

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Anita DIRNBEK

**UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH
PROCESOV POSPEŠENE OKSIDACIJE
PRI REMEDIACIJI S SVINCEM,
CINKOM IN KADMIJEM
ONESNAŽENIH TAL**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Anita DIRNBEK

**UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV POSPEŠENE
OKSIDACIJE PRI REMEDIACIJI S SVINCEM, CINKOM IN
KADMIJEM ONESNAŽENIH TAL**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**THE USE OF ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION
PROCESSES IN REMEDIATION WITH LEAD (Pb), ZINC (Zn) AND
CADMIUM (Cd) CONTAMINATED SOIL**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2009

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

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je dne 4. junija 2007 za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Domna LEŠTANA.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednica: prof. dr. Katja Vadnal
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

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

Članica: doc. dr. Helena GRČMAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora: 30.12.2009

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.

Anita Dirnbek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
- DK UDK 631.453:504.5:502.175(043.2)
- KG ekopedologija/čiščenje tal/ težke kovine/svinec/cink/kadmij/EDTA/ metode elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije
- KK AGRIS P33/U30
- AV DIRNBEK, Anita
- SA LEŠTAN, Domen (mentor)
- KZ SI – 1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
- LI 2009
- IN UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV POSPEŠENE OKSIDACIJE PRI REMEDIACIJI S SVINCEM, CINKOM IN KADMIJEM ONESNAŽENIH TAL
- TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
- OP IX, 30, [1] str., 2 pregl., 6 sl., 35 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI V diplomski nalogi smo testirali uporabo metode elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije pri tleh onesnaženih s težkimi kovinami iz Mežiške doline. Z borom dopirano diamantno anodo smo uporabili za nastanek hidroksilnih radikalov in oksidativno razgradnjo kompleksa EDTA – težka kovina. V prvem delu smo oksidativnemu delovanju izpostavili pralno raztopino z dvema različnima koncentracijama EDTA ($5662,67 \pm 367,11$ in $10899,37 \pm 1476,65$ mg L⁻¹), nastalo pri remediaciji s Pb ($1226,78$ mg kg⁻¹), Zn ($961,21$ mg kg⁻¹) in Cd ($6,16$ mg kg⁻¹) onesnaženih tal. Drugi del poskusa je bil zasnovan kot kolonski poskus, kjer smo tla ekstrahirali s 5 mmol EDTA kg⁻¹ tal. V zaprti procesni zanki je pralna raztopina krožila izpod kolone do zbirne posode, od tam v reakcijsko posodo, kjer smo jo izpostavili delovanju elektrode, nazaj v zbirno posodo in nato skozi talno kolono. Ta krogotok nam predstavlja en cikel. Delovanje elektrode smo preverjali pri različnih gostotah toka (200, 500 in 800 A m⁻²) ter 500 A m⁻² pri poskusu s talno kolono. Med postopkom smo kovine, ki so se oborile odstranili s filtracijo. Rezultati so pokazali, da se pri gostoti toka 800 A m⁻² odstrani 81,82 % Pb, 43,76 % Zn, 39 % Cd in 21,86 % EDTA pri raztopini z nižjo koncentracijo EDTA in 49,23 % Pb, 25,96 % Zn, 26,97 % Cd in 68,64 % EDTA pri raztopini z višjo koncentracijo EDTA. Iz talne kolone se je po štirih ciklih pri 500 A m⁻² odstranilo 93,42 % Pb, 80,29 % Zn, 60,7 % Cd in 84,93 % EDTA. Izmerili smo tudi vsebnost težkih kovin po plasteh v talni koloni, kjer se je v povprečju odstranilo 11,24 % Pb, 2,37 % Zn in 18,93 % Cd.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Dn
- DC UDC 631.453:504.5:502.175(043.2)
- CX ecopedology/soil remediation/heavy metals/lead/zinc/cadmium/ EDTA
/electrochemical advanced oxidation processes
- CC AGRIS P33/U30
- AU DIRNBEK, Anita
- AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
- PP SI – 1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- PB University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of Agronomy
- PY 2009
- TI THE USE OF ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES IN
REMEDICATION WITH LEAD (Pb), ZINC (Zn) AND CADMIUM (Cd)
CONTAMINATED SOIL
- DT Graduation thesis (University studies)
- NO IX, 30, [1] p., 2 tab., 6 fig., 35 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB The use of electrochemical advanced oxidation processes was tested for heavy metal contaminated soil from Mežica Valley. For the generation of hydroxyl radicals and oxidative decomposition of EDTA – heavy metal complexes a boron-doped diamond anode was used. Washing solution was obtained after leaching of Pb (1226,78 mg kg⁻¹), Zn (961,21 mg kg⁻¹) and Cd (6,16 mg kg⁻¹) contaminated soil with EDTA. In the first part of experiment washing solution with two different concentrations of EDTA (5662,67 ± 367,11 in 10899,37 ± 1476,65 mg L⁻¹) was exposed to oxidative conditions. In the second part soil was extracted with 5 mmol EDTA kg⁻¹ as follows: the extraction solution was circulated in a closed process loop: - through the soil column to collection container and then to reaction container where it was exposed to a boron-doped diamond anode, from there back to collection container and through the soil column. This circle represent us one cycle. The electrode operation was evaluated at three different current densities (200, 500 and 800 A m⁻²) and at 500 A m⁻². Precipitated metals were removed by filtration. At current density 800 A m⁻² 81,82 % Pb, 43,76 % Zn, 39 % Cd and 21,86 % EDTA at lower concentration of EDTA and 49,23 % Pb, 25,96 % Zn, 26,97 % Cd and 68,64 % EDTA at higher concentration of EDTA were removed from washing solution. From soil column after four cycles at current density 50 mA cm⁻² 93,42 % Pb, 80,29 % Zn, 60,7 % Cd and 84,93 % EDTA were removed. Concentrations of metals in individual layer in soil column were determined and in average 11,24 % Pb, 2,37 % Zn and 18,93 % Cd were removed. In this graduation thesis used method enables soil leaching into groundwater.

KAZALO VSEBINE

	Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
	Key words documentation (KWD)	IV
	Kazalo vsebine	V
	Kazalo preglednic	VII
	Kazalo slik	VIII
	Okrajšave in simboli	IX
1	UVOD	1
1.1	POVOD IN NAMEN DIPLOMSKE NALOGE	2
1.2	DELOVNA HIPOTEZA	2
2	PREGLED OBJAV	3
2.1	METODE REMEDIACIJE ONESNAŽENIH TAL	3
2.2	ODSTRANJEVANJE KOVIN IZ TAL S SPIRANJEM	6
2.2.1	Pranje tal z ligandi	6
2.2.2	Ligand EDTA	7
2.3	UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESOV PRI OKOLJSKIH TEHNOLOGIJAH	9
3	MATERIAL IN METODE DE LA	10
3.1	MATERIAL	10
3.1.1	Tla	N
	apaka! Zaznamek ni definiran.	
3.1.2	Z borom dopirana diamantna anoda in nikljeva penasta katoda (BDDA)	10
3.1.3	Ligand	10
3.1.4	Slovakit	10
3.1.5	Filtri za Slovakit	11
3.2	METODE	12
3.2.1	Eksperimentalne metode	12
3.2.1.1	Uporaba elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije pri remediaciji procesne vode	13

3.2.1.2	Uporaba elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije pri remediaciji talne kolone	14
3.2.2	Analitske metode	16
3.2.2.1	Razklop z zlatotopko (SIST ISO 11466, SIST ISO 11047)	16
3.2.2.2	Ugotavljanje EDTA v vodah	16
3.2.3	Statistična analiza	16
4	REZULTATI	17
4.1	OSNOVNE PEDOLOŠKE LASTNOSTI TAL	17
4.2	UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV POSPEŠENE OKSIDACIJE	18
4.2.1	Učinkovitost pranja tal z uporabo EAOP pri raztopini z nizko koncentracijo EDTA	18
4.2.2	Učinkovitost pranja tal z uporabo EAOP pri raztopini z visoko koncentracijo EDTA	18
4.3	UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV POSPEŠENE OKSIDACIJE PRI TALNI KOLONI	20
4.4	VSEBNOST Pb, Zn IN Cd V POSAMEZNIH PLASTEh TALNE KOLONE	22
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	24
5.1	RAZPRAVA	24
5.2	SKLEPI	26
6	POVZETEK	27
7	VIRI	28
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Logaritmi tvorbenne konstante stabilnosti za kompleks EDTA z dva in trivalentnimi kovinskimi ioni (Buchelli-Witschell in Egli, 2001).	8
Preglednica 2: Standardne pedološke lastnosti tal in celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd v tleh pred remediacijo.	17

KAZALO SLIK

Slika 1: Šestvezni ligand etilendiamintetraocetna kislina (EDTA).	7
Slika 2: Prikaz poteka remediacije tal z uporabo EDTA za ekstrakcijo težkih kovin s pomočjo BDDA v zaprti procesni zanki.	13
Slika 3: Prikaz poteka remediacije tal z uporabo EDTA za ekstrakcijo težkih kovin s pomočjo BDDA v zaprti procesni zanki pri poskusu s talno kolono.	14
Slika 4: Koncentracije odstranjenega Pb, Zn, Cd in EDTA iz pralne raztopine v kontaktnem času 40 minut. Tretiranje je potekalo pri treh različnih gostotah toka (200, 500 in 800 A m ⁻²) za raztopino z nizko koncentracijo EDTA (oznake na sliki N-200, N-500 in N-800) in treh različnih gostotah toka (200, 500 in 800 A m ⁻²) za raztopino z visoko koncentracijo EDTA (oznake na sliki V-200, V-500 in V-800).	19
Slika 5: Koncentracije odstranjenega Pb, Zn, Cd in EDTA iz pralne raztopine med spiranjem talne kolone v štirih ciklih. Tretiranje je potekalo pri toku 500 A m ⁻² . Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev merjenja ± standardna napaka.	21
Slika 6: Povprečna koncentracija Pb, Zn in Cd v različnih plasteh talne kolone po izpiranju s 5 mmol EDTA kg ⁻¹ s.s. tal pred in po tretiranju pralne raztopine z EAOP.	23

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

EDTA	etilendiamintetraocetna kislina
EAOP	electrochemical advanced oxidation processes/ elektrokemijski procesi pospešene oksidacije
BDDA	z borom dopirana diamantna anoda in penasta nikljeva katoda
Pb	svinec
Zn	cink
Cd	kadmij
OH·	hidroksilni radikali
Zlatotopka	zmes koncentrirane HCl in koncentrirane HNO ₃ v razmerju 3:1 topi zlato in platino
pH	negativni logaritem koncentracije vodikovih [H ⁺] ionov v raztopini. Mera za kislost ali bazičnost vodnih raztopin.

1 UVOD

Težke kovine v tleh se nahajajo kot posledica biogeokemijskih procesov oziroma preperevanja matične kamnine. Glavni vir težkih kovin v tleh pa je onesnaževanje kot posledica industrializacije in moderne agronomske prakse.

V Sloveniji so žarišča onesnaženih tal s težkimi kovinami predvsem tam, kjer so bila v preteklosti obsežna industrijska območja. Znano je onesnaženo območje Idrije kot posledica petstoletne proizvodnje živega srebra. Območje Mežiške doline je onesnaženo s Pb, Zn in Cd kot posledica pridobivanja rude. Iz okoljevarstvenega vidika je pomembna Uredba o ravnanju z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin (Uredba o ravnanju ..., 2008) ki v skladu z Direktivo 2006/21/ES določa ukrepe in ravnanja držav članic z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin ter obveznost poročanja Evropski komisiji z namenom preprečevanja ali zmanjševanja škodljivih učinkov na okolje, zlasti na vode, zrak, tla, živalstvo, rastlinstvo, kulturno dediščino in pokrajino, ter kakršnih koli tveganj za zdravje ljudi, ki nastanejo kot posledica ravnanja s temi odpadki.

Vedno bolj se zavedamo kako pomembna so čista tla za naše bivanje. Zaradi tega so se v zadnjih letih razvile razne metode remediacije tal. Biološke, fizikalne in kemijske tehnologije se lahko uporabijo posamično ali v kombinaciji tako, da zmanjšamo onesnaženost tal na varno in sprejemljivo raven (Reddy in sod., 1999, cit. po Khan in sod., 2004; RAAG, 2000, cit. po Khan in sod. 2004; Khan in sod., 2004). Ena izmed novejših metod je tudi metoda z uporabo elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije (Electrochemical Advanced Oxidation Processes, EAOP).

V preteklih letih je bilo posvečeno veliko pozornosti prisotnosti onesnažilom v tleh, ki so odporni na običajna biološka in kemijska tretiranja. To je privedlo do raziskav, ki za tretiranje odpadnih voda uporabljajo elektrooksidacijske procese. Elektrokemijska oksidacija je bila spoznana za okolju prijazno tehnologijo, sposobno mineralizirati organske spojine, ki niso biorazgradljive (Anglada in sod., 2009). Za učinkovito in cenovno kompetitivno tretiranje mora imeti procesna raztopina relativno visoko električno prevodnost. Glavna ovira, ki ovira izvajanje elektrokemijskih oksidacijskih procesov, je potreba po znižanju operativnih stroškov in razvoj učinkovitih in stabilnih materialov za elektrode (Anglada in sod., 2009).

1.1 POVOD IN NAMEN DIPLOMSKE NALOGE

Na Katedri za Pedologijo in varstvo okolja, Biotehniške fakultete v Ljubljani se že vrsto let ukvarjajo z remediacijo tal onesnaženih s težkimi kovinami. Pri uporabi elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije (Electrochemical Advanced Oxidation Processes, EAOP) nastajajo hidroksilni radikali, ki so izjemno močni oksidanti. Namen diplomske naloge je bil preizkusiti, kako z uporabo EAOP razgraditi kompleks med EDTA in težkimi kovinami, ter sproščene težke kovine vezati na komercialno dostopen absorbent Slovakit. V poskusu smo uporabili pralno raztopino, nastalo pri remediaciji s svincem, cinkom in kadmijem onesnaženih tal iz Mežiške doline.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Predvidevamo, da lahko z uporabo elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije razgradimo kompleks med EDTA in težkimi kovinami v pralni raztopini med postopkom izpiranja tal ter težke kovine odstranimo z vezavo na absorbent Slovakit.

2 PREGLED OBJAV

2.1 METODE REMEDIACIJE ONESNAŽENIH TAL

Najpomembnejša lastnost onesnažil, ki določa njihovo usodo v tleh in s tem vpliva tudi na izbiro metode remediacije, je njihova organska ali anorganska narava. Anorganske snovi so za razliko od organskih biološko nerazgradljive in večinoma nehlapne (Leštan, 2002).

Pri remediaciji onesnaženih tal uporabljamo fizikalno-kemijske metode in biološke metode. Pri postopkih remediacije poznamo osnovne načine odprave onesnaženja (Leštan, 2002):

- uničenje ali kemijsko spremembo molekularne strukture onesnažila v neškodljivo obliko;
- ekstrakcija ali odstranitev onesnažila iz okolja;
- metode, ki temeljijo na izpiranju tal s topili, ekstrakciji hlapov onesnažil, termični desorpciji onesnažil iz tal in termičnem uničenju;
- nepovratna imobilizacija onesnažil v tla.

Najpogosteje uporabljene metode remediacije tal: termična obdelava tal, izpiranje tal, prepihovanje tal, stabilizacija onesnažil v tleh, bioremediacija.

Odločitev za primerno metodo remediacije tal je odvisna od rabe zemljišča, stopnje onesnaženosti, itd. Najstrožje oziroma najmanjše dovoljene vrednosti so predpisane za kmetijska tla oziroma za tla, namenjena za pridelavo hrane. Vrednosti mejnih in kritičnih imisijskih snovi v tleh določa Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba ...,1996).

Po Leštanu (2002) lahko kontaminirana tla očistimo s fizikalno-kemijskimi metodami in z metodami bioremediacije.

Fizikalno-kemijske metode:

- **ekstrakcija hlapov onesnažil;** je metoda remediacije tal onesnaženih s hlapnimi onesnažili (npr. gorivi) z uporabo vakuuma. Z ustvarjanjem vakuuma v tleh pospešimo izhlapevanje onesnažil v tleh in prehod v plinsko fazo tal. Organska onesnažila v plinski fazi tal prečrpamo na površje, kjer jih bodisi sežgemo ali pa vežemo na nek absorbent, na primer na aktivno oglje. Metoda se lahko uporablja *in situ* ali pa *ex situ*;
- **izpiranje tal;** pri izpiranju tal za boljšo ekstrakcijo v vodi slabo topnih organskih onesnažil iz tal pogosto uporabljamo vodo z dodatki površinsko aktivnih snovi (detergentov). Onesnažena tla lahko očistimo z *in situ* ter z *ex situ* metodo. Tla

onesnažena s težkimi kovinami lahko očistimo z izpiranjem z vodo, ki ji dodamo ligande težkih kovin, na primer etilen diamin tetraocetno kislino (EDTA). EDTA in drugi kovinski ligandi (kelatorji) so toksične in precej drage spojine, zato se v zadnjem času precej preučuje možnost biološkega *ex situ* izpiranja, predvsem tal onesnaženih z Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni in Zn;

- **solidifikacija in stabilizacija;** pri solidifikaciji in stabilizaciji anorganskih in organskih onesnažil z mehanskim zbijanjem tal ali z drobljenjem večjih kosov materiala v tleh pospešimo vezavo onesnažil na talne delce. Organska in anorganska onesnažila lahko neškodljivo imobiliziramo, solidificiramo in stabiliziramo z vezavo na aktivno površino talnih delcev, kot tudi z dodajanjem različnih snovi v tla. S težkimi kovinami onesnažena tla lahko obdelamo z apnom. Tako zvišamo pH, kar povzroči zmanjšanje topnosti, s tem pa tudi manjšo biološko dosegljivost težkih kovin in s tem manjše prehajanje težkih kovin iz tal v prehrabeno verigo;
- **redukcija, oksidacija in dehalogenacija;** metoda remediacije, kjer po *ex situ* postopku kemijsko transformiramo organska onesnažila v tleh, sestavljena iz večih operacij (izkop in sejanja tal, optimalna priprava tal za kemijsko reakcijo v posebnem reaktorju, separacija in recikliranje prebitnih reagentov in končna priprava očiščenih tal za vračanje na mesto izkopa). Ozon, vodikov peroksid in klor se uporabljajo kot sredstva za oksidacijo onesnažil. Dehalogenacija pa poteka v posebnih reaktorjih z dodatkom natrijevega bikarbonata in segrevanjem zmesi do 330°C;
- **termično pospešena ekstrakcija;** pri tej metodi vodno paro ali vroč zrak *in situ* uvajamo v onesnažena tla, s čimer pospešimo mobilizacijo in izhlapevanje organskih onesnažil. Po uporabi te metode se lahko spremeni struktura tal. Slabo propustna ali zelo vlažna tla imajo manjšo propustnost za zrak. To pa povečuje potrebo po energiji in s tem zmanjšuje učinkovitost metode;
- **vitifikacija;** je metoda, pri kateri uporabljamo elektrode pod visoko električno napetostjo za remediranje tal. Anorganska onesnažila se ponavadi stabilizirajo skupaj z mineralno komponento tal, ker je prišlo do taljenja in zastekljevanja zaradi segrevanja tal. Vitifikacijo ponavadi uporabljamo *in situ*;
- **termična desorpcija;** pri termični desorpciji povzročimo izhlapevanje organskih onesnažil, s segrevanjem onesnaženih izkopanih tal (*ex situ* metoda). Iz tal odstranimo onesnažilo s vpihavanjem nosilnega plina (zraka) ali pa z ustvarjanjem vakuumu;
- **sežig;** izkopana z organskimi onesnažili onesnažena tla pri tej metodi (*ex situ* metoda) sežgemo pri temperaturah med 870 in 1200 °C. Čeprav je ta metoda remediacije najdražja, je skoraj 100 % učinkovita;

- **piroliza**; to je termična razgradnja organskih onesnažil brez prisotnosti kisika. V procesu nastajajo vnetljivi plini, ki jih lahko koristno izkoriščamo. Tehnična izvedba naprave za pirolizo je zahtevna, zato ta metoda ni poceni;

Metode bioremediacije:

- **fitoremediacija**; je uporaba rastlin za *in situ* čiščenje z anorganskimi ali organskimi onesnažili onesnaženih tal in vod. Pri fitoekstrakciji z uporabo rastlin akumuliramo kovine iz tal v rastlinsko biomaso. Fitoimobilizacija pomeni sposobnost rastlin, da zmanjšajo mobilnost onesnažil v tleh. Fitodegradacija temelji na pospešenem razgrajevanju organskih onesnažil v rizosferi. Fitostabilizacija pomeni uporabo na onesnažilo odpornih rastlin za mehansko stabilizacijo onesnaženih tal proti eroziji. Pri fitovolatizaciji uporabimo rastline za biotransformacijo onesnažil v hlapne snovi v metabolizmu rastline. Rizofiltracija pa pomeni uporabo rastlin, ki akumulirajo kovine, za čiščenje onesnaženih vod v rastlinskih čistilnih napravah;
- **biostimulacija**; je *in situ* metoda remediacije, kjer stimuliramo naravno prisotne populacije mikroorganizmov v tleh, ki lahko razgradijo organska onesnažila z dodajanjem hranil in akceptorjev elektronov ter z vzdrževanjem primerne vlage tal;
- **bioaugmentacija**; *in situ* ali *ex situ* pospešimo razgradnjo onesnažil, ki so slabo razgradljiva s pomočjo naravno prisotnih mikroorganizmov v tleh, z dodajanjem posebej izbranega in vzgojenega seva ali konzorcija več sevov mikroorganizmov v tla;
- **obdelovanje tal in nadzorovana bioremediacija**; je *ex situ* metoda, kjer tla izkopljemo in naložimo na posebej pripravljeno površino z drenažnim sistemom za nadziranje kontaminiranih vod. Primerna je za remediacijo tal, onesnaženih z manj hlapnimi organskimi onesnažili;
- **bioremediacija s kompostiranjem**; je *ex situ* metoda, kjer tla oblikujemo v kupe, jih obračamo in premešamo s stroji za kompostiranje ali pa kompostiranje poteka v posebnih posodah z zagotovljenim premešavanjem in prezračevanjem. Večjo uspešnost remediacije dosežemo z zagotavljanjem optimalne vlažnosti, pH tal, prezračenosti in C/N razmerjem;
- **bioremediacija v pol-trdni fazi**; je *ex situ* metoda, kjer izkopana tla damo v posebne bioreaktorje in jim dodajamo vodo, da dobimo pol-trdno fazo.

Velik problem predstavljajo s težkimi kovinami onesnažena tla (Pociecha in Leštan, 2010), prav tako je čiščenje takih tal ena najtežjih nalog (Sun in sod., 2001). Za čiščenje tal onesnaženih s Pb so uporabne le redke metode (pranje tal z ligandi, elektrokoagulacija, solidifikacija in stabilizacija, itd.), pa še te povečini uničijo tla, saj Pb v tleh ni dostopen v taki obliki, da bi ga lahko odstranili s fitoekstrakcijo, ki ne samo da zmanjša onesnaženost tal, temveč tudi izboljša njihovo kvaliteto (Finžgar in Leštan, 2008).

2.2 ODSTRANJEVANJE KOVIN IZ TAL S SPIRANJEM

Čiščenje kontaminiranih tal predstavlja velik izziv, čeprav je bilo v zadnjem času sprejetih nekaj predpisov, ki zahtevajo manjši vnos težkih kovin v tla. Zato se še vedno razvijajo metode, s katerimi bi bilo čiščenje karseda enostavno in tudi cenovno dostopno. Postopek izpiranja oz. pranja tal predstavlja trajno rešitev, pri katerem s pralno raztopino (ekstrakcijsko tekočino), ki vsebuje kisline ali ligande, ločimo onesnažilo od talnih delcev (Udovič in Leštan, 2007).

Z dodatkom kislin ali kelatnih ligandov (kelatov) v pralno raztopino povečamo mobilnost kovin v tleh in s tem povečamo učinkovitost njihovega spiranja iz tal (Peters, 1999; Leštan in sod., 2008).

Metoda izpiranja onesnažil tal vključuje tri postopke (Udovič in Leštan, 2007):

- ekstrakcijo tal, ki poteka *ex situ* v reaktorjih za izpiranje tal;
- izpiranje tal *in situ* 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.

Prednost: uporaba *in situ* in *ex situ*.

Slabosti: izpiranje je možno le, če je topnost onesnažila v ekstrakcijskem sredstvu dovolj visoka. Metoda ni primerna za glinena tla ali tla z nizko hidravlično prevodnostjo. Pride lahko do onesnaženja podtalnice.

2.2.1 Pranje tal z ligandi

Ligandi so kemijske spojine, katerih molekule lahko tvorijo koordinativne kemijske vezi s posameznimi kovinskimi ioni. Pomembni pri izbiri kelatnih ligandov in razvoju pralne raztopine so predvsem (Peters and Shem, 1992, cit. po Leštan in sod., 2008; Hong and Jiang, 2005, cit. po Leštan in sod., 2008; Leštan in sod., 2008):

- moč ekstrakcije; ligand mora biti sposoben vezati močne, stabilne komplekse s toksičnimi kovinami, v širokem pH razponu;
- selektivnost ekstrakcije za ciljne toksične kovine;

- možnost reciklaže liganda, če se lahko ligand reciklira in je lahko v procesu uporabljen večkrat, naj ima le-ta nizko biorazgradljivost v tleh;
- kompleks kovina-ligand, naj ima nizko afiniteto adsorbcije v primerjavi s trdnimi tlemi;
- ligand naj ima nizko toksičnost in naj bo okolju prijazen;
- ligand naj ima primerno ceno.

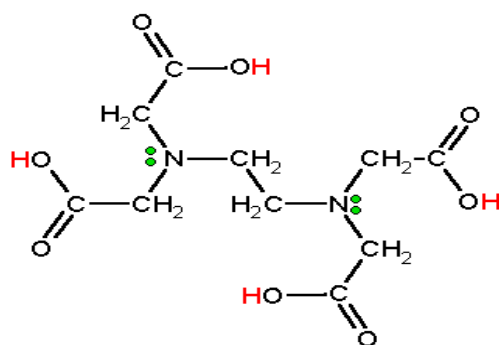
Ker imajo kelatni ligandi sposobnost tvoriti stabilne komplekse ligand-kovina, jih lahko uporabimo za ekstrakcijo kovin iz kontaminiranih tal (Dermont in sod., 2008). Za uporabo pranja tal z ligandi je bilo testiranih veliko različnih ligandov (od tega večinoma aminopolikarboksilne kisline), vendar je v literaturi EDTA (Na₂EDTA) največkrat naveden ligand za ekstrakcijo potencialnih sledi kovin iz tal, predvsem zaradi učinkovitosti, dosegljivosti in relativno nizke cene (Leštan in sod., 2008).

Pranje tal z ligandi poteka na več načinov (Leštan in sod., 2008):

- *in situ* pranje tal;
- ekstrakcija talnega blata;
- ekstrakcija talne kolone;
- stopnjevanje vsebnosti liganda pri elektrokinetični ekstrakciji;
- tretiranje s pralno raztopino.

2.2.2 Ligand EDTA

Kot ligand najpogosteje uporabljena aminopolikarboksilna kislina, je EDTA (Buchelli-Witschel in Egli, 2001).



Slika 1: Šestvezni ligand etilendiamintetraocetna kislina (EDTA).

EDTA vsebuje šest donorskih atomov in se obnaša kot heksadentatni ligand (Baeza in sod., 2007). Ta zmes oblikuje močne in stabilne oblike z mnogimi kovinskimi kationi (dvo- in trivalentnimi ioni). Za opis stabilnosti kompleksa kovina – ligand je uporabljena t.i. stabilnostna konstanta. Definirana je kot:

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

Konstanto stabilnosti v enačbi (1) predstavlja K , $[Me]$ predstavlja koncentracijo kovinskega iona, $[L]$ pomeni koncentracijo liganda ter $[MeL]$ koncentracijo ravnotežnega kompleksa kovine z ligandom (Wilkinson in sod., 1987, cit. po Buchelli-Witschel in Egli, 2001; Buchelli-Witschel in Egli, 2001).

Logaritem tvorbene konstante stabilnosti EDTA s Pb, Zn in Cd prikazuje Preglednica 1. Vrednosti znašajo za Pb^{2+} 17,88, za Zn^{2+} 16,44 in Cd^{2+} 16,36, kar pomeni močno vezavo liganda na kovinske ione (Buchelli-Witschel in Egli, 2001).

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

Kovinski ion	Log K_{MeEDTA}
Pb^{2+}	17,88
Zn^{2+}	16,44
Cd^{2+}	16,36

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

EDTA še vedno ostaja najbolj obsežno raziskan ligand za remediacijo tal zaradi sposobnosti vezave kovinskih kationov s čim manjšim vplivom na fizikalne in kemijske lastnosti tal (Lee and Marshal, 2002; Zou in sod., 2009).

Ključni problem pri tehniki remediacije tal, kjer uporabljamo EDTA, pa je ločitev kompleksa EDTA-težka kovina iz pralne raztopine (Leštan in Finžgar, 2006).

Ker je EDTA toksičen (Sillanpaa in Oikari, 1996; Dirilgen, 1998) in slabo kemijsko, foto in bio-razgradljiv v tleh, ga je iz pralne raztopine potrebno odstraniti preden raztopino izpustimo v okolje (Nörtemann, 1999).

2.3 UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESOV PRI OKOLJSKIH TEHNOLOGIJAH

Elektrokemijski napredni oksidacijski procesi so okolju prijazna metoda, ki za nastanek hidroksilnih radikalov poleg z borom dopirane diamantne elektrode (BDDA) uporabljajo še Fentonov reagent (vodikov peroksid reagira z Fe^{2+} in nastanejo OH radikali), fotokatalizo z uporabo TiO_2 in UV radiacije, kombinacijo ozona in vodikovega peroksida ter fotolizo vodikovega peroksida z uporabo UV žarnic (Kraft in sod., 2003). Uporabljajo se lahko posamezno ali pa v kombinaciji ena z drugo. Metode se uporabljajo za dekontaminacijo odpadnih voda, kontaminiranih s toksičnimi in obstojnimi herbicidi, pesticidi, klorofenoli, nitrofenoli, polikloriranimi bifenili, itd. (Oturán in Brillas, 2007). Kraft in sod. (2003) menijo, da lahko v prihodnosti uporaba EAOP postane ena najzanimivejših metod pospešene oksidacije.

Najpomembnejši parameter pri učinkovitosti EAOP je elektroda in material, iz katerega je narejena. Z borom dopirana diamantna anoda (BDDA) ima ekstremno visoko prenapetost ($>3\text{V}$) pred elektroliznim nastankom H_2 (katoda) in O_2 (anoda). To elektrokemijsko okno dovoli nastanek hidroksi radikalov na anodi iz elektrolizirane vode pri visoki napetosti, kot prikazuje reakcija v enačbi (2) (Kraft in sod., 2003; Oliveira in sod., 2007; Finžgar in Leštan, 2008). OH radikali se tako tvorijo elektrokemijsko z anodno oksidacijo, direktno iz raztopine, ali pa indirektno preko Fentonovega reagenta.



Prva sta uporabnost EAOP pri remediaciji tal onesnaženih s težkimi kovinami (Pb, Zn in Cd) preizkusila Finžgar in Leštan (2008). EAOP sta uporabila za razgradnjo kompleksov kovina-EDTA po ekstrakciji s Pb, Zn in Cd onesnažene zemljine z EDTA. Pocięcha in Leštan (2009) sta prva raziskala uporabo BDDA pri EAOP z Cu onesnaženih tal.

Za razgradnjo kompleksov težka kovina-EDTA so Pleskov in sod. leta 1987 uporabili z borom dopirano diamantno (BDD) elektrodo in prvi objavili njeno uporabo. Diamantne prevleke so nato postale novo raziskovalno področje, poznano kot elektrokemija diamantnih elektrod (Quiroz Alfaro in sod., 2006).

3 MATERIAL IN METODE DELA

3.1 MATERIAL

3.1.1 Tla

V poskusu smo uporabili tla iz Mežiške doline, onesnažena z visokimi vsebnostmi težkih kovin, kot so svinec (1162 mg L^{-1}), cink (2284 mg L^{-1}) in kadmij ($10,62 \text{ mg L}^{-1}$), predvsem zaradi več kot 300 letnega rudarjenja.

Pedološke lastnosti tal, uporabljene pri poskusu, so izmerili na Centru za pedologijo in varstvo okolja (Oddelek za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani).

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

V poskusu smo uporabili z borom dopirano diamantno anodo in nikljevo penasto katodo (Diachem, Condias GmbH, Itzehoe, Nemčija), ki sta bili priključeni na laboratorijski napajalnik (ELEKTRONIK INVENT LPS 40-10, Ljubljana, Slovenija). BDDA ima titanovo (Ti) bazo, obloženo s prevodno polikristalinično diamantno plastjo (prevodnost elektrode je regulirana z dodatkom bora). Površina elektrode je 100 cm^2 . Volumen raztopine v zbirni posodi je bil 3 L, v reakcijski posodi pa 400 mL. Talna procesna voda je tekla v prostoru med anodo in katodama. Da smo obdržali temperaturo obravnavane procesne tekočine pod $35 \text{ }^\circ\text{C}$, smo elektrodo hladili s hladilnim ovojem, po katerem je tekla voda iz pipe.

3.1.3 Ligand

Uporabljali smo sintetični kelatni ligand EDTA (Kemika) z molsko maso $372,2 \text{ g mol}^{-1}$ v obliki dinatrijeve soli ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \times \text{H}_2\text{O}$), ki smo jo raztopili v vodi. Vsebnost EDTA v vodah smo določali z modificirano spektrofotometrično metodo (Hamano in sod., 1993).

3.1.4 Slovakit

Mešanico naravnih surovih materialov, kot so dolomit, diatomejska zemlja, bentonit, alginat, zeolit in smectit, znano pod imenom Slovakit (IPRES, Bratislava, Slovaška), smo uporabili kot absorbent, na katerega so se vezale sproščene težke kovine.

3.1.5 Filtri za Slovakit

Filtre smo skonstruirali iz dveh zgornjih delov PVC puhalk. Med oba dela puhalk smo vstavili dva naluknjana patentna kovinska pokrova. Da bi med procesom preprečili izgubo komercialnega absorbenta Slovakita, smo v patentna kovinska pokrova namestili tudi PVC mrežico. V samem filtru smo stik med obema puhalkama oblepili s teflonskim tesnilnim trakom zaradi boljšega tesnenja in prenašanja pritiskov. V filter smo dodali nepresejan Slovakit. Pred uporabo smo filtre prečistili z nekajurnim izpiranjem z destilirano vodo. Filter s Slovakitom prenaša pretoke do 100 mL h^{-1} .

3.2 METODE

3.2.1 Eksperimentalne metode

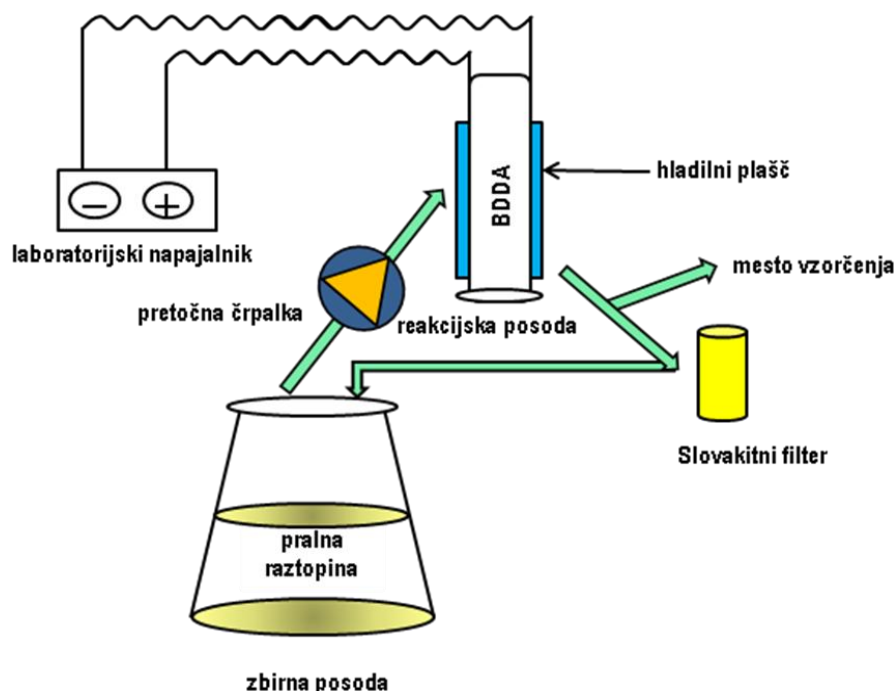
Za standardno pedološko analizo smo v vodni suspenziji 0,01 M CaCl₂ (razmerje tla : raztopina = 1 : 2,5) izmerili pH tal. Organska snov tal je bila analizirana po metodi Walkley – Black, kationska izmenjevalna kapaciteta z amon – acetatno metodo po Mehlichu. Teksturo tal smo ugotovili po sedimentacijsko pipetni metodi, karbonate manometrično po dodatku HCl, lahko dostopen fosfor (v obliki P₂O₅) smo merili kolorimetrično po Egner – Domingovi metodi (Kalra in Maynard, 1991).

Z uporabo elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije (EAOP) smo poskušali razgraditi kompleks med EDTA in težkimi kovinami ter sproščene težke kovine vezati na absorbent. Poskus je obsegal dva dela. V prvem delu poskusa smo uporabili pralno raztopino, drugi del poskusa smo zasnovali kot kolonski poskus s tlemi.

V prvem delu poskusa smo tretirali pralno raztopino dveh različnih koncentracij EDTA in težkih kovin. Po ekstrakciji tal z 2, 2,5, 5, 10 in 20 mmol EDTA kg⁻¹ tal smo pralne raztopine združili v dve raztopini z različnima koncentracijama EDTA in težkih kovin. Pralna raztopina je iz zbirne posode s pomočjo pretočne črpalke krožila v reakcijsko posodo, kjer je bila izpostavljena delovanju BDDA. Od tam se je s pomočjo pretočne črpalke skozi filter s Slovakitom vrnila v zbirno posodo. Pralno raztopino smo vzorčili vsakih 5 minut kontaktnega časa. Kontaktni čas smo izračunali kot razmerje volumna v reakcijski posodi in volumna vzorca, pomnoženo z zadrževalnim časom (volumen v reakcijski posodi je bil ob vsakem vzorčenju manjši, kar smo pri računanju kontaktnega časa upoštevali).

Drugi del poskusa smo zasnovali tako, da smo kolone napolnili s predhodno osušenimi onesnaženimi tlemi. Kolone so sestavljali PVC obroči, od katerih je spodnji imel pritrjen podstavek za odtekanje vode, vendar je bila z notranje strani na podstavku zaščitna mrežica, ki je preprečevala izpiranje talnih delcev. Usmerjevalni distančni obroč, ki je preprečeval odtekanje vode po zunanji strani kolone, smo vstavili med obroče. Dodatno smo stike med PVC obroči zatesnili s silikonskim kitom in elastično gumo. Zemljino v talni koloni smo ekstrahirali s 5 mmol EDTA kg⁻¹ tal. Raztopino, ki se je stekala skozi talno kolono, smo s pomočjo pretočne črpalke črpali v zbirno posodo. Od tam je šla pralna raztopina v reakcijsko posodo, kjer je bila izpostavljena delovanju BDDA. Iz reakcijske posode smo jo črpali nazaj v zbirno posodo, še prej pa je šla skozi filter s Slovakitom. Časovno je poskus trajal štiri cikle, en cikel je trajal 10 ur.

3.2.1.1 Uporaba elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije pri remediaciji procesne vode

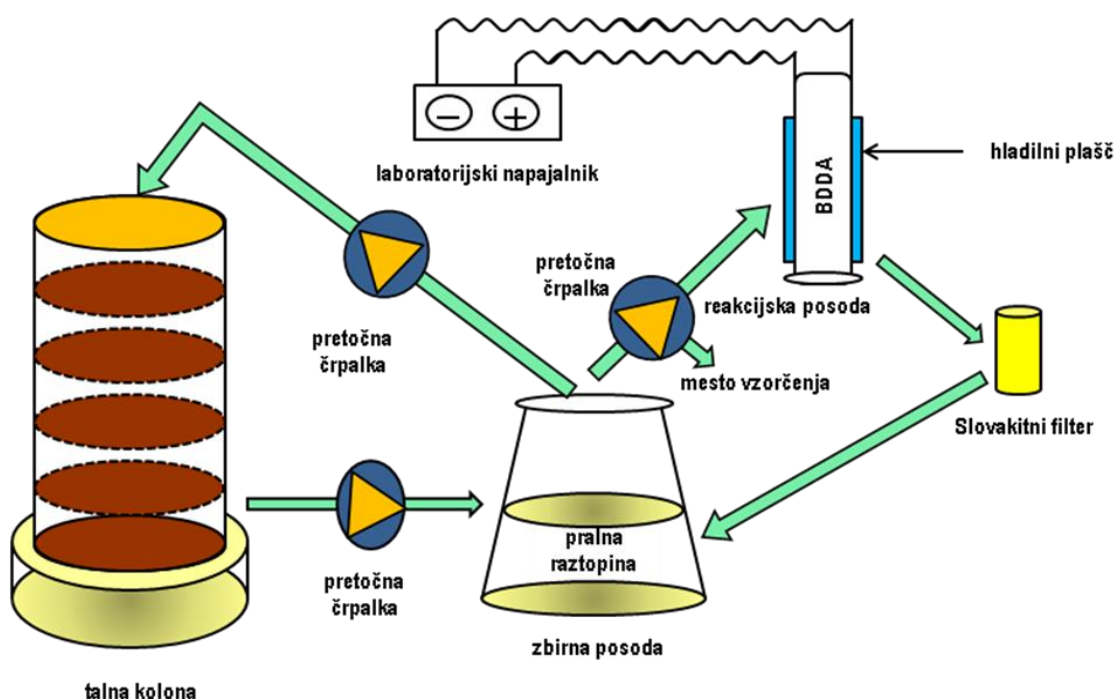


Slika 2: Prikaz poteka remediacije tal z uporabo EDTA za ekstrakcijo težkih kovin s pomočjo BDDA v zaprti procesni zanki.

V prvem delu poskusa (Slika 2) smo uporabili pralno raztopino, nastalo pri remediaciji tal iz Mežiške doline. Tako je pralna raztopina z nizko koncentracijo vsebovala $1162 \text{ mg Pb L}^{-1}$, $2284 \text{ mg Zn L}^{-1}$, $10,62 \text{ mg Cd L}^{-1}$ in $5662,67 \pm 367,11 \text{ mg EDTA L}^{-1}$, raztopina z visoko koncentracijo pa je vsebovala $1629 \text{ mg Pb L}^{-1}$, $2556 \text{ mg Zn L}^{-1}$, 9 mg Cd L^{-1} in $10899,37 \pm 1476,65 \text{ mg L}^{-1}$. Poskus je potekal v zaprtem sistemu. Voda je iz zbirne posode, katere začetni volumen je bil 3L, krožila s pomočjo pretočne črpalke (pretok 90 mL min^{-1}). Raztopino smo izpostavili delovanju z borom dopirane diamantne anode in penaste nikeljeve katode. V reakcijski posodi smo merili temperaturo pralne raztopine, katera ni smela presegati $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Zaradi možnosti pregrevanja elektrode je bil okrog merilnega valja napeljan hladilni ovoj, po katerem je tekla hladna voda iz pipe. Kompleksi težkih kovin in EDTA so bili v reakcijski posodi izpostavljeni delovanju hidroksi radikalom, ki so se direktno iz vode tvorili na anodi. Pralno raztopino smo vzorčili ($V_{\text{vzorca}}=30 \text{ mL}$) in s pomočjo pretočne črpalke črpali skozi filter s Slovakitom, v katerem je bilo zatehtano 25 g grobo mletega Slovakita, preden se je vrnila v zbirno posodo. Ob vsakem vzorčenju smo izmerili pH, elektroprevodnost odvzetega vzorca, koncentracijo težkih kovin in koncentracijo EDTA v vzorcu. Napetost raztopine smo z laboratorijskega napajalnika odčitali ob vzorčenju. Delovanje BDDA na ekstrakcijsko raztopino smo

raziskali pri gostotah toka 200, 500 in 800 A m⁻² pri dveh različnih koncentracijah težkih kovin v raztopini. Kontaktni čas raztopine v reakcijski posodi je bil 15 min. Skupno je bila pralna raztopina v enem ciklu izpostavljena delovanju elektrode 40 minut kontaktnega časa. Za vsak nov cikel smo uporabili nov filter s Slovakitom in novo pralno raztopino.

3.2.1.2 Uporaba elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije pri remediaciji talne kolone



Slika 3: Prikaz poteka remediacije tal z uporabo EDTA za ekstrakcijo težkih kovin s pomočjo BDDA v zaprti procesni zanki pri poskusu s talno kolono.

Pri zasnovi drugega dela poskusa (Slika 3) smo najprej morali preveriti vlago v tleh. Iz razlike med maso vlažnih in zračno suhih tal smo izračunali delež vode v tleh. Talno kolono smo napolnili s 25 000 g zračno suhih tal, katera smo ekstrahirali z 39,5 L vode in 5 mmol EDTA kg⁻¹ tal. Vodo, ki se je odcejala skozi talno kolono, smo s pomočjo pretočne črpalke (pretok 90 mL min⁻¹) črpali v zbirno posodo (V=3,7 L). Iz zbirne posode smo jo nato s pomočjo pretočne črpalke črpali (pretok 90 mL min⁻¹) v reakcijsko posodo, kjer je bila izpostavljena delovanju z borom dopirane diamantne anode in penaste nikljeve katode. Ker temperatura pralne raztopine ni smela presegati 35°C, smo v reakcijski posodi merili

temperaturo. V primeru previsoke temperature smo reakcijsko posodo ohladili s hladilnim ovojem, po katerem je tekla voda iz pipe. Pralno raztopino smo vzorčili na začetku oz. ob koncu in na polovici vsakega cikla. Odvzetemu vzorcu ($V = 30 \text{ mL}$) smo izmerili pH, elektroprevodnost odvzetega vzorca, koncentracijo težkih kovin in koncentracijo EDTA v vzorcu. Skozi celoten potek poskusa smo spremljali tudi napetost, ki smo jo ob vzorčenju odčitali iz laboratorijskega napajalnika. Delovanje BDDA smo v vseh štirih ciklih raziskali pri gostoti toka 500 A m^{-2} . En cikel je trajal 10 h. Iz reakcijske posode smo pralno raztopino s pomočjo pretočne črpalke prečrpali skozi filter s Slovakitom, v katerem je bilo zatehtanega 25 g grobo mletega Slovakita, v zbirno posodo (pretok 90 mL min^{-1}) in od tam v talno kolono (pretok 30 mL min^{-1}). Ob koncu vsakega cikla smo zamenjali filter s Slovakitom. Po koncu prvega cikla smo zaradi vermikulita prefiltrirali pralno raztopino v zbirni posodi in očistili elektrodo. Nato smo zaradi ostankov, ki so se nabirali na elektrodi, po koncu vsakega cikla elektrodo očistili.

3.2.2 Analitske metode

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

Suhe talne vzorce smo zmleli v ahatni terilnici in jih presejali čez 160 μm sito. Po 3 g tal smo zatehtali v reakcijske posode in vzorce navlažili z 10 kapljicami 37 % HCl (cca. 1 mL). Med mešanjem smo dodajali 21 mL 37 % HCl in po kapljicah 7 mL 65 % HNO₃. Reakcijsko mešanico smo pustili stati 16 h (da so se vzorci prepojili s kislinsko mešanico). Reakcijsko mešanico smo po 16 h segrevali 2 h v termobloku pod povratnim hladilnikom (hladilnik ohlaja hlape, ki uhajajo iz vroče reakcijske mešanice, del jih uide, večji del pa kondenzira in kaplja nazaj v reakcijsko posodo). Po dveh urah smo izklopili gretje termobloka in počakali, da se je mešanica ohladila. Vsebino reakcijskih posod smo prefiltrirali v 100 mL bučke, spirali z minimalnim možnim volumnom dušikove kisline in dopolnili z destilirano H₂O do oznake. Za filtriranje smo uporabili filtre s srednjo velikostjo por (modri trak). Koncentracijo Pb, Zn in Cd smo merili na atomskem absorpcijskem spektrofotometru (AAS, Perkin-Elmer 1100-B, Norwalk, CT, USA).

3.2.2.2 Ugotavljanje EDTA v vodah

EDTA v vodah smo ugotavljali z modificirano spektrofotometrično metodo (Hamano in sod. 1993). V 25 mL bučki smo razredčili 0,625 mL vzorca. Dodali smo 1,25 mL 1 M HCl in 0,5 mL 1 mM FeCl₃ ter segrevali 10 minut pri 100 °C, da se tvori Fe-EDTA kompleks. V 50 mL lij ločnik smo najprej dali 6,25 mL fosfatnega pufra in nato vanj prelili vsebino bučke. Po dodatku 3,12 mL 1 % raztopine N-benzoil-N-fenilhidroksin (BPA) (da se iz preostalega Fe tvori še Fe-BPA kompleks) in 12,5 mL kloroforma smo lije ločnike stresali 5 minut in počakali da so se plasti ločile. Spodnjo, organsko plast smo zavrgli, v vodno plast, ki je ostala v liju ločniku pa smo dodali 0,625 mL 5 % askorbinske kisline in 0,625 mL 4,7-difenil-1,10 fenantrolindisulfonske kisline (10 mM). Po 20 minutah, ko se je razvila nežno roza barva, smo jo izmerili spektrofotometrično pri valovni dolžini 535 nm (Perkin Elmer 1100-B, Norwalk, CT, USA).

3.2.3 Statistična analiza

Podatke smo obdelali z metodami opisne statistike. Uporabili smo program Microsoft Office Excel 2007.

4 REZULTATI

4.1 OSNOVNE PEDOLOŠKE LASTNOSTI TAL

Pedološke lastnosti tal in celokupne koncentracije Pb, Zn in Cd v tleh pred remediacijo so podane v Preglednici 2. Kot je razvidno iz Preglednice 2, je vsebnost Pb v tleh dvakrat višja od kritične vrednosti, ki po Uredbi (1996) znaša 530 mg kg^{-1} . Tudi vsebnost Zn je v našem primeru višja od določene kritične vrednosti, ki je 720 mg kg^{-1} . Cd pa ne presega kritične vrednosti, ki je 12 mg kg^{-1} , je pa vrednost nad opozorilno vrednostjo, ki po Uredbi znaša 2 mg kg^{-1} .

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

Lastnosti tal	Vrednost
pH (CaCl_2)	6,8
Organska snov (%)	5,2
P (mg kg^{-1})	81,4
CO_3^- (g kg^{-1})	125,6
CEC ($\text{mmol C}^+ 100 \text{ g}^{-1}$)	24,3
Pesek (%)	55,4
Melj (%)	30,9
Glina (%)	13,7
Teksturni razred	Peščena ilovica
Pb (mg kg^{-1})	1226,78
Zn (mg kg^{-1})	840,86
Cd (mg kg^{-1})	5,19

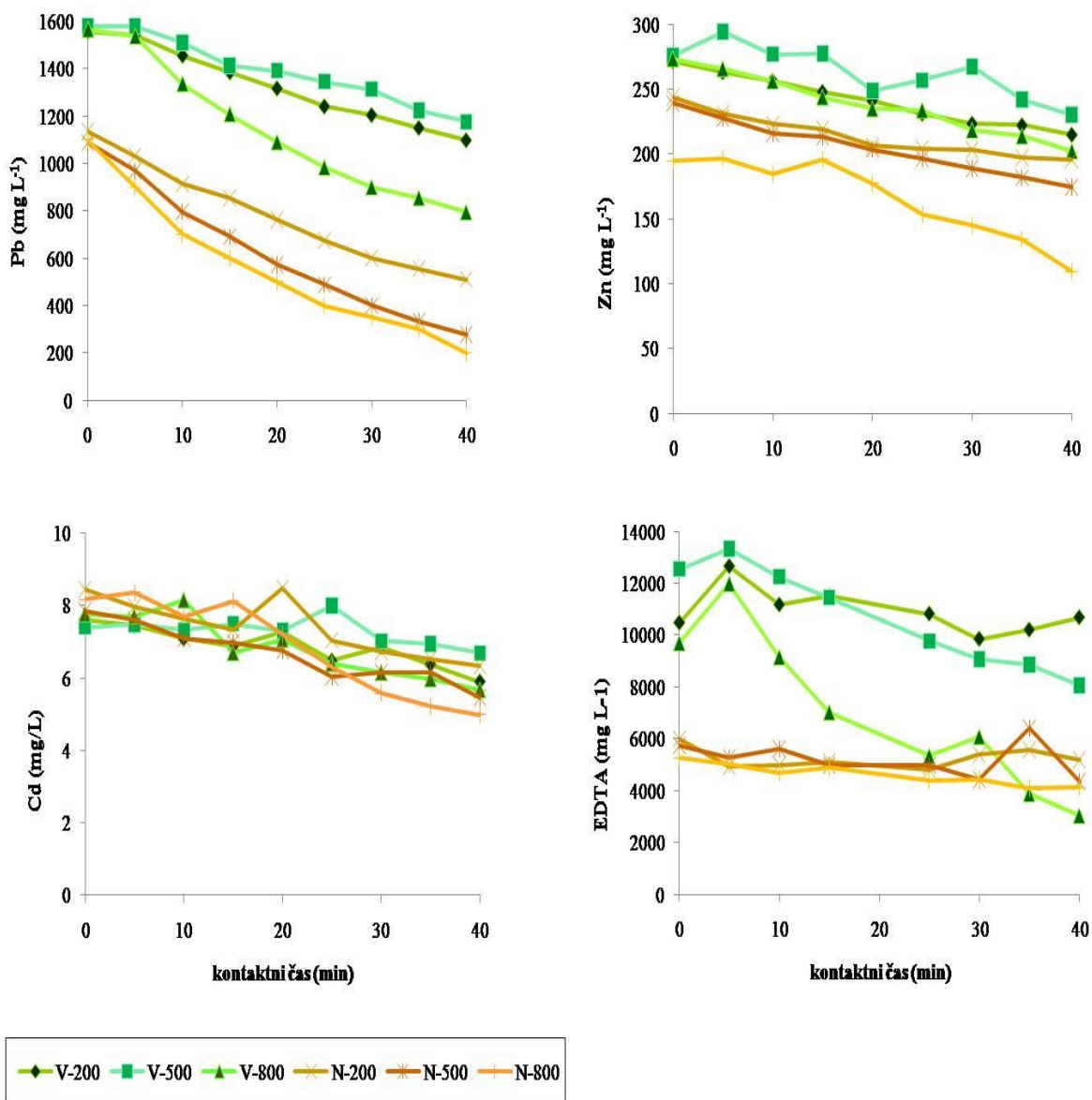
4.2 UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV POSPEŠENE OKSIDACIJE

4.2.1 Učinkovitost pranja tal z uporabo EAOP pri raztopini z nizko koncentracijo EDTA

Izmerjene koncentracije v pralni raztopini pred tretiranjem z BDDA z nizko koncentracijo so bile 1162 mg L^{-1} Pb, $228,4 \text{ mg L}^{-1}$ Zn in $10,62 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $5662,67 \pm 367,11 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Po 40 minutah izpostavljenosti delovanju z borom dopirane diamantne anode in penaste nikljeve katode smo pri 200 A m^{-2} izmerili 510 mg L^{-1} Pb, $195,6 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $6,336 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $5180,2 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Pri 500 A m^{-2} smo po 40 minutah izmerili koncentracije $277,5 \text{ mg L}^{-1}$ Pb, $174,8 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $5,454 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $4344,6 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Pri 800 A m^{-2} smo izmerili koncentracije 200 mg L^{-1} Pb, $109,47 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $4,986 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $4115,6 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Koncentracije odstranjenega Pb, Zn, Cd in EDTA iz pralne raztopine v kontaktnem času 40 minut pri gostoti toka 200, 500 in 800 A m^{-2} so grafično prikazani na Sliki 4. Iz teh podatkov je razvidno, da se je pri gostoti toka 80 mA cm^{-2} po 40 minutni izpostavljenosti raztopine BDDA odstranilo 81,82 % Pb, 43,76 % Zn, 39 % Cd in 21,86 % EDTA. Tekom poskusa se pH in elektroprevodnost nista bistveno spreminjala.

4.2.2 Učinkovitost pranja tal z uporabo EAOP pri raztopini z visoko koncentracijo EDTA

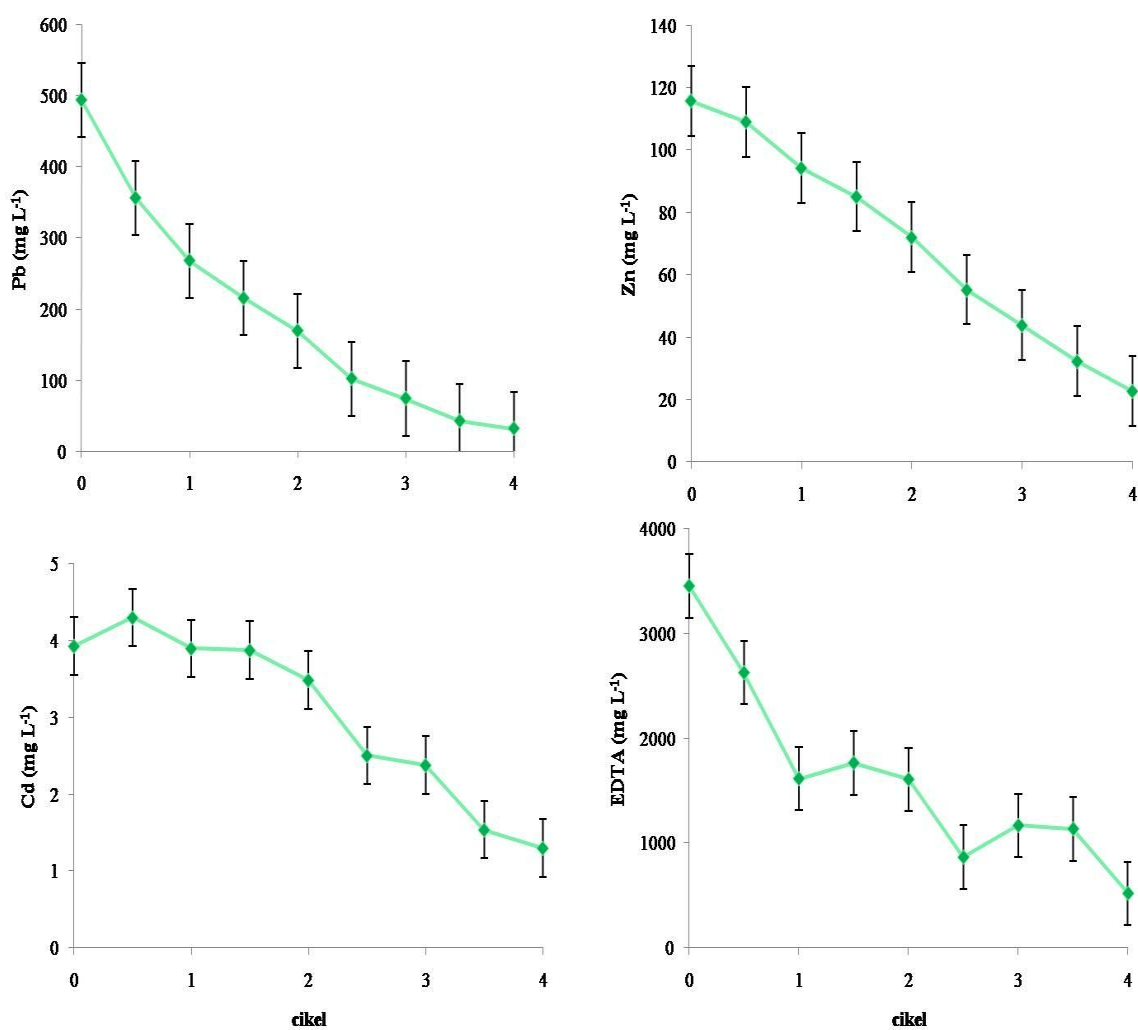
Izmerjene koncentracije v pralni raztopini pred tretiranjem z BDDA z visoko koncentracijo so bile 1629 mg L^{-1} Pb, $255,6 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $9,42 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $10899,37 \pm 1476,65 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Po koncu tretiranja, ko je bila raztopina izpostavljena delovanju z borom dopirane diamantne anode in penaste nikljeve katode 40 minut kontaktnega časa, pa so bile pri 200 A m^{-2} izmerjene koncentracije 1098 mg L^{-1} Pb, $215,2 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $5,895 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $10676,5 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Pri 500 A m^{-2} so bile izmerjene koncentracije 1175 mg L^{-1} Pb, $230,5 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $6,687 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $8045,5 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Pri 800 A m^{-2} pa smo izmerili naslednje vrednosti 794 mg L^{-1} Pb, $202,5 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $5,668 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in $3037,6 \text{ mg L}^{-1}$ EDTA. Koncentracije odstranjenega Pb, Zn, Cd in EDTA iz pralne raztopine v kontaktnem času 40 minut pri gostoti toka 200, 500 in 800 A m^{-2} so grafično prikazani na Sliki 4. Tako se je iz raztopine po 40 minutni izpostavljenosti delovanju BDDA pri 800 A m^{-2} odstranilo 49,23 % Pb, 25,96 % Zn, 26,97 % Cd in 68,64 % EDTA. pH in elektroprevodnost se v kontaktnem času 40 minut izpostavljenosti raztopine elektrodi nista bistveno spreminjala.



Slika 4: Koncentracije odstranjenega Pb, Zn, Cd in EDTA iz pralne raztopine v kontaktnem času 40 minut. Tretiranje je potekalo pri treh različnih gostotah toka (200, 500 in 800 A m⁻²) za raztopino z nizko koncentracijo EDTA (oznake na sliki N-200, N-500 in N-800) in treh različnih gostotah toka (200, 500 in 800 A m⁻²) za raztopino z visoko koncentracijo EDTA (oznake na sliki V-200, V-500 in V-800).

4.3 UČINKOVITOST PRANJA TAL Z UPORABO ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV POSPEŠENE OKSIDACIJE PRI TALNI KOLONI

Zemljo v talni koloni smo ekstrahirali z EDTA, pralno raztopino pa izpostavili delovanju z borom dopirane diamantne anode in penaste nikljeve katode pri gostoti toka 500 A m^{-2} štiri cikle, vsak cikel pa je trajal 10 ur. Izmerjene vrednosti težkih kovin v raztopini, ki se je izcedila iz kolone pred tretiranjem z BDDA, so bile $563,5 \text{ mg L}^{-1}$ Pb, $115,76 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $3,8 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in 3450 mg L^{-1} EDTA. Ob koncu tretiranja, po četrtem ciklu so bile koncentracije $37,1 \text{ mg L}^{-1}$ Pb, $22,81 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cd in 520 mg L^{-1} EDTA. Grafični potek zmanjševanja koncentracij težkih kovin v talni koloni po ciklih je prikazan na Sliki 5. Po končanem tretiranju se je tako odstranilo 93,42 % Pb, 80,29 % Zn, 60,7 % Cd in 84,93 % EDTA. V pretečenem času izpostavljenosti raztopine iz talne kolone se pH in elektroprevodnost nista bistveno spreminjala.



Slika 5: Koncentracije odstranjenega Pb, Zn, Cd in EDTA iz pralne raztopine med spiranjem talne kolone v štirih ciklih. Tretiranje je potekalo pri toku 500 A m². Rezultati so podani kot povprečje treh ponovitev merjenja ± standardna napaka.

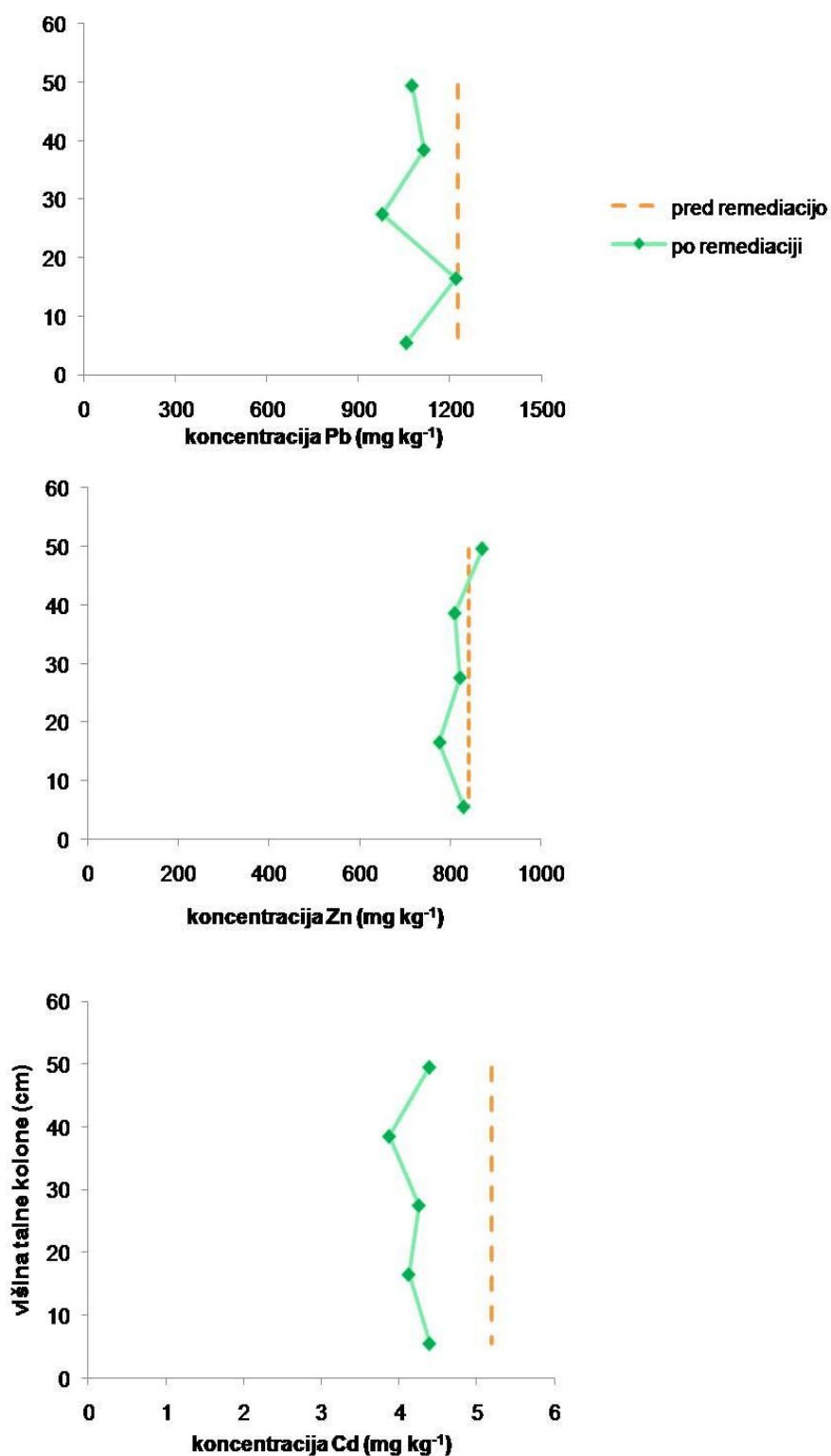
4.4 VSEBNOST Pb, Zn IN Cd V POSAMEZNIH PLASTEH TALNE KOLONE

Po končanem pranju talne kolone smo v tleh izmerili vsebnost Pb, Zn in Cd v posameznih plasteh talne kolone. Talno kolono smo razdelili na pet enako debelih plasti: 1/5 (44 - 56,5 cm), 2/5 (33 - 44 cm), 3/5 (22 - 33 cm), 4/5 (11 - 22 cm) in 5/5 (0 - 11 cm). Vsebnost celokupnega Pb, Zn in Cd v tleh pred tretiranjem je znašala 1226,78, 840,86 in Cd pa je bila 5,19 mg kg⁻¹ suhih tal.

Dobljeni rezultati kažejo, da se vsebnost Pb v talni koloni po plasteh razlikuje. Slika 6 prikazuje povprečno koncentracijo Pb pred in po remediaciji tal v različnih plasteh talne kolone. V spodnji plasti kolone (0 - 11 cm) je dobljena vrednost znašala 1057,26 mg kg⁻¹ Pb, kar je 13,82 % manj kot v začetnem vzorcu pred remediacijo tal. V najvišji plasti kolone, na višini 44-56,5 cm, smo izmerili 1075,33 mg Pb kg⁻¹ s.s. tal, kar je 12,35 % manj kot v vzorcu pred remediacijo. Razlika se kaže v plasti na višini talne kolone 11 – 22 cm, kjer je koncentracija Pb skoraj tako visoka kot pred remediacijo. Skupno se je z uporabo EAOP iz talne kolone v povprečju odstranilo 11,24 % Pb ob dodatku 5 mmol EDTA kg⁻¹ tal.

Vsebnost Zn se v talni koloni po plasteh ne razlikuje. Povprečno koncentracijo Zn pred in po remediaciji tal v različnih plasteh talne kolone prikazuje Slika 6. Dobljena vrednost v spodnji plasti kolone (0 – 11 cm) je znašala 828,82 mg Zn kg⁻¹, kar je 1,43 % manj, kot je bila izmerjena vrednost pred remediacijo. V najvišji plasti talne kolone (44 – 56,5 cm) smo izmerili po remediaciji 869,99 mg Zn kg⁻¹, kar je 3,46 % več, kot smo izmerili v tleh pred remediacijo tal. Skupno se je v povprečju iz talne kolone z uporabo EAOP ob dodatku 5 mmol EDTA kg⁻¹ tal odstranilo 2,37 % Zn.

Koncentracija Cd se po plasteh v talni koloni ni razporejala drugače kot koncentracija Zn (Slika 6). V najnižji plasti talne kolone (0 – 11 cm) smo izmerili 4,39 mg Cd kg⁻¹, kar je 15,37 % manj, kot smo ga izmerili pred začetkom tretiranja. V najvišji plasti talne kolone (44 – 56,5 cm) smo prav tako izmerili koncentracijo 4,39 mg Cd kg⁻¹, kar je 15,39 % manj, kot so ga vsebovala tla pred začetkom remediacije. V povprečju se je iz talne kolone z uporabo EAOP in ekstrahiranjem tal s 5 mmol EDTA kg⁻¹ tal odstranilo 18,93 % Cd.



Slika 6: Povprečna koncentracija Pb, Zn in Cd v različnih plasteh talne kolone po izpiranju s 5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal pred in po tretiranju pralne raztopine z EAOP.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Onesnažena tla s Pb, Zn in Cd, ki so nastala kot posledica dolgoletnega rudarjenja v Mežiški dolini, smo spirali z EDTA, da bi zmanjšali vsebnost težkih kovin.

Toksične kovine v tleh ponavadi niso v celoti dostopne kelatnim ligandom in posledica tega je, da se s spiranjem tal ali fitoekstrakcijo odstrani le del kovin. Kovine, ki ostanejo v tleh po remediaciji, so v kemično stabilni mineralni obliki in vezane na nestabilne talne frakcije. Zaradi tega so manj mobilne in biodosegljive, torej tudi manj toksične v primerjavi s tlemi pred remediacijo (Leštan in sod., 2008). Kompleks EDTA – težka kovina, ki nastane v raztopini med procesom remediacije, je pred izpustom v okolje potrebno razgraditi. Iz raztopin smo odstranili največji odstotek Pb in najmanjši odstotek Zn. Na to vpliva logaritem tvorbenne konstante stabilnosti med ligandom in težko kovino (Preglednica 1), ki je za Pb najvišja, kar pomeni, da je vezava liganda na Pb ione močnejša kot na Zn in Cd ione.

Kraft in sod. (2003) so za metodo elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije (EAOP) z borom dopirane diamantne anode in penaste nikljeve katode (BDDA) uporabili EDTA z začetno koncentracijo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. V našem primeru je bila uporabljena začetna koncentracija EDTA pri poskusu s talno kolono $0,006 \text{ mol L}^{-1}$. Vendar je bila EDTA v njihovem primeru v nekompleksni kislinski obliki, oblika njihove elektrolitske celice ter elektroda so se razlikovale od našega primera. Učinkovitost razgradnje EDTA z EAOP je verjetno odvisna od različnih parametrov, kot so kompleks EDTA-kovina, koncentracija reaktantov, prisotnost elektrolitov, pH in temperatura (Finžgar in Leštan, 2008).

V diplomskem poskusu se pH uporabljene pralne raztopine tekom izpostavljenosti delovanju elektrode ni spreminjal. Zou in sod. (2009) poročajo, da je učinkovitost ekstrakcije naraščala z višanjem vrednosti pH med 2 in 10. V njihovem primeru se je pokazal najboljši učinek ekstrakcije pri vrednosti pH 13 za Cd, medtem ko se je pri takem pH odstranjevanje Pb in Zn zmanjšalo. pH ima nedvomno vpliv na učinkovitost razgradnje kompleksov kovina-EDTA in bi ga veljalo preizkusiti pri pospešeni oksidaciji same pralne raztopine. Kadar pa gre za zaprto procesno zanko, kjer pralna raztopina ves čas pronica skozi tla, je proces otežen zaradi puferske raztopine tal. Temperatura se je višala sorazmerno z izpostavljenostjo delovanju elektrode. Hlajenje reakcijske posode s hladilnim ovojem je bilo zaradi visoke temperature raztopin potrebno le pri tretiranju raztopin z nizko in visoko koncentracijo EDTA pri gostoti toka 800 A m^{-2} . Prav tako smo morali reakcijsko posodo zaradi previsoke temperature raztopin hladiti pri poskusu s talno kolono.

Vpliv pH na razgradnjo kompleksa EDTA-Pb z $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP je preučeval Jiraraj in sod. (2006) ter ugotovil, da je razgradnja hitrejša ko je začetni pH nižji (pH 3). V nasprotnem

primeru pa Chitra in sod. (2003) ugotavljajo, da se EDTA razgradi hitreje pri višjem pH. Dostop zraka do raztopine igra pomembno vlogo pri razgradnji EDTA z uporabo železa (Gylienè in sod., 2008).

Ena ključnih prednosti, pričakovana pri EAOP z uporabo BDDA, v primerjavi z uporabo ozona/UV AOP (Finžgar in Leštan, 2006), je bila enostavna odstranitev težkih kovin iz pralne raztopine s filtriranjem. Kovine, ki so se sprostile po oksidativni degradaciji kompleksa EDTA-kovina, so se ali nalagale na katodi ali pa pojavile kot oborina v raztopini, kamor so se verjetno odstranile iz površine katode med samim procesom (Finžgar in Leštan, 2008).

Stroškovna optimizacija metode pranja tal z uporabo BDDA procesov bi lahko bila v smeri recikliranja EDTA (Di Palma in sod., 2005). Bolj učinkovito v procesu remediacije je tudi zaporedno izpiranje z nižjimi koncentracijami EDTA, kot enkratno izpiranje z višjo koncentracijo (Zou in sod., 2009).

5.2 SKLEPI

Dobljene rezultate našega eksperimentalnega dela v diplomski nalogi lahko strnemo v naslednje ugotovitve:

- metoda elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije se je izkazala za najbolj učinkovito pri tretiranju pralne raztopine z visoko in nizko koncentracijo EDTA, pri gostoti toka 800 A m^{-2} ;
- v našem primeru se direktna uporaba EAOP med pranjem onesnaženih tal ni izkazala za primerno. Metoda bi se izkazala za učinkovitejšo, če bi uporabili elektrodo z večjo površino glede količine tal;
- EAOP spada cenovno med dražje metode remediacije. Upoštevati moramo ceno EDTA, ki trenutno znaša $1,3 \text{ € kg}^{-1}$, ceno elektrode in, nenazadnje elektrike, ki predstavlja dobršen del stroškov pri izvajanju metode;
- ugotovili smo, da je metoda primerna za čiščenje onesnaženih procesnih vod nastalih pri ekstrakciji s težkimi kovinami onesnaženih tal, s čemer smo potrdili našo hipotezo.

Dobljeni rezultati bodo pripomogli pri nadaljnjem razvoju metode remediacije onesnaženih tal s težkimi kovinami.

6 POVZETEK

V diplomski nalogi smo uporabili tla iz Mežiške doline, ki so kot posledica večstoletne tamkajšnje rudniško-topilniške dejavnosti močno onesnažena s težkimi kovinami.

Metoda elektrokemijskih procesov pospešene oksidacije je novejša metoda za razgradnjo pralne raztopine ki vsebuje komplekse EDTA - težka kovina, kjer smo sproščene težke kovine s filtracijo vezali na komercialni absorbent Slovakit. Težke kovine se nalagajo tudi kot ostanek na katodi.

Raztopini z nizko in visoko koncentracijo EDTA smo izpostavili delovanju z borom dopirane diamantne anode in penaste nikljeve katode v kontaktnem času 40 minut pri treh različnih gostotah toka (200, 500 in 800 A m⁻²). Metoda je bila najbolj učinkovita pri Pb, saj je bil tam delež odstranjenega elementa največji. Izmed preiskovanih tokov, je metoda najučinkovitejša pri 800 A m⁻², saj so tam bili deleži odstranjenih elementov najvišji.

Po izpiranju tal s 5 mmol EDTA kg⁻¹ s.s. tal v talni koloni, se je pri gostoti toka 500 A m⁻² po EAOP, iz raztopine po štirih ciklih odstranilo 93 % Pb, 80 % Zn in 60 % Cd. V povprečju se je po plasteh odstranilo iz talne kolone 11 % Pb, 2,37 % Zn in 18 % Cd. Iz tal smo v povprečju odstranili najnižji delež Zn, kar je razumljivo zaradi nizke tvorbene konstante stabilnosti z ligandom EDTA.

Rezultati kažejo, da je metoda uspešna pri odstranjevanju težkih kovin iz pralne raztopine, malo manj pa je metoda uspešna, če je uporabljena neposredno med samim procesom pranja onesnaženih tal.

7 VIRI

- Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I. 2009. Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84: 1747-1755
- Baeza C., Oviedo C., Zaror C., Rodríguez J., Freer J. 2007. Degradation of EDTA in a total chlorine free cellulose pulp bleaching effluent by UV/H₂O₂ treatment. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 52: 1069-1072
- 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. 2003. Treatment of liquid waste containing ethylenediaminetetraacetic acid by advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 6: 109-114
- Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafèche M. 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1-31
- Di Palma L., Ferrantelli P., Medici F. 2005. Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution. *Journal of Environmental Management*, 77: 205-211
- Dirilgen N. 1998. Effect of pH and chelator EDTA on Cr toxicity and accumulation in Duckweed- *Lemna minor*. *Chemosphere*, 37: 771-783
- Finžgar N., Leštan D. 2006. Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere*, 63: 1736-1743
- Finžgar N., Leštan D. 2008. The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution. *Chemosphere*, 73: 1484-1491
- Gylienė O., Vengris T., Stončius A., Nivinskienė O. 2008. Decontamination of solutions containing EDTA using metallic iron. *Journal of Hazardous Materials*, 159: 446-451
- Hamano T., Mitsuhashi Y., Kojima N., Aoki N. 1993. Sensitive spectrophotometric method for the determination ethylenediaminetetraacetic acid in foods. *Analyst*, 118: 909-912
- Jiraroj D., Unob F., Hagege A. 2006. Degradation of Pb-EDTA complex by H₂O₂/UV process. *Water Research*, 40: 107-112
- Kalra Y.P., Maynard D.G. 1991. *Methods manual for forest soil and plant analysis*. Canadian Forrest Service, Edmonton, Northern Forestry Centre

- Khan F.I., Husain T., Hejazi R. 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 71: 95-122
- Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M., 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 103: 247-261
- Lee C.C., Marshall W.D. 2002. Recycling of complexometric extractants to remediate a soil contaminated with heavy metals. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 325-329
- Leštan D. 2002. *Ekopedologija, Študijsko gradivo*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 268 str
- Leštan D., Luo C., Li X. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution*, 153: 3-13
- Martell 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
- Nörtemann B. 1999. Biodegradation of EDTA. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51: 751-759
- Oliveira R.T.S., Salazar-Banda G.R., Santos M.C., Calegari M.L., Miwa D.W., Machado S.A.S., Avaca L.A. 2007. Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes. *Chemosphere*, 66: 2152-2158
- Oturan M.A., Brillas E. 2007. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25: 1-18
- Peters R. W. 1999. Chelant extraction of heavymetals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66: 151-210
- 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
- Pociecha M., Leštan D. 2009. EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 533-539
- Pociecha M., Leštan D. 2010. Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 670-678

- Quiroz Alfaro M.A., Ferro S., Martínez-Huitle C.A., Vong Y.M. 2006. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17: 227-236
- Sillanpaa M., Oikari A. 1996. Assessing the impact of complexation of EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using Microtox bioassay. *Chemosphere*, 32(8): 1485-1497
- SIST ISO 11466. Kakovost tal – Ekstrakcija elementov v sledovih, topnih v zlatotopki. Slovenski inštitut za standardizacijo, 1996
- SIST ISO 11047. Kakovost tal – določanje Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn – metoda plamenske in elektrotermične atomske absorpcijske spektrometrije, 1996
- Sun B., Zhao F.J., Lombi E., McGrath S.P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, 113: 111-120
- 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*, 181: 319-327
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. Ur. l. RS št. 68-5774/96
- Uredba o ravnanju z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin. Ur. l. RS št. 43-4665/08
- Zou Z., Qiu R., Zhang W., Dong H., Zhao H., Zhang T., Wei X., Cai X. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution*, 157: 229-236

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju prof. dr. Domnu Leštanu za strokovne nasvete in mentorsko vzpodbudo. Hvala tudi doc. dr. Heleni Grčman in prof. dr. Katji Vadnal za hitro branje diplomskega dela.

Zahvalila bi se tudi Neži Finžgar, univ. dipl. ing. agr. za vso pomoč pri delu v laboratoriju, predvsem za potrpežljivost in prijazne besede. Za tehnično pomoč se zahvaljujem vsem zaposlenim v laboratoriju na CPVO.

Posebna hvala pa gre mojima staršema in sestri, ki so mi stali ob strani vsa leta študija in me podpirali.

Hvala tudi vsem ostalim sorodnikom, prijateljem ter sošolkam in sošolcem, ki ste mi kakorkoli pomagali v času študija.