

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



*UNIVERZITETNI
PODIPLOMSKI ŠTUDIJ
VARSTVA OKOLJA*

Kandidat:

ANDREA CESAR, univ.dipl.biol.

**Postopki čiščenja podtalnice onesnažene z atrazinom
in njegovimi metaboliti**

Magistrsko delo štev.: 200

**Removal of atrazine and its metabolites
from underground water**

Master of Science Thesis No.: 200

Mentor:
izr. prof. dr. Boris Kompare

Predsednik komisije:
izr. prof. dr. Matjaž Četina

Somentor:
izr. prof. dr. Domen Leštan

Član:
prof. dr. Lea Milevoj
prof. dr. Milenko Roš

Ljubljana, 16. junij 2008

STRAN ZA POPRAVKE

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **ANDREA CESAR** izjavljam, da sem avtorica magistrskega dela z naslovom:
**»POSTOPKI ČIŠČENJA PODTALNICE ONESNAŽENE Z ATRAZINOM IN
NJEHOVIMI METABOLITI«.**

Ljubljana,

Podpis: _____

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 556.38+628.196(043.3)
Avtor: Andrea Cesar
Mentor: izr. prof. dr. Boris Kompare
Somentor: izr. prof. dr. Domen Leštan
Naslov: Postopki čiščenja podtalnice onesnažene z atrazinom in njegovimi metaboliti
Obseg in oprema: 90 str., 17 pregl., 43 sl., 20 en.
Ključne besede: atrazin, čiščenje podtalnice, ozon/UV, elektrokemijska oksidacija, Krško polje

Izvleček

Podtalnica Krškega polja je onesnažena z desetilatrazinom (DEA) in občasno z atrazinom (ATR). Koncentracija DEA v pitni vodi zajetja Drnovo presega dovoljeno mejno vrednost (0,10 µg/L) od leta 2002 dalje tudi za 3-kratno vrednost. ATR je bil do nedavnega najpogosteje uporabljen herbicid za zatiranje plevela v koruzi. ATR in njegov razgradni produkt DEA sta znana motilca hormonov in potencialna kancerogena, zato je uporaba ATR v Sloveniji od leta 2003 prepovedana. Zaradi velike obstojnosti in hkrati dobre mobilnosti in topnosti se spira v podtalnico, kjer je obstojen tudi več desetletij. Pitna voda iz zajetja Drnovo je zato zdravstveno neustrezna, in jo je potrebno ustrezno očistiti. V nalogi smo testirali dve tehnologiji za čiščenje ATR in DEA v laboratorijskih razmerah na mini pilotnih napravah ter jih finančno ovrednotili. Oksidacija ATR in DEA s kombinacijo UV sevanja in ozoniranja se je izkazala kot najučinkovitejša, saj se je njuna koncentracija znižala pod mejo zaznavnosti v manj kot 5 min, ne glede na začetno koncentracijo. Elektroliza z borom dopirano diamantno elektrodo je bila počasnejša, koncentracija DEA je pri nižji začetni koncentraciji (134, 8 ng/L), ne glede na napetost padla pod dovoljeno mejno vrednost v 10 min oz. v 20 min pri višji začetni koncentraciji (417,2 ng/L) in najnižji napetosti (6 V). Razpolovni čas DEA pri sistemu UV/ozon je 10-krat krajši kot pri elektrokemijski oksidaciji. Finančna primerjava procesov pospešene oksidacije ter membranske tehnologije je pokazala, da je najdražja investicija UV/ozon naprave, obratovalni stroški pa bi bili najvišji pri napravi za elektrokemijsko oksidacijo.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 556.38+628.196(043.3)
Author: Andrea Cesar
Supervisor: Assoc. Prof. Boris Kompare, Ph. D. (supervisor)
Co-supervisor: Assoc. Prof. Domen Leštan, Ph. D
Title: Removal of atrazine and its metabolites from underground water
Notes: 90 p.,17 tab., 43 fig., 20 eq.
Key words: atrazine, treatment of underground water, ozone/UV, electrochemical oxidation, Krško polje

Abstract

Underground water of Krško polje is known to be polluted with desethylatrazine (DEA) and periodically with atrazine (ATR). Concentration of DEA in drinking water from the water source Drnovo exceeds the guideline value (0,10 µg/L) by up to a factor of three. Until recently, when its sale in Slovenia was banned, ATR was the most widely used herbicide for control of weeds in maize. ATR and its degradation product DEA are known hormone disrupters and potential carcinogens. Because of its great stability in the environment, relatively high mobility and solubility in water, ATR may leach into underground water and persist there for decades. Water from the water source Drnovo poses a health risk for consumers, therefore it has to be treated with best available technology. In the present study we tested two promising technologies for ATR and DEA removal in laboratory conditions on a small pilot plant, electrochemical oxidation with boron doped diamond electrode and UV/ozone oxidation. At low initial concentration of DEA (134, 8 ng/L), regardless to electric potential, DEA concentration decreased to levels below the guideline value in 10 minutes, but in the case of high initial concentration of DEA (417,2 ng/L) and the lowest electric potential (6 V), DEA concentrations decreased below the guideline value after 20 minutes. Degradation rate of DEA was 10 times faster using UV/ozone treatment in comparison to electrolysis. Construction costs of two advanced oxidation methods and membrane technology shows that investment costs would be higher using UV/ozone technology, while operation cost would be higher using electrochemical technology.

ZAHVALA

Najprej se zahvaljujem mentorju dr. Borisu Komparetu za vodstvo in nasvete ter somentorju dr. Domnu Leštanu, s katerim sva skupaj zastavila eksperimentalne preskuse in se prebijala skozi začetne težave, ki so »zabavna« stran vsakega eksperimentalnega dela. Naučila sem se samostojnosti, predvsem pa kreativnosti. Hvala tudi mladi raziskovalki Metki Udovič, ki mi je večkrat priskočila na pomoč, ter vsem ostalim s katerimi sem sodelovala.

Velika zahvala gre predsedniku uprave družbe Kostak d.d. Božidarju Resniku in Jožetu Leskovarju, ki sta omogočila finančno podporo za izvedbo preskusov. Skrb za zagotavljanje zdravstveno ustrezne pitne vode vsem uporabnikom je naš skupni glavni cilj. Upam, da bodo raziskave pomagale k odločitvi, kako rešiti problematiko onesnaženja virov pitne vode na Krškem polju z atrazinom in desetilatrazinom. Hvala tudi sodelavki Darji Modic, ki mi je požrtvovalno pomagala reševati administrativne težave ter ostalim zaposlenim v družbi Kostak, ki so mi nudili pomoč.

Hvala Juriju Kusu, vodji službe za nadzor kakovosti pitne in odpadne vode, Primožu Aurespergerju in Miri Ščavničar iz analiznega laboratorija VO-KA Ljubljana, kjer smo izvajali večino analiz, za strokovno pomoč, ter veliko potrpežljivost pri nastalih zapletih.

Najlepša hvala Marku Germu iz Strix d.o.o., Matthiasu Lorenzenu iz Condias in Vandii Zamida iz Komunale Novo mesto, ki so mi posredovali podatke za dimenzioniranje in ekonomsko primerjavo tehnologij čiščenja pitne vode.

In navsezadnje hvala domačim, ki so me vzpodbujali pri študiju, zlasti možu Petru, ki mi je vsak večer pred spanjem šepnil: »Kako pa kaj tvoja magistrska, draga?« In vem, da bo zdaj ponosen name.

Pozabiti pa ne smem še prijateljice Tanje, s katero sva rešili marsikateri znanstveni in tudi malce manj znanstveni problem.

Delo pa posvečam hčerki Altei Ronji, ki je raslo skupaj z njo, devet mesecev in še malo.

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
1.1 NAMEN IN CILJ RAZISKAVE	3
2 ATRAZIN IN NJEGOVI RAZGRADNI PRODUKTI	4
2.1 SPLOŠNE ZNAČILNOSTI ATRAZINA IN NJEGOVIH RAZGRADNIH PRODUKTOV	4
2.2 UPORABA IN DELOVANJE ATRAZINA	5
2.3 USODA ATRAZINA IN NJEGOVIH RAZGRADNIH PRODUKTOV V OKOLJU	5
2.3.1 Dejavniki, ki vplivajo na atrazin v okolju	5
2.3.2 Pretvorba (razgradnja) atrazina v okolju	8
2.3.3 Atrazin in njegovi razgradni produkti v podtalnici	13
2.4 STRUPENOST ATRAZINA IN NJEGOVIH RAZGRADNIH PRODUKTOV	17
3 PREDSTAVITEV POSTOPKOV ČIŠČENJA PITNE VODE ONESNAŽENE S FFS	19
3.1 ČIŠČENJE Z AKTIVNIM OGLJEM	19
3.2 MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA	23
3.3 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTOPKI (AOP)	25
3.3.1 Fotokemijska oksidacija z UV sevanjem	28
3.3.2 Oksidacija z ozonom	31
3.3.3 Oksidacija v sistemu UV/ozon	35
3.4 ELEKTROKEMIJSKA OKSIDACIJA (EAOP)	38
4 DELOVANJE IN DIMENZIONIRANJE TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE S FFS	42
4.1 PREDSTAVITEV IN DIMENZIONIRANJE TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE Z ATRAZINOM IN NJEGOVIMI METABOLITI	42
4.1.1 Naprava za nanofiltracijo in reverzno osmozo	43
4.1.2 Naprava za ozonacijo z UV sevanjem	45
4.1.3 Reaktor (elektrocelica) z BDD elektrodo	48
5 VODONOSNIK KRŠKEGA POLJA	50
5.1 HIDRODINAMIČNE ZNAČILNOSTI VODONOSNIKA KRŠKO POLJE	50
5.2 NARAVNA OBČUTLJIVOSTI IN OGROŽENOST VODONOSNIKA	52
5.3 KEMIJSKO STANJE VODONOSNIKA	52
6 MATERIALI IN METODE DELA	56
6.1 MATERIALI IN APARATURE	56

6.1.1 Voda	56
6.1.2 Reakcijski rezervoar vode	57
6.1.3 Ozon	57
6.1.4 UV žarnice.....	58
6.1.5 BDD elektroda	58
6.1.6 Ostala oprema	58
6.2 PRESKUS RAZGRADNJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA Z UV/OZON POSTOPKOM	59
6.2.1 Laboratorijski preskus na pilotni napravi UV/ozon.....	59
6.3 PRESKUS RAZGRADNJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA Z ELEKTROLIZO Z BDD ELEKTRODO.....	63
6.2.1 Laboratorijski preskus na pilotni napravi.....	63
6.4 ANALITSKE METODE IN RAČUNSKA ANALIZA REZULTATOV	66
7 REZULTATI IN DISKUSIJA	67
7.1 UČINKOVITOST OKSIDACIJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA V UV/OZON SISTEMU	67
7.1.1 Učinek UV/ozon na hitrost razgradnje atrazina in desetilatrazina.....	71
7.2 UČINKOVITOST ELEKTROKEMIJSKE OKSIDACIJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA Z BDD ELEKTRODO	72
7.2.1 Učinek elektrokemijske oksidacije na hitrost razgradnje atrazina in desetilatrazina.....	77
7.3 PRIMERJAVA UČINKOVITOSTI TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE Z ATRAZINOM IN NJEGOVIMI METABOLITI.....	78
7.4 EKONOMSKA PRIMERJAVA TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE Z ATRAZINOM IN NJEGOVIMI METABOLITI.....	80
8 ZAKLJUČKI	86
9 POVZETEK	88
10 SUMMARY	89
VIRI	91

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Kemijsko ime, uporabljena okrajšava in nekatere fizikalno-kemijske lastnosti atrazina in nekaterih razgradnih produktov	4
Table 1: Chemical names, abbreviations used and some physicochemical properties of the atrazine and its degradation products (Prirejeno po: Prosen in Zupančič-Kralj, 2005)	4
Preglednica 2: Postopki odstranjevanja nitratov in atrazina	19
Table 2: Treatment achievability for nitrate and atrazine (Prirejeno po WHO, 2006)	19
Preglednica 3: Rangiranje tehnične kompleksnosti določenih tehnologij in ocena stroškov priprave vode.....	19
Table 3: Ranking of technical complexity and cost of water treatment processes (Prirejeno po WHO, 2006).....	19
Preglednica 4: Tehnične in tehnološke značilnosti NF in RO sistema	43
Table 4: Technical and technological characteristics of NF and RO system (Prirejeno po napravi za ultrafiltracijo, Strix Inženiring d.o.o., 2004, 2008).....	43
Preglednica 5: Tehnične in tehnološke značilnosti naprave za UV/ozon (Prirejeno po napravi za UV/ozon)	46
Table 5: Technical and technological characteristics of UV/ozone system (Strix Inženiring d.o.o., 2005, 2007)	46
Preglednica 6: Tehnične značilnosti naprave za elektrokemijsko oksidacijo z BDD elektrodo	49
Table 6: Technical Characteristics of BDD system.....	49
Preglednica 7: Osnovne lastnosti vode iz zajetja Drnovo.....	56
Table 7: Characteristics of groundwater from Drnovo	56
Preglednica 8: Tehnološke lastnosti UV/ozon naprave	59
Table 8: Technical characteristics of the UV/ozone plant	59
Preglednica 9: Preskusne kombinacije UV/ozon sistema.....	61
Table 9: Combination of experimental trials in UV/ozone system.....	61
Preglednica 10: Tehnološke lastnosti elektrokemijskega sistema	63
Table 10: Technical characteristics of the electrochemical system	63
Preglednica 11: Preskusne kombinacije elektrokemijskega sistema	65
Table 11: Combination of experimental trials of the electrochemical system.....	65
Preglednica 12: Razgradnja DEA pri treh različnih začetnih koncentracijah DEA v UV/ozon sistemu	72
Table 12: Degradation of DEA at three different initial concentration of DEA in UV/ozone system.....	72
Preglednica 13: Razgradnja DEA pri dveh različnih začetnih koncentracijah DEA in štirih napetostih v procesu elektrokemijske oksidacije	78
Table 13: Degradation of two different initial concentration of DEA and four different potential in electrolysis... 78	
Preglednica 14: Stroškovna opredelitev naprave za nanofiltracijo (NF)	81
Tab. 14: Financial and operation costs of nanofiltration (NF).....	81
Preglednica 15: Stroškovna opredelitev naprave za fotokatalitično ozonacijo pesticidov	82
Tab. 15: Financial and operation costs of UV/ozone system	82
Preglednica 16: Stroškovna opredelitev naprave za elektrokemijsko oksidacijo	83
Tab. 16: Financial and operation costs of electrochemical technology	83

Preglednica 17: Dimenzioniranje naprave za elektrokemično razgradnjo.....	84
Tab. 17: Specifications of electrochemical system.....	84

KAZALO SLIK

Slika 1: Usoda FFS v okolju.....	6
Fig. 1: Environmental fates of a pesticide (Prirejeno po WSU, 2004)	6
Slika 2: Prikaz biotičnih in abiotičnih poti pretvorbe atrazina v okolju	10
Fig. 2: Biotic and abiotic ways of atrazine transformation in the environment (Prirejeno po US EPA, 2005)	10
Slika 3: Gibanje koncentracij atrazina in razgradnih produktov DEA in DIA ter metolaklora v plitvi (< 1,5 m) in globoki podtalnici (> 6 m) od leta 1991 do 1996	16
Fig. 3: Atrazine, its degradation products (DEA and DIA) and metolachlor concentrations in the (a) shallow (< 1,5 m) and deep (> 6 m) ground water from year 1991 to 1996 (Prirejeno po Spalding et al., 2003).....	16
Slika 4: Prikaz koncentracijskega profila atrazina in razgradnih produktov (DEA, DIA, DDA in HA) ter metolaklora v vodonosniku	16
Fig. 4: Profiles of atrazine, atrazine transformation products (DEA, DIA, DDA, HA), and metolachlor in the aquifer (Prirejeno po Spalding et al., 2003).....	16
Slika 5: Shematski prikaz vpliva naravnih organskih snovi (NOS) na adsorpcijo FFS v aktivnem oglju.....	20
Fig. 5: Schematic presentation of mechanism of the impact of natural organic matter (NOM) on FFS adsorption in the activated carbon (Prirejeno po Heijman in Hopman, 1999)	20
Slika 6: Primer filtrov za aktivnim ogljem	21
Fig. 6: Activated carbon filter systems (Vir: www.odisfiltering.com/pacarbon.html ; 2008)	21
Slika 7: Delovanje membranskih filtrov.....	23
Fig. 7: Membrane filtration technology (Prirejeno po www.dss-silkeborg.com/.../basic_technology , 2007)	23
Slika 8: Velikost delcev in uporaba ustreznih filtrov	24
Fig. 8: Filtration spectrum (Prirejeno po Osmonics, 2006)	24
Slika 9: Delovanje RO sistema.....	25
Fig. 9: Permeate and concentrate flow (Prirejeno po Edstrom, 2008).....	25
Slika 10: Prikaz spiralnega modula RO sistema in celotne naprave.....	25
Fig. 10: Spiral wound membrane module and RO system (Prirejeno po Edstrom, 2008).....	25
Slika 11: Razgradne poti atrazina v procesu ozonacije in fotokatalize (polne puščice), direktne fotolize pri 254 nm (pikčasta puščica) in fotolitično ozonacijo pri 254 nm (O ₃ /UV) (polna, pikčasta in črtasta puščica)	27
Fig. 11: Pathways of atrazine degradation under ozonation and photocatalysis (full arrows), direct photolysis at 254 nm (dotted arrows) and photolytic ozonation at 254 nm (full, dotted and dashed arrows) (Bianchi et al., 2006).....	27
Slika 12: Absorpcijski spekter atrazina (ATZ) in N-nitrosidimetilamina (NDMA) v primerjavi z absorbanco DNA	28
Fig. 12: Absorbance spectra of chemical pollutants atrazine (ATZ) and N-nitrosodimethylamine (NDMA), compared to the absorbance features of DNA (Prirejeno po Linden, 2007).....	28
Slika 13: Emisijski spekter nizkotlačne (LP) in srednjetačne (MP) živosrebrove žarnice v primerjavi z novejšo pulzirajočo UV žarnico (PUV).....	28

Fig. 13: Emission spectra of conventional low pressure (LP) and medium pressure (MP) mercury vapor lamps, compared with a new surface discharge pulsed UV source (Prirejeno po Linden, 2007).....	28
Slika 14: Razgradnja atrazina s fotolizo pri 254 nm	29
Fig. 14: Atrazine degradation under photolysis at 254 nm (Prirejeno po Bianchi et al., 2006)	29
Slika 15: Razgradnja atrazina v procesu ozonacije.....	34
Fig. 15: Atrazine degradation under ozonation (Prirejeno po Bianchi et al., 2006).....	34
Slika 16: Oksidacija atrazina z ozonom (polne puščica) in z OH radikali (črtkasta puščica)	34
Fig. 16: Oxidation of atrazine with ozone (solid lines) and (von Gunten, 2003).....	34
Slika 17: Razgradnja atrazina v kombiniranem procesu UV/O ₃ (simultano).....	37
Fig. 17: Atrazine degradation under photolysis at 254 nm combined with ozonation (Prirejeno po Bianchi et al., 2006).....	37
Slika 18: Odstotek mineralizacije atrazina v procesih fotolize pri 254 nm (UV), fotolitične ozonacije, UV/O ₃ (simultano), UV/O ₃ (UV, nato ozon 2 uri kasneje), in UV+ US (ultrazvok)+ O ₃	37
Fig. 18: Percent mineralization attained during atrazine degradation under photolysis at 254 nm (UV) and photolytic ozonation, with ozone bubbling starting either from the beginning of irradiation (UV + O ₃), or 2 h later (UV then O ₃), also in combination with ultrasound (UV then US + O ₃) (Prirejeno po Bianchi et al., 2006)	37
Slika 19: Razvoj BDD elektrode in izgled površine	39
Fig. 19: Development of BDD electrode and its surface (Prirejeno po EREL, 2008)	39
Slika 20: Shematski prikaz procesov na BDD elektrodi.....	40
Fig. 20: Schematic diagram of BDD process (Prirejeno po EREL, 2008).....	40
Fig. 21: UF system (Strix, 2004)	44
Slika 22: Enota UF in enota za čiščenje membran in nevtralizacijski bazen	44
Fig. 22: UF unit and cleaning unit with neutralisation tank (Strix, 2004)	44
Slika 23: Gibanje koncentracij atrazina in desetilatrazina na zajetju Kamenje od leta 2001 do 2007	46
Fig. 23: Concentrations of atrazine and desethylatrazine in drinking water on water source Kamenje in years 2001 to 2007 (Zamida, 2008)	46
Slika 24: Dulcodes Z UV naprava in generator ozona Ozonfilt	47
Fig. 24: Dulcodes Z UV system and ozone generator Ozonfilt (Vir: Prominent, 2008a,b).....	47
Slika 25: Primer hišnega in mobilnega reaktorja Condiacell.....	48
Fig. 25: Condiacell reactor on customers demand and mobile Condiacell system (Condias, 2008).....	48
Slika 26: Tridimenzionalni geološki model ožjega območja vodnjaka Drnovo	50
Fig. 26: Threedimensional geological model of nearby area of the water source Drnovo (Geoqua, 2005).....	50
Slika 27: Lega vodnjakov Drnovo D-1 in Brege K-1	51
Fig. 27: Position of the water source Drnovo D-1 and Brege K-1 (Geoqua, 2005)	51
Slika 28: Gibanje koncentracij atrazina, desetilatrazina in nitratov v podtalnici na merilnem mestu Drnovo od leta 1998 do 2005.....	53
Fig. 28: Concentrations of atrazine, desethylatrazine and nitrates in ground water on water source Drnovo in years 1998 to 2005 (Monitoring podzemnih voda, ARSO, 2006)	53

Slika 29: Gibanje koncentracij atrazina, desetilatrazina in nitratov v pitni vodi na zajetju Drnovo od leta 2000 do 2007 (Kostak, 2007).....	54
Fig. 29: Concentrations of atrazine, desethylatrazine and nitrates in drinking water on water source Drnovo in years 2000 to 2007 (Notranji nadzor, Kostak, 2007).....	54
Slika 30: BDD elektroda	58
Fig. 30: BDD electrode.....	58
Slika 31: Shematični prikaz pilotske naprave za UV/ozon.....	60
Fig. 31: Schematic diagram of the UV/ozone pilot plant	60
Slika 32: Pilotna naprava UV/ozon	61
Fig. 32: UV/ozone pilot plant.....	61
Slika 33: Shematski prikaz elektrokemijskega sistema	63
Fig. 33: Schematic diagram of the electrochemical system	63
Slika 34: Pilotna naprava za elektrokemijsko oksidacijo	64
Fig.34: Electrochemical pilot plant	64
Slika 35: Spreminjanje temperature v sistemu UV/ozon v času (min) pri treh začetnih koncentracijah DEA (200 ng/L, 400 ng/L in 600 ng/L).....	68
Fig. 35: Changing of temperature in the UV/ozone system as function of time for three initial concentration of DEA (200 ng/L, 400 ng/L in 600 ng/L).....	68
Slika 36: Razgradnja ATR, DEA in NO_3^- med UV/ozon procesom v odvisnosti od reakcijskega časa.....	69
Fig. 36: Degradation of ATR, DEA and nitrate concentration as function of reaction time during UV/ozone processes.....	69
Slika 37: Spreminjanje $C_{\text{DEA}}/C_{\text{DEA}_0}$ med UV/ozon procesom	71
Fig. 37: Variation of $C_{\text{DEA}}/C_{\text{DEA}_0}$ with time during UV/ozone processes	71
Slika 38: Prikaz spreminjanja temperature in električnega toka med elektrokemijsko oksidacijo v času (min) pri napetosti: 6, 10, 14 in 18 V.....	73
Fig. 38: Changing of temperature and current during electrolysis at four electrode potencial: 6, 10, 14 and 18 V	73
Slika 39: Elektrokemična razgradnja ATR, DEA in NO_3^- z BDD elektrodo v odvisnosti od reakcijskega časa...	74
Fig. 39: Electrochemical degradation of ATR, DEA and nitrate as function of reaction time with BDD electrodes	74
Slika 40: Spreminjanje pH vrednosti v odvisnosti od napetosti in koncentracije DEA.....	75
Fig. 40: Changing of pH values during electrolysis at diferent potential and DEA concentrations	75
Slika 41: Spreminjanje gostote električnega toka (j) v odvisnosti od napetosti in koncentracije DEA.....	76
Fig. 41: Changing of current density during electrolysis at different potential and DEA concentrations	76
Slika 42: Spreminjanje električne moči v odvisnosti od napetosti in koncentracije DEA.....	77
Fig. 42: Changing of electrical power during electrolysis at different potential and DEA concentrations	77
Slika 43: Spreminjanje $C_{\text{DEA}}/C_{\text{DEA}_0}$ med elektrokemijsko oksidacijo	77
Fig. 43: Variation of $C_{\text{DEA}}/C_{\text{DEA}_0}$ with time during electrolysis	77

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AOP	Napredni oksidacijski postopki (Advanced oxidation processes)
ATR	Atrazin
BDD	Borova elektroda prevlečena z diamantom (Boron-doped diamond electrode)
CA	Cianurična kislina
D	Doza ozona v vodi
[DEA ₀]	Začetna koncentracija DEA
DEA	Desetilatrazin ali deetilatrazin
DEDIA	Desetildeizopropilatrazin
DEDIHA	Hidroksidesetildeizopropilatrazin
DEHA	Hidroksidesetilatrazin
DIA	Deizopropilatrazin
DIHA	Hidroksideizopropilatrazin
EAOP	Elektrokemijski napredni oksidacijski postopki (Electrochemical advanced oxidation processes)
FFS	Fitofarmacevtska sredstva
GAC	Granulirano aktivno oglje (Granular activated carbon)
[H]	Koncentracija herbicida
HA	Hidroksiatrazin
I	Intenziteta osvetlitve
IARC	Mednarodna agencija za raziskavo raka
IVZ	Inštitut za varovanje zdravja
k	Konstanta hitrosti reakcije
k _o	Konstanta hitrosti ozonacije
k _p	Konstanta hitrosti fotolize
k _u	Konstanta hitrosti fotoitične oksidacije
K _{oc}	Talni koeficient adsorpcije
LM	Nizkotlačna UV žarnica (low pressure)
MD	Srednjetačna UV žarnica (medium pressure)
MF	Mikrofiltracija
NF	Nanofiltracija

NOS	Naravne organske snovi
OH ·	Hidroksilni radikali
O ₃	Ozon
[O ₃]	Koncentracija ozona v vodi
PAC	Aktivno oglje v prahu (Powdered activated carbon)
RO	Reverzna osmoza
TDI	Dopusten dnevni vnos (Tolerable daily intake)
TOC	Totalni organski ogljik
UF	Ultrafiltracija
US EPA	Ameriška agencija za okolje (US Environmental Protection Agency)
UV	Ultravijolično sevanje
WHO	Svetovna zdravstvena organizacija (World Health Organization)

1 UVOD

Glavni vir pitne vode v občini Krško predstavlja plitvi peščeno-prodnati aluvialni vodonosnik Krško polje, ki se nahaja med reko Savo in Krko. Podtalnica se prvenstveno napaja iz reke Save (približno 60 %), ostalo prispevajo padavine, studenčnice in izviri iz obrobnih gričevij. Na desnem bregu reke Save sta na omenjen vodonosnik vezana dva vodnjaka, Brege in Drnovo, ki s pitno in tehnološko vodo oskrbujeta prebivalce mesta Krško ter vasi na Krškem polju.

Zaloge podtalnice Krškega polja na omenjenem območju so količinsko zadostne, vendar voda ne izpolnjuje kakovostnih zahtev za varno oskrbo s pitno vodo. Podtalnico namreč ogrožajo številni onesnaževalci, kot so: industrija, stara bremena vseh vrst odpadkov, zlasti pa intenzivno kmetijstvo. Območji obeh vodnih virov, Brege in Drnovo sta sicer zaščiteni z odlokom o varstvu podzemne pitne vode na območju varstvenih pasov črpališča vodovoda Krško že več kot dvajset let, a nadzor ni zadosten.

Kakovost podtalnice Krškega polja se ocenjuje v okviru državnega monitoringa že od leta 1990 dalje. Rezultati kažejo, da je stanje zaskrbljujoče, ni pa kritično, zlasti so povišane vrednosti nitratov in herbicidov (atrazina in desetilatrazina), ki so posledica čezmerne porabe agrokemikalij (mineralnih gnojil in fitofarmaceutskih sredstev) in gnojnice.

Atrazin (kot aktivna snov) je bil še do nedavnega (v Sloveniji je prepovedan od leta 2003 (Uradni list št. 17/2003)) najpogosteje uporabljen herbicid za zatiranje plevela na kmetijskih površinah, zlasti v posevkih koruze. Spada med triazinske herbicide, ki so v tleh zelo obstojni, razgraditev pa je odvisna od mikrobiotične aktivnosti, vsebnosti organskih snovi v tleh in klimatskih razmer. Zaradi dobre topnosti atrazina v vodi, ga močan dež spere globlje v tla in s tem v podtalnico, kjer se ohranja razmeroma dolgo, koncentracijo pa mu zmanjšuje redčenje, transport in biološko presnavljanje. Glavna razgradna produkta mikrobne razgradnje atrazina (ATR) v vodi sta desetilatrazin (DEA) in desizopropilatrazin (DIA), ki ju ravno tako najdemo v podtalnici. Atrazin je prepoznan kot genotoksična in potencialno kancerogena snov in deluje kot hormonski motilec. Predpisana mejna vrednost, ki jo določa Pravilnik o pitni vodi, je za ATR in omenjena razgradna produkta DEA in DIA 0,10 µg/L, ki pa je po rezultatih

monitoringa podtalnice Krškega polja, zlasti pa rezultatih večletnega notranjega nadzora komunalnega podjetja Kostak d.d., ki ima vodna vira Brege in Drnovo v upravljanju, bila še do nedavnega presežena za ATR, za DEA pa je še vedno tudi do 3-krat. Ker vnašamo atrazin v človeški organizem skoraj izključno z vodo, predstavlja voda kot živilo tveganje za zdravje ljudi.

Podtalnica je najbolj dostopen vodni vir, ker je enostaven za zajem (vodnjak) in zahteva manjšo višino črpanja (prihranek pri energiji), ker je v bližini centrov potrošnje in ker je v preteklosti veljajo, da so ti viri bolje zaščiteni pred onesnaženjem in vode ni potrebno čistiti. Zniževanje koncentracij atrazina in njegovih metabolitov je sicer nujen ukrep, a starih grehov onesnaženja ni možno odpraviti v črpališčih pitne vode, saj se nahajajo v vodonosnikih. Iskanje novih virov ni vedno prava rešitev, čeprav včasih bolj enostavna kot sanacija obstoječih virov. Druga možnost je izbira ustrezne tehnologije (postopkov) za odstranjevanje FFS iz vode. Tehnično se da vsaka voda predelati v pitno vodo, da ustreza zakonodajnim parametrom, vprašanje je samo cena.

Ameriška agencija za okolje (US EPA) kot najboljšo možno tehnologijo odstranjevanja atrazina v pitni vodi priporoča zrnasto aktivno oglje ali v prahu, saj filtri z aktivnim ogljem najbolj učinkovito odstranjujejo relativno velike molekule, kakršne so običajno v organskih substancah. Aktivno oglje deluje na osnovi privlačnih sil, ki delujejo na površini in v notranjosti filtra. Slaba lastnost teh filtrov je, da se kljub veliki aktivni površini, hitro zasitijo in ob povečani količini naravnih organskih snovi njihova sposobnost eliminacije FFS pada zaradi kompetitivne adsorpcije.

Tradicionalne metode odstranjevanja FFS v vodi pa nadomešča membranska tehnologija, predvsem nanofiltracija in reverzna osmoza, ki je najfinejša oblika filtracije, saj skozi polprepustne membrane omogoča ločevanje v območju molekul, vendar je pri tem potreben večji delovni tlak kot pri nanofiltraciji.

Tretja možnost odstranjevanja oz. razgradnje FFS pa so t.i. napredni oksidacijski postopki (AOP), pri katerih se tvorijo hidroksilni radikali ($\text{OH}\cdot$), ki delujejo kot zelo močan oksidant. V teh procesih se uporabljajo različne kombinacije oksidativnih sredstev (ozon, vodikov

peroksid) ultravijolično sevanje (UV) in katalizatorji (npr. kovinski oksidi), ki generirajo OH[·] radikale. Ozon je že sam po sebi oksidant (molekularna oksidacija), pod vplivom UV žarkov pa se v vodi razkroji v OH[·] radikale (radikalska oksidacija), ki so še močnejši oksidanti. Slaba stran AOP postopkov so relativno visoki obratovalni stroški, dodajanje kemikalij, ter relativno kratka življenjska doba UV žarnic. Novejši procesi, ki se lahko izognejo tem slabostim konvencionalnih AOP postopkov so t.i. elektrokemijski napredni oksidacijski postopki (EAOP). Pri slednjih se OH radikali tvorijo elektrokemijsko z anodno oksidacijo, direktno iz vode, ki jo čistimo. Radikali nastajajo brez dodatkov kemikalij, stroški priprave niso visoki, potrebna je le zadostna gonilna električna moč. Kot najbolj primerne elektrode, uporabljene v EAOP, so se izkazale borom dopirane diamantne elektrode, saj so izredno kemijsko in mehansko stabilne v primerjavi s konvencionalnimi elektrodnimi materiali.

1.1 NAMEN IN CILJ RAZISKAVE

- (i) Podtalnica Krškega polja je najpomembnejši vir pitne vode v občini Krško, zato je iskanje rešitev za izboljšanje kakovosti vode ter zaščito vodnega vira upravičeno.
 - (ii) Glede na podatke iz notranjega nadzora komunalnega podjetja Kostak d.d., ki ima v upravljanju vodna vira Brege in Drnovo, je razvidno, da je z ATR, v zadnjih letih pa z DEA, najbolj obremenjen vir Drnovo, zato se bomo osredotočili na ta vodnjak.
 - (iii) S testiranjem različnih AOP postopkov bomo skušali najti najboljšo možno tehnologijo za odstranjevanje ATR in DEA.
 - (iv) Vse izbrane tehnologije bomo ocenili tudi z ekonomskega vidika (investicijski in obratovalni stroški), ki je glavni dejavnik pri iskanju rešitve problema priprave pitne vode iz onesnaženih vodnih virov.
-

2 ATRAZIN IN NJEGOVI RAZGRADNI PRODUKTI

2.1 SPLOŠNE ZNAČILNOSTI ATRAZINA IN NJEGOVIH RAZGRADNIH PRODUKTOV

Atrazin (2-klor-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin) spada med triazinske herbicide. To so šestčlenske heterociklične spojine s tremi dušikovimi atomi, ki jih delimo v tri skupine: klortriazini, metoksitriazini in metiltiotriazini. Atrazin je aktivna snov z različnim deležem v pripravkih s trgovskimi imeni, kot so: Amepin, Bravo/Radazin-K, Primagran 500 FW, Primextra 500, idr. (Priročnik o toksikoloških lastnostih..., 1998), ki so bili registrirani v Sloveniji v bližnji preteklosti. Formuliran je v različnih oblikah; kot suhi granulati, v prahu, koncentrat v tekoči obliki, idr. Čista snov pa so brezbarvni kristali, ki so slabo topni v vodi in organskih topilih. V vodi je topen v pH območju 3-10, ni koroziven, stabilen je v nevtralnem mediju, v močno kislem ali bazičnem mediju pa hidrolizira v herbicidno neaktiven hidroksi derivat. Pri intenzivnem UV sevanju razpade (Maček in Kač, 1991).

V preglednici 1 so prikazane fizikalno-kemijske lastnosti atrazina in njegovih najpomembnejših razgradnih produktov.

Preglednica 1: Kemijsko ime, uporabljena okrajšava in nekatere fizikalno-kemijske lastnosti atrazina in nekaterih razgradnih produktov

Table 1: Chemical names, abbreviations used and some physicochemical properties of the atrazine and its degradation products (Prirejeno po: Prosen in Zupančič-Kralj, 2005)

Trivialno ime	Kemijsko ime	Okrajša - va	M (g mol ⁻¹)	Topnost v vodi (mg L ⁻¹)	logK _{ow}	pK _a
Atrazin	2-kloro-4-etilamino-6-izopropil-s-triazin	ATR	215,7	30 (20°C)	2,2-2,8	1,68-1,85
Desetilatrazin / deetilatrazin	2-kloro-4-amino-6-izopropil-s-triazin	DEA	187,7	3200	1,5	1,65
Deizopropilatrazin	2-kloro-4-etilamino-6-amino-s-triazin	DIA	173,6	670	1,1-1,2	1,58
Desetildeizopropilatrazin	2-kloro-4,6-diamino-s-triazin	DEDIA	145,6	Ni znano	Ni znano	Ni znano
Hidroksiatrazin	2-hidroksi-4-etilamino-6-izopropilamin-s-triazin	HA	197,3	5,9	1,4	5,15-5,2
Hidroksidesetilatrazin	2-hidroksi-4-amino-6-izopropilamin-s-triazin	DEHA	169,2	26,7	0,2	4,57-4,75
Hidroksideizopropilatrazin	2-hidroksi-4-etilamino-6-amino-s-triazin	DIHA	155,2	22,0	-0,1	4,65
Cianurična kislina	2,4,6-trihidroksi-s-triazin	CA	129,1	5000	Ni znano	(1) 7,2 (2) 11,1

2.2 UPORABA IN DELOVANJE ATRAZINA

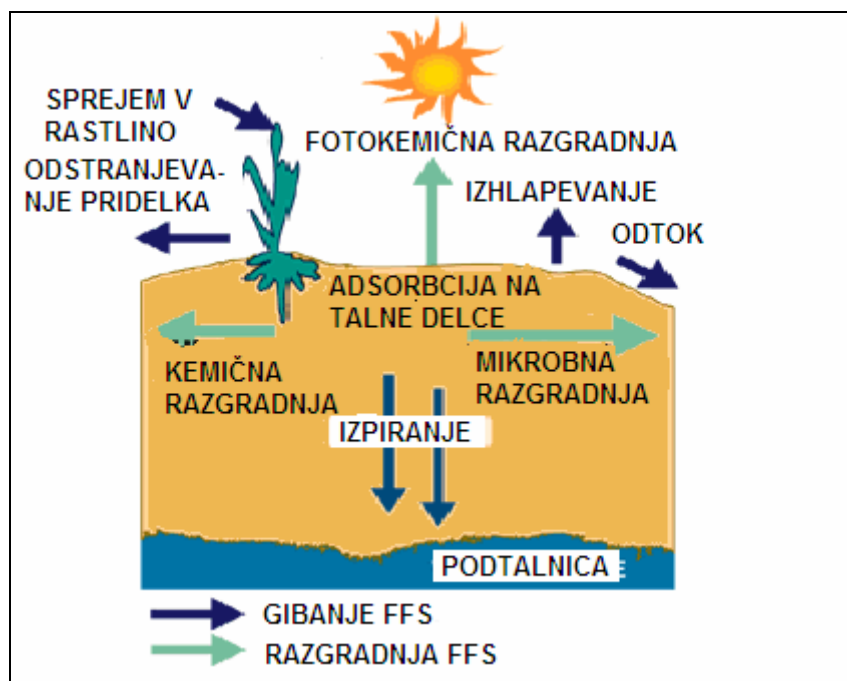
Atrazin je eden izmed najbolj uporabljanih FFS po vsem svetu že od njegove registracije leta 1958 dalje. Deluje kot selektivni herbicid za zatiranje širokolistnih plevelov in semenskih trav pri pridelavi (predvsem) koruze, sladkornega trsa, sirka in pšenice. Uporablja pa se tudi na pašnikih, v gozdarstvu, pa tudi na nekmetijskih površinah (Weitz & Luxenberg p.c. 2008; Henderson, 2007; US EPA, 2008). Lahko ga uporabljamo tudi v kombinaciji z drugimi herbicidi, da razširimo obseg delovanja. Je precej obstojen in v priporočenih odmerkih ostaja aktiven 2 do 6 mesecev. Atrazin je torej selektiven, lahko pa deluje tudi kot totalni herbicid (za zatiranje plevela na nekmetijskih površinah), ki na rastline deluje preko koreninskega sistema ali preko listov. Na kmetijske površine se ga aplicira v pred kalitvenem obdobju gojenih rastlin ali po njem (Maček in Kač, 1991). Atrazin zavira asimilacijo ogljikovega dioksida v rastlinah, in s tem vpliva na fotosintezo, kar povzroča zaviranje transpiracije, znižanje vsebnosti sladkorja in rezerv ogljikovih hidratov v tkivih ter spremembo kloroplastov. Znamenja poškodb pa se kažejo v rumenjenju listov in rastlina se na koncu posuši. Na sprejem atrazina v rastlino vplivajo nekateri abiotski dejavniki, kot so temperatura in vlažnost zraka ter sevanje (Scheunert, 1992a). Nekatero rastline atrazin brez težav metabolizirajo v hidroksiatrazin in aminokislinski konjugat ter z nadaljnjo razgraditvijo stranskih verig in hidrolizo do ogljikovega dioksida. Gre za fiziološko selektivnost, ki temelji na različnih reakcijah protoplazme posameznih rastlinskih vrst na isto kemijsko snov (Maček in Kač, 1991).

2.3 USODA ATRAZINA IN NJEGOVIH RAZGRADNIH PRODUKTOV V OKOLJU

2.3.1 DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA ATRAZIN V OKOLJU

Po uporabi fitofarmaceutskih sredstev je njihova usoda različna, odvisna od mnogih dejavnikov v okolju (glej sliko 1). Med samo uporabo lahko prihaja do izgub FFS zaradi izhlapevanja v ozračje, fotokemijske razgradnje na svetlobi ter izpiranja s površine tal in erozije. Nadalje gre FFS v tla, kjer jih delno posrkajo rastline, preostanek pa se razgradi (kemijsko in mikrobiološko) v razgradne produkte. Tista bolj topna FFS se lahko izpirajo v podtalnico, slabo topna pa ostajajo v zgornjih plasteh tal in se vežejo na delce v tleh. Kaj se

bo dogajalo s FFS v okolju je odvisno od njihovih lastnosti, lastnosti tal, klimatskih razmer ter načina uporabe sredstva (van Es in Trautmann, 1990).



Slika 1: Usoda FFS v okolju

Fig. 1: Environmental fates of a pesticide (Prirejeno po WSU, 2004)

Izhlapovanje je najmočnejše takoj po aplikaciji, zlasti če gre za nanašanje direktno na rastline ali na površino tal. Izhlapovanje je, poleg lastnosti FFS, odvisno tudi od lastnosti tal, od klimatskih dejavnikov (zračne vlage, temperature zraka, hitrosti vetra, trajanja in intenzivnosti sončnega obsevanja) ter načina uporabe sredstva. V kolikšni meri prihaja do izhlapevanja iz tal je odvisno od talnega koeficienta adsorpcije (K_{oc}), vsebnosti organske snovi ter vode v tleh. Ugotovljeno je bilo, da je izhlapevanje atrazina manjše v tleh z večjo vsebnostjo organskih snovi, zlasti če so ta tla suha, medtem ko je v vlažnih tleh izhlapevanje večje. Atrazin je nasploh slabo hlapljiv, saj ima zelo nizek parni tlak. Tako kot izhlapevanje FFS iz zemlje, je tudi izhlapevanje s površine rastlin močno odvisno od temperature, saj je npr. pri isti rastlini škropljeni z atrazinom ob temperaturni razliki 10 °C tudi izhlapevanje skoraj 3-krat večje pri višji temperaturi (Scheunert, 1992a).

Da lahko ocenimo potencial FFS izginevanja v tla in podtalnico moramo najprej določiti njegove lastnosti kot so hlapljivost, topnost, adsorpcija in razgradljivost. Slednja je izražena

kot razpolovni čas, ki pa je odvisen od kemijske strukture FFS, količine sončne svetlobe, tipa tal, temperature, vsebnosti vode v tleh in talnega profila. Nizka stopnja razgradnje (dolga razpolovna doba) pomeni, da je FFS obstojno v okolju, hkrati pa ostaja potencialna grožnja za onesnaževanje podtalnice (Van Es in Tarutmann, 1990). Obstojnost je ravno tako izražena z razpolovno dobo. Atrazin spada med zelo obstojna FFS, saj je njegova razpolovna doba v tleh daljša od 100 dni, hkrati pa je dokaj mobilna, kar predstavlja velik potencial za izpiranje skozi tla v površinsko ali podzemno vodo (Landon et al., 1994).

Usoda atrazina v tleh je odvisna od mnogih dejavnikov; od adsorpcije (t.j. vezave na talne koloide), prevzema preko rastlin, transporta (površinsko odtekanje in izpiranje), bio- in kemijske razgradnje, fotorazgradnje in izhlapevanja. Adsorpcija in desorpcija atrazina na talne delce je ključni proces, ki kontrolira nekatere od omenjenih dejavnikov. Na adsorpcijo atrazina v tleh vplivajo organska snov (Suhadolc in Lobnik, 2007), vsebnost in tip mineralnih glin, pH tal, vsebnost vode v tleh, koncentracija elektrolitov v raztopini ter temperatura tal (Dao in Lavy, 1978). Adsorpcija atrazina v tleh je vezana predvsem na organsko snov, višja kot je vsebnost le-te, bolj se atrazin adsorbira. Tudi različne komponente organske snovi kažejo različno afiniteto do adsorpcije atrazina. Visoka stopnja humifikacije naj bi upočasnila adsorpcijo atrazina (Bernhard-Bitaud et al., 1994). Adsorpcija atrazina narašča z zmanjšanjem vsebnosti vode v tleh. Visoka koncentracija elektrolitov v raztopini neposredno vpliva na topnost atrazina, kar rezultira v povečani adsorpciji. Manjša adsorpcija je v tleh, ki so zasičena s kovinskimi kationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). Tudi visoka temperatura, zaradi večje topnosti in izhlapevanja, pomeni zmanjšano adsorpcijo (Dao in Lavy, 1978).

Za desorpcijo/adsorpcijo FFS v tleh je pomemben t.i. kontaktni čas »kemikalija-tla«, ki ga pojmuje tudi kot staranje (zorenje), ki omogoča, da se FFS še močneje veže na talne delce (molekule FFS se ujamejo v organski snovi ali med mikroporami), s tem pa se zmanjša njihova razpoložljivost za prevzem preko rastlin in drugih organizmov. Staranje posledično vpliva na nastanek permanentno vezanih ostankov FFS na talne delce, t. i. vezane ostanke, ki jih ni mogoče ekstrahirati z običajnimi metodami (Gevao et al., 2000). Na tvorbo ostankov FFS med drugim vplivajo: začetna koncentracija sredstva v tleh, čas izpostavljanja sredstva in temperature v tleh. Pri višji začetni koncentraciji atrazina se je tvorilo manj vezanih preostankov v tleh (Scheunert, 1992b). Kar nekaj raziskovalcev je ugotovilo, da je desorpcija

atrazina iz talnih delcev nepopolna, kar nakazuje, da je določena količina atrazina ostala v obliki vezanih ostankov. Loiseau in Barriuso (2002) sta v preskusu (56-dnevna inkubacija nesterilne zemlje z atrazinom) ugotovila, da je bilo 30-40 % atrazina v obliki vezanih ostankov, od tega naj bi bilo 13-30 % vezanega na huminske kisline. Barriuso in Koskinen (1996) sta ocenila, da je tvorba ostankov atrazina v talnih frakcijah z različno velikimi delci časovno odvisna, največje količine herbicida sta našla v huminskih frakcijah. Dankwardt s sod. (1996) je podobno dokazal, da nastajajo vezani ostanki atrazina kot rezultat vezave le-tega na huminske in fulvične kisline. S tem, ko se atrazin veže v vodotopne huminske substance, se zmanjša njegovo spiranje. Capriel s sod. (1985) je apliciral ^{14}C -označeni atrazin (količino atrazina v vezanih ostankih se ugotavlja s pomočjo označenega izotopa ^{14}C) v mineralna tla pod poljskimi pogoji in po 9-ih letih je bilo še vedno 50 % ^{14}C ostankov v vezani obliki, ki so se razporedili znotraj huminskih frakcij. Večina od teh ostankov je bila hidroksi analogov atrazina in njegovih dealkaliranih produktov.

S staranjem FFS v tleh upada tudi njihova biorazpoložljivost za mikroorganizme, deževnike in druge organizme v primerjavi s sveže uporabljenimi sredstvi (Reid et al., 2000).

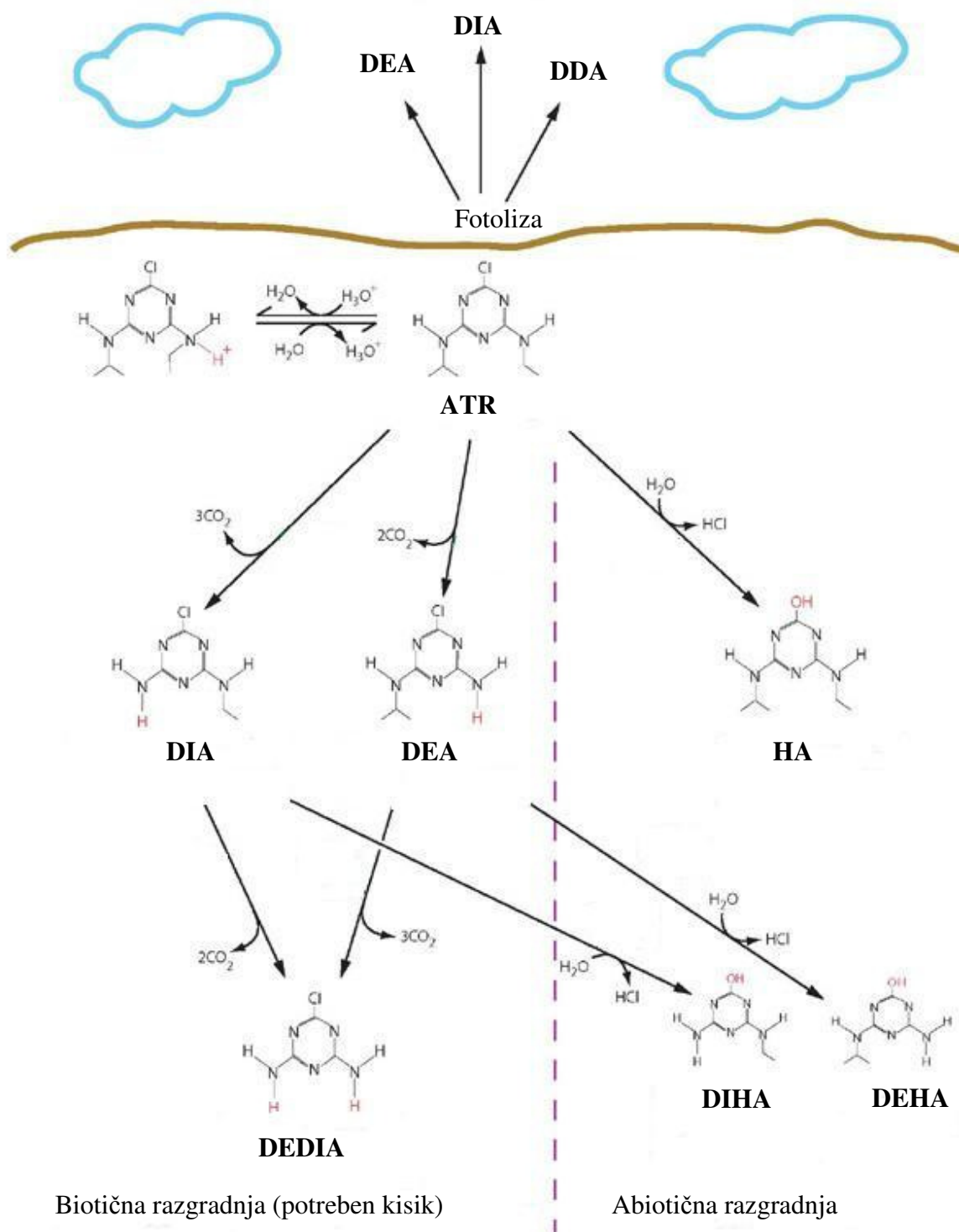
2.3.2 PRETVORBA (RAZGRADNJA) ATRAZINA V OKOLJU

Razgradnja atrazina se prične že ob sami uporabi pripravka ob izpostavljenosti sončnemu sevanju. Za fotokemijsko razgraditev na svetlobi je pomembna predvsem UV svetloba valovne dolžine od 200 do 400 nm, ki povzroča kemijske spremembe v strukturi mnogih FFS. Razgradni produkti so načeloma enaki kot pri kemijski in biotični razgraditvi FFS v tleh. Intenzivnost razgradnje pa je odvisna od intenzivnosti in trajanja osvetljevanja, temperature ter lastnosti FFS in tal (Linde, 1994). Vendar sta fotorazgradnja ter izhlapevanje ob aplikaciji atrazina zanemarljiva (US EPA; 2008).

Na obstojnost atrazina v tleh, poleg koncentracije sredstva, temperature, vlage in mikrobne aktivnosti, vpliva tudi tip tal. Atrazin spada med zelo obstojne herbicide, njegova razpolovna doba (stopnja razgradnje) se giblje od 60 dni pa do dveh let (v suhih ali zelo mokrih tleh je daljša) in ima nizko stopnjo mineralizacije (Smith et al., 2005). Kruger s sod. (1993) pa je poročal, da je razpolovni čas atrazina na površini tal okrog 41 dni, medtem, ko se je na globini

120 cm podaljšal na 231 dni. Splošno gledano velja, da imajo FFS z razpolovno dobo več kot 30 dni velik potencial, da se bodo spirala v tla. Ta potencial se še poveča, če je sredstvo dobro topno. Atrazin sicer ni znan kot zelo topen v vodi, a je vseeno dobro mobilno, zato ga pogosto najdemo v okolju (van Es in Trautmann, 1990; Smith et al., 2005). Ravno obstojnost atrazina je vzrok, da je znan kot drugo najbolj pogosto najdeno onesnažilo v podzemnih in površinskih vodah, pogosto pa je najden tudi v pitni vodi (Smith et al., 2005).

Glavna pot izginevanja atrazina v okolju je mikrobna razgradnja, čeprav poleg biotične razgradnje v tleh in vodi obstaja tudi abiotična, kjer gre za interakcije med tlemi in atrazinom, ki so običajno vezane na reakcije hidrolize, ki jih katalizirajo glineni minerali (slika 2). Čeprav so atrazin in ostali s-triazini znani kot zelo odporni na razgradnjo, obstaja cela vrsta talnih mikroorganizmov, ki so sposobni delne razgradnje atrazina (Scheunert, 1992b, Hickey et al., 1994), kar vodi do nastanka in akumulacije razgradnih produktov, in celo do popolne mineralizacije triazinskega obroča do CO₂ (Scheunert et al., 1993). Dealkilacija in hidrolitična deklorinacija sta glavni poti razgraditve atrazina v tleh. Dealkilacija vodi do desetilatrazina (DEA), desizopropilatrazina (DIA) in desetildeizopropilatrazina (DEDIA), deklorinacija pa vodi do hidroksiatrazina (HA), hidroksidesetilatrazina (DEHA), hidroksidesizopropilatrazina (DIHA) in amelina. Vsi ti razgradni produkti so bili zaznani v tleh, kjer je bil uporabljen atrazin in v izcedni vodi (Scheunert, 1992b; Houot et al., 1998; Hoyle et al. 2000). Tvorba HA je nedavno veljala za produkt biotične degradacije v kislih pogojih, vključujoč huminske kisline, vendar so dokazali, da so tudi tukaj vpleteni mikroorganizmi (Houot et al., 1998). Ko se iz atrazinskega obroča odstranijo klor in dve alkilamino skupini, nastane cianurična kislina, ki se mineralizira do CO₂ in NH₄⁺. Bakterija *Pseudomonas* lahko razcepi obroč popolnoma dealkaliziranega in hidroksiliranega produkta - amelina, ki se nadalje razgradi v CO₂ in amonij, preko cianurične kisline in uree. Drugi mikroorganizem, vrste *Nocardia*, pa deaminira DDA do produkta, ki se nadalje abiotično deklorinira in razcepi (Scheunert et al., 1993).



Slika 2: Prikaz biotičnih in abiotičnih poti pretvorbe atrazina v okolju

Fig. 2: Biotic and abiotic ways of atrazine transformation in the environment (Prirejeno po US EPA, 2005)

Mikroorganizmi naj bi dokončali procese mineralizacije. Razgradnja FFS v tleh je odvisna od sposobnosti mikroorganizmov za njihovo razgradnjo, njihove številčnosti in razpoložljivosti FFS (Horswell et al., 1997). Sama razgradnja atrazina v tleh je odvisna od prilagoditve mikroorganizmov in razpoložljivosti ogljika in dušika. Hitra mineralizacija triazinskega obroča nakazuje na dejstvo, da mikroorganizmi izrabljajo N iz obroča kot vir dušika za svojo rast, zato dodatek mineralnega dušika inhibira razgradnjo atrazina, saj le-ta predstavlja alternativni vir za mikroorganizme. Dušik namreč regulira sintezo in aktivnost encimov, kot so peroksidaze (Abdelhafid et al., 2000; Hoyle et al. 2000).

Ugotovljeno je bilo, da se triazinski obroč razgradi popolnoma in hitro, ter da se mikrobna flora prilagodi na razgradnjo atrazina, če se njegova aplikacija ponavlja (adaptirana tla). Barriuso in Houot (1996) sta ravno tako ugotovila, da se stopnja mineralizacije atrazina zviša s ponovitvijo aplikacije atrazina na polju. Dokazala sta, da je mineralizacija atrazina odvisna od zgodovine aplikacije atrazina na polju. V tleh, kjer pred preskusom še ni bil uporabljen atrazin (neadaptirana tla), je potekala mineralizacija zelo počasi, razgradilo se je samo 20 % atrazina. V tleh, kjer so že uporabljali ta herbicid, je mineralizacija potekala zelo hitro, razgradilo pa se je od 60-80 % dodanega atrazina. Izkazalo se je tudi, da je bil delež mineraliziranega atrazina močno povezan s pH tal, kar izhaja iz dejstva, da se atrazin mineralizira dosti počasneje v kislih (prihaja do akumulacije metabolitov) kot v bazičnih tleh. Pri pH, ki je večji od 6,5, se mineralizacija izrazito poveča. Mineralizacija atrazina ni bila toliko v povezavi z biomaso mikrobov kot z mineralizacijo ogljika. Po drugi strani pa visoke koncentracije mineralnega N v tleh inhibirajo mineralizacijo atrazina (Alvey in Crowley, 1995; Entry et al., 1993). Rouchard s sod. (1996) je ugotovil, da dodatek organskih gnojil (gnoj in gnojnica) na koruzno polje, ki je bilo prehodno škropljeno z atrazinom, poveča obstojnost atrazina (Abdelhafid et al., 2000), kljub temu da v določenih primerih organska gnojila (npr. glukoza) povečajo stopnjo razgradnje atrazina. Razlog je v različni moči adsorpcije atrazina na organsko snov, ki ga »ščiti« pred talnimi mikroorganizmi, s tem pa se razgradnja upočasni. Organski dodatki spremenijo stopnjo in pot razgradnje atrazina. Zmanjšana razpoložljivost atrazina zaradi njegove adsorpcije na organsko snov bo zaustavila razgradnjo (nastanek vezanih ostankov). Po drugi strani pa je kometabolična biotransformacija atrazina pospešena zaradi povečane mikrobne aktivnosti ob dodatku organske snovi (Horswell et al., 1997). Houot s sod. (1998) je ugotovila, da če se tlom doda

odpadno kompostirano blato iz čistilnih naprav, se poveča sorpcija atrazina in posledično zmanjša njegova razpoložljivost za mineralizacijo s talnimi mikroorganizmi. Da lahko dodajanje organskih dodatkov tlom spremeni hitrost in pot razgradnje atrazina, sta ugotovila tudi Suhadolc in Lobnik (2007) v kolonskem preskusu. Tri mesece po uporabi atrazina je v tleh z dodanim kompostom atrazin predstavljal 52 % vseh analiziranih substanc herbicida, medtem ko je bil njegov delež v kontrolnih tleh še 80 %. Dodajanje komposta tlom namreč povečuje razgradnjo atrazina, nadalje pa vpliva tudi na strukturo razgradnih produktov atrazina. DEA je bil glavni produkt razgradnje v obeh preskusih, le da je bil njegov delež v tleh z dodanim kompostom značilno večji.

Organski izločki iz poganjkov in korenin v tleh lahko ravno tako povečajo adsorpcijo atrazina v tleh in zmanjšajo njegovo razpoložljivost. O vplivu rizosfere na degradacijo atrazina je bilo narejenih malo raziskav. Razgradnja FFS naj bi se povečala kot rezultat kometabolnih procesov mikroorganizmov, pospešenih zaradi vpliva organskih substanc, ki se izločajo iz korenin. Izločki korenin, ki vsebujejo ogljikove hidrate, amino in organske kisline, pospešijo mikrobno aktivnost, poveča pa se tudi število razgrajevalcev (Walton et al, 1994). Več avtorjev ugotavlja, da se atrazin hitreje razgrajuje v rizosferi kot v edosferi. Ena od rastlin, ki so tolerantne na herbicide je *Kochia scoparia*, katere rizosfera pospešuje razgradnjo atrazina in nekaterih drugih herbicidov (Sinh et al., 2004). Singh s sod. (2004) je testiral sposobnost rizosfere 4 rastlin za razgradnjo atrazina in simazina in ugotovil, da je samo vrsta *Pennisetum clandestinum* sposobna preživeti v tleh, onesnaženih s herbicidi. Oba, atrazin in simazin, sta bila hitreje razgrajena v tleh, zasejanimi s *P. clandestinum* (v 80 dnevih se je razgradilo skoraj 52 % atrazina) v primerjavi z golimi tlemi. V času 80-dnevnega preskusa se je očitno povečala mikrobna biomasa in dehidrogenazna aktivnost. Ti rezultati kažejo, da je vrsta *P. clandestinum*, ki je C4 rastlina, uporaben remediator v tleh, onesnaženih z atrazinom in simazinom.

Willems s sod. (1996) je preučeval mineralizacijo atrazina in diklorofenoksi očetne kisline (2,4-D) v nenasičenih conah nad vodonosniki. Ugotovili so, da je atrazin glede na 2,4-D, težje razgradljiv, popolna mineralizacija je slaba in je prej rezultat kometabolizma kot pa direktnega metabolizma. Mineralizacija atrazina je bila kot večinoma nizka in je padala z globino, nižanjem temperature in vlage, medtem ko sta bili mikrobna biomasa in vsebnost

totalnega organskega ogljika (TOC) sorazmerna s stopnjo mineralizacije atrazina. Višje temperature pospešijo mikrobnost aktivnost in s tem tudi kometabolne procese. Pozitivni učinek vlage je verjetno v tem, da je bila s tem povečana mobilnost mikrobov, difuzija raztopine in kemijska razpoložljivost. Mineralizacija atrazina se je povečala tudi ob dodatku glukoze, kar je bilo posebno očitno v globljih plasteh, kjer primanjkuje organskega substrata. Razlog za to, da stopnja mineralizacije pada z globino, je v zmanjšani mikrobnost aktivnosti v globljih plasteh. Na splošno je bila mineralizacija atrazina glede na globino tal in vpliv na količino atrazina, ki bi se spiral v podtalnico, zelo nizka, in je bolj odvisna od zadrževanja atrazina v nenasičeni coni. V glavnem je stopnja spiranja atrazina v večji meri odvisna od tvorbe njegovih metabolitov, kot sta DEA in DIA. Raziskave razgradnje atrazina v sedimentih vodonosnikov so pokazale, da biotransformacija ne poteka. Možni razlogi za to so: odsotnost prilagojenih mikroorganizmov, pomanjkanje ogljika, ki bi podpiral rast mikroorganizmov ali prisotnost, idr. Npr. koncentracija 10 mg/l NO₃ v podtalnici preprečuje biotransformacijo atrazina (Hoyle et al. 2000).

Raziskovalci so nedavno ugotovili, da pretvorbo atrazina v cianurično kislino preko HA poti kontrolirajo trije bakterijski geni (atxA, -B, -C). Tudi geni, ki kontrolirajo N-dealkilacijo, so bili odkriti (Hoyle et al. 2000; Smith et al., 2005). Atrazin-mineralizirajoča bakterija *Chelatobacter heintzii* Cit 1 ima poleg prej omenjenih genov še trzD in je sposobna mineralizirati do 80 % apliciranega atrazina v 14 dnevih v tekoči kulturi. Ta bakterija bi lahko bila uporabna za bioremediacijo onesnaženih tal in vode (Rousseaux et al., 2003).

2.3.3 ATRAZIN IN NJEGOVI RAZGRADNI PRODUKTI V PODTALNICI

Verjetnost, da bo prišlo do onesnaženja podtalnice s FFS, je odvisna od naslednjih dejavnikov:

- dobre prakse pri aplikaciji FFS (količine uporabljenega sredstva in načina aplikacije),
 - značilnosti FFS (obstojnost in mobilnost),
 - značilnosti tal (prepustnost tal in vsebnosti organske snovi),
 - značilnosti kraja (čas in frekvenca padavin, zalivanje) in
 - globine nivoja podtalnice.
-

Podtalnica je potencialno ogrožena v primeru:

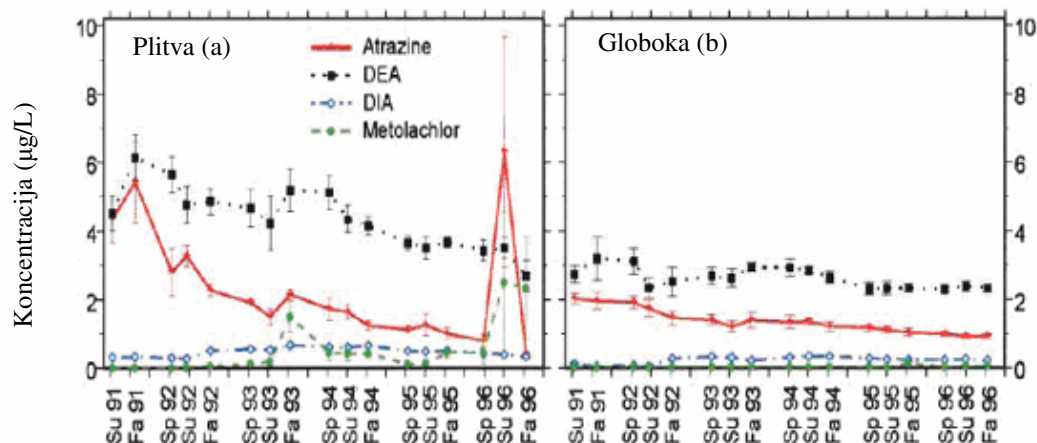
- velike obstojnosti (nizke stopnje razgradnje), topnosti in mobilnosti FFS ter povečane mere aplikacije,
- zelo prepustnih tal (peščena in prodnata tla z velikimi porami) ter nizke vsebnosti organskih snovi (manj kot 2 %),
- plitve podtalnice (manj kot 8 m), težkih padavin in pospešenega namakanja ter
- slabe prakse pri aplikaciji (načina aplikacije, predoziranje in možnost razlitja) (Landon et al., 1994; Mahler et al., 2002).

Atrazin je srednje do zelo mobilan, zlasti v tleh z nizko vsebnostjo gline ali organskih snovi. Ker se ne veže močno na organsko snov tal (povprečna vrednost K_{oc} je 100 g/ml) in ima dolgo razpolovno dobo (60 do 100 in več dni), ima velik potencial za onesnaževanje podtalnice, čeprav je srednje topen v vodi (33 µg/ml) (Extoxnet, 1993). Atrazin se močneje veže v gnojenih in glinenih tleh, lahko pa se veže tudi na koloidne delce v vodi. Kemijska hidroliza, ki ji sledi biorazgradnja, je glavna pot izginevanja atrazina v vodnem okolju. Hidroliza je hitra v kislih ali bazičnih pogojih in ob dodatku huminskih snovi in počasnejša pri nevtralnem pH (Extoxnet, 1993). Poleg temperature, na razgradnjo atrazina v vodnem okolju vpliva tudi značilnosti vodnega sistema, prisotnosti organskih snovi, koncentracije kisika, redoks potenciala, prilagojenosti mikrobne populacije, idr. (Družina in Stegu, 2007). Fotoliza v vodi naj bi potekala samo pri valovni dolžini večji od 300 nm. Pri valovni dolžini 290 ali več je razpolovna doba atrazina s koncentracijo 10 mg/l pri 15°C, 25 ur (US EPA, 2008). Je pa fotoliza glavna pot razgradnje v vodi, ki prepušča UV sevanje (Družina in Stegu, 2007). Glede na topnost atrazina v vodi hlapljivost ne igra pomembne vloge (US EPA, 2008).

Dorfler s sodelavci (1997) je v laboratorijskih preskusih ugotovil, da se triazinski herbicidi in njegovi razgradni metaboliti različno spirajo v podtalnico, in sicer v naslednjem sosledju: desetilatrazin~desetilsimazin > atrazin~ simazin ~ deetilterbutilazin > terbutilazine. Nekateri razgradni produkti so se izkazali za bolj mobilne od primarnega herbicida. V mnogih državah, kjer atrazin uporabljajo na kmetijskih površinah, je bil zaznan v podtalnici v koncentracijah od 0,01-6 µg/l, podobno velja tudi za pitno vodo. V podtalnici se tako atrazin kot njihovi razgradni produkti zelo počasi razgrajujejo. Razpolovna doba za atrazin v podtalni vodi je 105 do > 200 dni, lahko tudi več let do celo desetletje (US EPA, 2008).

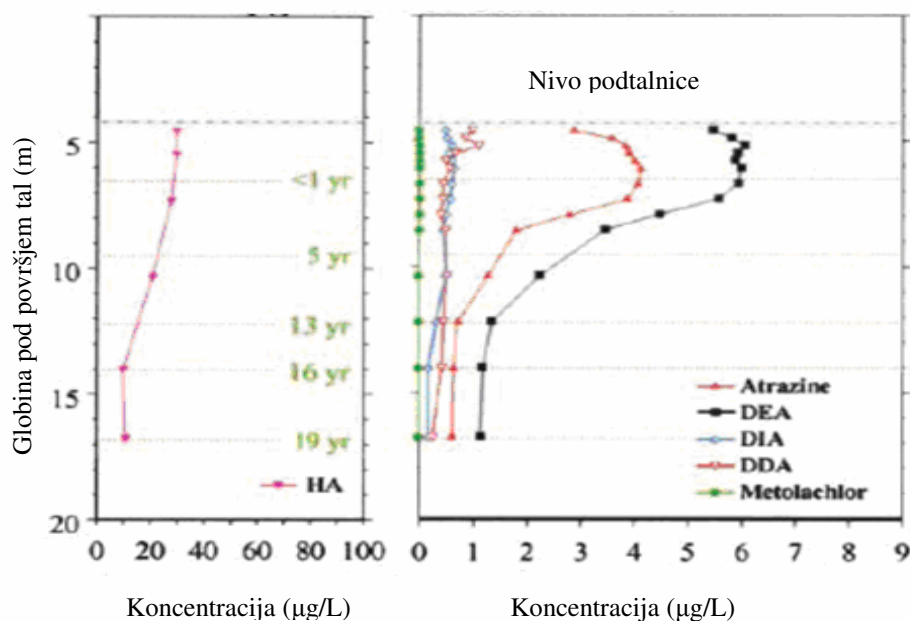
Transport in razgradnja FFS, zlasti v vodonosniku, je odvisna od sorpcijskih procesov med sredstvom in sedimentom vodonosnika, za katere je značilna manjša vsebnost organskega ogljika, ki poleg pH vode, površine sedimentov, mineralologije, idr. vpliva na sorpcijo (Rae et al., 1998). Ne smemo pa zanemariti tudi zadrževanja FFS v zgornjih slojih vodonosnika, to je v t.i. nenasičenem območju, saj se s tem podaljša čas razgradnje sredstva, še preden doseže podtalnico (Coquet, 2003). Razgradni potencial atrazina v povezavi s sorptivnimi procesi v vodonosnikih je raziskovalo kar nekaj znanstvenikov, vendar večinoma le v obsegu zgornjega sloja vodonosnika (nenasičeno območje). Agertved et al. (1992), Konopka in Turco (1991), Klint et al. (1998) in Issa in Wood (1999) (cit. po Johnson et al., 2000) niso niti po 174-dnevni inkubaciji zasledili razgradnje atrazina (uporabljene koncentracije so bile od 3 do 400 $\mu\text{g/l}$) v peščenem vodonosniku. Medtem ko je McMahon s sod. (1992; cit. po Johnson et al., 2000) ugotovil, da se je atrazin (uporabil je koncentracijo 4,5 $\mu\text{g/l}$ in materialu iz peščenega vodonosnika) razgradil do desetilatrazina, po preračunu naj bi bila razpolovna doba atrazina 3,3 leta, kar je primerljivo s terenskimi meritvami. Levy in Wood (1992; cit. po Johnson et al., 2000) sta ravno tako iz monitoringa v peščenem vodonosniku preračunala, da je razpolovni čas za atrazin do 9,5 let. Hitrejšo razgradnjo atrazina v podtalnici pa je ugotovil Mirgain s sod. (1995; cit. po Johnson et al., 2000), vendar je uporabil zelo visoke koncentracije, 21 mg/l .

Spalding s sod. (2003) je analiziral podatke 6-letnega monitoringa podtalnice, nad katero leži kmetijsko območje, kjer so že v poznih sedemdesetih letih prejšnjega stoletja v več vzorcih vode odkrili atrazin, v devetdesetih pa še razgradna produkta DEA in DIA (razgradni produkti atrazina po ameriški zakonodaji nimajo določene mejne vrednosti v pitni vodi, zato so njihovo analizo zanemarjali kar dve desetletji). Ugotovil je naslednje: koncentracija atrazina in njegovih razgradnih produktov (DEA, DIA in DDA (DEDIA)) upada z globino (slika 3), v podtalnici je poleg atrazina prevladoval DEA (dvakratna koncentracija atrazina), koncentracija HA pa je bila zelo nizka (predvidevajo, da naj bi se vezal v tla). Razpolovna doba atrazina in njegovih primarnih metabolitov se giblje od 10 do 20 let (slika 4).



Slika 3: Gibanje koncentracij atrazina in razgradnih produktov DEA in DIA ter metolaklora v plitvi (< 1,5 m) in globoki podtalnici (> 6 m) od leta 1991 do 1996

Fig. 3: Atrazine, its degradation products (DEA and DIA) and metolachlor concentrations in the (a) shallow (< 1,5 m) and deep (> 6m) ground water from year 1991 to 1996 (Prirejeno po Spalding et al., 2003)



Slika 4: Prikaz koncentracijskega profila atrazina in razgradnih produktov (DEA, DIA, DDA in HA) ter metolaklora v vodonosniku

Fig. 4: Profiles of atrazine, atrazine transformation products (DEA, DIA, DDA, HA), and metolachlor in the aquifer (Prirejeno po Spalding et al., 2003)

2.4 STRUPENOST ATRAZINA IN NJEGOVIH RAZGRADNIH PRODUKTOV

Atrazin je bil zaradi velike uporabe deležen obširnih raziskav o vplivih tveganja za okolje, zlasti na človeka. Ker pa se atrazin ne akumulira v prehrambeni verigi, temveč prehaja v organizem skoraj izključno z vodo, so se raziskave osredotočile večinoma na pitno vodo. Atrazin se hitro absorbira iz prebavil in se skupaj z metaboliti večinoma izloča z urinom. Pri visokih koncentracijah je atrazin povzročitelj endokrinih motenj (moti in spreminja delovanje hormonov). Pripisujejo mu delovanje, podobno ženskim spolnim hormonom (estrogen). Vendar naj bi izmerjene koncentracije v pitni vodi (nekaj $\mu\text{g/L}$), predstavljale zanemarljivo obremenitev za človeka. Vplivov atrazina na različne organske sisteme pri živalih, ob najnižjem odmerku 2 mg/kg/dan, niso našli. V študijah vpliva na moško neplodnost je bilo zaradi velikih odmerkov atrazina težko ločiti med neposrednim toksičnim in specifičnim hormonskim učinkom. Možno je, da bi ob istočasni izpostavljenosti nitratom v želodcu nastajal kancerogeni nitrozoatrazin. V želodcu so poleg kislosti pomembni še drugi dejavniki npr.: hkratni vnos drugih hranil, specifičnost organizma. Do sedaj nobena raziskava ni dokazala rakotvornega delovanja nitrozoatrazina (WHO, 1996; IVZ, 2006).

Mednarodna agencija za raziskavo raka (IARC) uvršča atrazin v tretjo skupino, v katero se sicer uvrščajo tiste snovi, za katere je premalo dokazov za uvrstitev med rakotvorne snovi (IARC, 1999). Ameriška agencija za okolje (EPA) pa uvršča atrazin in klorirane metabolite v C skupino kot možne karcinogene za človeka. Pri človeku lahko desetilatrazin zniža težo nekaterih organov pri ženskah (uterus, timus) in ima lahko škodljiv učinek na funkcijo srca. Pri zarodku lahko povzroči nenormalno spolno in/ali hormonsko dozorevanje. Na podlagi preskusov na živalih je Svetovna zdravstvena organizacija (WHO) določila dopusten dnevni vnos (varen vnos) (TDI) atrazina - 0,5 $\mu\text{g/kg}$ za odraslo osebo in mejno vrednost v pitni vodi 2 $\mu\text{g/L}$. Tako je sprejemljiv dnevni vnos za 60 kg težkega človeka 35 μg . Ob predpostavki, da znaša vnos preko vode iz lokalnega vodnega vira 10 % celotnega vnosa, pomeni, da je dnevni vnos preko vode za odraslega človeka 3,5 μg na dan. Izmerjene vrednosti atrazina v pitni vodi (do 0,2 $\mu\text{g/L}$) povzročijo (ob zaužitju 2 L vode dnevno - metodologija izračuna vnosa WHO) vnos 0,4 $\mu\text{g/dan}$, kar predstavlja približno osmino dovoljenega vnosa preko vode (WHO, 1996). Desetilatrazin in desizopropilatrazin sta relevantna metabolna in razgradna produkta

atrazina. Zanju veljajo enaki toksikološki zaključki in enake zahteve kot za atrazin. Njune izmerjene vrednosti se v parametru "pesticidi-vsota" seštevajo (WHO, 1996; IVZ, 2006).

Zakonodajni normativi za EU pa so strožji, saj Pravilnik o pitni vodi za atrazin določa mejno vrednost v pitni vodi 0,10 µg/L. Pri tej mejni vrednosti je upoštevan previdnostni princip, ki izhaja iz predpostavke, da v pitni vodi naj ne bi bilo snovi iz skupine pesticidov. V Sloveniji se je to zgodilo s 1.1.2003, ko se usklajeno z EU direktivo za pitno vodo, najvišji dovoljen ostanek atrazina v vodi, zmanjšal iz 2 µg/L na 0,10 µg/L. S tem pa so bile vrednosti atrazina v vodi kar naenkrat bistveno presežene. Prepoved uporabe enokomponentnih pripravkov na podlagi atrazina je pričela veljati že leta 1997 in v letu 2002 še prenehanje registracije drugih večkomponentnih pripravkov, ki vsebujejo atrazin (Krajnc et al., 2003).

3 PREDSTAVITEV POSTOPKOV ČIŠČENJA PITNE VODE ONESNAŽENE S FFS

Možne tehnologije oz. postopki odstranjevanja atrazina in nitratov so predstavljeni v preglednici 1, njihova kompleksnost in ocena stroškov priprave vode pa v preglednici 2.

Preglednica 2: Postopki odstranjevanja nitratov in atrazina

Table 2: Treatment achievability for nitrate and atrazine (Prirejeno po WHO, 2006)

	Kloriranje	Koagulacija	Ionska izmenjava	Aktivno oglje	Ozoniranje	Postopki napredne oksidacije	Membranski procesi	Biološko čiščenje
Nitrati			+++ < 5				+++ < 5	+++ < 5
Atrazin		+		+++ <0,0001	++	+++ <0,0001	+++ <0,0001	

Pomen simbolov: + omejeno odstranjevanje; ++ 50 % uspešno odstranjevanje; +++ 80 % ali več uspešno odstranjevanje. Za nekatere od postopkov je zapisana koncentracija nitratov oz. atrazina v mg/L, ki jo lahko dosežemo pri obdelavi vode.

Preglednica 3: Rangiranje tehnične kompleksnosti določenih tehnologij in ocena stroškov priprave vode

Table 3: Ranking of technical complexity and cost of water treatment processes (Prirejeno po WHO, 2006)

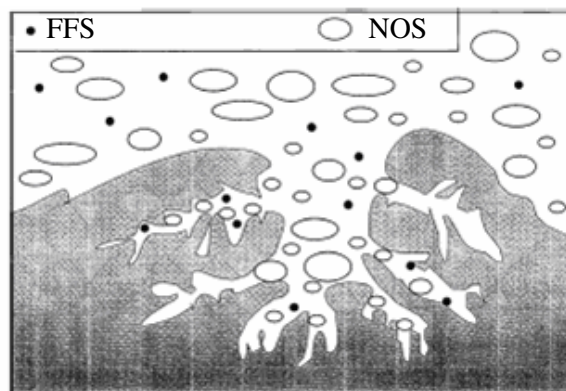
Rang	Tehnologija za pripravo vode
1	Enostavno kloriranje, preprosta filtracija (hitri/počasni peščeni filter)
2	Predkloriranje s filtracijo, aeracija
3	Koagulacija
4	GAC, ionska izmenjava
5	Ozonacija
6	Procesi napredne oksidacije (AOP), membranska tehnologija

* višji rang pomeni kompleksnejšo tehnologijo z visokimi stroški priprave vode

3.1 ČIŠČENJE Z AKTIVNIM OGLJEM

Aktivno oglje velja še danes za eno od najučinkovitejših snovi za izboljšanje kvalitete pitne vode. Je odlično adsorpcijsko sredstvo, s katerim je možno odstraniti celo vrsto organskih substanc, raztopljenih v vodi in produkte, ki nastajajo pri dezinfekciji vode. Posebej uspešno odstranjuje hlapne snovi, flour, fenole, detergente in FFS. V preteklosti so postopek čiščenja z aktivnim ogljem uporabljali le za odstranjevanje organoleptičnih motilcev pitne vode (okus, vonj) (HDR Engineering, 2001; Kompare in Rismal, 1995-2006).

Filtri z aktivnim ogljem najučinkoviteje odstranjujejo relativno velike molekule, kakršne so običajno v organskih substancah. Aktivno oglje deluje na osnovi privlačnih sil, ki delujejo na zelo veliki površini in v notranjosti filtra. Slaba lastnost teh filtrov je, da se kljub veliki aktivni površini hitro zasitijo, ob povečani količini naravnih organskih snovi pa njihova sposobnost odstranitve FFS pada zaradi kompetitivne adsorpcije, saj velike molekule blokirajo pore v aktivnem oglju (slika 5) (Drev, 1999; Heijman in Hopman, 1999; Orlandini, 1999; Wang in Alben, 1998). Koncentracija naravnih organskih snovi pa je v vodi navadno 1000-krat višja od koncentracije pesticidov (Heijman in Hopman, 1999).

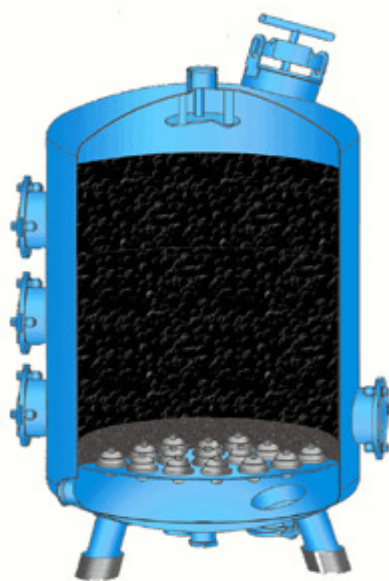


Slika 5: Shematski prikaz vpliva naravnih organskih snovi (NOS) na adsorpcijo FFS v aktivnem oglju

Fig. 5: Schematic presentation of mechanism of the impact of natural organic matter (NOM) on FFS adsorption in the activated carbon (Prirejeno po Heijman in Hopman, 1999)

Samo aktivno oglje pa ne zadrži vseh onesnažil. Izbor oblike aktivnega oglja je odvisen od vrste onesnažila, od zahtevane stopnje čiščenja in možnosti uporabe oglja (Kompore in Rismal, 1995-2006). Aktivno oglje je na voljo v zrnasti obliki (GAC = granular activated carbon) in v prahu (PAC = powdered activated carbon). Med sabo se razlikujeta le v velikosti zrn, njune adsorpcijske lastnosti pa so v osnovi enake. Na fizikalne sposobnosti aktivnega oglja vplivajo predvsem velikost delcev, in s tem por med delci ter gostota delcev, zato se na podlagi preskusov ugotavlja, kateri tip aktivnega oglja bi bil najprimernejši za odstranjevanje določenega onesnažila. PAC se uspešno uporablja za odstranjevanje okusa in vonja iz pitne vode, predvsem če gre za kratkotrajno onesnaženje in se ga da uspešno priključiti na vsako napravo za pripravo pitne vode. V Iowi, kjer za vir pitne vode uporabljajo reko Missouri, so odkrili, da je PAC uspešno omejeval zelo povišano koncentracijo atrazina v vodi, ki se iz

kmetijskih površin izteka v reko (HDR Engineering, 2001). GAC zelo pogosto uporabljajo pri pripravi tako površinske kot podzemne vode, kjer odstranjuje vonj, okus, ostanke dezinfekcijskih produktov, organskih kemikalij, toksinov cianobakterij in TOC-ja (HDR Engineering, 2001; WHO, 2006). GAC je za razliko od PAC pritrjen adsorber, in je učinkovitejši pri nižji masi na volumen obdelane vode. Življenjska doba GAC je odvisna od kapacitete oglja in kontaktnega časa med ogljem in vodo, ki je odvisen od pretoka vode skozi filter (običajno med 5-30 min). Kapaciteta oglja pa je odvisna predvsem od vira vode in močno upade ob prisotnosti naravnih organskih snovi (WHO, 2006).



Slika 6: Primer filtrov za aktivnim ogljem

Fig. 6: Activated carbon filter systems (Vir: www.odisfiltering.com/pacarbon.html; 2008)

Ameriška agencija za okolje kot najboljšo možno tehnologijo odstranjevanja atrazina v pitni vodo priporoča GAC (De Zuane, 1997; Heijman in Hopman, 1999; FIFRA, 2001). Istega mnenja je WHO (2006), ki trdi, da je možno z GAC zmanjšati koncentracijo atrazina v pitni vodi na 0,10 $\mu\text{g/L}$, kar je za ameriške razmere čisto zadosti (mejna vrednost za atrazin je 2 $\mu\text{g/L}$). Kar nekaj znanstvenikov je testiralo življenjsko dobo GAC filtrov, saj je ta pomembna pri odstranjevanju atrazina (Heijman in Hopman, 1999; Orlandini, 1999; Wang in Alben, 1998; Knnape, 1999). Heijman in Hopma, (1999) sta odkrila naslednje težave:

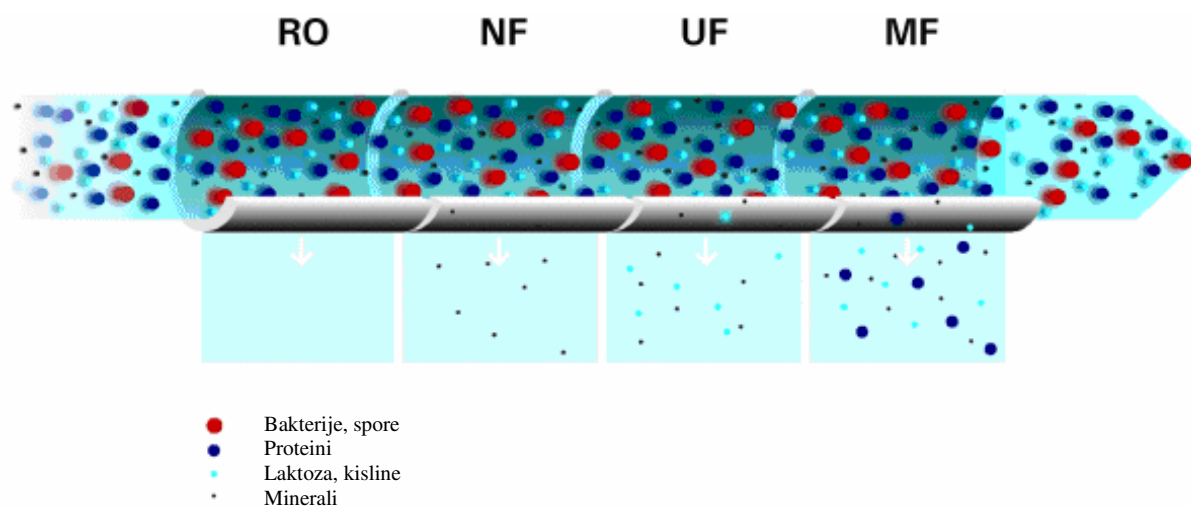
- pojavljanje naravnih organskih snovi (NOS) v dosti večji masi kot pojavljanje herbicidnih molekul,
- velikost por v GAC je zelo variirala, od nekaj Å do 1µm,
- polarna razporeditev NOS molekul,
- različno adsorpcijsko/desorpcijsko obnašanje različnih herbicidov,
- molekule NOS so večje od molekul herbicidov, zato zabijejo pore v GAC.

Odstranitev oz. razgradnja NOS, ki so krivci za krajšanje življenjske dobe aktivnega oglja, je možna na več načinov: NOS se odstrani pred GAC filtrom z nanofiltracijo; adsorpcija NOS se zmanjša ob uporabi vlaknastega aktivnega oglja ali s predhodno ozonacijo, ki spremeni velikost in polarnost molekul NOS (Orlandini, 1999; Kompare in Rismal, 1995-2006).

Alan s sod. (2000) je testiral 5 različnih odsorbentov nižjega cenovnega razreda, ki bi služili kot nadomestilo dražjemu aktivnemu oglju. Kot najbolj učinkovito se je izkazalo lesno oglje, ki je odstranilo do 95 % atrazina iz vode, sledila pa mu je guma v granulah. Oba sta zelo poceni, vendar uporabljena guma manj obremenjuje okolje, ker se jo uporabi kot material za asfalt, medtem ko oglje med izgorevanjem onesnažuje ozračje. Oba pa dosežeta končno koncentracijo atrazina pod 3 µg/L.

3.2 MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

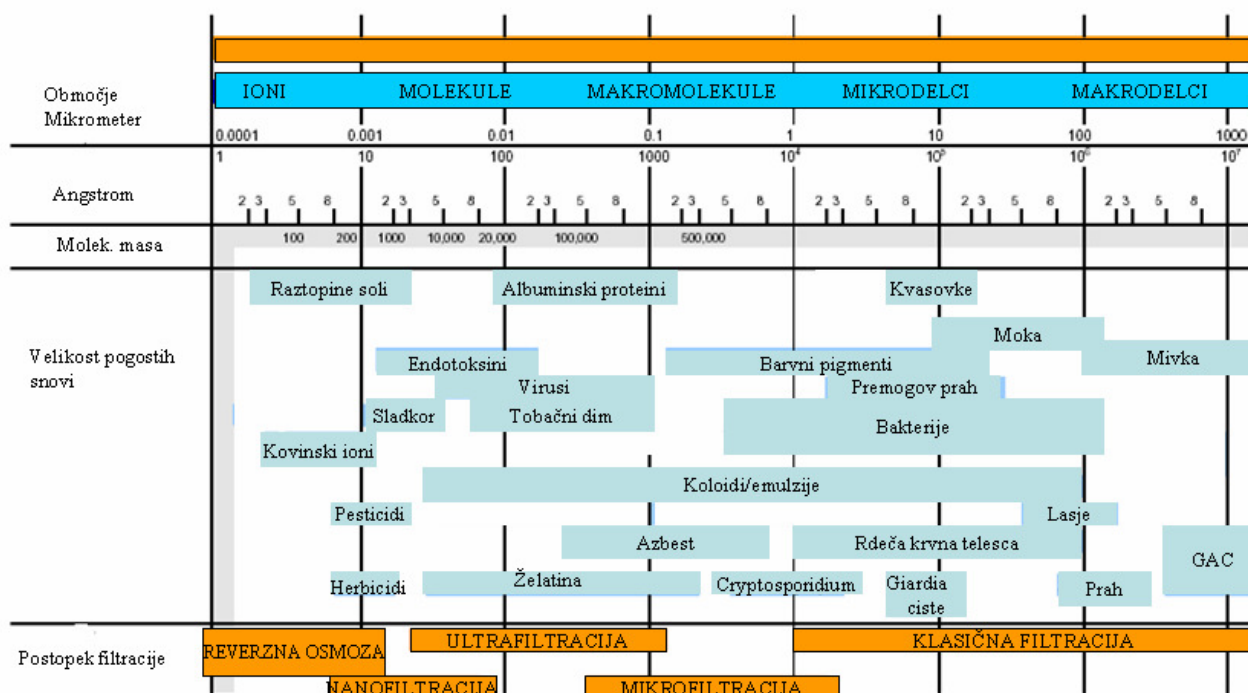
Med membranske procese priprave pitne vode štejemo mikrofiltracijo (MF), ultrafiltracijo (UF), nanofiltracijo (NF) in reverzno osmozo (RO), ki se v osnovi med sabo razlikujejo v velikosti por na membrani (slika 7) (HDR Engineering, 2001).



Slika 7: Delovanje membranskih filtrov

Fig. 7: Membrane filtration technology (Prirejeno po www.dss-silkeborg.com/.../basic_technology, 2007)

Tradicionalno odstranjevanje pesticidov z aktivnim ogljem je zaradi njegovega omejenega delovanja pričela izpodrivati nanofiltracija, ki poleg pesticidov odstranjuje tudi trdoto vode (mehčanje vode), raztopljene organske snovi, barve, soli, sulfate, komplekse težkih kovin, idr., in iz vode odstrani mikroorganizme ter njihove razvojne oblike (Boussahel et al., 2000; HDR Engineering, 2001; Van der Bruggen et al., 1998). NF membrane se imenujejo tudi nizekotlačne RO membrane, saj delujejo podobno kot RO, le pri nižjih tlakih. Prednost NF in RO pred MF in UF je v tem, da odstranjujeta spojine na nivoju molekul in ionov, za kar so potrebni dosti večji delovni tlaki. MF in UF delujeta le na podlagi tlaka in precejalnega efekta (ločevanje je pogojeno z velikostjo por), NF in RO pa lahko odstranjujeta tudi raztopljena onesnažila, saj gre za selektivno ločevanje na podlagi difuzije, izločitve in interakcij med naboji. RO in NF membrane so narejene iz hidrofilnih materialov, ki lažje prepuščajo vodo (HDR Engineering, 2001).

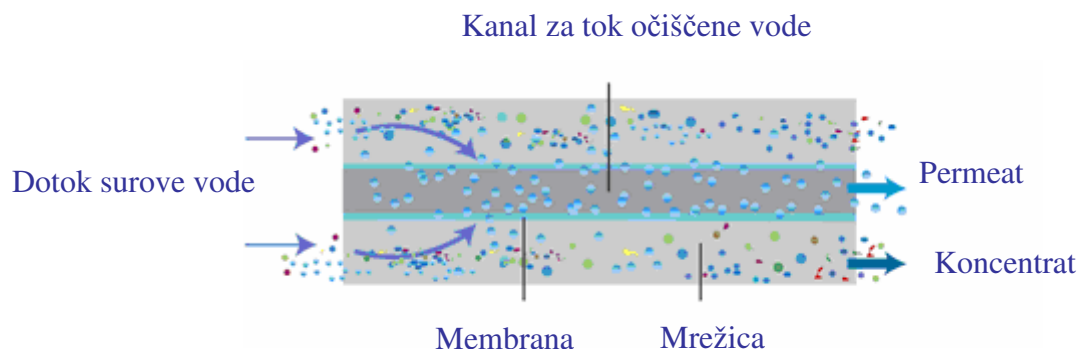


Slika 8: Velikost delcev in uporaba ustreznih filtrov

Fig. 8: Filtration spectrum (Prirejeno po Osmonics, 2006)

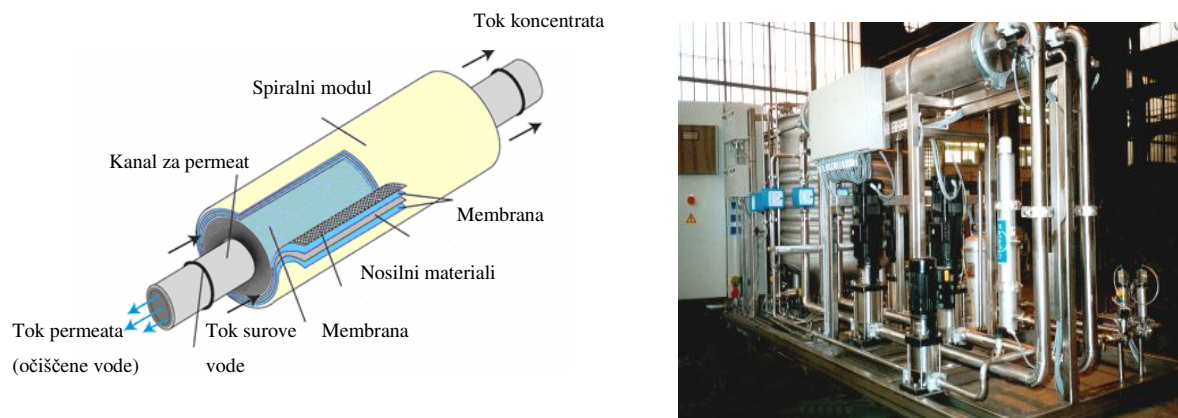
Uporabo NF za odstranjevanje pesticidov, med drugim tudi atrazina, je raziskovalo mnogo avtorjev (Van der Bruggen et al., 1998; Van der Bruggen et al., 2001; Berg et al., 1997; Zang et al., 2004; Boussahel et al., 2000), ki so testirali različne tipe NF membrane. Ugotovili so, da v najboljšem primeru NF membrane odstranijo od 90-95 % atrazina iz vode. Zhang s sodelavci (2004) je testiral odstranjevanje dveh herbicidov, atrazina in simazina, iz destilirane, rečne in vodovodne vode, uporabljajoč štiri različne NF membrane. Ugotovil je, da se je najbolje iz vode izločal atrazin (Berg et al., 1997) in to iz rečne oziroma vodovodne vode, v kateri so prisotne tudi naravne organske snovi, ki se adsorbirajo na površino membrane, hitreje zamašijo pore, posledično pa se adsorbirajo tudi molekule herbicidov (atrazin je večja molekula od simazina, zato se lažje izloči). To bi bilo dobrodošlo, če se ne bi hkrati upočasnili tudi tok surove vode skozi membrano. Na izločanje polarnih organskih spojin vpliva tudi pH, ki je večje pri višji vrednosti pH (Berg et al., 1997). Van der Bruggen (2001; 1998) je ugotovil tudi to, da je nanofiltracija proces v katerem se lahko herbicidi, trdota in nitrati odstranijo simultano, kar je zelo pomembno, saj je znano, da kombinacija atrazina in

nitratov tvorita genotoksični produkt N-nitrozoatrazin (L` Haridon et al., 1993) ter ekonomično. Boussahel (2000) pa je v svojih eksperimentih odstranjeval tudi desetilatrazin.



Slika 9: Delovanje RO sistema

Fig. 9: Permeate and concentrate flow (Prirejeno po Edstrom, 2008)



Slika 10: Prikaz spiralnega modula RO sistema in celotne naprave

Fig. 10: Spiral wound membrane module and RO system (Prirejeno po Edstrom, 2008)

3.3 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTOPKI (AOP)

Odstranjevanje oziroma razgradnja (popolno ali delno) FFS in drugih toksičnih kemikalij v vodi se dogaja tudi v t.i. procesih napredne oksidacije (AOP), ki so definirani kot procesi, kjer nastajajo hidroksilni radikali (HO^\bullet ali OH^\bullet) v zadostnih količinah, da je možna oksidacija različnih kemikalij, ki so prisotne v vodi. Hidroksilni radikali so močno reaktivni prosti radikali, ki v primerjavi s konvencionalnimi oksidanti, kot sta npr. vodikov peroksid ali

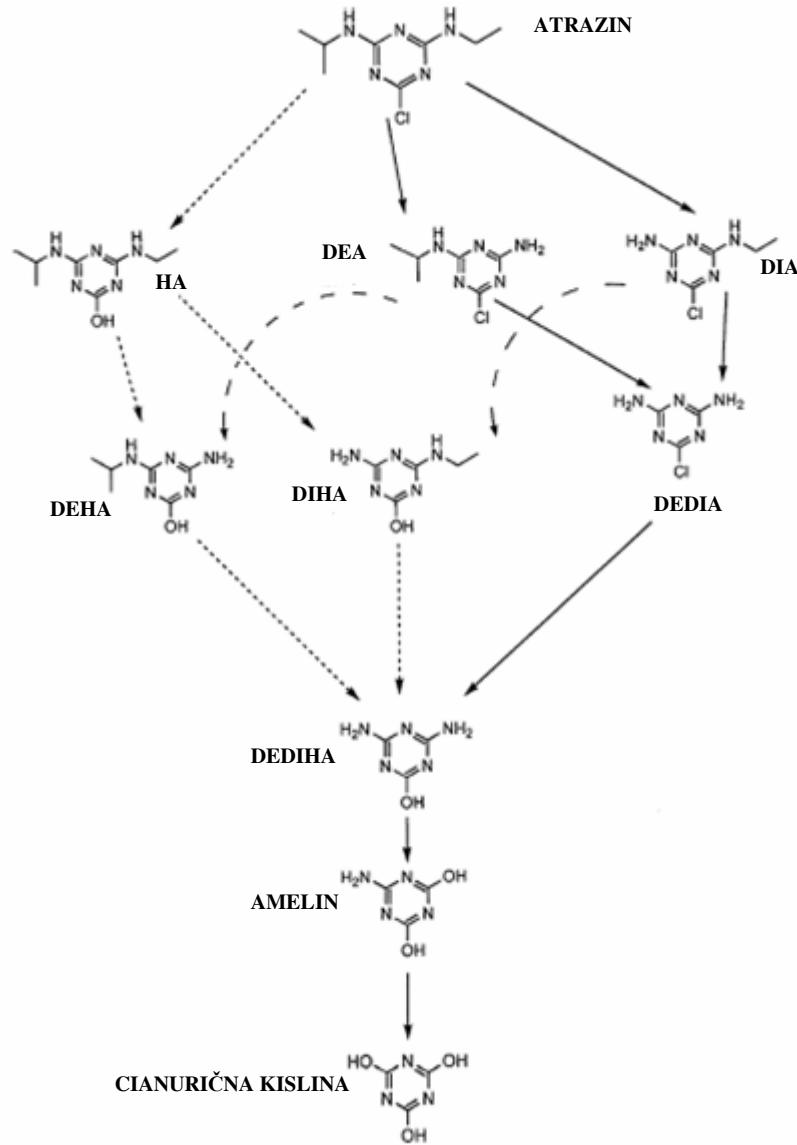
KMnO₄, omogočajo hitrejšje oksidativne reakcije. Hidroksilni radikali reagirajo z večino organskih in mnogimi anorganskimi raztopinami z visoko konstanto hitrosti (Gogate in Pandit, 2004).

Prosti radikal HO₂[•] in njegov konjugat O₂[•] sta tudi vpletena v razgradne procese, vendar so ti radikali dosti manj reaktivni kot hidroksilni radikali. Slednji reagirajo z organskimi substancami z odcepitvijo vodika ali elektrofilno adicijo na dvojno vez. Prosti radikali naprej reagirajo z molekularnim kisikom, kar daje peroksilni radikal, ki omogoča nadaljnjo oksidativno razgradnjo, lahko tudi popolno mineralizacijo organske snovi. Hidroksilni radikali napadajo aromatski obroč na mestu, ki ga zaseda halogen. Radikali, ki se tvorijo po reakciji hidroksilnega radikala z organskimi molekulami, disproporcionirajo ali pa se povezujejo med sabo formirajoč različne tipe nestabilnih intermediatov, ki reagirajo dalje v vodikov peroksid, aldehide, idr. Reakcija hidroksilnih radikalov ni selektivna, saj reagirajo hitro tudi s t.i. lovilci radikalov, kot so karbonati, dikarbonati in t-butanol, ki inhibirajo OH radikale (Chiron et al., 2000).

Že majhna količina OH radikalov reagira z onesnažilom, zato so AOP-i tako učinkoviti. Slaba stran AOP za pripravo pitne vode je v tem, da razgradnja določenih snovi ni popolna, saj med oksidacijo nastanejo razgradni produkti, ki so ravno tako toksični kot prvotna spojina. Evropska zakonodaja (Direktiva 98/83/EG) za pitno vodo zahteva, da v pitni vodi ne smejo biti prisotni pesticidi in njihovi razgradni produkti, zato samo AOP ni primeren način za odstranjevanje pesticidov, zlasti ne atrazina, ki je odporen na ozon (von Gunten, 2003). Najbolj učinkovit sistem za pripravo vode, onesnažene z organskimi onesnažili, bi bil določen AOP postopek v kombinaciji z GAC, ki adsorbira raztopljene organske snovi. Ugotovljeno je bilo, da se je TOC v sistemu AOP-GAC zmanjšal za 40-70 %, medtem ko samo AOP ni uspešen pri odstranjevanju TOC iz vode (Guzzella et al., 2002).

AOP je zelo raznolika skupina oksidativnih procesov, ki so jih uporabili mnogi avtorji za razgradnjo atrazina v vodi. Od samega ozoniranja (O₃) in kombinacij O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV, UV sevanja, do fotokatalize (H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV, TiO₂/UV), Fenton-ovega procesa (H₂O₂/Fe²⁺, foto-Fenton), idr. Vsi ti procesi (slika 11) razgrajujejo atrazin z dealkilacijo amino skupine in/ali hidroksilacijo preko deaminacije in/ali deklorinacijo, vendar

pa ne pride do odprtja triazinskega obroča. Cianurična kislina (2,4,6-trihidroksi-s-triazin) je glavni oksidirani produkt. Popolna mineralizacija bi bila možna le v hidrotermalnih pogojih, ki pri pripravi pitne vode ne pride v poštev (cit. po Bianchi et al., 2006).

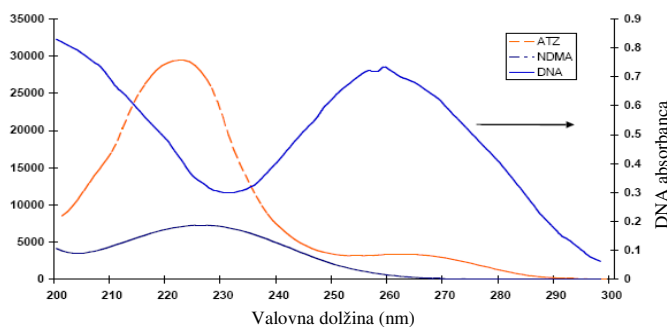


Slika 11: Razgradne poti atrazina v procesu ozonacije in fotokatalize (polne puščice), direktne fotolize pri 254 nm (pikčasta puščica) in fotolitično ozonacijo pri 254 nm (polna, pikčasta in črtasta puščica)

Fig. 11: Pathways of atrazine degradation under ozonation and photocatalysis (full arrows), direct photolysis at 254 nm (dotted arrows) and photolytic ozonation at 254 nm (full, dotted and dashed arrows) (Bianchi et al., 2006)

3.3.1 FOTOKEMIJSKA OKSIDACIJA Z UV SEVANJEM

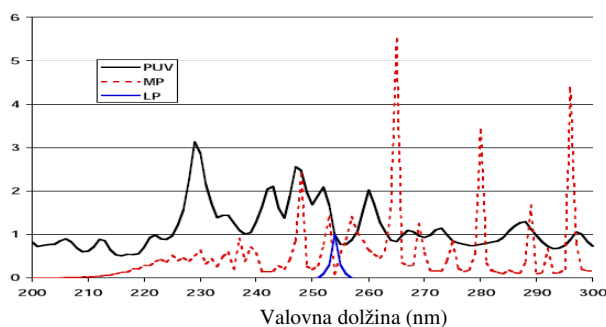
Ultravijolično (UV) sevanje je fiziološki proces, ki s svojo energijo cepi kemijske vezi FFS, vendar le, če poteče absorpcija UV sevanja. Slednje s svojim spektrom pokriva elektromagnetno sevanje od 200 do 400 nm (UVA, UVB in UVC) (Linden, 2007; Seibold et al., 2008).



Slika 12: Absorpcijski spekter atrazina (ATZ) in N-nitrosodimetilamina (NDMA) v primerjavi z absorbanco DNA

Fig. 12: Absorbance spectra of chemical pollutants atrazine (ATZ) and N-nitrosodimethylamine (NDMA), compared to the absorbance features of DNA (Prirejeno po Linden, 2007)

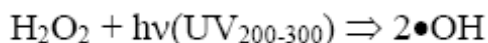
UV sistemi večinoma uporabljajo nizekotlačne (LP = low pressure) in srednjetačne (MD = medium pressure) žarnice. LP so energijsko slabše, a imajo visoko UV učinkovitost, saj proizvajajo le eno valovno dolžino, pri 253,7 nm, blizu vrha DNA absorbanca. Medtem ko so MD močnejše, a so manj učinkovite, saj izžarevajo od 200 do 400 nm valovne dolžine.



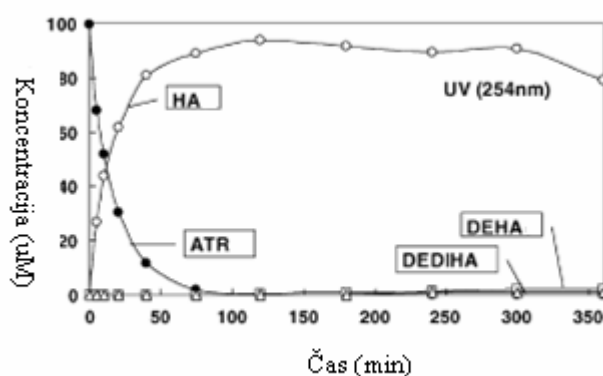
Slika 13: Emisijski spekter nizkotlačne (LP) in srednjetačne (MP) živosrebrve žarnice v primerjavi z novejšo pulzirajočo UV žarnico (PUV)

Fig. 13: Emission spectra of conventional low pressure (LP) and medium pressure (MP) mercury vapor lamps, compared with a new surface discharge pulsed UV source (Prirejeno po Linden, 2007)

UV lahko razgradi atrazin direktno (fotoliza), z absorpcijo UV fotonov ali pa indirektno preko nastanka reaktivnih OH radikalov. UV fotoliza zahteva zelo visok nivo energije, celo do 100-krat več, kot je potrebno za dezinfekcijo vode, če pa v vodo dodamo H₂O₂, se ob prisotnosti UV le-ta razcepi na dva OH radikala, ki v manj kot mikrosekundi reagirata z atrazinom in ga razgradita (Linden, 2007) že v prvih petih minutah osvetljevanja (Burrows et al., 2002).



Direktna fotoliza atrazina pri 254 nm je lahko dokaj hitra reakcija, kjer najprej poteče deklorinacija do njegove skoraj dokončne pretvorbe v 2-hidroksiatrazin (HA) v ca. 90 minutah. Medtem ko je dealkilacija počasnejša in vodi do razgradnih produktov DEHA in DEDIHA (slika 14) (Bianchi et al., 2006). Hequet s sod. (2001) je v svojih preskusih dosegel, da je bil razpolovni čas atrazina krajši od 5 min, hidroksiatrazin pa se je razgradil do cianurične kisline.



Slika 14: Razgradnja atrazina s fotolizo pri 254 nm

Fig. 14: Atrazine degradation under photolysis at 254 nm (Prirejeno po Bianchi et al., 2006)

Atrazin torej lahko absorbira valovno dolžino 254 nm, čeprav ima absorpcijski spekter pri 220 nm in šibkejšega pri 260 nm. Gre za homolitično cepitev C-Cl vezi, ki ji sledi prenos elektronov iz ogljikovega na klorov radikal, kar omogoča karbokationska reakcija z vodo. Hidroksilni radikali, ki nastanejo v procesih fotokatalize in ozonolize imajo mnogo večji učinek na dealkilacijo, kot na hitrost deklorinacije (Bianchi et al., 2006; Hequet et al., 2001;

Seibold et al., 2008). Za direktno fotolizo je značilna konstanta reakcijske hitrosti prvega reda (Seibold et al., 2008).

Razgradnjo atrazina z UV sevanjem je preučevalo kar nekaj raziskovalcev, ki so vključevali uporabo različnih oksidantov (fotokataliza) in spremenljivke, kot so: pH, temperatura in kvaliteta vode (Beltran et al. 1994a,b), pa tudi sončni svetlobi. Lin s sod. (cit. po Burrows et al., 2002) je ugotavljal vpliv sončne svetlobe na toksičnost atrazina v površinskih vodah in odkril, da se preko fotorazgradnje zniža tudi toksičnost herbicida. pH naj bi imel minimalen vpliv na razgradnjo atrazina, pospeši jo višja pH vrednost (Hequet et al.,2001). Temperatura naj bi imela vpliv na fotolizo, pri višji temperaturi in nižji dozi UV je nastalo več razgradnih produktov atrazina (Seibold et al., 2008). Vpliv kvalitete vode na razgradnjo atrazina je mišljena v smislu prisotnosti naravnih spojin v vodi, kot so huminske kisline, ki absorbira sevanje in bikarbonatni ioni, ki nimajo vpliva na hitrost razgradnje atrazina (Beltran et al. 1994a,b).

Fotokatalitična razgradnja atrazina je bila zelo dobro raziskana. Kot najbolj učinkovit katalizator se je izkazal TiO_2 (Hequet et al.,2001; Krysova et al.,2003; Burrows et al., 2002; Pelizzetti et al. 1990). Pri uporabi TiO_2 ob osvetlitvi nad 290 nm je bil razpolovni čas atrazina okrog 20-40 minut. Glavni produkti so bile dealkalizirane spojine in cianurična kislina (Hequet et al.,2001; Pelizzetti et al. 1990). Chan s sod. (2004) je fotokatalazo s TiO_2 in H_2O_2 uporabil kot predpripravo na nadaljnjo biološko razgradnjo atrazina z aerobno CA-degradirajočo bakterijo *Sphingomonas capsulata*, ki mineralizira CA (cianurično kislino). Eksperiment je potekal z različnimi koncentracijami TiO_2 in H_2O_2 ter različnimi intenzitetami UV sevanja. Po 60-minutnem osvetljevanju z UV se je razgradilo okrog 94 % atrazina. Učinkovitost razgradnje se je povečala iz 45,74 % (brez H_2O_2) na 93, 85 % ob dodatku 30 mM raztopine H_2O_2 . Previsoka doza H_2O_2 pa lahko inhibira TiO_2 . Previsoka koncentracija TiO_2 razprši UV in posledično se zniža stopnja razgradnje. Ob odsotnosti TiO_2 se odstrani malo atrazina. Fotorazgradnja onesnažil z OH radikali se pojavlja večinoma na površini TiO_2 , ker pa je adsorpcija odvisna od pH, je bila razgradnja najbolj učinkovita pri pH 3 (89,24 %), sledi pH 6 (83,21 %) in pH 9 (73,33 %). UV svetloba je pomembna za aktivacijo TiO_2 in pri višjih UV intenzitetah nastane več fotonov, ki aktivirajo omenjeni katalizator, generajoč več OH radikalov. Pri razgradnji atrazina so nastali tipični razgradni produkti (DEA, DIA,

DEDIA). Atrazina ni bilo več mogoče zaznati po 2 urah osvetljevanja in kar 80 % vsega atrazina se je spremenilo v CA (v 72 urah osvetljevanja), kar dokazuje, da je CA dokaj fotorezistentna. Za nadaljnjo degradacijo CA pa se je izkazala kot učinkovita bakterija *Sphingomonas capsulata*, ki je popolnoma razgradila CA v 9 dneh. Biodegradacija atrazina v naravi poteka nekaj tednov do mesecev, medtem ko je s pomočjo fotokatalitične degradacije možna popolna razgradnja.

Sharples s sod. (2003) je v svojih preskusih ugotavljal vpliv nitratov na fotolizo atrazina, ki do določene koncentracije (do 7 mg/L) pospešijo razgradnjo atrazina. S povečevanjem koncentracije nitratov pa začne reakcija upadati, celo pod raven razgradnje atrazina brez nitratov.

Kombiniran proces ozon/UV bo opisan v samostojnem poglavju.

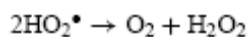
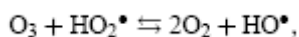
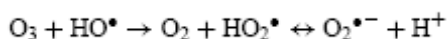
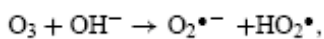
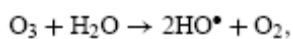
3.3.2 OKSIDACIJA Z OZONOM

Ozon je zelo močan oksidant, ki reagira z večino spojin z dvojno vezjo (npr. C=C, C=N, N=N) (Gogate in Pandit, 2004). Ozonacijo se uporablja večinoma za razgradnjo organskih snovi in dezinfekcijo pitne vode, lahko pa iz vode odstranjujemo tudi barve, vonj, okus, (Magara et al., 1995; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Von Gunten, 2003; WHO, 2006) in motnost (Magara et al., 1995). Dezinfekcija in oksidacija z ozonom lahko potekata simultano. Če je potrebno iz vode odstraniti snovi, odporne na ozon, je potrebno doseči transformacijo ozona v OH radikale (AOP postopek).

Kemijske lastnosti ozona so odvisne od strukture molekule. Zaradi svoje strukture lahko molekularni ozon reagira kot dipol ali kot elektrofilni oz. nukleofilni agent. Zaradi visoke reaktivnosti je v vodi zelo nestabilen, njegova razpolovna doba se giblje od nekaj sekund do nekaj minut, odvisno od pH, temperature vode in koncentracije organskih in anorganskih spojin v vodi (Kasprzyk-Hordern et al., 2003, von Gunten, 2003). V vodi se ozon hitro raztaplja, pri 20°C se ga raztopi 0,57 g/L, kar je desetkrat bolje kot kisik. Njegovo topnost lahko zvečamo s povišanjem tlaka v reaktorju ali povečamo zadrževalni čas (Chiron et al., 2000). Reakcije, ki potekajo v vodnem okolju med ozonom in snovjo, ki jo je potrebno

odstraniti, so kompleksne, saj vključujejo tako direktno reakcijo molekularnega ozona kot tudi indirektno reakcijo, kjer se generirajo OH radikali (AOP) (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). pH vrednost raztopine značilno vpliva na razpad ozona v vodi, ki je večji v bazičnem pH. Razpolovni čas ozona pri pH od 7 do 10 od 15 do 25 minut. Razpad ozona lahko umetno sprožimo tudi z dodajanjem vodikovega peroksida, kar vodi v AOP (von Gunten, 2003; Chiron et al., 2000).

Razgradnja ozona v vodi poteka v petstopenjski verigi reakcij (Kasprzyk-Hordern et al., 2003):



Ozon nastaja iz zraka kot rezultat reakcij med molekulami in atomi kisika v prisotnosti katalizatorja in med reakcijo med vzbujenimi molekulami kisika. Prihaja tudi do razpada ozona v kisik, kar pospešujejo visoke temperature, zato je pomembno, da se v generatorju ohranja nizka temperatura, da se zadrži primeren nivo nastajanja ozona. Če je zrak vlažen nastane manj ozona, zato je potrebno vlago vezati (Ma in Graham, 1999).

Operativni pogoji ozonacije (Gogate in Pandit, 2004):

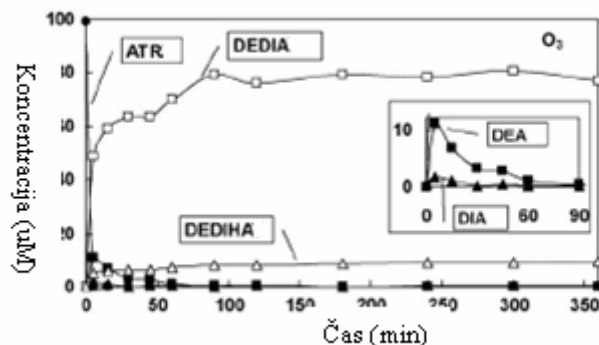
- pH v sistemu: Priporočane so višje vrednosti pH. Staehelin in Hoigne (1982) sta poročala, da pri visoki pH vrednosti ozon reagira neselektivno z vsemi organskimi in anorganskimi spojinami, prisotnimi v mediju.
 - Parcialni tlak ozona: Povečanje parcialnega tlaka poveča tudi obseg razgradnje in posledično zmanjša stroške generacije ozona.
 - Kontaktni čas: Čim krajši je, tem bolje je.
 - Prisotnost lovilcev radikalov: Ob prisotnosti HCO_3^- ali huminskih substanc se razgradnja zmanjša.
-

- Temperatura: Z zvišanjem temperature se zmanjša topnost ozona, zato je na voljo manj ozona, kar rezultira v zmanjšani razgradnji (Beltrain et al., 1994).
- Prisotnost katalizatorja: Katalizatorji, kot je TiO_2 povečajo stopnjo razgradnje.
- Kombinacija z drugimi oksidativnimi procesi: UV, H_2O_2 , Fentonov reagent.

Kot je že omenjeno, reaktivni OH radikali, ki nastanejo med AOP, v pitni vodi oksidirajo na ozon odporne snovi, kot so FFS, aromatične snovi in klorirana topila. Na ozonu temelječi AOP so najpogosteje uporabljeni pri pripravi pitne vode, saj so konvencionalni načini priprave manj učinkoviti. Najlažji način spremembe konvencionalnega ozoniranja v AOP je, da podaljšamo reakcijski čas dodajanja ozona, zvišamo pH ali dodamo H_2O_2 . Slednja varianta je najcenejša in najpogosteje uporabljena pri pripravi pitne vode. Druga alternativa je kombinacija ozona z UV svetlobo (Von Gunten, 2003).

Glavna slabost ozoniranja so relativno visoki stroški in kratka življenjska doba ozona (Gogate in Pandit, 2004) ter relativno slaba topnost ozona in nestabilnost v vodi (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). Kljub temu da je ozon močan oksidant, reagira počasi z nekaterimi organskimi spojinami (aromske) in ne pride do popolne oksidacije. Zato je priporočljivo, da ozonaciji sledi še biološka filtracija (aktivno oglje), ki odstrani ostanke razgradnih produktov. Da bi bili procesi ozonacije boljši in tudi ekonomični, so se razvili AOP, kot so $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , TiO_2/UV , Fenton-ov reagent, kjer se tvorijo reaktivni OH radikali, ki so močnejši od molekularnega ozona. Za razliko od ozona so OH radikali zelo neselektivni (Kasprzyk-Hordern et al., 2003).

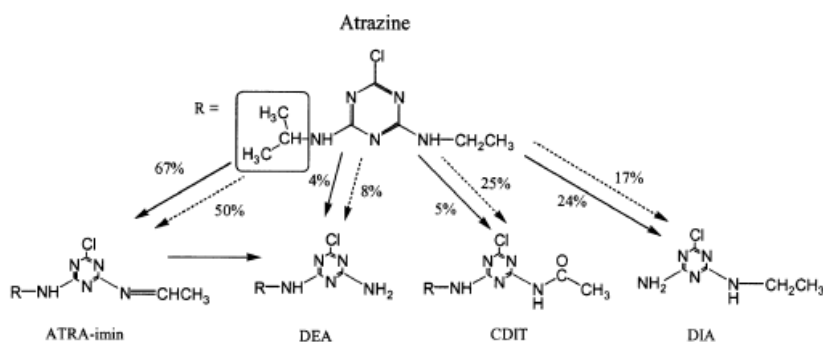
Da je ozon uspešen tudi pri odstranjevanju atrazina je dokazalo mnogo znanstvenikov (Chiron et al., 2000; Camel in Bermond, 1998; Ma in Graham, 1999; Beltran et al. 1994a,b; idr.). Atrazin lahko oksidiramo direktno z ozonom (napade stransko vez na dušikovem ali α -C atomu), ob tem nastanejo dealkilirani in acetoamidni produkti ali pa preko OH radikalov, ki napadejo α -C. Razgradnja atrazina poteka hitro in je podobna razgradnji s fotokatalizo, s tem da je dealkilacija potekala hitreje, saj se je kar 80 % atrazina pretvorilo v popolnoma dealkilirani produkt DEDIA v 90 min, medtem ko je dekloriranacija potekala zelo počasi, glede na vse skozi nizko koncentracijo DEDIHA (slika 15) (Bianchi et al., 2006).



Slika 15: Razgradnja atrazina v procesu ozonacije

Fig. 15: Atrazine degradation under ozonation (Prirejeno po Bianchi et al., 2006)

Beltran s sod. (1994a,b) je delal preskuse z ozoniranjem atrazina pod različnimi pogoji: spreminjal je parcialni tlak ozona, pH in temperaturo ter dodajal lovilce OH radikalov (t-butanol in bikarbonat). Ugotovil je, da imata parcialni tlak ozona in pH velik vpliv na razgradnjo atrazina. Namreč z višanjem tlaka in pH je hitrejša tudi razgradnja atrazina. Vendar se atrazin prične razgrajevati tudi pri pH 2. Temperatura pa zaradi zmanjševanja raztapljanja ozona v vodi nima značilnega vpliva na stopnjo razgradnje atrazina. Namen lovilcev OH radikalov v preskusu je bil pravzaprav blokiranje OH radikalov in s tem onemogočiti radikalsko ozonacijo (če so lovilci OH radikalov prisotni, potem je razgradnja atrazina odvisna le od reakcije z ozonom - direktna ozonacija). Za OH radikale pa tekmujejo z atrazinom tudi razgradni produkti ozonacije, kot so metaboliti atrazina. Razgradnja se naj ne bi zmanjšala, spremeni pa se potek oksidacije atrazina (slika 16) (Von Gunten, 2003). Kasprzyk-Hordern s sod. (2003) in Ma in Graham (1999) pa so ugotovili, da se reakcije ob prisotnosti lovilcev OH radikalov znatno upočasnijo.



Slika 16: Oksidacija atrazina z ozonom (polne puščica) in z OH radikali (črtkasta puščica)

Fig. 16: Oxidation of atrazine with ozone (solid lines) and (von Gunten, 2003)

Zwiener s sod. (1993) je odkril, da je bil glavni razgradni produkt ozonacije atrazina desetilatrazin (30 % začetne koncentracije atrazina), medtem, ko pri kombinaciji UV/O₂/O₃, ni nastalo več kot 2 % DEA.

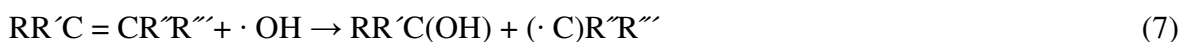
3.3.3 OKSIDACIJA V SISTEMU UV/OZON

Kot najučinkovitejša metoda mineralizacije atrazina se je v preskusih izkazala kombinacija UV/O₃, katere končni produkt je cianurična kislina (Bianchi e tal., 2006; Ma in Graham ,1999; Beltran s sod. 1994a,b). Kemijske reakcije, vključene v UV/ozon oksidacijski proces so naslednje (Zweiner et al., 1993: 248 str.):



Iz raztopljenega ozona v vodi nastane vodikov peroksid (enačba 1), ki ga UV sevanje pretvori v OH radikale (enačba 2). V nevtralni raztopini pa vodikov peroksid disocira v HO₂⁻ (enačba 3), ki naj bi iniciral nadaljnjo pretvorbo ozona v OH radikale (enačba 4 in 5). V kislem mediju je verižna reakcija ozona z vodikovim peroksidom inhibirana. UV razkroj ozona dà skoraj enako količino H₂O₂, ki se v kisli raztopini akumulira, ker je foto-razkroj H₂O₂ približno 100-krat počasnejši od fotolize ozona pri 254 nm, glede na nizki ekstinkcijski koeficient H₂O₂ ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) v primerjavi z ozonom ($\epsilon_{254} = 2900 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Mehanizem delovanja OH radikalov na organsko snov je predstavljen v naslednjih reakcijah (Zweiner et al., 1993: 249 str.):



OH radikali so neselektivni oksidanti, saj reagirajo z večino organskih snovi v vodi, in s tem zmanjšujejo razgradnjo ciljne organske spojine. Kot je bilo že omenjeno, učinek oksidacije OH radikalov zmanjšujejo prisotni lovilci OH radikalov v vodi. Pomembno vlogo igrajo zlasti dikarbonatni in karbonatni ioni, ker so prisotni v koncentracijah nekaj mmol/L in reagirajo z OH radikali z visoko hitrostno konstanto (enačbi 11 in 12). Hitrost razgradnje pesticidov upada z naraščanjem koncentracije lovilcev OH radikalov.

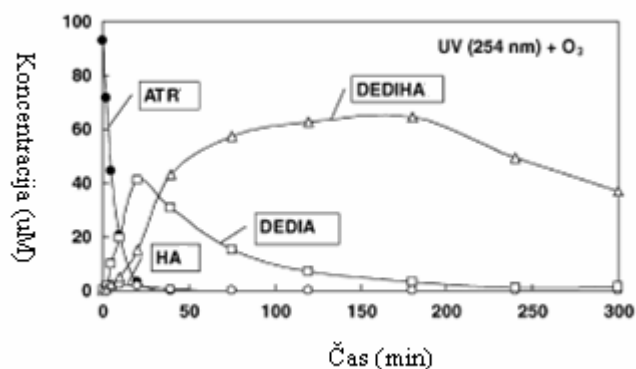


Oksidacijski proces izginevanja herbicida z UV/ozon opisuje enačba 13. Hitrost razgradnje herbicida je vsota treh procesov, ki potečejo med UV/ozon oksidacijo: fotolize, ozonacije in fotolitične oksidacije.

$$\frac{-d[\text{H}]}{dt} = k_p I^a [\text{H}]^b + k_o [\text{O}_3]_l^c [\text{H}]^d + k_u I^e D^f [\text{H}]^g \quad (13)$$

kjer je [H] koncentracija herbicida, I je intenziteta osvetlitve, $[\text{O}_3]_l$ koncentracija ozona v vodi, D je doza ozona, k je konstanta hitrosti fotolize (k_p), ozonacije (k_o) in fotolitične oksidacije (k_u), a-g pa predstavlja red reakcije. Prvi del enačbe označuje fotolizo herbicida, drugi del direktno ozonacijo, tretji del pa opisuje tvorbo OH radikalov in njihovo reakcijo z molekulami herbicida (Zweiner et al., 1993).

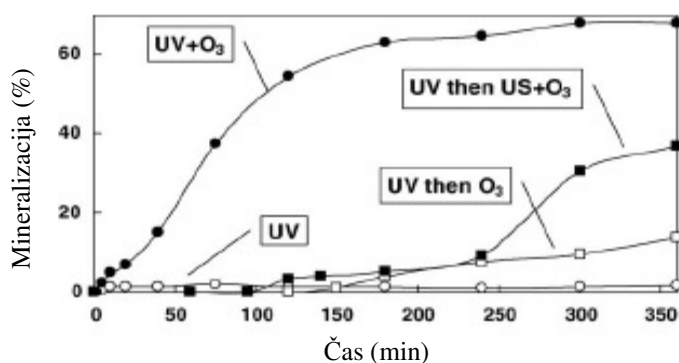
Fotoliza z UV sevanjem pri 254 nm naj bi atrazin razgradila preko deklorinacije, ozon pa preko dealkilacije. Ko je Bianchi s sod. (2006) po 2-urnem osvetljevanju vode z UV v vzorce pričel dovajati še ozon, je že potekla skoraj polna deklorinacija atrazina do HA. V primeru sočasnega UV sevanja in ozoniranja po 6 urah uspešno poteče popolna dealkilacija (produkti so: HA, DEHA in DIHA) in deklorinacija (produkti so: DEA, DIA in DEDIA) s končnim produktom DEDIHA. Dealkilacija naj bi bila celo hitrejša zaradi hitrega napada OH radikala na stranske alkilne verige, kot potek foto-inducirana cepitve C-Cl vezi. DEDIHA se je že po 3 urah pričel deaminirati v cianurično kislino kot končni produkt (slika 17).



Slika 17: Razgradnja atrazina v kombiniranem procesu UV/O₃ (simultano)

Fig. 17: Atrazine degradation under photolysis at 254 nm combined with ozonation (Prirejeno po Bianchi et al., 2006)

Iz slike 18 je razvidno, da se je atrazin v vodni raztopini najhitreje mineraliziral (merjeno s TOC) v procesu fotolitične ozonacije (UV + O₃), vendar ne več kot za 65 %, kar pomeni, da se je razgradil le do cianurične kisline (odstranjenih je bilo pet od osmih ogljikovih atomov).



Slika 18: Odstotek mineralizacije atrazina v procesih fotolize pri 254 nm (UV), fotolitične ozonacije (UV/O₃ simultano), (UV, nato ozon 2 uri kasneje) in UV+ US (ultrazvok)+ O₃

Fig. 18: Percent mineralization attained during atrazine degradation under photolysis at 254 nm (UV) and photolytic ozonation, with ozone bubbling starting either from the beginning of irradiation (UV + O₃), or 2 h later (UV then O₃), also in combination with ultrasound (UV then US + O₃) (Prirejeno po Bianchi et al., 2006)

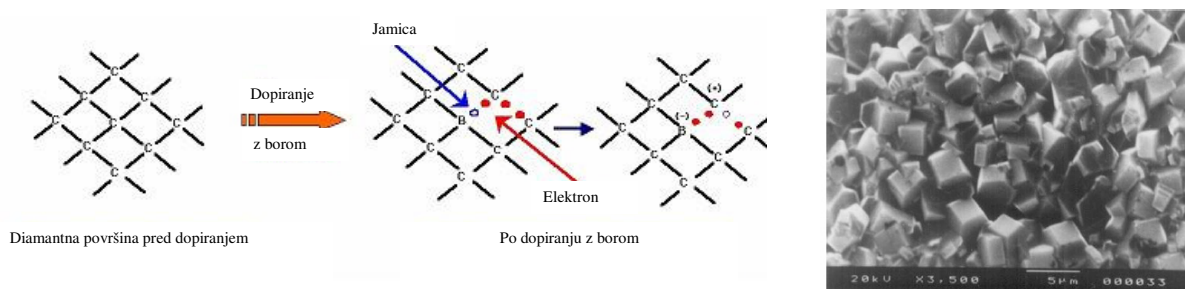
Glavna pot razgradnje atrazina torej poteka preko dealkilacije, tako pri ozonaciji kot tudi fotokatalizi (valovna dolžina 315 do 400 nm), medtem, ko je pri 254 nm potekala deklorinacija. Najvišja stopnja razgradnje atrazina je potekla z fotolitično ozonacijo pri 254 nm.

Zweiner s sod. (1995, 1993) je meril konstante hitrosti UV-fotolize atrazina, DEA in DEDIA v pilotski napravi za pripravo pitne vode. Slednje so se ujemale z računskimi vrednostmi. Po aplikaciji UV/ozona se konstanta hitrosti za razgradnjo atrazina ni dvignila, medtem ko se je za razgradna produkta DEA in DEDIA pospešila. Kinetiko reakcij direktne fotolize in ozonacije ter radikalske razgradnje atrazina v sistemu UV/ozon je proučeval tudi Beltran s sod. (1994a,b), pod različnimi temperaturnim in pH pogoji ter spremenljivim parcialnim tlakom ozona. Pri nevtralnem pH in temperaturi 20°C se je kar 87 % atrazina oksidiralo preko radikalske poti, medtem ko se je z direktno ozonacijo le 1 %.

3.4 ELEKTROKEMIJSKA OKSIDACIJA (EAOP)

Slaba stran konvencionalnih AOP postopkov so relativni visoki obratovalni stroški, dodajanje kemikalij, ter relativno kratka življenjska doba UV žarnic. Novejši procesi, ki se lahko izognejo slabostim konvencionalnih AOP postopkov, so t.i. elektrokemijski napredni oksidacijski postopki (EAOP). Pri slednjih se OH radikali tvorijo elektrokemijsko skozi anodno oksidacijo direktno iz vode, ki jo čistimo. OH radikali, ki imajo zelo visok redukcijski potencial (2,8 V_{NHE}) nastajajo brez dodatkov kemikalij, stroški priprave niso visoki, potrebna je le gonilna moč elektrokemijskih procesov. Anodna oksidacija je postala ena od najbolj obetajočih elektrokemijskih tehnologij pri čiščenju vode, obremenjene z organskimi onesnažili (Kraft et al., 2003)

V zadnjih desetih letih so bile preizkušene elektrokemijske lastnosti različnih elektrod, večinoma za čiščenje odpadne vode (Kraft et al., 2003, Kraft, 2007; Alfaro et al., 2006). Razvili so umetne polikristalne z borom dopirane diamantne elektrode, (BDD= boron-doped diamond), ki so pokazale izjemne mehanične in elektrokemijske lastnosti pri oksidaciji organskih in anorganskih snovi.



Slika 19: Razvoj BDD elektrode in izgled površine

Fig. 19: Development of BDD electrode and its surface (Prirejeno po EREL, 2008)

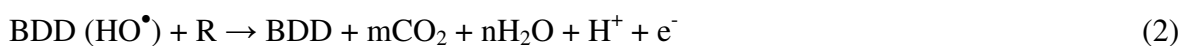
Ostali anodni materiali so se izkazali kot neobstojni, saj se je površinska aktivnost izrazito zmanjšala, sproščali so se strupeni ioni kot je PbO_2 , in večinoma so imeli omejeno življenjsko dobo. BDD pa odlikuje visoka anodna stabilnost in širok potencialni okvir, tako v vodnem kot nevodnem mediju. Njena reaktivnost je posledica tvorbe hidroksilnih radikalov, ki lahko posredno ustvarjajo močne oksidante, kot je vodikov peroksid, peroksidikarbonati, peroksidisulfati, ozon, hipoklorid, idr. BDD se lahko obnaša kot anoda, katoda ali tudi bipolarna elektroda, zato je ta material uporaben za različne procese čiščenja voda, kot tudi dezinfekcijo (Condias, 2007), elektrosintezo, fotoelektrokemijo in elektroanalitične aplikacije (Kraft, 2007). Prevodnost BDD elektrode je odvisna od premaza z diamantom. V nizkih temperaturah se lahko obnaša kot superprevodnik. Diamant je zelo trden material, in zato zelo kemijsko in elektrokemijsko stabilen. Pri preskusih z visokimi koncentracijami kislin (več kot 1 M H_2SO_4 ali očetna kislina), ki delujejo kot elektroliti, pa so ugotovili izrabo (korozijo) diamantne prevleke, ki je bila v veliki meri odvisna od gostote električnega toka. V primeru, da bi bila izraba diamantne prevleke z debelino 1 μm na 900 Ah/cm^2 , bi bila ob gostoti električnega toka 200 mA/cm^2 življenjska doba elektrode le pol leta, medtem ko bi pri zmanjšani gostoti električnega toka na 20 mA/cm^2 podaljšali življenjsko dobo elektrode na 5 let. Torej, četudi za elektrodo uporabimo debelejši diamantni film, bodo delovni pogoji še vedno omejeni za delovanje pri nižji gostoti električnega toka, da ohranimo sprejemljivo življenjsko dobo elektrode (cit. po Kraft, 2007).

Če BDD uporabljamo kot anodo se pri oksidaciji oz. elektrolizi molekul vode (H_2O) tvorijo OH radikali (Boye et al., 2006; Kraft et al., 2003 Alfaro et al., 2006):

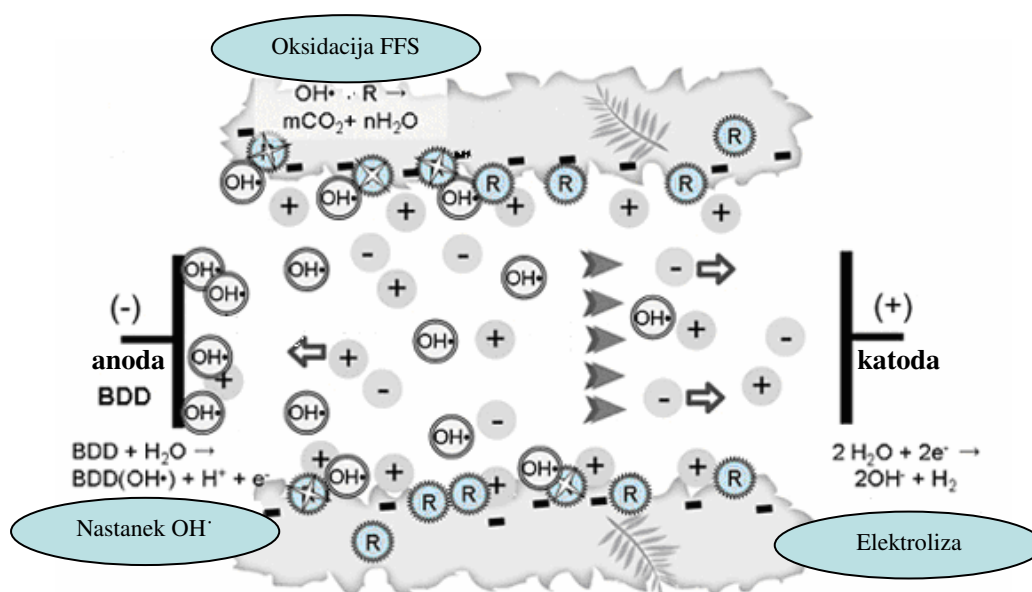


Tudi znotraj BDD elektrode (med anodo in katoda) prihaja do reakcij, vezave OH radikalov na anodo. In od tega, kako močno se OH radikali vežejo na anodo, je odvisna njihova reaktivnost z organsko snovjo (R) v vodi. Ločimo t.i. »neaktivne« elektrode, kjer je vez med anodo in OH radikali šibka, zato je njihova reaktivnost za organsko snov povečana (enačba 2), ter »aktivno« elektrodo, kjer je vez močna, pri tem pa nastaja kisik (enačba 3). Reakcija z OH radikali lahko nato poteka v dveh smereh.

Oksidacija organske snovi:



in nastanek kisika:



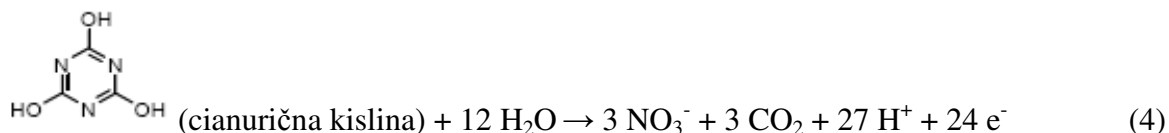
Slika 20: Shematski prikaz procesov na BDD elektrodi

Fig. 20: Schematic diagram of BDD process (Prirjeno po EREL, 2008)

Tudi kisik lahko reagira z organsko snovjo, ob tem pa nastane organski hiperoksid (Alfaro et al., 2006). Končni produkt reakcij, ki potekajo zelo hitro, je CO2 in H2O (Kraft, 2007; Alfaro

et al., 2006). Ta pretvorba organskih snovi je 100 % učinkovita, vse dokler poteka masni pretok med organsko snovjo in elektrodo. Za visoko tokovno učinkovitost mora biti prisotna zadostna količina molekul organske snovi ob diamantni površini anode, da OH radikali lahko reagirajo z njimi. Drugače se OH radikali povežejo v vodikov peroksid, kar zmanjša učinkovitost razgradnje. Da bo zagotovljena mineralizacija organskih snovi, je potreben dovolj visok električni potencial anode, kjer nastajajo OH radikali. Če ima voda, ki jo obdelujemo, nizko prevodnost, je potreben dodaten elektrolit (Kraft, 2007).

Uporaba EAOP za pripravo pitne vode je zaenkrat aktualna le za dezinfekcijo mikrobiološko neustrezne pitne vode. Oksidacija pesticidov oz. atrazina z BDD elektrodo je zaenkrat slabo raziskana. Polcaro s sod. (2005) je hotela ugotoviti, ali je z BDD elektrodo možno razgraditi atrazin (ATR), 2-Cl-4,6-diamino-s-triazin (DDA) in cianurično kislino (CA). Slednja ostaja končni produkt razgradnje z klasičnimi AOP, saj je niti najmočnejša metoda, kot je fotokataliza s TiO_2 , ne razgradi medtem, ko se z elektrokemijskimi procesi razgradi brez vmesnih produktov do CO_2 in NO_3^- (enačba 4). Poudarek testiranj je bil na mehanizmu oksidacije, izbiri najustrežnejših operativnih pogojev za CA razgradnjo.



Preskusi so bili izvedeni pri različnem električnem toku (od 0,3 do 1 A), pri konstantni temperaturi (25°C) in z različnimi začetnimi koncentracijami (70 $\mu\text{g/L}$ ATR, 200 $\mu\text{g/L}$ DAA in 500 $\mu\text{g/L}$ CA). Uporabljeni so bili tudi različni elektroliti in pufri. Trend mineralizacije pa je bil merjen s TOC.

Razgradnja cianurične kisline je bila močno odvisna od pH raztopine, nižja je pri kislem pH-ju. Po drugi strani pa oksidacijski potencial OH radikalov upada z višanjem pH, kar potrjuje nižjo hitrost reakcije pri alkalnem pH. Nitratni ioni (NO_3^-) so v reakciji nastajali po razčlenitvi triazinskega obroča, NH_4^+ pa iz amino skupine. TOC je v procesu upadal, zlasti pri nevtralnem pH, medtem ko so se v raztopini kot posledica oksidacije pojavili klorovi in ClO^- ioni v majhnih količinah.

4 DELOVANJE IN DIMENZIONIRANJE TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE S FFS

4.1 PREDSTAVITEV IN DIMENZIONIRANJE TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE Z ATRAZINOM IN NJEGOVIMI METABOLITI

Namen naloge je bil testirati laboratorijske pilotne naprave, ki se jih lahko uporablja za razgradnjo oziroma odstranjevanje atrazina in njegovih metabolitov iz pitne vode. Na žalost nam ni uspelo testirati membranske tehnologije, zato smo povzeli rezultate Katarine Vavtar (Vavtar, 2004), ki je v svojem diplomskem delu za čiščenje pitne vode, obremenjene z atrazinom uporabila modul reverzne osmoze za hišno pripravo vode.

Postopki čiščenja pitne vode, onesnažene s FFS so v osnovi zelo različni, lahko pa se med sabo kombinirajo in s tem povečajo učinkovitost. Na primer aktivno oglje z UV/ozon, aktivno oglje z nanofiltracijo ali reverzno osmozo, idr. Celo priporočljivo je takšno kombiniranje, saj nobena od tehnologij ni stoddostno učinkovita, namreč slaba stran vseh so stranski produkti razgradnje, ki so lahko ravno tako škodljivi (Guzzella et al., 2002; Chiron et al., 2000).

Velikost oziroma dimenzije naprav določimo glede na število uporabnikov pitne vode ali glede na količino načrpane vode. Ker se sistem za oskrbo s pitno vodo Krško oskrbuje iz štirih vodnih virov, je težko natančno določiti koliko prebivalcev je vezanih samo na zajetje Drnovo, saj se vode na delu primarnega omrežja mešajo. V letu 2007 je bilo na zajetju Drnovo načrpane približno 750.000 m³ vode, kar je 2054 m³/dan oziroma 85 m³/h (23,7 L/sek). Vodo črpajo tri črpalke, ki delujejo izmenično, povprečni pretok je okoli 70 m³/h (20 L/sek), tudi v sušnem obdobju, kar zadostuje za oskrbo uporabnikov. Skupna zmogljivost črpalk pa je 150 m³/h, kar se izkorišča v izrednih razmerah, če npr. nastane velika okvara na omrežju in se porabijo vse zaloge vode v vodohranih in je kasneje potrebno izgube hitro nadomestiti.

V nadaljevanju bomo na kratko opisali tehnološke značilnosti naprave za nanofiltracijo in reverzno osmozo, naprave za ozoniranje z UV osvetljevanjem ter reaktor za elektrokemijsko oksidacijo z BDD elektrodo.

4.1.1 NAPRAVA ZA NANOFILTRACIJO IN REVERZNO OSMOZO

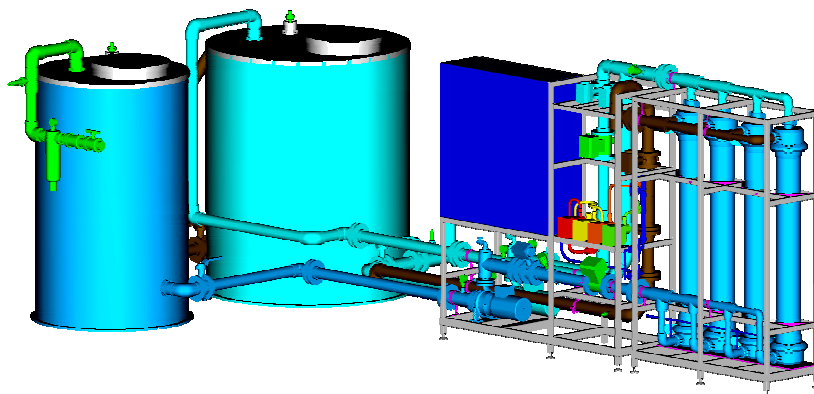
Nanofiltracija (NF) in reverzna osmoza (RO) omogočata odstranjevanje v vodi raztopljenih organskih mikropolutantov, med drugim tudi herbicidov.

Tehnični podatki in tehnološke značilnosti NF in RO naprave so opisani v preglednici 4, ponazoritev sistema in primer NF naprave pa na sliki 21 in 22. Ker v Sloveniji še ni nobene NF ali RO naprave za pripravo pitne vode, smo podatke povzeli po napravi UF, ki je v principu podobna NF, le da so delovni tlaki višji.

Preglednica 4: Tehnične in tehnološke značilnosti NF in RO sistema

Table 4: Technical and technological characteristics of NF and RO system (Prirejeno po napravi za ultrafiltracijo, Strix Inženiring d.o.o., 2004, 2008)

Vodarna Drnovo		
Pretok vode do 100 m ³ /h		
Tlak vstopne vode: < 6bar		
Priključna moč 7 kW, 3 x 400V, 50Hz		
Potrební prostor in oprema	Tehnološki/tehnični opis	
	NANOFILTRACIJA	REVERZNA OSMOZA
Potreben prostor cca 3 x 6 x 3,5 m		
Kapaciteta	Q = 2 x 7 L/s = 2 x 25 m ³ /h vstopne vode (2 vzporedni membranski NF enoti)	
Vstopni tlak	Min. 2,5 bar	
Delovni tlak	Do 6 bar pri T od 5 do 20 °C	6 - 9 bar
Padec tlaka	Od 0,25 do 0,7 bar	
Maksimalni vstopni pretok	Q vst = 50 m ³ /h	
Motnost vstopne vode	5 NTU, kratkotrajno 10 NTU	
Izkoristek NF	65-85 %	65-85 %
Pretok pralne linije	Q pr = 56 m ³ /h + 25 m ³ /h za delovanje ene linije	
Količina pralnih vod	34 m ³ /dan	
Uporaba kemikalij	30 % HCl, NaOCl, 50% Na OH	
Zbiranje odpadnih vod	Bazen 5 m ³ ; d 1000 x 1500	
Nevtralizacija pralne vode	Bazen 2 m ³ , d 1400 x 1600	
Priključki	Vstop na predfilter DN 100, max 82 m ³ /h Izstop filtrirane vode DN 100, 50 m ³ /h Izstop pralne vode DN 100, 60 m ³ /h	
Upravljanje	Daljinski nadzor ali javljanje alarmnih stanj na GSM	



Slika 21: Prikaz sistema za UF

Fig. 21: UF system (Strix, 2004)

Nanofiltracijski proces je postopek cikličnega čiščenja vode, kjer se izmenjujeta cikel filtracije in cikel čiščenja membran, kar je odvisno od kvalitete vstopne vode. V času pranja ene NF enote pade pretok filtrirane vode za polovico. Za zaščito NF membran je na vstopnem delu vgrajen kontinuirano delujoč samoizpirni mehanski zaščitni filter za odstranjevanje snovi večjih od 100 μm .



Slika 22: Enota UF in enota za čiščenje membran in nevtralizacijski bazen

Fig. 22: UF unit and cleaning unit with neutralisation tank (Strix, 2004)

Obratovalni cikel oz. čas filtracije traja 30 min. Ko se filtracija ustavi, se začne čistilni cikel samo s povratno čistilno vodo v smeri od zunaj navznoter ter tako odstrani plast delcev, ki so se nabrali na notranjem ostenju vlakna. Po čiščenju z vodo se popolnoma avtomatizirani sistem vrne v stanje, ko zopet začne s filtracijo. Po preteku določenega števila pranj z vodo, se

v naslednjem ciklu vklopi čiščenje s kemikalijami. Interval je sestavljen iz treh korakov. V prvem koraku se membrane očistijo samo s povratno čistilno vodo. V drugem koraku se v membrane dozira NaOCl, kjer ga pustimo določen čas, da se le-te prepojijo, nakar se sperejo s čisto vodo. Nato se isti postopek ponovi s HCl. Doziranje kemikalij v obeh korakih se izvaja pri hkratnem dotoku čiste vode, vendar pri polovični hitrosti. Po kemijskem čiščenju se števec pranj zopet prestavi v začetni položaj in začne znova odštrevati pranja s povratno čistilno vodo do naslednjega čiščenja s kemikalijami.

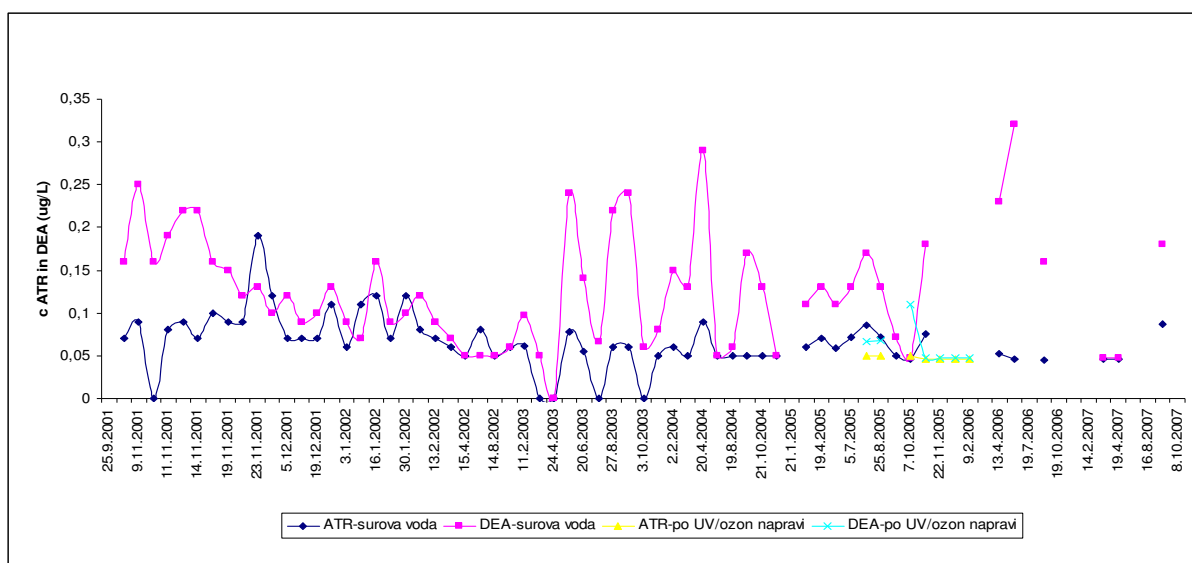
Celotno količino vode, ki se porabi pri čiščenju s povratno čistilno vodo, ujamemo v zadrževalni bazen, vodo, ki se porabi pri kemijskem čiščenju, pa se odvede v nevtralizacijski bazen. Pred vstopom vode v omenjeni bazen se le-tej dozira NaOH (nevtralizacija) in Na₂SO₃ (redukcija klora). Po mešanju v nevtralizacijskem bazenu se voda odvede v odvodnik.

Za NF enotami je vgrajen merilnik motnosti in manometer, lahko tudi UV dezinfekcijska enota ali klorna postaja za uničevanje morebitnih mikroorganizmov, ki so se prebili skozi ultrafiltracijo.

4.1.2 NAPRAVA ZA OZONACIJO Z UV SEVANJEM

V literaturi je na voljo veliko raziskav različnih naprednih procesov oksidacije atrazina, ki jih lahko med sabo kombiniramo. Po rezultatih sodeč, se je kombinacija UV sevanja in ozoniranja za razgradnjo ATR in DEA izkazala kot zelo uspešna, celo najbolj učinkovita.

Opisali bomo obstoječo napravo za ozonacijo z UV, ki stoji na viru pitne vode Kamenje, ki je v upravljanju Komunale Novo mesto d.o.o. in jo primerjali z rezultati naše laboratorijske naprave. Omenjeni vir pitne vode je vseboval presežene koncentracije ATR in DEA (slika 23), zato so se odločili, da vodo čistijo, kljub temu da gre za manjši vir, ki oskrbuje slabih tristo uporabnikov (Zamida, 2008).



Sika 23: Gibanje koncentracij atrazina in desetilatrazina na zajetju Kamenje od leta 2001 do 2007

Fig. 23: Concentrations of atrazine and desethylatrazine in drinking water on water source Kamenje in years 2001 to 2007 (Zamida, 2008)

Tehnični podatki naprave za UV/ozon so opisani v preglednici 5 in primer naprave na sliki 24.

Preglednica5: Tehnične in tehnološke značilnosti naprave za UV/ozon (Prirejeno po napravi za UV/ozon)

Table 5: Technical and technological characteristics of UV/ozone system (Strix Inženiring d.o.o., 2005, 2007)

Vodarna Drnovo	
Pretok vode 100 m ³ /h	
Tlak vstopne vode: < 6bar	
Priključna moč ca. 24 kVA, 400V, 50Hz	
Potrební prostor in oprema	Tehnološki/tehnični opis
Potreben prostor ca. 3 x 6 x 3,5 m	
Ozonski generator Prominet OZVA, z avtomatsko regulacijo kapacitete	P=450 W, 230V, 50-60 Hz, 3 A Kapaciteta: 15 g O ₃ /h Pretok O ₃ : 10-15 m ³ /h (pri konc. 20 g/m ³) (nastaja iz zraka) Tlak generatorja O ₃ : 0,8-2 bar Reakcijski tank: 460 L Hlajenje sistema: 20-60 L vode (T vode mora biti < 35 °C)
Sistem vmešavanja ozona v vodo- injektor statično mešalo, obtočna črpalka, cevovod	Pri pretoku vode 20 m ³ /h in konc. O ₃ 1,7 g O ₃ /m ³ je reakcijski čas 3 min.
UV-C žarnica (val. dolžina 254 nm) visoke intenzitete, tip Dulcodes 300Z, DN250, senzor jakosti sevanja, mikroprocesorska enota	P=320 W, 230 V, 50/60 Hz, pmax=10 bar Max pretok vode 110 m ³ /h, 300 W žarnica, 400 J/m ² , 98% /cm transmisije, do 14.000 ur obratovanja, neodvisna od temperature

»se nadaljuje...«

»...nadaljevanje«

Potrebni prostor in oprema	Tehnološki/tehnični opis
Odžračevala posoda GFK s prevleko 42 x 82"	
Odžračevalni ventil AIS 316 Ti, 3/4" (3-krat)	
Ogljeni filter za adsorpcijo -posoda, 55 x 104", PN8, GFK (2-krat)	
Aktivno oglje za adsorpcijo (3,5 m ³)	
Katalitični sežig ostanka ozona iz odpadnega zraka	
Meritev ozona v zraku	
Meritev ozona v vodi (pretvornik, merilna elektroda, pretočna armatura, kabel)	
Cevne povezave, konzole za opremo-ocena	
Krmilna omara s procesorjem in možnostjo povezave na Scado	



Slika 24: Dulcodes Z UV naprava in generator ozona Ozonfilt

Fig. 24: Dulcodes Z UV system and ozone generator Ozonfilt (Vir: Prominent, 2008a,b)

Voda iz zajetja se lahko direktno pretoči skozi reakcijski tank, kjer se dovaja ozon, temu sledi ogljeni filter, ki adsorbira razgradne produkte, nato pa gre voda še skozi UV sistem.

Ko je pričela naprava UV/ozon na zajetju Kamenje delovati (avgusta 2005), se je koncentracija DEA znižala (slika 23), čeprav se je v dveh vzorcih še pojavila presežena koncentracija. Rezultati kažejo, da naprava služi svojemu namenu, čeprav so se v času preskusnega obratovanja spopadali z različnimi težavami. V prvem letu so zamenjali UV žarnico in aktivno oglje, ki ga je ozonirana voda oksidirala. Napravo so v maju 2006 izklopili

zaradi bojazni, da v procesu ozonacije nastaja strupeni nitrozamin iz aktivne snovi tolilfluamid (pripravek Euparen M) (Odločba komisije o določitvi zaščitnih ukrepov uporabe fotofarmaceutskih sredstev, ki vsebujejo tolilfluamid..., 2007).

4.1.3 REAKTOR (ELEKTROCELICA) Z BDD ELEKTRODO

Elektrokemijska oksidacija onesnažil ni nekaj novega, saj se zelo uspešno uporablja za razgradnjo močno organsko onesnaženih odpadnih vod v industriji. Kot najbolj obstojne in stabilne pri oksidaciji raznih onesnažil so se izkazale z borom dopirane diamantne elektrode, ki so primerne tudi za dezinfekcijo pitne vode.

Elektrokemijsko oksidacijo atrazina in njegovih metabolitov v pitni vodi z BDD elektrodo je preskušalo malo znanstvenikov, v Sloveniji pa še nihče, saj pitna voda ne vsebuje organskih onesnažil v tako veliki meri kot industrijske odpadne vode. Poleg tega je potrebno očistiti večje količine vode, zato je ekonomičnost priprave pitne vode na tak način vprašljiva.

Tehnični podatki naprave za elektrokemijsko oksidacijo z BDD elektrodo so opisani v preglednici 6 s prikazom naprave na sliki 25. Podatke o napravi smo povzeli iz naprav za čiščenje odpadnih vod firme Condias.



Slika 25: Primer hišnega in mobilnega reaktorja Condiacell

Fig. 25: Condiacell reactor on customers demand and mobile Condiacell system (Condias, 2008)

Preglednica 6: Tehnične značilnosti naprave za elektrokemijsko oksidacijo z BDD elektrodo

Table 6: Technical Characteristics of BDD system

Vodarna Drnovo	
Pretok vode do 1- 100 m ³ /h	
Tlak vstopne vode: < 6bar	
Priključna moč ca. 25 kW	
Potrebni prostor in oprema	Tehnološki/tehnični opis
Elektrokemijska celica z BDD elektrodo	Z borom dopirana diamantna anoda in katoda iz nerjavečega jekla (nikel, silicij) Debelina anode: 0,4 - 10 mm; dolžina: 0,5 - 1 m; Debelina diamantne prevleke do 20 µm Razdalja med anodo in katodo: 1 - 4 mm Upornost: 100mΩcm, pH: 0-11 Temperatura vode: 10-35°C (max 70 - 90°C) Gostota el. tok: max 500 mA/cm ² * Prevodnost vode: < 500µS/cm ²
Rezervoar za vodo	1 m ³
Kemijsko inertne črpalke za črpanje in kroženje vode v sistemu	
Regulator električnega toka	25 kW
Merilci temperature, pH, senzori nivoja vode, optični senzori	
Aktivno ali pasivno vodno hlajenje	
Fazni tekočinski separator	
Krmilna omara s procesorjem in možnostjo povezave na Scado	

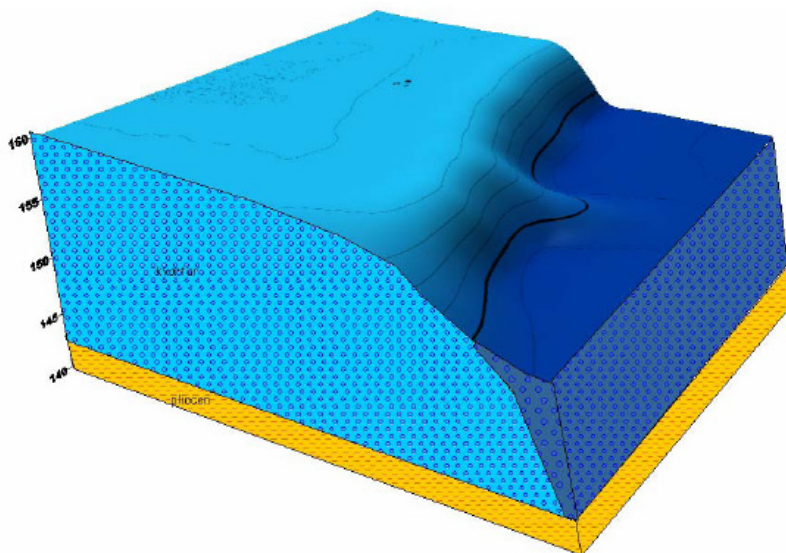
* Gostota el. toka > 30 mA/cm² naj ne bi bila ekonomska upravičena, saj je potrebno povečati el. tok

5 VODONOSNIK KRŠKEGA POLJA

5.1 HIDRODINAMIČNE ZNAČILNOSTI VODONOSNIKA KRŠKO POLJE

Vodno telo podzemne vode Krška kotlina, ki se nahaja na območju aluvialnega prodnatega zasipa reke Save, ima značilno povezavo s površinskimi vodami in ga sestavljajo trije vodonosniki. Krško polje je vodonosni sistem vezan na medzrnski vodonosnik kvartarne in terciarne starosti, ki se nahaja pod aluvialnimi nanosi rek Save in Krke ter njunih pritokov. V terciarnih plasteh mestoma nastopajo peski in prodi, ponekod pa tudi apnenci z razpoklinsko ali kraško poroznostjo. Vodonosnik je obširen in lokalni, nizko do srednje izdaten. Hidrodinamsko mejo med prvim in drugim vodonosnikom predstavljajo slabše prepustne glinaste plasti, zaradi tega je hidravlična povezava med obema vodonosnikoma možna (ARSO, 2007).

Prodno-peščeni vodonosnik zavzema velike površine in ga je lokalno nemogoče opredeliti. Ocenjena površina vodnega telesa znaša približno $4,1 \text{ km}^2$, njegov volumen pa okoli $700 \times 10^6 \text{ m}^3$.



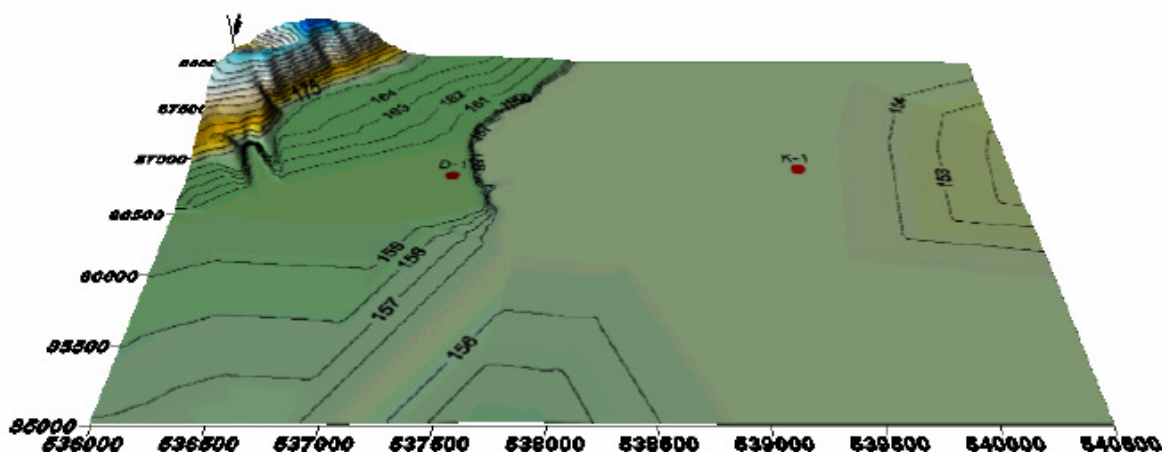
Slika 26: Tridimenzionalni geološki model ožjega območja vodnjaka Drnovo

Fig. 26: Threedimensional geological model of nearby area of the water source Drnovo (GeoAqua, 2005)

V njem se formira podzemna voda s prostim nivojem na koti okoli 148 m, kar se ujema z nivojem reke Save. Dotoki vode v vodonosnik se začnejo na kotah pod 148 m ter z globino še naraščajo. Površinski tok reke Save je v stalni povezavi z nivoji podzemnih vod. Ne glede na nizke ali visoke vode, Sava napaja prodni vodonosnik. Razlika je le v tem, da ob nizkih vodostajih podzemne vode gravitirajo proti reki, vendar se ta vpliv čuti samo 1 km od rečnega korita. Ob visokih vodah je smer podzemnih vod diagonalna ali celo vzporedna glede na površinski tok reke Save. Povprečna prepustnost karbonatnega vodonosnika na območju vrtin znaša $0,225 \text{ m}^2/\text{s}$, koeficient prepustnosti pa je $1,45 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, kar pomeni, da je vodonosnik dobro vodoprepusten.

Za popolno vodno bilanco je potrebno upoštevati prispevek padavin na danem območju vodnega telesa. Ob upoštevanju površine vodonosnika $4,1 \text{ km}^2$, lahko ocenimo, da v vodno telo priteka dodatnih 27 L/s (padavine). Iz tega je razvidno, da dinamične zaloge vodnega telesa znašajo 792 L/s. Iz vodnjaka na Bregah se eksploatira maksimalno 25 L/s, iz vodnjaka Drново pa 35 L/s podzemne vode, kar predstavlja le 0,75 % celotnih dinamičnih zalog.

Vodnjak Drново se nahaja ob gramoznici Kamnica, nekaj 100 m severno od Drnovega. Vodnjak skupaj z vodnjakom Brege predstavlja glavni vir pitne vode za mesto Krško in okoliške vasi na Krškem polju (GeoAqua, 2005).



Slika 27: Lega vodnjakov Drново D-1 in Brege K-1

Fig. 27: Position of the water source Drново D-1 and Brege K-1 (GeoAqua, 2005)

5.2 NARAVNA OBČUTLJIVOSTI IN OGROŽENOST VODONOSNIKA

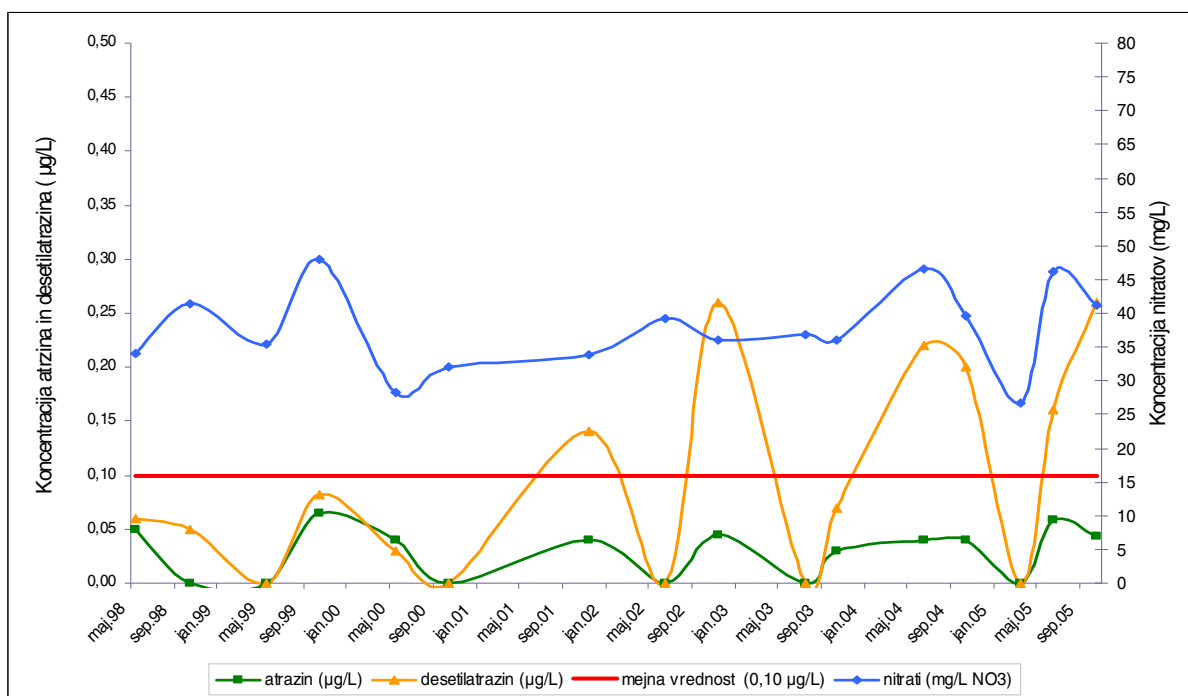
Tla nad vodonosnikom so na celem območju prodno peščena, deloma tudi s tanko plastjo gline. Debelina le-te se giblje okoli 0,5 m do nekaj metrov. Nenasičeno in zasičeno cono v vodonosniku predstavljajo prodni sedimenti. Osnova prodnikom in peskom pa so karbonatne kamnine.

Osnovni kriteriji za določitev stopnje ranljivosti vodnega telesa so: vrsta tal nad vodonosnikom in njegovega prispevnega območja, geološka sestava zasičene in nenasičene cone, debelina nenasičene cone, zgradba in vrsta vodonosnika, razporeditev površinskih vod in povezanost z vodonosnikom, geomorfološke značilnosti vodonosnika in prispevnega območja. Vodonosnik je ocenjen kot zelo ranljiv.

Celotno območje vodnega telesa obeh vodnjakov pokrivajo kmetijske in travniške površine z manjšimi zaselki in vasmi. Intenzivno kmetijstvo predstavlja razpršeni vir onesnaženja s agrokemikalijami. Točkovne vire onesnaženja lahko iščemo predvsem v zaselkih z neurejeno kanalizacijo in na območjih industrijskih obratov in delavnic, kakor tudi v neurejenih gramoznicah. Zaradi velikih dinamičnih zalog vodonosnika trenutne količine črpane vode ne predstavljajo večjega problema. Lahko rečemo, da je vodno telo, iz katere zajemata vodnjaka Brege in Drnovo podzemno vodo, relativno ogroženo zaradi svoje zgradbe in načina pretakanja podzemne vode. Edina učinkovita zaščita pred poslabšanjem kvalitete vode je striktno upoštevanje določil na vodovarstvenih območjih. Vodna vira sta varovana z Odlokom o varstvu podzemne vode na območju varstvenih pasov črpališča Krško (Dol. List 12/85) (Geoqua, 2005).

5.3 KEMIJSKO STANJE VODONOSNIKA

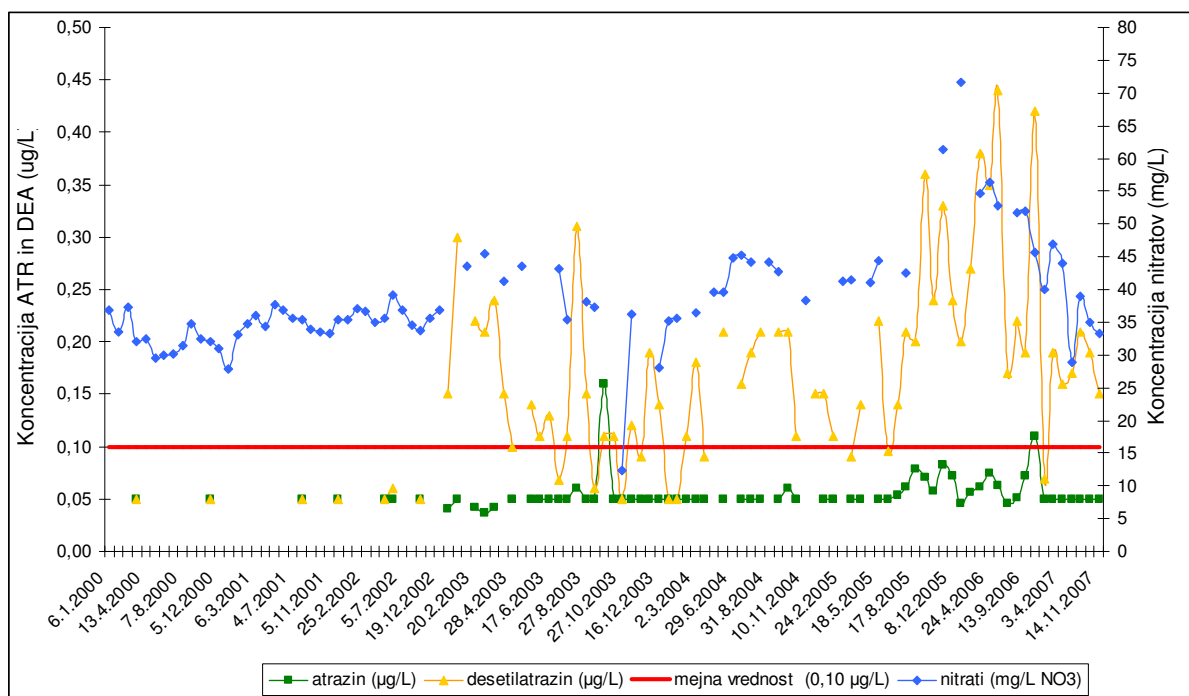
Od leta 1998, odkar se izvaja monitoring podzemnih voda v RS, pa do leta 2005 je bil v vodonosnem sistemu Krško polje ugotovljen trend povečevanja vsote nekaterih FFS, zlasti desetilatrazina. Za merilno mesto Drnovo (črpališča pitne vode) je bila podana ocena, da kemijsko stanje podzemne vode ni ustrezno (ARSO, 2007).



Slika 28: Gibanje koncentracij atrazina, desetilatrazina in nitratov v podtalnici na merilnem mestu Drново od leta 1998 do 2005

Fig. 28: Concentrations of atrazine, desethylatrazine and nitrates in ground water on water source Drново in years 1998 to 2005 (Monitoring podzemnih voda, ARSO, 2006)

Redni nadzor nad kvaliteto pitne vode na zajetju Drново izvaja komunalno podjetje Kostak d.d., ki upravlja z vodnim virom. Spremljanje atrazina in njegovih metabolitov desetilatrazina in desizopropilatrazina se je do leta 2003 izvajalo le poredkoma, in sicer v okviru razširjenih analiz pitne vode. Koncentracije ATR in DEA v letih 1998 do 2002 niso presegale predpisane mejne vrednosti 0,10 µg/L (Pravilnik o pitni vodi), ki je v Sloveniji začela veljati s 1.1.2003. Od leta 2003 dalje pa se je kemijsko stanje pitne vode iz vodnih virov na Krškem polju poslabšalo (slika 28 in 29) zaradi preseženih koncentracij ATR in DEA pa tudi nitratov.



Slika 29: Gibanje koncentracij atrazina, desetilatrazina in nitratov v pitni vodi na zajetju Drnovo od leta 2000 do 2007 (Kostak, 2007)

Fig. 29: Concentrations of atrazine, desethylatrazine and nitrates in drinking water on water source Drnovo in years 2000 to 2007 (Notranji nadzor, Kostak, 2007)

Za atrazin so bile vrednosti presežene le pri vzorčenju septembra 2003 na črpališču Brege (0,34 $\mu\text{g/L}$) ter na črpališču Drnovo (0,16 $\mu\text{g/L}$). V letu 2004-05 so bile vrednosti na vseh mestih vzorčenja na meji določljivosti. V letu 2006 pa je bil ATR (enkrat) presežen na zajetju Drnovo. V letu 2007 so bile koncentracije na meji zaznavnosti.

Za desetilatrazin so bile vrednosti presežene v letu 2003 na črpališču Brege v večini vzorcev (največ do 0,20 $\mu\text{g/L}$), na črpališču Drnovo skoraj v vseh vzorcih (največ do 0,31 $\mu\text{g/L}$), ravno tako v letu 2004. V letu 2005 je bila povprečna vrednost DEA na Bregah 0,098 $\mu\text{g/L}$ (v letu 2004: 0,070 $\mu\text{g/L}$), na Drnovem pa 0,194 $\mu\text{g/L}$ (v letu 2004: 0,16 $\mu\text{g/L}$). V letu 2006 se je stanje poslabšalo, povprečna vrednost na Bregah je bila 0,265 $\mu\text{g/L}$ in na Drnovem 0,293 $\mu\text{g/L}$. V letu 2007 so se rezultati analiz izboljšali, saj je bila na Drnovem povprečna vrednost 0,16 $\mu\text{g/L}$ in na Bregah 0,14 $\mu\text{g/L}$ (Poročilo o nadzoru pitnih vod... Harlander, 2003-06).

Zaradi tako visokega odstopanja od mejnih vrednosti je Inštitut za varovanje zdravja (IVZ) leta 2005 podal strokovno mnenje v zvezi z izdajo dovoljenja za uporabo pitne vode iz sistema za oskrbovanje s pitno vodo Krško, v katerem koncentracija DEA presega mejno vrednost. Poleg ukrepov, ki jih je upravljavec sistema Kostak d.d. že opravil (zniževanje koncentracije DEA v pitni vodi, obveščanje uporabnikov, idr.), je bil predlagan tudi pogostejši nadzor (dodatno spremljanje), ki je vključeval večje število analiz na ATR in DEA na omrežju sistema, to je pri uporabnikih. Koncentracije ATR in DEA v pitni vodi pa ne smejo presegati več kot 0,20 µg/L. Upravljavec je moral nadaljevati z aktivnostmi iz leta 2004, ter do junija 2005 dopolniti načrt sanacije za zmanjšanje koncentracije DEA, ki je vključeval ukrepe, terminski plan za izvedbo aktivnosti, program spremljanja načrta sanacije in stroške za njegovo izvedbo. Na podlagi tega Ministrstvo za zdravje lahko izda dovoljenje za uporabo vode, vendar za največ tri leta (IVZ, 2005). Kot je razvidno iz slike 24, koncentracije DEA še vedno presegajo mejno vrednost, kljub zmanjšanju črpanja vode iz zajetja Drnovo (uporaba bolj kvalitetnega vira Rore), obveščanje uporabnikov, sodelovanje s kmetijskimi in inšpekcijskimi službami, itd. Mnenje IVZ je, da je dolgoročno edini ukrep, ki bi rešil problem onesnaževanja podtalnice s FFS, njihova popolna prepoved uporabe na vodovarstvenem območju.

Upravljavec vodnih virov na Krškem polju pa krši zakonodajo, saj je iz zdravstvenega vidika voda iz zajetja Drnovo, ki je namenjena za pitno vodo, neustrezna. Zato ima na voljo več možnosti: ali vodo iz obeh vodnjakov; Drnovo in Brege, izkorišča le za tehnološko vodo, za kar je dovolj veliko povpraševanje, saj se na bližnjem območju vse bolj širi industrijsko gospodarstvo ali pa uporabi ustrezno tehnologijo za čiščenje vode, onesnažene s FFS in nitrati, hkrati pa jo še mehča. Slednje pa je pa tudi namen te naloge.

6 MATERIALI IN METODE DELA

6.1 MATERIALI IN APARATURE

6.1.1 VODA

V preskusih smo uporabljali surovo vodo iz zajetja Drnovo na Krškem polju, ki je glede na podatke iz notranjega nadzora nad pitno vodo komunalnega podjetja Kostak d.d. in državnega monitoringa vsebovala najvišje koncentracije atrazina in desetilatrazina. Voda je bila natočena v Duran rjave steklenice (zaradi zahtev analiznega laboratorija Vodovod-kanalizacija Ljubljana) z volumnom ca. 1 L in v času preskusov skladiščena (največ 1 teden) v hladilniku v laboratoriju Centra za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) na Oddelku za agronomijo Biotehniške fakultete. Koncentracije DEA v vodi iz zajetja Drnovo (surova voda) so se v času preskusov gibale od 140-160 ng/L, koncentracije ATR pa okoli 40 ng/L.

Osnovne lastnosti vode, ki smo jo uporabili v preskusih, so navadno odraz trenutnega vzorca vode, saj se vrednosti stalno spreminjajo (preglednica 7). Poročilo razširjene analize vode iz zajetja Drnovo je v prilogi C.

Preglednica 7: Osnovne lastnosti vode iz zajetja Drnovo

Table 7: Characteristics of groundwater from Drnovo

Parameter	
Temperatura (°C)	11,9
pH	7,3
Prevodnost (µS/cm)	625
Celotni organski ogljik (TOC) (mg/L)	0,67
Trdota (°N)	21,2
Motnost (NTU)	< 0,1
Barva (m ⁻¹)	< 0,1
Okus	sprejemljiv
Vonj	sprejemljiv
Amonij (mg/L NH ₄ ⁺)	< 0,02

»se nadaljuje...«

»...nadaljevanje«

Parameter	
Nitrati (mg/L NO ₃ ⁻)	50,8*
Nitriti (mg/L NO ₂ ⁻)	< 0,01
Mangan (µg/L Mn)	0,21
Železo (µg/L Fe)	< 40
Bromat (mg/L BrO ₃)	< 20
Koliformne bakterije (CFU/100 ml)	0

* parameter presegel mejno vrednost (50 mg(L))

6.1.2 REAKCIJSKI REZERVOAR VODE

Stekleni baloni z volumnom 6 L so predstavljali reakcijski rezervoar vode (vodohran) sistema UV/ozon in sistema elektrolize z BDD elektrodo. Napolnjene so bile z vzorcem vode (maksimalno do 5,5 L), ki je krožila v sistemu. Posode smo zaradi korozivnosti ozona zamašili s silikonskim zamaškom, ki smo jih ovili s teflonskim tesnilnim trakom. Vsaka od reakcijskih posod je bila postavljena na magnetno mešalo, da se je voda v posodi ves čas mešala. V zamaške smo zavrtali 4 luknje, kamor smo namestili plastične cevke, ki smo jih povezali v sistem s PVC cevmi. Vodo v sistemu je poganjala peristaltična črpalka 1, peristaltična črpalka 2 pa je bila namenjena odvajanju vzorcev obdelane vode v steklenice.

6.1.3 OZON

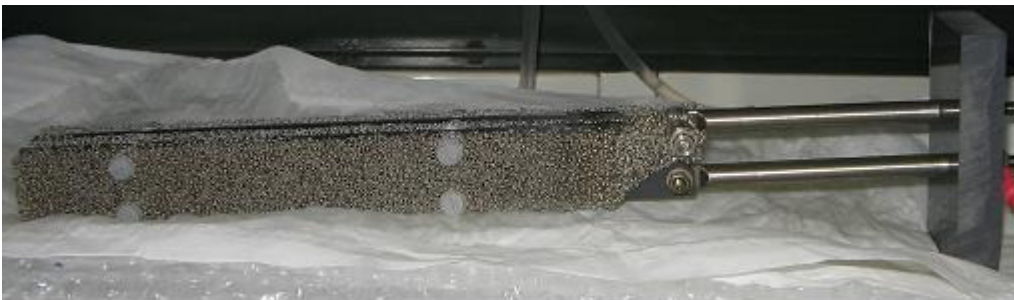
Ozon smo pridobivali s pomočjo ozonatorja (V-4, Crystal Air, Surrey, Britanska Kolumbija, Kanada), naprave, ki je omogočala proizvodnjo O₃ iz O₂, ki smo ga s pretokom 45 L/min dostavljali v ozonator. Dotok ozona smo uravnavali z rotametrom. Na podlagi predhodnih preskusov je ugotovljeno, da pri procesu ozonacije, ki poteka v stekleni posodi s poroznim pršilcem oz. difuzorjem, lahko v vodni raztopini dosežemo koncentracijo ozona do 14,2 ± 1,2 mg/L. Koncentracija ozona je bila določena s pomočjo indigo kolorimetrične metode (APHA) (Finžgar in Leštan, 2006).

6.1.4 UV ŽARNICE

V preskusu smo uporabili tri nizkotlačne (prepušča le valovno dolžino 254 nm) UV žarnice (MK-8, Lenntech, Delft, Nizozemska) dolžine 320 mm, 8 W, ki so bile umeščene v kvarčno steklo ter ohišje iz nerjavečega jekla. Tok vode skozi žarnico je lahko maksimalno 4 L/min. UV žarnico smo ohlajali z vodo v PVC ceveh, ovitih okoli ohišja.

6.1.5 BDD ELEKTRODA

Pri preskusu smo uporabili EAOP[®] TEST KIT (Condias, Conductive diamond products, Nemčija), primeren za uporabo tako v industriji kot v laboratoriju. BDD elektrodo sestavljajo 2 DIACHEM anodi (z borom dopirana diamantna prevleka) s skupno površino 200 cm² in 3 spužvaste nikljeve katode (slika 30). Elektroda dopušča maksimalni električni tok 15 A. Ker se na katodi sprošča vodik (nastane ga 0,4 L ob kapaciteti 1 Ah), se je preskus izvajal v prezračevalni komori. Uporaba elektrolita z visoko prevodnostjo lahko zmanjša električno napetost, pri tem pa se sprošča toplota. Tudi dodatek soli poveča prevodnost, in s tem zmanjša energijo, potrebno za proces (Condias, navodila za uporabo elektrode).



Slika 30: BDD elektroda

Fig. 30: BDD electrode

6.1.6 OSTALA OPREMA

- Peristaltična črpalka Easy-load 7700-50 z regulatorjem hitrosti Masterflex (Cole-Parmer instrument company)
 - Magnetno mešalo Rotamix S-10 (Tehtnica)
-

- Napajalnik oz. regulator toka Elektronik Invent LPS 40-10 (izhodna moč: 0 - 400 W, izhodna napetost: 0 - 40 V, izhodni tok: 0 - 10 A)
- Merilec pH Hanna Combo pH & EC
- Merilec temperature Hanna HI 92840 C
- Plinskim kromatograf z masnim spektrofotometrom 17A/QP 5050 GC-MS z avtomatskim podajalnikom AOC 20i, Shimadzu, Japonska
- UV spektrofotometer DR2800, Hach-Lange, Anglija

6.2 PRESKUS RAZGRADNJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA Z UV/OZON POSTOPKOM

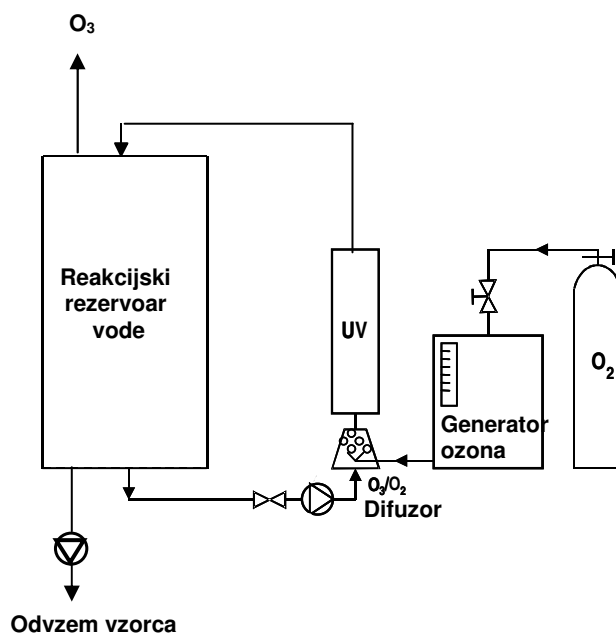
6.2.1 LABORATORIJSKI PRESKUS NA PILOTNI NAPRAVI UV/OZON

Za razgradnjo ATR in DEA v pitni vodi pa tudi nitratov smo sestavili laboratorijsko pilotno napravo hišnih dimenzij. Tehnološke lastnosti naprave so predstavljene v preglednici 8 in shematski prikaz na sliki 31.

Preglednica 8: Tehnološke lastnosti UV/ozon naprave

Table 8: Technical characteristics of the UV/ozone plant

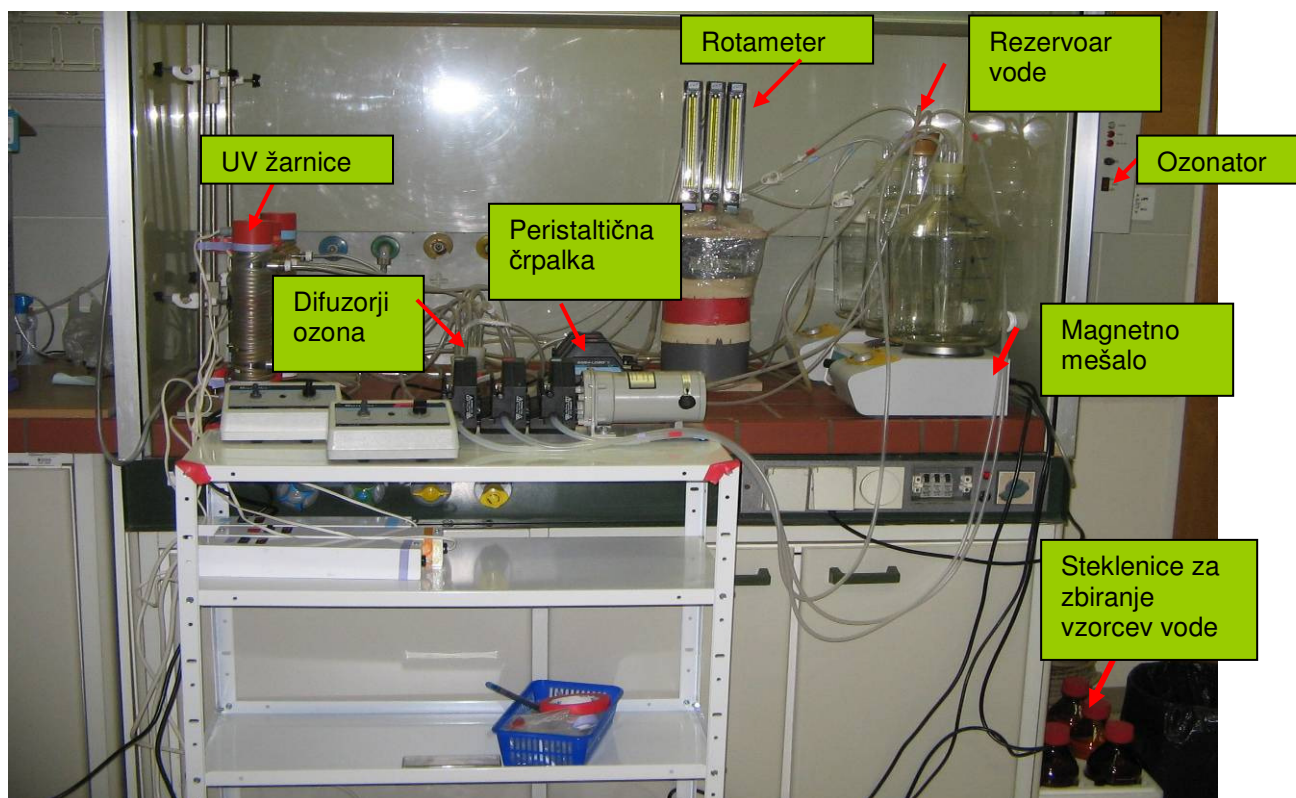
Tehnološke lastnosti	
Nizkotlačna živosrebrova UV žarnica (Lenntech):	Tip MK-8
Električna moč	8 W
Emisijski spekter	254 nm
Hidravlični zadrževalni čas v UV/ozon reaktorju	1 min
Volumen UV/ozon reaktorja	400 mL
Uporaben volumen reakcijskega rezervoarja vode	max 5,5 L
Koncentracija ozona v vodi	14,2 ± 1,2 mg/L
Hitrost pretoka vode skozi UV/ozon sistem	400 mL/min



Slika 31: Shematični prikaz pilotske naprave za UV/ozon

Fig. 31: Schematic diagram of the UV/ozone pilot plant

Sistem UV/ozon (slika 32) so sestavljali trije reakcijski rezervoarji z vodo, ki je imela različno koncentracijo DEA, pod katerimi so bila nameščena magnetna mešala, ki so mešala vodo. Iz rezervoarja so ločeno vodile PVC cevke preko črpalke 1 do difuzorjev ozona, ki so bili povezani vsak s svojo UV žarnico. Peristaltična črpalka 2 pa je služila za odvzem vzorca obdelane vode iz rezervoarja. Na izhodu iz UV žarnic smo na vsakih 10 min merili temperaturo vode v sistemu. Rezultati meritev so prikazani v prilogi A1. Za ustavitev sistema smo najprej izklopili ozonator in UV žarnice in nato črpalko 1. Črpalko 2 smo vklopili le ob odvzemu vzorca obdelane vode. Ker je ozon v večjih koncentracijah zdravju škodljiv, smo preskus izvajali v prezračevalni komori in spremljali koncentracijo ozona v laboratoriju z ozonometrom. Vsak rezervoar je imel na zamašku narejen odduh, da se v sistemu ni ustvarjal prevelik tlak.



Slika 32: Pilotna naprava UV/ozon

Fig. 32: UV/ozone pilot plant

Kot prikazuje preglednica 9, smo preskus UV/ozon zasnovali v zaprti procesni zanki s tremi preskusi v eni ponovitvi. Čas, ki ga potrebuje voda iz rezervoarja, da preide skozi celo napravo imenujemo cikel. Po določenem času smo odvzeli iz sistema 1 L vzorca, zato se je volumen tretirane vode vse bolj zmanjševal, hkrati pa skrajševal tudi čas cikla (iz 15 na 5 min). Voda je bila najprej izpostavljena ozonu in nato z zamikom nekaj sekund še UV sevanju, kar skupaj imenujemo reakcijski čas v reakcijski enoti (1 min na cikel).

Preglednica 9: Preskusne kombinacije UV/ozon sistema

Table 9: Combination of experimental trials in UV/ozone system

Preskus	Reakcijski čas/št. ciklov	Koncentracija DEA (ng/L)	Koncentracija ATR (ng/L)
1	1-5 min/ 1-5 ciklov	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 200 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)
2	1-5 min/ 1-5 ciklov	surova voda + dodatek DEA (skupna koncentracija ca. 400 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)
3	1-5 min/ 1-5 ciklov	surova voda + dodatek DEA (skupna koncentracija ca. 600 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)

Najprej smo izvedli preliminarne poskuse, da bi videli kako hitro poteka razgradnja ATR in DEA. Ker se je tudi DEA, katerega koncentracija v vodi je bila 10-krat višja od koncentracije ATR, razgradil pod mejo zaznavnosti že v prvih 5 minutah tretiranja z UV/ozon, smo se nadalje osredotočili na interval prvih 5 minut. Nato smo preskusili s tremi začetnimi koncentracijami DEA in nespremenjeno koncentracijo ATR (kot je bila v surovi vodi) v treh paralelah. Zaradi dragih analiznih preiskav vzorcev vode, smo se odločili, da bomo testirali 3 različne začetne koncentracije DEA (200, 400 in 600 ng/L) pod istimi pogoji, z reakcijskim časom 1-5 minut.

Pri preskusu 1 smo uporabili surovo vodo iz zajetja Drnovo s koncentracijo ATR in DEA, ki je bila trenutno prisotna v vodi (v rangi od 150-200 ng/L). Pri preskusu 2 in 3 smo v surovo vodo dodali primarno standardno raztopino DEA v acetonu (10 µg/L), da smo dobili dva- in trikratno koncentracijo DEA v vodi, to je približno 400 ng/L in 600 ng/L. V rezervoarje smo dali magnetna mešala, ki so vodo mešala vsaj 1 uro, da smo dobili homogeno raztopino.

Ko smo v reakcijske rezervoarje pripravili ustrezne raztopine, povezali vse cevke v zaprto zanko, smo najprej zagnali peristaltično črpalko 1, ki je s hitrostjo 400 mL/min pognala vodo iz rezervoarja preko difuzorja s frito (izboljšana ozonacija) v UV žarnico. Prehod vode skozi sistem UV/ozon je omogočil nastanek OH radikalov, ki delujejo kot močan oksidant. Ob vsakem ciklu se v vodi raztopljeni organski snovi bolj razgradi, kar pojasnujemo z nižjo koncentracijo določene snovi v obdelani vodi. Da bi v reakcijski enoti (UV/ozon) dosegli zadrževalni čas 1 minute, smo vzdrževali pretok vode skozi celoten sistem 400 mL/min. To je čas v katerem je celoten volumen vode v rezervoarju prešel skozi UV/ozon enoto. Kot je bilo že omenjeno, smo glede na izračun določili čas, v katerem smo odvzeli posamezen vzorec obdelane vode iz sistema. Prvi odzem (1 min reakcijskega časa) smo opravili po prvem ciklu (po 15 min), vsak nadaljnji cikel oz. odzem vzorca se je skrajšal za 2 min in pol, z zadnjim odvzemom po 50 minutah. Odzem vzorcev obdelane vode je omogočala črpalka 2, ki je črpala (z max hitrostjo) vodo ločeno iz vsakega rezervoarja v svojo steklenico (ca. 1 L), ki smo jo označeno shranili v hladilniku za nadalje analize na ATR in DEA. Hkrati smo vzeli tudi do 10 mL vode za kasnejše določevanja nitratov. Vsakih 10 minut pa smo odčitali temperaturo vode v cevkah, takoj za vsako UV žarnico, da bi videli, koliko se voda ogreva v UV/ozon enoti. Na koncu preskusa je v rezervoarju ostalo le dobrega pol litra vode.

6.3 PRESKUS RAZGRADNJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA Z ELEKTROLIZO Z BDD ELEKTRODO

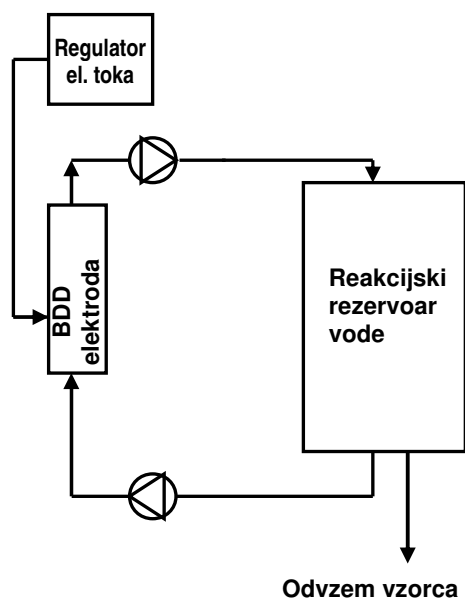
6.2.1 LABORATORIJSKI PRESKUS NA PILOTNI NAPRAVI

Za razgradnjo ATR in DEA v pitni vodi pa tudi nitratov smo sestavili laboratorijsko pilotno napravo. Tehnološke lastnosti naprave so predstavljene v preglednici 10 in shematski prikaz na sliki 33.

Preglednica 10: Tehnološke lastnosti elektrokemijskega sistema

Table 10: Technical characteristics of the electrochemical system

Tehnološke lastnosti	
BDD elektroda (Condias)	Diachem
2 anodi-skupna aktivna površina	200 cm ²
Razmik med elektrodami	1-4 mm
Hidravlični zadrževalni čas v elektrokemijski celici	1 min
Volumen elektrokemijske celice	250 mL
Uporaben volumen reakcijskega rezervoarja vode	max 5,5 L
Hitrost pretoka vode skozi UV/ozon sistem	250 mL/min (1,5 x 10 ⁻² m ³ /h)

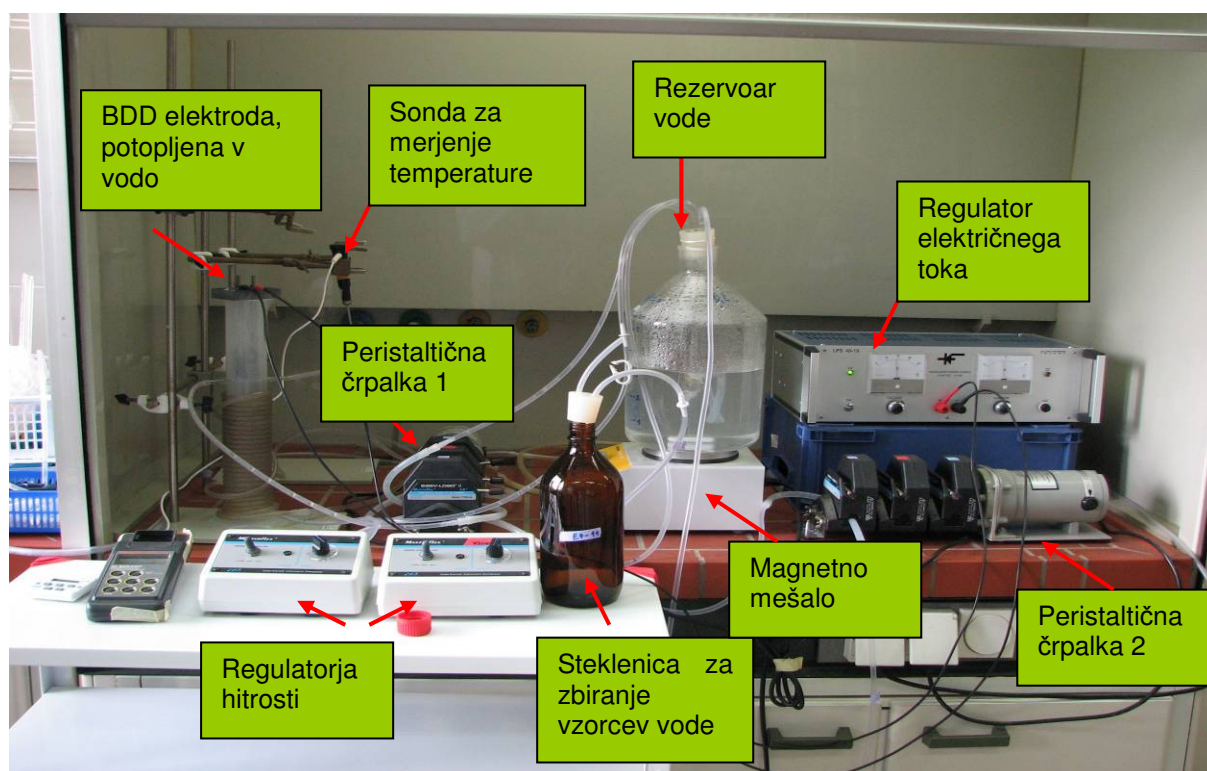


Slika 33: Shematski prikaz elektrokemijskega sistema

Fig. 33: Schematic diagram of the electrochemical system

Elektrokemijski sistem z BDD elektrodo (slika 34) je sestavljal reakcijski rezervoar vode, ki je bil preko peristaltične črpalke 1 povezan s PVC valjem, v katerem je bila potopljena BDD

elektroda (elektrokemijska celica). Preko peristaltične črpalke 2 pa je potekal odvzem vzorcev obdelane vode. V PVC cevki, ki je vodila iz elektrokemijske celice smo merili temperaturo vode v sistemu na vsakih 10 min. Ravno tako smo odčitavali spreminjanje električnega toka na elektrodi. Ob vsakem odvzemu vzorca vode smo izmerili še pH vode. Rezultati meritev so prikazani v prilogi B1. Za ustavitev sistema smo najprej izklopili regulator električnega toka in nato črpalko 1. Ko je bila elektroda pod napetostjo, se je nismo smeli dotikati. Črpalko 2 smo vklopili le ob odvzemu vzorca obdelane vode.



Slika 34: Pilotna naprava za elektrokemijsko oksidacijo

Fig. 34: Electrochemical pilot plant

Kot prikazuje preglednica 11, smo zasnovali preskus elektrokemijske razgradnje ATR in DEA z BDD elektrodo v zaprti procesni zanki s štirimi preskusi, pod štirimi različnimi električnimi napetostmi in dvema koncentracijama DEA. Čas, ki ga potrebuje volumen vode iz rezervoarja, da preide skozi celo napravo imenujemo cikel. Po določenem času smo odvzeli iz sistema 1L vzorca, zato se je volumen tretirane vode vse bolj zmanjševal, hkrati pa skrajševal tudi čas cikla (iz 12 na 4 min). Voda je bila izpostavljena oksidaciji na BDD elektrodi skozi določeno časovno obdobje (reakcijski čas).

Preglednica 11: Preskusne kombinacije elektrokemijskega sistema

Table 11: Combination of experimental trials of the electrochemical system

Preskus	Reakcijski čas / št. ciklov	Električna napetost (V)	Koncentracija DEA (ng/L)	Koncentracija ATR (ng/L)
1	10-30 min / 10-30 ciklov	6	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 200 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)
2	10-30 min / 10-30 ciklov	10	surova voda + dodatek DEA (skupna koncentracija ca. 200 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)
		10	surova voda + dodatek DEA (skupna koncentracija ca. 400 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)
3	10-30 min / 10-30 ciklov	14	surova voda + dodatek DEA (skupna koncentracija ca. 200 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)
		14	surova voda + dodatek DEA (skupna koncentracija ca. 400 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)
4	10-30 min / 10-30 ciklov	18	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 200 ng/L)	surova voda iz zajetja Drnovo (koncentracija ca. 40 ng/L)

Najprej smo izvedli preliminarne poskuse, da bi videli kako hitro poteka razgradnja ATR in DEA. Razgradnja je potekala počasneje, glede na sistem UV/ozon, saj je po 20 minutah kontaktnega časa v vodni raztopini in električni napetosti 6 V še vedno ostala tretjina DEA. Zato smo se odločili, da podaljšamo reakcijski čas na 30 minut in povečamo električno napetost na BDD elektrodi. Testirali smo 2 različni začetni koncentraciji DEA (200 in 400 ng/L) v kombinaciji s štirimi različnimi napetostmi (6, 10, 14 in 18 V).

Pri preskusu 1 smo uporabili surovo vodo iz zajetja Drnovo s koncentracijo ATR in DEA, ki je bila trenutno prisotna v vodi (v rangu od 140-200 ng/L) in električno napetostjo BDD elektrode 6 V. Pri preskusu 2 in 3 smo v surovo vodo dodali primarno standardno raztopino DEA v acetonu (10 µg/L), da smo dobili dvakratno koncentracijo DEA v vodi, to je približno 400 ng/L. Pri preskusu 2 smo pod napetostjo 10 V uporabili dve različni koncentraciji DEA, pri preskusu 3 pa smo postopek ponovili, vendar z višjo napetostjo, 14 V. Glede na vmesne rezultate, ki so pokazali, da razgradnja ni tako hitra kot pri sistemu UV/ozon, smo napetost

povečali na 18 V (preskus 4). V rezervoar smo dali magnetno mešalo, ki je vodo mešalo vsaj 1 uro, da smo dobili homogeno raztopino.

Ko smo v reakcijski rezervoar pripravili ustrezno raztopino vode, povezali vse cevke v zaprto zanko, smo najprej zagnali peristaltično črpalko 1, ki je s hitrostjo 250 mL/min pognala vodo iz rezervoarja v reakcijsko enoto z BDD elektrodo, kjer so na anodi nastajali OH radikali (samo iz molekule vode), ki so oksidirali ATR in DEA v vodi. Da bi v reakcijski enoti dosegli zadrževalni čas 1 minute, smo vzdrževali pretok vode skozi celoten sistem 250 mL/min. To je čas, v katerem je celoten volumen vode v rezervoarju prešel skozi elektrokemijsko enoto. Kot je bilo že omenjeno, smo glede na izračun določili čas, v katerem smo odvzeli posamezen vzorec obdelane vode iz sistema. Prvi odvzem (10 min reakcijskega časa) smo opravili po 120 min, vsak nadaljnji odvzem pa se je skrajšal za 40 min, z zadnjim odvzecom po 4 urah. Odvzem vzorcev obdelane vode je omogočala črpalka 2, ki je črpala (z max hitrostjo) vodo ločeno iz vsakega rezervoarja v svojo steklenico (1 L), ki smo jo označeno shranili v hladilniku za nadalje analize na ATR in DEA. Hkrati smo vzeli tudi do 10 ml vode za kasnejše določevanja nitratov ter izmerili pH. Vsakih 10 minut smo odčitali temperaturo vode v reakcijski enoti, da bi videli, koliko se ogreva voda. pH pa je pokazal, kakšni procesi se odvijajo na elektrodi. Uporabili nismo nobenega elektrolita, proces je potekal zgolj z vodo.

6.4 ANALITSKE METODE IN RAČUNSKA ANALIZA REZULTATOV

Koncentracijo ATR in DEA v odvzetih vzorcih vode (surove in obdelane) smo določili s plinskim kromatografom z masnim spektrofotometrom 17A/QP 5050 GC-MS v laboratoriju JP Vodovod-Kanalizacija d.o.o., Službi za nadzor kakovosti pitne in odpadne vode. Izvedli smo tudi kvalitativno identifikacijo spojin v vodi na osnovi masnega in retencijskega časa v plinskem kromatografu, t.i. sken. Analizirali smo (6L) surove vode pred obdelavo in po obdelavi (glej prilogo A2 in B2). Nitrati so bili določani z UV spektrofotometrom DR2800.

Za računske in grafične predstavitve rezultatov smo uporabili program Microsoft Office Excel 2003 in OriginPro 7.5.

Finančno primerjavo in dimenzioniranje preskušanih tehnologij smo naredili na podlagi pretokov na zajetju Drnovo.

7 REZULTATI IN DISKUSIJA

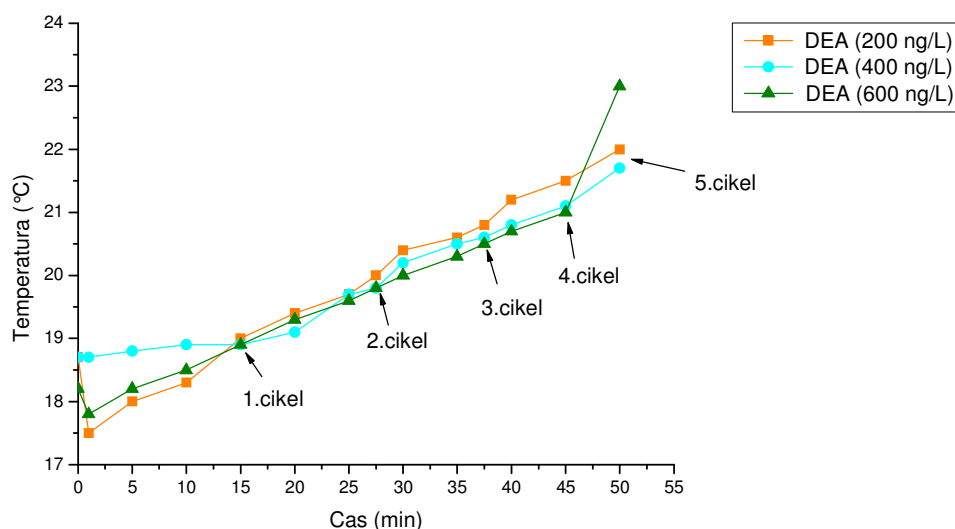
7.1 UČINKOVITOST OKSIDACIJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA V UV/OZON SISTEMU

Namen naloge je bil, da v preskusih obdelamo surovo vodo iz zajetja Drnovo, ki je vsebovala ATR v koncentracijah okoli 40 ng/L ter DEA v koncentracijah od 150-160 ng/L (mejna vrednost za obe snovi v pitni vodi je 0,10 µg/L ali 100 ng/L). Atrazin sicer ne predstavlja več nevarnosti za pitno vodo, a ga navadno obravnavamo skupaj z njegovim razgradnim produktom desetilatrazinom, ki je poleg desizopropilatrazina v Pravilniku o pitni vodi na seznamu pesticidov, ki se jih analizira v pitni vodi in imajo določeno mejno vrednost. Glede na to, da se atrazin ne uporablja več v praksi, in se njegova koncentracija v vodnem zajetju niža ali pa vsaj ne narašča, smo se v preskusih osredotočili na DEA.

Osrednji del sistema UV/ozon je predstavljala reakcijska enota, ki jo je sestavljal difuzor (70 ml steklena posodica), kamor smo dovajali ozon in UV žarnica, ki sta bila povezana s kratko PVC cevko. Zadrževalni čas v reakcijski enoti imenujemo reakcijski čas. Čas, ki je potreben, da se skozi enoto pretoči celoten volumen vode v rezervoarju, pa imenujemo cikel. Reakcijski čas, jakost UV žarčenja, dotok ozona v difuzor in posledično tudi koncentracija raztopljenega ozona v vodi so bili konstantni. Spreminjali smo začetno koncentracijo DEA ter volumen vode, ki smo jo obdelovali. Rezultati analiz vode in meritve v procesu so navedene v prilogi A. Zaradi dragih analiz ATR in DEA smo izvedli le po eno ponovitev vsakega preskusa, zato nismo mogli izračunati statistično značilnih razlik med posameznimi cikli. Paralelni preskus je bil opravljen le za eno koncentracijo DEA (približno 3000 µg/L), kjer je bila v prvem ciklu značilna razlika med paralelkami, kasneje pa je bila razlika v mejah standardne napake. Ugotovili smo namreč, da raztopina v rezervoarjih vode ni bila homogena, saj se DEA v prašku v vodi ni dobro raztopil, zato smo pripravili nove založne raztopine v acetonu, v katerem se DEA dobro topi. Grafično so predstavljeni le rezultati enkratne ponovitve s tremi različnimi začetnimi koncentracijami DEA (C_{DEA0}).

UV žarnica se ob svojem delovanju ogreva, zato smo jo ovili s PVC cevko, skozi katero je tekla mrzla voda, ki je hladila ohišje UV žarnice. Pričakovali smo, da se bo voda v sistemu

ogrela vsaj na sobno temperaturo, saj je bila surova voda (na izviru okrog 12 °C) v začetku postopka hladnejša, zato je bil potreben določen čas prilagoditve. Iz slike 35 vidimo, da je temperatura zrastle povprečno za 2 do 4 °C. Dvig temperature ni bil odvisen od začetne koncentracije DEA, razlike so posledica nenatančnosti v merjenju temperature, saj temperaturne sonde, ki so bile nameščene v PVC cevke na izhodu iz UV žarnic, niso bile ves čas potopljene v vodi.

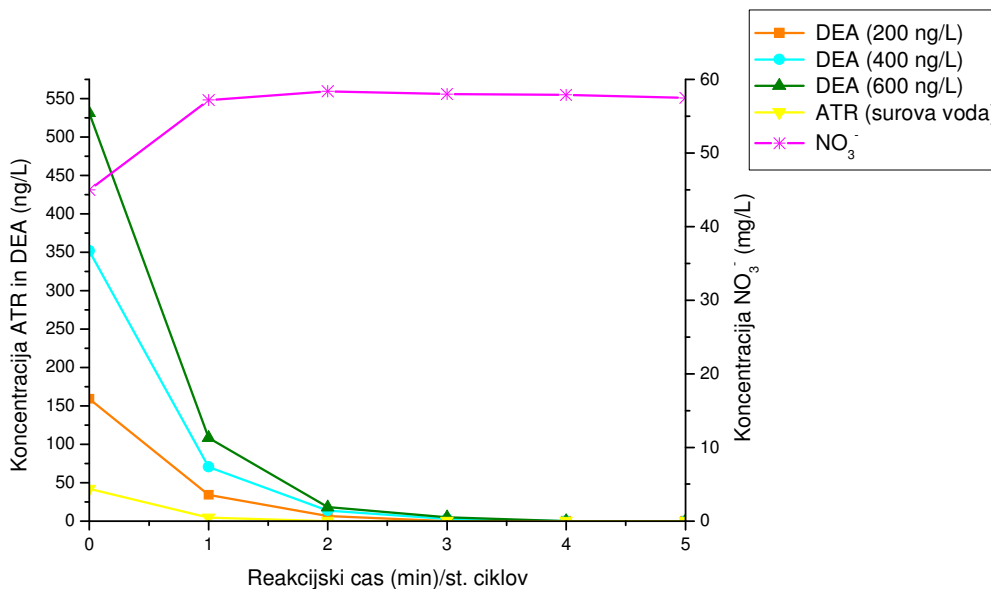


Slika 35: Spreminjanje temperature v sistemu UV/ozon v času (min) pri treh začetnih koncentracijah DEA (200 ng/L, 400 ng/L in 600 ng/L)

Fig. 35: Changing of temperature in the UV/ozone system as function of time for three initial concentration of DEA (200 ng/L, 400 ng/L in 600 ng/L)

V pitni vodi iz zajetja Drnovo na Krškem polju so bili občasno preseženi nitrati (slika 28 in 29) oziroma se koncentracije ves čas gibljejo na mejni dovoljeni vrednosti (50 mg/L). Zato smo v procesu UV/ozon spremljali tudi njihovo koncentracijo, upajoč, da se bodo oksidirali in bo koncentracija padla. Zgodilo se je obratno, koncentracija se je zvišala, najbolj izrazito v 1 ciklu, nato pa je stagnirala (slika 36). Da se koncentracija NO_3^- v procesu UV/ozon zviša, je sicer logično, kajti med končnimi produkti razgradnje atrazina je tudi NO_3^- , ki nastane ob razklenitvi aromatskega obroča, vendar ne v tako velikih količinah, saj so koncentracije ATR in DEA za 10^{-4} nižje od koncentracije nitrata. Ker začetna koncentracija DEA ni bistveno vplivala na količino nitrata v procesu, smo na grafu predstavili povprečno vrednost iz treh

preskusov. Sharpless s sod. (2003), je ugotovil, da pa lahko nitrati pozitivno vplivajo na razgradnjo ATR z UV, saj je zaradi UV absorpcije nitratov nastalo več OH radikalov.



Slika 36: Razgradnja ATR, DEA in NO₃⁻ med UV/ozon procesom v odvisnosti od reakcijskega časa

Fig. 36: Degradation of ATR, DEA and nitrate concentration as function of reaction time during UV/ozone processes

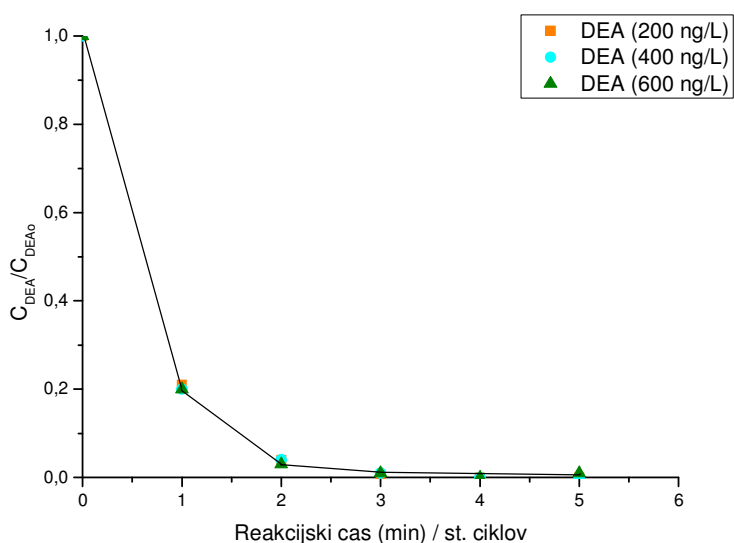
Iz slike 36 vidimo, da je razgradnja DEA in ATR odvisna od reakcijskega časa, torej od časa, ko je voda izpostavljena ozonu in UV sevanju in začetne koncentracije v vodi. Preliminarni preskusi so pokazali, da je razgradnja ATR in DEA praktično dokončna že v prvih 5 minutah, po tem času so koncentracije že izven meje zaznavnosti (to je < 2,0 ng/L). Zato smo se osredotočili na reakcijski čas 5 minut in tretirali različne koncentracije DEA. Iz grafa (slika 36) vidimo, da se koncentracija DEA zniža v približno istem času na mejo zaznavnosti, ne glede na začetno koncentracijo. Za znižanje pod zakonsko določeno mejno vrednost (100 ng/L) je bil potreben le 1 cikel, izjemoma pri najvišji začetni koncentraciji DEA (531,4 ng/L). ATR, ki vstopa v sistem že z nizko koncentracijo (ca. 40 ng/L), se že v prvi minuti razgradi do meje zaznavnosti. Stopnja razgradnje DEA je sicer večja pri višji začetni koncentraciji, vendar se ne razlikuje značilno od nižjih koncentracij DEA. Čeprav je tudi sam ozon ali UV sevanje učinkovito pri razgradnji atrazina in njegovih razgradnih produktov, se je kombinacija obojega izkazala kot najučinkovitejši proces AOP, saj se tvorijo reaktivni OH radikali, ki oksidirajo organske snovi (Magara et. al., 1995; Haquet et. al., 2000; Zwiener et. al., 1993;

Beltrain et al., 1994; idr.). Zato smo se odločili, da opravimo preskuse v sistemu UV/ozon, kjer bo razgradnja atrazina in njegovih razgradnih produktov hitra in učinkovita. Ostalih razgradnih produktov nismo spremljali, saj bi bile njihove koncentracije v vodi prenizke, da bi jih lahko analizirali s HPLC, GC-MS pa analize ostalih razgradnih produktov ni omogočal, oziroma bi bile analize predrage. Sicer pa je glavni cilj upravljavca vodnega zajetja Drnovo, da se koncentracije DEA znižajo pod mejno vrednost, t.j. 100 ng/L.

Pri razgradnji ATR in DEA z UV sevanjem in ozonom igrata pomembni vlogi doza ozona raztopljenega v vodi ter moč UV sevanja. Zwiener s sod. (1995) je pri razgradnji ATR v pitni vodi ugotovil, da se hitrost razgradnje povečuje, tako ATR kot DEA, z večanjem doze ozona (g/m^3) in moči UV sevanja (kW). Podobno ugotavlja tudi Beltran s sod. (1994a,b), ki je upošteval tudi vpliv pH in temperature na stopnjo degradacije. Pri nevtralnem pH in 20 °C je 87 % oksidacije atrazina potekalo po radikalski poti (nastanek OH radikalov), medtem ko je bila direktna ozonacija prisotna le v 1 % celotne razgradnje. Najhitrejša razgradnja atrazina se je odvijala v prvih petih minutah (več kot 90 %), pri nevtralnem pH in temperaturi 20° C, kar je povezano tudi s topnostjo ozona v vodi, ki je večja ob višjem pH in se manjša z višanjem temperature, čeprav 20 °C očitno (še) nima negativnega vpliva na stopnjo razgradnje atrazina. Začetna koncentracija atrazina v omenjenih preskusih je bila 8-15 $\mu\text{g/L}$, kar je dosti višje od koncentracij, ki smo jih uporabili sami. Višje koncentracije atrazina v vodi so uporabili tudi ostali avtorji (npr. 10 $\mu\text{g/L}$; Zwiener et.al, 1993). Naša laboratorijska mini pilotna naprava je delovala s konstantno koncentracijo ozona v vodi ($14,2 \pm 1,2 \text{ mg/L}$) ter konstantno močjo sevanja (8 W), pH surove vode, je bil okrog 7,4, temperatura vode pa se je gibala od 19 do 22 °C, začetne koncentracije DEA so se gibale od 130 do 530 ng/L. Ker smo želeli, da bo naša naloga čim bolj aplikativna, smo ponazorili dejansko stanje, predvideli scenarij za prihodnost glede na sedanje in preteklo gibanje koncentracij ATR in DEA v pitni vodi iz zajetja Drnovo. Smatramo, da koncentracije DEA ne bodo (več) višje od testirane najvišje koncentracije, saj v takem primeru pitna voda ne bo več primerna za pitje in priprava pitne vode v takem primeru ne bo smiselna, kaj šele ekonomsko upravičena.

7.1.1 UČINEK UV/OZON NA HITROST RAZGRADNJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA

Hitrost oz. stopnjo razgradnje atrazina v vodi poteka po reakciji prvega reda (Zwiener e tal., 1994 in 1995; Beltrain et. al., 1994b; Družina in Stegu, 2007, idr.), kjer je hitrost razgradnje odvisna od njegove začetne koncentracije, ta pa sčasoma pada in posledično upada tudi hitrost. Krivuljo razgradnje DEA prikazuje slika 37.



Slika 37: Spreminjanje C_{DEA}/C_{DEA_0} med UV/ozon procesom

Fig. 37: Variation of C_{DEA}/C_{DEA_0} with time during UV/ozone processes

Če predpostavimo, da je razpad DEA reakcija prvega reda, je hitrost reakcije:

$$d [DEA] / dt = k \times [DEA] \quad (1)$$

kjer je:

[DEA] = koncentracija DEA v času t

k = konstanta hitrosti reakcije

Z integriranjem enačbe dobimo:

$$\ln [DEA] = \ln [DEA_0] - k \times t \quad (2)$$

kjer je:

[DEA₀] = začetna koncentracija

Razpolovni čas ($t_{1/2}$) DEA pa je:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (3)$$

V preglednici 12 je prikazan potek razgradnje DEA v odvisnosti od časa pri treh različnih preskusih v UV/ozon sistemu.

Preglednica 12: Razgradnja DEA pri treh različnih začetnih koncentracijah DEA v UV/ozon sistemu

Table 12: Degradation of DEA at three different initial concentration of DEA in UV/ozone system

Razgradnja DEA			% ostanka DEA v vodi				
[DEA ₀] (ng/L)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	% 1 min	% 2 min	% 3 min	% 4 min	% 5 min
159,2	1,267	0,55	21	4	0	0	0
351,8	1,330	0,52	20	4	1	0	0
531,4	1,323	0,52	20	3	1	0	1

Razpolovni časi DEA v UV/ozon postopku so zelo kratki, okrog pol minute in že v prvi minuti ostane v raztopini le še 20 % DEA. Začetna koncentracija DEA ima sicer vpliv na samo razgradnjo, višja kot je koncentracija, hitrejša je razgradnja, vendar razlika ni značilna.

Glede na to, da na razgradnjo vpliva tudi koncentracija ozona v vodi ter moč sevanja, bi morali za izračun razgradnje DEA uporabiti reakcijo pseudo prvega reda. Ker je bila v naši preskusih edina spremenljivka koncentracija DEA, smo izključili vse ostale parametre.

7.2 UČINKOVITOST ELEKTROKEMIJSKE OKSIDACIJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA Z BDD ELEKTRODO

Poleg klasične pospešene oksidacije ATR in DEA z UV in ozonom, smo želeli preizkusiti še obetajočo elektrokemijsko oksidacijo z zelo odporno BDD elektrodo. To je način »čiščenja«, uporaben zlasti za močno organsko obremenjene odpadne vode, uporablja pa se tudi za dezinfekcijo pitne vode (Condias, 2007).

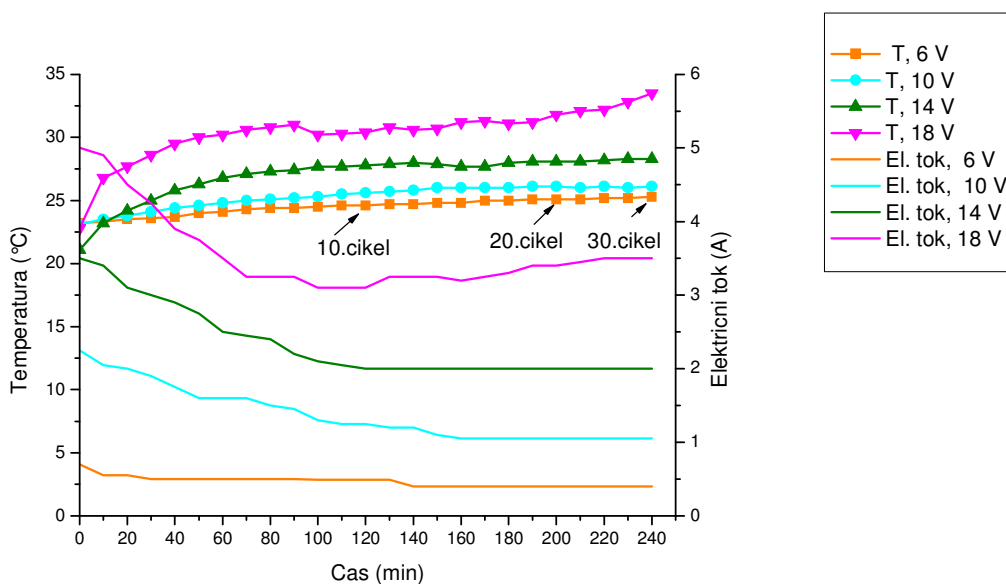
Učinkovitost oksidacije triazinov z BDD elektrodo, med drugim atrazina in cianurične kisline, ki se trdovratno upira nadaljnji razgradnji s klasičnimi AOP postopki, je preizkušala Polcaro s sod. (2005). Preskus je izvedla pri električnem toku 0,3 do 1 A, konstantni temperaturi

(25°C), koncentraciji ATR 70 µg/L ter z različnimi elektroliti (NaOH, sulfatni in fosfatni pufer, idr.).

Izvedli smo štiri preskuse z dvema različnima začetnima koncentracijama DEA (ca. 200 in 400 ng/L) in štirimi različnimi električnimi napetostmi (6, 10, 14 in 18 V), brez dodanih elektrolitov. Predvideli smo, da bodo OH radikali nastajali zgolj ob cepitvi H₂O molekule, kajti gre za pitno vodo, ki je ne smemo še dodatno obremeniti, ravno tako ne podražiti postopka.

Preliminarni preskusi so pokazali, da je razgradnja ATR in DEA počasnejša od UV/ozon postopka, da je potreben vsaj 10-minutni reakcijski čas, da dosežemo končno koncentracijo pod mejno dovoljeno vrednostjo (100 ng/L).

Slika 38 prikazuje povišanje temperature vode v sistemu skozi reakcijski čas. Dvig temperature smo pričakovali, saj se voda med elektrolizo ogreva. Temperatura narašča enakomerno glede na električno napetost, najvišja je pri napetosti 18 V in najnižja pri napetosti 6 V.

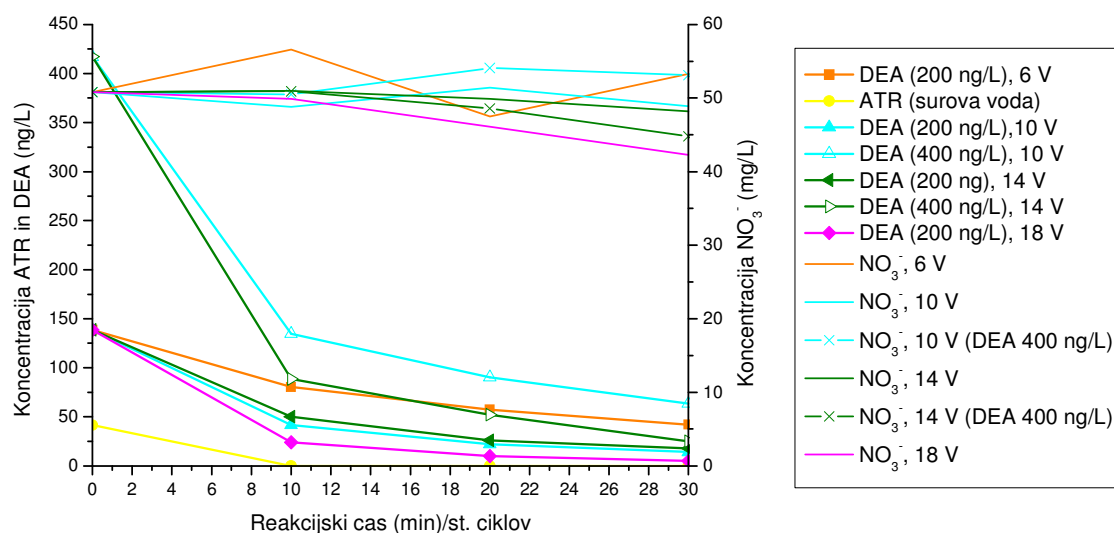


Slika 38: Prikaz spreminjanja temperature in električnega toka med elektrokemijsko oksidacijo v času (min) pri napetosti: 6, 10, 14 in 18 V

Fig. 38: Changing of temperature and current during electrolysis at four electrode potencial: 6, 10, 14 and 18 V

Vpliva koncentracij na temperaturo nismo upoštevali, saj razlika ni značilna. Za pitno vodo temperatura sicer nima normativa, pa vendar je dvig za 11 °C zelo visok (do 33,5 °C) in ni zaželen v postopku priprave vode. Glede na to, da je voda na zajetju Drnovo zelo trda, bi lahko tako visoka temperatura povzročila odlaganje vodnega kamna v napravi in naprej v omrežju.

Ravno obratno od temperature pa se dogaja z električnim tokom, ki skozi čas upada, najbolj očitno pri najvišji napetosti (18 V). Sicer se nekje na polovici procesa ustali, kar se ujema s počasnejšo razgradnjo ATR in DEA (slika 39), pa vendar je izguba energije precejšnja. Ugotovljamo, da se iz reakcijske enote, kjer je potopljena BDD elektroda, izgubljujejo elektroliti, zato je padel tudi električni tok. V literaturi nismo zasledili podobnega primera, saj so navadno avtorji spreminjali električni tok, ne pa napetosti.

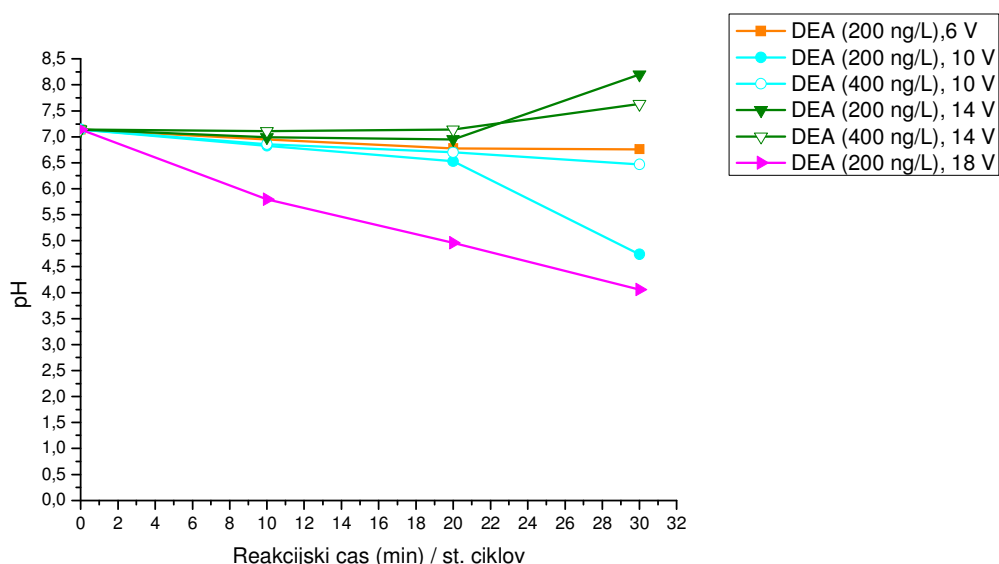


Slika 39: Elektrokemična razgradnja ATR, DEA in NO_3^- z BDD elektrodo v odvisnosti od reakcijskega časa

Fig. 39: Electrochemical degradation of ATR, DEA and nitrate as function of reaction time with BDD electrodes

Iz slike 39 je lepo razvidno, da je največje zmanjšanje koncentracije ATR in DEA v prvih 10 minut, nato pa pada počasneje. V tem času koncentracija DEA že pade pod zakonsko dovoljeno mejno vrednost (100 ng/L), ne glede na napetost, razen v primeru, ko je bila napetost nizka (≤ 10 V) in smo v surovo vodo dodali DEA. Koncentracija DEA ima skupaj z električno napetostjo vpliv na razgradnjo, kajti višja kot je začetna koncentracija in nižja napetost, večji je ostanek DEA v vodi po 30. ciklu procesa. Koncentracije nitratov so se sicer

skozi proces spreminjale, vendar ni neke logične povezave. Najbolj očitne spremembe v koncentraciji nitratov so pri najnižji (6 V) in najvišji napetosti (18 V), kjer je opaziti trend nižanja koncentracije. Njihova koncentracija naj bi se med elektrolizo celo poviševala na račun razgradnje triazinskega obroča, ki je vir dušika, vendar je ta količina zanemarljiva, če upoštevamo, da je koncentracija ATR in DEA 10^4 nižja od koncentracije nitratov (Polcaro et. al, 2005). Reuben s sod. (1995) je ugotovil, da na BDD elektrodah prihaja do redukcije nitratov v nitrite in nato v amoniak, ob tem pa se sproščajo OH^- ioni, kar verjetno tudi vpliva na pH vrednost vode v procesu.



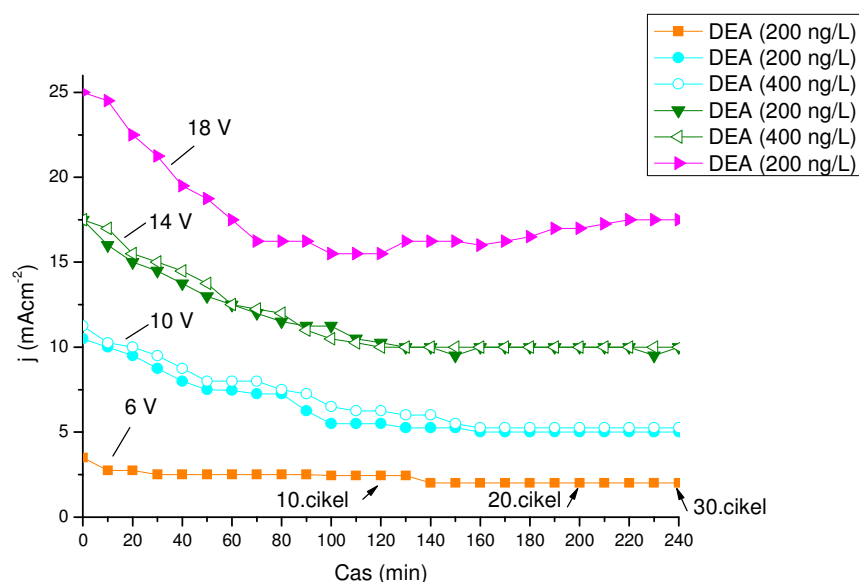
Slika 40: Spreminjanje pH vrednosti v odvisnosti od napetosti in koncentracije DEA

Fig. 40: Changing of pH values during electrolysis at different potential and DEA concentrations

Skozi proces se je znižala tudi pH vrednost vode (slika 40), najbolj značilno pri napetosti 18 V. V vodi brez dodatka DEA in nižjih napetosti spremembe vrednosti pH niso bile tako izrazite. V vzorcih vode pri 20. ciklu je pH vrednost strmo padla pri napetosti 10 V, v vodi z dodatkom DEA, obratno pa je narasla v obeh preskusih pri napetosti 14 V. Največji padec pH vrednosti je bil izmerjen pri napetosti 18 V, ko je iz nevtralnega padla v kislo območje. Verjetno je na anodi nastajala večja količina H^+ ionov, ki vodo zakisajo. Vsekakor tako nizek pH v pitni vodi ni dovoljen, zato proces pri tako visoki napetosti ne bi prišel v poštev v pripravi pitne vode. Polcaro s sod. (2005) je ugotavljala vpliv pH raztopine na razgradnjo

cianurično kisline. Najhitrejša razgradnja je potekala pri pH vrednosti od 7 do 8. Vrednost pH naj bi vplivala na reaktivnost organske snovi, v tem primeru cianurične kisline, ki se ob višjem pH poveča, ali pa na reaktivnost OH radikalov, katerih reaktivnost upada z višanjem pH.

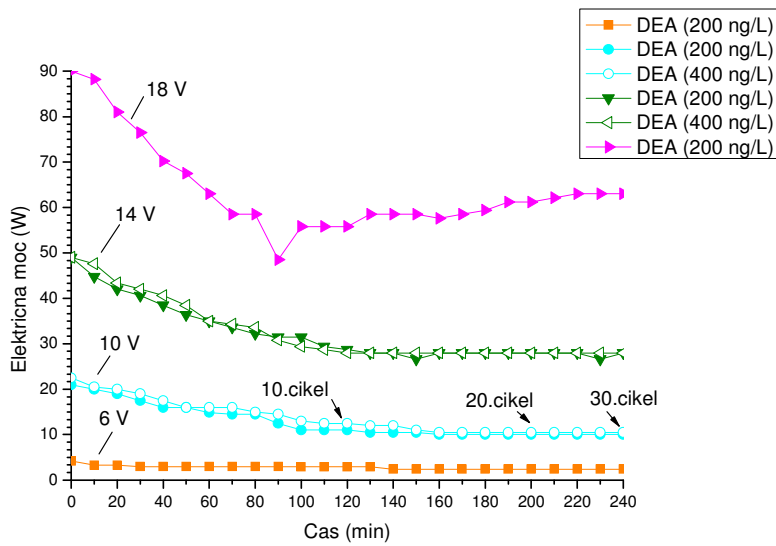
Gostota električnega toka (j) nam pove, kolikšen tok teče skozi površino diamantne anode (200 cm^2). Slika 41 lepo prikaže, da je gostota električnega toka odvisna od električne napetosti, in da le-ta skozi proces upada. Najhitrejši upad je v prvih desetih ciklih, ko je tudi razgradnja DEA najvišja, hkrati pa upada tudi električni tok.



Slika 41: Spreminjanje gostote električnega toka (j) v odvisnosti od napetosti in koncentracije DEA

Fig. 41: Changing of current density during electrolysis at different potential and DEA concentrations

Z upadanjem električnega toka se ob konstantni napetosti posledično zmanjšuje tudi moč na elektrodi (slika 42). Pri najvišji napetosti (18 V) je nihanje v moči najbolj izrazito, saj moč v prvi tretjini preskusa pada, nato pa spet narašča. Več kot polovico električne moči pa se izgubilo pri napetosti 10 V. izguba moči je posledica zmanjšane prevodnosti vode, ki bi jo lahko (znova) povečali z dodatkom elektrolita.

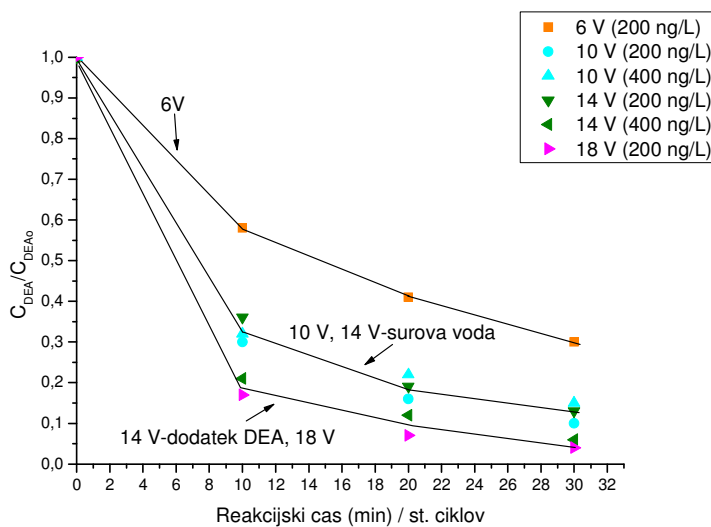


Slika 42: Spreminjanje električne moči v odvisnosti od napetosti in koncentracije DEA

Fig. 42: Changing of electrical power during electrolysis at different potential and DEA concentrations

7.2.1 UČINEK ELEKTROKEMIJSKE OKSIDACIJE NA HITROST RAZGRADNJE ATRAZINA IN DESETILATRAZINA

Hitrost oz. stopnjo razgradnje z elektrokemijsko oksidacijo atrazina v vodi smo izračunali po reakciji prvega reda (enačba 1-3). Krivuljo razgradnje DEA prikazuje slika 43.



Slika 43: Spreminjanje C_{DEA}/C_{DEA0} med elektrokemijsko oksidacijo

Fig. 43: Variation of C_{DEA}/C_{DEA0} with time during electrolysis

V preglednici 13 je prikazana potek razgradnje DEA v odvisnosti od časa pri štirih različnih preskusih.

Preglednica 13: Razgradnja DEA pri dveh različnih začetnih koncentracijah DEA in štirih napetostih v procesu elektrokemijske oksidacije

Table 13: Degradation of two different initial concentration of DEA and four different potential in electrolysis

Razgradnja DEA			% ostanka DEA v vodi		
[DEA ₀] (ng/L) / napetost (V)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	% 10 min	% 20 min	% 30 min
138,5 / 6	0,042	16,37	58	41	30
138,5 / 10	0,089	7,82	30	16	10
417,2/ 10	0,076	9,11	32	22	15
138,5 / 14	0,078	8,87	36	19	13
417,2/ 14	0,108	6,39	21	12	6
138,5 / 18	0,126	5,48	17	7	4

Razpolovni časi za DEA so veliko daljši kot v UV/ozon postopku in se krajšajo z naraščanjem električne napetosti, pa tudi z večanjem začetne koncentracije DEA. Po 30 minutah reakcijskega časa v vodni raztopini še vedno ostane od 30 do 4 % DEA.

7.3 PRIMERJAVA UČINKOVITOSTI TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE Z ATRAZINOM IN NJEGOVIMI METABOLITI

Učinkovitost razgradnje ATR in DEA je bila izračunana na podlagi rezultatov preskusov na laboratorijski pilotni napravi UV/ozon in elektrokemijski celici z BDD elektrodo. Preskusa sicer nista bila čisto identična, saj smo morali upoštevati lastnosti naprav, oba pa sta temeljila na oksidaciji z OH radikali, ki so nastajali bodisi pod vplivom UV sevanja in ozoniranja, bodisi z elektrolizo na BDD anodi. V napravi UV/ozon smo preskus zastavili v 3 preskusih (preglednica 10), ki so temeljili na treh različnih začetnih koncentracijah DEA, medtem ko je koncentracija ATR ostajala enaka. Elektrokemijska oksidacija je potekala v štirih preskusih (preglednica 11), ki so temeljili na dveh različnih začetnih koncentracijah DEA, ter štirih električnih napetostih. Pri obeh postopkih smo najprej naredili preliminarni preskus, ki je nakazal potek razgradnje. Preskusi niso bili izvedeni v več paralelah, zato rezultatov nismo statistično obdelali.

Stopnja oziroma hitrost razgradnje DEA je prikazana v preglednicah 12 in 13. Splošno gledano je razpolovni čas DEA pri sistemu UV/ozon kar 10-krat krajši kot najhitrejši čas (voda z dodatkom DEA, napetost 18 V) pri oksidaciji z BDD elektrodo. Koncentracija ATR je padla pod mejo zaznavnosti že v prvi minuti v UV/ozon postopku, medtem ko pri elektrolizi okoli desete minute. Koncentracija DEA pri UV/ozon sistemu je dosegla mejno dovoljeno vrednost za pitno vodo (100 ng/L) v prvi minuti, razen pri najvišji začetni koncentraciji (531,4 ng/L), pod mejo zaznavnosti pa je padla v tretji oziroma četrti minuti reakcije. Medtem, ko niti po 30 minutah elektrolize koncentracija DEA ni padla pod mejo zaznavnosti, mejno dovoljeno vrednost pa je dosegla najhitreje (v desetih minutah) pri najnižji začetni koncentraciji (134,8 ng/L) in najvišji napetosti (18 V) oziroma v dvajsetih minutah pri višji začetni koncentraciji (417,2 ng/L) in nižji napetosti (6 V).

Torej za oba postopka velja, da je čas razgradnje DEA odvisen od začetne koncentracije, kar pri UV/ozon postopku niti ni tako očitno (le nekaj sekund), medtem ko je razgradnja z elektrolizo bolj odvisna od električne napetosti BDD elektrode in manj od začetne koncentracije.

V obeh sistemih se je voda v procesu segrevala kljub ohlajanju zunanjih sten reakcijske enote. Temperaturni dvig je bil izrazitejši pri elektrolizi, poleg tega se je na spužvastih katodah izločal vodni kamen, saj je voda iz zajetja Drnovo zelo trda. pH vrednosti pri napravi za UV/ozon nismo merili, zato podatkov o meritvah ne moremo primerjati. Narejena je bila tudi kvalitativna analiza surove vode in vode po obdelavi z obema postopkoma (Priloga A2 in B2) Po obdelavi so se v vodi pojavile razne snovi, ki so bolj posledica izluževanja materiala (PVC cevke, mazila, topila, idr.) pilotnih naprav kot stranskih produktov UV sevanja, ozonacije in elektrolize.

Preskusi na hišni RO napravi Aqua Cleer, primerni za oskrbo 10-13 ljudi, so pokazali, da se je iz pitne vode odstranil tako ATR kot DEA. Vavtar (2004) je preskus izvajala v dveh serijah, z dvema različnima začetnima koncentracijama ATR in DEA; ca. 100 ng/L in 600 ng/L. V obeh primerih se je koncentracija obeh znižala pod mejo detekcije že v 15 minutah filtracije skozi membrane.

Značilnosti RO so bile:

- delovni tlak je od 13 do 18 barov (odstrani se 90-95 % soli), običajno je 14 barov,
- hidravlični tlak: min 0,5 barov za samo delovanje,
- kapaciteta 300 L/h,
- maksimalna slanost 3000 mg/L,
- sestavni deli so: 20 in 5 mikronski predfilter in filter z aktivnim ogljem, ki adsorbira klor iz vode.

Voda, ki je očiščena s postopkom reverzne osmoze, ne vsebuje več ATR in DEA, je pa tudi drugače zelo osiromašena, saj so se iz vode izločile tudi mineralne organske snovi, ki jih naše telo potrebuje. Zato se postavlja pod vprašaj ekonomičnost procesa.

7.4 EKONOMSKA PRIMERJAVA TEHNOLOGIJ ZA ČIŠČENJE VODE ONESNAŽENE Z ATRAZINOM IN NJEGOVIMI METABOLITI

Za vsako od naprav smo naredili ekonomsko primerjavo z oceno stroškov, ki so predstavljeni v preglednicah 14, 15 in 16. Obratovalne stroške smo izračunali na podlagi tehničnih in tehnoloških karakteristik naprav opisanih v preglednicah 4, 5 in 6.

Finančno konstrukcijo za NF smo povzeli in priredili po podatkih za UF napravo s pretokom surove vode 50 m³/h in 14 membranskimi moduli (2 liniji). Glede na višji pretok vode (povprečno 85 m³/h) na zajetju Drnovo, bi bilo potrebno NF sistem nadgraditi še z eno linijo modulov, kar bi povišalo investicijske stroške in posledično ostale stroške obratovanja naprave. V obratovalnih stroških je posebej opredeljena poraba kemikalij in vode, saj se od 15 do 35 % vode porabi za pranje membran (odpadna voda), ter poraba električne energije. Velik del električne energije se porabi tudi za ogrevanje prostorov, saj so membrane občutljive na mraz (obratovalna temperatura je od 3 do 40 °C).

Preglednica 14: Stroškovna opredelitev naprave za nanofiltracijo (NF)

Tab. 14: Financial and operation costs of nanofiltration (NF)

OCENITEV STROŠKOV			
1. INVESTICIJSKI STROŠKI			
2 NF membranski enoti (14 modulov)		76.030 €	
Dozirna postaja za nevtralizacijo odpadnih vod		6.730 €	
2 kontejnerja		15.060 €	
Gradbena dela		61.032 €	
SKUPAJ brez DDV		158.852 €	
2. OBRATOVALNI STROŠKI		Stroški/leto (€)	Stroški/m³ (€)
Bilanca porabe vode			
Dotok	85 m ³ /h		
Bruto bilanca vode (dotok)	750.000 m ³ /leto		
Izguba vode (povratno pranje, kemijsko čiščenje)	262.500 - 112.500 m ³ /leto		
Neto bilanca vode (65-85 % izkoristek)	487.500 – 637.500 m ³ /leto		
Bilanca porabe električne energije		8760 obratovalnih ur/leto	
El. energija za povratno pranje	730 kWh/leto	58,4	0,00008
El. energija za nevtralizacijo in kemijsko čiščenje	1.050 kWh/leto	84,4	0,00011
Ogrevanje in ohlajanje	17.520 kWh/leto	1.401,60	0,0019
SKUPAJ	19.300 kWh/leto (25,7 Wh/m³)	1.544	0,0021
3. VZDRŽEVANJE			
Kemikalije			
NaOCl	287 L/leto	51,74	0,00007
NaOH	130 L/leto	20,7	0,00003
HCl	680 L/leto	102,04	0,00014
Zaposleni-vzdrževanje	Občasna prisotnost (0,30)	9.000	0,01200
Zamenjava membran (5 % investicije na leto)		4.931,95	0,0066
SKUPAJ		14.106,43	0,0188
4. AMORTIZACIJA			
NF sistem	Tehnološka oprema (12,5 let; 8 %)	6.621,0	0,0088
Kontejnerja	25 let; 4 %	602,0	0,0008
Urejanje okolice(gradbena dela)	Gradbeni objekti (30 let; 3,33 %)	2.032,0	0,0027
SKUPAJ		9.255,00	0,0123
SKUPAJ STROŠKI (brez investicije)		24.905,43	0,0332

Opomba: Izračun je narejen na podlagi letno načrpane vode (750.000 m³) in cene električne energije 0,08 € kWh

Skupni letni stroški NF predstavljajo 19 % začetne investicije, kar je, preračunano na m³ obdelane vode, dobre 3 cente. Stroške bi se dalo zmanjšati, če bi naprava delovala v nočnem času (nižja tarifa električnega toka), vendar bi morali imeti zadostne zaloge vode. Na voljo je sicer večji vodohran Resa z dvema vodnima celicama (skupno 500 m³), kjer je z vodo napolnjena samo ena celica (druga je v rezervi), vendar zaloge vode ne bi zadostovale za več kot 2 uri. Ker je izkoristek NF od 65 do 85 %, kar tretjino filtrirane vode zavržemo kot odpadno vodo. To pa ni zanemarljiva količina, saj je potrebno za vsak izčrpan m³ vode plačati vodno povračilo. Pri letnih stroških je potrebno upoštevati še morebitno povečano porabo kemikalij za pranje in dezinfekcijo membran in ostale nepredvidljive stroške.

Preglednica 15: Stroškovna opredelitev naprave za fotokatalitično ozonacijo pesticidov

Tab. 15: Financial and operation costs of UV/ozon system

OCENITEV STROŠKOV			
1. INVESTICIJSKI STROŠKI			
Sistem za UV/ozon		227.103,62 €	
* prostor je že pripravljen v vodarni Drnovo			
SKUPAJ brez DDV		227.103,62 €	
2. OBRATOVALNI STROŠKI			
		Stroški/leto (€)	Stroški/m³ (€)
Bilanca porabe električne energije	18.000 kWh	1.440,00	0,0020
SKUPAJ	18.000 kWh/leto (24 Wh/m³)	1.440	0,0020
3. VZDRŽEVANJE			
Zaposleni-vzdrževanje	Občasna prisotnost (0,30)	9.000	0,0120
Menjava aktivnega oglja (3,5 m ³)	1-krat letno oz. odvisno o nasičenosti	10.500 (3000/m ³)	0,0140
Zamenjava UV žarnic	1-krat letno oz. odvisno od kvalitete vode in števila obratovalnih ur	350,00	0,0005
SKUPAJ		19.850,00	0,0265
4. AMORTIZACIJA			
Sistem za UV/ozon	Tehnološka oprema (12,5 let; 8 %)	18.186,3	0,0242
SKUPAJ		18.186,3	0,0242
SKUPAJ STROŠKI (brez investicije)		39.476,30	0,0527

Opomba: Izračun narejen na podlagi letno načrpane vode (750.000 m³) in ceni električne energije 0,08 € kWh

Skupni letni stroški naprave za fotokatalitično ozonacijo predstavljajo 17 % začetne investicije, kar je, preračunano na m³ obdelane vode, dobrih 5 centov. Poraba električne

energije je približno enaka kot pri NF, vendar so, upoštevajoč višjo amortizacijo (višja nabavna vrednost naprave), skupni stroški večji. Poleg električne energije predstavljajo pomemben vzdrževalni strošek tudi menjava aktivnega oglja in UV žarnic.

Preglednica 16: Stroškovna opredelitev naprave za elektrokemijsko oksidacijo

Tab. 16: Financial and operation costs of electrochemical technology

OCENITEV STROŠKOV			
1. INVESTICIJSKI STROŠKI			
Sistem za elektrokemijsko oksidacijo	1 m ² diamantne elektrode (2 m ² aktivne površine) x 8	200.000,00 €	
* prostor je že pripravljen v vodarni Drnovo			
SKUPAJ brez DDV		200.000,00 €	
2. OBRATOVALNI STROŠKI		Stroški/leto (€)	Stroški/m³ (€)
Bilanca porabe električne energije	0,1 kWh/m ³	6.000,00	0,0080
SKUPAJ	75.000 kWh (100 Wh/m³)	6.000,00	0,0080
3. VZDRŽEVANJE			
Zaposleni-vzdrževanje	Občasna prisotnost (0,30)	9.000,00	0,0120
SKUPAJ		9.000,00	0,0120
4. AMORTIZACIJA			
Sistem za elektrokemijsko oksidacijo	Tehnološka oprema (12,5 let; 8 %)	16.000,00	0,0213
SKUPAJ		16.000,00	0,0213
SKUPAJ STROŠKI (brez investicije)		31.000,00	0,0413

Opomba: Izračun je narejen na podlagi letno načrpane vode (750.000 m³) in ceni električne energije 0,08 € kWh

Glede na podatke iz preglednice 16, bi bil predvideni skupni letni stroški naprave za elektrokemično oksidacijo z BDD elektrodo 15,5 % začetne investicije, kar je, preračunano na m³ obdelane vode, 4 cente. Glavni strošek pri obratovanju naprave predstavlja poraba električne energije, kar bi se dalo zmanjšati, če bi naprava delovala v nočnem času (nižja tarifa električnega toka), vendar bi morali imeti na voljo zadostne zaloge vode za čez dan.

Slika 42 prikazuje s kolikšno električno močjo je delovala elektrokemična naprava v naših preskusih. Iz podatkov o kontaktnem času, pretoku vode in električni moči, ki napaja elektrodo, lahko izračunamo povprečno porabo električne energije. Za primer bomo vzeli

podatke iz preskusa 2 elektrokemične razgradnje in jih preračunali za pretok vode na zajetju Drnovo (preglednica 17).

Preglednica 17: Dimenzioniranje naprave za elektrokemično razgradnjo

Tab. 17: Specifications of electrochemical system

Parametri	Preskus 2	Zajetje Drnovo (varianta)
Volumen elektrokemijske celice	0,250 L ($0,25 \times 10^{-3} \text{ m}^3$)	6 celic po $0,4 \text{ m}^3$
Zadrževalni (kontaktni) čas v celici	10 min (10 ciklov po 1 min)	20 min (10 ciklov po 2 min)
Volumen obdelane vode/h	15 L ($15 \times 10^{-3} \text{ m}^3$)	72 m^3
Pretok vode	$15 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$	$6 \times 12 \text{ m}^3/\text{h}$
Aktivna površina diamantne anode	200 cm^2	$6 \times 2 \text{ m}^2$
Električna napetost	10 V	$6 \times 500 \text{ V}$
Električni tok	1,5 A	$6 \times 30 \text{ A}$
Električna moč	15 W ($1 \text{ kWh}/\text{m}^3$)	$6 \times 15 \text{ kW}$ ($1,25 \text{ kWh}/\text{m}^3$)
Gostota električnega toka	$7,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$	$1,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$
Poraba električne energije (nižja tarifa)	$0,05887 \text{ €/kWh}/\text{m}^3$	$0,0736 \text{ €/kWh}/\text{m}^3$
Poraba električne energije (višja tarifa)	$0,09512 \text{ €/kWh}/\text{m}^3$	$0,1189 \text{ €/kWh}/\text{m}^3$

Opomba: nižja tarifa kWh je $0,05887 \text{ €}$, višja tarifa kWh je $0,09512 \text{ €}$ brez DDV

V preglednici 17 smo podali podatke o delovanju laboratorijske naprave za elektrokemično oksidacijo pri napetosti 10 V in reakcijskem času 10 minut, ko je koncentracija DEA v vodi padla pod mejno vrednost ($0,10 \text{ µg}/\text{L}$). Iz podatkov smo poskušali dimenzionirati napravo na zajetju Drnovo pri povprečnem pretoku vode $70 \text{ m}^3/\text{h}$. Pretok vode laboratorijske naprave je bil tisočkrat manjši, zato smo za zajetje Drnovo predvideli sistem sestavljen iz šestih elektrokemijskih celic, z volumnom $0,4 \text{ m}^3$ in pretokom $12 \text{ m}^3/\text{h}$ (skupaj $72 \text{ m}^3/\text{h}$). Značilnost elektrokemijskega sistema je kroženje vode, ki omogoča čim večji izkoristek naprave. Z večjim volumnom elektrokemijskih celic v katerih bi bilo potopljenih več diamantnih anod (skupne aktivne površine 2 m^2), bi podaljšali zadrževalni čas vode v celici (2 min na cikel), število ciklov pa bi ostalo 10. Izračun porabe električne energije kaže, da bi bil strošek, tudi pri nižji tarifi, precejšen, česar pri tako velikem pretoku vode ne smemo zanemariti. Nižje investicijske in obratovalne stroške lahko dosežemo z minimalno površino diamantnih anod, ki predstavljajo največje breme investicije in majhno porabo električne energije. Za natančnejše dimenzioniranje bi morali opraviti obširnejše laboratorijske preskuse.

Vrednotenje vseh treh tehnologij je približno, saj se v Sloveniji praktično ne uporabljajo, zlasti pa ne za čiščenje pitne vode, obremenjene z atrazinom in njegovimi metaboliti. Ugotovili smo, da bi bila najdražja investicija naprave za oksidacijo z UV in ozonom in posledično tudi letni stroški pri obratovanju naprave. Glede na obratovalne stroške (brez amortizacije) je elektrokemijska tehnologija najdražja, saj se porabi precej električne energije. Vse tri tehnologije pa predstavljajo kar velik finančen zalogaj za upravljavca vodnega vira Drnovo in se je smiselno vprašati o ekonomičnosti postopkov čiščenja pitne vode.

8 ZAKLJUČKI

Rezultati naših raziskav kažejo, da sta obe preskušani tehnologiji naprednih oksidacijskih postopkov uspešno odstranili oz. razgradili atrazin (ATR) in desetilatrazin (DEA) v vodi. Koncentracije obeh so padle pod zakonsko dovoljeno mejno vrednost, ki velja za pitno vodo (0,10 µg/L), in še več, celo pod mejo zaznavnosti (< 2 ng/L).

Razgradnja ATR in DEA je v procesu ozoniranja in fotolitične razgradnje z UV sevanjem (pri 254 nm) potekala zelo hitro, z razpolovnim časom pol minute za DEA, ne glede na začetno koncentracijo. Po prvi minuti reakcijskega oz. kontaktnega časa v UV/ozon reaktorju (400 mL in pretoku vode 400 mL/min) je v vodi ostalo samo še 20 % DEA, s koncentracijo nižjo od 0,10 µg/L, po štirih minutah pa je njegova koncentracija padla pod mejo zaznavnosti. Iz rezultatov sklepamo, da metoda ozoniranja v kombinaciji z UV sevanjem zelo učinkovita pri različnih koncentracijah DEA, ne vemo pa kakšen vpliv bi na razgradnjo DEA imeli parametri, kot je pH vode, koncentracija ozona v vodi ter intenziteta UV sevanja, idr., ki so ves čas preskušanja ostali nespremenjeni. Glede na to, da je potreben razmeroma kratek kontaktni čas ozona in UV sevanja v vodi, na zajetju Drnovo niti ne bi potrebovali posebnega rezervoarja vode, temveč bi voda direktno tekla skozi sistem UV/ozon naprej v cevovod. Na ta način bi prihranili na prostoru, času in denarju.

Elektrokemijska razgradnja pesticidov v vodi z borom dopirano diamantno elektrodo (BDD) je bila ravno tako uspešna pri odstranjevanju ATR in DEA v zelo nizkih koncentracijah (od 138 do 420 ng/L), vendar je razgradnja odvisna predvsem od električne napetosti. Razgradnja je bila vsaj 10-krat počasnejša kot pri sistemu UV/ozon, saj po 30 minutah reakcijskega časa v elektrokemijskem reaktorju (250 mL in pretoku vode 250 mL/min) še vedno ostalo 30 – 5 % DEA v vodi. Zato bi moral biti sistem zasnovan tako, da bi voda v sistemu krožila, s tem bi se podaljšal kontaktni čas v elektrokemijskem reaktorju, potrebovali bi manjšo aktivno površino BDD anode in izkoristek naprave bi bil večji, potrebovali pa bi rezervoarje za obdelano vodo.

Prednost elektrolize z BDD elektrodo je v tem, da v vodo ni potrebno dodajati raznih kemikalij, saj že sama voda služi kot vir OH radikalov. Bi se pa proces gotovo pospešil ob

dodatku elektrolitov, npr. NaOH, NaCl, idr. Vendar, ker gre za pitno vodo, Pravilnik o pitni vodi natančno določa, katere snovi in v kakšnih koncentracijah so dovoljene v pitni vodi. Nedobrodošel stranski učinek elektrolize je bil postopno zviševanje temperature, saj se je voda pri najvišji napetosti (18 V) ogrela čez 30 °C ter nihanje pH vrednosti, kar pri pravi pitne vode prav gotovo ni zaželeno, saj ni več primerna za pitje.

Poleg učinkovitosti naprav, ki smo jih preskušali, je pri izbiri primerne tehnologije za čiščenje pitne vode onesnažene z ATR in DEA pomemben tudi ekonomski vidik. Obe tehnologiji, skupaj z reverzno osmozo, predstavljajo kar visok finančni zalogaj, saj je poleg investicijskih stroškov potrebno upoštevati tudi letne stroške obratovanja, ki pri nanofiltraciji predstavljajo 19 % investicije na leto, pri UV/ozon napravi 17 % in elektrokemijski oksidaciji dobrih 15 % začetne investicije. Kubični meter očiščene vode bi bil najdražji pri UV/ozon napravi (dobrih pet centov). Koliko bi stala naprava za elektrokemijsko razgradnjo z BDD elektrodo, težko rečemo, ker naše raziskave niso dale dovolj podatkov za izvedbo projekta naprave. Ker gre za elektrokemijsko oksidacijo, bo poraba električne energije prav gotovo predstavljala velik obratovalni strošek.

Glede na to, da ima vodno zajetje zelo trdo vodo, bi bilo smiselno hkrati reševati tudi ta problem, zato bi bila membranska tehnologija primerna, vendar le, če bi samo del vode spuščali skozi nanofiltracijo in jo zmešali s surovo vodo, da bi v končni fazi zmanjšali koncentracijo DEA in zmeščali vodo, ta pa bi bila še vedno dovolj mineralizirana.

Naši preskusi so torej pokazali, da sta obe metodi napredne oksidacije primerni za čiščenje pitne vode, obremenjene z ATR in DEA in to v zelo nizkih koncentracijah (pod 1 µg/L), kar nakazuje njuno uporabnost na vseh področjih, kjer v svojih procesih potrebujejo ultračisto vodo, npr. farmaciji. Vsekakor pa je potrebna predhodno preskušanje pilotne naprave, ki bi jo postavili na samo zajetje Drnovo.

9 POVZETEK

Podtalnica Krškega polja je onesnažena z desetilatrazinom (DEA) ter občasno z atrazinom (ATR) in nitrati. Koncentracija DEA v pitni vodi zajetja Drnovo presega dovoljeno mejno vrednost (0,10 µg/L) od leta 2002 dalje tudi za 3-kratno vrednost.

Atrazin je bil še do nedavnega najpogosteje uporabljen herbicid za zatiranje plevela zlasti v posevkih koruze. ATR in njegov razgradni produkt DEA sta znana motilca hormonske regulacije in potencialna kancerogena, zato je v Sloveniji uporaba ATR kot aktivne snovi v fitofarmacevtskih pripravkih prepovedana od leta 2003. Zaradi velike obstojnosti in hkrati dobre mobilnosti in topnosti se spira v podtalnico, kjer je obstojen tudi več desetletij. Pitna voda iz zajetja Drnovo je zato zdravstveno neustrezna, in jo je potrebno ustrezno očistiti.

Kot možno tehnologijo odstranjevanja oz. razgradnje atrazina in njegovih metabolitov se lahko uporablja aktivno oglje v zrnasti in praškasti obliki, različne kombinacije naprednih oksidacijskih postopkov (AOP), kot so UV sevanje, ozonacija, idr., ter membranska tehnologija (nanofiltracija in reverzna osmoza).

V nalogi smo testirali dve tehnologiji za čiščenje ATR in DEA v laboratorijskih razmerah na pilotnih napravah. Oksidacija ATR in DEA s kombinacijo UV sevanja in ozoniranja se je izkazala kot najučinkovitejša, saj se je njuna koncentracija znižala pod mejo zaznavnosti (< 2 ng/L) v manj kot 5 min, ne glede na začetno koncentracijo. Elektroliza z diamantno elektrodo je bila počasnejša, koncentracija DEA je pri nižji začetni koncentraciji (134, 8 ng/L) in višji napetosti (18 V) padla pod dovoljeno mejno vrednost v 10 min oz. v 20 min pri višji začetni koncentraciji (417,2 ng/L) in napetosti 6 V. Razpolovni čas DEA pri sistemu UV/ozon je 10-krat krajši kot pri elektrokemijski oksidaciji.

Finančna primerjava procesov napredne oksidacije ter membranske tehnologije je pokazala, da je najdražja investicija UV/ozon naprave, obratovalni stroški pa bi bili najvišji pri napravi za elektrokemijsko oksidacijo, saj se v procesu porabi veliko električne energije.

10 SUMMARY

Underground water of Krško polje is known to be polluted with desethylatrazine (DEA) and periodically with atrazine (ATR). Concentration of DEA in drinking water from the water source Drnovo exceeds the guideline value (0,10 µg/L) by up to a factor of three.

Until recently, when its sale was banned, ATR was the most widely used herbicide for control of weeds. ATR and its degradation product DEA are known hormone disrupters and potential carcinogens. Because of its great stability in the environment, relatively high mobility and solubility in water, ATR may leach into underground water and persist there for decades. Water from the water source Drnovo poses a health risk for consumers, therefore it has to be treated with best available technology.

Traditionally atrazine was removed with granular or powder activated carbon, membrane technology (nanofiltration and reverse osmosis) offers an alternative to traditional methods for water treatment. Recently, various advanced oxidation processes, such as UV radiation, ozonation, and other gained popularity.

In the present study we tested two promising technologies for ATR and DEA removal in laboratory conditions on a small pilot plant: electrochemical oxidation with diamond electrode and UV/ozone oxidation. UV/ozone oxidation was shown to be more efficient than electrochemical oxidation with BDD electrode; complete ATR and DEA degradation was achieved after 5 minutes, regardless of initial concentration. Electrolysis was slower, dependent on initial concentration of DEA and electric potential. Almost complete DEA degradation was achieved after 10 minutes at low initial concentration of DEA (134, 8 ng/L) and higher electric potential (18 V), but in the case of high initial concentration of DEA (417,2 ng/L) and low electric potential (6 V), DEA degradation was achieved after 20 minutes. Degradation rate of DEA was 10 times faster using UV/ozone treatment in comparison to electrolysis.

Construction costs of two advanced oxidation methods and membrane technology showed that investment costs would be higher using UV/ozone technology, while operating cost would be higher using electrochemical technology.

VIRI

- Abdelhafid, R., Houot, S., Barriuso, E. 2000. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. *Soil Biology and Biochemistry* 32: 389-401.
- Alam, J.B., Dikshit, A.K., Bandyopadhyay, M. 2000. Efficacy of adsorbents for 2,4-D and atrazine removal from water environment. *Global Nest: the Int. J.* 2: 139-148.
- Alfaro, M.A.Q., Ferro, S., Martinez-Huitle, C.A., Vong., Y.M. 2006. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. *J. Braz. Chem. Soc.* 17: 227-236.
- Alvey, S., Crowley, D.E. 1995. Influence of organic amendments on biodegradation of atrazine as a nitrogen source. *Journal of Environmental Quality* 24: 1156-1162.
- ARSO. 2006. Podatki iz monitoringa kakovosti podzemne vode od leta 1998 do 2005. Novo mesto, ZZV Novo mesto.
- ARSO. 2007. Poročilo o kakovosti podzemne vode v Sloveniji v letih 2004 in 2005: 272.str.
- Barriuso, E., Houot, S. 1996. Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biology and Biochemistry* 28: 1341-1348.
- Barriuso, E., Koskinen, W.C. 1996. Incorporating nonextractable atrazine residue into soil size fraction as a function of time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 150-157.
- Beltrain, F.J., Ovejero, G., Acedo, B. 1993. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Wat. Res.* 27: 1013
- Beltrain, F.J., Garcia-Araya, J.F. 1994a. Advanced oxidation of atrazine in water. Part I: ozonation. *Wat. Res.* 28: 2153-2164.
- Beltrain, F.J., Garcia-Araya, J.F., Acedo, B. 1994b. Advanced oxidation of atrazine in water. Part II: ozonation combined with UV radiation. *Wat. Res.* 28: 2165-2174.
- Berg, P., Hagemeyer, G., Gimbel, R. 1997. Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. *Desalination* 113: 205-208.
- Bernhard-Bitaud, C., Schiavon, M., Andreux, F. 1994. Influence of repeated atrazine treatments on the adsorption of the pesticide on a brown soil. *Proceedings of the 5th international workshop environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects, Brussels, April 26-29*: 79-86.
- Bianchi, C.L., Pirola, C., Regaini, V., Selli, E. 2006. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B. Environmental* 64: 131-138.
-

Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M., Montiel, A. 2000. Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. *Desalination* 132: 205-209.

Boye, B., Brillas, E., Marseli, B., Michaud, P.-A., Comniellis, C., Farnia, G., Sandona, G. 2006. Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 51: 2872-2880.

Burrows, H.D., Canle, M., Santaballa, J.A., Steenken, S. 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67: 71-108.

Capriel, P., Haisch, A., Khan, S.U. 1985. Distribution and nature of bound (nonextractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application. *J. Agric. Food Chem.* 33: 567-569.

Camel, V., Bermond, A. 1998. The use of zone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Wat. Res.* 32: 3208-3222.

Chan, C.Y., Tao, S., Dawson, R., Wong, P.K. 2004. Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes. *Environmental Pollution* 131: 45-54.

Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. 2000. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Wat. Res.* 43: 366-377.

Coquet, Y. 2003. Sorption of Pesticides Atrazine, Isoproturon, and Metamitrom in the Vadose Zone. *Vadose Zone Journal* 2: 40-51.

Dankwardt, A., Hock, B., Simon, R., Freitag, D., Kettrup, A. 1996. Determination of non-extractable triazine residues by enzyme immunoassay: investigation of model compounds and soil fulvic and humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 30:3493-3500.

Dao, T.H., Lavy, T.L. 1978. Atrazine adsorption on soil as influenced by temperature, moisture content and electrolyte concentration. *Weed Sci.* 26: 303-308.

De Zuane, J.P. 1997. Atrazine. *Chemical Parameters-Organic Compounds. Handbook of drinking water quality.* Van Nostrand Reinhold: 565 str.

Debus, O. 2007. Diamanten unter Strom. *Chemie Technik*, avgust 2007: 70-72

Dorfler, U., Feicht, E.A., Scheunert, I. 1997. S-triazine residues in groundwater. *Chemosphere* 35: 99-106.

Družina, B., Stegu, M. 2007. Degradation study of selected organophosphorus insecticides in natural waters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 87:1079 – 1093.

DSS Silkeborg AS. 2008. Filtration at molekular level.
<http://www.dss.eu/basics.php?language=english> (13.3.2008).

Edstrom. 2008. Reverse osmosis systems.

http://www.edstrom.com/ImageLib/RO_feedwater_flows.gif (13.3.2008)

Entry, J.A., Mattson, K.G., Emmingham, W.H. 1993. The influence of nitrogen on atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid mineralization in grassland soils. *Biology and Fertility of Soils* 16: 179-182.

EREL. 2008. Boron doped electrodes.

http://erel.kaist.ac.kr/korean/03research_2.html (27.2.2008)

Extension Toxicology Network. 1993. Atrazine.

<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/24d-captan/atrazine-ext.html#29> (11.3.2008)

FIFRA, 2001. Progress Report on Estimating Pesticide Concentrations in Drinking Water and Assessing Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformation: A Consultation. FIFRA Scientific Advisory Panel Meeting, September 29,2000, held at the Sheraton Crystal City Hotel, Arlington, Virginia. SAP Report No. 2001-02 February 12, 2001: 24. str.

<http://www.epa.gov/scipoly/sap/meetings/2000/september/draftwaterdocfinal.pdf> (18.3.2008)

Finžgar, N., Leštan, D. 2006. Heap leaching of P band ZN contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere* 63: 1736-47.

Geoqua. 2005. Strokovne hidrološke podlage za pridobitev vodne pravice, Kostak d.d. 2005. Geoqua, Inštitut za hidrogeologijo in okolje, Ljubljana: 25 str.

Germ, M. Naprava za ozon in UV-odstranjevanje pesticidov (online). Sporočilo: Andrea, C. 18.marec 2008. Osebna komunikacija.

Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108: 3-14.

Gogate P.R, Pandit, A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8: 501-551.

Guzzella, L., Feretti, D., Monarca, S. 2002. Advanced Oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply. *Wat. Res.* 36: 4307-4318.

Harlander, D. 2004, 2005, 2006, 2007. Poročilo o nadzoru pitnih vod v občini Krško v letu 2003, 2004, 2005 in 2006. ZZV Novo mesto.

Heijman, S.G.J., Hopman, R. 1999. Activated carbon filtration in drinking water production: model of prediction and new concepts. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151: 303-310.

HDR Engineering Inc. 2001. Activated carbon treatment. Handbook of public water systems. New York:555-586.

Henderson, I. 2007. Atrazine: Legendary marketing of a legendary molecule. AgriMarketing 7: 51-53.

Hequet, V., Gonzales, C., Le Cloirec, P. 2001. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. Wat. Res. 35: 4253-4260.

Horsewell, J., Hodge, A., Killham, K. 1997. Influence of plant carbon on the mineralization of atrazine residues in soils. Chemosphere 34: 1739-1751.

Hoyle, B.L., Arthur, E.L. 2000. Biotransformation of pesticides in saturated-zone materials. Hydrogeology Journal 8: 89-103.

Houot, S., Barriuso, E., Bergheaud, V. 1998. Modification to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments. Soil. Biol. Biochem. 14: 2147-2157.

IARC. 1999. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some chemicals that cause tumours (SIC) of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances. Lyon, France: World Health Agency: International Agency for Research on Cancer: 532 str.

Inštitut za varovanje zdravja RS. 2006. Atrazin in njegova metabolita desetilatrazin in desizopropilatrazin.
<http://www.gov.si/pitna-voda/> (10.3.2008)

Johnson, A.C., White, C., Bhardwaj, C.L. 2000. Potential for isoproturon, atrazine and mecoprop to be degraded within a chalk aquifer system. Journal of Contaminant Hydrology 44: 1-18.

Kasprzyk-Hordén, B., Ziolk, M., Nawrocki, J. 2003. Applied Catalysis B: Environmental 46: 639-669.

Knappe, D. R., Snoeyink U., Roche V.L., Prados, P., Bourbigot, M.J. 1999. Atrazine Removal by Preloaded GAC. Journal of American Water Works Association 10: 1-13
Kompore, B., Rismal, M. 1995-2006. Priprava pitne vode. Univerza v Ljubljani, FGG, Inštitut za zdravstveno hidrotehniko, Hajdrihova 28, Ljubljana: 152 str.

Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M. 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. Journal of Hazardous Materials B103: 247-261.

Kraft, A. 2007. Doped Diamond: A compact Review on a New, Versatile Electrode Material. Int. J. Electrochem. Sci. 2: 355-385.

Kranjc, M., Dobnikar-Tehovnik, M., Andjelov, M., Kolenc, A., & Krsnik, P. 2003. Obremenjenost podzemne vode s fitofarmaceutskimi sredstvi, določena po novi evropski metodologiji. V: Zbornik predavanj in referatov 6. slovenskega posvetovanja o varstvu rastlin Zreče, 4. – 6. marec 2003. Ljubljana. Univerza v Ljubljani, Biotehnična fakulteta: 42-48.

Krysova, H., Jirkovsky, J., Kyrsa, J., Mailhot, G., Bolte., M. 2003. Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ solutions and TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 40: 1-12.

Kruger, E.L., Somasundaram, L., Kanwar, R.S., Coats, J.R. 1993. Persistence and degradation of ^{14}C atrazine and ^{14}C desisopropylatrazine as effected by soil depth and moisture conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12: 1959-1967.

Landon, M., Jacobsen, J., Johnson, G. 1994. *Pesticide Management for Water Quality Protection*. Montana State University: 19 str.

Linden, K. 2007. UV Irradiation: An Age Old Emerging Technology for. Water Treatment. Duke University: 9 str.
[http://www.nae.edu/nae/naefoe.nsf/d9b815afdd95a32485256ed30004506a/862570b60074eda8862573a200592b2b/\\$FILE/Linden.pdf](http://www.nae.edu/nae/naefoe.nsf/d9b815afdd95a32485256ed30004506a/862570b60074eda8862573a200592b2b/$FILE/Linden.pdf) (19.3.2008)

L'Haridon, J., Fernandez, M., Ferrier, V., Bellan, J. 1993. Evaluation of the genotoxicity of N-nitrosoatrazine, N-nitrosodiethanolamine and their precursors in vivo using the new micronucleus test. *Water Res.* 27: 855-862.

Loiseau, L., Barriuso, E. 2002. Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 683–689.

Linde, C. D. 1994. Physico-chemical properties and environmental fate of pesticides. *Environmental hazards assessment program*: 56 str.

Mahler, R.L., Homan, H.W., Carpenter, G.P. 2002. *Pesticides and Their Movement In Soil and Water*. Quality Water for Idaho, Current Information Series No. 865: 11 str.

Ma, J., Graham, N.J.D. 1999. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of humic substances. *Wat. Res.* 33: 785-793.

Ma, J., Graham, N.J.D. 2000. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of radical scavengers. *Wat. Res.* 34: 3822-3828.

Maček, J., Kač, M. 1991. *Kemijska sredstva za varstvo rastlin*. ČZP Kmečki glas, Ljubljana: 500 str.

Magara, Y., Itoh, M., Morioka, T. 1995. Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. *Progress in Nuclear Energy* 29: 175-182.

Odis filtering LTD. 2008. Activated Carbon Filter.
<http://www.odisfiltering.com/pacarbon.html> (11.3.2008)

Odločba komisije z dne 4. maja 2007 o določitvi zaščitnih ukrepov glede uporabe fitofarmacevtskih sredstev, ki vsebujejo tolilfluanid in povzročajo onesnaženje pitne vode, 2007/322/ES, 9.5.2007.

Odlok o zaščiti vodnih virov na območju občine Krško (Ur.l. RS, št. 64/02; 90/02)
Odlok o varstvu podzemne vode na območju varstvenih pasov črpališča vodovoda Krško (Dol. List 12/85).

Orlandini, E., Tsegaye G. Gebereslassie, Joop C. Kruithof, Jan C. Schippers. 1997. Effect of ozonation on preloading of background organic matter in granular activated carbon filters. *Water Science and Technology* 7: 295-302.

Osmonics, 2006. Reverse osmosis.
www.osmonics.com/library/zoom-spold.htm (28.3.2006)

Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramuro, E. 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science and Technology* 24: 1559-1565.

Pravilniku o pitni vodi. Ur. l. RS št.: 19/04, 35/04, 26/06 in 92/06.

ProMinent. 2008a. OZONFILT® Compact Ozone Plant.
http://www.prominent.com/DesktopDefault.aspx/tabid-30/72_read-944 (4.4.2008)

ProMinent. 2008b. Dulcodes Z UV Plants.
http://www.prominent.com/DesktopDefault.aspx/tabid-29/308_read-7142 (4.4.2008)

Prosen, H., Zupančič-Kralj, L. 2005. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humanic acids. *Environmental Pollution* 133: 517-529.

Rae, J.E., Cooper, C.S., Parker, A., Peters, A. 1998. Pesticide sorption onto aquifer sediments. *Journal of Geochemical Exploration* 64: 263-276.

Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T. 2000. Bioavailability of persistence organic pollutants in soils and sediments-a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental pollution* 108: 103-112.

Reuben, C., Galun, E., Cohen, H., tenne, R., Kalish, R., Muraki, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., Butler, J.M., Levy-Clement, C. Efficient reduction of nitrite and nitrate to ammonia using thin-film B-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396: 233-239.

Rousseaux, S., Hartmann, A., Lagacherie, B., Piutti, S., Andreux, F., Soulas, G. 2003. Inoculation of atrazine-degrading strain, *Chelobacter heintzii* Cit 1, in four different soils: effects of different inoculum densities. *Chemosphere* 51: 569-576.

RS, Ministrstvo za zdravje. 1998. Priročnik o toksikoloških lastnostih pesticidov RS.
<http://www.fito-info.bf.uni-lj.si/SI/Prirocnik/akt/012.htm> (28.2.2008)

Scheunert, I. 1992a. Physical and physico-chemical processes governing the residue behaviour of pesticides in terrestrial ecosystems. V: *Chemistry of plant protection-Terrestrial behaviour of pesticides*. Ebing W. (editor), Springer-Verlag: 141 str.

Scheunert, I. 1992b. Transformation and degradation of pesticides in soils. V: *Chemistry of plant protection-Terrestrial behaviour of pesticides*. Ebing W. (editor), Springer-Verlag: 141 str.

Scheunert, I., Scroll, R., Dorfler, U. 1993. Persistence of herbicides in agricultural soils. *Proc. Int. Symp. Indian Society of Weed Science* 1: 107-114.

Seibold, D.A., Sharpless, C.M., Linden, K.G. 2008. Protecting Public Health – UV Disinfection of Drinking Water. Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University, Durham, NC 27708: 14 str.
http://www.smarthome.duke.edu/downloads/uv_disinfection_debbie.pdf (19.3.2008)

Seznam fitofarmaceutskih sredstev, ki jim je prenehala registracija v RS v letu 2002. Uradni list RS, št. 17/2003

Sharpless, C.M., Seibold, D.A., Linden, K.G. 2003. Nitrate photosensitized degradation of atrazine during UV water treatment. *Aquat. Sci.* 65: 359-366.

Singh, N., Megharaj, M., Kookana, R.S., Naidu, R., Sethunathan, N. 2004. Atrazine and simazine degradation in Pennisetum rhizosphere. *Chemosphere* 56: 257-263.

Smith, D., Alvey, S., Crowley, D. E. 2005. Cooperative catabolic pathways within an atrazine-degrading enrichment culture isolated from soil. *FEMS Microbiology Ecology* 53: 265-273.

Spalding, R.F., Exner, M.E., Snow, D.D., Cassada, D.A., Burbach, M.E., Monson, S.J. 2003. Herbicides in Ground Water beneath Nebraska's Management Systems Evaluation area. *J. Environ. Qual.* 32: 92-99.

Stahelin, J., Hoigne, J. 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation of hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Envir. Sci. Technol.* 16: 676.

Strix Inženiring d.o.o. 2005. Naprava za oksidacijo pesticidov na črpališču Kamnje. Prikaz strojnih inštalacij in strojne opreme, el. inštalacij in el. opreme. POV, avgust 2005, investitor Komunala Novo mesto d.o.o.

Strix Inženiring d.o.o. 2007. Katalitična oksidacija atrazina z ozonom. Ponudba št. 315/2007, 2.10.2007.

Suhadolc, M., Lobnik, F. 2007. Učinek dodanega komposta tlem na razgradnjo atrazina v kolonskem poskusu. *Acta agriculturae Slovenica* 89-1, avgust 2007: 259-267.

Uredba o standardih kakovosti podzemne vode, Uradni list RS, št. 100/2005 z dne 10.11.2005: Str. 10553.

U.S. Environmental Protection Agency. 2005. Groundwater models, Przm3.
(http://www.epa.gov/oppefed1/models/water/przm3_talk_jan2005_17.jpg) (31.5.2006)

U.S. Environmental Protection Agency. 2008. Consumer factsheet: Atrazine.
http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/atrazine.html (8.3.2008)

Van der Bruggen, B., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D., Vandecasteele, C. 1998. Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination* 117: 139-147.

Van der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D., Vandecasteele, C. 2001. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science* 193: 239-248.

Van Es, H., Tarutmann, N. 1990. Pesticide management for water quality. Principles and practices. Cornell Cooperative Extension: 17 str.

Vavtar, K. 2004. Čiščenje pesticidov iz pitne vode z reverzno osmozo. Diplomaska naloga, Univerza v Ljubljani, FGG: 105 str.

Von Gunten, U. 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Wat. Res.* 37: 1443-1467.

Walton, B.T., Schwend, P.M., Imboden, D.M. 1993. Environmental organic chemistry. John Wiley, New York: 345 str.

Wang, G-S. and Alben, K.T. 1998. Effect of preadsorbed background organic matter on granular activated carbon adsorption of atrazine. *The Science of The Total Environment* 224: 221-26.

Washington State University. 2004. EB1644, Protecting Groundwater from Pesticide Contamination, april 2004.
<http://cru.cahe.wsu.edu/CEPublications/eb1644/eb1644.html> (9.3.2008)

Weitz & Luxenberg, P.C. 2008. Atrazine.
http://www.weitzlux.com/atrazine/danger_28986.html (8.3.2008)

Willems, H.P., Lewis, K.J., Dyson, J.S., Lewis, J.S. 1996. Mineralization of 2,4-D and atrazine in the unsaturated zone of sandy loam soil. *Soil. Biol. Biochem.* 28: 989-996.

WHO. 1996. Pesticides. V: Guidelines for drinking-water quality. Second edition. Volume 2: Health criteria and other supporting information. WHO, Geneva: 586-787.

WHO. 2006. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource] : incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. – 3rd ed. Electronic version for the Web. 1.Potable water – standards. 2.Water – standards. 3.Water quality – standards. 4.Guidelines. I. Title. ISBN 92 4 154696: 595 str.
(http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf, 18.3.2008)

Zamida, V. Kamenje-pesticidi (online). Sporočilo: Andrea, C. 27.marec 2008. Osebna komunikacija.

Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G.X., Braeken, L., Vandecasteele, C. 2004. Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. Separation and Purification Technology 38: 163-172.

Zweiner, C., Weil, L., Niessner, R. 1993. Atrazine and Parathionin-Methyl Removal by UV and UV/O₃ in Drinking Water Treatment. Inter. J. Environ. Anal. Chem. 58: 247-264.

Zweiner, C., Weil, L., Niessner, R. 1995. UV- und UV/Ozon-Abbau von Triazinherbiziden in einer Pilotanlage-Bestimmung von Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der UV-Photolyse. Vom Wasser, 84: 47-60.

PRILOGE

- Priloga A Prikaz rezultatov preskusa z UV/ozon**
Experimental results of UV/ozone system
- A1 Rezultati preskusa z izračuni**
- A2 Rezultati kvalitativne analize surove vode-pred preskusom in po obdelavi**
z UV in ozonom
- Priloga B Prikaz rezultatov preskusa z elektrokemijsko oksidacijo**
Experimental results of electrochemical oksidation
- B1 Rezultati preskusa z izračuni**
- B2 Rezultati kvalitativne analize surove vode-pred preskusom in po obdelavi**
z elektrokemijsko oksidacijo
- Priloga C Poročilo razširjene analize vode iz zajetja Drnovo**
Results of water analyses in the water source Drnovo
-

Priloga A: Prikaz rezultatov preskusa z UV/ozon

A1: Rezultati preskusa z izračuni

Opis vzorca	Reakcijski čas (min)	Temperatura vode v sistemu (°C)	C _{NO₃⁻} (mg/L)	C _{ATR} (ng/L)	C _{ATR} (ng/L)	C _{DEA} /C _{DEA0}	dt (min)	dC DEA	(-)dC DEA / dt	povpr. C _{DEA} (ng/L)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Surova voda-zajetje Drnovo (ca. 200 ng/L)	0	18,7	45,0	40,3	159,2	1,00	1					
	1	19,0	57,1	<LOD=2,0	33,9	0,21	1	-125,3	125,3	96,55		
	2	20,0	58,9	<LOD=2,0	6,8	0,04	1	-27,1	27,1	20,35		
	3	20,8	58,3	<LOD=2,0	0,0	0,00	1	0	0	3,40		
	4	21,5	57,6	<LOD=2,0	0,0	0,00	1	0	0	0,00		
	5	22,0	57,4	<LOD=2,0	0,0	0,00	1	0	0	0,00	1,267	0,55
Surova voda-zajetje Drnovo + dodatek DEA (ca. 400 ng/L)	0	18,7	45,0	43,0	351,8	1,00	1					
	1	18,9	56,9	4,2	70,5	0,20	1	-281,3	281,3	211,15		
	2	19,8	57,6	<LOD=2,0	13,6	0,04	1	-56,9	56,9	42,05		
	3	20,6	57,3	<LOD=2,0	2,6	0,01	1	-11	11	8,10		
	4	21,1	58,0	<LOD=2,0	0,0	0,00	1	0	0	1,30		
	5	21,7	57,5	<LOD=2,0	0,0	0,00	1	0	0	0,00	1,330	0,52
Surova voda-zajetje Drnovo + dodatek DEA (ca. 600 ng/L)	0	18,7	45,0	42,6	531,4	1,00	1					
	1	18,9	57,6	<LOD=2,0	108,3	0,20	1	-423,1	423,1	319,85		
	2	19,8	58,7	<LOD=2,0	17,9	0,03	1	-90,4	90,4	63,10		
	3	20,5	58,3	<LOD=2,0	5,1	0,01	1	-12,8	12,8	11,50		
	4	21,0	58,1	<LOD=2,0	0,0	0,00	1	-5,1	5,1	2,55		
	5	23,0	57,6	<LOD=2,0	3,8	0,01	1	3,8	-3,8	1,90	1,323	0,52

A2: Rezultati kvalitativne analize surove vode-pred preskusom in po obdelavi z UV in ozonom

Ime spojine	Uporaba
Surova voda-pred preskusom z elektrolizo	
primidon	zdravilo, tudi v veterini
desetilatrazin	razgradni produkt herbicida atrazina
atrazin	herbicid
di-i-nonilftalat	plastifikator
trietilenglikol dimetakrilat	sinetza polimerov, tudi za tesnitev spojev v cevovodih
vitamin E acetat	naravna spojina
Voda po preskusu z elektrolizo	
2,2-dimetil-3-oktanon	topilo dikloro-položajni izomer, vir herbicidi in pospeševalci
2,6-diklorobenzaldehid	zorenja
trifenilfosfat	plastifikator, zadrževalec gorenja v plastiki, mazilo
di-(2-etilheksil)-ftalat	plastifikator, kem. intermediat, topilo
di-i-nonilftalat	plastifikator

Priloga B: Prikaz rezultatov preskusa z elektrokemijsko oksidacijo

B1: Rezultati preskusa z izračuni

Opis vzorca	Reakcijski čas (min)	Električna napetost (V)	Električni tok (A)	Temperatura vode v sistemu (°C)	pH	C _{NO3⁻} (mg/L)	C _{ATR} (ng/L)	C _{DEA} (ng/L)	C _{DEA} /C _{DEA0}	dt (min)	dC DEA	(-)dC DEA / dt	povr. C _{DEA} (ng/L)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Surova voda-zajetje Drnovo (ca. 200 ng/L)	0	6	0,70	23,2	7,1	50,8	41,5	138,5	1,00	0					
	10	6	0,49	24,6	7,0	56,6	<LOD=2,0	80,4	0,58	10	-58,1	5,81	109,45		
	20	6	0,40	25,1	6,8	47,5	3,1	57,3	0,41	10	-23,1	2,31	68,85		
	30	6	0,40	25,3	6,8	53,3	4,0	42,0	0,30	10	-15,3	1,53	49,65	0,042	16,37
Surova voda-zajetje Drnovo (ca. 200 ng/L)	0	10	2,10	22,3	7,1	50,8	41,5	138,5	1,00	0	0,0	0,00			
	10	10	1,10	24,8	6,8	48,8	<LOD=2,0	41,7	0,30	10	-96,8	9,68	90,10		
	20	10	1,00	25,5	6,5	51,4	<LOD=2,0	22,3	0,16	10	-19,4	1,94	32,00		
	30	10	1,00	25,7	4,7	48,9	<LOD=2,0	14,1	0,10	10	-8,2	0,82	18,20	0,089	7,82
Surova voda-zajetje Drnovo + dodatek dea (ca. 400 ng/L)	0	10	2,25	23,1	7,1	50,8	39,3	417,2	1,00						
	10	10	1,25	25,6	6,9	50,5	<LOD=2,0	134,8	0,32	10	-282,4	28,24	276,00		
	20	10	1,05	26,1	6,7	54,1	<LOD=2,0	90,3	0,22	10	-44,5	4,45	112,55		
	30	10	1,05	26,1	6,5	53,1	<LOD=2,0	63,3	0,15	10	-27,0	2,70	76,80	0,076	9,11
Surova voda-zajetje Drnovo (ca. 200 ng/L)	0	14	3,50	21,5	7,1	50,8	41,5	138,5	1,00	0					
	10	14	2,05	27,0	7,0	51,0	<LOD=2,0	50,2	0,36	10	-88,3	8,83	94,35		
	20	14	2,00	27,8	7,0	49,9	<LOD=2,0	26,2	0,19	10	-24,0	2,40	38,20		
	30	14	2,00	28,3	8,2	48,2	<LOD=2,0	17,7	0,13	10	-8,5	0,85	21,95	0,078	8,87
Surova voda-zajetje Drnovo + dodatek dea (ca. 400 ng/L)	0	14	3,50	21,1	7,1	50,8	39,3	417,2	1,00	0					
	10	14	2,05	27,8	7,1	50,9	<LOD=2,0	88,4	0,21	10	-328,8	32,88	252,80		
	20	14	2,00	28,1	7,1	48,6	<LOD=2,0	52,1	0,12	10	-36,3	3,63	70,25		
	30	14	2,00	28,3	7,6	44,8	<LOD=2,0	25,1	0,06	10	-27,0	2,70	38,60	0,108	6,39
Surova voda-zajetje Drnovo (ca. 200 ng/L)	0	18	5,00	22,8	7,1	50,8	41,5	138,5	1,00	0					
	10	18	3,10	30,4	5,8	49,9	<LOD=2,0	24,0	0,17	10	-114,5	11,45	81,25		
	20	18	3,40	31,8	5,0	46,1	<LOD=2,0	9,8	0,07	10	-14,2	1,42	16,90		
	30	18	3,50	33,5	4,1	38,3	<LOD=2,0	5,0	0,04	10	-4,8	0,48	7,40	0,126	5,48

B2: Rezultati kvalitativne analize surove vode-pred preskusom in po obdelavi z elektrokemijsko oksidacijo

Ime spojine	Uporaba
Surova voda-pred preskusom z elektrolizo	
D-limonen	naravna spojina
tributilfosfat	plastifikator
desetilatrazin	razgradni produkt herbicida atrazina
atrazin	herbicid
propazin	herbicid
vitamin E acetat	naravna spojina
Voda po preskusu z elektrolizo	
benzaldehyd	repelenti, kmetijski intermediat, topilo
D-limonen	naravna spojina
2-etil-1-heksanol	topilo, plastifikator, mazila
2-kloroacetofenon	solzilec, kmetijski intermediat dikloro-položajni izomer, vir herbicidi in pospeševalci
2,6-diklorobenaldehyd	zorenja
1-t-butyl-4-nitrobenzen	plastifikator, zadrževalec gorenja v plastiki, mazilo
benzofenon	kozmetika, sestavina insekticidov
N-butyl-benzensulfonamid	plastika, kem. intermediat, metabolit klorbenzenov
difeniletandion	kem. intermediat
trifenilfosfat	plastifikator, zadrževalec gorenja v plastiki, mazilo

C: Rezultati razširjene analize vode iz zajetja Drnovo

Parameter / normativ	Rezultat	Parameter / normativ	Rezultat
Temperatura vode (° C)	12,8	Terbutilazin (µg/L) / < 0.1	<0,031
pH / 6.5-9.5	7,3	Terbutrin (µg/L) / < 0.1	<0,05
Elektroprevodnost (20stC) (µS/cm) / < 2500	623	Bromacil (µg/L) / < 0.1	<0,05
Barva (m-1) / < 0.5	<0,1	2,6-Diklorobenzamid (µg/L) / < 0.1	<0,05
Okus / sprejemljiv	sprejemljiv	Sebutilazin (µg/L) / < 0.1	<0,041
Vonj / sprejemljiv	sprejemljiv	Metazaklor (µg/L) / < 0.1	<0,035
Motnost (NTU) / < 5	<0,1	Acetoklor (µg/L) / < 0.1	<0,041
Amonij (mg/L NH ₄) / < 0.50	<0,02	Ametrin (µg/L) / < 0.1	<0,05
Celotni organski ogljik (TOC) (mg/L C) / < 4	0,62	Buturon (µg/L) / < 0.1	<0,046
Nitriti (mg/L NO ₂) / < 0.5	<0,01	Diuron (µg/L) / < 0.1	<0,042
Nitrati (mg/L NO ₃) / < 50	52,8	Fluometuron (µg/L) / < 0.1	<0,025
Sulfat (mg/L SO ₄) / < 250	18,5	Metobromuron (µg/L) / < 0.1	<0,058
Klorid (mg/L Cl) / < 250	14,6	Metoksuron (µg/L) / < 0.1	<0,026
Fluorid (mg/L F) / < 1.5	0,064	Metribuzin (µg/L) / < 0.1	<0,037
Natrij (mg/L Na) / < 200	5,3	Neburon (µg/L) / < 0.1	<0,040
Mangan (µg/L Mn) / < 50	0,21	Benzo(b)fluoranten (µg/L)	<0,003
Železo (µg/L Fe) / < 200	<40	Benzo(k)fluoranten (µg/L)	<0,002
Bor (mg/L B) / < 1.0	0,015	Benzo(a)piren (µg/L) / < 0.010	<0,002
Cianidi - skupni (ug/L CN) / < 50	<20	Benzo(ghi)perilen (µg/L)	<0,005
Aluminij (µg/L Al) / < 200	<0,9	Indeno(1,2,3-c,d)piren (µg/L)	<0,004
Antimon (µg/L Sb) / < 5.0	0,056	Kloroform (µg/L)	<0,7
Arzen (µg/L As) / < 10	0,23	Bromoform (µg/L)	<1
Baker (mg/L Cu) / < 2.0	0,0011	Bromodiklorometan (µg/L)	<0,1
Kadmij (µg/L Cd) / < 5	<0,1	Dibromoklorometan (µg/L)	<0,3
Krom - skupno(ug/L Cr) / < 50	0,7	1,2-Dikloroetan (µg/L) / < 3.0	<0,2
Nikelj (µg/L Ni) / < 20	0,86	Tetrakloroeten (µg/L)	<0,5
Selen (µg/L Se) / < 10	0,46	Trikloroeten (µg/L)	<0,8
Svinec (µg/L Pb) / < 25	0,61	Benzen (µg/L) / < 1.0	<0,2
Živo srebro (µg/L Hg) / < 1	<0,2	Bromat (µg/L BrO ₃) / < 25	<20
Endosulfan - alfa (µg/L) / < 0.1	<0,003	2,4,5-T (µg/L) / < 0.1	<0,05
Endosulfan - beta (µg/L) / < 0.1	<0,002	2,4-DP(diklorprop) (µg/L) / < 0.1	<0,05
Endosulfan sulfat (µg/L) / < 0.1	<0,002	Aldrin (µg/L) / < 0.1	<0,003
Atrazin (µg/L) / < 0.1	0,063	Bentazon (µg/L) / < 0.1	<0,05
Prometrin (µg/L) / < 0.1	<0,05	Diazinon (µg/L) / < 0.1	<0,05
Cianazin (µg/L) / < 0.1	<0,046	Dieldrin (µg/L) / < 0.1	<0,003
Sekbumeton (µg/L) / < 0.1	<0,032	Dicamba (µg/L) / < 0.1	<0,05
Heksazinon (µg/L) / < 0.1	<0,051	HCH-delta (µg/L) / < 0.1	<0,002
Diklobenil (µg/L) / < 0.1	<0,05	Heksaklorobenzen (µg/L) / < 0.1	<0,003
Klortoluron (µg/L) / < 0.1	<0,015	Heksaklorobutadien (µg/L) / < 0.1	<0,001
Izoproturon (µg/L) / < 0.1	<0,039	Heptaklor (µg/L) / < 0.1	<0,003
Monuron (µg/L) / < 0.1	<0,043	Heptaklorepoksidi (µg/L) / < 0.1	<0,002
Linuron (µg/L) / < 0.1	<0,056	Klorfenvinfos (µg/L) / < 0.1	<0,05
Monolinuron (µg/L) / < 0.1	<0,052	Klorpirifos-metil (µg/L) / < 0.1	<0,05
Klorbromuron (µg/L) / < 0.1	<0,037	Lindan (µg/L) / < 0.1	<0,002
Pendimetalin (µg/L) / < 0.1	<0,05	Malation (µg/L) / < 0.1	<0,05
Trifluralin (µg/L) / < 0.1	<0,05	MCPA (µg/L) / < 0.1	<0,05

»se nadaljuje...«

»...nadaljevanje«

Dimetenamid ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,05	MCPP (Mekoprop) ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,05
Napropamid ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,033	Pentaklorobenzen ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,003
Vinklozolin ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,05	Clostridium perfringens (CFU/100 mL) = 0	0
Alaklor ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,037	Escherichia coli (CFU/100 mL) = 0	0
Metolaklor ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,049	Intestinalni enterokoki (CFU/100 mL) = 0	0
Desetilatrazin ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	0,44	Koliformne bakterije (CFU/100 mL) = 0	0
Desizopropilatrazin ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,05	Skupno št. bakterij pri 22°C (CFU/mL)	22
Simazin ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,036	Skupno št. bakterij pri 36°C (CFU/mL) /< 100	1
Propazin ($\mu\text{g/L}$) / < 0.1	<0,033		
