu

Vsebnost Cu v tleh in reaktivnem materialu oz. absorbentu smo določili po razkroju z zlatotopko. Reprezentativne vzorce, ki smo jih odvzeli po razdrtju kolon, smo najprej strli v ahatni terilnici in jih presejali skozi sito (premer luknjic 250 μm). 3 g vzorca smo dodali 7 ml HNO_3 in 20 ml HCl ter ga nato pri sobni temperaturi inkubirali 16 h. Sledilo je 2 h segrevanje s povratnim hladilnikom. Reakcijsko mešanico smo nato ohladili, prefiltrirali v 100 ml bučko in do oznake dopolnili z destilirano vodo.

Vsebnost Cu v vzorcu smo izmerili z metodo atomske absorpcijske spektrometrije (AAS, Perkin Elmer 1100).

Natančnost meritev smo zagotovili z uporabo slepih vzorcev ter standardnega referenčnega materiala.

3.5.2 Določanje vsebnosti Cu v pralni raztopini

Pralno raztopino smo vzorčili dnevno (5 ml), in sicer na mestu izteka iz kolon s tlemi in kolon z reaktivnim materialom oz. absorbentom.

Vzorec smo prefiltrirali in vsebnost Cu določili z metodo atomske absorpcijske spektrometrije (AAS, Perkin Elmer 1100).

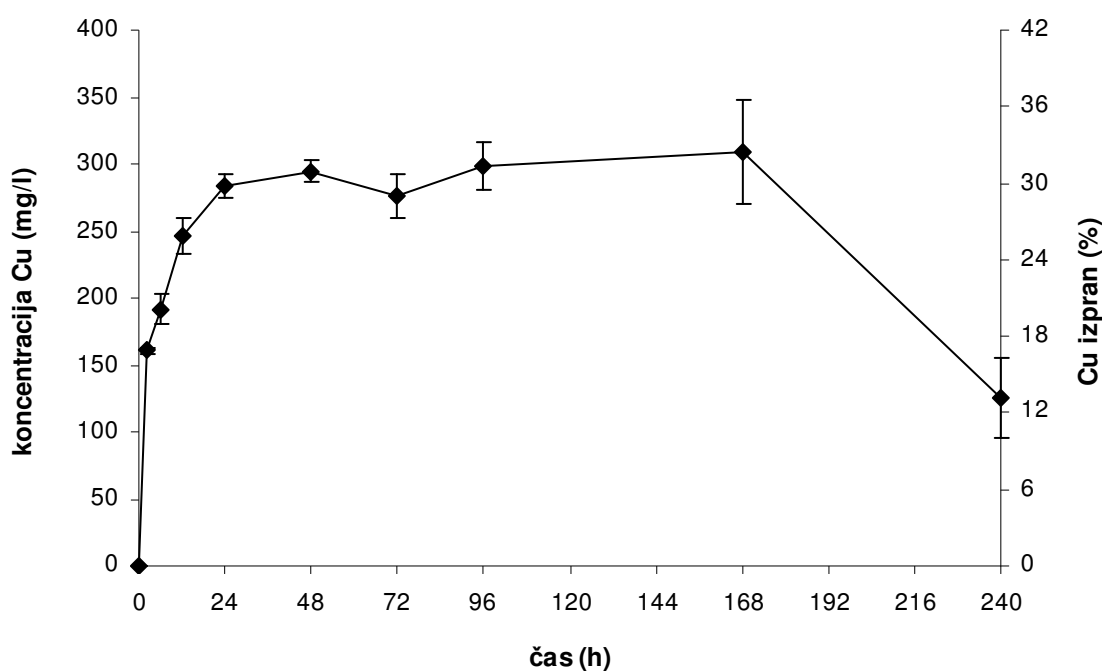
3.6 STATISTIČNA ANALIZA

Podatke smo statistično obdelali z izračunom standardne deviacije v programu Excell.

4 REZULTATI

4.1 UČINKOVITI REAKCIJSKI ČAS LIGANDA

Določili smo učinkoviti reakcijski čas za izpiranje tal z ligandom [S,S]-EDDS. Koncentracijo Cu v pralni raztopini ter odstotek izpranega Cu v odvisnosti od trajanja delovanja [S,S]-EDDS prikazuje Slika 4.



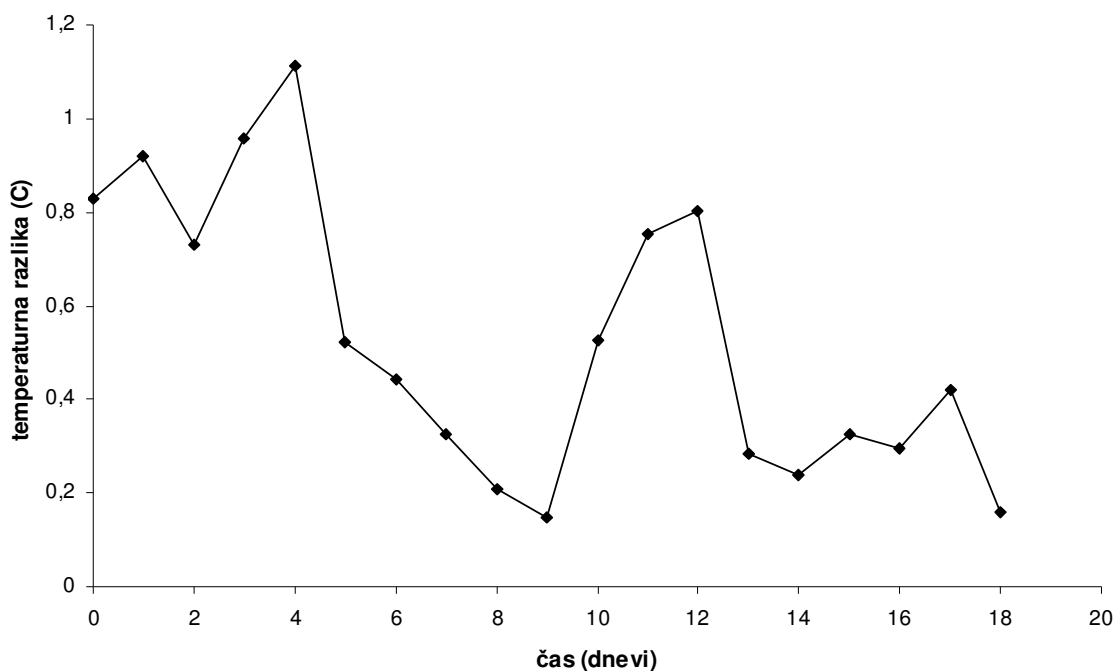
Slika 4: Učinkoviti reakcijski čas liganda [S,S]-EDDS; vrednosti so podane kot povprečje treh ponovitev \pm standardna deviacija

Iz slike je razvidno, da se učinkovitost liganda s časom povečuje. Optimalni čas delovanja [S,S]-EDDS se giblje od 24 do 168 h (7 dni). Po sedmih dneh se je njegova učinkovitost zmanjšala, kar je verjetno posledica pojava mikroorganizmov, ki so sposobni razgradnje kompleksa Cu-[S,S]-EDDS.

4.2 MIKROBNA RAZGRADNJA Cu-[S,S]-EDDS

4.2.1 Mikrobna aktivnost v reaktivnem materialu

Mikrobno aktivnost smo spremljali z merjenjem temperaturnih razlik med reaktivnim materialom in tlemi. Temperaturne razlike so prikazane na Sliki 5.

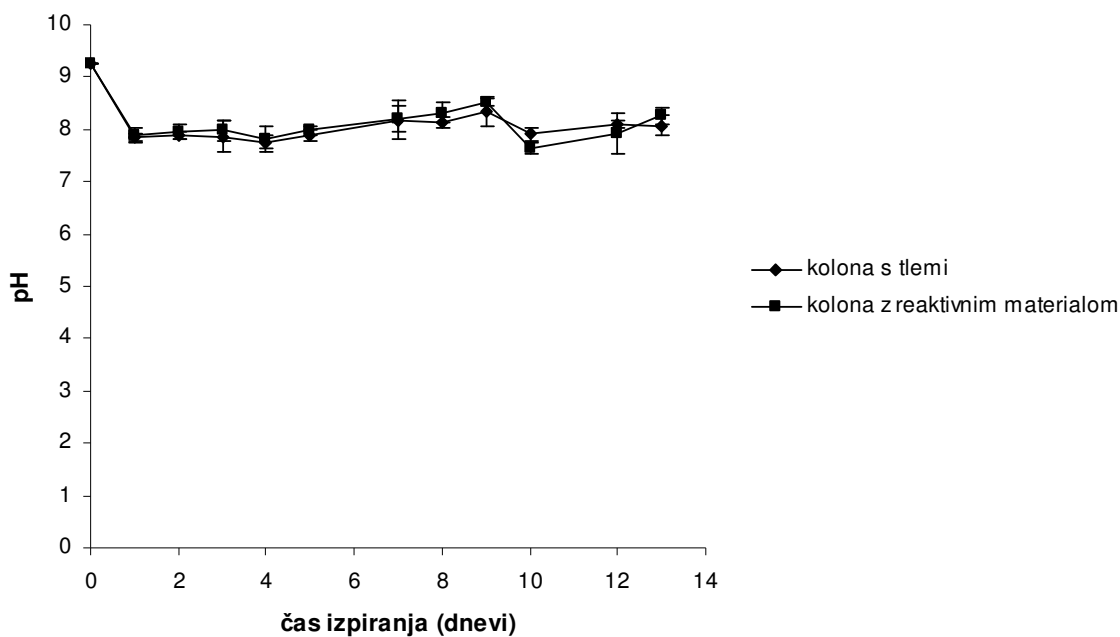


Slika 5: Temperaturna razlika med tlemi in reaktivnim materialom

Mikrobna aktivnost je v reaktivnem materialu potekala že pred pričetkom izpiranja. Po priključitvi sistema (6. dan) se je, zaradi prilagoditve mikroorganizmov na nove razmere oz. kroženje pralne raztopine preko kolone z reaktivnim materialom, mikrobna aktivnost zmanjšala. Mikrobna aktivnost se je ponovno povečala peti dan po začetku izpiranja.

4.2.2 pH pralne raztopine

Po vsakem vzorčenju smo pralni raztopini izmerili pH. Spreminjanje pH pralne raztopine v odvisnosti od časa izpiranja prikazuje Slika 6.

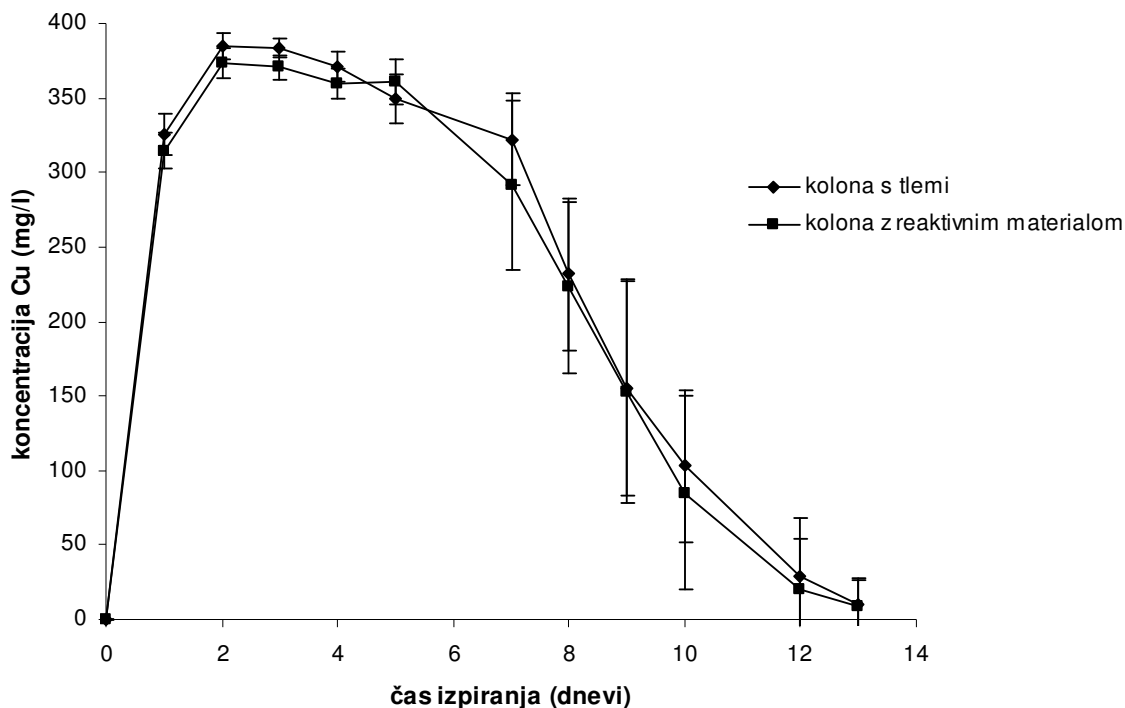


Slika 6: pH pralne raztopine v odvisnosti od časa izpiranja; pralno raztopino smo vzorčili po izteku iz kolone s tlemi in kolone z reaktivnim materialom; vrednosti so podane kot povprečje štirih ponovitev \pm standardna deviacija

pH raztopine liganda, s katero smo zasičili tla, je znašal 9,25. Po začetku izpiranja se je pH pralne raztopine v obeh primerih nekoliko zmanjšal, nato pa se do konca poskusa bolj ali manj ustalil. Prav tako ni bistvenih razlik v vrednosti pH med pralno raztopino talnih kolon in kolon z reaktivnim materialom.

4.2.3 Določanje vsebnosti Cu v pralni raztopini

Pralno raztopino smo vzorčili dnevno, in sicer na mestu izteka iz kolon s tlemi ter kolon z reaktivnim materialom. Spreminjanje koncentracije Cu v pralni raztopini prikazuje Slika 7.



Slika 7: Koncentracija Cu v pralni raztopini; vrednosti so podane kot povprečje štirih ponovitev \pm standardna deviacija

Vsebnost Cu v pralni raztopini je bila najvišja drugi dan po pričetku izpiranja. Do opaznega zmanjšanja vsebnosti Cu v pralni raztopini je prišlo po petih dneh od začetka izpiranja. Koncentracija Cu se je med izpiranjem spustila pod 10 mg/l.

4.2.4 Določanje vsebnosti Cu v tleh in reaktivnem materialu

Po končanem izpiranju smo kolone razdrli in s kislinskim razklopom določili koncentracijo Cu v tleh in reaktivnem materialu.

Preglednica 2: Koncentracija Cu v tleh in reaktivnem materialu

	Tla	Reaktivni material
Koncentracija Cu (mg/kg tal)	301,1 ± 14,5	2531,7 ± 211,8
Izprani Cu (%)	25,5 ± 3,6	/

Povprečna vrednost Cu v tleh je po koncu izpiranja znašala 301,1 ± 14,5 mg/kg, kar pomeni, da nam je z metodo mikrobne razgradnje Cu-[S,S]-EDDS uspelo odstraniti 25,5 ± 3,6 % Cu.

Sproščeni Cu se je po razgradnji kompleksa vezal na Slovakit (sestavni del reaktivnega materiala).

4.3 KEMIJSKA RAZGRADNJA Cu-[S,S]-EDDS

4.3.1 pH pralne raztopine

pH pralne raztopine smo izmerili po prvem in zadnjem ciklu izpiranja. Izmerjene vrednosti prikazuje Preglednica 3.

Preglednica 3: pH pralne raztopine

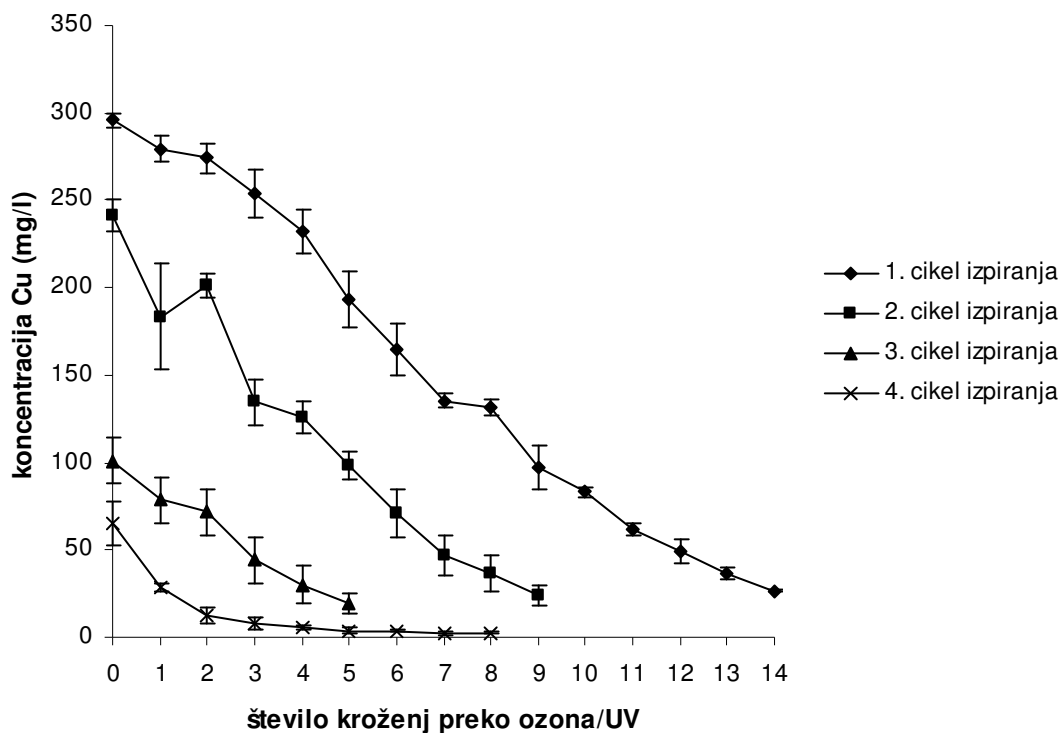
Vzorec	pH
Raztopina liganda	$9,87 \pm 0,02$
Pralna raztopina po 1. ciklu izpiranja	$7,74 \pm 0,46$
Pralna raztopina po 4. ciklu izpiranja	$8,91 \pm 0,03$

pH raztopine liganda, s katero smo zasičili tla, je znašal $9,87 \pm 0,02$. Po prvem ciklu izpiranja se je pH zmanjšal, nato pa do konca izpiranja narasel na $8,91 \pm 0,03$.

4.3.2 Določanje vsebnosti Cu v pralni raztopini

Pralna raztopina je v poskusu krožila v več ciklih izpiranja. Posamezni cikel izpiranja je sestavljalo 24-urno kroženje pralne raztopine preko kolone s tlemi (graf: točka na ordinati), čemur je v napravi za obdelavo pralne raztopine sledila razgradnja Cu-[S,S]-EDDS (kroženje preko ozona in UV). Pralna raztopina je skozi posamezne faze obdelave (ozonacija, absorbcija) v napravi za obdelavo pralne raztopine krožila toliko časa, dokler koncentracija Cu ni znašala približno 10 % začetne vrednosti.

Koncentracijo Cu v odvisnosti od kroženja pralne raztopine preko ozona in UV za posamezni cikel izpiranja prikazuje Slika 8.



Slika 8: Koncentracija Cu v pralni raztopini v odvisnosti od števila kroženj preko ozona in UV za posamezni cikel izpiranja; vrednosti so podane kot povprečje treh ponovitev \pm standardna deviacija

Ker smo želeli iz tal izprati čim večjo koncentracijo Cu, je pralna raztopina v zaprti zanki krožila v štirih ciklih izpiranja. Koncentracija Cu v končni pralni raztopini je znašala $2,62 \pm 0,68$ mg/l.

4.3.3 Določanje vsebnosti Cu v tleh in absorbentu

Po končanem izpiranju smo kolone razdrli in s kislinskim razklopom določili koncentracijo Cu v tleh in absorbentu, ki smo ga predhodno razdelili na dve plasti (Slovakit in vermikulit).

Preglednica 4: Koncentracija Cu v tleh in absorbentu

	Tla	Slovakit	Vermikulit
Koncentracija Cu (mg/kg tal)	$196,1 \pm 13,0$	$5591,5 \pm 440,4$	$3581,4 \pm 296,1$
Izprani Cu (%)	$47,5 \pm 7,4$	/	/

Po koncu izpiranja je koncentracija Cu v tleh znašala $196,1 \pm 13,0$ mg/kg. S kemijsko razgradnjo Cu-[S,S]-EDDS smo iz tal odstranili $47,5 \pm 7,4$ % Cu. Izprani Cu se je nakopičil v absorbentu.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

Tla, onesnažena s Cu, smo izpirali z raztopino [S,S]-EDDS. Tekom izpiranja, ki je potekalo v zaprti procesni zanki, smo pralno raztopino uvajali preko kolone z reaktivnim materialom oziroma ozona/UV, kjer je potekla razgradnja kompleksa Cu-[S,S]-EDDS.

Prva metoda je temeljila na razgradnji Cu-[S,S]-EDDS s pomočjo mikroorganizmov prisotnih v reaktivnem materialu, z drugo metodo pa smo Cu-[S,S]-EDDS ob uporabi ozona in UV razgradili kemijsko (Finžgar in sod., 2006).

[S,S]-EDDS, ki ga dodamo tlom, s Cu tvori kompleks, kar omogoči prehajanje Cu iz trdne faze tal v talno raztopino, od koder ga odstranimo z izpiranjem. Cu-[S,S]-EDDS smo v procesu mikrobne razgradnje preko kolon s tlemi izpirali do kolon z reaktivnim materialom, kjer se je sproščeni Cu absorbiral na Slovakit.

Pralno raztopino smo vzorčili dnevno, in sicer na mestu izteka iz kolon s tlemi ter kolon z reaktivnim materialom. Najvišjo vsebnost Cu v pralni raztopini smo izmerili drugi dan po priključitvi sistema oz. začetku izpiranja. Do opaznega zmanjšanja koncentracije Cu v pralni raztopini je prišlo po petih dneh od priključitve sistema. Ker se je Cu po razgradnji absorbiral v reaktivnem materialu, je njegova koncentracija v pralni raztopini, ki smo jo vzorčili na mestu izteka iz kolon z reaktivnim materialom, vseskozi nižja, v primerjavi s koncentracijo Cu v pralni raztopini talnih kolon.

Koncentracija Cu se je tekom izpiranja spustila pod 10 mg/l. Vsebnost Cu je v končni pralni raztopini, ki je bila povsem brezbarvna, znašala $7,0 \pm 10,0$ mg/l.

Mikrobno aktivnost v reaktivnem materialu smo zasledovali z merjenjem temperaturnih razlik med reaktivnim materialom in tlemi (Slika 5). Povišana temperatura v reaktivnem materialu je posledica metabolne toplote, ki se sprosti zaradi aktivnosti mikroorganizmov. Z merjenjem temperaturnih razlik smo pričeli takoj po postavitvi kolon. Razlike v temperaturi kažejo, da je določena mikrobna aktivnost v reaktivnem materialu potekala že pred pričetkom izpiranja. Po priključitvi sistema (6. dan) se je temperatura zmanjšala, kar ustreza prilagoditvi mikroorganizmov na nove razmere (npr. višji pH), ki so nastopile s kroženjem pralne raztopine v zaprti procesni zanki. Peti dan po začetku izpiranja se je mikrobna aktivnost ponovno povečala, kar ustreza zmanjšanju vsebnosti Cu v pralni raztopini (Slika 7).

Po vsakem vzorčenju smo pralni raztopini izmerili pH. Vrednosti pH pralne raztopine talnih kolon in kolon z reaktivnim materialom se med seboj niso bistveno razlikovale (Slika 6).

Z metodo mikrobne razgradnje Cu-[S,S]-EDDS nam je iz tal uspelo odstraniti $25,5 \pm 3,6$ % Cu (Preglednica 2). Predvidevamo, da mikroorganizmom, prisotnim v reaktivnem materialu, ni uspelo razgraditi celotnega Cu-[S,S]-EDDS. Do razgradnje Cu-[S,S]-EDDS je verjetno prišlo tudi v tleh, čemur je sledila readsorbcija sproščenega Cu v trdno fazo tal. Iz rezultatov poskusa, kjer smo določili učinkoviti reakcijski časa za izpiranje tal z ligandom [S,S]-EDDS (Slika 4), namreč lahko vidimo, da se po določenem času učinkovitost liganda

zmanjša, kar je verjetno posledica pojava mikroorganizmov, ki so sposobni razgradnje Cu-[S,S]-EDDS.

Metoda mikrobne razgradnje Cu-[S,S]-EDDS se ni izkazala za najbolj učinkovito, vendar pa bi njeno učinkovitost lahko izboljšali z inokulacijo reaktivne pregrade z ustreznimi mikroorganizmi ter uravnavanjem pH pralne raztopine, kar bi omogočilo maksimalno mikrobno aktivnost.

Ker se na ustrezno delovanje mikroorganizmov ne moremo povsem zanesti, smo za razgradnjo Cu-[S,S]-EDDS v nadaljevanju uporabili kombinacijo ozona in UV.

Ker smo želeli iz tal izprati čim večjo koncentracijo Cu, je pralna raztopina v zaprti zanki krožila v štirih ciklih izpiranja (Slika 8). Vsak cikel je sestavljalo kroženje pralne raztopine preko kolone s tlemi (24 h), ki mu je v napravi za obdelavo pralne raztopine sledila razgradnja Cu-[S,S]-EDDS. Pralna raztopina je v posameznem ciklu izpiranja preko ozona in UV krožila toliko časa, dokler se koncentracija Cu ni spustila na približno 10 % začetne vrednosti. Vsebnost Cu je v končni pralni raztopini, ki je bila povsem brezbarvna, znašala $2,6 \pm 0,7$ mg/l.

Pralni raztopini smo po prvem in zadnjem ciklu izpiranja izmerili pH (Preglednica 3). pH se je med izpiranjem povečal, in sicer iz začetne vrednosti $7,74 \pm 0,46$ na $8,91 \pm 0,03$ ob koncu izpiranja.

Eksperiment je v celoti trajal 138 h. Pralna raztopina je v vsakem ciklu izpiranja preko ozona in UV krožila izrazito dolgo, kar je med drugim tudi posledica zelo nizke hidravlične prepustnosti Slovakita in vermikulita, ki sta sestavljala kolono z absorbentom. Čas kroženja pralne raztopine preko ozona in UV bi lahko skrajšali z uporabo drugega absorbenta oz. Slovakita v granulirani obliki.

Z metodo pospešene oksidacije Cu-[S,S]-EDDS nam je iz tal uspelo izprati $47,5 \pm 7,4$ % Cu (Preglednica 4). Izkoristek je bil v tem primeru celo višji kot v poskusu določanja učinkovitega reakcijskega časa [S,S]-EDDS, ko je bil najvišji odsotek izpranega Cu enak $32,7 \pm 4,1$ % (Slika 4). Domnevali smo, da nam v postopku določanja učinkovitega reakcijskega časa liganda iz tal verjetno ni uspelo odstraniti vsega Cu-[S,S]-EDDS, saj smo tla z vodo izprali le enkrat. Razliko v učinkovitosti obeh postopkov si lahko razlagamo tudi z oksidacijo tal z ozonom, preostalim v pralni raztopini. Koncentracija ozona v pralni raztopini je bila pred kroženjem preko tal v naslednjem ciklu izpiranja namreč precej visoka (približno 15 mg/l). Delovanje ozona bi tako lahko pospešilo sproščanje Cu iz trdne faze tal, ta pa bi nato z [S,S]-EDDS tvoril Cu-[S,S]-EDDS.

Na podlagi dobljenih rezultatov lahko zaključimo, da je kemijska razgradnja Cu-[S,S]-EDDS učinkovitejša od mikrobne razgradnje. Rezultati metode, pri kateri smo nastali kompleks razgradili z metodo pospešene oksidacije, kažejo, da ozon in UV ob uporabi ustreznega liganda v zaprti procesni zanki, predstavljata novo metodo remediacije s Cu onesnaženih tal. Končna pralna raztopina je bila povsem čista in brezbarvna ter skoraj ni vsebovala Cu. Alternativno bi jo lahko ob dodatku liganda uporabili za nadaljnje čiščenje tal ter na ta način zmanjšali porabo procesne vode. S kroženjem pralne raztopine v zaprti

procesni zanki ter z uporabo kolone z absorbentom, kamor se je po razgradnji Cu-[S,S]-EDDS vezal sproščeni Cu, metoda prav tako zagotavlja kontrolo vseh emisij Cu.

6 POVZETEK

V diplomski nalogi smo uporabili tla iz vinograda v jugozahodnem delu Slovenije, ki so bila zaradi dolgoletne uporabe pesticidov onesnažena s Cu.

Visoke koncentracije težkih kovin v tleh negativno vplivajo tako na okolje kot tudi na zdravje ljudi, zato je remediacija onesnaženih tal zelo pomembna. Eno od metod čiščenja tal onesnaženih s težkimi kovinami predstavlja izpiranje tal z uporabo ligandov v zaprti procesni zanki. Ligandi s težkimi kovinami tvorijo komplekse, kar omogoči prehajanje težkih kovin iz trdne faze tal v talno raztopino, od koder jih odstranimo z izpiranjem. Za razgradnjo nastalih kompleksov obstaja več metod. V diplomski nalogi smo uporabili dve, in sicer mikrobno ter kemijsko razgradnjo. Po razgradnji se sproščene kovine vežejo na sorpcijski material.

Mikrobna razgradnja kompleksa temelji na delovanju mikroorganizmov, ki so sposobni razgradnje Cu-[S,S]-EDDS. Prisotnost mikroorganizmov je omejena na reaktivni material, ki poleg substrata za vzdrževanje mikrobne aktivnosti, vsebuje tudi absorbent, kamor se po razgradnji kompleksa veže sproščena kovina.

Kemijsko smo Cu-[S,S]-EDDS ob uporabi ozona in UV razgradili z metodo pospešene oksidacije. Pralna raztopina je v tem primeru krožila v več ciklih izpiranja. Posamezni cikel je sestavljalo kroženje pralne raztopine preko kolon s tlemi (24 h), čemur je v napravi za obdelavo pralne raztopine sledila razgradnja Cu-[S,S]-EDDS.

Dokazali smo, da je metoda kemijske razgradnje kompleksa bolj učinkovita, saj nam je s pomočjo ozona in UV iz tal uspelo odstraniti $47,5 \pm 7,4$ % Cu, medtem ko z metodo mikrobne razgradnje le $25,5 \pm 3,6$ % Cu.

Metoda kemijske razgradnje je za izpiranje tal bolj primerna ter predstavlja varen in okolju prijazen način remediacije s Cu onesnaženih tal.

7 VIRI

- Baker D.E., Sneft J.P. 1995. Copper. V: Heavy metals in soils. Alloway B.J. (ed). 2nd ed. Glasgow, Blackie Academic and Professional: 177-205
- Barceló J., Poschenrieder C. 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *Journal of Plant Nutrition*, 13, 1: 1-37
- Chitra S., Paramasivan K., Sinha P.K., Lal K.B. 2003. Treatment of liquid waste containing ethylenediamine tetraacetic acid by advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation and Technology*, 6: 109-114
- On the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Council Directive 86/278/EEC. *EC Official Journal*, L181/1986
- Davis G.K., Mertz W. 1987. Copper. V: Trace elements in human and animal nutrition. Volume 1. Mertz W. (ed). 5th ed. Orlando, Florida, Academic Press: 301-364
- Ficko D. 2006. Remediacija s svincem onesnaženih tal z uporabo ligandov in reaktivnih talnih pregrad. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 40 str.
- Finžgar N., Žumer A., Leštan D. 2006. Heap leaching of Cu contaminated soil with [S,S]-EDDS in a closed process loop. *Journal of Hazardous Materials*, B135: 418-422
- Fishbein L. 1987. Trace and ultra trace elements in nutrition: An overview. 1. Zinc, copper, chromium, vanadium and nickel. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 14: 73-99
- Grčman H. 2001. Fitoekstrakcija onesnaženih tal s kontrolirano mobilizacijo težkih kovin. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 98 str.
- Jaworska J.S., Schowanek D., Feijtel T.C.J. 1999. Environmental risk assessment for trisodium [S,S]-ethylene diamine disuccinate, a biodegradable chelator used in detergent application. *Chemosphere*, 38: 3597-3625
- Kos B., Leštan D. 2004. Chelator induced phytoextraction and in situ soil washing of Cu. *Environmental Pollution*, 132: 333-339

- Lee C.S., Kao M.N. 2004. Effects of extracting reagents and metal speciation on the removal of heavy metal contaminated soils by chemical extraction. *Journal of Environmental Science and Health*, A39: 1233-1249
- Leštan D. 2002. *Ekopedologija, študijsko gradivo*. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo in varstvo okolja: 268 str.
- Leštan D., Grčman H., Zupan M., Baćac N. 2003. Relationship of soil properties to fractionation of Pb and Zn in soil and their uptake into *Plantago lanceolata*. *Soil and Sediment Contamination*, 12, 4: 507-522
- Mulligan C.N., Young R.N., Gibbs B.F. 2001. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60: 193-207
- Nishikiori T., Okuyama A., Naganawa T., Takita T., Hamida M., Takeuchi T., Aoyagi T., Umezawa H. 1984. Production of actinomycetes of (S,S)-N,N'-ethylenediamine-dissuccinic acid, an inhibitor of phospholipase C. *Journal of Antibiotics*, 37: 426-427
- Schowaneck D., McAvoy D.C., Versteeg D.J., Hanstveit A. 1996. Effects of nutrient trace metal speciation on algal growth in the presence of the chelator [S,S]-EDDS. *Aquatic Toxicology*, 36: 253-275
- Tandy S., Bossart K., Mueller R., Ritschel J., Hauser L., Schulin R., Nowack B. 2004. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science and Technology*, 38: 937-944
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. Ur.l. RS št. 68-3722/96

ZAHVALA

Za strokovne nasvete in pomoč pri izdelavi diplomske naloge se najlepše zahvaljujem mentorju prof. dr. Domnu Leštanu.

Za vso pomoč pri izvedbi praktičnega dela diplomske naloge pa se zahvaljujem Neži Finžgar in Boštjanu Kosu.