

POVZETEK

Organokositrove spojine (OTCs) so med najbolj strupenimi substancami, ki jih je človek s svojimi dejavnostmi vnesel v okolje. OTCs se kot pogosta onesnažila pojavljajo v morskih ekosistemi, prisotne pa so tudi v kopenskem okolju. Najdemo jih v različnih gospodinjskih pripomočkih, ki jih po uporabi odložimo na odlagališča komunalnih odpadkov. Od tam se OTCs z atmosferskimi padavinami izpirajo iz odpadkov in se nabirajo v izcednih vodah.

Pri preučevanju procesov razgradnje in metilacije OTCs v okoljskih vzorcih, predstavlja uporaba obogatenih izotopov močno analizno orodje. Obogatene kositrove izotope OTCs uporabljamo tudi za točno kvantifikacijo OTCs z metodo izotopskega redčenja (ID) v masni spektrometriji. Ker obogateni izotopi monobutil kositra (MBT), dibutil kositra (DBT) in tributil kositra (TBT), kot posamezne zvrsti niso na voljo na tržišču, jih je potrebno sintetizirati v laboratoriju. Najbolj strupeno obliko OTCs, namreč TBT, smo sintetizirali po enostavnem postopku, začevši z brominiranjem kovinskega kositra, ki mu je sledila butilacija z butil litijem. Nastali tetrabutil kositer (TeBT) smo spremenili v tributil kositrov klorid (TBTCl) z uporabo koncentrirane klorovodikove kisline (HCl). Čistost sintetiziranega TBT smo preverili s speciacijsko analizo s tehniko plinske kromatografije v povezavi z masno spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (GC-ICPMS) in jedrske magnetne resonance (NMR). Rezultati so pokazali, da je čistost TBT večja od 97 %, DBT pa je bil prisoten le v 3 %. Koncentracijo kositra v ^{117}Sn -obogatenem TBT smo kvantificirali z metodo reverzne ID-GC-ICPMS. Izkoristek sinteze je bil okoli 60 %. Prednost postopka, pred predhodno objavljenimi v literaturi, je v možnosti, da sintezo izvedemo na mikro-nivoju (začevši s samo 10 mg kovinskega kositra). To dejstvo je izredno pomembno, saj so obogateni izotopi kovinskega kositra izjemno dragi. Postopek sinteze, ki smo ga razvili je enostaven, ponovljiv in omogoča pripravo ^{117}Sn -obogatenega TBTCl iz ^{117}Sn -obogatenega kovinskega kositra.

Ker so OTCs na komunalnih odlagališčih odpadkov prisotni v merljivih in okoljsko pomembnih koncentracijah, smo šest mesecev preučevali pretvorbe OTCs v izcednih vodah iz odlagališč. Razgradnji in biometilaciji OTCs smo sledili z uporabo izotopsko označenih sledilcev kositra, kot so ^{117}Sn -obogaten TBT, ^{119}Sn -obogaten DBT, ^{117}Sn -obogaten SnCl_2 , ^{117}Sn -obogaten SnCl_4 in mešanice ^{119}Sn -obogatenih butilkositrovih spojin, ki je vsebovala TBT, DBT in MBT. Pretvorbe OTCs v izcedni vodi, ki smo ji dodali znano množino posameznih obogatenih izotopov kositra smo sledili na m/z obogatenega izotopa in na m/z

120, kar nam je omogočilo sočasno sledenje pretvorb OTCs v izcedni vodi, kakor tudi pretvorbam dodanih izotopsko obogatenih sledilcev kositrovih spojin. V vzporednem poskusu smo sledili tudi procesom pretvorb v vzorcu izcedne vode (ki ji nismo dodali sledilcev) na m/z 120. OTCs smo kvantificirali z GC-ICPMS. Da bi ločili med biotskimi in abiotskimi pretvorbami OTCs, smo alikvot izcedne vode sterilizirali in rezultate primerjali z nesteriliziranim vzorcem. Rezultati poskusov so pokazali, da je razgradnja TBT potekala z mikroorganizmi, medtem ko je razgradnja DBT potekala abiotsko. V vzorcih izcednih vod, ki smo jim dodali Sn-obogatene Sn^{2+} ali Sn^{4+} , smo potrdili proces biometilacije. Prvi se je tvoril monometil kositer (MMeT). V zaporednih korakih sta se nato tvorila dimetil kositer (DMeT) in trimetil kositer (TMeT). Omejitveni faktor pri tvorbi metil kositrovih spojin je hidroliza Sn^{2+} in Sn^{4+} zvrsti. Rezultati študije pomembno prispevajo k boljšemu razumevanju procesov pretvorb OTCs v izcednih vodah in so pomembni za upravljavce odlagališč odpadkov, ki lahko predvidijo ustrezne ukrepe za preprečitev izpusta strupenih metil kositrovih spojin v okolje.

Biotska in abiotska razgradnja OTCs v izcednih vodah iz odlagališč odpadkov mnogokrat ni popolna. Da bi našli načine učinkovite odstranitve TBT in TMeT iz izcednih vod, smo preučevali možnosti uporabe različnih nanodelcev železa (FeNPs): nano ničvalentno železo (nZVI), FeONPs in Fe_3O_4 NPs. En alikvot vzorca izcedne vode smo obdržali neremediiran. Ta vzorec je imel pH 8. Drugim alikvotom vzorca pa smo pri pH 8 dodali FeNPs, ki smo jih dispergirali s tetrametil amonijevim hidroksidom (TMAH) ali z mešanjem vzorca. Vzorce smo nato stresali pod aerobnimi pogoji 7 dni. Enake eksperimente smo opravili v vzorcih izcednih vod, katerim smo pH nastavili na vrednost 3 s citronsko kislino. S sekvenčno filtracijo vzorca smo vzorec ločili na frakcije z velikostjo delcev > 5000 nm, 450 - 5000 nm, 2.5 - 450 nm in < 2.5 nm ter TBT in TMeT v ločenih frakcijah določili z GC-ICPMS. Rezultati so pokazali, da se je TBT nahajal pretežno v frakcijah z delci večjimi od 2.5 nm, TMeT pa je bil prisoten predvsem v raztopini, v frakciji z velikostjo delcev pod 2.5 nm. Pri pH 8 je prevladovala adsorpcija TBT na FeNPs, medtem ko se je pri pH 3, TBT razgradil s hidroksilnimi radikali, po mehanizmu Fentonske reakcije. TBT smo najbolj učinkovito odstranili (96 %) tako, da smo vzorcem zaporedoma dodali nZVI (dispergirani z mešanjem) pri pH 8, nato pa smo vodno fazo vzorca nakisali na pH 3 s citronsko kislino in vzorcu še enkrat dodali nZVI. Tak način remediacije z FeNPs je manj učinkovito odstranil TMeT (le okoli 40 %). Dokazali smo, da TMAH povzroči metilacijo ionskega kositra prisotnega v vzorcu, zato je za disperzijo nZVI potrebno uporabiti mešanje.

Kadar FeNPs uporabljamo za remediacijo vzorcev okoljskih vod, lahko NPs, ki ostanejo v vodni raztopini po končani remediaciji, onesnažijo okolje z nanodelci. Da bi ocenili, ali preostali nanodelci lahko predstavljajo nevarnost za okolje, smo v različnih časovnih razmikih sledili usedanju in velikostni porazdelitvi FeNPs v vzorcih okoljskih vod. Preučevali smo tudi učinkovitost odstranitve izbranih kovin z FeNPs. Koncentracije elementov v vzorcih vod pred in po nanoremediaciji smo določili z ICPMS. Rezultati so pokazali, da je usedanje delcev in s tem odstranitev FeNPs, iz vzorcev vod po remediaciji odvisna od karakteristik posameznega vzorca in načina disperzije. Disperzija nanodelcev s TMAH je bila bolj učinkovita kot z mešanjem. Ko smo za disperzijo nanodelecev uporabili mešanje, so se nZVI, FeONPs in Fe₃O₄NPs hitro usedali v Milli Q vodi, izvirski gozdni vodi in izcedni vodi iz odlagališč odpadkov. Pri disperziji s TMAH so se nanodelci usedali bolj počasi. V Milli Q in izvirski vodi, ki smo ji dodali FeONPs, se je okoli nanodelecev železa tvorila dvojna plast oleinske kisline in TMAH, ki je preprečila tvorbo železovih hidroksidov. Zato je nano železo, ki je ostalo v raztopini tudi še 24 h po remediaciji, predstavljalo nevarnost za okolje. Izkazalo se je, da je učinkovitost odstranitve elementov iz okoljskih vod odvisna od vrste FeNPs in učinkovitosti disperzije nanodelecev. K učinkovitosti remediacije so pomembno prispevali tudi koncentracija elementa v vzorcu, karakteristike vzorca kot so pH, ionska moč, vsebnost organske snovi, prisotnost ligandov, ki tvorijo komplekse s kovinami, interakcije FeNPs z matrico vzorca ter kemijska speciacija elementov. Če je površina FeNPs onesnažena z določeno kovino, se to onesnažilo lahko sprosti v vodo, ki jo remediiramo.