



UPORABA VEZAVE KOVINSKIH IONOV V ALGINATNE MIKROSFERE ZA ODSTRANJEVANJE NJIHOVE POVIŠANE KONCENTRACIJE OB VDORU V VODNE EKOSISTEME

RAZISKOVALNO DELO

PODROČJE: **KEMIJA**

Ivan Novak in Vlad Novak,

učenca 8. razreda

MENTORICA:

Mojca Vrtnič, prof., OŠ Riharda Jakopiča

SOMENTOR

strok. sod. **Marko Jeran,** Institut »Jožef Stefan« Ljubljana

Ljubljana, 2024

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

ZAHVALA

Spoštovana mentorica in mentor!

Iskreno se vama zahvaljujema za vaše mentorstvo in vložen čas. Vedno sta nama bila na voljo in pripravljena pomagati. Brez vaju nama ne bi uspelo.

Iskrena hvala gospodu Marku Jeranu, strokovnemu sodelavcu *Odseka za anorgansko kemijo in tehnologijo* Instituta »Jožef Stefan« Ljubljana za vse usmeritve in koordinacijo, spodbudo in oporo.

Hvala tudi gospe Patriciji Lap in prof. dr. Maji Ponikvar Svet za velikodušno pomoč pri analizi vzorcev.

Zahvaljujema se tudi staršema za spodbudo, pomoč in podporo. Res vama hvala za vse, tudi brez vaju ne bi uspelo.

Hvala Institutu »Jožef Stefan« Ljubljana za ves čas, opremo in prostore, ki sva jih potrebovala za poskuse.

Hvala vsem!

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

KAZALO VSEBINE

ZAHVALA.....	2
KAZALO SLIK.....	4
KAZALO TABEL.....	5
KAZALO GRAFOV.....	5
POVZETEK.....	6
1. UVOD.....	7
1.1 METODOLOGIJA RAZISKOVALNEGA DELA.....	7
2. TEORETIČNI DEL.....	9
2.1 TEŽKE KOVINE.....	9
2.2 ONESNAŽEVANJE OKOLJA S TEŽKIMI KOVINAMI.....	9
SVINEC.....	11
KADMIJ.....	11
NIKELJ.....	12
KOBALT.....	12
2.3 ZDRAVSTVENI VIDIK ONESNAŽENOSTI OKOLJA S TEŽKIMI KOVINAMI.....	13
SVINEC.....	13
KADMIJ.....	14
NIKELJ.....	14
KOBALT.....	15
2.4 REŠEVANJE PROBLEMATIKE ONESNAŽENJA OKOLJA S TEŽKIMI KOVINAMI.....	15
NATRIJEV ALGINAT.....	17
2.5 CILJ RAZISKOVALNEGA DELA.....	19
2.6 HIPOTEZA.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DEL.....	20
3.1 UVOD K EKSPERIMENTU.....	20
3.2 REAGENTI IN RAZTOPINE.....	20
3.3 DELOVNI PRIPOMOČKI IN ZAŠČITNA OPREMA.....	20
3.4 PRIPRAVA ALGINATA IN RAZTOPIN TEŽKIH KOVIN.....	21

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

3.4.1 PRIPRAVA ALGINATA	21
3.4.2 PRIPRAVA RAZTOPIN TEŽKIH KOVIN	21
3.4.3 EKSPERIMENT	22
4. REZULTATI IN DISKUSIJA	25
4.1. VPLIV ALGINATNIH MIKROSFER NA KONCENTRACIJO KOVINSKIH IONOV V RAZTOPINI	25
4.2 VPLIV ALGINATNIH MIKROSFER NA KONCENTRACIJO KOVINSKIH IONOV V MEŠANICI	26
4.3 VPLIV pH VREDNOSTI RAZTOPIN KOVINSKIH IONOV	27
5. ZAKLJUČKI	30
6. LITERATURA	31

KAZALO SLIK

Slika 1: Onesnaževanje zraka, tal in voda (Zupan idr., 2008).	10
Slika 2: Natrijev alginat (Ulrich, b. d.)	17
Slika 3: Kemijska struktura naravnega alginata, ki vsebuje bloke ostankov β -D-manuronata (M) in α -L-guluronata (G), vezanega na mesto (1,4). Bloki so sestavljeni iz zaporednih ostankov G (GGGGGG), zaporednih ostankov M (MMMMMM) in izmeničnih ostankov M in G (GMGMGM) (Abka-Khajouei idr., 2022)	18
Slika 4: Prikaz vezave Ca^{2+} ionov na različne verige alginata (Abka-Khajouei idr., 2022)	18
Slika 5: Priprava raztopine natrijevega alginata: (a) po dodatku trdnega topljenca v topilu in (b) 24-urah mešanja na magnetnem mešalu	21
Slika 7: (a), (b) Primer naszalih alginatnih mikrosfer v raztopini kalcijevih in svinčevih ionov. (c) Alginatne kroglice poizvedbi poskusa.	23
Slika 8: Delovni proces. (a) Odmerjanje volumna raztopine kovinskih ionov in (b) priprava alginatnih mikrosfer.	23
Slika 9: (a) Raztopine po filtraciji, pripravljene za (b) meritve vsebnosti ionov težkih kovin z ICP-OES in (c) določitev pH vrednosti.	24

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

KAZALO TABEL

Tabela 1. Prednosti in slabosti različnih postopkov odstranjevanja težkih kovin iz vod	16
Tabela 2: Pregled pripravljenih raztopin za eksperiment.....	22
Tabela 3: Primerjava osnovnih lastnosti elementov	28

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Vpliv alginatnih mikrosfer na koncentracijo kovinskih ionov v raztopini.	26
Graf 2: Vpliv alginatnih mikrosfer na koncentracijo kovinskih ionov v mešanici.	27
Graf 3: pH vrednosti raztopin kovinskih ionov kontrolnih vzorcev in vzorec po odstranitvi alginatnih kroglic.	28

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

POVZETEK

Čeprav so težke kovine naravno prisotni elementi, se zaradi njihove široke uporabe povečuje okoljsko onesnaženje. Izpostavljenost povišanim nivojem težkih kovin povečuje tveganje za srčno-žilne zaplete, nevrološke okvare, nastanek rakavih bolezni, okvare dihal. Pri nas so visoko ogroženi prebivalci na področju Mežiške doline, kjer so lahko povišane vsebnosti težkih kovin tako v zemlji kot v vodi. Išče se načine, s katerimi bi se lahko poceni, učinkovito in enostavno spoprijeli s to problematiko. Natrijev alginat je naravni polimer, ki ob prisotnosti dvovalentnih kovinskih ionov tvori gel oz. alginatne mikrosfere. V naši raziskovalni nalogi smo preizkusili, kako učinkovit je v odstranjevanju ionov težkih kovin iz raztopin svinčevega diklorida (PbCl_2), kobaltovega diklorida (CoCl_2), kadmijevega diklorida (CdCl_2), nikljevega diklorida (NiCl_2) in njihove mešanice. Natrijev alginat je zmanjšal koncentracije ionov težkih kovin v vseh raztopinah, največjo in najizrazitejšo spremembo v padcu koncentracije pa smo zasledili pri raztopini Pb^{2+} ionov. Po enourni izpostavitvi alginatu se je koncentracija Pb^{2+} ionov znižala za 40,3 %. Ioni Pb^{2+} so se tudi v mešanici vseh ionov najhitreje vezali v alginatno mikrosfero; po 24 urah smo iz raztopine mešanice ionov odstranili 94,9 % Pb^{2+} ionov. Znižanje koncentracij vseh ionov je bilo optimalno po 24 urah. Samo v primeru kadmija smo opazili primer linearne zmanjšanja koncentracije prostih ionov. Naši rezultati kažejo, da je natrijev alginat učinkovit odstranjevalec ionov težkih kovin iz vodnih raztopin.

KLJUČNE BESEDE: kovine, odpadna voda, onesnaženje, natrijev alginat, pH, ICP-OES, ekologija

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

1. UVOD

V letu 2023 so poplave prizadele Slovenijo. Podivjane reke so povsod po Sloveniji nosile in za seboj pustile ogromne količine usedlin in mulja. Agencija RS za okolje je analizirala vzorce tal in mulja po poplavih in izkazalo se je, da imata porečji Meže in Drave povišane vrednosti težkih kovin, natančneje svinca, kadmija in cinka (K.T. in M.Z., 2023). Mežiška dolina ima večstoletno tradicijo rudarjenja in predelovanja svinčeve rude, zato to ni presenetljivo, a za prebivalce ne najbolj varno.

Narava sama pozna načine razgraditve mnogih, tudi toksičnih snovi. Vendar se težke kovine v tleh ne razgrajujejo, ampak ostajajo in lahko škodljivo vplivajo na rastline, živali in na človekovo zdravje. V nasprotju z organskimi snovmi ji ne moremo razkrojiti. (Romih idr., b.d.).

Za natrijev alginat, ki se ogromno uporablja v prehrambeni industriji in farmacevtski industriji, so že v prejšnjem stoletju ugotavljali, da je zmožen vezave kovinskih ionov težkih kovin. Zaradi omenjenega nas je zanimalo, ali bi bil natrijev alginat zmožen odstranjevati vsaj eno izmed težkih kovin (na primer: svinec, kobalt, cink in nikelj) iz onesnažene vode.

Raziskovalnega dela smo se lotili s pripravo vodne raztopine natrijevega alginata in pripravo štirih raztopin težkih kovin: svinčevega diklorida (PbCl_2), kobaltovega diklorida (CoCl_2), kadmijevega diklorida (CdCl_2) in nikljevega diklorida (NiCl_2). Raztopino kalcijevega diklorida (CaCl_2) smo uporabili za primerjavo, saj je vezava kalcija na v alginat v literaturi dobro poznana in raziskana. Navedene raztopine smo pipetirali v 100 mL čaše in po kapljicah dodajali natrijev alginat. Vsako raztopino smo razdelili v tri čaše in spremljali, do kakšnih razlik pride, če je alginat v raztopini s kovinskimi ioni težkih kovin prisoten eno uro, 24 ur in en teden. Raztopinam smo izmerili tudi vrednost pH in jih analizirani na elementnem analizatorju z uporabo induktivne sklopljene plazme (ICP). Rezultate in ugotovitve smo strnili v zaključke.

1.1 METODOLOGIJA RAZISKOVALNEGA DELA

Celotno eksperimentalno delo je bilo izvedeno v prostorih *Odseka za anorgansko kemijo in tehnologijo* Instituta »Jožef Stefan« Ljubljana. Pred samim delom smo se posluževali t. i. teoretičnih metod, s katerimi smo ob pomoči aktualne literature spremljali dogajanje na tematiki, povezani z raziskovalnim delom. Posvetili smo se zbiranju podatkov v knjigah in učbenikih ter spletnih straneh. Po prvem obisku Instituta »Jožef Stefan«, smo ob pomoči sogovornikov razpravljali o

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

problematiki onesnaženosti vodnih ekosistemov in njihovega vpliva na javno zdravje. Ob tem smo se tako zavedali, kako je pomembno ohranjati naše naravne vire in skrbeti za naš vsak dan. S strani mentorja sva prejela tudi strokovno in znanstveno literaturo ter s tem pridobila izkušnjo, kaj v praksi počno »pravi« znanstveniki. Obisk Instituta »Jožef Stefan« je v naju zbudil iskrico, kateri sva samostojno sledila skozi celotno raziskovalno delo.

Pred začetkom eksperimentalnega dela v laboratoriju sva bila seznanjena z varnostnimi predpisi in smernicami dobre laboratorijske prakse. Delo v raziskovalnem laboratoriju je, ob pomoči strokovnega in tehničnega osebja, nadzoroval mentor. Ko sva spoznala dinamiko dela v laboratoriju, sva se začela zavedati, da se podajava na pot neznanega. Opazovati sva morala vsak detajl, le-to je bil povod za pripravo končnega dela, kot ga berete sedaj. Poleg lastne varnosti sva pazila tudi na varnost vseh, ki so bili v tistem času v najini bližini. Nosila sva ustrezna zaščitna sredstva (laboratorijska halja, rokavice in očala). Pogoj za samostojno delo je zaupanje, slednje sva si pridobila z branjem literature in poslušanjem lekcij eksperimentalne kemije. Pred eksperimentiranjem sva se seznanila z uporabo delovnega inventarja, kot so: kapalke, brizge, magnetna mešala, merilne in polnilne pipete, meritve pH vrednosti s stekleno elektrodo, metodami določanja kovin v vzorcih, in podobno. S pripravo raztopin, kot je natrijev alginat, sva se srečala prvič, zato sva se med drugim posvetila tudi pripravi tovrstnih raztopin. Ključne za delo so bile raztopine z množinsko koncentracijo, le-te sva pripravila skrbno z mentorjem. Ker na rednem programu najinega izobraževanja še ni priprav raztopin z množinsko koncentracijo in masnim deležem, sva morala tudi to ustrezno osvojiti. Seznaniti sva se morala tudi z določanjem elementarne sestave vzorca. Analizo sva opravila ob pomoči ustrezno izobraženega osebja. Rokovanje z metodo induktivne sklopljene plazme je bilo za najin nivo velik zalogaj, a sva se na tem mestu bolj osredotočila na rezultate, ki jih je pokazala analiza. O metodi sva sicer dobro poučena, a bova na svoji življenjski poti o njej zagotovo še slišala. Delo nama je predstavljalo izziv in potovanje izven »cone udobja«.

2. TEORETIČNI DEL

2.1 TEŽKE KOVINE

Težke kovine so opredeljene kot kovine, ki imajo glede na vodo razmeroma visoko gostoto. Glede na kemijski slovar so težke kovine, tiste kovine, ki ustrezajo gostoti nad 5 g/cm^3 . Po periodnem sistemu elementov so to prehodne kovine, uvrščene od vanadija dalje (Kemijski slovar, b. d.).

Po taki definiciji bi med težke kovine lahko šteli: vanadij (V), krom (Cr), mangan (Mn), železo (Fe), kobalt (Co), nikelj (Ni), baker (Cu), cink (Zn), galij (Ga), germanij (Ge), arzen (As), cirkonij (Zr), niobij (Nb), molibden (Mo), tehnecij (Tc), rutenij (Ru), rodij (Rh), paladij (Pd), srebro (Ag), kadmij (Cd), indij (In), kositer (Sn), telur (Te), lutecij (Lu), hafnij (Hf), tantal (Ta), volfram (W), renij (Re), osmij (Os), iridij (Ir), platina (Pt), zlato (Au), živo srebro (Hg), talij (Tl), svinec (Pb), bizmut (Bi), polonij (Po), astat (At), lantan (La), cerij (Ce), praseodim (Pr), neodim (Nd), prometij (Pm), samarij (Sm), evropij (Eu), gadolinij (Gd), terbij (Tb), disprozij (Dy), holmij (Ho), erbij (Er), tulij (Tm), iterbij (Yb), aktinij (Ac), torij (Th), protaktinij (Pa), uran (U), neptunij (Np), plutonij (Pu), americij (Am), curij (Cm), berkelij (Bk), kalifornij (Ca), ajnštajnij (Es), fermij (Fm), nobelij (No), radij (Ra), lawrencij (Lr), rutherfordij (Rf), dubnij (Db), seaborgij (Sg), borij (Bh), hasij (Hs), meitnerij (Mt), darmstadit (Ds), rentgenij (Rg), kopernicij (Cn), nihonij (Nh), flerovij (Fl), moscovij (Mc) in livermorij (Lv) (Helmenstine, 2021).

Ko govorimo o težkih kovinah, kot o onesnaževalcih, imamo v mislih predvsem kadmij (Cd), kobalt (Co), nikelj (Ni), svinec (Pb), krom (Cr), živo srebro (Hg), arzen (As) in baker (Cu). Skozi delo se bomo v opisih posvetili predvsem svincu, kadmiju, niklju in kobaltu, ki so bili tudi predmet pričujočega dela.

Težke kovine so naravno prisotni elementi, ki se po celotni zemeljski skorji nahajajo že od nastanka Zemlje. V zadnjih letih se je zanje, prav zaradi njihovega onesnaževanja, med drugim povečalo tudi ekološko in globalno javno-zdravstveno zanimanje. Skladno se vseskozi povečuje se tudi njihova uporaba v različnih industrijskih, kmetijskih, domačih in tehnoloških aplikacijah in panogah (Tchounwou idr., 2012).

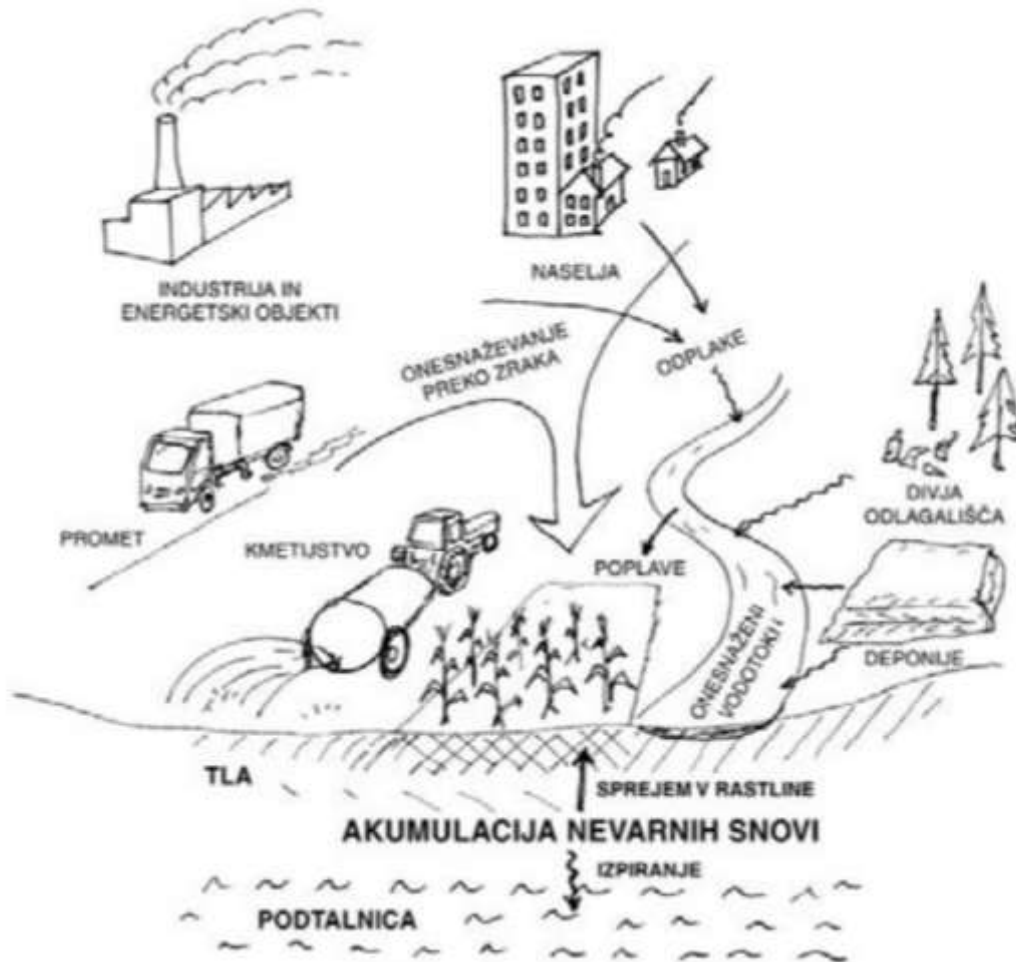
2.2 ONESNAŽEVANJE OKOLJA S TEŽKIMI KOVINAMI

O onesnaženju govorimo, ko se v okolje vnese količina katerekoli snovi ali katerekoli oblike energije hitreje, kot jo je mogoče razpršiti ali varno shraniti. Izraz onesnaževanje se lahko nanaša

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

na umetne in naravne materiale, ki se ustvarjajo, porabljajo in zavržejo na netrajnosten način (Nathanson, 2024).

Med tri glavne oblike onesnaževanja okolja uvrščamo onesnaževanje zraka, vode in zemlje. Slednje se lahko med seboj tudi prepletajo (**Slika 1**).



Slika 1: Onesnaževanje zraka, tal in voda (Zupan idr., 2008).

Vse zgoraj omenjene vrste onesnaževanja lahko negativno vplivajo na okolje, pogosto pa tudi na zdravje in dobro počutje ljudi.

Onesnaževanje s težkimi kovinami je v veliki meri posledica antropogene dejavnosti, predvsem rudarjenja kovin, taljenja, livarn in drugih industrij, ki temeljijo na kovinskih panogah. Mednje uvrščamo tudi izpiranja kovin iz različnih virov, kot so odlagališča, smetišča, odplake, avtomobili in cestna dela. K onesnaževanju okolja s težkimi kovinami prispeva tudi uporaba pesticidov,

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

insekticidov ter gnojil v kmetijstvu. Svoj delež lahko prispevajo tudi naravni vzroki, kot so vulkanska dejavnost, korozija kovin, izhlapevanje kovin iz tal in vode ter ponovna suspenzija sedimentov, erozija tal, geološko vrenje. Problem nastane, ker so težke kovine, sploh v tleh, trajni, stalni in obstojni onesnaževalci okolja. V tleh se ne razkrajajo, temveč kopičijo. Njihova razpolovna doba je od nekaj deset do nekaj tisoč let. Po nekaterih izračunih je razpolovna doba svincev v tleh od 740 do 5400 let, odvisno od vrste tal, vsebnosti organske snovi in padavin. Težke kovine, prisotne v zraku, se s padavinami izločajo iz atmosfere, padejo na zemljo in v vodo ter povzročajo njihovo onesnaženje (Briffa idr., 2020).

SVINEC

Svinec je modro-bela kovina s sijajem. Zaradi njegovih lastnosti, kot so visoka gostota, nizko tališče, duktilnost in relativna odpornost na oksidacijo, je široko uporaben na različnih področjih (WHO expert report, 2023). Uporablja se v proizvodnji baterij in akumulatorjev, v vojaški industriji, jedrski tehniki, računalniški industriji, industriji motornih vozil, gradbeništvu, proizvodnji keramike, barv, plastike. Omenjene industrije so glavni onesnaževalci tal, zraka in voda s svincem. V preteklosti je bila pomemben vir povišanih koncentracij svincev v zraku tudi uporaba osvinčenega bencina. Preko onesnaženih tal svinec prehaja tudi v rastline. Preko krme pa se lahko onesnažijo tudi živila živalskega izvora. V preteklosti so za glazure keramičnih posod pogosto uporabljali svinčeve pigmente. Ker so le-ti strupeni, je njihova uporaba v današnjem času omejena. Še vedno moramo biti posebej pozorni pri izdelkih in ročnih delih, uvoženih iz nekaterih držav (WHO expert report, 2023). Kjer so še prisotne svinčene vodovodne cevi ali svinčeni spoji, se s svincem lahko onesnaži tudi pitna voda (NIJZ, 2022).

V Sloveniji je največje onesnaženje s svincem na območju Mežiške doline. Do leta 1994 je v Mežici deloval Rudnik Mežica, kjer so kopali svinčevo in cinkovo rudo (Fajmut Štrucl, b. d.). Še danes tam deluje tovarna TAB, ki proizvaja vse vrste svinčevih baterij, tudi Li-ionske. Svoje obrate ima v Žerjavu, Črni na Koroškem in Prevaljah (TAB, b.d.).

KADMIJ

Kadmij je mehka, srebrno-bela kovina, ki je v naravi prisotna v kombinaciji z drugimi elementi (skupaj s cinkom in svincem v sulfidnih rudah). Njegove lastnosti, kot so visoka toplotna in električna prevodnost, visoka duktilnost, nizka temperatura taljenja in odlična odpornost proti koroziji, ga delajo široko uporabnega v industriji (WHO expert report, 2023).

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

Večino kadmija pridobijo med pridobivanjem cinka. Uporablja se predvsem za protikorozijsko zaščito jekla. Kadmijev sulfid in selenid se običajno uporabljata kot pigmenta v plastiki. Kadmijeve spojine se uporabljajo v električnih baterijah, elektronskih komponentah in jedrskih reaktorjih (WHO expert report, 2023).

Pomemben vir širše onesnaženosti okolja s kadmijem so tudi gnojila, pridobljena iz fosfatnih rud. V okolje pride tudi preko odpadnih vod, zgorevanja fosilnih goriv ali odpadkov. Pronica lahko v podzemno vodo (NIJZ, 2023).

NIKELJ

Nikelj je srebrno-belo obarvana visoko sijoča kovina. Zaradi njegovih lastnosti, kot so trdnost, prevodnost, magnetnost, duktilnost, visoko tališče, je primerna osnova za zlitine in se široko uporablja v industriji (WHO expert report, 2023). Ocenjujejo, da se letno reciklira približno 4,5 milijonov ton smeti, ki vsebujejo nikelj. Tako se pokrije skoraj 25 % svetovnega povpraševanja po niklju (WHO expert report, 2023).

Nikelj se uporablja predvsem pri izdelavi legiranega jekla in pri ostalih, proti rji odpornih, zlitinah. Pri gradnji letal se uporabljajo specialne zlitine niklja za proizvodnjo turbinskih listov ali druge kritične sestavne dele motorja. Uporablja se tudi pri izdelavi kovancev kot nadomestilo za srebro in v akumulatorjih. Gradbena industrija je poleg avtomobilske pomemben porabnik različnih vrst legiranega jekla (Surovine, b. d.).

KOBALT

Kobalt je srebrnkasto-bela kovina, ki ga na splošno najdemo v naravi v kombinaciji z drugimi elementi. Odlikujeta ga trdnost in magnetnost, zato se široko uporablja v industriji. Najdemo ga tudi v živih organizmih kot mikroelement, bistven je v prehrani prežvekovalcev (govedo, ovce) in v obliki vitamina B₁₂, odgovornega za zorenje naših rdečih krvničk (Uredniki enciklopedije Britannica, 2024).

Kobalt se pridobiva kot stranski proizvod pri pridobivanju železa, niklja, bakra, srebra, mangana, cinka in arzena, ki vsebujejo sledove kobalta. Za koncentriranje in pridobivanje kobalta iz teh rud je potrebna kompleksna predelava. Večina proizvedenega kobalta se uporablja za posebne zlitine. Relativno velik odstotek svetovne proizvodnje se usmeri v magnetne zlitine. Velika količina kobalta se uporablja za zlitine, ki ohranijo svoje edinstvene lastnosti pri visokih temperaturah, in superzlitine, ki se uporabljajo v bližini tališč (kjer bi jeklo običajno postalo premehko). Kobalt se

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

uporablja tudi za trde zlitine, orodna jekla, zlitine z nizko ekspanzijo (za tesnila steklo-kovina) in konstantno-modularne (elastične) zlitine. Kobalt je najbolj zadovoljiva matrica za cementirane karbide (Uredniki enciklopedije Britannica, 2024).

2.3 ZDRAVSTVENI VIDIK ONESNAŽENOSTI OKOLJA S TEŽKIMI KOVINAMI

Ljudje s svojim delovanjem onesnažujemo zrak, vodo in tla ter tako spreminjamo lastnosti okolja, ki lahko postane toksično. Težke kovine največkrat povezujemo s škodljivimi vplivi na zdravje. Najbolj ogrožena so območja v bližini rudnikov, tovarn, farm, obdelovalnih površin, območja blizu avtocest, gostega prometa ter območja gosto naseljenih mest. V človeško telo pride z zrakom približno 0,1–4 % težkih kovin, s hrano več kot 90 % in z vodo od 0,3 do 5 % težkih kovin. Toksični efekti težkih kovin se med seboj razlikujejo, saj kovine različno vplivajo na fiziološke in biokemijske procese v organizmu. Znano je, da večina težkih kovin reagira z encimi, pri čemer pride do inaktivacije encima, nekatere lahko pri encimskih reakcijah zamenjajo esecialne kovine, kar ravno tako privede do sprememb delovanja in funkcije encimov (Barborič, 2010).

V nadaljevanju se bomo na kratko dotaknili zdravstvenih vplivov težkih kovin, vključenih v naše delo.

SVINEC

Svinec se razporedi v mehka tkiva in kosti, pri čemer slednje vežejo približno 94 % celotnega svinca. Anorganski svinec se ne presnavlja, temveč se reverzibilno veže na beljakovine, aminokislino in sulfidne spojine. Izloča se predvsem z urinom in blatom. Ugotovili so, da svinec vpliva na (WHO expert report, 2023):

- živčni sistem, ki se odraža v zmanjšanju kognitivnih funkcij in motnji pozornosti, impulzivnost in hiperaktivnost pri otrocih,
- srčno-žilni sistem (npr. koronarna bolezen srca),
- kvaliteto krvi (npr. zmanjšano preživetje rdečih krvničk, spremenjena sinteza hema),
- moški reproduktivni sistem,
- imunski sistem, ki se odraža v atopijskem in vnetnem odzivu ter zmanjšani odpornosti gostitelja,
- povečano tveganje za pojav raka.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

Zaradi omenjenega je nujno potrebno razvijati in izvajati regulativne ukrepe ter ukrepe na področju javnega zdravja. S slednjim bi lahko preprečili in zmanjšali poklicno in okoljsko izpostavljenost svincu (Barborič, 2010).

KADMIJ

Največ kadmija v telo zanesemo s hrano. Po absorpciji kadmija se ga v telesu zadrži le 20 %, predvsem v ledvicah. Absorbirani kadmij se izloča zelo počasi, ima razpolovno dobo 7–30 let (WHO expert report, 2023).

Ugotovili so, da kadmij vpliva na (WHO expert report, 2023):

- srčno-žilni sistem,
- ledvice,
- dihalni sistem,
- bolezni kosti,
- reproduktivne motnje,
- povečano tveganje za pojav raka.

Prenatalna izpostavljenost in izpostavljenost kadmiju je v otroštvu povezana z omejitvijo rasti ploda in počasnejšo rastjo. Pojavljajo se tudi učne težave in slabša kognitivna zmogljivost pri otrocih. Vpliva tudi na delovanje ledvic. Glede na to, da je kadmij zelo razširjena in strupena kovina v sledovih, ki se ohrani in se bioakumulira v organizmih, je izpostavljenost kadmiju zelo zaskrbljujoča za zdravje ljudi (WHO expert report, 2023).

NIKELJ

K izpostavljenosti niklju največ prispeva hrana in manj pitna voda ter vdihavanje. V telesu se nikelj prenaša vezan na beljakovine, kot sta albumin in α -2-makroglobulin, in prehaja v biološke membrane. Večinoma se izloča z urinom. Za človeka je nikelj v čisti obliki strupen, čeprav se kot oligoelement v nizkih odmerkih nahaja tudi v človeškem telesu (WHO expert report, 2023).

Ugotovili so, da nikelj vpliva na (WHO expert report, 2023):

- srčno-žilni sistem,
- povečano tveganje za pojav raka.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

KOBALT

Kobalt najdemo v živih organizmih, v vitaminu B₁₂ (cianokobalamin), ki ima ključno vlogo pri ohranjanju optimalnega zdravja ljudi in živali. Izpostavljeni smo nizkim koncentracijam kobalta z dihanjem zraka, uživanjem hrane ali pitjem vode, pri čemer je hrana največji vir izpostavljenosti. Določena izpostavljenost je mogoča tudi zaradi medicinskih pripomočkov in protetike. Poklicna izpostavljenost kobaltu se pojavlja v industriji trdih kovin (proizvodnja orodij, brušenje itd.) in v industrijah, kot so rudarstvo, taljenje in rafiniranje kovin, barvanje s kobaltom in kemijska proizvodnja kobalta (Keith idr., 2023).

Ugotovljeno je bilo, da kobalt vpliva na (Keith idr., 2023):

- dihala (zmanjšano delovanje pljuč, astma, intersticijska bolezen pljuč, piskanje in dispneja),
- kvaliteto krvi (povečanje števila eritrocitov, hematokrita in hemoglobina – policitemija),
- delovanje srca,
- alergijski dermatitis, ki se kaže kot ekcem in eritem.

Divalentni kobalt (Co²⁺ ali kobaltov(II) ion) je zelo podoben običajnim znotrajceličnim kationom, kot sta Ca²⁺ in Mg²⁺. Kobalt zavira različne encime, odgovornih za sintezo beljakovin in RNK, kot so α -ketoglutarat dehidrogenaza, α -lipoinska kislina in dihidrolipoinska kislina. Gre za verjetno osnovno patofiziologijo, ki povzroči kardiomiopatijo (Uredniki enciklopedije Britannica, 2024).

2.4 REŠEVANJE PROBLEMATIKE ONESNAŽENJA OKOLJA S TEŽKIMI KOVINAMI

Načini odstranjevanja težkih kovin iz okolja se razlikujejo glede to, ali jih odstranjujemo iz tal ali iz vode (Priya idr., 2023; Senanu idr., 2023). Skozi proučevanje virov smo ugotovili, da so, na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani, razvili tehnologijo ReSoil in jo uspešno uporabljali za čiščenje zemlje. S tem so očistili 75 % svınca, 84 % kadmija in 19 % cinka (Kural, 2023).

V nadaljevanju se bomo osredotočili na odstranjevanje ionov težkih kovin iz vode.

Odstranjevanje težkih kovin iz onesnaženih vodnih virov vključuje izbor tehnik, ki vključujejo adsorpcijo, koagulacijo, ionsko izmenjavo, kemijsko posedanje, membransko filtracijo in elektrokemijske tehnologije. Vsaka ima svoje prednosti in slabosti (**Tabela 1**). Želeli bi si, da bi bila metoda čiščenja vode, onesnažene s težkimi kovinami, poceni, enostavna za izvedbo, dostopna in učinkovita (Senanu idr., 2023).

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

Tabela 1. Prednosti in slabosti različnih postopkov odstranjevanja težkih kovin iz vod (Senanu idr., 2023).

Tehnologija	Opis	Prednosti	Slabosti
Adsorpcija	Zgodi se med tekočo fazo (topilom) in trdno površino (adsorbentom). Obstajajo naravni adsorbenti in umetni adsorbenti. Adsorpcija poteka bodisi fizikalno (šibke van der Waalove sile) bodisi kemijsko.	<ul style="list-style-type: none"> • Prilagodljiva različnim tretmajem. • Visoka kakovost prečiščenih odplak. • Odprava širokega spektra onesnaževalcev. 	<ul style="list-style-type: none"> • Učinkovitost delovanja je odvisna od vrste adsorbenta. • Regeneracija je draga. • Hitra nasičenost adsorbenta.
Koagulacija	Uporaba kationskih koagulantov za prekinitev negativnih nabojev kemijskega onesnaževalca. Tvori koloide, ki se odstranijo s sekundarno obdelavo, kot je filtracija.	<ul style="list-style-type: none"> • Enostaven postopek. • Nizki stroški. • Dobro usedanje blata in lastnosti odvajanja vode. 	<ul style="list-style-type: none"> • Proizvodnja velikih količin blata. • Uporaba kemikalij, ki jih ni mogoče ponovno uporabiti. • Izpuščene odpadne vode zahtevajo spremljanje.
Ionska izmenjava	Vključuje uporabo »smolne postelje«, ki deluje kot polprepustna membrana in omogoča izmenjavo nabitih ionov, v vgrajenih med delovanjem.	<ul style="list-style-type: none"> • Enostaven nadzor in vzdrževanje. • Visokokakovostne očiščene odpadne vode. • Enostavna uporaba z drugimi tehnologijami. 	<ul style="list-style-type: none"> • Hitra zamašitev reaktorjev. • Visoki začetni stroški. • Velike količine fluentov zahtevajo velike stolpce
Kemijsko posedanje	Uporaba nasprotno nabitih ionov za odstranjevanje ionskih elementov iz onesnažene vode. Proces zmanjšuje topnost ionov onesnaževalcev.	<ul style="list-style-type: none"> • Ni selektiven za kovine. • Enostavna tehnologija. • Ekonomičen. 	<ul style="list-style-type: none"> • Uporaba kemikalij. • Ni učinkovit pri nizkih koncentracijah. • Visoka proizvodnja blata.
Membranska filtracija	Vključuje uporabo tlaka in prepustne pregrade, ki ločuje filtrat od koncentrata. Primeri te tehnologije so reverzna osmoza, mikro-, ultra- in nanofiltracija.	<ul style="list-style-type: none"> • Zahteva majhen prostor. • Kemikalije niso potrebne. • Učinkovit pri visoki koncentraciji onesnaževalca. 	<ul style="list-style-type: none"> • Potrebna visoka energija. • Visoki stroški vzdrževanja. • Pretok je nizek.
Elektrokemijska tehnologija	Ta tehnologija deluje z uporabo katod in anod pri ustvarjanju električnega toka za odstranjevanje ionov težkih kovin iz onesnažene vode.	<ul style="list-style-type: none"> • Učinkovita za predelavo in ponovna uporabo dragocenih kovin. 	<ul style="list-style-type: none"> • Zahteva dodajanje kemikalij. • Visoki stroški vzdrževanja. • Nastajanje blata.

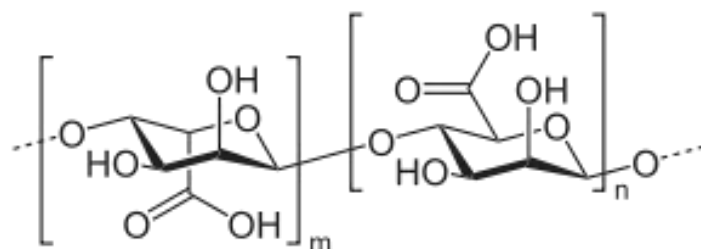
Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

Tehnologija	Opis	Prednosti	Slabosti
	Kovinski ioni se reducirajo v elementarne oblike in omogočajo enostavno odstranitev.	<ul style="list-style-type: none"> • Povečanje biorazgradljivosti. • Prilagodljiv različnim koncentracijam onesnaževalca in stopnjam pretoka. 	

V nadaljevanju si pogledjmo še nekaj značilnosti natrijevega alginata, ki predstavlja temelj našega dela.

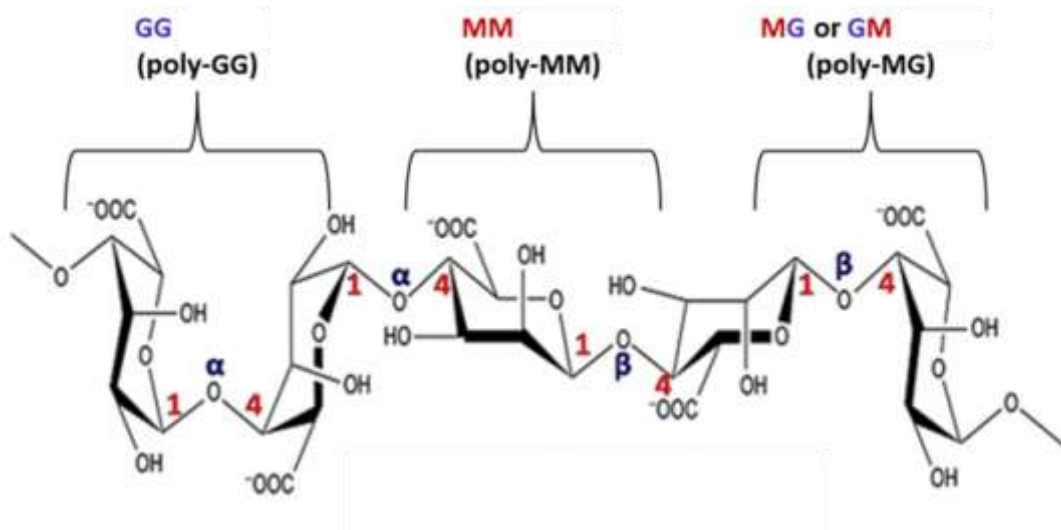
NATRIJEV ALGINAT

Natrijev alginat ($C_6H_7NaO_6$) je naravni polisaharid in derivat alginske kisline, ki se pridobiva iz rjavih morskih alg (*Phaeophyceae*) (**Slika 2**). Alginska kislina, prosta kislinska oblika alginata, ki ni topna v vodi, se ekstrahira iz morskih alg v alkalnih pogojih, nato se obori in ionsko izmenjuje (npr. z natrijem). V taki obliki postane vodotopna. Spada med linearne polimere, ki imajo izjemno sposobnost zadrževanja vode in povečujejo viskoznost vodnih raztopin. Je nestrupen, hidrofilen in biorazgradljiv. Ker gelira že pri nizkih temperaturah in je obstojen pri toplotni obdelavi, se uporablja v prehranski industriji, pri obdelavi industrijskih odplak, v tekstilni industriji, predelovalnicah papirja, strojarnah, biomedicinskih pripomočkih, pri oblogah ran in celjenju ran ter v tkivnem inženirstvu kot vezikel za dostavo zdravilnih učinkovin (Akbar idr., 2023).



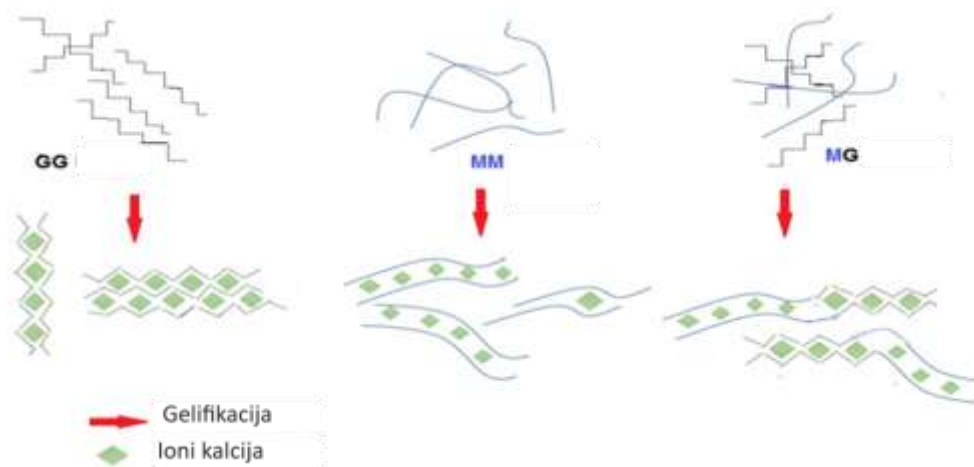
Slika 2: Natrijev alginat (Ulrich, b. d.)

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme



Slika 3: Kemijska struktura naravnega alginata, ki vsebuje bloke ostankov β -D-manuronata (M) in α -L-guluronata (G), vezanega na mesto (1,4). Bloki so sestavljeni iz zaporednih ostankov G (GGGGGG), zaporednih ostankov M (MMMMMM) in izmeničnih ostankov M in G (GMGMGM) (Abka-Khajouei idr., 2022).

Natrijev alginat je vrsta polisaharida, ki ima v svoji strukturi veliko kationskih in anionskih delov (Slika 3), ki omogočajo, da zaradi elektrostatske interakcije tvorijo gel. Ko raztopini alginata dodamo dvovalentne (Ba^{2+} , Ca^{2+} in Sr^{2+}) in trivalentne (Al^{3+} in Fe^{3+}) kovinske ione, alginati povzročijo nastanek trdnih gelov. Slednje je posledica intramolekularne vezi in ionske interakcije med kationom, dodanim v raztopini, in skupino karboksilne kisline v alginatnem polimeru (Akbar idr., 2023; Abka-Khajouei idr., 2022).



Slika 4: Prikaz vezave Ca^{2+} ionov na različne verige alginata (Abka-Khajouei idr., 2022).

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

V prisotnosti dvovalentnih kationov (**Slika 4**), kot je kalcij, pride do močne interakcije med ioni in COO^- skupinami guluronske kisline različnih verig, kar ustvarja, v vodi netopno in toplotno nepovratno, tridimenzionalno mrežo. Strukturo pogosto imenujemo »jajčna škatla«. V procesu geliranja so zelo pomembni tako vsebina kot sestava alginata, količine guluronske in manuronske kisline ter različne vsebnosti blokov v mreži kalcijevega alginata (Abka-Khajouei idr., 2022). Slednje je tudi značilnost, zaradi katere bi lahko bila uporaba alginata učinkovit in poceni postopek pri odstranjevanju ionov kovin kot so Cd, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn in Co.

2.5 CILJ RAZISKOVALNEGA DELA

Po nedavnih poplavah v Sloveniji se je zavedanje o nevarnosti in prisotnosti težkih kovin še dodatno povečalo. Še posebej na območjih, kjer se je toliko težkih kovin nabralo v zemlji, vodi in mulju, da prebivalci ne morejo jesti pridelka (zelenjave, sadja in drugih rastlin). V Mežici so imeli otroci, ki so se igrali v vodi, v telesu povečano količino svınca, kar predstavlja veliko nevarnost za njihovo zdravje.

V svetu poteka veliko raziskav, kako najvarneje, najceneje in najučinkovitejše odstranjevati ione težkih kovin iz tal ali vod. Tudi natrijev alginat je predmet pospešenih raziskav. Je naraven, ekološki in ima lastnosti, ki ga potencialno odlikujejo kot primerne za odstranjevanje ionov težkih kovin iz vod. Predstavlja naravno biomaso kot substrata za vezavo kovinskih ionov in omogoča bioabdsorpcijo (Abka-Khajouei idr., 2022). Z raziskovalnim delom smo v laboratoriju želeli preveriti, ali je mogoče izkoristiti zgoraj omenjene lastnosti pri obravnavi modelnih odpadnih vod znane sestave.

Vodnim raztopinam kovinskih ionov; kalcijevega diklorida (CaCl_2), svinčevega diklorida (PbCl_2), kobaltovega diklorida (CoCl_2), kadmijevega diklorida (CdCl_2) in nikeljevega diklorida (NiCl_2), smo izpostavili enako količino alginata. V nadaljevanju smo primerjali geliranje v posameznih raztopinah, slednje smo spremljali skozi tri časovna področja (1 ura, 24 ur in 1 teden). Vsem raztopinam, začetnimi in izpostavljenim gelu natrijevega alginata, smo izmerili tudi pH vrednostim, saj nas je zanimal morebitni vpliv po reakciji gelatinizacije in vključevanju iona v sfero.

2.6 HIPOTEZA

Predvidevamo, da bomo lahko v raztopinah kovinskih ionov, z uporabo sfer natrijevega alginata, znižali koncentracijo težkih kovin. Predvidevamo, da bo časovna izpostavljenost sfer okoliški raztopini pomembno vplivala na odstranitev uporabljenih ionov kovin. K hipotezi dodajamo, da ima tudi pH vrednost pomemben vpliv pri vezavi kovinskih ionov gel.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

3 . EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 UVOD K EKSPERIMENTU

Pred pričetkom laboratorijskega eksperimentalnega dela se moramo ustrezno zaščititi z osebno zaščitno opremo (zaščitna halja, zaščitna očala, zaščitne rokavice). Prav tako moramo poskrbeti, da je delovni prostor primerno pripravljen in očiščen. Pri delu z aparaturami moramo ravnati v skladu z navodili za uporabo. Po končanem delu si vedno umijemo roke in razkužimo z alkoholom.

V okviru eksperimentalnega dela smo uporabili steklene posode in aparature ter laboratorijsko opremo.

3.2 REAGENTI IN RAZTOPINE

- 2-odstotna raztopina natrijevega alginata ($C_6H_7NaO_6$) v destilirani vodi
- 0,008 M raztopina svinčevega diklorida ($PbCl_2$) v destilirani vodi
- 0,008 M raztopina nikljevega diklorida ($NiCl_2$) v destilirani vodi
- 0,008 M raztopina kobaltovega diklorida ($CoCl_2$) v destilirani vodi
- 0,008 M raztopina kadmijevega diklorida ($CdCl_2$) v destilirani vodi
- 0,008 M raztopina kalcijevega diklorida ($CaCl_2$) v destilirani vodi
- destilirana voda

3.3 DELOVNI PRIPOMOČKI IN ZAŠČITNA OPREMA

a) Delovni pripomočki:

- čaša (50 mL), 5 kosov
- čaša (250 mL), 18 kosov
- čaša (2 L), 1 kos
- merilna bučka (1 L), 5 kosov
- merilni valj (1 L), 1 kos
- spatula, 2 kosa
- merilna pipeta (50 mL), 5 kosov
- polnilna pipeta (50 mL), 5 kosov
- magnetno mešalo (Ika, Plate), 3 kosi
- kvalitativni lij, 3 kos
- precizna laboratorijska tehtnica (Kern 440-47), 2 kosa
- pH meter s stekleno elektrodo (Dulcometer D1C), 1 kos
- elementni spektrometer z ionizacijo v induktivno sklopljeni plazmi (ICP-OES, Agilent 5800)

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

b) Zaščitna oprema:

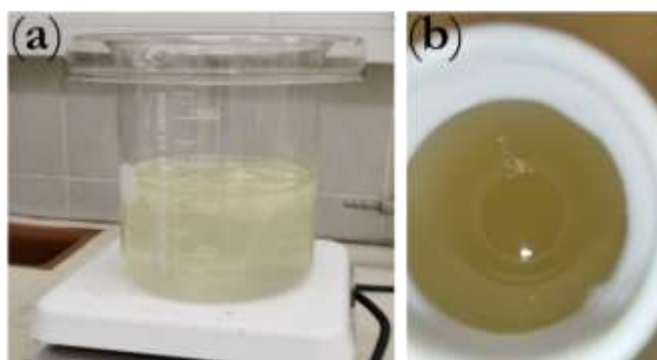
- zaščitne rokavice, 1 paket
- zaščitna očala, 2 kosa
- zaščitna halja, 2 kosa

3.4 PRIPRAVA ALGINATA IN RAZTOPIN TEŽKIH KOVIN

3.4.1 PRIPRAVA ALGINATA

Pripravili smo 2-odstotno raztopino natrijevega alginata v destilirani vodi.

Zatehtali smo 20,0 g natrijevega alginata in v merilnem valju odmerili 980 mL destilirane vode. Destilirano vodo smo prelili v 2 L čašo, jo postavili na magnetno mešalo in ob konstantnem mešanju (700 rpm) počasi dodajali uprašen natrijev alginat. Raztopino alginata smo na mešalu pustili mešati 1 dan. Vsebino smo nato prelili v poseben vsebnik in jo do izvedbe poskusov hranili v hladilniku na konstantni temperaturi 5 °C.



Slika 5: Priprava raztopine natrijevega alginata: (a) po dodatku trdnega topjenca v topilu in (b) 24-urah mešanja na magnetnem mešalu.

Da smo ustrezno pripravili zgornjo raztopino, smo morali eksperiment ponoviti trikrat. Prvič smo zatehtali previsoko količino natrijevega alginata, zato je mešanica postala zelo viskozna. Vsebina se ni učinkovito mešala na magnetnem mešalu, zato smo jo iz čaše odstranili z veliko žlico. Pri drugem poskušanju smo uporabili destilirano vodo, ki je najverjetneje vsebovala nekaj kovinskih ionov, ki so najverjetneje tvorili gel še pred samo aplikacijo. Po temeljitem pogovoru smo sklenili pripraviti 2 % raztopino in dosledno sledili korakom priprave.

3.4.2 PRIPRAVA RAZTOPIN TEŽKIH KOVIN

V 1 L destilirane vode smo pripravili 0,008 M raztopine dikloridov kalcija, niklja, kobalta, kadmija in svinca. Kalcijeve ione smo uporabili kot primerjalni medij, saj literatura vsesplošno poroča o

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

nastanku alginatnih mikrosfer prav v raztopinah kalcijevih ionov. S kalcijevimi ioni je do dobra poznan mehanizem nastanka. Pri izračunu sestave raztopine je bil na voljo mentor. Izračunali količino trdnega topljenca v 1 L topila. Preko znane množine in pripadajoče molske mase snovi ter končnega volumna raztopine, smo nato izračunali mase posameznih topljencev. Le-te smo zatehtali v 50 mL čaše in vsebino kvantitativno, s spiranjem, prenesli v 1 L bučko. Z destilirano vodo smo vsebino dopolnili do oznake. Vsebino smo dobro premešali in do izvedbe poskusa hranili v zatemnjenem prostoru (sobna temperatura).

3.4.3 PPRIPRAVA ALGINATNIH MIKROSFER ZA ODSTRANJEVANJE KOVINSKIH IONOV

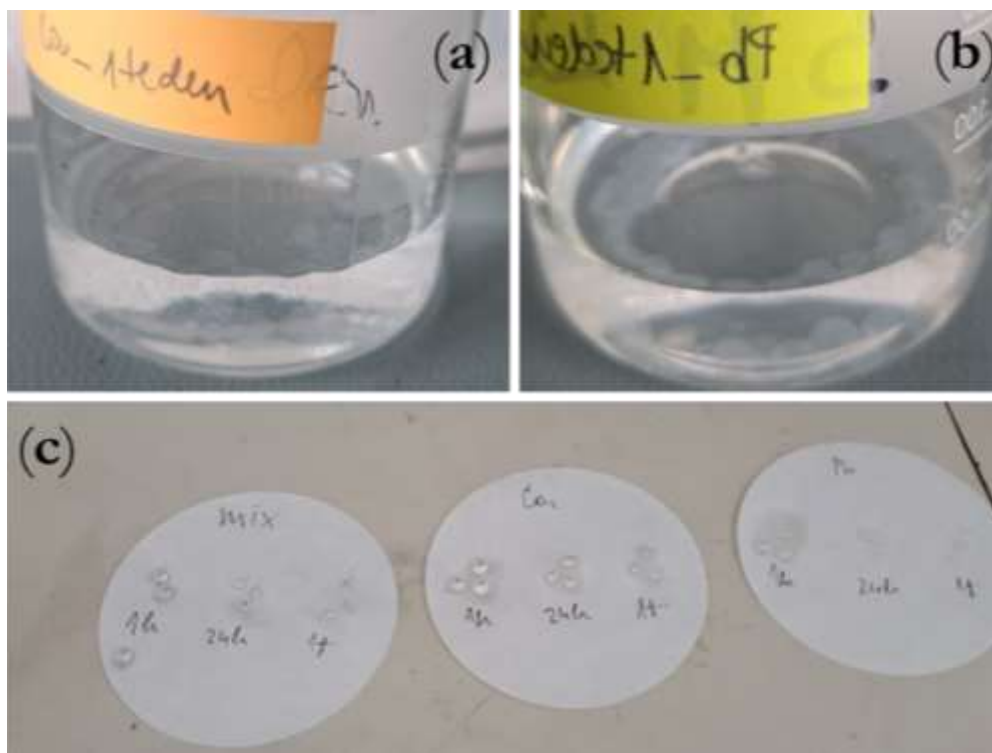
V 250 mL čašo smo odpipetirali 50 mL in z injekcijsko brizgo (na tehtnici) počasi kapali 5 g 2 % raztopine natrijevega alginata. Vsebino smo pokrili z urnim steklom in pustili stati 1 uro, 24 ur in 1 teden (7 dni) pri sobni temperaturi. Opazovali smo nastanek in barvo sfer. Po pretečenem času smo vsebino filtrirali in shranili v plastičnih centrifugirkah do meritev (sestava kovin in pH) (**Slika 7**, **Slika 8** in **Slika 9**).

Predno smo opisali optimalen protokol (zgoraj), smo se soočili z veliko izzivi. Raztopine smo želeli mešati na magnetnem mešalu. Sfere so se sicer tvorile, a jih je tok mešala raztopil in nastala je gmotna mešanica. Prav tako se nam razmerje med kovinskimi ioni in alginatom (1:1) ni izkazalo za ugodnega. Celotna mešanica je gelirala, zato smo morali poskusiti z nižjimi dodatki alginata.

Tabela 2: Optimalni eksperimentalni protokol.

$C_6H_7NaO_6$ + $CaCl_2$	$C_6H_7NaO_6$ + $PbCl_2$	$C_6H_7NaO_6$ + $CoCl_2$	$C_6H_7NaO_6$ + $CdCl_2$	$C_6H_7NaO_6$ + $NiCl_2$	$C_6H_7NaO_6$ + $PbCl_2$ + $CoCl_2$ + $CdCl_2$ + $NiCl_2$
1 ura	1 ura	1 ura	1 ura	1 ura	1 ura
24 ur	24 ur	24 ur	24 ur	24 ur	24 ur
1 teden	1 teden	1 teden	1 teden	1 teden	1 teden

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme



Slika 6: (a), (b) Primer naszalih alginatnih mikrosfer v raztopini kalcijevih in svinčevih ionov.
(c) Alginatne kroglice poizvedbi poskusa.



Slika 7: Delovni proces. (a) Odmerjanje volumna raztopine kovinskih ionov in (b) priprava alginatnih mikrosfer.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme



Slika 8: (a) Raztopine po filtraciji, pripravljene za (b) meritve vsebnosti ionov težkih kovin z ICP-OES in (c) določitev pH vrednosti.

Koncentracije kovinskih ionov so bile določene s prilagoditvijo predhodno opisane metode (Pavlovič idr., 2023). Za njihovo določanje je bila uporabljena induktivno sklopljena plazemska optično-emisijska spektroskopija (ICP-OES) na instrumentu Agilent (Agilent Technologies Inc, Tokio, Japonska) 5800 VDV, opremljenem s koncentričnim razpršilnikom OneNeb, nameščenim v enojni sledi steklena ciklonska pršilna komora. Koncentracije kovinskih ionov so v dogovoru z mentorjem določile pristojne analitičarke. Naše delo na tem mestu je zajemalo pripravo vzorcev, spremljanje analiznega procesa in interpretacijo pridobljenih rezultatov.

Filtrirane alginatne kroglice smo poskusili uporabiti tudi kot material za plamenske reakcije, ki jih pri pouku kemije spoznavamo že na osnovnošolski stopnji izobraževanja. Znano je, da barve kovinskih ionov v plamenih tvorijo značilna obarvanja. Sfere same po sebi niso gorele in niso tvorile pričakovanega obarvanja. Prav tako je bila z dodatkom metanola. Najverjetneje so bile tudi koncentracije v gel vezanih ionov nizke, da bi prišlo do karakterističnega obarvanja.

4. REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1. VPLIV ALGINATNIH MIKROSFER NA KONCENTRACIJO KOVINSKIH IONOV V RAZTOPINI

Graf 1 prikazuje izpostavljenost alginatnih mikrosfer vodnim raztopinam kovinskih ionov. Daljša izpostavljenost alginatnih kroglic vodnim raztopinam kovinskih ionov glede na začetno koncentracijo kovinskih ionov kaže na upad njihove koncentracije v vseh raztopinah. Za kalcijeve ione je znano, da imajo visoko afiniteto vezave s karboksilnimi skupinami natrijevega alginata in so nam služili kot primerjava moči vezave s preostalimi kovinskimi ioni. Največjo in najizrazitejšo spremembo v padcu koncentracije lahko zasledimo pri raztopini Pb^{2+} ionov. Po enourni izpostavitvi alginatu se koncentracija Pb^{2+} zniža za 40,3 %. Spremembe v koncentracijah ionov v ostalih raztopinah po eni uri so: Cd^{2+} 31,7 %, Ni^{2+} 23,6 %, Co^{2+} 22 % in Ca^{2+} 27,9 %. Vežava pri vseh preiskovanih ionih, z izjemo Co^{2+} je bila boljša kot s Ca^{2+} . Pri večini raztopin kovinskih ionov smo opazili optimalno znižanje koncentracij po 24 urah. Spremembe v koncentracijah ionov po 24 urah so bile: Pb^{2+} 46,3 %, Cd^{2+} 39,8 %, Ni^{2+} 34,2 %, Co^{2+} 35 % in Ca^{2+} 38 %. Samo pri raztopini Cd^{2+} ionov, lahko tudi pri enotedenski izpostavitvi opazimo padec koncentracije ionov. Zanj lahko rečemo, da kaže linearni padec koncentracije ionov skozi čas izpostavitve.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme



Graf 1: Vpliv alginatnih mikrosfer na koncentracijo kovinskih ionov v raztopini. Koncentracija ionov v destilirani vodi je, v enoti µg/mL, pod mejo zaznave; Ca(II): < 0,43 (LOD = 0,00086), Cd(II): < 0,24 (LOD = 0,00048), Co(II): < 0,29 (LOD = 0,00059), Ni(II): < 0,36 (LOD = 0,00073), Pb(II): < 0,98 (LOD = 0,00196).

4.2 VPLIV ALGINATNIH MIKROSFER NA KONCENTRACIJO KOVINSKIH IONOV V MEŠANICI

V **Grafu 2** so prikazani rezultati zmanjševanja koncentracije posameznih ionov iz mešanice dvovalentnih ionov. Tu lahko opazujemo kompetitivnost posameznih ionov pri vezavi v gel. Rezultati kažejo, da so se ioni svinca, Pb^{2+} , glede na preostale ione v isti raztopini, najhitreje vezali v sfero. Intenzivno znižanje koncentracije svinčevih ionov opazimo že po enourni izpostavitvi gelu, po 24 urah iz raztopine odstranimo 94,9 % svinca in po enem tednu 95,9 %. Glede na meritve, lahko tudi tu zaključimo, da je bilo znižanje koncentracije vseh ionov optimalno po 24 urah. Po enotedenski izpostavitvi se je koncentracija prostih ionov v raztopini spreminjala zgolj minimalno. Tudi v primeru kadmija opazimo primer linearnega zmanjšanja okoliške koncentracije prostih ionov. Zanimivo je tudi to, da so se v tej kompetitivni mešanici ionov Pb^{2+} ioni adsorbirali bolj kot v samostojni raztopini. Preostali ioni (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) so se adsorbirali manj kot v samostojnih raztopinah.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme



Graf 2: Vpliv alginatnih mikrosfer na koncentracijo kovinskih ionov v mešanici. Koncentracija ionov v destilirani vodi je, v enoti µg/mL, pod mejo zaznave; Cd(II): < 0,24 (LOD = 0,00048), Co(II): < 0,29 (LOD = 0,00059), Ni(II): < 0,36 (LOD = 0,00073), Pb(II):

4.3 VPLIV pH VREDNOSTI RAZTOPIN KOVINSKIH IONOV

V **Grafu 3** so prikazane meritve pH vrednosti obravnavanih raztopin. Pri vseh raztopinah je zaznati spremembo v pH vrednostih glede na začetno raztopino. Znižanje pH vrednosti lahko zaznamo v primeru Ca^{2+} ionov. Iz rahlo alkalnega medija začetne raztopine (7,41) je vrednost pH, po eni urni izpostavitvi alginatu prešla na 5,88, po 24 urah je prišlo do znižanja še za 0,24 enote. Po 24 urah je bila pH vrednost 5,54. Kaže, da vsebina po sferifikaciji Ca^{2+} ionov prešla iz rahlo bazičnega medija v rahlo kislo. Podoben efekt je mogoče zaznati tudi v primeru Pb^{2+} ionov, vrednost se je spreminjala iz blago kislega v še kislejše področje, t. j. iz vrednosti 4,24 do celo 3,62, po enem tednu. V primeru kadmija lahko skozi časovni potek, glede na osnovno raztopino, opazimo blag trend naraščanja pH vrednosti. V mešanici ionov brez dodatka kalcija, lahko opazimo zgolj blago spreminjanje pH vrednosti, od 4,56 do 4,79. Slednje lahko pripišemo celo morebiti napaki same določitve. Bistvenega vpliva torej ni mogoče zaznati. Glede na čas izpostavitve alginatnih mikrosfer, je raztopina Co^{2+} ionov zelo neobčutljiva na spreminjanje pH vrednosti same raztopine.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme



Graf 3: pH vrednosti raztopin kovinskih ionov kontrolnih vzorcev in vzorec po odstranitvi alginatnih kroglic.

Pokazali smo, da je bil natrijev alginat učinkovit adsorbent ionov težkih kovin v vseh preiskovanih raztopinah. Najbolj zanimive rezultate smo dosegli z uporabo Pb^{2+} ionov, tako v samostojni raztopini, kot v mešanici, kjer se je adsorpcija še povečala.

Primerjalna tabela (**Tabela 3**) osnovnih lastnosti elementov, nam lahko pomaga pri dodatni interpretaciji pridobljenih rezultatov. Predvsem, zakaj imajo nekateri ioni boljše vezavne sposobnosti od drugih.

Tabela 3: Primerjava osnovnih lastnosti elementov (Periodic table, b. d.).

	KALCIJ	SVINEC	KADMIJ	NIKELJ	KOBALT
Atomsko število	20	82	48	28	27
Atomska masa	40,078	207,2	112,411	58,6934	58,9332
Atomski polmer (pm)	176	146	144	124	126
Gostota (g/cm^3)	1,55	11,34	8,65	8,908	8,9
Elektronegativnost	1	2,33	1,69	1,91	1,88

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

Atomski polmer je merilo razdalje, do katere se od jedra razteza elektronski oblak. Gostota je opredeljena kot masa na enoto prostornine pri atmosferskem tlaku. Elektronegativnost je kemijska lastnost, ki opisuje težnjo atoma, da pritegne elektrone proti temu atomu.

Ioni Pb^{2+} so v naših meritvah pokazali izredno težnjo k vezavi v alginatno mikrosfero, tako v posamezni raztopini kot v mešanici vseh ionov. Glede na lastnosti elementa lahko razberemo, da je svinec element z visoko gostoto in z zelo visoko elektronegativnostjo, kar bi lahko bil razlog, da ima tako visoko tendenco k vezavi v alginatno mikrosfero. Nismo pričakovali, da bo kompetitivnost v mešanici ionov toliko pripomogla k boljši adsorpciji in vezavi v alginatne mikrosfere. Tudi preostali elementi težkih kovin imajo visoko elektronegativnost in bi to lahko razlagalo, da so se ioni v vseh preiskovanih raztopinah dobro povezovali v alginatne mikrosfere. Dodatno nas je presenetilo dejstvo, da je imel kobalt manjšo tendenco k povezovanju kot kalcij. S stališča atomskega polmera si lahko predstavljamo, da večji kot je, večjo željo ima element k vezavi, saj se elektronski oblak razteza dlje od jedra. Kalcij bi s to mislijo imel največjo težnjo k vezavi, a je bil v meritvah absolutni »zmagovalec« svinec, kar pomeni, da nam atomski polmer za to posebnost ne daje konkretnega pojasnila. Preostali ioni, z izjemno kalcija, spadajo v isto kategorijo elementov z relativno podobnim atomskim primerom. Verjetno je pri svincu svoj prispevek odigrala še njegova gostota, saj je izmed vseh obravnavanih elementov, najtežji. Njegove kroglice so se vidno posedle že 2 minuti po pripravi, med tem, ko so pri preostalih raztopinah lebdele še nekaj časa.

pH vrednost raztopin, kjer je adsorpcija ionov v alginatne mikrosfere močnejša, je bolj kislja, najbolj kislja je v primeru svinčevih ionov. Podoben vzorec se opazi pri pH vrednosti kalcijevih ionov. Pomislili smo, ali bi lahko bil tudi to en izmed razlogov boljše vezave. Vsekakor bi bilo prav, da je adsorpcija ionov težkih kovin v alginatne mikrosfere še predmet nadaljnjih raziskav, ker bi lahko vodila do razvoja poceni, enostavne in učinkovite tehnike odstranjevanja ionov težkih kovin iz onesnaženih voda. Njeno prednost vidimo lahko v predstopnji čiščenja tudi v čistilnih napravah. Glede na dragoceno pridobljene izkušnje bi bilo dobro določiti natančno vlogo optimalne koncentracije natrijevega alginata, eksaktnega vpliva vrednosti pH raztopin na vezavo. Ob tem bo potrebno v obzir vzeti tudi nezanemarljivo se kompetitivnosti ionov v mešanicah raztopin, ki na tej stopnji predstavljajo najbolj realen vzorec.

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

5. ZAKLJUČEK

Glede na pridobljene rezultate lahko zaključimo, da smo z uspešnim delom potrdili začetno hipotezo. Z vezavo kovinskih ionov težkih kovin v alginatne mikrosfere smo se uspešno približali uspehu metode odstranjevanja kovinskih ionov iz raztopin. Glede na meritve vsebnosti ionov v raztopinah, po dodatku natrijevega alginata, smo tako ugotovili, da se je njihova koncentracija (glede na izhodno) ustrezno znižala. Spremembe v koncentracijah posameznih ionov po 24 urah so bile: Pb^{2+} 46,3 %, Cd^{2+} 39,8 %, Ni^{2+} 34,2 %, Co^{2+} 35 % in Ca^{2+} 38 %. Največjo in najizrazitejšo spremembo v padcu koncentracije kažejo ioni Pb^{2+} tako v posamezni raztopini kot v mešanici ionov. V slednji smo po 24 urah iz raztopine odstranili 94,9 % svinca.

Zaključujemo, da je metoda vezave ionov težkih kovin v alginatne sfere v vodnih raztopinah učinkovita metoda, ki lahko zasluži za nadaljnje raziskovanje.

Če hočeš hiteti pojdi sam,
če hočeš priti daleč pojdi v skupini.

(Afriški pregovor)

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

6. LITERATURA

Abka-Khajouei, R., Tounsi, L., Shahabi, N., Kumar Patel, A., Abdelkafi, S., Michaud, P. (2022). *Structures, properties and applications of alginates*. Mar Drugs. 2022 Jun; 20(6): 364. doi: 10.3390/md20060364

Akbar, M., Yaqoob, A., Ahmad, A., Luque, R. (2023). Chapter 1 – Sodium alginate: an overview. *Sodium alginate-based nanomaterials for wastewater treatment*. Micro and Nano Technologies 2023, Pages 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823551-5.00012-4>

Barborič, S. (2010) *Vpliv živiljskega okolja na koncentracijo kadmija v krvi pri otrocih* [Diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo]. https://www.ffa.uni-lj.si/fileadmin/datoteke/Knjiznica/diplome/2010/Barboric_Sabina_dipl_nal_2010.pdf (Pridobljeno 23. 2. 2024)

Briffa, J., Sinagra, B. in Blundell, R. (2020) *Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans*. Heliyon, Volume 6, Issue 9, September 2020, e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>

Fajmut Štrucl, S. (b. d.) *Zgodovina mežiškega rudnika*. https://www.podzemljepece.com/?page_id=64&lang=sl (Pridobljeno 22. 2. 2024)

Helmenstine, A.M. (2021). Heavy Metal Definition and List V *Thoughtco.com*. <https://www.thoughtco.com/definition-of-heavy-metal-605190> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Human health effects of benzene, arsenic, cadmium, nickel, lead and mercury: report of an expert consultation. (2023) Copenhagen: *WHO Regional office for Europe*. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/375606/WHO-EURO-2023-8983-48755-72523-eng.pdf?sequence=1> (Pridobljeno 20. 1. 2024)

K.T., M.Z. (2023). *Po poplavah največ svinca, kadmija in cinka v porečju Meže, onesnažena usedlina tudi v porečju Drave*. <https://www.rtvsl.si/lokalne-novice/poplave/po-poplavah-najvec-svinca-kadmija-in-cinka-v-porecju-meze-onesnazena-usedlina-tudi-v-porecju-drave/681382> (Pridobljeno 19. 1. 2024)

Kadmij v živilih (2023). V *NIJZ*. <https://nijz.si/moje-okolje/varnost-zivil/kadmij-v-zivilih/> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Keith, S., Faroon, O., Balachandran, R.C., Antezana, A., Derrick, H., Diskin, K., Chiger, A., Lynch, M., Fowler, B. (2023). *Toxicological profile for cobalt*. Draft for Public Comment. ATSDR. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33.pdf> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Kuralt, Š. (2023). *Draga, a učinkovita odstranitev težkih kovin iz tal*. Delo. <https://www.delo.si/lokalno/stajerska/draga-a-ucinkovita-odstranitev-tezkoh-kovin-iz-tal/> (Pridobljeno 20. 1. 2024)

Nathanson, J.A. (2024). Pollution. V *Britannica*. <https://www.britannica.com/science/pollution-environment> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Natriumalginat (b. d.). V *Ulrich*. <https://www.ulrichgmbh.de/produkte/further-products/natriumalginat/> (Pridobljeno 19. 1. 2024)

Nikelj. (b. d.) V *Surovine.si*. <http://surovine.si/nikelj.php> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Uporaba vezave kovinskih ionov v alginatne mikrosfere za odstranjevanje njihove povišane koncentracije ob vdoru v vodne ekosisteme

O nas. (b. d.) V *TABu*. <https://www.tab.si/basic-info/?lang=sl> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Pavlovič, A., Tavčar, G., Ponikvar-Svet, M. (2023). *Fluoride and aluminium in tea (Camellia sinensis L.) – tea quality indicators and risk factors for consumers*. *Molecules*. 28(17), 17. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28176396>

Periodic table. (b. d.). <https://www.periodic-table.org/> (Pridobljeno 17. 1. 2024)

Priya, A. K., Muruganandam, M., Ali, S.A., Kornaros, M. (2023). *Clean-up of heavy metals from contaminated soil by phytoremediation: a multidisciplinary and eco-friendly approach*. *Toxics*. 2023 May; 11(5): 422. doi: 10.3390/toxics11050422

Romih, N. , Grabner, B. , Ribarič Lasnik, C. (b.d.) *Remediacija onesnaženih tal s težkimi kovinami*. https://arhiv.kis.si/datoteke/File/kis/SLO/MEH/Biomasa/PRIROCNIK_IOP-1.pdf (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Senanu, L.D., Kranjac-Berisavljevic, G. in Cobbina, S. J. (2023). *The use of local materials to remove heavy metals for household-scale drinking water treatment: A review*. *Environmental Technology & Innovation*, Volume 29, February 2023, 103005, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103005>

Svinec v živilih (2022). V *NIJZ*. <https://nijz.si/moje-okolje/varnost-zivil/svinec-v-zivilih/> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, a.G. in Suttonet D.J. (2012). *Heavy Metals Toxicity and the Environment*. *EXS*. 2012; 101: 133–164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Težke kovine. (b.d.) V *Kemijskem slovarju*. <https://www.fkkt.um.si/kslovar/index.php?page=10> (Pridobljeno 17. 1. 2024)

Uredniki enciklopedije Britannica. (2024). Cobalt. V *Britannica*. <https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element> (Pridobljeno 22. 1. 2024)

Zupan, M., Grčman, H., Lobnik, F. (2008). *Raziskave onesnaženosti tal Slovenije*. Agencija RS za okolje. http://agromet.mkgp.gov.si/Publikacije/raziskave_onesnazenosti_tal.pdf (Pridobljeno 22. 1. 2024)