



Co-funded by the
Tempus Programme
of the European Union



Univerzitet Edukons

UPOZNAVANJE SA RAZLIČITIM POSTUPCIMA REMEDIJACIJE ZEMLJIŠTA

Autor: Doc. dr Sonja Ivković

Novi Sad, 2016

CaSA



Co-funded by the
Tempus Programme
of the European Union



Building Capacity of Serbian Agricultural
Education to Link with Society

EDUCONS
UNIVERSITY

TEMPUS projekat:
Izgradnja kapaciteta srpskog obrazovanja
u oblasti poljoprivrede radi povezivanja sa društvom (CaSA)
544072-TEMPUS-1-2013-1-RS-TEMPUS-SMHES (2013 – 4604 / 001 -
001)

kurs/seminar/modul

UPOZNAVANJE SA RAZLIČITIM POSTUPCIMA REMEDIJACIJE ZEMLJIŠTA

Autor: Doc. dr Sonja Ivković

SADRŽAJNI RECENZENTI,
Partneri iz EU
STRUČNI RECEZENTI
Univerzitet Educons
Prof dr. Ljubinko Jovanović
Prof dr Olivera Nikolić
Prof. dr Dejana Panković



Co-funded by the
Tempus Programme
of the European Union



Building Capacity of Serbian Agricultural
Education to Link with Society

EDUCONS
UNIVERSITY

TEMPUS projekat:
Izgradnja kapaciteta srpskog obrazovanja
u oblasti poljoprivrede radi povezivanja sa društvom (CaSA)
544072-TEMPUS-1-2013-1-RS-TEMPUS-SMHES (2013 – 4604 / 001 -
001)

Koordinator:
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

WP4 (DEV) - Modernizacija nastavnih sadržaja
4.3. Razvoj klasičnih stručnih kurseva za
nastavnike srednjih poljoprivrednih škola i agronome u savetodavnim službama
4.4. Razvoj on-line stručnih kurseva za
nastavnike srednjih poljoprivrednih škola i agronome u savetodavnim službama

WP7 (DEV) - Pilot implementacija stručnih kurseva
7.1. Implementacija klasičnih stručnih kurseva
7.2. Implementacija on-line stručnih kurseva

This material is created within Tempus project “CaSA “Building Capacity of Serbian Agricultural Education to Link with Society” 544072-TEMPUS-1-2013-1-RS-TEMPUS-SMHES (2013 - 4604 / 001 – 001) which has been funded with the support of the European Commission. This material reflects the view of the author only and the Commission can not be held responsible for any use which may be made of the information contained therein.

With the support of the Tempus programme of the European Union.



Republic of Serbia
Autonomous Province of Vojvodina
Provincial secretariat for finance

Zahvaljujemo se Autonomnoj Pokrajini Vojvodini, Pokrajinskom sekretarijatu za finansije, Novi Sad, na dodeli bespovratnih sredstava Univerzitetu Educons, iz Sremske Kamenice.

Sredstva su namenjena za potrebe učešća u sufinansiranju aktivnosti iz Projekta "Izgradnja kapaciteta srpskog obrazovanja u oblasti poljoprivrede radi povezivanja sa društvom" a po programu "Tempus"-Casa.

SADRŽAJ

1. IZVORI ZAGAĐENJA ZEMLJIŠTA
2. TEŠKI METALI, IZVORI I POSLEDICE KONTAMINACIJE
3. TEŠKI METALI U ZEMLJIŠTU
4. LIGANDI I KOMPLEKSNA JEDINJENJA
5. REMEDIJACIJA
6. ISPIRANJE ZEMLJIŠTA POMOĆU HELATNIH AGENSA

UPOZNAVANJE SA RAZLIČITIM POSTUPCIMA REMEDIJACIJE ZEMLJIŠTA

Ime i prezime nastavnika	Sonja Ivković Pavlović
Fakultet/Univerzitet	Univerzitet Edukons
Naziv kursa	Upoznavanje sa različitim postupcima remedijacije zemljišta
Ciljna grupa (kome je kurs namenjen) (upisati AMS za kurs za nastavnike, a PSSS za kurs za savetodavce)	AMS
Tip kursa (upisati klasična nastava ili online ili blended)	Klasična nastava
Trajanje kursa (upisati 1 dan – 8 sati ili 2 dana – 16 sati)	1 dan-8 sati

Obrazloženje svrhe kursa

Osnovni cilj kursa je edukacija nastavnika u oblasti primene različitih metoda remedijacije. Kurs će obuhvatiti pregled osnovnih metoda za remedijaciju sedimenta sa fokusom na imobilizaciju teških metala u sedimentu, naročito primenom različitih vrsta liganada u cilju formiranja kompleksnih jedinjenja.

Opis kursa:

1. Remedijacija zemljišta
2. Metali
3. Ligandi i kompleksna jedinjenja
4. Procena dostupnosti metala u sedimentu
5. Remedijacioni procesi
6. Tretman sedimenta
7. Imobilizacija metala uz dodatak liganada
8. Ekonomski benefiti primene remedijacije

Ciljevi kursa

Osnovni cilj kursa je da nastavnici steknu znanje u oblasti metoda za remedijaciju zemljišta, sa fokusom na unapređenje znanja i razumevanja metode remedijacije stvaranjem kompleksnih jedinjenja.

1. IZVORI ZAGAĐENJA ZEMLJIŠTA

Izvori zagađenja zemljišta se ukratko mogu sagledati na sledeći način:

1. Zagađenje zemljišta poreklom iz otpadnih voda:

-otpadne vode iz tehnoloških postupaka u industriji i privredi

-vode zagađene usled poljoprivrednih aktivnosti (veštačka đubriva, pesticidi i organski otpaci različitog porekla).

2. Zagađenje zemljišta poreklom iz atmosfere:

-emisija iz industrijskih tehnoloških procesa

-emisija usled sagorevanja fosilnih goriva u industriji, kapaciteta za proizvodnju energije, individualnih i lokalnih kotlarnica i dr.

-emisija poreklom od motornih vozila koja koriste naftu i derivate

-emisija prilikom sagorevanjem različitih organskih materijala, biomase i sl.

3. Zagađenje zemljišta čvrstim otpadnim materijalom poreklom iz privrede, domaćinstva, poljoprivrede i dr.

2. TEŠKI METALI, IZVORI I POSLEDICE KONTAMINACIJE

U Tabeli 1 prikazani su izvori teških metala (Pb, Hg, Cd, As, Ni) i pesticida koji sadrže teške metale, kao i posledice koje se javljaju usled kontaminacije.

Tabela 1. Teški metali, izvori i posledice kontaminacije.

TEŠKI METALI	IZVORI	POSLEDICE
Olovo	Jedinjenja olova koriste se kao aditivi za gorivo i boje.	Pad spoznajnih sposobnosti dece javlja se pri veoma niskim koncentracijama olova u krvi.
Živa	Koristi se u mernim instrumentima i aditivima.	Može da prodre u lanac ishrane; utiče na oboljenje bubrega i moždane aktivnosti.
Kadmijum	Koristi se u elektrogalvanizaciji i kao stabilizator za plastične materijale, kadmijumskim baterijama.	Akumulira se u površinskim slojevima zemljišta, ima kancerogene osobine, izaziva oštećenje bubrega; ostavlja posledice na floru i beskičmenjake u vodenim ekosistemima i zemljištu.
Arsen	Postoji u pesticidima, desikacijskim sredstvima i konzervansima za drvo, emituje se iz topionica metala i pri sagorevanju uglja.	Neorganski arsen je dokazani humani karcinogen, akumulira se u vodenim organizmima, prisutan je u vodi za piće usled zagađenja podzemnih voda.
Niki	Koristi se za legure, veštačka vlakna, staklo, keramiku, elektroniku i u modernoj industriji nakita, emituje se pri sagorevanju goriva za zagrevanje i iz auspuha vozila.	Alergijske reakcije kože i rak kože.
Pesticidi (insekticidi i fungicide sadrže arsen, bakar, cink, živu itd.)	Različita hemijska jedinjenja koja se trenutno koriste kao insekticidi, fungicidi i herbicidi.	Opasnost za radnike i korisnike koji dolaze u kontakt sa pesticidima. Izazivaju direktan i indirektan uticaj na floru, faunu, zagađenje podzemnih voda i jezera. Visoko toksična jedinjenja, mogu da uzrokuju rak i alergijske reakcije.

Olovo, živa i kadmijum su tri relativno najopasnija metalna zagađivača za životnu sredinu, čoveka i životinje.

3. TEŠKI METALI U ZEMLJIŠTU

Zemljišta se međusobno razlikuju po kapacitetu za zadržavanje teških metala. Gledano sa aspekta vodenih ekosistema, velika količina teških metala se kumuluje i detektuje naročito na ušćima reka i na obalama mora i okeana.

Poreklo teških metala u prirodnim zemljištima potiče isključivo iz litosfere. Izvori mineralnog dela zemljišta su stene i minerali koji sačinjavaju Zemljinu koru. Osam elemenata (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg) čini 98,59% Zemljine kore a svi ostali 1,41%. Zbog toga sadržaj elemenata u zemljištu zavisi od sadržaja u stenama iz kojih je proistekao matični supstrat. Koncentracija teških metala, kao što su Co, Cr, Mn, Ni i V zavise od prirodnog sastava zemljišta

Pored dospevanja teških metala u zemljište iz matičnog supstrata, od kog se obrazuje zemljište u toku pedogeneze, i drugi izvori njihovog unošenja u zemljište moraju se imati u vidu jer se mnogi teški metali nalaze u zemljištu u daleko većim količinama nego što se nalaze u matičnoj steni na kojoj se zemljište formiralo. Širok opseg antropogenih aktivnosti ima uticaj na životnu sredinu a time i na zemljište. Veliki broj industrijskih postrojenja zagađuje vazduh teškim metalima, pa samim tim i zemljišta i vodu. Takođe, izvori unošenja teških metala u zemljište mogu da budu i neka mineralna đubriva i pesticide ili su unošeni u zemljišta sredstvima za zaštitu. Potencijalni izvor teških metala je i gradsko smeće, kanalizacioni mulj.

4. LIGANDI I KOMPLEKSNA JEDINJENJA

Kompleksna ili koordinaciona jedinjenja su jedinjenja kod kojih postoji povezana grupa atoma, koja predstavlja relativno stabilnu jedinicu u čvrstom, tečnom ili rastopljenom stanju. Kompleksna jedinjenja najčešće grade prelazni elementi, koji predstavljaju centralni metalni jon ili atom, dok su za centralni metalni jon koordinativnim vezama vezani negativni joni ili neutralni molekuli koji se nazivaju ligandi. Centralni metalni jon okružen ligandima predstavlja celinu koja se naziva kompleksni jon. Broj koordinativnih veza ostvarenih između liganada i centralnog metalnog jona predstavlja koordinacioni broj.

Ligandi koji se vezuju za centralni metalni jon su obično anjoni ili neutralni molekuli koji poseduju slobodne elektronske parove za stvaranje koordinativne veze sa centralnim metalnim jonom. Ligandi su vrlo često organski molekuli. Tabela 2. predstavlja neke najčešće ligande.

Tabela 2. Ligandi koji se najčešće pojavljuju u kompleksnim jedinjenjima.

Naziv	Formula
Molekuli	
Akva	H ₂ O
Amin	NH ₃
Nitrozil	NO
Etilendiamin	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Amini	RNH ₂ ; R ₂ NH; R ₃ N
Anjoni	
Fluoro	F ⁻
Hloro	Cl ⁻
Bromo	Br ⁻
Jodo	I ⁻
Cijano	CN ⁻
Hidrokso	OH ⁻
Tiosulfato	S ₂ O ₃ ²⁻
Tiocijanato	SCN ⁻
Nitro	NO ₂ ⁻
Amido	NH ₂ ⁻
Acetato	CH ₃ COO ⁻
Glikolato ili Glicinato	H ₂ N-CH ₂ -COO ⁻
Oksalato	C ₂ O ₄ ²⁻

Ligandi koji se za centralni metalni jon (atom) vezuju pomoću jednog elektronskog para nazivaju se monodentatni ligandi. Ukoliko ligand ima više slobodnih elektronskih parova, može za centralni metalni jon da se veže koristeći dva, tri ili više elektronskih parova. To su polidentatni ligandi i najčešće su organski molekuli.

5. REMEDIJACIJA

Remedijacija zemljišta je mera sanacije postojećeg zagađenja zemljišta u cilju snižavanja koncentracije zagađujućih materija do nivoa koji ne predstavlja opasnost po životnu sredinu i zdravlje ljudi.

Veoma je poželjno upotrebiti odgovarajući remedijacioni proces za kontaminirano zemljište. Iskopavanje i odlaganje zemljišta se više ne smatra trajnim rešenjem. Potrebnija za tehnikama tretmana zemljišta stalno raste i razvoj novih, niskobudžetnih, efikasnih, nezagađujućih za životnu sredinu remedijacionih tehnika je postao jedan od ključnih istraživačkih aktivnosti u nauci o životnoj sredini i u tehnologiji. Pri odabiru metode remedijacije zemljišta koja će najviše odgovarati, veoma je bitno da se uzmu u obzir karakteristike zemljišta i kontaminanata. Do sada su predloženi različiti pristupi za remedijaciju zemljišta koje je kontaminirano metalima. Neke od ovih tehnika, kao što je ispiranje zemljišta korišćenjem čestica za separaciju i hemijska ekstrakcija uz pomoć vodenog rastvora surfaktanata i uz pomoć mineralnih kiselina, su najviše u upotrebi, dok se tehnologija ispiranja zemljišta pomoću helata, nalazi u fazi razvoja. Takođe, u fazi razvoja je i fitoekstrakcija poboljšana helatima i unapređena elektrokinetička ekstrakcija.

Toksični metali i drugi kontaminanti se mogu izolovati da bi se sprečila njihova dalja migracija, slivanjem kroz zemljište ili erozijom zemljišta. Manje, ali uglavnom više kontaminirane, čestice zemljišta mogu biti izdvojene od ostatka zemljišta različitim tehnikama separacije koje su se razvile. Jedna od metoda obuhvata korišćenje hidrociklona koji razdvajaju veće čestice od manjih korišćenjem centrifugalne sile, a koriste se i separacione tehnike tečno-čvrsto, kao što je gravimetrijsko taloženje i flotacija. Neke od metoda imobilizacije kontaminanata su stabilizacija i solidifikacija, vitrifikacija itd., a od metoda separacije su elektrokinetička ekstrakcija, fitoekstrakcija, pranje zemljišta itd.

Stabilizacija i solidifikacija se vrše pomoću organskih ili neorganskih zemljišnih agensa (organski materijali, fosfati, gvožđe, oksidi mangana, termoplastični materijali, kreč, silikati, pepeo itd.) i predstavljaju mešanje ili ubacivanje agenasa u cilju formiranja kristalnog, staklenog ili polimernog okruženja zagađenja. Solidifikacija je fizički, a stabilizacija hemijski proces. Uz pomoć ovih metoda, opasna jedinjenja postaju manje

rastvorna i toksična i zarobljena su u matriksu. Problem je što se povećava zapremina zagađenog materijala i smeta prisustvo organskih jedinjenja, ulja i masti, neorganskih soli kao što su nitrati, sulfati i hloridi, sitne čestice, VOC i nizak sadržaj čvrste faze. Najbolji rezultati se postižu sa CaCO_3 jer održavanje pH neutralnim favorizuje adsorpciju ili taloženje rastvorenih metala (smeta nizak i visok pH).

Vitrifikacija predstavlja zagrevanje kontaminanata zemljišta iznad $2000\text{ }^\circ\text{C}$ i uglavnom obuhvata puštanje električne struje između elektroda koje su umetnute u zagađeno zemljište (Slika 1). Prednosti vitrifikacije je da se koristi za zemljišta koja su zagađena mešano i organskim i metalnim kontaminantima, za šta postoji samo nekoliko dostupnih tehnologija, dok je mana vitrifikacije veoma visoka cena i velika vlažnost i prisustvo organskih jedinjenja smanjuju efikasnost procesa. Za izmuljani sediment u Nju Jorku u državi Nju Džersi primenjena je ova tehnika za remedijaciju organskih jedinjenja i metala. Kadmijum, živa i olovo su značajno smanjeni (97%, 95% i 82%) a nastali stakleni crep i vlakna se mogu upotrebiti i delimično nadoknaditi visoke troškove.

Elektrokinetika se primenjuje za odvajanje i ekstrakciju teških metala, radionukleida i organskih jedinjenja iz zasićene ili nezasićene zone zemljišta. Cilj elektrokinetike je izazivanje migracije zagađenja u električnom polju pod dejstvom elektroosmoze, elektromigracije ili elektroforeze. To se postiže kada je zagađeni matriks pod nabojem niskonaponske struje (reda veličine mA/cm^2). Uspostavlja se razlika potencijala između para elektroda koje su zabodene u zagađeni sediment. Ograničenje predstavlja propustljivost sedimenta, a naročito predstavlja problem taloženje metala blizu katode.

Fitoekstrakcija je tehnika remedijacije koja je veoma prihvaćena od strane javnosti jer predstavlja „zelenu“ metodu. Mana fitoekstrakcije je to što se može primeniti samo za zemljišta koja su kontaminirana specifičnim toksičnim metalima i metaloidima (na primer: Ni, Zn, As) koji su biodostupni biljkama i zbog toga postoje biljke sa hiperakumulacijom i velikom biomasom. Često, usevi sa velikom biomasom izazivaju akumulaciju velikih količina metala koji imaju malu biodostupnost (Pb, Cr, U, Hg) i to kada se mobilnost ovih metala u zemljištu promeni dodatkom agensa za mobilizaciju. U ovakvoj, hemijski poboljšanoj, fitoekstrakciji, skoro uvek se koriste helati kao mobilizujući agensi.

Rastvori za pranje sedimenta obično sadrže kiseline i/ili helatne agense koji hemijskim putem uklanjaju zagađenje, odnosno prevode ga iz sedimenta u rastvor za pranje. Tehnika je pogodna za slabije vezane metale u obliku hidroksida, oksida i karbonata. Živa, olovo, kadmijum, bakar, nikl, cink i hrom mogu se ukloniti na ovaj način i zatim povratiti elektrohemijskim procesima ako nije značajno prisustvo organskih jedinjenja. Metali se mogu ukloniti precipitacijom i jonskom izmenom. Precipitacija nije najpogodnija za metalne sulfide. Pre ovog tretmana trebalo bi ukloniti nezagađene krupnije frakcije. Mogu se primeniti razni aditivi kao što su helati ili baze, surfaktanti, kiseline (azotna, hlorovodonična i sumporna). Tretirani sediment se zatim pere da bi se uklonio rastvor za pranje pre odlaganja a u idealnom slučaju rastvor za pranje se ponovo koristi. Pranje sedimenta pogodno je za sediment koji sadrži krupnije čestice jer je sitnije čestice teško očistiti pomoću rastvora za pranje. Posle sitnjenja zemljišta, čestice veličine manje od 2 mm se peru najčešće na uređaju za protivstrujnu ekstrakciju. Glavnina rastvarača se odvaja termički (destilacijom), regeneriše u hladnjaku i vraća u proces. Preostali deo rastvarača sa zagađenjem se dalje tretira kao otpad (npr. termički). Ovaj proces ekstrakcije, koji se može izvoditi na licu mesta ili izvan njega zove se „ribanje“ (engl. scrubbing) i može biti primenjeno za uklanjanje kako organskih tako i neorganskih zagađenja. Međutim, njegove loše strane leže u činjenici da troškovi i efikasnost u velikoj meri zavise od tipa sedimenta i koncentracije zagađenja, da se zaostali ekstrakcioni agens može zadržati u sedimentu i da je potrebno ukloniti zagađenje iz rastvarača i ukloniti sam rastvarač. Koriste se različite vrste rastvarača kao što su:

1. Helati
2. Organski rastvarači
3. Čista voda
4. Surfaktanti i/ili kosolventi (slabo rastvorljiva hidrofobna organska jedinjenja, kao što su hlorovani pesticidi, PCB, semi VOC, derivati nafte, aromatični rastvarači i hlorovani rastvarači)
5. Kiseline ili baze
6. Oksidaciona i redukciona sredstva.

6. ISPIRANJE ZEMLJIŠTA POMOĆU HELATNIH AGENSA

Ispiranje zemljišta obuhvata odvajanje toksičnih metala iz čvrste faze zemljišta, solubilizacijom metala u rastvoru za pranje zemljišta. Kao agensi za mobilizaciju pri ispiranju zemljišta, najviše se koriste helati i kiseline. Kiseline rastvore karbonate i druge materijale u zemljištu koji zadržavaju metale. Helatni agensi desorbuju tragove metala sa čvrste faze zemljišta formirajući stabilne, rastvorne u vodi metal-helatne komplekse. Ovi kompleksi su veoma stabilni, sprečavaju taloženje i sorpciju metala, i ne ispuštaju metalne jone ukoliko nije određena pH vrednost. Pošto kiseline mogu pogoršati fizičko-hemijske osobine zemljišta, smatra se da je korišćenje helatnih agensa mnogo bolje za životnu sredinu. Veoma je važan pravilan izbor helata:

1. Helati trebaju da formiraju jake, stabilne komplekse sa toksičnim metalima u širokom opsegu pH vrednosti.
2. Prednost je da vrše selektivnu ekstrakciju za određene toksične metale.
3. Veoma je bitno da postoji mogućnost ponovne upotrebe helata u procesu, i to nekoliko puta, i tada helati trebaju da imaju nisku biorazgradivost u zemljištu.
4. Kompleksi metal-helat trebaju da imaju nizak afinitet asorpcije prema čvrstoj površini zemljišta.
5. Helati ne trebaju da budu toksični i da štete životnoj sredini.
6. Cena helata treba a bude povoljna.

REFERENCE

1. Kastori, R., *Teški metali i pesticidi u zemljištu*, Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1993.
2. Kastori, R., *Teški metali u životnoj sredini*, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997.
3. Kolomejceva-Jovanović, L., *Hemija i zaštita životne sredine: ekološka hemmonografija nacionalnog značaja*, Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd, 2010.
4. Marković, D., Đarmati, Š., Gržetić, I., Veselinović, D., *Fizičko-hemijski osnovi zaštite životne sredine*, Beograd, 1998.
5. Škrbić, B., Cvejanov, J., Đurišić-Mladenović, N., Čupić, S., *Teški metali u zemljištu Ngrada Novog Sada*, IV Međunarodna eko-konferencija-Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, Novi Sad, 2003.
6. Prica, M., *Efekti primene različitih postupaka remedijacije na imobilizaciju teških metala u sedimentu-doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad, 2008.
7. Leštan, D., Luo, C., Li, X., The use of chelating agents in the remediation of metalcontaminated soils: A review, *Environmental Pollution* 153, 2008.
8. Perišić Janjić, N., *Opšta hemija*, Nauka Beograd, Beograd, 1993.



Co-funded by the
Tempus Programme
of the European Union



Building Capacity of Serbian Agricultural
Education to Link with Society

EDUCONS
UNIVERSITY

TEMPUS projekat:

Izgradnja kapaciteta srpskog obrazovanja

u oblasti poljoprivrede radi povezivanja sa društvom (CaSA)

544072-TEMPUS-1-2013-1-RS-TEMPUS-SMHES (2013 – 4604 / 001 - 001)

Koordinator:

Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

WP4 (DEV) - Modernizacija nastavnih sadržaja

4.3. Razvoj klasičnih stručnih kurseva za

nastavnike srednjih poljoprivrednih škola i agronome u savetodavnim službama

4.4. Razvoj on-line stručnih kurseva za

nastavnike srednjih poljoprivrednih škola i agronome u savetodavnim službama

WP7 (DEV) - Pilot implementacija stručnih kurseva

7.1. Implementacija klasičnih stručnih kurseva

7.2. Implementacija on-line stručnih kurseva

CaSA