

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**BIOLOŠKO ODSTRANJEVANJE NITRATOV IZ
ONESNAŽENIH PODZEMNIH VOD**

DIPLOMSKO DELO

Vesna GRANDO

Mentor: prof. dr. Milenko Roš

Nova Gorica, 2008

» Učimo se samo od ljudi, ki jih imamo radi.«
Goethe

HVALA VSEM.

POVZETEK

Tako kot drugod po svetu se tudi v Sloveniji soočamo s problematiko onesnaženja podzemnih voda z nitrati. V podzemnih vodah, ki so pomemben vir pitne vode, so v nekaterih predelih Slovenije mejne vrednosti nitratov presežene. Najvišje izmerjene koncentracije nitrata so znašale 180 mg/L in predstavljajo najvišjo mejo onesnaženja. Onesnaženje vodnih virov z nitrati vpliva na kvaliteto pitne vode in na javno zdravje. Za previsoke vsebnosti nitratov v podzemnih vodah so v veliki meri odgovorni razpršeni viri onesnaženja, manj točkovni viri. V okviru diplomskega dela smo poskušali v laboratoriju biološko odstraniti nitrate iz podtalnice v reaktorskem sistemu s pritrjeno biomaso. Namen diplomskega dela je bil doseči vsebnost nitratov na iztoku sistema in sicer manjšo kot 10 mg/L, kar predstavlja nižjo koncentracijo od zakonsko predpisane vrednosti. Pri pripravi pitne vode iz onesnažene podtalnice je poleg vsebnosti nitratov pomemben tudi ostanek organskega substrata, ki mora biti čim nižji. Izvedli smo osem preskusov, v katerih smo v vtoku vzdrževali konstantno koncentracijo nitrata 175-180 mg/L. Meritve smo izvajali, ko se je v sistemu vzpostavilo stacionarno stanje, vzorce vode pa smo dnevno odzimali na vtoku in na iztoku ter jih analizirali. Za določitev vsebnosti nitratov v vzorcih smo uporabili ionsko kromatografijo. Vsebnost organske snovi v vzorcih smo določali z analiznima metodama, kemijsko potrebo po kisiku in TOC-jem. Rezultati so pokazali, da mora biti zadrževalni čas v reaktorju vsaj 3,5 h, da bi na iztoku vzdrževali nizko koncentracijo nitrata in ostanka organske snovi. Iz dobljenih rezultatov smo ugotovili, da je maksimalna hitrost denitrifikacije v tem sistemu 0,3 g/L dan nitrata.

Ključne besede: onesnaževanje podzemnih voda, biološka denitrifikacija, nitrati, reaktor

ABSTRACT

As well as in other parts of the world Slovenia too has the problem of pollution of groundwater with nitrates. The groundwater is an important source of drinking water. In some parts of Slovenia the limit concentrations of nitrate are exceeded. The highest measured concentration of nitrate and thus the highest level of pollution amounted to 180 mg/L. Pollution of water sources with nitrates has an impact on the quality of drinking water and on public health. Dispersed sources of pollution are far more responsible for the high concentration of nitrates in groundwater than the pointed ones. With the diploma work we tried to eliminate the nitrate from water using the pilot biological reactor. Our intention was to reach a nitrate concentration lower than 10 mg/L, i.e. a concentration that is lower than legal limit. For the preparation of drinking water from polluted groundwater it is important that its organic content is as low as possible too. We did a series of eight experiments, in which we kept the concentration of nitrate at the influent constant (178-180 mg/L). When the steady state in the system was reached we started with the measurements. Samples of influent and effluent water were collected daily. We used ion chromatography to determine the nitrate in the samples. The organic content in the samples was determined by COD and TOC. The results show that retention time of 3.5 h is required to keep the concentration of the nitrate and the organic content below legal requirements. The highest denitrification rate obtained in our study was 0.3 g/L per day.

Key words: ground water, denitrification, nitrate, biological reactor

SEZNAM SIMBOLOV IN OKRAJŠAV

EU	Evropska unija
MOP	Ministrstvo za okolje in prostor RS
ARSO	Agencija republike Slovenije za okolje
NPVO	Nacionalni program varstva okolja
KPK	Kemijska potreba po kisiku [mg/L]
TOC	Celotni organski ogljik [mg/L]
IC	Celoten anorganski ogljik [mg/L]
TC	Celoten ogljik [mg/L]
N ₂	Dušik [mg/L]
NO ₃ ⁻	Nitrat [mg/L]
NO ₂ ⁻	Nitrit [mg/L]
NO ₃ -N	Nitratni dušik [mg/L]
NO ₂ -N	Nitritni dušik [mg/L]
NH ₄ ⁺	Amonij [mg/L]
NO _x	Dušikovi oksidi [mg/L]
NO	Dušikov monoksid [mg/L]
CO ₂	Ogljikov dioksid [mg/L]
CO	Ogljikov monoksid [mg/L]
HCO ₃ ⁻	Hidrogenkarbonatni ion [mg/L]
CO ₃ ²⁻	Karbonatni ion [mg/L]
K ₂ Cr ₂ O ₇	Kalijev dikromat [mg/L]
CH ₃ COONa	Natrijev acetat [g]
KNO ₃	Kalijev nitrat [g]
t _z	Zadrževalni čas [h]
B _n	Obremenitev [g/L dan]
r _{dn}	Hitrost denitrifikacije [g/L dan]
Q	Pretok [L/dan]

KAZALO VSEBINE

1 UVOD IN NAMEN DELA.....	1
1.1 UVOD.....	1
1.2 NAMEN DELA	2
2 TEORETIČNI DEL.....	3
2.1 ZAKONSKE PODLAGE.....	3
2.2 PODTALNICA V SLOVENIJI.....	5
2.2.1 Stanje podzemnih voda	5
2.2.2 Monitoring podzemne vode v Sloveniji	6
2.3 ONESNAŽEVALA.....	9
2.3.1 Agrarno obremenjevanje slovenskih pokrajin z nitrati.....	9
2.4 DUŠIK.....	11
2.4.1 Dušikov cikel.....	11
2.4.2 Transformacije dušika v tleh	16
2.4.3 Dušik v kmetijstvu	17
2.4.4 Nitrati v vodnih virih.....	18
2.5 NITRATI IN KVALITETA PITNE VODE	19
2.6 METODE ODSTRANJEVANJA NITRATOV IZ PITNE VODE	20
2.6.1 Ionska izmenjava	20
2.6.2 Reverzna osmoza	20
2.6.3 Elektrodializa	21
2.6.4 Biološka denitrifikacija.....	21
2.6.5 Umetno bogatenje podtalnice s površinskimi vodami	21
2.7 BIOFILM.....	22
3 EKSPERIMENTALNI DEL	24
3.1 LABORATORIJSKI PILOTNI REAKTOR	24
3.2 VODA ZA PRESKUSE	25
3.3 POTEK DELA	25
3.4 ANALIZNE METODE.....	25
3.4.1 KPK.....	25
3.4.2 Ionska kromatografija.....	27
3.4.3 TOC	28
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	30
5 ZAKLJUČEK	38
6 LITERATURA.....	39

KAZALO SLIK

Slika 1: Nasprotja med glavnimi kmetijskimi območji in območji podtalnice v Sloveniji .	8
Slika 2: Shema dušikovega cikla	12
Slika 3: Shematski prikaz denitrifikacije	21
Slika 4: Naseljevanje biofilma	23
Slika 5: Shema laboratorijskega reaktorja	24
Slika 6: Hitrost denitrifikacije v odvisnosti od obremenitve	34
Slika 7: Koncentracija NO _x -N in KPK v iztoku v odvisnosti od zadrževalnega časa	35

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Gibanje koncentracij nitratov na nekaterih vodnih telesih podzemne vode	6
Preglednica 2: Podatki dnevnih analiz	30
Preglednica 3: Rezultati srednjih vrednosti meritev v 8 serijah preizkusov	33
Preglednica 4: Tehnološki parametri.....	33

1 UVOD IN NAMEN DELA

1.1 Uvod

Voda je omejen in ranljiv naravni vir, brez katerega ni življenja, razvoja in okolja. Je naravna dobrina in pogoj za življenje na Zemlji. Kroženje vode je za ohranjanje življenja na Zemlji izrednega pomena. Če vode ni dovolj za zadovoljitev osnovnih higienskih potreb ali če je voda onesnažena, je ogroženo zdravje ljudi.

Vsestranska raba vode močno vpliva na naravni vodni krog. Njenemu naravnemu sistemu bodisi odvzemamo ali jo onesnažujemo, torej vplivamo na količino in kakovost vodnega vira. Večina pitne vode je, tako v Slovenji kot drugod po svetu, odvisna predvsem od rezerv podzemne vode. Kmetijstvo, poselitev, industrija in promet so nedvomno dejavnosti, ki bistveno ogrožajo kakovost pitne vode [1].

V drugi polovici 20. stoletja se je globalna populacija podvojila z nekaj manj kot 3 milijarde na 6 milijard ljudi. S tem je narasla tudi potreba po hrani, kar je vodilo v intenzivno kmetijstvo. Z naraščanjem kmetijske proizvodnje so se povečale tudi koncentracije nitratov v rekah, jezerih in podzemnih vodah, saj je dušik pomembno rastlinsko hranilo [2].

Onesnaženje podzemnih vod je naraščajoč problem povsod po svetu. Ključna problema sta obsežna raba podzemnih vod, kar vodi do prekoračitve meje in upadanja nivoja podzemnih vod, ter onesnaženje čistih podzemnih vod, kar vodi do neželenih učinkov za porabnike in do zmanjšanja uporabe podzemne vode. Eden najbolj problematičnih in razširjenih potencialnih onesnaževal podzemnih vod so nitrati [3].

Zaradi nepremišljenega ravnanja ljudi so vse oblike vodnih virov ogrožene s tako imenovanimi razpršenim in točkovnim onesnaženjem. Glavni razpršeni vir onesnaževanja je kmetijstvo, saj v vode vnaša različna hranila in druge nevarne snovi. Med točkovne vire onesnaženja sodijo industrija in odpadne vode iz neurejenih čistilnih naprav.

Podzemna voda je voda, ki je s pronicanjem prišla pod zemeljsko površje in zapolnjuje prazni prostor delno ali v celoti v tleh ali geoloških plasteh. Podzemna voda je v stalnem gibanju, vendar se v primerjavi s površinskimi vodotoki premika počasneje, hitrost toka pa je odvisna od prehodnosti in drugih značilnosti vodonosnika. Ker so podzemne vode pod površino zemlje, so ravno zato najbolj občutljiv vodni sistem na Zemlji [4].

Podtalnica je zelo pomembna vodna zaloga, ki se nabira nad nepropustnimi plastmi pod zemeljskim površjem. Viri podtalnice so padavine in pronicanje površinskih vod v podtalje. Padavinska voda med pretakanjem po površju in pronicanjem izpira različne snovi, ki pridejo v tla in v podtalnico [5].

Slovenija je bogata z vodami, ki pa niso enakomerno razporejene. Najpomembnejši vir pitne vode je podzemna voda, saj se z njo preskrbuje več kot 90 % prebivalcev; od tega dobiva 52 % pitno vodo iz podzemne vode, ostalih 46 % pa iz izvirov. Razvoj kmetijstva in obširna proizvodnja vodita do potencialne onesnaženosti dragocenih

vodnih virov predvsem zaradi uporabe gnojil in pesticidov, saj se dušik iz kmetijskih ekosistemov izgublja z izpiranjem (v obliki nitratov), v manjšem obsegu pa s plinsko emisijo (N_2) ali z erozijo [2].

V podzemnih vodah, ki so pomemben vir pitne vode, so bile v določenih delih Slovenije (predvsem SV) presežene vrednosti nitratov in pesticidov. Najbolj ogrožene podtalnice so na Dravskem, Prekmurskem, Ptujskem polju in v Celjski kotlini [4].

Onesnaženje vodnih virov z nitrati vpliva na kvaliteto pitne vode in javno zdravje ter evtrofikacijo površinskih voda. Onesnaženje vod z nitrati je glavni ekološki problem tudi v EU, s težkimi posledicami za zdravje [2].

1.2 Namen dela

Namen diplomskega dela je biološko odstranjevanje nitratov iz podtalnice v reaktorskem sistemu s pritrjeno biomaso. Kot nosilec biomase smo uporabili material v obliki keramičnih kroglic, ki je dostopen na tržišču in se že uporablja v nekaterih sistemih za čiščenje odpadnih voda. Želeli smo doseči, da bi voda na iztoku vsebovala manj kot 10 mg/L nitrata, s čimer bi pripomogli h kvalitetnejši in zdravju manj škodljivi pitni vodi.

Zastavljeni cilji:

- določiti maksimalno obremenitev reaktorja, pri kateri je odstranjevanje nitrata iz vode še uspešno, z dodatkom acetata kot zunanjega vira ogljika,
- določiti obratovalne parametre, pri katerih dosežemo predpisano koncentracijo nitrata in minimalni preostanek organskega substrata.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Zakonske podlage

V letu 1991 so države članice Evropske unije sprejele Direktivo Sveta Evrope 91/676/EEC (t. i. Nitratna direktiva), ki se nanaša na varstvo voda pred onesnaženjem z nitrati iz kmetijskih virov. Direktiva je članicam naložila, da določijo občutljiva območja in na njih vpeljejo operativne programe ter predpisane ukrepe za zmanjševanje onesnaženosti z nitrati iz kmetijstva.

Slovenija je s sprejetjem Uredbe o vnosu nevarnih snovi in rastlinskih hranil v tla [6] določila vnos snovi v tla pri vnašanju blata iz čistilnih naprav, komposta ali mulja iz rečnih strug in jezer ter vnos snovi pri namakanju rastlin in pri gnojenju, zlasti pa mejne vrednosti letnega vnosa nevarnih snovi in rastlinskih hranil v tla ali na tla, stopnje zmanjševanja vnosa ter druge ukrepe v zvezi z vnosom. Uredba določa tudi letni vnos nevarnih snovi in rastlinskih hranil pri gnojenju z živinskimi gnojili ter dušika na območjih varstvenega pasu za zajem vode, v katerih je oskrbljenost z mineralnim dušikom, ki ne sme presegati mejne vrednosti (količina vnosa, pri kateri so učinki ali vplivi na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi) za posamezno nevarno snov.

Evropska unija je leta 2000 sprejela Vodno direktivo in postavila zaščito voda kot svojo prvenstveno nalogo. Postavljene so bile nove smernice pri upravljanju in ravnanju z vodami ter težnji k izboljšanju kvalitete vod.

Slovenija je svojo zakonodajo na področju voda uskladila z Vodno direktivo EU. Sprejela je Zakon o vodah [7], ki ureja upravljanje z morjem, s celinskimi in podzemnimi vodami ter z vodnimi in priobalnimi zemljišči; upravljanje z vodami ter vodnimi in priobalnimi zemljišči obsega varstvo voda in urejanje voda, odločanje o rabi voda in o ostalih vprašanjih, povezanih z vodami. Cilj zakona je upravljanje z vodami, doseganje dobrega stanja voda in drugih, z vodami povezanih ekosistemov, zagotavljanje varstva pred škodljivim delovanjem voda, ohranjanje in uravnavanje vodnih količin in spodbujanje trajnostne rabe vode, ki omogoča različne vrste rabe voda ob upoštevanju dolgoročnega varstva razpoložljivih vodnih virov in njihove kakovosti. Zakon o spremembah in dopolnitvah zakona o vodah (ZV-1A) [7] je dodatno opredelil še vpliv podnebnih sprememb in vrsto drugih dopolnitev.

Do leta 2002 ni bilo ustreznih predpisov, zato se je kakovost ocenjevalo na osnovi normativov za pitno vodo, ki so dopuščali nekoliko višje vsebnosti nitratov.

V Pravilniku o pitni vodi in sprejetih spremembah [8, 9] so določene zahteve, ki jih mora izpolnjevati pitna voda, z namenom varovanja zdravja ljudi pred škodljivimi učinki kakršnegakoli onesnaženja pitne vode. Pravilnik določa upravljalca, ki mora zagotavljati skladnost in zdravstveno ustreznost pitne vode ter mejne vrednosti parametrov, ki jih spremljamo v programu monitoringa. V Prilogi 1, Pravilnika v B delu (kemijski parametri), so določeni parametri in njihove mejne vrednosti, 50 mg/L za nitrat (NO_3^-) in 0,50 mg/L za nitrit (NO_2^-). Pogoji za mejno vrednost je, da je $[\text{nitrat}]/50 + [\text{nitrit}]/3 \leq 1$, pri čemer je mejna vrednost za nitrat (NO_3^-) in za nitrit (NO_2^-), v oglatih oklepajih, izražena v mg/L. Za nitrite mora biti dosežena vrednost 0,10 mg/L v vodi pri izstopu iz naprave za pripravo vode.

Uredba o kakovosti podzemne vode [10] določa kemijske lastnosti podzemnih voda, ki so pomembne za ugotavljanje kemijskega stanja podzemnih voda, mejne vrednosti parametrov, ki so pomembni za podzemne vode, merila za ugotavljanje kemijskega stanja podzemne vode, merila za ugotavljanje dolgoročnih trendov onesnaženosti podzemnih voda in merila za ugotavljanje čezmerne onesnaženosti telesa podzemne vode in rok za prenehanje izvajanja sanacijskih ukrepov. V Uredbi je predpisana mejna vrednost za nitrat 25 mg/L.

Nacionalni program varstva okolja (NPVO) [11] je osnovni strateški dokument na področju varstva okolja, katerega cilj je splošno izboljšanje okolja in kakovosti življenja ter varstvo naravnih virov. NPVO je pripravljen na podlagi zakona o varstvu okolja in je skladen z okoljskim programom EU. NPVO obravnava ključne okoljske cilje in prednostne naloge, ki temeljijo na oceni stanja okolja in prevladujočih trendov. Cilji in ukrepi so opredeljeni v okviru štirih področij, in sicer: podnebne spremembe, narava, biotska raznovrstnost, kakovost življenja ter odpadki in industrijsko onesnaženje. Osnovni cilji po posameznih področjih so:

- poudariti podnebne spremembe kot pomembni izziv v naslednjih letih in zmanjšati emisije toplogrednih plinov ter tako prispevati k dolgoročnemu cilju stabiliziranja koncentracij toplogrednih plinov v ozračju, kakor tudi zmanjšati emisije snovi, ki povzročajo tanjšanje ozonskega plašča;
- zaščititi in ohraniti naravne sisteme, habitate, prosto živeče živalske in rastlinske vrste, s ciljem ustaviti izgubo biotske raznovrstnosti, genske pestrosti in nadaljnje degradacije tal;
- prispevati k visoki ravni kakovosti življenja in socialni blaginji državljanov z zagotavljanjem okolja, v katerem raven onesnaženosti ne učinkuje škodljivo na zdravje ljudi in okolje, in z vzpodbujanjem trajnostnega razvoja v mestih ter še posebej zagotoviti ukrepe za vzpostavitev dobrega stanja površinskih in podzemnih voda ter za trajnostno ravnanje in upravljanje z vodami, ki vključuje skrb za vodne bilance in za smotno uporabo vode kot naravnega vira;
- ravnanje z odpadki in poraba obnovljivih in neobnovljivih naravnih virov, ki omogočajo trajnostno proizvodnjo in potrošnjo, pripomorejo k zmanjšanju onesnaženja okolja in porabe energije tako, da ne preseže nosilne zmogljivosti okolja.

V NPVO-ju so zapisani operativni programi, ki določajo ukrepe na področju varstva okolja. Operativni program za varstvo voda pred onesnaženjem z nitrati iz kmetijske proizvodnje ima za osnovni cilj doseganje izboljšanja stanja kakovosti podzemnih voda (doseganje padajočih trendov vsebnosti nitratov v podzemnih vodah na vseh vodonosnikih in znižanje deleža merilnih mest, kjer je mejna vrednost presežena pogosto (25–50 %) ali zelo pogosto (več kot 50 %) in doseganje mejnih vrednosti za nitrate v pitni vodi v skladu pravilnikom o pitni vodi.

Z namenom preprečitve posledic človekove dejavnosti, ki vodijo v onesnaževanje okolja in posledično škodujejo okolju ali človekovemu zdravju, je bilo sprejetih nekaj zakonskih predpisov, med katerimi so tudi Zakon o varstvu okolja [12], Pravilnik o obratovalnem monitoringu onesnaževanja podzemne vode [13] in Uredba o standardih kakovosti podzemne vode [14], ki določajo spremljanje v okviru državnega monitoringa.

2.2 Podtalnica v Sloveniji

Za Slovenijo karakteristični geološke enote, v katerih se pretaka in nabira podzemna voda so vodonosniki z medzrnsko, razpoklinsko, kraško in mešano poroznostjo. V Sloveniji prevladujejo prodno-peščeni ali kraško razpoklinski vodonosniki, ki se nahajajo predvsem v kotlinah, ravninah in rečnih dolinah. Tak tip vodonosnika najdemo na Murskem in na Prekmurskem polju, na Dravskem polju, na Ptujskem in na Ormoškem polju, na Krško-Brežiškem polju, na Čateškem polju, na Ljubljanskem polju, na Ljubljanskem barju, na Celjski in Spodnje Savinjski dolini, na Kamniškem polju in na Sorškem polju [4].

Gladina podzemne vode v vodonosnikih Ljubljanske kotline je na globini nekaj dvajset do petindvajset metrov pod površjem, le na iztočnih delih posameznih vodonosnikov je globina podzemne vode manj kot deset metrov. Podzemna voda je na večjih globinah tudi v Vipavski dolini in v dolini Kamniške Bistrice. Plitveje je podzemna voda Dravskem in na Krškem polju, le nekaj metrov pod površjem pa je podzemna voda na Ptujskem in Brežiškem polju ter v Spodnji Savinjski dolini. Najplitvejše pa so gladine podzemne vod na Apaškem, na Murskem in na Prekmurskem polju [15].

Na površinah ozkih dolin se je razvila disperzna poselitev, ki skupaj z intenzivnim kmetijstvom, s prometnicami in z industrializacijo potencialno ogroža podtalnico [16].

2.2.1 Stanje podzemnih voda

Zaloge podzemnih voda so v Sloveniji prostorsko zelo neenakomerno razporejene, skoraj dve tretjini zalog se nahaja v njenem osrednjem delu, to je porečje Save. Z najmanjšimi zalogami pa izstopa skrajni severovzhodni del države (porečje Mure) in skrajni jugozahodni del države (območje obale) [17].

Prednosti podzemne vode kot vira pitne vode pred površinsko vodo v rekah in potokih so številne. Podzemna voda je v manjši meri podvržena sezonskim in trenutnim nihanjem kvalitete in kakovosti, ki so posledica meteoroloških in antropogenih dejavnikov. Za podzemne vode je značilna stabilnost zalog, s primernim upravljanjem vodonosnika in načrtanih količin lahko skozi leto razporejamo rezerve pitne vode.

Za podzemne vode v Sloveniji so značilne povišane vsebnosti nitrata in prisotnost pesticidov. Poleg onesnaževanja iz točkovnih virov, kjer spadajo predvsem živinske farme in ribogojnice, je zelo pogosto tudi onesnaženje iz netočkovnih, razpršenih virov. Med glavne emisijske (razpršene) vire sodijo kmetijske obdelovalne površine [4]. Onesnaženje doseže vodonosnik po različnih poteh, in sicer: s spiranjem s površja, z infiltracijo površinske vode, z zatekanjem voda iz zaledja ali z neposrednim odvajanjem odpadnih vod (npr. komunalnih) v podtalnico, z izdatnejšim gnojenjem z umetnimi gnojili, kjer se presežki nitratov izpirajo v podtalnico in brez razgradnje potujejo z njenim tokom [15]. Podzemna voda se premika počasi, hitrost toka je odvisna od prehodnosti in drugih značilnosti vodonosnika. Zaradi majhnih pretokov prihaja do manjšega razredčevanja in daljših zadrževalnih časov, zato so podzemne vode bolj onesnažene od površinskih vod, saj traja onesnaženje podtalnice dalj časa (nekaj mesecev, večinoma pa nekaj let) kot pri površinskih vodah [16].

Pretežno območje obremenitve iz razpršenih virov z dušikom je na severovzhodnem delu Slovenije. Trendi gibanja vsebnosti nitratov ponekod še vedno kažejo na naraščanje [18].

Preglednica 1: Gibanje koncentracij nitratov na nekaterih vodnih telesih podzemne vode

		1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Savska kotlina in Ljubljansko barje	mg NO ₃ /L	22,2	22,3	21,9	20,3	20,0	29,6	22,4	26,2
Savinjska kotlina	mg NO ₃ /L	52,4	44,1	47,5	55,8	43,9	47,3	55,6	48,8
Krška kotlina	mg NO ₃ /L	24,3	27,9	22,5	26,8	31,6	25,4	31,9	27,7
Murska kotlina	mg NO ₃ /L	57,0	47,9	56,8	*	41,5	46,0	41,1	45,2

* ni podatka

Standard kakovosti za nitrate je bil leta 2005 najpogosteje presežen v vodnih telesih podzemne vode v vodonosnikih z medzrnsko poroznostjo v severovzhodni Sloveniji (Murska kotlina, Savinjska kotlina), manj pogosto pa v Savski kotlini in na Ljubljanskem barju, v Krški kotlini ter v aluvialnem delu vodnega telesa podzemne vode Goriška brda in Trnovsko-Banjška planota. V vodnih telesih z vodonosniki, kjer prevladuje kraška in razpoklinska poroznost, so bile vsebnosti nitratov nizke (nižje od 10 mg/L) [19].

Kraško razpoklinski in razpoklinski vodonosniki niso obremenjeni z nitrati. Onesnaženje se pojavlja predvsem pod plitvimi rjavimi tlemi, v ravninah porečja naših rek (Mura, Drava, Sava, Savinja), saj imajo taka tla majhno sposobnost zadrževanja vode, zato je izpiranje pogostejše. V vzhodnem delu Slovenije je v primerjavi z zahodnim delom manj padavin in večja evapotranspiracija, zato je presežka vode manj. Zaradi majhnega pronicanja vode skozi talni profil je koncentracija nitratov v podzemnih vodah večja kot na zahodu. V osrednji in zahodni Sloveniji je spiranje nitratov skozi talni profil sorazmerno večje, vendar je zaradi velikega pretoka vode onesnaženje manjše. K temu prispeva še veliko zaledje gozdnih površin in hribovitega sveta, od koder se podzemne vode polnijo in obnavljajo [17].

2.2.2 Monitoring podzemne vode v Sloveniji

Kakovost podzemnih vod se spremlja v okviru državnega monitoringa kakovosti podtalnice, izvirov in površinskih vodotokov (MOP, ARSO).

Agencija RS za okolje, Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Zavod za zdravstveno varstvo Novo mesto in Inštitut za varovanje zdravja RS izvajajo skupni državni monitoring kakovosti podzemne vode. Od leta 1987 spremljajo onesnaženost podtalnice na 18 aluvialnih vodonosnikih. Mreža monitoringa vključuje 86 merilnih mest na aluvialnih vodonosnikih in 23 merilnih mest na kraških izviroh. Dvakrat letno se je vzorčilo na 86 mestih in pri tem analiziralo 100 parametrov. Od leta 2003, ko se monitoring izvaja skladno s Pravilnikom o imisijskem monitoringu podzemne vode [20],

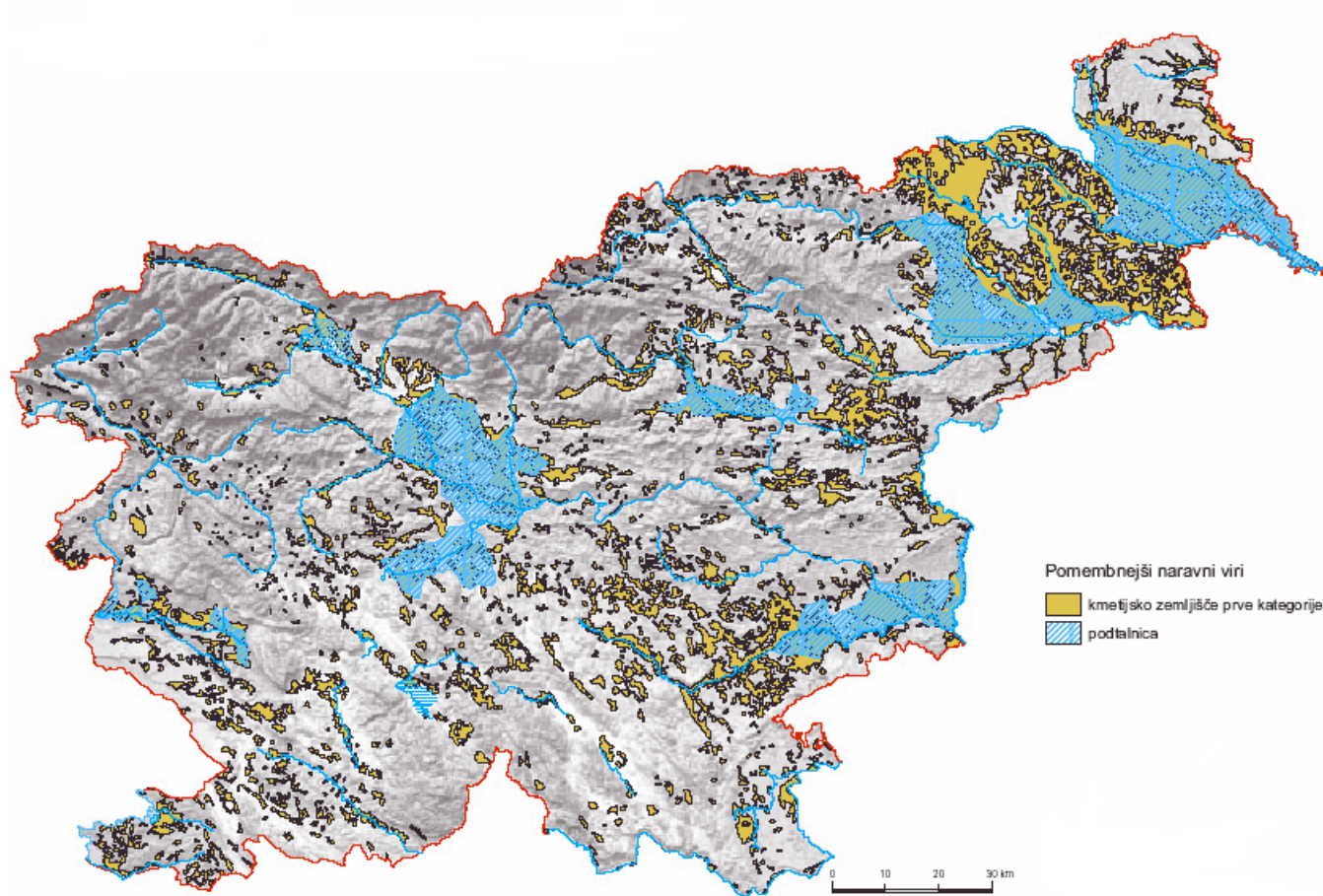
je prišlo do sprememb v seznamu parametrov. Na mestih, pomembnih za vodooskrbo, se je pogostost vzorčenja in analiz zvišala na 4-krat letno.

V Sloveniji se dodatno izvaja tudi lokalni monitoring kakovosti podzemnih voda, ki ga financirajo lokalne skupnosti ali upravljavci vodovodov. ARSO vodi tudi kataster onesnaževalcev voda v Sloveniji.

Od začetka vzpostavitve monitoringa podzemne vode je bila ugotovljena prekomerna onesnaženost predvsem z nitrati, s pesticidi (najpogosteje z atrazinom in njegovimi razpadnimi produkti) ter z organoklornimi spojinami.

Državni monitoring kakovosti podzemne vode je v začetku vključeval vse parametre kemijskega stanja, navedene v Uredbi o standardih kakovosti podzemne vode [14], zato so lahko s statističnimi metodami določili čezmerno obremenjenost posameznih vodonosnikov tudi za nazaj.

Celotno površje Slovenije je razdeljeno na 21 vodnih teles podzemne vode. Od tega je 16 vodnih teles s prevladujočimi vodonosniki s kraško in razpoklinsko poroznostjo in 5 vodnih teles s prevladujočimi vodonosniki z medzrnsko poroznostjo. Monitoring kakovosti podzemne vode se je v letu 2004 in 2005 izvajal na 18 aluvialnih vodonosnikih (vodonosniki z medzrnsko poroznostjo) in na kraških ter razpoklinskih vodonosnikih [21].



Slika 1: Nasprotja med glavnimi kmetijskimi območji in območji podtalnice v Sloveniji [22]

2.3 Onesnaževala

Podtalnico ogrožajo točkovni in razpršeni viri onesnaževanja ter prekomerno črpanje podtalnice, ki poruši hidravlično ravnovesje v vodonosniku. Med točkovne vire sodijo: industrija, obrtna dejavnost, skladiščenje nevarnih snovi, deponije odpadkov, odkopi gramoza in gradnje. Razpršeni viri onesnaženja pa prihajajo iz poselitve in prometne infrastrukture, najpogosteje pa iz kmetijskih dejavnosti. Onesnaževala, ki izvirajo iz kmetijstva, so predvsem nitrati, amonij, fosfati, kalij in pesticidi oziroma fitofarmacevtska sredstva. Te snovi so lahko posledica neurejenega kanalizacijskega omrežja ali neustreznega skladiščenja oziroma skrite deponije odpadkov.

Plitvi vodonosniki, ki se nahajajo na območjih z intenzivnim kmetijstvom, so najbolj obremenjeni. Visoke vsebnosti pesticidov in nitratov so presežene na Prekmurskem, Dravskem in Ptujskem polju ter v spodnji Savinjski dolini. Na teh območjih so na celotni poti vodonosnika izmerjene visoke vsebnosti nitratov, pri ostalih podtalnicah onesnaženost zajema le posamezne dele vodonosnika [22].

V Sloveniji je bilo leta 2000 popisanih 86.427 kmetijskih gospodarstev. Kljub temu, da se delež in pomen v okviru gospodarske dejavnosti zmanjšuje, se kmetijstvo na teh zemljiščih, ki so v uporabi, intenzivno izkorišča (intenzificira). Kmetijska zemljišča pokrivajo skoraj 40 % površine Slovenije, kmetijske dejavnosti pa vplivajo tako na pokrajino, kakovost naravnih virov in biodiverzitetu kot tudi na spremembe v pokrajini. Pri kmetijskem obremenjevanju pokrajine razlikujemo onesnaževala iz točkovnih virov (farme, ribogojnice) in iz razpršenih virov (kmetij) [22].

Samočistilna sposobnost podtalnice

Podtalnica se napaja iz površinskih voda in iz padavin. Za bakteriološko, fizikalno in kemijsko kakovost podtalnice je odgovorna velika samočistilna sposobnost vodonosnih slojev in humoznih plasti. Samočistilne lastnosti vodonosnika so povezane z relativno počasnim tokom podzemne vode in s sposobnostjo kamnine ali sedimenta, da adsorbira ali absorbira onesnaževala. Na stiku med vodo v vodonosniku in minerali, ki tvorijo zrna, se pojavijo fizikalni in kemijski procesi, ki povzročajo relativno zastajanje onesnaževala. To zaostajanje ima za posledico, da se transport upočasni, polutant pa razpade. Večina polutantov se zaradi kemijskih in bioloških procesov razgradi v neškodljive spojine. Del polutantov pa je značilno, da so skorajda nerazgradljivi in se ob enkratnem vnosu v vodonosnik tam tudi zadržijo in nato potujejo vzdolž toka podzemne vode. Samočistilne sposobnosti vodonosnika so pomembne predvsem pri manjših onesnaženjih [23].

2.3.1 Agrarno obremenjevanje slovenskih pokrajin z nitrati

Pokrajinska raznolikost Slovenije je povzročila raznolikost tudi v kmetijski dejavnosti. Ta je v preteklosti imela predvsem samooskrbniški značaj in se je v veliki meri prilagajala lokalnim razmeram (sadjarstvo v gričevnatem svetu, živinoreja v hribovskem svetu). Na kmetijah sta bila energetska in snovna poraba uravnoteženi s procesi, ki zagotavljajo obnovo zaloga. Zaradi sodobnih potreb pa je prišlo do prerazporeditve

kmetijstva (živinoreja se je preselila v ravninski svet). V preteklosti je bil omejujoč dejavnik pridelave količina gnoja. Pridelava se ni mogla povečati, če ni bilo mogoče zagotoviti večje količine hranil. S pojavom mineralnih gnojil pa se je uravnoteženost teh razmerij porušila. Zaradi preobremenjenosti obdelovalnih površin in prevelike živinorejske gostote je gnoja na kmetijah preveč in predstavlja tudi okoljski problem.

Najintenzivnejša kmetijska pridelava poteka na njivskih, vinogradniških in sadjarskih zemljiščih, zato je agrarno obremenjevanje na teh zemljiščih največje. Osnove pokrajinske raznolikosti v Sloveniji povzročata pestra kamninska sestava in relief. Osnovna značilnost kmetijskega obremenjevanja je razpršenost, ki je posledica razdrobljenosti posesti in zemljišč. Slovenija se uvršča med evropske države z najmanjšim deležem kmetijskih (43 %) in obdelovalnih (32 %) zemljišč. Skoraj dve tretjini zemljišč pa zavzemajo travniki in pašniki, ki ne zahtevajo takega snovnega in energetskega vnosa za njihovo ohranjanje.

Intenzivnost kmetijske pridelave določa, kakšni so učinki na pokrajino. V Sloveniji so najboljše območja za intenzivno poljedelsko pridelavo ravnine in gričevja v Panonskem svetu in druga manjša sklenjena območja na dnu kotlin in ravnin. Ta območja zavzemajo le desetino zemljišč v Sloveniji. Med zemljiškimi kategorijami na ravninah zavzemajo njive 40 %, na hribovskih in kraških območjih pa le 8 % od vseh. Zato je v ravninah in na dnu kotlin agrarno obremenjevanje največje [24].

Tehnična učinkovitost in tehnološki napredek se v modernih agrarnih sistemih močno spodbuja, saj so dolgotrajni poskusi na terenu pokazali, da lahko donos pridelkov vzdržujemo in povečujemo z nenehnim dodajanjem potrebnih rastlinskih hranil, z gnojenjem. V dvajsetih letih je bila pomembna industrijska sinteza dušikovih gnojil, saj je bilo na razpolago veliko gnojil. Kasnejši razvoj naftne industrije pa je omogočil cenejšo energijo za proizvodnjo gnojil. Nenazadnje pa je pomembno tudi uvajanje visokodonosnih, večinoma kratkostebelnih vrst žitnih pridelkov, ki omogoča dodajanje večjih količin gnojil in s tem večji donos. Večjo uporabo gnojil opravičujejo tudi izboljšana kultivacija, namakanje in uporaba pesticidov [2].

Kmetovalci vnašajo dušik v pokrajino z živalskimi in mineralnimi gnojili. Večina kmetij še vedno vnaša več dušika z gnojem in gnojevko kot z mineralnimi gnojili. Med posameznimi pokrajinami in pokrajinskimi tipi so razlike očitne. Vnos dušika z mineralnimi gnojili, ki se hitreje izpirajo iz prsti in privedejo do osiromašenja humusnega horizonta, je znašal na ravninah 45 %, v gričevju 43 %, v hribovju 28 % in v kraških pokrajinah 26 %. Vnos dušika z gnojili živalskega izvora je bil v ravninah 55 %, v gričevju 57 %, v hribovju 72 % in v kraških pokrajinah 74 %.

Gostota vnosa dušika na hektar na obdelovalnih zemljiščih po posameznem pokrajinskem tipu znaša v gričevju 258 kg N/ha, kjer prevladujejo poljedelstvo, živinoreja, sadjarstvo in vinogradništvo, sledijo ravninske pokrajine z vnosom 188 kg N/ha, kraške pokrajine s 179 kg N/ha in hribovite pokrajine s 100 kg N/ha.

Pri rabi dušičnih gnojil je potrebno upoštevati hranila, ki se v tla vnašajo tako z organskimi kot z mineralnimi gnojili. Potrebno je ustrezno gospodarjenje z hranilnimi snovmi, za katere je nujno poznavanje nekaterih značilnosti teh hranil (spiranje, kopičenje), poraba po posameznih kulturah in fizičnogeografskih značilnosti posameznih pokrajin (prst, voda,...). Poleg pretirane količine dodanih gnojil je za obremenjevanje okolja problematično tudi kdaj jih dodajamo glede na potrebe kulturnih rastlin. Ob ustreznem gospodarjenju ne prihaja do izpiranja in izgub teh hranil [22].

2.4 Dušik

V okolju se nahaja dušik v različnih oblikah. V atmosferi je 79 % dušika, toda rastline ga ne morejo asimilirati, ker se mora dušik prej vezati z vodikom ali kisikom. Večina sprememb v biosferi, iz enega oksidacijskega stanja v drugega, je povzročena z biološkimi reakcijami.

Dušik (N) je osnovni gradnik vseh nukleinskih kislin, aminokislin in proteinov in je zato bistven element za reprodukcijo in rast vseh organizmov. Pojavlja se v tleh in je tesno povezan s talno organsko snovjo [2].

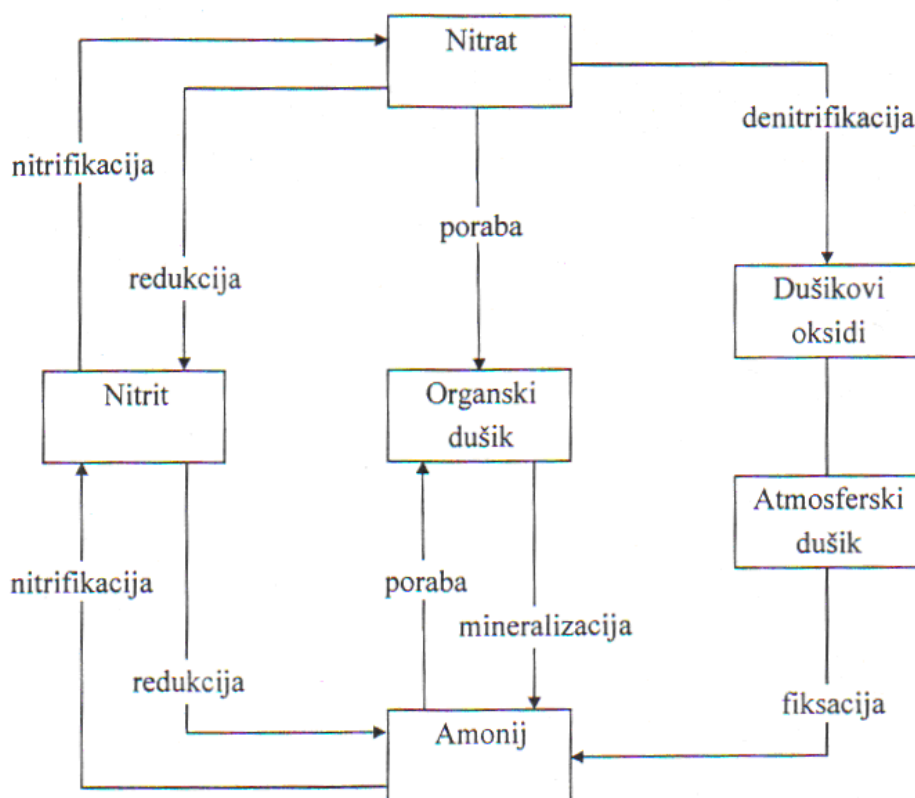
2.4.1 Dušikov cikel

Za lažje razumevanje odstranjevanja dušikovitih spojin iz onesnaženih vod z nitrifikacijo in denitrifikacijo je potrebno poznati dušikov cikel.

Dušikove spojine nastopajo v vodnih ekosistemih v različnih oblikah:

1. molekularni dušik N_2
2. organski dušik (proteini, aminokisliline, sečnina, metilamin ...)
3. amonij (predvsem v obliki NH_4^+ in NH_4OH)
4. nitrit (predvsem kot NO_2^- , v vodah z nizko pH vrednostjo je lahko prisotna tudi HNO_2)
5. nitrat NO_3^- .

Dušikov cikel je kompleksen proces, pri katerem igrajo največjo vlogo bakterije z oksidacijo in redukcijo dušikovitih spojin in rastline s fotosintetsko aktivnostjo. Vloga živali pri teh procesih je manj pomembna.



Slika 2: Shema dušikovega cikla [25]

Dušikov cikel lahko razdelimo na procese:

1. fiksiranje atmosferskega dušika
2. mineralizacija organskega dušika
3. nitrifikacija
4. denitrifikacija

Fiksiranje atmosferskega dušika

Atmosfera vsebuje 79 % dušika, vendar ga rastline direktno ne morejo izkoriščati. Rastline črpajo iz zemlje anorgansko vezan dušik (nitrat, amonijeve spojine), živali pa uporabljajo organsko vezan dušik, ki izvira iz rastlin ali živali. Zato so zelo pomembni živi organizmi, ki lahko fiksirajo atmosferski dušik. Le nekatere bakterije in modrozelenne alge (cianobakterije) lahko vežejo elementarni dušik direktno iz atmosfere in jih imenujemo fiksatorji N_2 . Na kopnem je veliko fiksatorjev dušika (mikroorganizmi rodu *Rhizobium*, ki živijo na koreninah stročnic ...), v vodnem okolju pa so redkejši (najpogostejše bakterijske vrste *Azotobacter* in *Clostridium pasteurianum*, *Azotomonas*, *Aerobacter* ter modrozelenne alge). Na količino fiksanega dušika vplivajo svetloba, toplota, količina vode, pH in nivo dostopnega dušika v tleh.

Atmosferska depozicija

Relativno opazne količine dušika pridejo v prst z atmosfersko depozicijo v obliki dušikovih oksidov in amoniaka. Glavni vir NO_x je izgorevanje goriv, zlasti emisije iz elektrarn in motornih vozil. Viri atmosferskega amoniaka so emisije iz industrijske proizvodnje, sežig premoga, živalski gnoj in stale agrarne dejavnosti. Večina dušikovih komponent iz atmosfere se na tla useda z dežjem, saj so dobro topne v vodi. Depozit dušika iz atmosfere znaša v Sloveniji letno 20 kg N/ha. Na žitnih poljih se v nižje plasti tal izgubi 5 % dušika, 12 % se denitrificira v tleh, 30 % pa se imobilizira v tleh, preostanek privzamejo rastline.

Mineralizacija organskega dušika

Z bakterijsko razgradnjo organskega dušika nastane največ amonija. Za njegovo izločanje pa so pomembne tudi glive, praživali in nižje živali. Amonij je v vodi prisoten kot amonijev ion in prosti amoniak, ki je zelo strupen za vodne organizme. Sproščeni amonij je vir dušika za zelene rastline v vodah in vir energije za bakterije.

Nitrifikacija

Nitrifikacija je biološka oksidacija amonijske oblike dušika do nitrata. Nitrifikacija poteka v dveh fazah. V prvi fazi se amonijev ion oksidira v nitritno obliko, v drugi fazi pa se le-ta oksidira naprej v nitratno obliko. Proces ponazarjata spodnji enačbi:

Pretvorba amoniaka v nitrit:



Pretvorba nitrita v nitrat:



Celotna reakcija:



Pri oksidaciji NH₄⁺ v nitrit sodelujejo bakterije rodu *Nitrosomonas*, pri oksidaciji nitrita v nitrat pa bakterije rodu *Nitrobacter*. Reakcije transformacije so običajno združene in potekajo hitro, do končne nitratne oblike dušika. Nitrifikatorji so avtotrofne bakterije, ki uporabljajo anorganski vir ogljika in dušika. Nitrifikatorji so aerobne bakterije.

Na nitrifikacijo vplivajo:

- kisik
- pH,
- temperatura.

Vpliv temperature

Proces nitrifikacije je močno odvisen od temperature. Procesi nitrifikacije potekajo v temperaturnem območju od 4° C do 45° C. Optimalna temperatura za rast bakterij je

med 28° C in 35° C. zavirajoč učinek temperature je pri nižji temperaturi večji za *Nitrobacter* kot pa za *Nitrosomonas*. Pri temperaturi nižji od 4° C rast nitrifikatorjev ne poteka.

Vpliv pH

S padajočo pH vrednostjo se hitrost nitrifikacije občutno zmanjša. Za stabilen proces nitrifikacije moramo zagotoviti pH vrednost med 6,5 in 8,0. Optimalna temperatura za nitrifikacijo je 28° C in 30° C [26].

Vpliv raztopljenega kisika

Koncentracija raztopljenega ima pomembno vpliv na hitrost rasti bakterij in na hitrost nitrifikacije. Vsebnost raztopljenega kisika v vodi za normalen potek nitrifikacije je minimalno 2 mg/L. V območju koncentracije kisika med 0,5 in 2 mg/L je hitrost nitrifikacije znižana [26].

Denitrifikacija

Denitrifikacija je najbolj raziskan del dušikovega cikla. Je mikrobiološka redukcija nitrata v nitrit in nitrita v plinasti dušik. Poteka pri pogojih, kjer ni prisoten raztopljeni kisik, mikroorganizmi pa za dihanje porabijo kisik iz nitrata in nitrita. Takim pogojem pravimo anoksični pogoji.

Potek denitrifikacije prikazuje spodnja enačba:



Z denitrifikacijo se porabljata nitrat in nitrit, ki lahko v vodnem okolju povzročata eutrofikacijo in posledično primanjkljaj raztopljenega kisika. Sprošča pa se molekularni dušik, ki nima škodljivega vpliva na okolje. Pri nizkih pH vrednostih je lahko končni produkt denitrifikacije N₂O. Koncentracija N₂O se v atmosferi letno viša za 0,25 %. V troposferi je stabilen že približno 150 let, v stratosferi pa se oksidira s kisikom in tvori NO. Ta reakcija z ozonom vodi do tanjšanja ozonske plasti.

Redukcije N₂O do N₂ so sposobni vsi denitrifikatorji, tako je denitrifikacija hkrati vir in porabnik N₂O.

Denitrifikacija je znana tudi kot disimilatorna nitratna redukcija in poteka po korakih. Vmesni produkt denitrifikacije je toksičen in nezaželen nitrit (NO₂⁻), dušikov oksid (N₂O) (za anestezijo in je toplogredni plin) ali dušikov moksid (NO), ki se v atmosferi pretvori v dušikov dioksid.

Poznamo heterotrofno in avtotrofno denitrifikacijo.

1. Heterotrofna denitrifikacija

Pri heterotrofni denitrifikaciji kot donor elektronov služijo mikroorganizmom vse organske spojine, ki se razgradijo s kisikom. Pri razgradnji organskih snovi lahko bakterije uporabljajo različne akceptorje elektronov (kisik, nitrat, nitrit, mangan, železo, sulfat). Denitrifikatorji so prisotni v vseh naravnih okoljih, so fakultativni aerobi, ki lahko izmenično uporabljajo kisik ali nitrat kot akceptor elektronov.



2. Avtotrofna denitrifikacija

Pri avtotrofni denitrifikaciji uporabljajo bakterije železov sulfid (FeS_2) kot donor elektronov. V nekaterih vodnih okoljih, kjer je prisotno le malo organskih snovi, poteka redukcija nitrat z oksidacijo FeS_2 . Sulfid se navadno oksidira z bakterijo *Thiobacillus denitrificans*, Fe^{2+} pa z *Gallinello ferruginea*.

Na denitrifikacijo vplivajo tudi okoljski dejavniki:

- kisik in pH,
- temperatura,
- energija-substrat,
- številne družine bakterij.

Vpliv kisika in pH

Kisik zaviralno vpliva na proces denitrifikacije. Maksimalna koncentracija raztopljenega kisika, pri kateri denitrifikacija še lahko poteka, je med 0,1 in 1,0 mg/L.

Denitrifikacija lahko poteka v območju pH med 4,0 in 9,0, optimalno pri pH 7,0 in dobro med vrednostima pH 6,0 in 8,0 [27].

Kisik inhibira proces denitrifikacije. Na to vpliva koncentracija kisika, ki jo mikroorganizmi občutijo, in ne koncentracija, ki jo merimo v vodni fazi.

pH: optimum je okoli 7-9, z variacijami, odvisno od lokalnih razmer. Mikrobi oz. mikrobní sistem se počasi adaptirajo na dani pH.

Vpliv temperature

Denitrifikacija lahko poteka v širokem temperaturnem razponu med 0 in 70° C. Vpliv temperature na hitrost denitrifikacije je zelo velik pod 20° C, kjer se hitrost podvoji na vsakih 10° C. V območju med 20 in 25° C pa je vpliv temperature minimalen [27].

Denitrifikacija lahko poteka tudi v termofilnem okolju, pri temperaturi 50-60° C, vendar je malo podatkov na tem področju. Pri temperaturi 35° C so odstotki odstranjevanja za 50 % boljši.

Vir energije – substrat

Denitrifikacijske bakterije lahko porabljajo širok spekter virov energije, kot sta npr. aceton in metanol, ki sta zunanja vira energije. Potem so še tako imenovani notranji viri energije: etanol, glukoza, organska snov v odpadni vodi, vodik ...

Številne družine bakterij lahko sodelujejo pri denitrifikaciji:

- ~ *Aerobacter*,
- ~ *Achromobacter*,
- ~ *Alcaligenes*,
- ~ *Bacillus*,
- ~ *Brevibacterium*,
- ~ *Falvobacterium*,

- ~ *Lactobacillus*,
- ~ *Micrococcus*,
- ~ *Proteus*,
- ~ *Pseudomonas*,
- ~ *Spirillum*.

To so heterotrofne kemoorganotrofne bakterije.

Denitrifikacija je stabilen proces, ki v okolju lahko poteka v različnih pogojih.



Namen denitrifikacije je odstranitev nitratov iz vode, tako da dodajamo zadostne količine vira ogljika (donor elektronov).

Biološka denitrifikacija je proces, kjer se uporabljajo navadne nitrifikacijske bakterije v anaerobnih pogojih. Bakterije rastejo na stabilnem mediju in jih hranijo z virom ogljika. Tako bakterije uporabijo dušik, ki ga dobijo v obliki nitrata za dihanje in nitrat pretvorijo v dušik (plin). Nitrat je končni prejemnik elektronov, medtem ko je zunanji vir ogljika donor elektronov.

Z denitrifikacijo mikroorganizmi pretvorijo nitrato v atmosferski dušik. Proces je anaeroben, nitrat pa je oksidiran element. Denitrifikacija je zelo razširjena v naravi in poteka povsod, kjer je nitrat prisoten in kjer ni prisotnega kisika. Večina denitrifikacijskih mikroorganizmov je fakultativnih in lahko porabljajo tudi kisik kot oksidant. Večina bakterij ima sposobnost prilagoditi svoj metabolizem tako, da uporablja kisik ali nitrat kot končni akceptor. Transportni sistem elektronov pri denitrifikacijskih organizmih je identičen sistemu v aerobnih pogojih, razen zadnje stopničke: nitrat ali nitrit reduktaza. Odločitev, ki jo sprejme bakterija, je odvisna od redoks potenciala med zadnjim citokromom v transportnem sistemu elektronov in nitratom ali kisikom. Izbira daje prednost kisiku, če pa sta oba prisotna, ne bo potekala denitrifikacija, ampak bo bakterija raje dihala s kisikom.

2.4.2 Transformacije dušika v tleh

Znotraj dušikovega cikla v tleh se zgodi vrsta pomembnih bioloških in kemičnih transformacij; te vplivajo na količino dušika, ki je dostopna rastlinam za privzem, in na nevarnost prehajanja dušika v širše okolje. Najpomembnejši transformaciji sta imobilizacija in mineralizacija, ki vključujeta transformacije dušika med organskimi in anorganskimi oblikami [2].

Imobilizacija dušika

Imobilizacija je definirana kot pretvorba anorganskih dušikovih spojin (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) v organske oblike dušika. Pretvorba poteka ob prisotnosti zadostnega vira ogljika.

Mineralizacija dušika

Pri dekompoziciji se elementi, tudi dušik, pretvorijo iz organske v anorgansko obliko. Proces poteka, ko je prst dovolj topla in vlažna za delovanje mikroorganizmov, vključuje pa razgradnjo proteinov, aminokislina, nukleinske kisline in drugih komponent dušika v NH_4^+ . Proces mineralizacije kontrolira, koliko dušika je dostopnega rastlinam in koliko se ga izgubi. Oba procesa sta odvisna od razpoložljive količine ogljika. Ko mikroorganizmi napadejo in razgradijo material, bogat z ogljikom, istočasno absorbirajo tudi NH_4^+ iz prsti in jo pretvorijo v biomaso.

Mineralizacija organskega dušika, nitrifikacija in denitrifikacija so primarni procesi, ki se uporabljajo pri čiščenju onesnaženih podzemnih vod za nadzor dušika in/ali odstranitev dušika. Proces, ki lahko povzroči spremembo v okolju, so padavine, usedanje prahu, sedimentacija, veter, tok površinske in podzemne vode, odtekanje po tleh in izhlapevanje. Pogoji, ki vplivajo na navedene procese, so temperatura, pH, mikrobná flora, oksidacijsko/redukcijski potencial ter razpoložljivost substrata, hranil in kisika [3].

Izguba dušika

Nitrati se vežejo na sorbitivne dele tal, zato so podvrženi izpiranju, razen če jih uporabijo rastline in mikroorganizmi za svojo prehrano in tako postanejo sestavni del organske snovi (biotična fiksacija) ali pa jih v anaerobnih razmerah porabijo določeni organizmi kot vir kisika (denitrifikacija). Izpiranje nitratov je odvisno od kapacitete tal za vodo v učinkovitem koreninskem območju in klimatsega presežka vodne bilance tal. Običajno se izpiranje nitratov začne ko se tla zasitijo z vlago.

Odziv rastlin na gnojenje je velik, vendar moramo upoštevati, da je od vseh, za rastline potrebnih hranil, dušik najbolj mobilen in so njegove izgube iz sistema tla-rastlina največje. Dušik se izgublja z izpiranjem, denitrifikacijo in izhlapevanjem. Izpira se predvsem NO_3^- , v peščenih tleh z majhno sorpcijsko kapaciteto pa tudi NH_4^+ . Izgube so velike še zlasti v krajih, kjer je veliko padavin. Nitrati se ne izpirajo samo pozimi, ko ni vegetacije, ampak tudi med rastno dobo. Če gre še za plitva peščena tla, je večkrat ogrožena podtalnica. V anaerobnih razmerah in večji talni temperaturi se lahko velik del dušika denitrificira do plinastih oblik, ki se izgubljajo v atmosfero [28].

2.4.3 Dušik v kmetijstvu

Do poznih osemdesetih let prejšnjega stoletja se je močno povečala uporaba dušikovih gnojil, ki je vplivala na kmetijsko produktivnost. Razpoložljivost dušikovih gnojil je temeljito spremenila tudi način pridelovanja. Mešani načini pridelovanja so se spremenili v sisteme intenzivno nadziranih monokultur z visokimi vnosi dušika v obliki sintetičnih gnojil.

Današnja kmetijska proizvodnja ni možna brez razširjene uporabe mineralnih ali sintetičnih gnojil. Dušik kot glavno rastlinsko hranilo daje največji učinek na pšeničnih poljih, vendar se tudi najhitreje izgubi iz sistema. Tako imamo na eni strani povečano pridelavo, na drugi pa povečane koncentracije NO_3^- v rekah, jezerih in podzemnih zbiralnikih vode.

Vnos večjih količin dušika v kmetijstvu, kot se lahko asimilira v tla ali ga privzamejo rastline, ustvarja višek dušika. Prenos in razpad viška dušika pa lahko povzroči več okoljskih problemov.

Pri gnojenju z dušikom moramo čas, vrsto in količino gnojil ter način aplikacije prilagajati konkretnim potrebam rastlin. Pri dušiku velja, da rastline gnojimo, vsako leto posebej ali večkrat letno. Pretirano gnojenje z dušikom podaljša vegetativno fazo rastlin, slabše se razvije oporno tkivo (poleganje) in v rastlinah se lahko kopičijo nitrati [28].

Pogoji za zmanjšanje izgube NO_3^- s kmetijskih površin:

- zmanjšanje uporabe gnojil,
- zmanjšana količina N v gnojilih,
- uvedba dušikove takse ali kvote za vnos nitratov v tla in redno upoštevanje le-te,
- posajenost polj z rastlinami tudi pozimi,
- dobra praksa,
- prepoved uporabe gnojil jeseni in zgodaj spomladi, ko je prevzem hranil najmanjši [2].

Dušik v rastlinah

Dušik je pomembno makrohranilo. Je sestavni del mnogih pomembnih spojin, kot so aminokisljine, proteini, nukleinske kisline, klorofil, encimi, vitamini in hormoni. Sprejem skozi korenine poteka delno aktivno, delno pasivno v obliki amonijevega iona ali nitratnega iona. Pretirano gnojenje z dušikom podaljša vegetativno fazo rastlin, slabše se razvije oporno tkivo in v rastlini se lahko kopičijo nitrati. Pomanjkanje dušika se najprej pokaže na starih listih, ki rumenijo in odpadajo, saj se dušik premesti v mlade organe, saj le-ti potrebujejo največ dušika. Rast se upočasni in pride do hitrega prehoda v generativno fazo [28].

2.4.4 Nitrati v vodnih virih

V Sloveniji se z viri podzemne vode, ki so najpomembnejši in dragocen vir pitne vode, oskrbuje 90 % prebivalstva.

Mehanizmi onesnaženja podzemne vode so raznovrstni, odvisni od vrste vodonosnika, sestave in debeline nezasičene cone, topografije in so odvisni od ranljivosti vodonosnika. Obremenjenost vodonosnika je odvisna tudi od vira onesnaženja (točkovni ali razpršeni viri) ter od fizikalnih in kemijskih lastnosti snovi, ki onesnažujejo podzemno vodo.

Onesnaženje doseže vodonosnik po različnih poteh, s spiranjem s površja, z infiltracijo površinske vode, z zatekanjem voda iz zaledja ali pa z neposrednim odvajanjem odpadnih voda v podzemno vodo.

Učinki človekovega poseganja, onesnaženja in prevelikega izkoriščanja, se v podzemni vodi odražajo z zakasnitvijo, lahko tudi nekaj let. Dolgotrajen pa je tudi proces regeneracije, saj so procesi v vodonosnikih počasni. Hitrost toka vode v slovenskih

rekah merimo v kilometrih na uro, hitrost podzemne vode v vodonosnikih pa le v metrih, največ 100 m na dan [15].

V večini primerov tvorita podzemna in površinska voda medsebojno odvisen sistem v katerem imajo podzemne vode neposreden vpliv na ekologijo površinskih voda. Poleg tega se mnogi kopni sistemi (na primer močvirja) napajajo s podzemnimi vodami.

Onesnaženost vodnih virov z nitrati vpliva na kvaliteto pitne vode, javno zdravje in eutrofikacijo površinskih voda. V današnjem času postajajo z dušikom obremenjeni vodni viri vse večji problem.

Obsežno spiranje nitratov iz tal v vire pitne vode (podzemne vode, reke, jezera) se kaže v približanju, ponekod celo v preseganju evropsko dovoljene maksimalne koncentracije 50 mg NO₃⁻/L pitne vode.

2.5 Nitrati in kvaliteta pitne vode

Nitrat je naravna sestavina hrane in zato je prisoten v prehrani ljudi. S pitno vodo dobimo do 30 % dnevnega vnosa NO₃⁻, ostalo pa dobimo s sadjem, z zelenjavo, z živili, katerim so dodani kot konzervansi in z mesnimi izdelki. Zaradi različnih prehrabnenih navad zaužijemo s hrano različno količino nitratov. Nekatere rastline lahko vsebujejo velike koncentracije nitratov; špinača, zelena solata, zelje in repa [2]. Nekatera zelenjava in sadje vsebuje tudi zaščitne snovi, ki negativne učinke nitratov izničijo. Delež vnosa nitratov v telo s pitno vodo se povečuje z naraščanjem koncentracije nitratov v njej [29].

Zdravstvene težave z nitrati sta metahemoglobinemija in rak. Obe bolezni imajo direktno povezavo z nitratnim onesnaženjem pitne vode. Smrt je posledica kronični izpostavljenosti nižjim koncentracijam nitratom. Manjše zdravstvene posledice pa so še; težave s srcem, dihalni problemi, visok krvni pritisk.

Kratkotrajna izpostavljenost visokim koncentracijam nitrata v pitni vodi povzročajo metahemoglobinemijo, katero zaradi zunanjih vidnih znakov-modre kože, kličejo tudi »blue-baby« sindrom. Zaužitje večje količine nitratov je lahko škodljivo, čeprav niso toksični in se hitro izločajo iz telesa. NO₃⁻ povzroča metahemoglobinemijo pri dojenčkih, mlajših od 6 mesecev. Od leta 1940 je znano, da so prevelike količine NO₃⁻ škodljive predvsem za dojenčke. Nitrit nastane z bakterijsko redukcijo NO₃⁻, ki se nato absorbira v krvni sistem in se kombinira s hemoglobinom. Metahemoglobin pa ne more prenašati kisika po telesu. Posledica je ta, da iz pljuč kisik ne potuje do tkiv. Kar privede do nizkih koncentracij kisika v tkivih in zato do kome ali smrti. Prebavni sistem otrok manjših od 1 leta, še posebej do 6 mesecev, imajo manjšo sposobnost za izločanje želodčne kisline. pH v želodcu se povzpne na 5-7 in bakterije lahko lažje pretvarjajo nitrat v nitrit. Obstaja pa še en razlog, zakaj so dojenčki bolj občutljivi od odraslih, in sicer manjša telesna teža ter večja količina tekočine je privzeto na enoto telesne mase [30].

Pitna voda s koncentracijami nitratov nad mejno vrednostjo 50 mg/L predstavlja torej zdravstveni problem za dojenčke, nosečnice in doječe matere. Uživanje take vode zanje ni primerno in je potrebna omejitev uporabe. Prekuhavanje vode nitratov ne uniči, nasprotno, zaradi izhlapevanja vode se njihova koncentracija lahko celo poveša.

Pod določenimi pogoji nitrat reagira z amini in nekaterimi drugimi dušikovimi komponentami (amidi) nastanejo nitrosamini. Nitrosamini in nitrosamidi so kancerogeni in lahko povzročajo tumor na različnih organih v telesu. Najbolj je izpostavljen želodec [2].

Direktiva Evropske skupnosti iz leta 1980 o kvaliteti vode za človekovo porabo dopušča 50 mg/L kot najvišjo dovoljeno koncentracijo NO_3^- (11,3 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$) in kot priporočeno 25 mg/L. Leta 1997 je WHO ponovno preučila te vrednosti in jih pustila nespremenjene.

2.6 Metode odstranjevanja nitratov iz pitne vode

Dušik se iz vode lahko odstrani s kemijskimi, fizikalnimi ali biološkimi postopki oz. metodami. Fizikalno-kemijski procesi so:

- ionska izmenjava,
- reverzna osmoza,
- elektrodializa,
- biološka denitrifikacija [31].

2.6.1 Ionska izmenjava

Ionski izmenjevalci so anorganske ali organske netopne zrnate spojine s funkcionalnimi skupinami, katerih ione je mogoče nadomestiti z drugimi ioni. Deluje tako, da iz vode vežejo katione oz. anione in v vodo sproščajo ione enakega predznaka, ki nosijo enako množino naboja, kot se je vezal iz vode. Ioni, ki so v vodi (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , ...) se kemijsko adsorbirajo na površino ionskega izmenjevalca. Iz ionskega izmenjevalca (smole) pa lahko vstopajo v vodo H^+ in OH^- ioni. Princip ionske izmenjave temelji na zamenjavi amino skupine s kloridno skupino. Ko onesnažena voda z nitrati potuje preko specifičnega medija (smola), na katerem je vezan klorid, pride do zamenjave med njim in amino skupino, ki bo ostala v mediju. Kloridni ioni gredo ven z očiščeno vodo, medtem ko nitratni ioni ostanejo vezani na funkcionalne skupine. Ko se vse razpoložljive funkcionalne skupine zapolnijo z onesnaženimi anioni, je smola nasičena. To se nato regenerira s slano raztopino, pri čemer nastane odpadna slana raztopina z visoko koncentracijo nitratnih ionov [31].

2.6.2 Reverzna osmoza

Pri tem procesu se uporablja visok tlak (večji od osmotskega), da se odpadna voda (bolj koncentrirana raztopina) potiska skozi semi-permeabilno membrano v obratno smer (iz smeri, kjer je večja koncentracija topljenca proti manjši). Očiščena voda gre skozi membrano, medtem ko večina koncentrata onesnaženja ostane pred njo. Polprepustna membrana, skozi katero prehaja topilo, zaustavi prevelike molekule ali ione topljenca. Z reverzno osmozo lahko ločimo ione, velike manj kot $0,0002 \mu\text{m}$, s to metodo se uspešno odstrani od 80 do 95 % nitrata in ostalih raztopljenih delcev ter

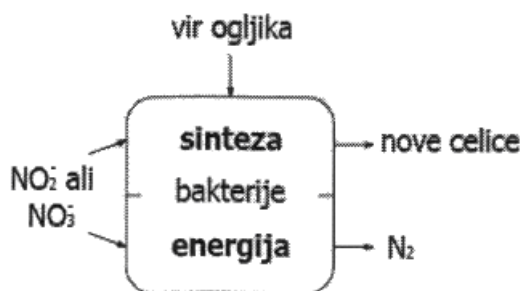
99 % vseh bakterij. Tudi pri tem postopku nastane visoko koncentrirana odpadna slana raztopina [31].

2.6.3 Elektrodializa

To je elektrokemijski proces, pri katerem ioni potujejo preko membrane, selektivne za ione, kot posledica privlačnosti električno nabite površine membrane. Če vodo v kateri so ioni, izpostavimo električnemu toku z dvema elektrodama priključenima na vir enosmerne napetosti, potujejo kationi proti katodi, anioni pa proti anodi. Na elektrodah ioni izgubijo svoj naboj. Membrano naelektrijo s pozitivno (katodo) in negativno (anodo) elektrodo. Posledično se molekule onesnaževal razbijejo na ione (npr. nitrat se loči od magnezija ali kalcija) [31].

2.6.4 Biološka denitrifikacija

Ta proces poteka tudi v naravi v anaerobnih pogojih. Heterotrofne bakterije uporabijo nitrat kot prejemnik, pri tem pa se nitrat reducira do plinastega dušika. Heterotrofna denitrifikacija je učinkovita pri odstranjevanju nitratov, dokler je v sistemu prisotna organska oblika ogljika (etanol, metanol, acetat). Avtotrofna denitrifikacija pa ne potrebuje zunanjih virov ogljika. Rezultat razgradnje je pretvorba organskih snovi v anorganske snovi in novo biomaso. Po končanem postopku je potrebno še dodatno odstranjevanje mikroorganizmov s filtracijo ali dezinfekcijo [31].



Slika 3: Shematski prikaz denitrifikacije [32]

2.6.5 Umetno bogatenje podtalnice s površinskimi vodami

Podzemne in površinske vode so hidravlično povezane in se pretakajo z mesta z višjim potencialom, na mesto z nižjim potencialom. V času visokih vod v vodonosniku se površinske vode infiltrirajo v podtalnico, medtem ko se v sušnih obdobjih podzemne vode drenirajo v površinske vode. Povečano infiltracijo površinskih vod v podzemlje lahko povzročimo tudi umetno, tako da zajezimo reko ali potok, lahko pa zajamemo vodo iz vodovoda in jo v bazenih ali vodnjakih ponikamo v podtalje. S primerno

kontrolo kakovosti površinske vode pred bogatenjem lahko zagotovimo določene prednosti:

- povečano količino podzemne vode, ki jo črpamo za vodooskrbo,
- z nalivanjem čiste vode odrinemo že onesnaženo podtalnico od črpalnih vodnjakov (aktivna zaščita) [33].

2.7 Biofilm

Mikroorganizme, ki rastejo na nosilcu, imenujemo biofilm, in vsebuje veliko število populacij živih organizmov. Biofilm uporabljamo za procese biološkega čiščenja.

Biološke čistilne naprave s pritrjeno biomaso vsebujejo nosilec, na katerega se pritrdi biomasa, ki tvori biofilm. Nosilci biofilma so iz različnih materialov (steklo, keramika, aktivno oglje, premog, plastika, kremenčev pesek itd.) in različnih oblik. Pomembno je, da omogočajo pritržitev biomase (so dovolj porozni) in da imajo veliko specifično površino. Odpadna voda, ki priteka v reaktor, teče po površini nosilcev, preraščenih z biofilmom. Del kisika in del substrata pa prodre v porozni del nosilcev, kjer poteka biološko čiščenje.

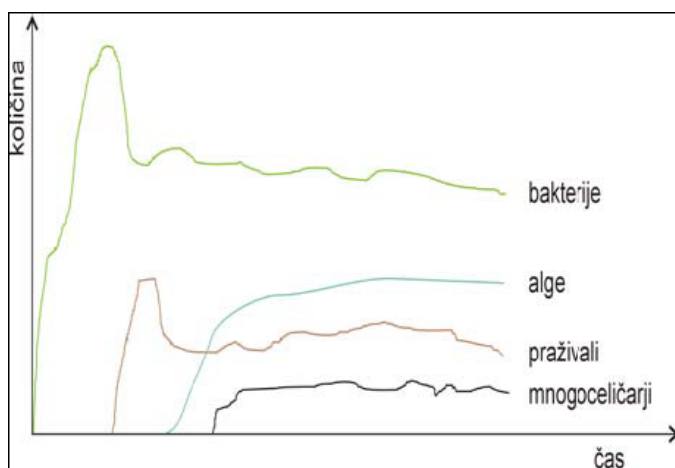
V biofilm morajo za nemoten potek bioloških reakcij vstopati substrat, kisik in mikro elementi. Če voda ne vsebuje ene od teh komponent ali pa jo na določeni debelini biofilma zaradi bioloških reakcij porabi, potem v globljih slojih biofilma nekatere reakcije ne potekajo več. Glede na koncentracijo kisika biofilm delimo na aeroben in anaeroben. Naseljevanje nosilca se najprej začne samo na nekaterih mestih, nato se postopoma prekrije z biofilmom vsa površina nosilca. Potem pričnejo nove celice prekrivati prvo plast biofilma. Ko postane biofilm debelejši, kisik ne more več difundirati do spodnjih plasti. Biofilm se razdeli na dva sloja, aerobnega in anaerobnega. V aerobnem sloju potekata aerobna razgradnja organskih snovi in nitrifikacija, v anaerobnem pa anaerobna razgradnja organskih snovi in denitrifikacija. Debelina sloja je odvisna od nosila in sistema čiščenja.

Bakterije, ki se naselijo v notranjost kroglic (nosilca), se ne luščijo in so zaščitene pred predatorji [34].

Proces mikrobiološke rasti na neobraščenem nosilcem v onesnaženi vodi lahko razdelimo na tri stopnje. V prvi stopnji imamo logaritmčno rast mikroorganizmov, ker je film še zelo tanek in površina nosilca še ni v celoti prekrita. V tem delu imajo vsi mikroorganizmi enake pogoje. V nadaljevanju postaja plast filma debelejša in se začne druga stopnja rasti mikroorganizmov. V tej stopnji poteka rast s konstantno hitrostjo in se zato celotna količina mikroorganizmov, ki rastejo v tej stopnji, ne spreminja. Če imamo nižjo koncentracijo substrata v onesnaženi vodi, potem se lahko rast mikroorganizmov v tej stopnji ustavi. Razlog za to je v tem, da se ves substrat porablja za vzdrževanje življenja mikroorganizmov, za rast novih ga pa ni dovolj. V primeru, da postane zaloga substrata v vodi manjša od količine, ki je potrebna za preživetje mikroorganizmov, začnejo le-ti odmirati. Posledično temu se začne biofilm tanjšati, dokler se koncentracija substrata, ki je potrebna za preživetje preostalih mikroorganizmov ne izenači s koncentracijo substrata, ki je na razpolago v onesnaženi vodi. Sledi zadnja, tretja stopnja, v kateri se hitrost rasti mikroorganizmov uravnoteži z njihovim odmiranjem zaradi endogene respiracije, prehranske verige

mikroorganizmov (višji organizmi se hranijo z nižjimi), ali pa zaradi odplakovanja biomase zaradi zunanjih sil.

V procesu razraščanja biofilma se tako ne spremeni samo količina mikroorganizmov, ampak tudi sestava biomase na posameznih segmentih. Na začetku obraščanja sestavljajo biomaso predvsem bakterije, sledijo praživali, nato alge, po nekaj dneh pa še mnogoceličarji in tako se formira celoten ekosistem v biofilmu. Višji kot je položaj mikroorganizma v ekosistemu in manjša kot je njegova hitrost rasti, kasneje se pojavi njegova rast. Hitrost rasti mikroorganizmov pa se zmanjšuje z debeljenjem biofilma [35].



Slika 4: Naseljevanje biofilma [35]

Slika 4 predstavlja naseljevanje biofilma s posameznimi mikroorganizmi, kjer je čas naseljevanja do nekaj tednov. Količina biomase pa je odvisna od biofilma in je lahko do nekaj g na liter tekočine.

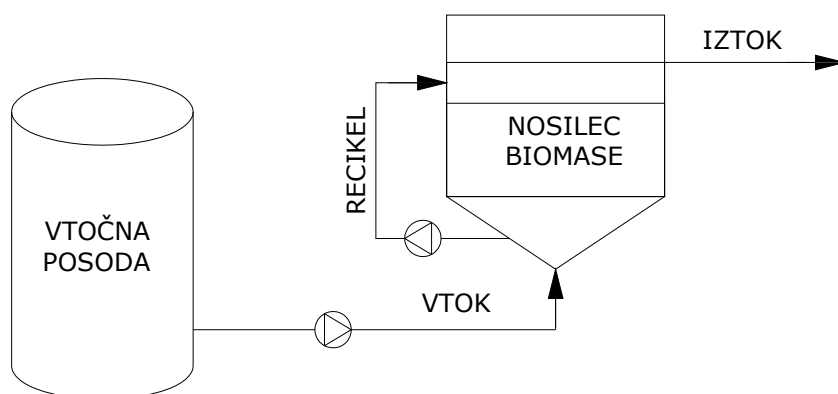
3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Laboratorijski pilotni reaktor

Preskusi biološke denitrifikacije so potekali v laboratorijskem pilotnem reaktorju. Na začetku smo uporabili cevni reaktor višine 90 cm in premera 9 cm, ki smo ga napolnili s 5,0 L nosilca biomase v obliki keramičnih kroglic premera 2-5 mm. V 14 dnevnem obdobju `aktiviranja` reaktorja smo v vodo dodajali 10 vol. % komunalne odpadne vode, da smo pospešili razvoj mikroorganizmov na nosilcu.

Ko je reaktor deloval pri polni obremenitvi, se je biomasa v spodnjem delu reaktorja močno razrasla in kroglice nosilca so se med seboj sprijele. Tega pojava nismo mogli preprečiti niti z rednim intenzivnim povratnim spiranjem in kapaciteta reaktorja za odstranjevanje nitrata je začela padati. Po 14 dneh smo delovanje cevnega reaktorja prekinili in nosilec prenesli v reaktor s kvadratnim presekom in koničnim dnom, ki je omogočal lažje povratno spiranje (Slika 5). Ker je bil nosilec že poraščen z biomaso, smo lahko preskuse nemoteno nadaljevali že po nekaj dneh.

Delovanje reaktorja je potekalo po sledečem principu: iz rezervoarja smo v reaktor s črpalko (Prominent, Gamma) uvajali z nitrati onesnaženo podtalnico, obremenitev reaktorja smo nadzorovali s pretokom. Z drugo črpalko (Prominent, Gamma) smo vzdrževali enakomerno koncentracijo po celem reaktorju in intenzivirali sproščanje plinskega dušika iz spodnjih slojev nosilca. Črpalka recikla je delovala s stalnim pretokom 20 L/h.



Slika 5: Shema laboratorijskega reaktorja

3.2 Voda za preskuse

Lastnosti onesnažene podtalnice smo simulirali z vodovodno vodo, v katero smo dodali KNO_3 (Merck KGaA, Germany). Pri tem smo vzdrževali približno konstantno koncentracijo nitrata pri 180 mg/L, kar predstavlja najvišjo vrednost realnega izmerjenega onesnaženja v Sloveniji. Kot vir organskega ogljika smo uporabili natrijev acetat (CH_3COONa , Merck KGaA, Germany).

3.3 Potek dela

Dnevno smo odvezemali vzorce vode na vtoku in iztoku za potrebne analize. Za analize ionske kromatografije, TOC-ja in KPK-ja smo vzorce prefiltrirali skozi filtrirni papir 0,45 μm . Zaradi preobčutljivosti ionskega kromatografa in aparature TOC smo vzorce filtrirali, da se ne bi zamašila kolona z ostanki suspendirane snovi. Filtriranje ni vplivalo na rezultate, ker je bil ves nitrat v raztopljeni obliki. Vzorce za analizo KPK-ja je potrebno prefiltrirati zaradi ostanka suspendiranih snovi, ki bi vplivala na pravilnost rezultatov.

Med preskusom smo spremljali delovanje reaktorja s spreminjanjem številnih parametrov, da bi dosegli optimalno učinkovitost reaktorja. Zadrževalni čas smo spreminjali od 1,2 h, na 2 h in na koncu še na 3,5 h. Med preskusom smo spreminjali koncentracijo natrijevega acetata. Nespremenjeno smo pustili koncentracijo kalijevega nitrata in volumen vode v vtoku.

3.4 Analizne metode

3.4.1 KPK

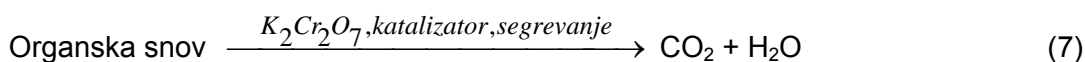
Kemijska potreba po kisiku (KPK) je tista množina kisika, ki se pri določenih pogojih porabi za oksidacijo organskih in anorganskih substanc, ki se lahko oksidirajo v vodi (vzorcu) [36].

Kemijska potreba po kisiku je merilo za organsko onesnaženje površinskih in odpadnih vod. S KPK določimo vse organske snovi, z analizo ne ločimo biološko razgradljive in biološko inertne organske snovi. Pri analizi se kot oksidant uporablja kalijev dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ki ima veliko oksidacijsko sposobnost. Organske snovi se s kalijevim dikromatom oksidirajo v žvepleno kisli raztopini v ogljikov dioksid in vodo. Vrednosti KPK lahko istovetimo s popolno oksidacijo ogljikovih spojin (teoretično vrednostjo).

Kemijska potreba po kisiku (KPK) je koncentracija kisika (v mg/L), ki je ekvivalentna količini porabljenega kalijevega dikromata $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (oksidanta) za kemijsko oksidacijo (raztopljenih in suspendiranih oz. razgradljivih in nerazgradljivih) organskih snovi v vodi.

KPK je tako merilo onesnaženja vod z biološko razgradljivimi in nerazgradljivimi organskimi snovmi. Metoda določitve je uporabna za vode, ki imajo KPK vrednost med 30 in 700 mgO₂/L.

Princip določitve:

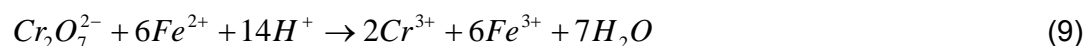


Večina organskih snovi se oksidira s segrevanjem z mešanico kalijevega dikromata in žveplove(VI) kisline. Vzorec refluktiramo v močno kisli raztopini z znano prebitno količino kalijevega dikromata. Po oksidaciji organskih snovi preostane nereduciran dikromat, katerega titriramo z železovim amonijevim sulfatom.

Organske snovi v vzorcu reducirajo kromove(VI) ione v kislem mediju v kromove(III) ione.

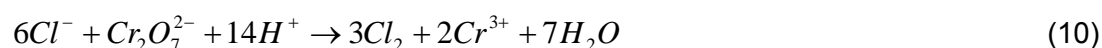


Po končani oksidaciji določimo prebitek dikromatnih ionov titrimetrično z amonijevim železovim(II) sulfatom:



Motnje

Kalijev dikromat oksidira poleg organskih snovi še nekatere anorganske ione, npr. kloridne ione:



Kloridne ione odstranimo iz vzorca z dodatkom živosrebrovega(II) sulfata. Nastane slabo ioniziran živosrebrov(II) kloridni kompleks:



Hlapne alifatske spojine z ravno verižno strukturo se ne oksidirajo zadovoljivo.

Izračun molarnosti FAS (standardna raztopina železovega amonijevega sulfata-Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O):

$$M_{FAS} = \frac{V_d \cdot M_d \cdot 6}{V_{FAS}} = \frac{2.4}{V_{FAS}} \quad (12)$$

M_{FAS}.....molarnost FAS (mg/L)

V_{FAS}.....volumen FAS (mL)

V_d..... volumen dikromata (mL)

M_d..... molarnost dikromata (mg/L)

Postopek

10 mL vzorca (po potrebi razredčimo) odpipetiramo v erlenmajerico in dodamo 5 mL raztopine $K_2Cr_2O_7$. Počasi dodamo 15 mL raztopine srebrov-sulfat-žveplova kislina in erlenmajerico pritrdimo na kondenzator. Vzorec mora zavreti v 10 min in vreti mora še naslednjih 110 min. Vzorec nato ohladimo in po 15 min speremo kondenzatorje z do 75 mL destilirane H_2O . Erlenmajerice odstranimo s kondenzatorjev in zmes ohladimo na sobno temperaturo. Ostanek dikromata titriramo z amonijevim železovim(II) sulfatom, ob prisotnosti 5 kapljic ferroina.

Izračun

$$KPK(mg / L) = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 8000}{V} \quad (13)$$

A.....volumen FAS za slepi vzorec (mL)

B.....volumen FAS za vzorec (mL)

M.....molarnost FAS (mg/L)

V.....volumen vzorca (mL) [37, 38].

3.4.2 Ionska kromatografija

Je analizna metoda, s katero na podlagi različnih retenzijskih časov v izmenjevalni koloni določamo vrsto in koncentracijo ionov. Pri določanju anionov je stacionarna faza anionski izmenjevalec, mobilna faza pa ponavadi raztopina šibkih eno ali dvobaznih kislin. Filtrirani vzorec navadno injeciramo v tok karbonatnega-dikromatnega eluenta, ki ga s črpalko kontinuirano prečrpamo skozi predkolono in skozi sistem. Anione detektiramo na osnovi prevodnosti, zato je pomembno, da ima eluent nizko prevodnost oz. da ima aparaturo vgrajen supresor prevodnosti.

Ionska kromatografija je uporabljena metoda za kemijsko analizo vode, s katero lahko merimo koncentracije glavnih anionov, kot so fluorid, klorid, nitrat, nitrit in sulfat, lahko pa merimo tudi glavne katione, kot so litij, natrij, amonij, kalcij, kalij in magnezij v koncentracijah ppb. Z ionsko kromatografijo lahko merimo tudi koncentracijo organskih kislin.

Uporaba:

- onesnaženje pitne vode s polutanti,
- določanje vodnekemije v vodnih ekosistemih,
- določanje vsebnosti sladkorjev in soli v hrani,
- izolacija in določanje proteinov.

Postopek priprave

Uporabili smo ionski kromatograf DIONEX 4000i z detektorjem na električno prevodnost. Naprej filtriramo tekoče vzorce, da se odstranijo sedimenti/usedline ali drugi delci in da se omeji mikrobnno delovanje v samem vzorcu. Vzorce smo s sterilno injekcijsko iglo 3 krat spirali preko 0,45 μm filter ali filter manjšega premera. Vialo, v katero smo filtrirali vzorec, smo predhodno spirali z vzorcem, šele nato smo jo napolnili.

Vzorci smo shranili, dokler jih nismo analizirali. Najmanjša potrebna količina za analize je 5 mL.

Kromatogrami nam prikazujejo pike, razporejene po času eluiranja.

Koncentracija iona se izračuna z uporabo površine pod pikom. Večja kot je površina pika, večja je koncentracija določenega iona. Večina aparatov preračuna to sama z uporabo standardov.

Za ionsko kromatografijo je značilno, da so voda, vodna raztopina ali organsko topilo mobilna faza, stacionarna faza pa so kationski oz. anionski izmenjevalci. Deluje na principu izmenjave med nabitimi komponentami v vzorcu z ioni v mobilni fazi, ki tekmujejo za vezavo na ustrezno nabite funkcionalne skupine stacionarne faze ionskega izmenjevalca. Komponente v vzorcu so različno nabite, nosijo različne porazdelitvene naboje in imajo različne gostote nabojev, kar omogoči njihovo ločitev na ionskih izmenjevalcih. V času potovanja po koloni se različno nabite komponente reverzibilno vežejo na funkcionalne skupine ionskega izmenjevalca. Eluiranje posameznih komponent dosežemo s spremembo začetnega pH ali ionske jakosti pufra. Ionski izmenjevalci so tridimenzionalne mreže, sestavljene iz različnih polimernih molekul, na katere so kovalentno vezane nabite funkcionalne skupine. Kationski izmenjevalci imajo te skupine negativno nabite, zato se nanje vežejo kationi, medtem ko imajo anionski izmenjevalci skupine pozitivno nabite in se nanje vežejo anioni.

Prednosti ionske kromatografije pred ostalimi analiznimi metodami:

- hitra določljivost več ionov hkrati,
- ponovljivost,
- minimalne interference,
- povečana občutljivost,
- majhen volumen vzorca,
- minimalne napake,
- manjša poraba reagenta [39, 40].

3.4.3 TOC

Celoten organski ogljik (TOC - Total Organic Carbon) je količina organsko vezanega ogljika v raztopljenih in neraztopljenih organskih snoveh, prisotnih v vodi. TOC vrednost je merilo vsebnosti raztopljenih in neraztopljenih organskih snovi v vodi.

Organski ogljik v pitni in odpadni vodi izvira iz različnih organskih spojin in je v različnih oksidacijskih stanjih. Nekatere od teh spojin se oksidirajo pri bioloških in kemijskih procesih, koncentracije le-teh pa lahko določimo z metodami, kot so KMnO_4 in KPK ter tudi BPK [36].

Aparatura

TOC smo merili na aparaturi SHIMADZU TOC 5000A Analyser. Pri analizi vzorcev sežgemo ob prisotnosti katalizatorjev 680°C in s kemijsko oksidacijo pretvorimo organski ogljik v CO_2 . Koncentracijo nastalega CO_2 določimo z IR detektorjem.

Raztopljen organski ogljik smo merili tako, da smo vzorce vtoka in iztoka filtrirali skozi filtrirni papir s porami 0,45 µm. S tem smo iz vzorca odstranili snovi, tudi bakterije, ki bi lahko vplivale na rezultate merjenja.

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad (14)$$

TC

Celotni ogljik je količina organsko in anorgansko vezanega ogljika, prisotnega v vodi.

IC

Celoten anorganski ogljik je količina anorgansko vezanega ogljika, prisotnega v vodi; npr. v obliki elementarnega ogljika, ogljikovega dioksida (CO_2), ogljikovega monoksida (CO), hidrogenkarbonatov (HCO_3^-) in karbonatov (CO_3^{2-}).

Celotni organski ogljik-TOC predstavlja koncentracijo celotnega organskega ogljika v vodi, vezanega na raztopljene ali suspendirane snovi. Vključene so najrazličnejše oblike, kot so: elementarni ogljik, delci saj, onesnaževala (benzen, toluen, cikloheksan, kloroform, cianidi itd.). Spremljanje vrednosti parametra TOC oz. oksidativnosti v pitni vodi omogoča hitro in enostavno zaznavanje sprememb lastnosti vode.

Organske spojine v pitni vodi lahko predstavljajo direktno ali indirektno tveganje za zdravje, saj so med njimi številne toksične, ki predstavljajo hrano za rast neželenih mikroorganizmov, lahko celo reagirajo s prisotnimi dezinfekcijskimi sredstvi v toksične stranske produkte ipd. [41].

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Izvedli smo 8 serij preskusov, pri čemer smo v vtoku vzdrževali konstantno koncentracijo nitrata $170-180 \text{ mg.L}^{-1}$, kar predstavlja najvišjo izmerjeno koncentracijo onesnaženja podtalnice v Sloveniji. Obremenitev smo povečevali s povečevanjem vtoka v reaktor oziroma s skrajševanjem zadrževalnega časa. Na osnovi podatkov iz predhodnih raziskav [42, 43] smo pri večini preskusov vzdrževali v vtoku razmerje $\text{KPK/N} = 3,7-3,9$, v prvi seriji preskusov je bilo razmerje 3,2. Vrednosti so izražene kot $\text{NO}_3\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$.

Meritve smo izvajali, ko se je v sistemu vzpostavilo stacionarno stanje. Ko smo spremenili parametre, smo sloj nosilca prerahljali s protitokom vodovodne vode. V vtoku in večini iztokov je bila koncentracija $\text{NO}_2\text{-N}$ pod mejo detekcije $0,15 \text{ mg/L}$.

Preglednica 2: Podatki dnevnih analiz

Datum	Dodatki		Vtok		Analize					
	KNO_3	Na- acetat	Volumen	Pretok	KPK Vtok	KPK Iztok	$\text{NO}_3\text{-N}$ Vtok	$\text{NO}_3\text{-N}$ Iztok	$\text{NO}_2\text{-N}$ Vtok	$\text{NO}_2\text{-N}$ Iztok
	g	g	L	L/dan	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
3.12.	25	15	100	99	107		33,12		0,15	
4.12.	25	15	100	97	92	62	32,24	25,12	0,15	0,15
5.12.	25	15	100	99	107	51	32,55	24,23	0,15	0,15
6.12.	25	15	100	99	117	52	32,95	23,85	0,15	0,15
7.12.	25	15	100	99		63		23,76		0,15
10.12.	25	15	100	99	109		33,20		0,15	
11.12.	25	15	100	98	107	43	32,82	24,05	0,15	0,15
12.12.	25	15	100	99	105	59	32,30	23,77	0,15	0,15
13.12.	25	15	100	99	111	65	32,44	23,85	0,15	0,15
14.12.	25	15	100	99		52		24,16		0,15
17.12.	25	25	100	89	157		41,77		0,15	
18.12.	25	25	100	85	162	77	42,10	24,07	0,15	0,15
19.12.	25	25	100	85	159	71	39,45	23,22	0,15	0,15
20.12.	25	25	100	86	151	62	39,70	23,15	0,15	0,15
21.12.	25	25	100	87		56		22,88		0,15
7.1.	25	25	100	85	160		41,21		0,15	
8.1.	25	25	100	87	155	59	40,23	23,36	0,15	0,15
9.1.	25	25	100	87	147	63	39,85	23,18	0,15	0,15
10.1.	25	25	100	88	158	68	40,17	23,17	0,15	0,15
11.1.	25	25	100	85		72		23,35		0,15

(se nadaljuje)

(nadaljevanje Preglednice 2)

Datum	Dodatki		Vtok		Analize					
	KNO ₃	Na-acetat	Volumen	Pretok	KPK Vtok	KPK Iztok	NO ₃ -N Vtok	NO ₃ -N Iztok	NO ₂ -N Vtok	NO ₂ -N Iztok
	g	g	L	L/dan	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
14.1.	25	22	100	81	152		40,56		0,15	
15.1.	25	22	100	82	145	75	39,75	21,85	0,15	0,52
16.1.	25	22	100	79	148	78	39,51	20,56	0,15	0,41
17.1.	25	22	100	78	155	69	41,11	20,61	0,15	0,45
18.1.	25	22	100	78		81		20,52		0,52
21.1.	25	22	100	82	140		39,12		0,15	
22.1.	25	22	100	80	152	79	39,65	20,86	0,15	0,32
23.1.	25	22	100	78	155	73	40,33	20,57	0,15	0,61
24.1.	25	22	100	78	150	69	40,23	20,55	0,15	0,55
25.1.	25	22	100	79		72		20,61		0,60
28.1.	25	25	100	65	162		40,96		0,15	
29.1.	25	25	100	68	157	99	41,05	20,87	0,15	0,45
30.1.	25	25	100	65	155	112	39,57	20,97	0,15	0,48
31.1.	25	25	100	66	165	115	41,42	21,18	0,15	0,37
1.2.	25	25	100	67		95		21,12		0,33
4.2.	25	25	100	66	152		39,20		0,15	
5.2.	25	25	100	66	159	115	39,97	20,30	0,15	0,47
6.2.	25	25	100	67	161	110	40,78	20,42	0,15	0,49
7.2.	25	25	100	66		95		20,85		0,49
11.2.	25	22	100	62	152		41,11		0,15	
12.2.	25	22	100	59	143	51	41,23	19,13	0,15	0,47
13.2.	25	22	100	60	147	62	39,85	18,10	0,15	0,47
14.2.	25	22	100	60	150	63	40,17	18,14	0,15	0,52
15.2.	25	22	100	61		56		18,05		0,53
18.2.	25	22	100	60	150		40,57		0,15	
19.2.	25	22	100	60	155	52	42,05	17,56	0,15	0,51
20.2.	25	22	100	61	145	55	39,38	17,72	0,15	0,52
21.2.	25	22	100	60	147	58	39,67	17,85	0,15	0,49
22.2.	25	22	100	60		50		17,89		0,52
25.2.	25	20	100	52	145		41,45		0,15	
26.2.	25	20	100	52	147	42	39,65	15,12	0,15	0,15
27.2.	25	20	100	50	151	35	39,67	14,62	0,15	0,15
28.2.	25	20	100	48	138	32	40,15	14,24	0,15	0,15
29.2.	25	20	100	48		37		14,46		0,15

(se nadaljuje)

(nadaljevanje Preglednice 2)

Datum	Dodatki		Vtok		Analize					
	KNO ₃	Na-acetat	Volumen	Pretok	KPK Vtok	KPK Iztok	NO ₃ -N Vtok	NO ₃ -N Iztok	NO ₂ -N Vtok	NO ₂ -N Iztok
	g	g	L	L/dan	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
3.3.	25	20	100	50	142		39,22		0,15	
4.3.	25	20	100	51	149	36	39,47	14,15	0,15	0,15
5.3.	25	20	100	50	139	30	41,33	13,95	0,15	0,15
6.3.	25	20	100	50	153	38	39,00	14,05	0,15	0,15
7.3.	25	20	100	50		40		14,32		0,15
10.3.	12,5	10	50	40	146		41,77		0,15	
11.3.	12,5	10	50	37	140	25	39,33	11,75	0,15	0,15
12.3.	12,5	10	50	38	147	19	40,57	12,11	0,15	0,15
13.3.	12,5	10	50	38	142	22	39,25	11,05	0,15	0,15
14.3.	12,5	10	50	37		20		10,46		0,15
17.3.	12,5	10	50	38	143		39,55		0,15	
18.3.	12,5	10	50	37	139	25	39,36	10,87	0,15	0,15
19.3.	12,5	10	50	38	147	20	39,86	11,14	0,15	0,15
20.3.	12,5	10	50	38	145	20	39,22	11,00	0,15	0,15
21.3.	12,5	10	50	39		22		10,57		0,15
24.3.	12,5	10	50	32	145		40,18		0,15	
25.3.	12,5	10	50	35	148	5	39,25	7,92	0,15	0,15
26.3.	12,5	10	50	33	150	3	39,38	7,13	0,15	0,15
27.3.	12,5	10	50	34	142	3	40,16	6,52	0,15	0,15
28.3.	12,5	10	50	34		2		6,73		0,15
31.3.	12,5	10	50	35	151		38,12		0,15	
1.4.	12,5	10	50	34	145	2	39,25	6,91	0,15	0,15
2.4.	12,5	10	50	34	146	2	40,10	6,75	0,15	0,15
3.4.	12,5	10	50	33	142	2	40,15	6,67	0,15	0,15
4.4.	12,5	10	50	34		2		6,83		0,15

V Preglednici 3 so podane povprečne vrednosti meritev.

Preglednica 3: Rezultati srednjih vrednosti meritev v 8 serijah preizkusov

Parameter	Q [L/dan]	KPK [mg/L]	KPK [mg/L]	NO ₃ -N [mg/L]	NO ₃ -N [mg/L]	NO ₂ -N [mg/L]	NO ₂ -N [mg/L]
		Vtok	Iztok	Vtok	Iztok	Vtok	Iztok
Serijska							
1	99	105	57	32,70	24,08	0,15	0,15
2	86	154	66	40,25	23,26	0,15	0,15
3	79	149	77	39,98	20,70	0,15	0,47
4	68	159	109	40,60	20,92	0,15	0,47
5	60	151	56	40,20	18,05	0,15	0,50
6	50	147	36	39,95	14,30	0,15	0,15
7	38	145	22	38,93	11,10	0,15	0,15
8	34	148	2	39,58	6,89	0,15	0,15

Na osnovi povprečnih vrednosti meritev smo izračunali tehnološke parametre, ki so podani v Preglednici 4.

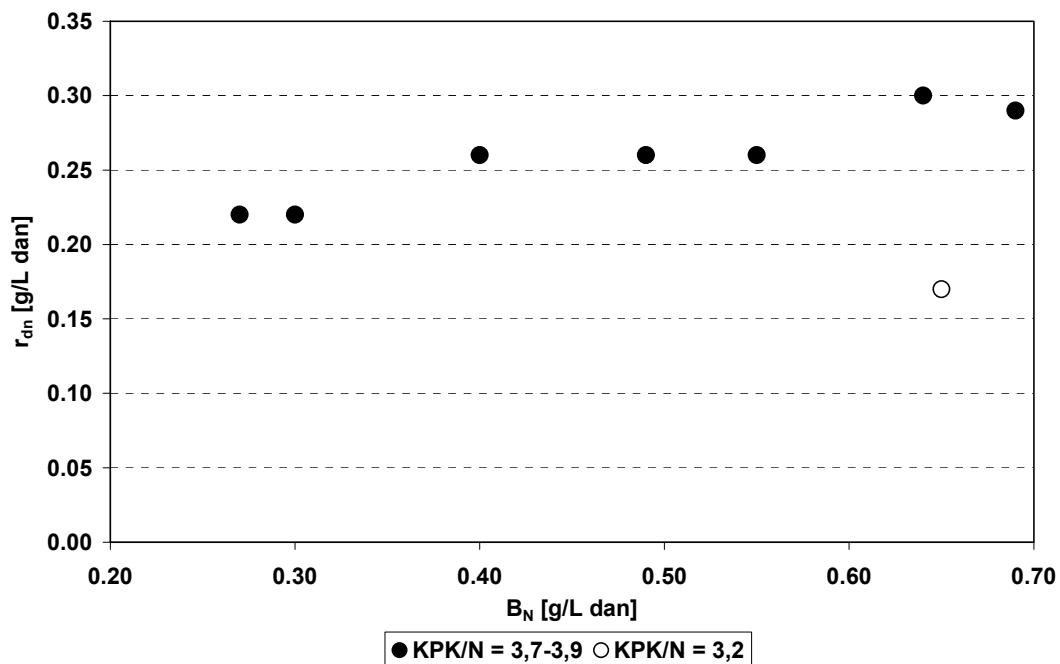
Preglednica 4: Tehnološki parametri

Parameter	t_z [h]	KPK/N	B _N [g/L dan]	r _{dn} [g/L dan]
Serijska				
1	1,2	3,2	0,65	0,17
2	1,4	3,8	0,69	0,29
3	1,5	3,7	0,64	0,30
4	1,8	3,9	0,55	0,26
5	2,0	3,7	0,49	0,26
6	2,4	3,7	0,40	0,26
7	3,1	3,7	0,30	0,22
8	3,5	3,7	0,27	0,22

V diagramu na Sliki 6 je prikazana odvisnost hitrosti denitrifikacije od obremenitve reaktorja, izražene na volumen nosilnega materiala v reaktorju.

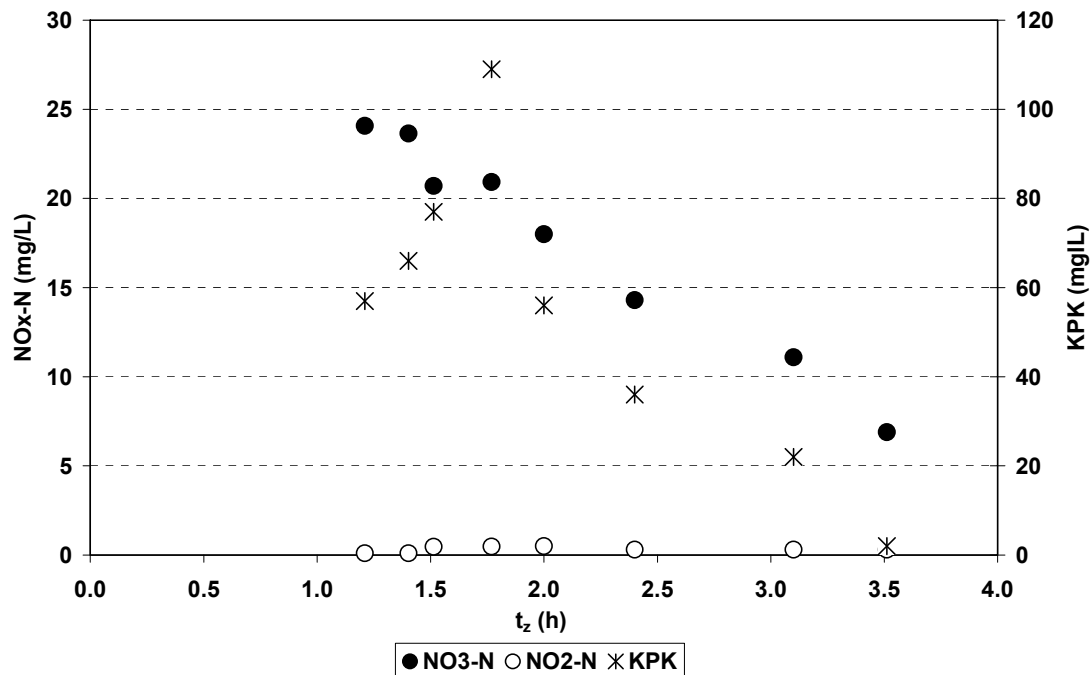
Iz diagrama (Slika 6) je razvidno, da smo v tem sistemu dosegli maksimalno hitrost denitrifikacije 0,3 g/L dan. V primerjavi s sistemom z nosilcem biomase v obliki obročkov, ki je opisan v literaturi [42, 43], je bila izmerjena maksimalna hitrost denitrifikacije 0,21 g/L dan. Lahko opazimo, da ima sistem s keramičnimi kroglicami večjo kapaciteto.

Iz diagrama (Slika 6) je prav tako razvidno, da če znižamo razmerje KPK/N v vtoku, se hitrost denitrifikacije zmanjša.



Slika 6: Hitrost denitrifikacije v odvisnosti od obremenitve

Pri pripravi pitne vode iz onesnažene podtalnice je poleg vsebnosti nitrata pomembno tudi to, da je ostanek organskega substrata čim nižji. Na diagramu (Slika 7) so prikazane koncentracije $\text{NO}_x\text{-N}$ in KPK v iztoku v odvisnosti od zadrževalnega časa. Ugotovili smo, da mora biti zadrževalni čas v reaktorju vsaj 3,5 h, če želimo v iztoku vzdrževati nizko koncentracijo nitrata in ostanka organskega substrata.



Slika 7: Koncentracija NO_x -N in KPK v iztoku v odvisnosti od zadrževalnega časa

Pri tako dolgih zadrževalnih časih je obremenitev zelo nizka in reaktor bi moral delovati v območju hitrosti denitrifikacije (glej Sliko 6), ki je veliko nižja od maksimalne izmerjene vrednosti. Pri tem se pokaže slabost pretočnih sistemov s popolnim pomešanjem, ki delujejo pri izstopnih koncentracijah, ki pa morajo biti zaradi zahtev zelo nizke.

Za uspešnost denitrifikacije so pomembni naslednji parametri: pretok, obremenitev in razmerje KPK/N. Iz rezultatov meritev lahko izračunamo hitrost denitrifikacije, ki je pomembna za dimenzioniranje sistema.

Pretok, Q

Pri vsaki seriji preskusov smo spreminjali pretok, ki je variiral od 99 L/dan pri prvi seriji, do 34 L/dan pri zadnji seriji. Z nižanjem pretoka pa smo povečevali zadrževalni čas in s tem spreminjali hitrost denitrifikacije.

Zadrževalni čas izračunamo po formuli $t_z = V/Q$ in predstavlja čas, potreben, da skozi reaktor pride volumen tekočine, ki je enak volumnu reaktorja.

Ugotovili smo, da so bile pri manjših zadrževalnih časih oz. večjih pretokih koncentracije nitratnega dušika in KPK-ja na iztoku visoke. Zato smo postopno zadrževalni čas večali in tako poiskali ustrezne pogoje, da bi določili obratovalne parametre, pri katerih dosežemo želeno koncentracijo nitrata in čim nižjo vsebnost

organskega substrata. Zakonsko določena meja za nitratni dušik je 11,3 mg/L, kar predstavlja ekvivalentno vrednost 50 mg/L nitrata. Pri pripravi pitne vode iz onesnažene podtalnice poleg vsebnosti nitrata pomembno tudi to, da je ostanek organskega substrata čim nižji.

Na začetku preskusa, pri povprečni vtočni koncentraciji nitratnega dušika 33 mg/L (146 g/L NO₃⁻) in zadrževalnemu času 1,2 h, ostane v iztoku 24 mg/L nitratnega dušika. Iz rezultatov lahko sklepamo, da sistem pri tej obremenitvi in zadrževalnem času ni sposoben reducirati vsega nitrata do plinastega dušika. Visoke koncentracije nitrata na iztoku so znak, da ne poteče redukcija nitrata do konca.

S poskusi smo ugotovili, da je primeren zadrževalni čas za uspešno denitrifikacijo 3,5 h, ker je koncentracija nitratnih ionov na iztoku pod 7 mg/L. Vrednost KPK na iztoku pa je 2 mg/L.

Obremenitev, B_N

Postopoma smo zmanjševali obremenitev reaktorja s povečevanjem pretoka, da bi ugotovili maksimalno obremenitev, ki še zadosti zakonsko dopustnim koncentracijam nitrata in nitrita v iztoku.

Ob povprečnem zadrževalnem času 1,5 h in vtočni koncentraciji nitratnega dušika 40,0 mg/L, je v iztoku ostalo 20,7 mg/L nitrata kot NO₃-N in 0,47 mg/L nitrita kot NO₂-N. Te razmeroma visoke koncentracije nitrata in nitrita so posledica prevelike obremenitve. Zato smo v naslednjih preskusih zmanjšali obremenitev. V zadnjih dveh preskusih smo obremenitev znižali iz 0,65 g/L dan na 0,27 g/l dan in dobili smo nizke koncentracije nitrita in nitrata na iztoku.

KPK/N razmerje

Poraba ogljikovega vira se podaja v razmerju KPK/N. Če znižamo razmerje KPK/N v vtoku, se hitrost denitrifikacije zmanjša, saj je potek denitrifikacije zaviran s strani organskega substrata. Na osnovi podatkov iz predhodnih raziskav smo pri večini preskusov vzdrževali v vtoku razmerje KPK/N = 3,7-3,9.

Razmerje KPK/N je bilo manjše v serijah, kjer je bila vtočna koncentracija acetata nižja. V prvi seriji je bilo to razmerje KPK/N 3,2.

Minimalni ostanki nitrata, nitrita in KPK-ja na iztoku smo dosegli, ko je bilo vtočno KPK/N razmerje 3,9. Nižja razmerja so vodila do nepopolne denitrifikacije.

V drugi seriji preskusov smo povečali dodatek acetata s 15 g na 100 L vode na 25 g na 100 L vode, pri tem smo nekoliko povečal tudi zadrževalni čas. Povprečna koncentracija nitratnega dušika je bila 32,7 mg/L v prvi seriji in 40,2 mg/L v drugi seriji poskusa. V iztoku je bila koncentracija nitratnega dušika v teh serijah, kljub večji vtočni koncentraciji približno enaka 24,1 mg/L oz. 23,3 mg/L. Iz dobljenih rezultatov poskusa lahko sklepamo, da je koncentracija nitratnega dušika v iztoku še vedno nad dopustno maksimalno dovoljeno koncentracijo. Povprečna koncentracija nitritnega dušika pa je bila 0,15 mg/L.

Pomembno je, da se določi optimalno vtočno razmerje KPK/N, ker pri previsokem razmerju prihaja do večjih ostankov organske snovi v iztoku in posledično višjega KPK.

Hitrosti denitrifikacije, r_{dn}

Merilo za potek denitrifikacije je hitrost denitrifikacije, ki predstavlja količino odstranjenega nitratnega dušika na površino nosilca biomase v reaktorju v določenem času. Večja kot je hitrost denitrifikacije, več nitrata se je v sistemu porabilo.

Za potek denitrifikacije v sistemih biološkega čiščenja s pritrjeno biomaso je značilno, da doseže hitrost denitrifikacije neko maksimalno hitrost, ki je s povečanjem obremenitve ne moremo preseči. S povišano obremenitvijo se je zviševala tudi hitrost denitrifikacije in dosegla maksimalno točko. Ugotovili smo, da smo dosegli maksimalno hitrost denitrifikacije pri 0,3 g/L dan nitratnega iona.

5 ZAKLJUČEK

Zdravju škodljivi učinki nitrata so že dolgo znani in preučeni. S problematiko nitratov v podtalnici se ubada večina držav po svetu in išče možne rešitve čiščenja onesnažene podtalnice. Za previsoke vsebnosti nitratov v podzemni vodi so v veliki meri odgovorni razpršeni viri onesnaženja in manj točkovni. Človekove dejavnosti, kot so kmetijstvo in industrija, promet in poselitev, v veliki meri vplivajo na kakovost okolja. Problematika onesnažene podtalnice z nitrati je prisotna tudi v Sloveniji, predvsem tam, kjer se podtalnica nahaja na ravninskih območjih. Tam se izvaja intenzivno kmetijstvo, kjer potekajo glavne prometnice in kjer je poselitev največja.

V laboratoriju smo v pilotnem reaktorju poskušali z biološko denitrifikacijo vode doseči vsebnost nitratov, ki bi bila manjša od 10 mg/L. V vtočno posodo smo dodajali soli kalijevega nitrata v količinah, da je bila teoretična vrednost koncentracije nitrata okoli 180 mg/L (40,6 mg/L nitratnega dušika), kar predstavlja tudi najvišjo mejo onesnaženja v Sloveniji. Skozi celoten potek preskusa je bila koncentracija vtoka konstantna.

Predhodno zastavljeni cilji diplomskega dela so bili doseženi. V sistemu smo dosegli take pogoje, da je bila koncentracija nitrata na iztoku nižja od zakonsko predpisanih vrednosti. V iztoku je bil dosežen minimalen preostanek organskega substrata. Da bi v iztoku vzdrževali nizko koncentracijo nitrata in ostanka organskega substrata, mora biti zadrževalni čas v reaktorju vsaj 3,5 h. Pri zadrževalnem času 3,5 h je vrednost $\text{NO}_3\text{-N}$ okoli 7 mg/L, kar je pod zakonsko določeno mejo, ki znaša 11,3 mg/L nitratnega dušika. Vrednost KPK je bila v zadnjem preskusu nizka, pod mejo določljivosti, kar pomeni, da se je pri takih pogojih porabila večina organske snovi, ki je bila prisotna v sintetični vodi.

Iz dobljenih rezultatov smo ugotovili, da je maksimalna hitrost denitrifikacije v tem sistemu 0,3 g/L dan nitrata. V primerjavi s predhodnimi raziskavami, objavljenimi v literaturi, kjer je bila hitrost denitrifikacije 0,21 g/L dan nitrata in kjer so uporabljali druge tipe nosilcev. Ugotovili smo, da ima naš sistem večjo kapaciteto.

Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da bi pri takih pogojih sistem za biološko denitrifikacijo deloval učinkovito.

Predlagam, da bi nadaljevali študije odstranjevanja nitratov iz podtalnice v šaržnih sistemih, kjer bi lahko povečali hitrost denitrifikacije in s tem zmanjšali volumen reaktorja.

6 LITERATURA

1. Smrekar A. 2006. Zavest ljudi o pitni vodi. Založba ZRC. Ljubljana.
2. Merrington G., Winder L., Parkinson R., Redman M. 2002. Nitrates and nitroden loss. V: Agricultural pollution. Environmental problems and practical solutions. Spon Press Taylor and Francise group: str.11-38.
3. Canter L. W. 1997. Nitrates in grounwater. Florida, CRC Press, Inc.: str. 263.
4. Lapajne S. in Pogačar A. Kakovost pitnih voda – čistost z vidika onesnaževanja talnih voda z izcednimi vodami. V: Strokovni seminar. Vodni dnevi 2000: str. 44-49.
5. Lah A. 1998. Voda – vodovje. Svet za varstvo okolja Republike Slovenije. Ljubljana.
6. Uredba o vnosu nevarnih snovi in rastlinskih hranil v tla. Ur. I. RS, št 68/96.
7. Zakon o vodah. Ur. I. RS, št. 67/02, 110/02 in 2/04.
8. Pravilnik o pitni vodi. Ur. I. RS, št 19 /04 in 35 /04. in
9. Pravilnik o spremembah pravilnika o pitni vodi. Ur. I. RS, št. 26/06.
10. Uredba o kakovosti podzemne vode. Ur. I. RS, št. 11/02.
11. Resolucija o nacionalnem programu varstva okolja 2005-2012 (ReNPVO). Ur. I. RS št. 2/2006.
12. Zakon o varstvu okolja. Ur. I. RS št. 39/06.
13. Pravilnik o obratovalnem monitoringu onesnaževanja podzemne vode. Ur. I. RS št. 49/06.
14. Uredba o standardih kakovosti podzemne vode Ur. I. RS, št. 100/05.
15. Uhan J., Kranjc M. 2003. Podzemna voda. V: Vodno bogastvo Slovenije. Uhan J., Bat M. (ur.). Ljubljana, Agencija RS za okolje: str. 55-67.
16. Rismal M. 1996. Zaščita podtalnice v prostorskih in hidrogeoloških danostih Slovenije. V: Vodni dnevi 1996: str. 9-15.
17. Strokovne podlage za razglasitev ogroženosti podzemne vode v republiki Sloveniji. 2002. Ministrstvo za okolje, prostor in energijo Agencija Republike Slovenije za okolje
http://www.arso.gov.si/vode/podzemne%20vode/publikacije%20in%20poro%C4%8Dila/ogroz_podzem_vode_porocilo.pdf (24. feb. 2008).

18. Izvajanje vodne direktive v Sloveniji
http://www.izvrs.si/home/images/stories/VD_brosura_dec2006.pdf (25. apr. 2008).
19. Kazalci okolja 2005-elektronska oblika
http://kazalci.arso.gov.si/kazalci/index_html?tabela=1&Kaz_id=59&Kaz_naziv=Nitrati%20v%20podzemni%20vodi&Sku_id=4&Sku_naziv=VODE&tip_kaz=1#KAZALEC_TOP (4. apr. 2008).
20. Pravilnik o imisijskem monitoringu podzemne vode. Ur. l. RS, št. 42/02.
21. Pogled na vode v Sloveniji:
http://www.stat.si/doc/pub/Pogled_na_vode_v_Sloveniji.pdf (12. maj. 2008).
22. Rejec Brancelj I. 2001. Kmetijsko obremenjevanje okolja v Sloveniji. Inštitut za geografijo, Ljubljana.
<http://giam.zrc-sazu.si/koos.pdf> (3. mar. 2008).
23. Ranljivost in ogroženost podzemne vode
<http://www.zzv-ce.si/uploads/ogrozenost%20podzemnih%20virov.pdf>
 (22. okt. 08).
24. Rejec Brancelj I. Okoljevarstveni vidik kmetijstva slovenskih pokrajin.
http://giam.zrc-sazu.si/zbornik/rejec_39.pdf (23. apr. 08)
25. Križnič S. 2001. Preverjanje vpliva spremenljivk na odstranjevanje dušikovih spojin v sistemih s pritrjeno biomaso, magistrsko delo. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo. Ljubljana: str. 8.
26. Panjan J. 2004. Osnove zaščite vode (Študijsko gradivo). Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. Ljubljana.
27. Henze M., Harremoës P., Jansen J. C., Arvin E. 1995. *Wastewater Treatment- Biological and Chemical Processes*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany: str. 86-94.
28. Zupan. M. in sod. Navodila za vaje iz pedologije.
http://www.student-info.net/sis-mapa/skupina_doc/ntf/knjiznica_datoteke/420207_5_nskupni.pdf (3. mar. 2008).
29. Pitna voda
<http://www.zzv-ms.si/si/pitna-voda/Pomen-posameznih-fizikalno-kemicnih-parametrov.htm> (12. mar. 2008).
30. Latinopoulos P. 2002. Nitrate contamination of groundwater. V: Groundwater pollution control. Katsifarakis K.L. (ur.). Aristotle University of Thessaloniki, Greece. WIT press: str. 1-11.
31. Parson S.A. in Jeffers B. 2006. Inorganic removal. V: Introduction to potable water treatment processes. Blackwll Publishing. UK: str. 153-159.
32. Roš M. 2001. Biološko čiščenje odpadne vode. GV Založba. Ljubljana.

33. Kompare B. Možnosti uporabe površinskih vod za pripravo pitne vode
[http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD-05_Referati/Kompare
 Moznosti%20uporabe%20povrsinskih%20voda.pdf](http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD-05_Referati/Kompare_Moznosti%20uporabe%20povrsinskih%20voda.pdf) (20. maj. 2008).
34. Iwai S. and Kitao T., *Wasterwater*. 1994. Treatment wiht Microbial Films, Technomic Publisng Company. Pennsylvania.
35. Biofilm
<http://www.kemik.org/dokumenti/st2/Biofilm.pdf> (3.mar.08).
36. Bregar R. 2002. Problematika organskih onesnaževalcev v pitni vodi. V: *Varstvo in kvaliteta pitne vode: Zbornik seminarja*. Ljubljana. Inštitut za sanitarno inženirstvo: str. 27-39.
37. Roš M. in Drolc A. 2004. Navodila za vaje pri predmetih Onesnaževanja in zaščite voda. Nova Gorica. Založba Politehnike: str. 16-24.
38. SIST ISO 6060. Water quality-Determination of the chemical oxgen demand. 1996.
39. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 1998. Principles of instrumental analysis. 5th ed. Harcourt Brace & Company: 849 str. in Turk T., Maček P., Anderluh G., Sepčič K. 1997. Biokemijski praktikum. Ljubljana, Študentska organizacija Univerze v Ljubljani: str. 182.
40. ISO 10304-1. Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ion. 2007.
41. ISO 8245. Water quality-Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC). 1987.
42. Roš M., Vrtovšek J. 2006. Denitrification of groundwater in the biofilm reactor with a specific biomass support material. *Acta Chimica Slovenica* 53, 3: str. 396-400.
43. Zupančič T. 1995. Denitrifikacija za pripravo pitne vode, diplomsko delo. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo. Ljubljana.