

## Ekstrakcija huminskih kislin iz talnih vzorcev ter uporaba pri čiščenju industrijskih odpadnih voda

### Extraction of Humic Acids from Soils and their Use in the Industrial Waste Water Treatment

Petač H<sup>1</sup>, Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje, Ljubljana

*Ekstrakcijo huminskih kislin iz izbranih talnih vzorcev smo izvedli po postopku "INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY". Določili smo maso huminskih kislin v izbranih talnih vzorcih ter na osnovi sorpcijskih lastnosti posameznega talnega vzorca tudi njegovo uporabnost pri tvorbi umetnega močvirja.*

*Ključne besede: ekstrakcija huminskih kislin, sorpcija kovinskih ionov na talnih vzorcih*

*Extraction of humic acids from different types of soil have been made by procedure of "INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY". In the soils treated the mass of humic acids was determined. On the results of sorption properties of particular soils the optimal construction of artificial swampland was chosen.*

*Key words: extraction of humic acids, sorption of heavy metal ions on the soil samples*

#### Uvod

Pri tehnoloških procesih predelave in obdelave kovin se uporabljajo tudi različna organska topila in emulzije. Odpadne vode iz takšne industrije so onesnažene predvsem s težkimi kovinskimi ioni, ki pa sodijo med toksične zvrsti. Eden možnih načinov čiščenja takšnih voda je tudi tvorba umetnih močvirij<sup>1</sup>. V le teh se vode iz omenjenih tehnoloških procesov očistijo težkih kovin do takšne mere, da jih je možno spustiti v vodotoke. Slika 1 prikazuje shemo umetnega močvirja.

V procesih čiščenja imajo poleg anaerobnih bakterij, močvirskih rastlin, apneneca, ki ga uporabljajo predvsem kot nevtralizacijsko sredstvo, zelo pomembno vlogo tudi šote. Njihova vloga je pomembna predvsem zaradi vsebnosti huminskih substanc, ki jih sestavljajo fulvinske kisline, huminske kisline ter humin. Huminske substance so znane kot močan naravni ligand, ki je sposoben vezati kovinske ione v kompleks.

V laboratoriju so bile izdelane preliminarne študije vezave huminske kisline z bakrovimi, kadmijevimi, svinčevimi ter cinkovimi ioni. Nastanek kompleksov med omenjenimi ioni in huminsko kislino smo potrdili z različnimi metodami: nekaterimi elektrokemijskimi (DPP in TASTNO polarografijo), spektroskopskimi (UV-VIS in IR spektrofotometrijo) ter ionsko izmenjevalno kromatografijo<sup>2</sup>.

V članku bi radi predstavili razliko v vsebnosti huminskih substanc kot možnih adsorbentov v travnatem in gozdnem vzorcu, da bi izbrali najugodnejši vzorec pri tvorbi umetnega močvirja.

V zadnjem času postaja vse bolj pomembno, kako vplivajo kovinski ioni na okolje ter na biološke sisteme v njem, kajti znani so številni škodljivi vplivi prevelikih koncentracij kovin na organizme.

Običajno se v naravnih vodah nahajajo ioni alkalijskih in zemljoalkalijskih kovin. V industrijskih odpadnih vodah pa so poleg teh tudi ioni težkih kovin, ki v povišanih koncentracijah negativno vplivajo na razvoj in življenje organizmov. Iz toksikoloških študij je razvidno, da sodijo kovinski ioni med pomembnejše toksične snovi v naravnem okolju<sup>3,4</sup>. Njihovo toksičnost lahko zmanjšamo tako, da vežemo kovinske ione v kompleks in s tem zmanjšamo njihov vpliv na okolje. Kompleksi, ki nastanejo med kovinskimi ioni in anorganskimi ligandi so navadno neobstoječi, medtem ko organski ligandi tvorijo obstojnejše komplekse. Mednje sodijo tudi huminske substance<sup>5</sup>.

V literaturi se nahajajo nekateri podatki o pomenu interakcij med kovinskimi ioni in huminskimi substancami, vendar je zaradi specifičnosti v kemijski zgradbi tako huminskih kot tudi fulvinskih kislin (nanje vpliva tako podnebje kot tudi vegetacija, pH vrednost tal ali vode v kateri se le te nahajajo) to področje še precej odprto in neraziskano<sup>6</sup>.

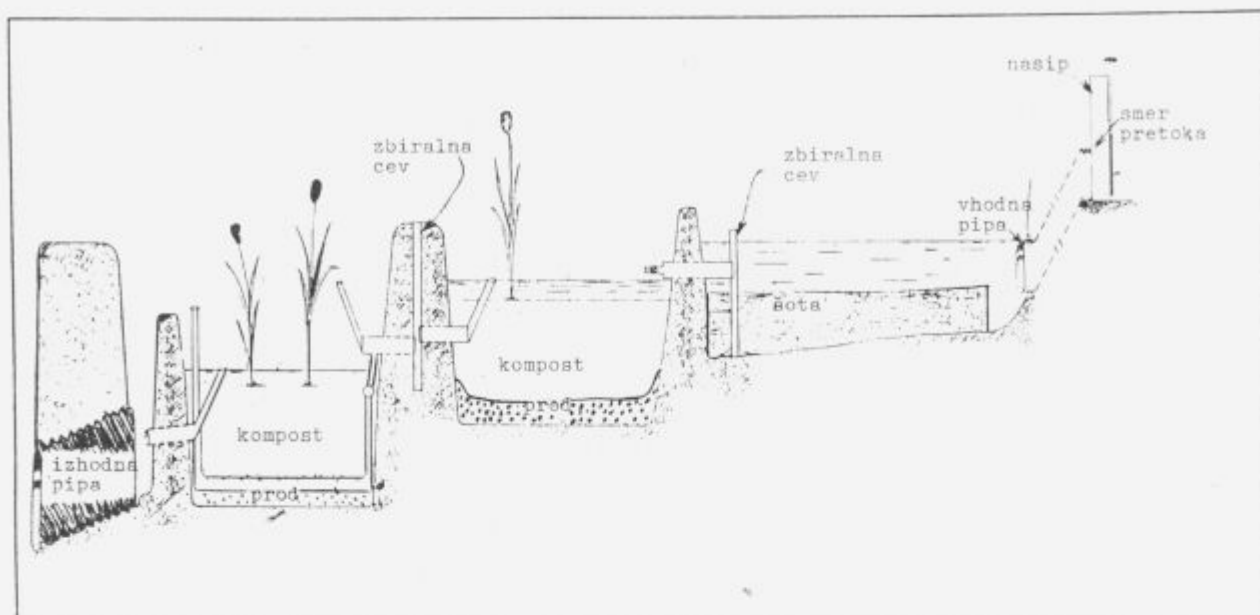
#### Eksploimentalni del

##### *Ekstrakcija huminskih kislin iz zemlje*

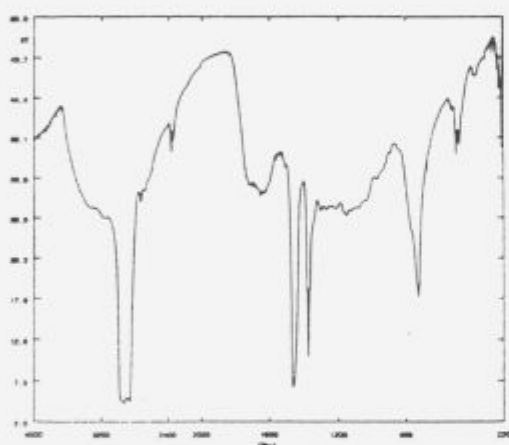
Na osnovi podatkov iz literature smo se odločili za izolacijo huminskih kislin iz dveh različnih tipov talnih vzorcev. To sta bila:

– barjanska črnica (talni vzorec, odvzet pri Črni vasi, površinska plast 0-15 cm)

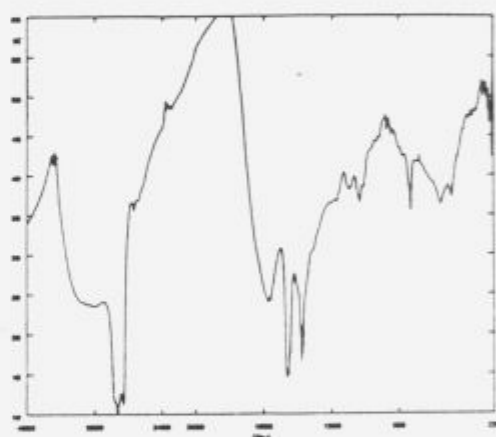
<sup>1</sup> mag. Helena PETAC  
Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje  
Slovenčeva 93, 61000 Ljubljana



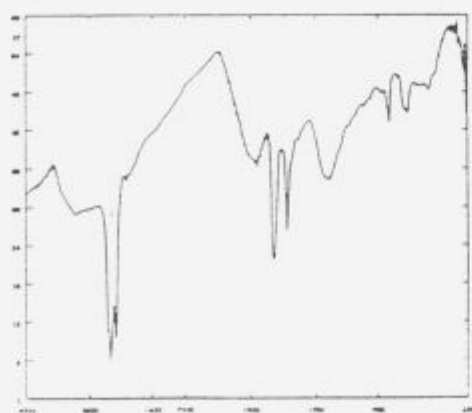
Slika 1: Shema umetnega močvirja  
Figure 1: Model of the artificial swampland



a) spekter huminske kisline ekstrahirane iz gozdne zemlje

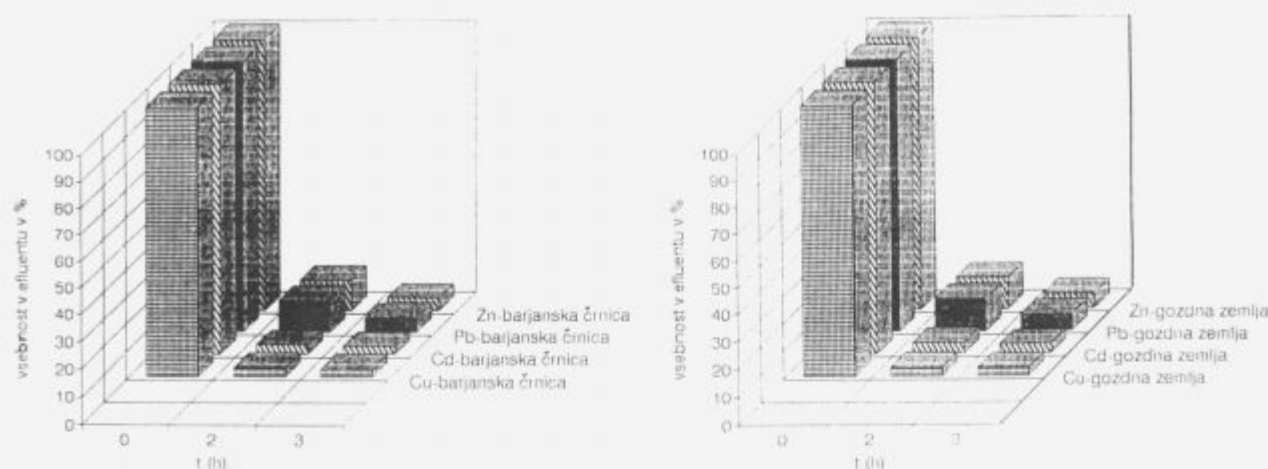


b) spekter huminske kisline ekstrahirane iz barjanske črnice



c) spekter preparata huminske kisline (Aldrich)

Slika 2: Prikaz FTIR spektrov izbranih vzorcev  
Figure 2: FTIR specters for samples



Slika 3: Prikaz sorpcijskih lastnosti izbranih talnih vzorcev  
Figure 3: Sorption properties on different type of soils

– vzorec organske preprelnine na rjavi gozdni podlagi (talni vzorec, odvzet v gozdu pod Rožnikom, površinska plast 0-15 cm).

Za ekstrakcijo HA iz obeh izbranih talnih vzorcev smo uporabili metodo "International Humic Substances Society".

Za oba dobljena kristalinična vzorca smo posneli Fourier-Transform Infrared (FTIR) spektre in jih primerjali s FTIR spektrom Aldrichovega preparata huminske kisline. Odločili smo se tudi za praktičen preizkus sorpcije kovinskih ionov iz sintetično pripravljenih vodnih raztopin na dveh različnih talnih vzorcih. Po literaturnih podatkih naj bi gozdni talni vzorci vsebovali manjše množine huminskih substanc kot travnati talni vzorci.

#### Študij sorpcije kovinskih ionov

Pri tem študiju smo uporabili kolone dolžine 15 cm s premerom 1 cm. Vsako kolono smo napolnili z 10 g suhega talnega vzorca, presejanega na 2 mm sito in nadalje omočenega z 2 x destilirano vodo.

Skozi kolone smo spuščali sintetično pripravljene raztopine kovinskih ionov ter določevali vsebnosti kovinskih ionov v efluentih.

#### Rezultati in diskusija

Po liofilizaciji dobljenim kristaliničnim preparatom HA iz izbranih talnih vzorcev ter Aldrichovemu preparatu HA smo posneli infra rdeče spektre.

Iz posnetih spektrov je bilo razvidno, da je vsebnost karbonskih skupin (ki naj bi bile odločilne za nastanek kompleksov med kovinskimi ioni in huminsko kislino) v gozdnem vzorcu nekoliko manjša kot pa pri vzorcu barjanske črnice.

Nihanja značilna za COO<sup>-</sup> skupino so naslednja:

- območje 1680 (cm<sup>-1</sup>): v tem območju se nahajajo asimetrična nihanja COO<sup>-</sup> skupine
- območje 1380 (cm<sup>-1</sup>): tu se nahajajo simetrična nihanja COO<sup>-</sup> skupine (v to območje spadajo tudi CH deformacije, CO nihanja ter nihanja fenolnih skupin)

Pri ekstrakciji huminskih kislin (HA) iz talnih vzorcev pa smo dobili vrednosti, ki so prikazane v tabeli 1.

Tabela 1: Prikaz vsebnosti huminskih kislin v izbranih vzorcih zemlje:  
– barjanska črnica - travnati vzorec  
– organska preprelnina na rjavi gozdni podlagi - gozdni vzorec

|                | gozdni talni vzorec<br>(organska preprelnina-<br>vzet pod Rožnikom) | travnati talni vzorec<br>(barjanska črnica-<br>vzeta pri Črni vasi) |
|----------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| odtehta<br>(g) | 200                                                                 | 200                                                                 |
| % HA v vzorcu  | 1,75                                                                | 1,05                                                                |

Iz tabele je razvidno, da je vsebnost huminske kisline nekoliko večja pri gozdnem vzorcu. Domnevamo, da zaradi vzete površinske plasti, v kateri so tudi ostanki listja, iglic ter suhe trave.

Kot zadnje pa so bile preizkušene tudi sorpcijske lastnosti izbranih talnih vzorcev na 4-ih sintetično pripravljenih vodah (s povišano koncentracijo Cu, Cd, Pb in Zn ionov).

Dobljeni rezultati sorpcije kovinskih ionov na izbranih talnih vzorcih so prikazani na sliki 3.

Glede na določeno vsebnost HA v gozdnem in travnatem vzorcu je bilo pričakovati, da bo vezava kovinskih ionov pri gozdnem vzorcu nekoliko večja kot pri travnatem vzorcu. Rezultati dobljeni pri sorpcijskih poskusih potrjujejo naša pričakovanja.

#### Zaključek

Iz opravljenih poskusov je razvidno, da izbrana talna vzorca zemlje vežeta kovinske ione iz sintetično pripravljenih vodnih raztopin. Vendar je pri tem potrebno upoštevati dejstvo, da talna vzorca poleg huminske kisline vsebujejo tudi fulvinske kisline ter druge organske materije (skupno od 15 - 77 %), ki so prav tako sposobne sorpcije kovinskih ionov.

Iz prikaza sorpcijskih lastnosti je razvidno, da bi bil pri tvorbi umetnega močvirja boljši gozdni talni vzorec, katerega sorpcijske lastnosti so boljše v primerjavi s travnatim talnim vzorcem.

## Literatura

- <sup>1</sup> R. S. Hedin, R. W. Narin, R. L. Kleinmann, D. Hyman, Passive treatment of coal mine drainage, Course Notes for Pennsylvania DER Workshop, Ebensburg, Jan. 15, 1992
- <sup>2</sup> H. Petač, Magistrsko delo, Ljubljana 1994, 30
- <sup>3</sup> A. Siegel, Organic compounds in aquatic environment, Marcel Dekker, New York, 1971, 265
- <sup>4</sup> F. M. Florence, G. M. E. Batley, *Talanta*, 24, 1977, 151
- <sup>5</sup> J. B. Green, S. E. Manahan, *Anal. Chem.*, 51, 1979, 1126
- <sup>6</sup> D. R. Turner, M. S. Varneym, M. Whitfield, R. T. Montoura, J. P. Riley, *Geochem. Cosmochem. Acta*, 50, 1985, 289
- <sup>7</sup> R. L. Wershaw, D. J. Pinckney, E. C. Laguno, V. Vicente-Beckett, *Anal. Chim. Acta*, 232, 1990, 31
- <sup>8</sup> G. R. Aiken, D. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley & Sons, New York, 1985