

Nenad Marić^{1*}, Rastko Petrović², Zoran Nikić¹, Vladimir Beškoski³, Petar Papić⁴, Ivan Matic⁴, Miroslav M. Vrvic³

¹Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, Centar za podzemne vode šumskih ekosistema, Beograd, Srbija, ²Meridijanprojekt, Beograd, Srbija, ³Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd, Srbija, ⁴Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, Srbija

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:628.112.193:665.61

doi: 10.5937/ZasMat1704445M



Zastita Materijala 58 (4)
445 - 454 (2017)

Prirodno prečišćavanje podzemnih voda zagađenih naftnim ugljovodonicima: mehanizam, koncepcija istraživanja, primena u praksi

IZVOD

Prirodno prečišćavanje objedinjuje niz procesa koji dovode do smanjenja zagađenja podzemnih voda naftnim ugljovodonicima. Biodegradacija često ima glavnu ulogu među ovim procesima, pošto mikroorganizmi koriste naftne ugljovodonike kao izvor energije i ugljenika. Primena prirodnog prečišćavanja kao remedijacionog tretmana podrazumeva detaljnu hidrogeološku karakterizaciju zagađene lokacije i osmatranje procesa kojim dolazi do smanjenja zagađenja. U radu su prikazani rezultati osmatranja prirodnog prečišćavanja na lokaciji istorijskog zagađenja kerozinom kod Kraljeva. U cilju osmatranja efekata biodegradacije, u podzemnim vodama su vršena merenja sledećih parametara: ukupnih naftnih ugljovodonika (TPH), elektron akceptora (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}), metaboličkih produkata biodegradacije (Mn, Fe) i redoks potencijala (Eh). Dobijeni rezultati i metodološki pristup mogu se smatrati korisnim kod koncipiranja budućih istraživanja ovog tipa.

Ključne reči: podzemne vode, naftni ugljovodonici, prirodno prečišćavanje, biodegradacija.

1. UVOD

Podzemne vode na svetskom nivou obezbeđuju 25 - 40 % vode za piće, odnosno snabdevaju vodom oko 38 % navodnjavanih površina [1,2]. Sa druge strane, upotreba nafte i njenih derivata predstavlja osnovu industrijskog razvoja naše civilizacije. Široka upotreba naftnih ugljovodonika dovela je do zagađivanja različitih činilaca životne sredine, uključujući i podzemne vode [3,4]. Brojni autori svrstavaju izlive naftnih ugljovodonika iz podzemnih rezervoara među glavne izvore zagađenja podzemnih voda u SAD [4-7]. Upotreba konvencionalnih metoda remedijacije (npr. „pumpaj i tretiraj“) pokazala se kao nedovoljno efikasna kod zagađenja ovog tipa, što je dovelo do široke upotrebe metoda bioremedijacije. Prema [8] u današnjim uslovima bioremedijaciji pripada oko 25 % svih remedijacionih tretmana. U okviru metoda bioremedijacije posebno mesto zauzima prirodno prečišćavanje (eng. natural attenuation), kao pasivan remedijacioni postupak koji ne zahteva ljudsku

intervenciju. Prirodno prečišćavanje se oslanja na prirodne procese da bi se postigli ciljevi remedijacije u vremenskom okviru koji je približan drugim aktivnijim metodama [9]. Reč je o pasivnom remedijacionom postupku čija primena podrazumeva neophodnost osmatranja procesa kojim dolazi do smanjenja zagađenja, bez njihovog stimulisanja. Ovakav pristup dovodi do značajnih ušteda, jer eliminiše skupe invazivne remedijacione radove. Sa druge strane, primenu ovog remedijacionog tretmana nikako ne treba poistovetiti sa „ostavljanjem zagađenja“. Naprotiv, neophodno je detaljno hidrogeološki istražiti zagađenu lokaciju i osmatrati procese smanjenja zagađenja, kako ne bi došlo do ugrožavanja nizvodnih receptora. Iz ovog proizilazi da je primena ovog remedijacionog pristupa ograničena na slučajeve kada je zagađujuća supstanca podložna procesima prečišćavanja bez ugrožavanja ljudskog zdravlja i životne sredine. Vodeće zemlje u primeni prirodnog prečišćavanja kao remedijacionog tretmana su SAD i Kanada. Od 1098 lokacija očišćenih u okviru američkog Superfund Programa od 1980 od 2010. godine, prirodno prečišćavanje je primenjeno na 116 [10,11]. U Evropi su prisutne velike razlike u primeni prirodnog prečišćavanja na nivou zemalja i regiona, delimično i usled različite zakonske regulative. Prema [12], iako još uvek postoje države u kojima prirodno

*Autor za korespondenciju: Nenad Marić

Email: nenad.marić@sfb.bg.ac.rs

Rad primljen: 11. 07. 2017.

Rad prihvaćen: 07. 08. 2017.

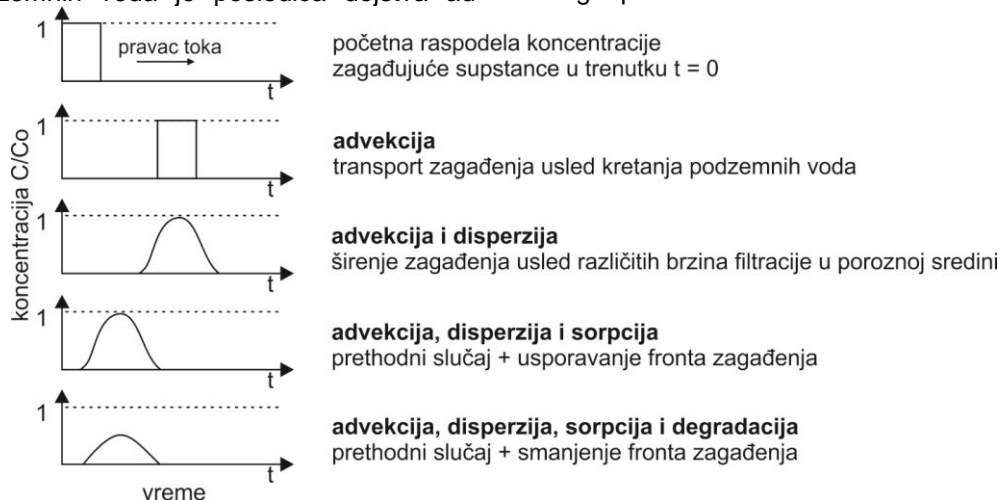
Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

prečišćavanje nije primenjeno (npr. Francuska) ili još uvek nije zakonski prepoznato (npr. Finska), njegova primena na nivou Evrope je u porastu.

2. MEHANIZAM PRIRODNOG PREČIŠĆAVANJA NAFTNIH UGLJOVODONIKA U IZDANI

Prirodno prečišćavanje naftnih ugljovodonika objedinjuje niz procesa u izdani, kao što su biodegradacija, sorpcija, disperzija, advekcija, razblaživanje i isparavanje [13]. Advekcija, disperzija i sorpcija su najznačajniji nedestruktivni procesi koji utiču na transport zagađenja, dok biodegradacija predstavlja jedini proces koji dovodi do smanjenja ukupne mase naftnih ugljovodonika u izdani [14]. Šematski prikaz uticaja ovih procesa na transport zagađenja u poroznoj sredini dat je na slici 1. Transport rastvorene zagađujuće supstance usled kretanja podzemnih voda je posledica dejstva ad-

vekcije [15]. Kretanjem fronta zagađenja samo dejstvom advekcije došlo bi do njegovog pomeranja bez promene vrednosti koncentracija. Sa druge strane, pod disperzijom podrazumevamo rasejavanje rastvorene zagađujuće supstance usled kretanja podzemnih voda različitim brzinama kroz poroznu sredinu [16]. Proces koji se zagađujuća supstanca rastvorena u podzemnoj vodi vezuje za čestice porozne sredine objedinjeni su sorpcijom [17]. Kao što se može videti, usled dejstva sorpcije dolazi do usporavanja kretanja fronta zagađenja. Za razliku od pomenutih procesa koji utiču na prostornu raspodelu zagađenja, biodegradacija predstavlja jedini destruktivni proces u izdani. Prema [18] biodegradacija u velikom broju slučajeva predstavlja najznačajniji mehanizam kojim dolazi do smanjenja mobilnosti organskog zagađenja rastvorenog u podzemnim vodama.

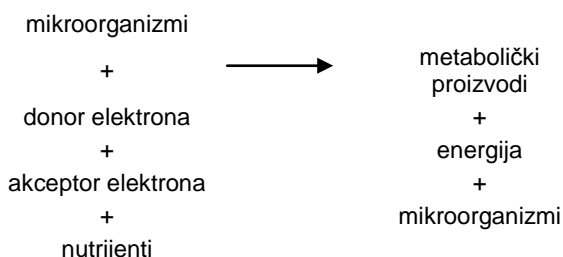


Slika 1. Uticaj advekcije, disperzije, sorpcije i degradacije na transport zagađenja u poroznoj sredini [19]

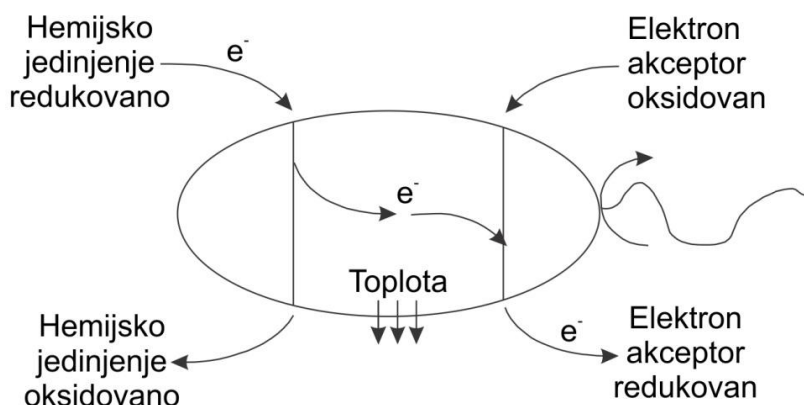
Figure 1. Impact of advection, dispersion, sorption and degradation on contaminant transport in porous media [19]

3. BIODEGRADACIJA NAFTNIH UGLJOVODONIKA U IZDANI

Organsko zagađenje rastvoreno u podzemnim vodama predstavlja supstrat za rast mikroorganizama, usled čega dolazi do razgradnje naftnih ugljovodonika do netoksičnih supstanci, kao što su ugljendioksid i voda [20, 21]. U tom smislu mikroorganizmi koriste različite ugljovodonike kao izvor energije, ugljenika, azota i sumpora [22]. Prema [17] opšta jednačina biodegradacije je:



Prvi uslov za odvijanje biodegradacije čine mikroorganizmi sa metaboličkim kapacitetom da vrše degradaciju zagađenja. Zagađujuća supstanca rastvorena u podzemnim vodama predstavlja donor elektrona, dok su elektron akceptori neorganske komponente koje imaju mogućnost primanja elektrona otpuštenih od strane drugih jedinjenja [23]. Najčešće korišćeni nutrijenti od strane mikroorganizma su ugljenik, fosfor, azot, kao i metali u tragovima. Kao rezultat ovog procesa nastaju metabolički proizvodi (npr. ugljen dioksid i voda), energija koju mikroorganizmi koriste za svoje aktivnosti i nova biomasa (mikrobiološka populacija). Energetski okvir biodegradacije čine oksido-redukcione reakcije, kojima dolazi do oksidacije zagađujuće supstance (otpuštanje elektrona), dok se elektron akceptor redukuje (slika 2).



Slika 2. Šematski prikaz oksido-redukcione reakcije [3]

Figure 2. Schematic view of oxidation-reduction reaction [3]

Kako njihova aktivnost u potpunosti podleže zakonima termodinamike, mikroorganizmi vrše sparivanje reakcije oksidacije naftnog ugljovodnika sa redukcijom elektron akceptora [17]. U cilju dobijanja energije neophodno je spariti endotermnu reakciju (oksidacija elektron donora) sa egzo-

termnom reakcijom (redukcija elektron akceptora). Što je veća razlika u energetske potencijalu između reakcija oksidacije i redukcije, više energije se oslobađa - vrednost Gibbsove energije ($\Delta G^\circ(W)$) je negativnija (tabela 1).

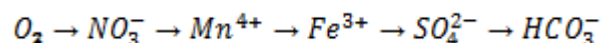
Tabela 1. Gibbsova energija različitih mehanizama oksidacije organskog ugljenika [24]

Table 1. Gibbs energy of different mechanisms of organic carbon oxidation [24]

Proces	Reaktant	Produkt	$\Delta G^\circ(W)(\text{kJ ekv}^{-1})$
Aerobna respiracija	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{O}_2$	$\frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-125
Denitrifikacija	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{1}{5} \text{H}^+$	$\frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{10} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-119
Redukcija mangana	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{MnO}_2 + \frac{1}{2} \text{HCO}_3^- + \frac{1}{2} \text{H}^+$	$\frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{MnCO}_3 + \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$	-98
Redukcija gvožđa	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \text{FeOOH} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$\frac{1}{4} \text{CO}_2 + \text{FeCO}_3 + \frac{7}{4} \text{H}_2\text{O}$	-42
Redukcija sulfata	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{8} \text{H}^+$	$\frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-25
Redukcija ugljen dioksida /fermentacija metana	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O}$	$\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \frac{1}{8} \text{CH}_4$	-23

U slučajevima kada ne postoje ograničenja u prisustvu elektron donora i akceptora, reakcije će se odvijati tako da one pri kojima se oslobađa više energije imaju prednost nad onim energetskim nižim [25]. Tako molekularni kiseonik predstavlja primarni elektron akceptor, što daje prvenstvo aerobnoj biodegradaciji naftnih ugljovodnika, pri kojoj ćelija dobija najviše energije [26]. Padom koncentracija rastvorenog kiseonika u podzemnim vodama ispod 0,5 mg/l, mikroorganizmi vrše redukciju sledećeg dostupnog elektron akceptora (nitrati). Na taj način razvijaju se anoksični uslovi u izdani, pa se biodegradacija naftnih ugljovodnika odvija anaerobnim mehanizmima u nizu: denitrifikacija – redukcija mangana (IV) - redukcija gvožđa (III) – redukcija sulfata. Krajnji stepen razvoja anoksičnih

uslova u izdani, usled redukcije svih prethodnih elektron akceptora, jeste metanogeneza – fermentativni mehanizam biodegradacije naftnih ugljovodnika. Imajući u vidu energetske vrednosti različitih mehanizama biodegradacije, [3] daju klasičan redosled korišćenja elektron akceptora od strane mikroorganizama:



Uslov za ovakav razvoj mehanizama biodegradacije naftnih ugljovodnika i redukciju elektron akceptora jeste postojanje elektron donora – organske zagađujuće supstance u podzemnim vodama. Prikaz očekivanog uticaja glavnih mehanizama biodegradacije na komponente hemijskog sastava podzemnih voda prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2. Glavni mehanizmi biodegradacije naftnih ugljovodonika i njihov uticaj na koncentracije komponenti hemijskog sastava podzemnih voda [27]

Table 2. Main mechanisms of petroleum hydrocarbon biodegradation and their impact on the concentration of groundwater chemical composition compounds [27]

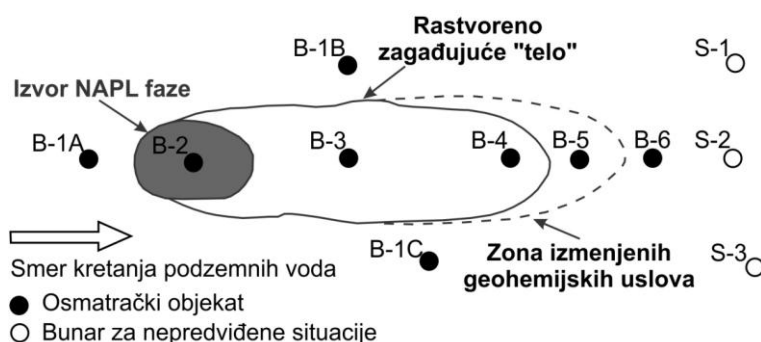
Mehanizam biodegradacije	Tipična reakcija	Trend u koncentracijama
aerobna respiracija	$C_6H_6 + 7,5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	↓ O ₂
redukcija nitrata	$C_6H_6 + 6NO_3^- + 6H^+ \rightarrow 6CO_2 + 3N_2 + 3H_2O$	↓ NO ₃ ⁻
redukcija mangana (IV)	$C_6H_6 + 15MnO_2 + 30H^+ \rightarrow 6CO_2 + 15Mn^{2+} + 18H_2O$	↑ Mn ²⁺
redukcija gvožđa (III)	$C_6H_6 + 30Fe(OH)_3 + 60H^+ \rightarrow 6CO_2 + 30Fe^{2+} + 78H_2O$	↑ Fe ²⁺
redukcija sulfata	$C_6H_6 + 3,75SO_4^{2-} + 7H^+ \rightarrow 6CO_2 + 3,75H_2S + 3H_2O$	↓ SO ₄ ²⁻
metanogeneza	$C_6H_6 + 4,5H_2O \rightarrow 2,25CO_2 + 3,75CH_4$	↑ CH ₄

U skladu sa ovim prikazom, u delovima izdani gde se odvija intenzivna mikrobiološka degradacija naftnih ugljovodonika mogu se očekivati snižene koncentracije elektron akceptora (O₂, NO₃⁻ i SO₄²⁻) što se može tumačiti kao posledica njihove redukcije pri istoimenim mehanizmima biodegradacije. Sa druge strane, povišene koncentracije metaboličkih produkata biodegradacije (Mn²⁺, Fe²⁺ i CH₄) su posledica njihovog nastanka pri redukciji mangana (IV), gvožđa (III) i metanogenezi. Pored navedenog, mikrobiološka aktivnost dovodi do snižavanja vrednosti oksido-redukcionog potencijala u izdani, čime postaju sve izraženiji redukcioni uslovi sredine.

4. KONCEPCIJA ISTRAŽIVANJA PRIRODNOG PREČIŠĆAVANJA

Konceptualni hidrogeološki model terena (eng. conceptual site model) predstavlja opis različitih prirodnih i antropogenih faktora koji utiču na kreta-

nje podzemnih voda [28]. Prema istim autorima, konceptualni hidrogeološki model treba da pruži odgovore o karakteristikama porozne sredine, pravcima kretanja podzemnih voda, njihovoj količini i brzini, uslovima „ponašanja“ ovog sistema u zavisnosti od prirodnih i antropogenih faktora. Kada je reč o zagađenim lokacijama, [29] navodi da konceptualni model predstavlja tekstualni i grafički prikaz prirodnog sistema, bioloških, fizičkih i hemijskih procesa koji utiču na kretanje zagađujuće supstance unutar njega. Pravilna postavka konceptualnog hidrogeološkog modela je prvi i najvažniji korak pri istraživanju migracije zagađujućih supstanci u podzemnim vodama [30]. Samim tim, hidrogeološka istraživanja u cilju karakterizacije lokacije su preduslov za izvođenje mera remedijacije. Neki od primera hidrogeoloških istraživanja izvedenih u cilju remedijacije zagađenja naftnim ugljovodonicima prisutni su i u našoj praksi [31, 32, 33].



Slika 3. Šematski prikaz osmatračke mreže kod zagađenja podzemnih voda NAPL fazom [34]

Figure 3. Schematic view of the monitoring network for groundwater contaminated by NAPL [34]

Kada je reč o prirodnom prečišćavanju, njegova primena u svojstvu remedijacionog tretmana u SAD definisana je 1999. godine u okviru U.S. EPA direktive pod nazivom „Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective

Action, and Underground Storage Tank Sites“. Prema [9], za svaku lokaciju neophodno je izraditi program osmatranja kojim će se definisati osmatračka mreža, tipovi uzoraka, dinamika uzorkovanja i merenja. Izradi programa osmatranja prethode

istraživanja koja treba da omoguće sagledavanje hidrogeoloških karakteristika sredine, kao i procesa koji dovode do smanjenja zagađenja. Tek nakon ovoga moguće je pristupiti osmatranju prirodnog prečišćavanja. Drugim rečima, da bi se nešto mogo osmatrati, neophodno ga je prethodno razumeti. Istraživanja treba koncipirati na taj način da se obezbedi osmatranje zagađujućeg "tela" u vremenu, sa ciljem da se potvrdi odvijanje procesa prirodnog prečišćavanja brzinom koja je dovoljna da zaštiti nizvodne receptore. Konceptualni pristup kod osmatranja prirodnog prečišćavanja dat je na slici 3.

Prema ovom konceptu možemo razlikovati: zonu izvora zagađenja - zasićenja NAPL fazom, zonu rasprostranjenja rastvorenog zagađujućeg „tela“ i zonu izmenjenih geohemijskih uslova. Uzorkovanje uzvodno od izvora zagađenja (B-1A) obezbeđuje uvid u hemijski sastav podzemnih voda „nenarušenog kvaliteta“. Nizvodno od zone izvora zagađenja (B-2) prostire se rastvoreno zagađujuće „telo“ (B-3 i B-4) i zona izmenjenih geohemijskih uslova (B-5). Mrežu osmatračkih objekata nizvodno od zone izmenjenih geohemijskih uslova čine „bunari za nepredviđene situacije“ koji se izvode u cilju zaštite nizvodnih receptora. Osmatranje efekata prirodnog prečišćavanja naftnih ugljovodonika u terenskim uslovima može uključiti tri nivoa dokaza [3]. Prvi nivo dokaza čine osmatranja koncentracija ukupnih naftnih ugljovodonika (TPH) u vremenu. Ovi rezultati ukazuju na to da li dolazi do prostornog širenja ili sužavanja rastvorenog zagađujućeg „tela“. Drugi nivo dokaza uključuje geohemijske parametre koji ukazuju na konkretne mehanizme biodegradacije koji dovode do smanjenja zagađenja. Prema [34] kompletan obim parametara koje je neophodno osmatrati u podzemnim vodama, kod prirodnog prečišćavanja naftnih ugljovodonika, čine:

- rastvoreni kiseonik
- nitrati
- gvožđe (II)
- sulfati
- metan
- temperatura
- pH vrednost
- elektroprovodljivost
- oksido-redukcioni potencijal

U skladu sa ovim preporukama, osmatranjima je prvenstveno neophodno obuhvatiti koncentracije elektron akceptora (rastvorenog kiseonika, nitrata, sulfata) i metaboličkih produkata biodegradacije (gvožđa (II), metana). Prikaz dodatnih parametara koji mogu pružiti detaljniji uvid u mehanizme prirodnog prečišćavanja dat je od strane [34]. U okviru trećeg nivoa dokaza o procesima prirodnog prečišćavanja posebno mesto zauzimaju mikrobiološka ispitivanja [3]. Mikrobiološki pokazatelji, kao što su broj i promene u broju ukupnih hemoorgano-

heterotrofa, denitrifikujućih, manganskih i gvoždevitih bakterija, sulfatoredukujućih prokariota i arheea koje proizvode metan u anaerobnim uslovima, kao i ukupnih anaeroba i kvasaca i spora plesni, u korelaciji sa hemijskim parametrima mogu ukazati na kinetiku i aktuelnu fazu razgradnje zagađujuće supstance u izdani. Merenjem samo hemijskih ili samo mikrobioloških parametara, stiče se parcijalna slika o toku procesa. Tek poređenjem i korelacijom hemijskih i mikrobioloških rezultata, postiže se kompletna slika koja omogućava sagledavanje procesa koji se odvijaju, uz mogućnost njihovog usmeravanja u željenom smeru.

Dužina trajanja osmatranja prirodnog prečišćavanja zavisi od ciljeva remedijacije, suštinski cilj jeste obezbeđenje zaštite ljudskog zdravlja i životne sredine.

5. PRIMENA U PRAKSI

Kao primer osmatranja efekata prirodnog prečišćavanja u našim uslovima prikazani su rezultati istraživanja u Vitanovcu kod Kraljeva. Naime, 1993. godine na ovoj lokaciji došlo je do nekontrolisanog prosipanja oko 540 tona kerozina iz vojnih rezervoara u okolnu sredinu [35], (slika 4). Periodičnim crpenjem u periodu od 10.02.1994. do 18.10.1995. iz podzemlja je izvučeno oko 300 tona skoro čistog kerozina [36]. Ostatak kerozina je ostao u podzemlju kao potencijalno dugoročan izvor zagađenja.

Aluvijalne naslage Zapadne Morave zauzimaju centralni deo područja obuhvaćenog istraživanjima tokom 2013. godine (20 godina nakon akcidenta). Reč je o peskovito-šljunkovitim naslagama u okviru kojih je formiran zbijeni tip izdani sa slobodnim nivoom, u direktnoj hidrauličkoj vezi sa Zapadnom Moravom. Litološki profili bušotina ukazuju na promenljive uslove sedimentacije, u vidu mestimičnog pojavljivanja glinovitih proslojaka. Debljina aluvijalnih naslaga varira u intervalu od 6,7 do 7,5 m. U mineraloškom sastavu peskovito-šljunkovitim naslaga dominiraju minerali grupe serpentina i minerali poreklom iz dacito-andezita. Srednje vrednosti koeficijena filtracije aluvijalnih sedimenata su u intervalu od $8,4 \times 10^{-5}$ do $4,6 \times 10^{-3}$ m/s. Niže vrednosti registrovane su u glinovitim proslojcima u okviru pomenutih naslaga. Laporovite gline koje predstavljaju podinu aluvijalnim naslagama karakterišu vrednosti koeficijena filtracije oko $4,0 \times 10^{-8}$ m/s. Treba ih razlikovati od glinovito-peskovitih terasnih naslaga koje izgrađuju padinski deo terena u zaleđu aluvijona (slika 5).

Istraživanja tokom 2013. godine su koncentrisana na aluvijalne naslage u blizini izvora zagađenja, tj. nekadašnu zonu zasićenja kerozinom. Mikrobiološkom karakterizacijom utvrđen je ukupan broj mezofilnih aerobnih i fakultativno anaerobnih hemoorganotrofnih bakterija u podzemnim vodama od $1,5 - 6,1 \times 10^2$ CFU/ml, sa udelom bakterija koji

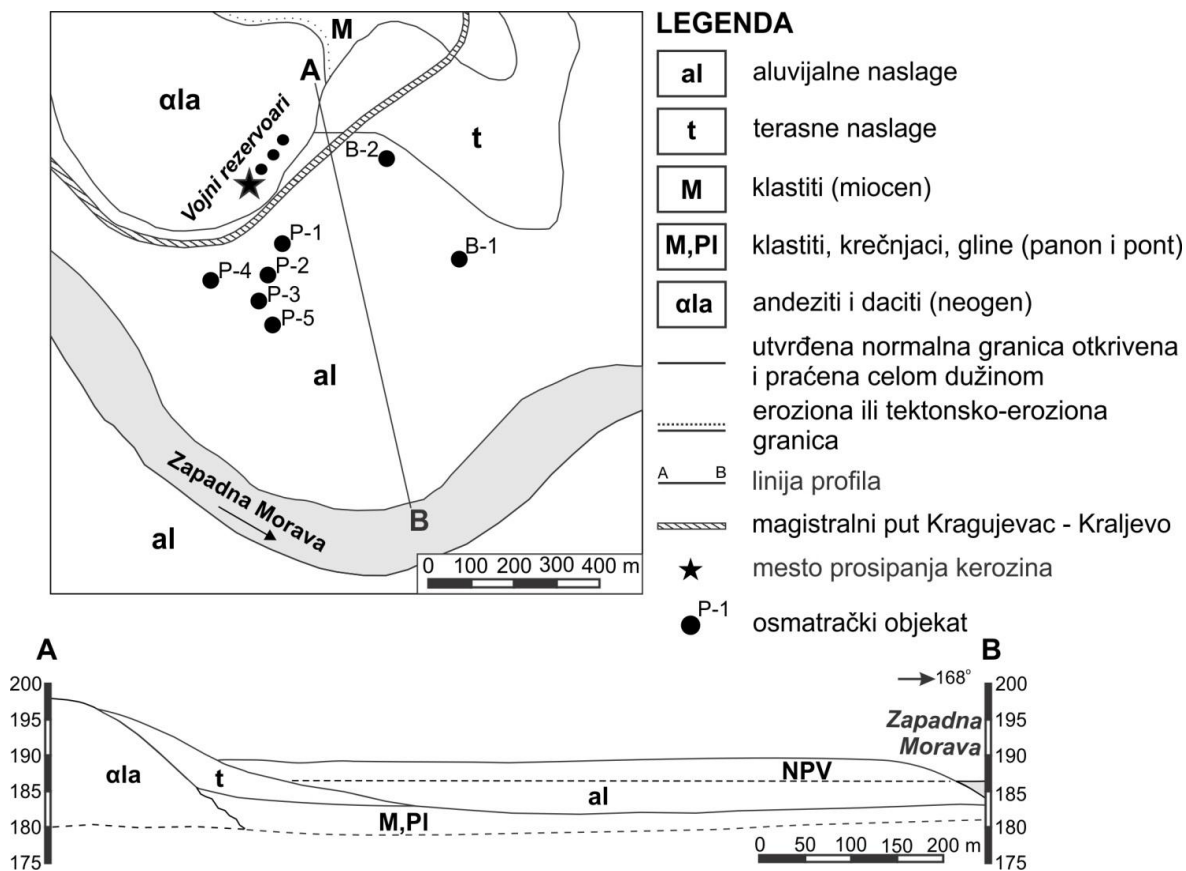
razgrađuju naftne ugljovodonike od $0,3 - 2,1 \times 10^2$ CFU/ml. Najveći udeo bakterija koji razgrađuju naftne ugljovodonike u ukupnoj mikrobiološkoj popu-

laciji registrovan je u pijezometrima P-1, P-2 i P-3. Metodologija istraživanja je koncipirana prema [34], dok su rezultati prikazani u tabeli 3 i na slici 6.



Slika 4. Remedijacioni radovi tokom 1994. godine u Vitanovcu kod Kraljeva [35]

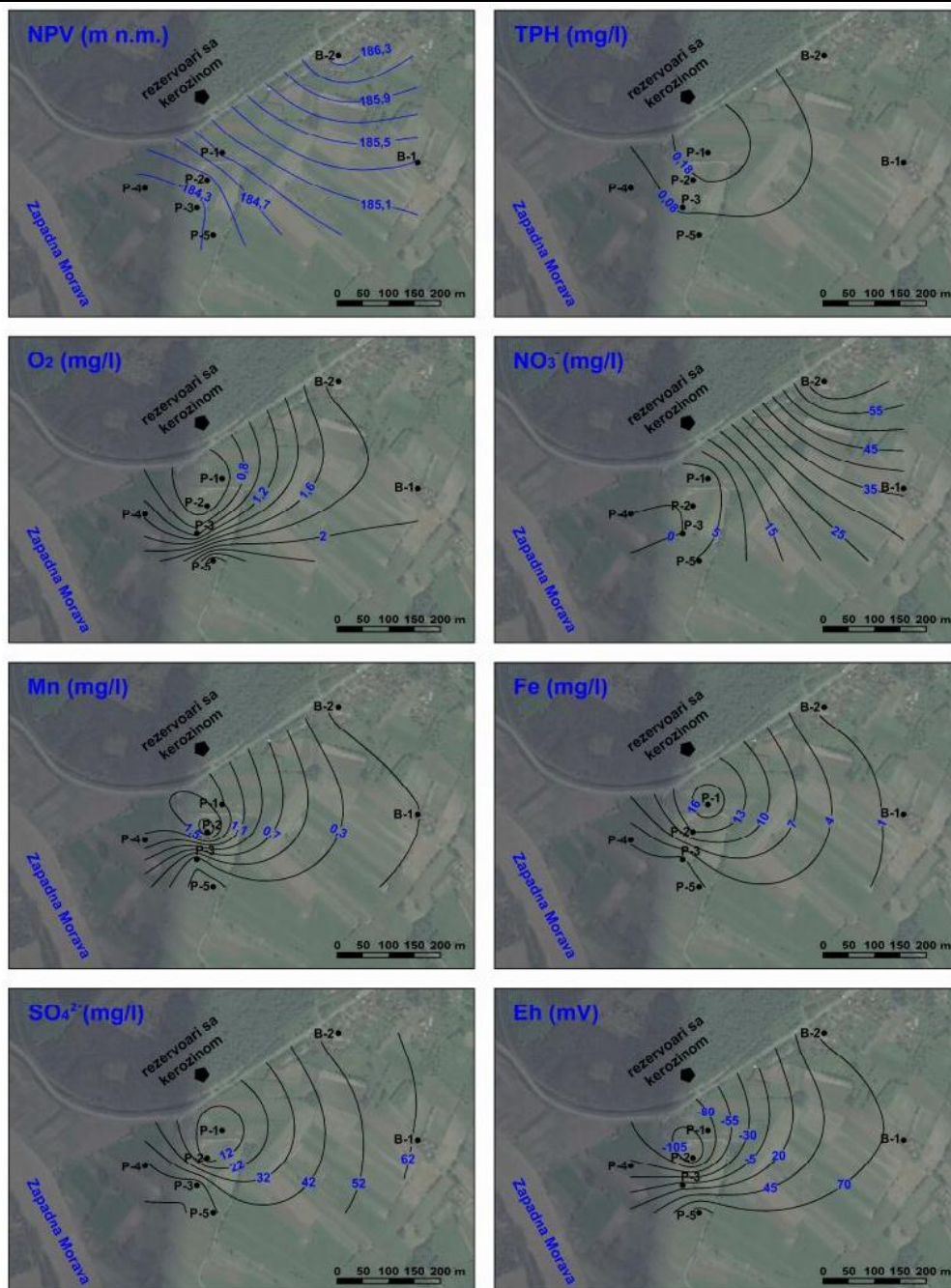
Figure 4. Remediation works during 1994 in Vitanovac near Kraljevo [35]



Slika 5. Mikrolokacija područja istraživanja: prikaz u planu i profilu
 Figure 5. Microlocation of the study area: plan and cross-sectional view

Tabela 3. Rezultati osmatranja prirodnog prečišćavanja na lokaciji u Vitanovcu (2013. godina)
 Table 3. Results of the monitoring of natural attenuation processes at the site in Vitanovac (2013)

	Y, (m)	X, (m)	NPV (mn.m.)	TPH (mg/l)	O ₂ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Eh (mv)
P-1	7483641	4840786	184,94	0,27	0,48	1,6	1,32	18,4	3,4	-90
P-2	7483609	4840727	184,42	0,17	0,43	0,8	1,88	13,1	6,1	-129
P-3	7483587	4840667	184,24	0,10	0,9	<0,5	0,135	0,103	60,2	9
P-4	7483476	4840709	184,20	<0,05	1,17	<0,5	1,25	1,33	54,2	-48
P-5	7483622	4840609	184,37	<0,05	2,82	5,6	0,006	0,426	53,3	113
B-1	7484060	4840765	185,29	<0,05	1,87	36	0,11	0,025	62,9	74
B-2	7483890	4841000	186,40	<0,05	1,92	66,2	0,003	0,061	58,6	76

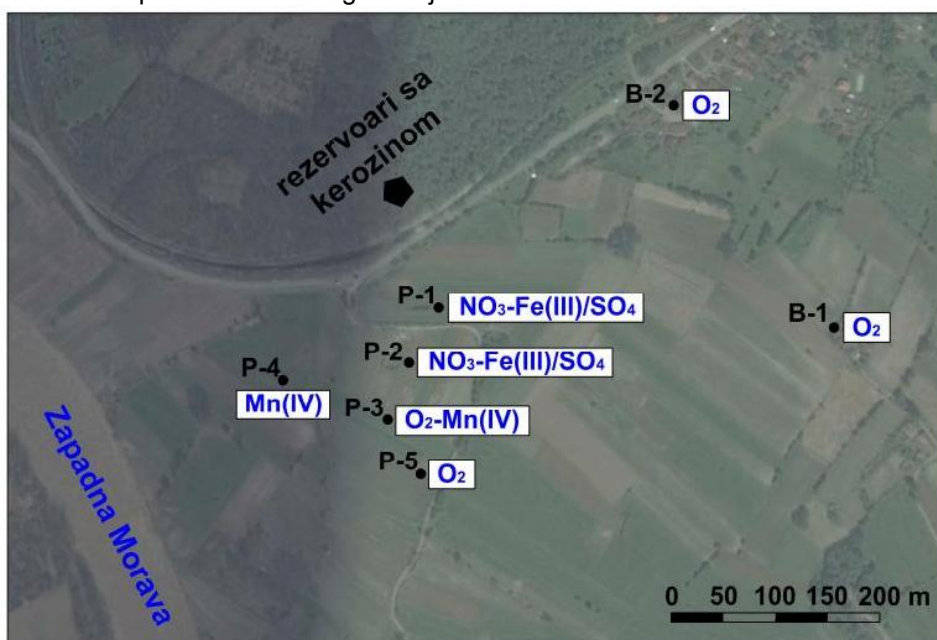


Slika 6. Karta nivoa podzemnih voda i prostorne raspodele parametara osmatranih u podzemnim vodama
 Figure 6. Map of groundwater elevation and spatial distribution of parameters monitored in groundwater

Kao što se može videti, smer kretanja podzemnih voda je SI-JZ, uz direktan uticaj podzemnih voda iz P-1 na nizvodne osmatračke objekte. Koncentracije ukupnih naftnih ugljovodonika u većini pijezometara su ispod granice detekcije, sa izuzetkom P-1, P-2 i P-3. Najviše koncentracije registrovane u pijezometru P-1 (TPH = 0,27 mg/l), koji je i najbliži nekadašnjem izvoru zagađenja. Idući nizvodno ka osmatračkim objektima P-2 (TPH = 0,17 mg/l) i P-3 (TPH = 0,10 mg/l), uočen je pad koncentracija ukupnih naftnih ugljovodonika. Iako su registrovane koncentracije niže od remedijacionih (0,6 mg/l), treba imati u vidu da potvrđuju postojanje zagađenja naftnim ugljovodonicima 20 godina nakon akcidenta.

Potvrdu o intenzivnom razvoju mehanizama biodegradacije usled dugotrajnog zagađenja naftnim ugljovodonicima pruža prostorna raspodela koncentracija elektron akceptora i metaboličkih produkata biodegradacije. Naglašena je zonalnost u njihovoj prostornoj raspodeli, sa centrom u zoni osmatračkih objekata najbližih izvoru zagađenja. U pijezometru P-1 (TPH = 0,27 mg/l) registrovane su sledeće koncentracije elektron akceptora: $O_2 = 0,48$ mg/l; $NO_3^- = 1,6$ mg/l; $SO_4^{2-} = 3,4$ mg/l, odnosno metaboličkih produkata biodegradacije:

$Mn = 1,3$ mg/l; $Fe = 18,4$ mg/l. U pijezometru P-5 (TPH < 0,05 mg/l) koncentracije pomenutih parametara su iznosile: $O_2 = 2,8$ mg/l; $NO_3^- = 5,6$ mg/l; $SO_4^{2-} = 53,3$ mg/l; $Mn = 0,006$ mg/l; $Fe = 0,426$ mg/l. Ove razlike dobijaju na značaju ukoliko se zna da je reč o podzemnim vodama iz iste izdani uzorkovanim na rastojanju oko 180 m. Najvišim koncentracijama ukupnih naftnih ugljovodonika odgovaraju najniže vrednosti elektron akceptora (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}) i najviše vrednosti metaboličkih produkata biodegradacije (Mn , Fe), što ukazuje na intenzivnu mikrobiološku degradaciju naftnih ugljovodonika putem aerobne respiracije, redukcije nitrata, redukcije mangana (IV), redukcije gvožđa (III) i redukcije sulfata. Za identifikaciju glavnih redoks procesa u podzemnim vodama korišćeni su kriterijumi [37], objedinjeni u okviru softvera Workbook for identifying redox process. Ovakvim pristupom redoks procesi u podzemnim vodama se definišu na osnovu koncentracija redoks osetljivih komponenti (O_2 ; NO_3^- ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; SO_4^{2-}). Unošenjem koncentracija pomenutih parametara iz tabele 3 u pomenuti softver, uz prethodno usvajanje graničnih koncentracija za $Mn = 0,12$ mg/l i $Fe = 1,5$ mg/l, dobijeni su rezultati na slici 7.



Slika 7. Glavni redoks procesi u podzemnim vodama na lokaciji istorijskog zagađenja kerozinom

Figure 7. Terminal electron-accepting processes in groundwater at the site of historical contamination by kerosene

Procesi najvećeg stepena anoskičnosti (redukcija NO_3^- - $Fe(III)/SO_4$) registrovani su u pijezometrima najbližim nekadašnjem izvoru zagađenja. Naglašene redukcionne uslove, usled dejstva anaerobnih mehanizama biodegradacije, potvrđuju i merenja oksido-redukcionog potencijala (P-1, Eh =

-90 mV; P-2, Eh = -129 mV). Uzvodno i nizvodno od ove zone stepen oksičnosti sredine raste (B-2, Eh = 76 mV; P-5, Eh = 113 mV). Uticaj izloženosti zagađenju i različitim mehanizmima biodegradacije na stepen oksičnosti izdani je očigledan.

6. ZAKLJUČAK

Pored toga što predstavlja akumulaciju slobodnih podzemnih voda, izdan predstavlja biohemijski sistem sa sopstvenim kapacitetom i mehanizmima prečišćavanja. Izlivi naftnih ugljovodonika koji dospeju do izdani izloženi su različitim procesima koji doprinose smanjenju njihovih koncentracija u podzemnim vodama. Imajući u vidu da naftni ugljovodonici predstavljaju supstrat za rast mikroorganizama, biodegradacija se može smatrati dominantnim mehanizmom prirodnog prečišćavanja ovog tipa zagađenja. Cilj rada bio je ukaže na ove procese kao prirodni fenomen i remedijacioni pristup u najrazvijenijim zemljama sveta. Kao ilustracija osmatranja procesa prirodnog prečišćavanja naftnih ugljovodonika u našim uslovima, prikazani su rezultati istraživanja u Vitanovcu kod Kraljeva. Konceptija istraživanja i rezultati mogu se smatrati korisnim kod koncipiranja budućih istraživanja ovog tipa.

Zahvalnica

Ovaj rad je rezultat projekata III 43004 i OI 176006 finansiranih od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

7. LITERATURA

- [1] J.Vrba, J.van der Gun (2004) The World's Groundwater Resources, <http://www.un-igrac.org/dynamics/modules/SFIL0100/view.php>.
- [2] J.Margat, J.van der Gun (2013) Groundwater around the World, CRC Press/Balkema.
- [3] J.P.Alvarez, I.W.Illman (2006) Bioremediation and Natural Attenuation: Process Fundamentals and Mathematical Models, John Wiley & Sons, New York, NY.
- [4] V.P.Beškoski, S.Miletić, M.Ilić, G.Gojgjić-Cvijović, P.Papić, N.Marić, T.Šolević-Knudsen, B.S. Jovančević, T.Nakano, M.M.Vrvić (2017) Biodegradation of Isoprenoids, Steranes, Terpanes, and Phenanthrenes During In Situ Bioremediation of Petroleum-Contaminated Groundwater, Clean Soil Air Water, 45: n/a, 1600023.
- [5] M.D.La Grega, P.L.Buckingham, J.C.Evans (1994) Hazardous Waste Management, McGraw Hill, New York.
- [6] U.S.NRC (1994) Alternatives for Ground Water Cleanup, National Academy Press, Washington DC.
- [7] U.S.NRC (1997) Innovations in Ground water and Soil Cleanup: From Concept to Commercialization, National Academy Press, Washington DC.
- [8] J.C.Philp, R.M.Atlas (2005) Bioremediation: Applied Microbial Solutions for Real-World Environmental Cleanup, ASM Press, Washington DC, 139–236.
- [9] U.S.EPA (1999) Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, OSWER Directive 9200.4-17P, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.
- [10] OSWER Office of Solid Waste and Emergency Response (2010) The office of solid waste and emergency response—fiscal year 2010 end of the year report, Washington DC.
- [11] U.S.EPA (2010) Superfund remedy report, 13th ed, Washington DC.
- [12] I.Declercq, V.Cappuyns, Y.Duclos (2012) Monitored natural attenuation (MNA) of contaminated soils: State of the art in Europe - A critical evaluation, Science of the Total Environment 10.1016/j.scitotenv.2012.03.040.
- [13] H.S.Rifai, R.C.Borden, J.T.Wilson, C.H.Ward (1995) Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration, Intrinsic bioremediation, Battelle Press, Columbus, 1, 1–31.
- [14] C.Bollinger, P.Höhener, D.Hunkeler, K.Häberli, J.Zeyer (1999) Intrinsic bioremediation of a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and assessment of mineralization based on stable carbon isotopes, Biodegradation, 10, 201–217.
- [15] S.M.Gorelick, R.A.Freeze, D.Donohue, J.F.Keely (1993) Groundwater Contamination Optimal Capture and Containment, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- [16] C.W.Fetter (1999) Contaminant Hydrogeology, 2nd ed, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 500.
- [17] T.H.Wiedemeier, H.S.Rifai, C.J.Newell, J.T.Wilson (1999) Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 617.
- [18] U.S.NRC (1993) In Situ Bioremediation, When Does It Work?, National Academy Press, Washington DC.
- [19] P.Mersmann (2003) Transport and Sorption-sverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clobrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyhenazon in der wassergesättigten und ungesättigten Zone, Thesis, Technical University Berlin.
- [20] M.Aleksander (1999) Biodegradation and Bioremediation, 2nd ed, Academic Press, San Diego, CA.
- [21] N.Das, P.Chandran (2011) Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview, Biotechnol. Res. Int.
- [22] V.Beškoski, G.Gojgjić-Cvijović, J.Milić, V.Ilić, S.Miletić, B.Jovančević, M.M.Vrvić (2012) Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim derivatima: mikroorganizmi, putevi razgradnje, tehnologije, Hem. Ind., 66 (2), 275-289.
- [23] U.S.EPA (2012) Glossary of technical terms: U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- [24] T.Christensen, P.Bjerg, S.Banwart, R.Jakobsen, G.Heron, H.J.Albrechtsen (2000) Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, Journal of Contaminant Hydrology, 45, 165–241.
- [25] W.Stumm, J.Morgan (1981) Aquatic Chemistry, Wiley, New York.
- [26] D.Venosa, X.Zhu (2003) Biodegradation of Crude Oil Contaminating Marine Shorelines and Freshwater Wetlands, Spill Sci. Technol., B, 8, 163–178.
- [27] N.Marić (2016) Prirodno prečišćavanje i stimulisana bioremedijacija podzemnih voda zagađenih naftnim ugljovodonikima, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- [28] N.Kresic, K.Mikszewski (2012) Hydrogeological Conceptual Site Models: Data Analysis and Visualization, CRC Press, Taylor & Francis Group.

- [29] ASTM International (2008) Standard Guide for Developing Conceptual Site Models for Contaminated Sites, E1689-95, West Conshohocken, PA.
- [30] N.Krešić, S.Vujasinović, I.Matić (2006) Remedijacija podzemnih voda i geosredine. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- [31] S.Vujasinović, I.Matić (1995) Ekscesna zagađenja podzemnih voda derivatima nafte u Srbiji, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- [32] N.Marić, M.Ilić, S.Miletić, G.Gojgić-Cvijović, V.Beškoski, M.M.Vrvić, P.Papić (2015) Enhanced in situ bioremediation of groundwater contaminated by petroleum hydrocarbons at the location of the Nitex textiles, Serbia, Environ Earth Sci, 74, 5211–5219.
- [33] J.Avdalović, S.Miletić, M.Ilić, J.Milić, T.Šolević Knudsen, A.Djurić, D.Nešković, M.M.Vrvić (2016) Monitoring of underground water - necessary step in determining the method for site remediation, Zastita Materijala, 57 (3), 389 - 396.
- [34] T.H.Wiedemeier, M.J.Barden, P.E.Hass, W.Z.Dickson (2006) in: Practical Handbook of Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring, 2nd ed, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [35] I.Matić (1994) Studijsko-istražni radovi na praćenju incidentnog zagađenja kerozinom u podzemnim vodama na području Vitanovca kod Kraljeva, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- [36] A.Kaćanski (1995) Hidrogeološka problematika zagađivanja podzemnih voda u aluvionu Zapadne Morave kod Vitanovca (Kraljevo), Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- [37] B.C.Jurgens, P.B.McMahon, F.H.Chapelle, S.M.Eberts (2009) An Excel Workbook for Identifying Redox Processes in Ground Water, U.S. Geological Survey Open-File Report 2009–1004.

ABSTRACT

NATURAL ATTENUATION OF GROUNDWATER CONTAMINATED BY PETROLEUM HYDROCARBONS: MECHANISM, RESEARCH CONCEPT, PRACTICAL APPLICATION

Natural attenuation includes a number of processes that cause the reduction of groundwater contamination by petroleum hydrocarbons. Among these processes biodegradation often plays a major role, since microorganisms use petroleum hydrocarbons as the source of energy and carbon. Application of natural attenuation as a remediation approach requires detailed hydrogeological characterization of the contaminated site and monitoring of attenuation processes. This paper presents the results of monitored natural attenuation at the site of historical contamination by kerosene near Kraljevo. In order to demonstrate effects of biodegradation, following parameters in groundwater were measured: total petroleum hydrocarbons (TPH), electron acceptors (O_2 , NO_3 , SO_4^{2-}), metabolic products of biodegradation (Mn, Fe), and redox potential (Eh). Obtained results and methodological approach can be considered useful in conceptualizing future studies of this type.

Keywords: groundwater, petroleum hydrocarbons, natural attenuation, biodegradation.

Review paper

Paper received: 11. 07. 2017.

Paper accepted: 07. 08. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal