

SLOBODAN VUJASINOVIĆ¹, JELENA ZARIĆ¹,
DRAGAN KALUĐEROVIĆ², IVAN MATIĆ¹

Originalni naučni rad
UDC:628.161.3:628.11.032

Mogućnosti anaerobne biodegradacije nitrata u podzemnim vodama požarevačkog izvorišta "Ključ" - primenom emulzifikovanog biljnog ulja

Nitrati u podzemnim vodama predstavljaju veliki problem današnjice, posebno ako se podzemne vode koriste kao izvorišta za vodosnabdevanje. U našoj zemlji ovaj problem je posebno zastupljen u slivu Velike Morave, ali je podjednako aktuelan i širom sveta. Poslednjih godina zabeležen je drastičan skok u broju kontaminiranih izvorišta, kao posledica povećanja koncentracije nitrata u podzemnim vodama izvorišta za vodosnabdevanje. Nitrati u podzemnim vodama najčešće potiču od otpadnih, fekalnih voda ili poljoprivrede.

Razvojem remedijacionih tehnologije ovaj problem je u perspektivi rešiv. Svaka metoda zahteva prilagođavanje konkretnom problemu, postojećim uslovima terena i koncentracijama zagađujuće materije. Požarevačko izvorište "Ključ", samo je jedno od brojnih izvorišta na kojima koncentracije nitrata i do dva, tri puta premašuju zakonski propisanu koncentraciju od 50 mg/l. Proces biodegradacije nitrata u prirodnim uslovima vrlo je spor iako su bakterije potrebne za ovaj proces prisutne u tlu i podzemnoj vodi. Za slučaj izvorišta "Ključ" razmatra se mogućnost stimulacije procesa biodegradacije nitrata upotrebom emulsifikovanog biljnog ulja. Ovim radom biće dat uvid u mehanizam biodegradacije nitrata primenom biljnih ulja, kao i mogućnosti primene ove bioremedijacione metode na primeru Požarevačkog izvorišta.

Ključne reči: bioremedijacija, emulsifikovano biljno ulje, podzemne vode, nitrati

UVOD

Kontaminacija podzemnih voda nitratima veoma je česta pojava današnjice i problem koji je ugrozio veliki broj izdani i stavio van upotrebe mnoga izvorišta širom sveta. Ni u Srbiji ovaj problem nije izostao, pa je usled zagađenja izdani nitratima iznad zakonski dozvoljene koncentracije od 50 mg/l [1] nekoliko desetina hiljada ljudi moralo da potraži drugi izvor pijaće vode. Poljoprivredna aktivnost i septičke jame, najčešći su uzročnici ove vrste zagađenja. Infiltracijom atmosferskih voda i usled hidrauličke veze sa podzemnim vodama, nitrati se vrlo lako prenose i filtriraju kroz podzemlje od žarišta zagađenja do izdani. Nitrati su pritom vrlo rastvorljivi i ne adsorbuju se na poroznu sredinu, što dodatno olakšava njihovo kretanje u podzemlju i povećava rizik od kontaminacije. U aerobnim uslovima nitrati su vrlo postojani i javljaju se kao stabilni oblik azota, dok u anaerobnim uslovima podležu biodegradaciji, ali je ovaj proces vrlo spor i zahteva prisustvo dovoljne količine organskog ugljenika [2-3].

Dosadašnja istraživanja su pokazala da se injekcijom emulsifikovanog biljnog ulja u izdani mogu postići anaerobni uslovi i omogućiti biodenitrifikacija. Uz to se na ovaj način dodaje i veštački izvor ugljenika, koji je neophodan za ovaj vid bioremedijacije, a koji najčešće manjka u prirodnom okruženju i onemogućava prirodni tok ovog procesa. Tehnologija primene prirodnih emulsifikovanih ulja u remedijaciji veoma se dobro pokazala i pri odstranjivanju drugih zagađenja kao što su hlorovani rastvarači, kisele rudničke vode i eksplozivi.

Daljim istraživanjima i radom na implementaciji ove metode u različitim uslovima sredine i na što većem broju primera, trebalo bi da se utvrde efekti njene primene i sama metoda unapredi i omogući njeno prilagođavanje različitim zahtevima sredine, kako bi njena primena u budućnosti bila široko rasprostranjena, a sama metoda dostupna i komercijalizovana. Glavni motiv za njeno plasiranje i široku primenu su svakako cena, koja je utoliko redukovana jer metoda ne zahteva skupe infrastrukturne objekte, a uz to je i vrlo prirodna i ekološki održiva, imajući u vidu da se za postizanje efekta anaerobne biodenitrifikacije koristi samo emulsifikovana biljna ulja, a to može biti čak jestivo ili sojino ulje.

KONCEPCIJA I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

KONCEPCIJA I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Projektom istraživanja predviđeno je testiranje mogućnosti primene tehnologije bioremedijacije nitrata in situ i analiziranje uslova sredine neophodnih za njeno uspešno izvođenje, kako u laboratorijskim uslovima, tako i na terenu. Sama tehnologija primene biljnih ulja u remedijacionom postupku biće analizirana, u cilju optimizacije uslova i karakteristika supstrata koji se korisi pri remedijaciji, u ovom slučaju emulzije biljnog ulja, sa krajnjim ciljem iznalaženja rešenja za izvorište "Ključ" koje je pod stalnim uticajem nitratima opterećenih voda iz zaleđa. Ovaj problem je utoliko kompleksan jer je praktično

Adrese autora: ¹University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Department of Hydrogeology, Belgrade, Republic of Serbia, ²Advanced Groundwater Technology

Primljeno za publikovanje: 12. 06. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 19. 09. 2013.

nemoguće, ili pak vrlo skupo i zahtevno izmeštanje kako divljih naselja koja su uzročnici povišene koncentracije nitrata, tako i samog izvorišta.

Imajući u vidu sve gore navedeno, predložena je primena anaerobne biodegradacije nitrata. Prvo u vidu pilot testa, a potom kada se na ovom jednostavnom opitu utvrdi efikasnost metode u postojećim uslovima, kao i parametri sredine neophodni za optimizaciju rešenja, predlaže se izvođenje bioreakcione barijere koja bi kontinualno štitila izvorište od prodora fekalnih voda divljih naselja iz zaleđa.

PILOT TEST

Za koncipiranje i planiranje pilot testa anaerobne biodegradacije nitrata primenom emulsifikovanog biljnog ulja, neophodno je uzeti u obzir ciljeve projekta, uslove terena, kao i sve mogućnosti implementacije u terenskim uslovima. Za uspešnu evaluaciju testa, potrebno je koncipirati i sprovesti adekvatan sistem monitoringa, a dobijeni rezultati obrađuju se i interpretiraju u cilju donošenja daljih odluka o bioremedijaciji čitavog kontaminiranog područja, u slučaju da pilot test da zadovoljavajuće rezultate.

Primarni ciljevi pilot testa su:

- Da da odgovor da li je ova tehnologija primenjiva u konkretnom slučaju i da li se njom postižu očekivani rezultati na datom terenu.
- Da se na osnovu njega odrede kritični parametri i uslovi neophodni za uspešno sprovođenje bioremedijacije na čitavom kontaminiranom terenu.

Na taj način moguće je doneti odluku o tome da li je upravo ova metoda najbolja i najefikasnija u konkretnim uslovima terena, ili je bolje primeniti neku drugu poznatu tehnologiju kao što je P&T metoda, jonska izmena, reversna osmoza itd. [4-7].

Pre početka testa neophodno je definisati sledeće:

- Nivo nitrata u podzemnim vodama koji treba postići bioremedijacijom. To može biti definisano ili određenom vrednošću koja remedijacijom treba da bude postignuta, ili u vidu postizanja određenih rezultata u nekom zadatom vremenskom roku. Za demonstriranje efikasnosti sistema potrebni period je od nekoliko meseci, godinu dana, u nekim slučajevima i više godina.
- Drugi zadatak pre početka testa jeste definisanje kritičnih parametara tj kriterijuma potrebnih za izvođenje testa i to:
 - ✓ Potrebna količina supstrata (emulsifikovanog biljnog ulja)
 - ✓ Način utiskivanja i radijus uticaja

- ✓ Potrebno vreme kontakta emulzije i podzemne vode na kontaktu sa biobarijerom
- ✓ Uticaj na distribuciju supstrata kroz geosredinu (zadržavanje u porama, adsorpcija itd.)

Čak i u slučajevima gde se proceni da izvođenje pilot testa nije neophodno, potrebno je izvršiti bar prost test utiskivanja, na osnovu kog će se definisati uslovi toka podzemnih voda [3]. Ovo je neophodno zbog optimizacije metode utiskivanja, kao i određivanja udaljenosti bunara. Dobrim definisanjem ovih parametara, cena celokupnog projekta bioremedijacije može biti značajno snižena.

Projekat pilot testa trebalo bi da sadrži sledeće:

- Uvod: Projektni zadatak, ciljeve testa i kratak opis opsega radova i tehnologije koja će biti korišćena.
- Podaci o terenu: Raspoloživa dokumentacija o hidrogeologiji terena, uzroku i karakteristikama zagađenja, upotreba podzemnih voda kao i uvid u važeće zakonske standarde i propise.
- Preliminarni uslovi za izvođenje anaerobne biodegradacije: Distribucija nitrata u podzemnim vodama, geohemija, hidrogeološka ograničenja i pogodnosti za primenu tehnologije emulsifikovanih biljnih ulja u bioremedijaciji.
- Tehnički zahtevi projekta: projektovanje sistema uz proračun potrebnih količina supstrata, vode, udaljenosti objekata za utiskivanje, način utiskivanja, kao i projektovanje sistema za monitoring.
- Program izvršavanja terenskih radova: od instalacije sistema, preko utiskivanja, pa sve do monitoringa.
- Program izveštavanja: lica i kontakti zaduženih za pojedine segmente izvođenja projekta.
- Plan zaštite u slučaju ekscenih situacija, koji treba da uključuje plan pristupnih saobraćajnica, dežurnih ustanova, kao i spisak nadležnih lica na projektu koje treba kontaktirati u ovakvim slučajevima.

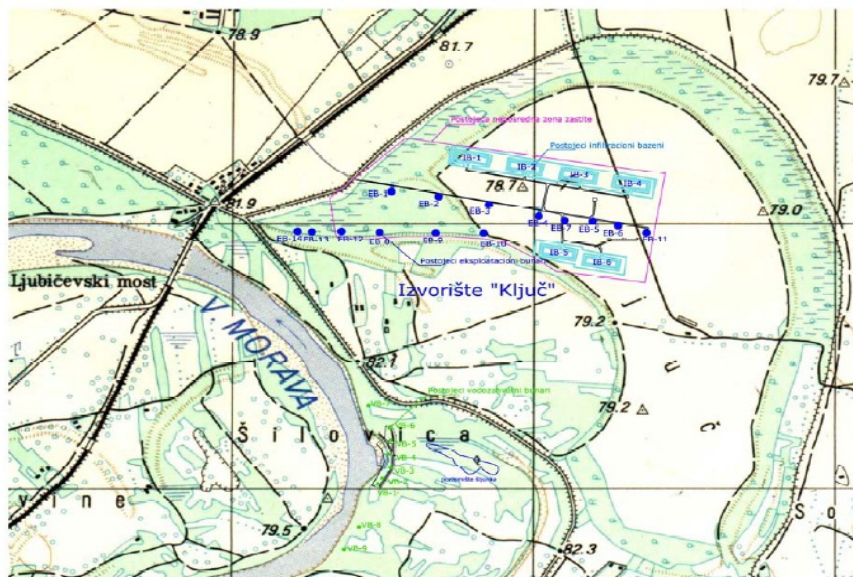
Pilot test može biti koncipiran na mnogo načina, od testa sa jednim injekcionim bunarom do testa sa nekoliko bunara. Takođe, test može biti implementiran tako da deluje u samom žarištu zagađenja ili pak na određenom delu tela ili fronta zagađenja [3]. Uz prethodno određene ciljeve testa, pristupa se izvođenju testa u terenskim uslovima, a potom nadzoru po projektovanom sistemu monitoringa. Dva najčešće korišćena pilot testa su test sa jednim injekcionim bunarom i test sa više injekcionih bunara.

Na osnovu dobijenih rezultata prve i druge faze (laboratorijskih analiza i pilot testa) pristupa se pro-

jektovanju sistema bioreakcionih barijera, koje bi sprečile prodor, nitratima kontaminiranih podzemnih voda. Jedan ovakav projekat je veliki izazov sa inženjerskog i naučnog aspekta, ali ne treba zemariti ni činjenicu da je u pitanju izvoriste za vodosnabdevanje grada, kao i to da je ovo samo jedan od slucajeva kontaminacije izvorišta u Srbiji i u svetu. Rešavanje problema nitrata na izvorištu "Ključ", od vitalnog je značaja za grad Požarevac i njegove stanovnike, ali i za druga izvorišta kontaminiranim nitratima.

POSTOJEĆE STANJE VODOSNABDEVANJA OPŠTINE POŽAREVAC

Požarevac svoje javno vodosnabdevanje bazira na zahvatanju podzemnih voda na izvorištu „Ključ“ (slika 1) iz šljunkovite vodonojne sredine aluviona Velike Morave. Zahvaćena podzemna voda se nakon hlorisanja isporučuje potrošačima, bez ikakvog dopunskog tretmana. Kvalitet isporučene vode redovno kontroliše Zavod za zaštitu zdravlja Požarevac. Rezultati ispitivanja kvaliteta vode pokazuju da je sanitarno ispravna.



Slika 1 – Situacija izvorišta „Ključ“

Do 2000. godine za vodosnabdevanje je korišćeno i izvorište Meminac (aluvion Velike Morave), ali je isključeno zbog sanitarne neispravnosti vode (visok sadržaj nitrata).

Debljina aluviona je 15-20 m. Vodopropusni sloj čine šljunkovi, sa koeficijentom filtracije oko 5×10^{-3} m/s, debljine 6 do 11 m, od čega je danas vodosnosno 7-8 m. Izdan je danas sa slobodnim nivoom. Nivo podzemne vode je na dubini oko 6-8 m od površine terena. Prihranjivanje izdani je iz pravca reke Velike Morave i iz pravca zaleđa gde su locirana naselja.

Do 2000. godine sadržaj nitrata u zbirnoj vodi izvorišta „Ključ“ je bio u intervalu od 5 do 15 mg NO_3/l . Do tada izvorište je radilo sa oko 150 l/s prosečno na nivou meseca, a 70-90 l/s je zahvaćano na izvorištu „Meminac“. Od 2000. godine, nakon napuštanja izvorišta „Meminac“, povećana je eksploatacija na izvorištu „Ključ“. U periodu do danas proizvodnja na „Ključu“ je varirala u opsegu od 180 do 260 l/s prosečno na nivou meseca, odnosno 210 do 250 l/s prosečno na nivou godine. U danu maksimalne potrošnje proizvodnja ide do 260 l/s, a u času do 300 l/s. Danas je na izvorištu „Ključ“ izgrađeno 14 bunara sa oznakama EB-1 do EB-14.

Već dugi niz godina kvalitet vode izvorišta „Ključ“ je ugrožen zagađenim podzemnim vodama iz zaleđa, sa visokim sadržajem nitrata koji se svakim danom uvećava. Nitrati su 2000-2001.god. prvo ušli u centralni deo izvorišta. U periodu od 2001-2004.god. bunari EB-3 i EB-4, odnosno EB-2 i EB-1 su redom isključivani zbog sadržaja nitrata preko 100 mg/l. Ispitivanjima u toku 2001-2002. god. utvrđeno je da nitrati u podzemnoj vodi dominantno potiču od komunalno neuređenih naselja Lučica, Prugovo, Poljana i Ljubičevo.

U manjem obimu uzrok je đubrenje obradivih poljoprivrednih površina. Sadržaj nitrata u zbirnoj vodi izvorišta od 2001. godine je kontinualno u intervalu od 30 do 50 mg NO_3/l .

Usporavanju trenda povišenja sadržaja nitrata u vodi sa izvorišta doprinelo je to što su 2003.god. na izvorištu, bliže reci u području sa manjim sadržajem nitrata, od strane vodovoda izgrađeni bunari EB-12, EB-13 i EB-14. Cilj je bio da se hitno do realizacije objekata zaštite obezbedi dovoljna količina kvalitetne vode za grad.

Ugrožavanje izvorišta pospešeno je povećanom eksploatacijom od 2000.godine i drastičnim generalnim sniženjem vodostaja Velike Morave i

nivoa podzemnih voda na širem području, za oko 4 m u periodu od 80-tih godina do danas. Snižjenja su direktan efekat rudarenja šljunka iz reke i skraćivanja toka prosecanjem meandara.

U okruženju izvorišta danas su podzemnoj vodi registrovane koncentracije reda 100 do 160 mg NO₃/l.

Da bi se izvorište „Ključ“ spasilo od neumitnog gašenja zbog prodora nitratima zagađenih podzemnih voda u periodu od 2001. do 2006. godine urađena je tehnička dokumentacija, dobijene neophodne saglasnosti i izvedene urgentne mere zaštite izvorišta „Ključ“.

Koncept urgentnih mera zaštite izvorišta je formiranje hidrauličke barijere koja sprečava upliv zagađenih podzemnih voda u zonu izvorišta.

U periodu 2004-2006. godine kao urgentna mera zaštite izvorišta „Ključ“ izgrađeni su sledeći objekti:

- infiltracioni bazeni - hidraulička barijera (6 bazena dimenzija 100 m x 20 m),
- transportni cevovod - sistem za dovod vode do infiltracionih bazena (u dužini od oko 1800 m),
- bunari u priobalju reke Velike Morave (6 bunara), kojima se zahvata podzemna voda za nailivanje, (ovi bunari su predviđeni kao privremeno, urgentno rešenje, koje će u konačnom biti zamenjeno vodozahvatom na reci i klasičnim postrojenjem za predtretman rečne vode) kao i monitoring sistem, na osnovu koga se upravlja režimom rada izvorišta i objekata zaštite.

Podzemna voda koja se zahvata bunarima u priobalju Velike Morave oko 1 km uzvodno od izvorišta, odnosno Ljubičevskog mosta, transportuje se do izvorišta i naliva u infiltracione bazene. Voda je sa malim sadržajem nitrata koji dominantno diktira reka. Od bazena do bunara na putu od preko 160 m nalivna voda se filtrira kroz šljunkovito-peskovitu poroznu sredinu i zauzima mesto koje je u prethodnom periodu osvojila podzemna voda kontaminirana nitratima. Podizanjem nivoa podzemne vode duž linije bazena zaprečava se dalji upliv podzemne vode kontaminirane nitratima unutar izvorišta.

Kulminacija zagađenja izvorišta je sredinom septembra 2006. godine kada sadržaj nitrata u zbirnoj vodi dostiže maksimalnih 75 mgNO₃/l (slika 2). U tom trenutku 90 % prostora izvorišta zauzima podzemna voda sa sadržajem nitrata preko MDK (50 mgNO₃/l). Voda sa izvorišta je proglašena sanitarno neispravnom (nitriti) i od strane nadležne inspekcije privremeno isključeno iz sistema vodosnabdevanja Požarevca. Upravo u to vreme po izgradnji sistema zaštite započeo je probni rad objekata zaštite izvorišta „Ključ“. Skoro mesec i po dana snabdevanje vodom građana Požarevca je obavljano cisternama, da bi nakon tog perioda kao evidentan efekat rada sistema zaštite izvorišta sa-

držaj nitrata u zbirnoj vodi bio spušten ispod propisane granice od 50 mgNO₃/l i izvorište krajem oktobra ponovo stavljeno u funkciju vodosnabdevanja [4].

Urgentne mere su obezbedile da izvorište „Ključ“ danas i pored izuzetno sušnog perioda bude u funkciji vodosnabdevanja. U neposrednoj zoni zaštite izvorišta danas se preko infiltracionih bazena naliva oko 230-240 l/s sa prosečnim sadržajem nitrata oko 15 mg NO₃/l, što obezbeđuje rad većine bunara. Nalivanjem je sadržaj nitrata u vodi centralnih bunara izvorišta spušten sa prosečno 80 mg NO₃/l, koliko je bilo pre početka rada sistema zaštite, na 15 do 30 mg NO₃/l.

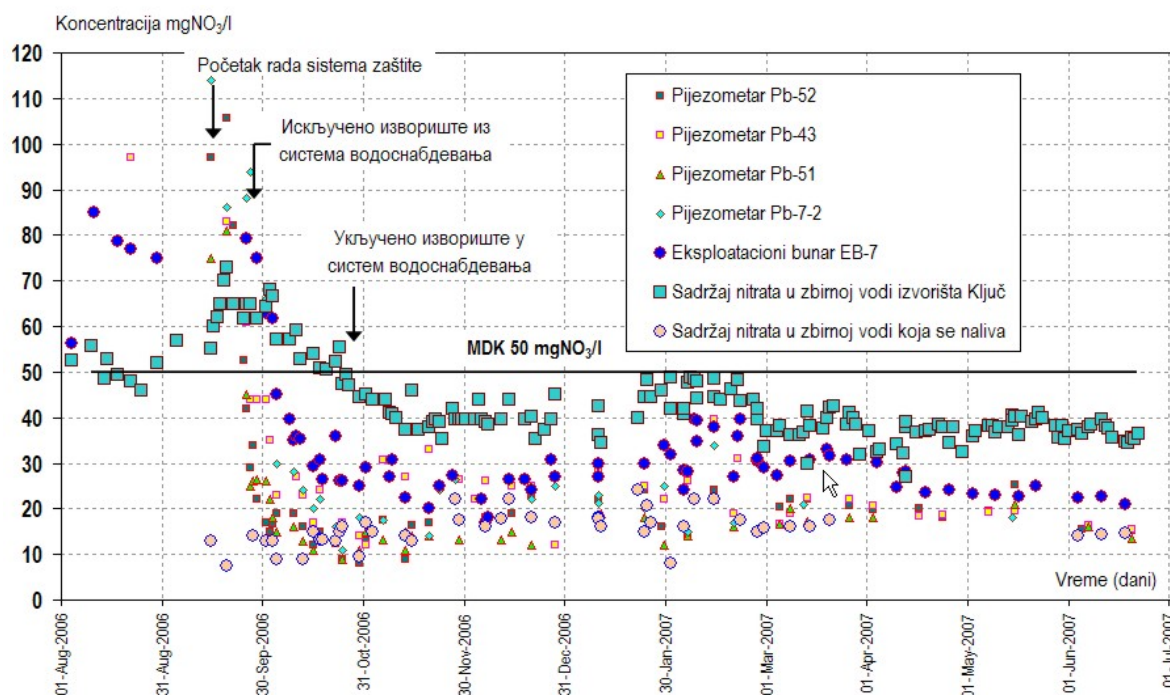
Sadržaj nitrata u zbirnoj vodi koja se sa izvorišta plasira u grad je spušten sa 75 mg NO₃/l, koliko je bio u prvim danima po uključenju sistema u rad, na oko 35 mg NO₃/l koliko je bio u većem periodu probnog rada (slika 2). U toku probnog rada na izvorištu je za vodosnabdevanje zahvatano 220 do 280 l/s prosečno u toku meseca.

Merenjima u toku probnog rada sistema zaštite registrovan je sadržaj nitrata u podzemnoj vodi na izvorištu i u širem okruženju: u priobalju Velike Morave 5-20 mg NO₃/l, sa severne strane izvorišta i u zoni naselja 100-160 mg NO₃/l i više, u poljoprivrednom delu područja 20-60 mg NO₃/l i u rubnom delu poljoprivrednih anaselje 60-100 mg NO₃/l.

Danas se u široj zoni izvorišta „Ključ“ nalazi značajan broj objekata koji utiču na degradaciju kvaliteta podzemnih voda: železnička pruga, drumske saobraćajnice Požarevac-Ljubičevo i Požarevac-Kučevo, radionica „Vodoprivrede“, ergela i naselje Ljubičevo, pozajmište šljunka u blizini ergele "Ljubičevo", naselje Lučica i Prugovo sa nekanalisanim fekalnim otpadnim vodama, pozajmište šljunka uzvodno od "Ključa", poljoprivredne površine u okruženju sa nekontrolisanom upotrebom veštačkih đubriva u užoj zoni zaštite izvorišta.

Merenjima u toku probnog rada sistema zaštite registrovan je sadržaj nitrata u podzemnoj vodi na izvorištu i u širem okruženju: u priobalju Velike Morave 5-20 mg NO₃/l, sa severne strane izvorišta i u zoni naselja 100-160 mg NO₃/l i više, u poljoprivrednom delu područja 20-60 mg NO₃/l i u rubnom delu poljoprivrednih anaselje 60-100 mg NO₃/l.

Danas se u široj zoni izvorišta „Ključ“ nalazi značajan broj objekata koji utiču na degradaciju kvaliteta podzemnih voda: železnička pruga, drumske saobraćajnice Požarevac-Ljubičevo i Požarevac-Kučevo, radionica „Vodoprivrede“, ergela i naselje Ljubičevo, pozajmište šljunka u blizini ergele "Ljubičevo", naselje Lučica i Prugovo sa nekanalisanim fekalnim otpadnim vodama, pozajmište šljunka uzvodno od "Ključa", poljoprivredne površine u okruženju sa nekontrolisanom upotrebom veštačkih đubriva u užoj zoni zaštite izvorišta.



Slika 2 - Sadržaj nitrata [mgNO_3/l] u zbirnoj vodi izvorišta „Ključ“ u periodu probnog rada [4]

Rešenje o proglašenju zona zaštite izvorišta Požarevca doneto je 1998.god. od strane Skupštine opštine. I pored toga u praksi nisu uspostavljene mere zaštite i poštovanje propisanih ograničenja onih koji se nalaze u okviru zona zaštite.

Generalno na području opštine kvalitet podzemnih voda u vodonosnim sredinama kvartara karakterišu:

- povišen sadržaj nitrata u podzemnim vodama u odnosu na prirodni fon, antropogenog porekla, često je preko maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom ($50 \text{ mgNO}_3/\text{l}$). Ovu pojavu prati povišena elektroprovodljivost vode. Naselja predstavljaju najugroženija područja od kojih se uticaj nitratima kontaminiranih podzemnih voda širi na ostali deo područja, saglasno smeru strujanja podzemnih voda.
- Povišen sadržaj mangana, gvožđa i amonijum jona u odnosu na MDK, prirodnog porekla, izražen u priobalju reka. Povišen sadržaj mangana, gvožđa i amonijum jona u odnosu na MDK karakteriše često i kvalitet podzemnih voda u vodonosnim sredinama pliocena (dublje izdani).

MEHANIZAM BIODENITRIFIKACIJE I IZBOR OPITNOG POLIGONA

Populacija bakterija koja se nalazi u izdani i koja je odgovorna za biodegradaciju zahteva izvor ugljenika, elektron donor, elektron akceptor, hranljive materije, odgovarajući raspon temperature ($10-40^\circ \text{C}$) i pH vrednosti ($\text{pH} = 6-8$). Veoma često organski ugljenik se koristi kao elektron donor. Ma-

nipulacijom ovih uslova se pospešuje biodegradacija. Vrlo često, denitrifikujuće bakterije već postoje u izdanima i nema potrebe da se injektuju, dok mikrobiološku denitrifikaciju limitira nedostatak elektron donora, tj. izvora ugljenika. U prirodnim uslovima ovaj proces je veoma spor i ne može da smanji visoke koncentracije nitrata u podzemnim vodama [2].

In situ biodenitrifikacija se zasniva na principu injektiranja (ili formiranja bio reaktivnog zida) organskog supstrata u izdan koji pospešuje rast bakterija, proizvodi anaerobne uslove i samim tim izaziva "trošenje" nitrata i drugih elektron akceptora [8]. Pored nitrata, biodegradaciji u anaerobnim uslovima podložni su i hlorovani eteni, etani, perhlorat, TNT, RDX, radionukleidi i kisele rudničke vode.

Supstance koje se injektiraju u izdan mogu biti rastvorljive u vodi, čvrsti supstrat, viskozne fluidne supstance i biljna ulja u obliku NAPL i emulzija.

U trenutnim istraživanjima emulsifikovana biljna ulja pokazuju najviše potencijala za jednostavno i ekonomično izazivanje anaerobnih uslova u izdanima u kojima dolazi do biodegradacije nitrata i drugih, gore pomenutih jedinjenja [9].

Biljna ulja se intenzivno mešaju sa vodom i uz dodatak određenih materija koji održavaju emulziju stabilnom, formiraju emulziju koja se sastoji od malih kapljica (oko $1 \mu\text{m}$, red veličine bakterija). Nakon injektiranja, emulzija se zadržava u poroznoj sredini i formira bioreaktivnu zonu bogatu organskim ugljovodonikom. Kretanjem podzemne vode

kroz ovu zonu pospešuje se biodenitrifikacija jer biljno ulje tokom vremena otpušta izvor ugljenika za bakterije. Ova zona je stacionarna i traje nekoliko godina nakon jednog injektovanja. U suštini sva biljna (jestiva) ulja se fermentišu u vodonik i acetat usled dejstva mikroorganizama i kada se bira biljno ulje primarni faktor koji treba uzeti u obzir je cena, dostupnost, viskozitet i tačka topljenja. Sojino ulje ima nisku cenu i lako je dostupno tako da se najčešće koristi za biodenitrifikaciju [10,11].

U slučaju Požarevačkog izvorišta Ključ predviđena je primena emulsifikovanog biljnog ulja kao izvora electron donora u tehnologiji biodenitrifikacije i biće razmotrene mogućnosti in situ primene, shodno kompleksnosti hidrogeoloških uslova na terenu i stepenu zagađenosti podzemnih voda i geosredine nitratima.

Opitni poligon za izvođenje pilot testa treba da bude pozicioniran van zone branjenja izvorišta, kako bi koncentracija nitrata bude što veća, a prirodni uslovi i strujna slika nenarušeni uticajem naličnih bunara. Geološka građa poligona treba u što većoj meri da odražava uslove na čitavom istražnom području, tj izvorištu. U konkretnom slučaju, osmatranjem koncentracije nitrata na postojećim objektima, može se zaključiti da kontaminirane vode iz zaleđa prevashodno gravitiraju ka starom rečnom koritu, koje predstavlja napušteni meandar oko postojećeg izvorišta. Ova prirodna predispozicija terena mogla bi biti iskorišćena i pri projektovanju bioreakcione barijere u narednoj fazi, presecanjem podzemnog doticaja kontaminiranih voda iz zaleđa u predelu starog korita. Upravo to bi mogla biti velika olakšica u formiranju bioreakcione barijere, jer nitrati kao veoma mobilni i disperzni nemaju fokusiran i koncentrisan front kretanja. Za pilot test sa jednim pijezometrom može se iskoristiti neki od postojećih osmatračkih objekata (kao kontrolni), dok će novi (injekcioni) pijezometar biti pozicioniran i izrađen nizvodno. Količina emulzije, tok opita i čitava koncepcija pilot testa biće definisani na osnovu rezultata laboratorijskog eksperimenta na uzorcima tla i podzemne vode uzetih pri bušenju pijezometra.

Do sada je u najvećem broju slučajeva ova tehnologija primenjivana u cilju degradacije hlorovanih rastvarača [12,13]. Ti primeri iz prakse trebali bi da pruže podlogu za izradu pilot projekta anaerobne biodegradacije nitrata na odabranom opitnom poligonu. Pilot test je vrlo jednostavan i za njegovu realizaciju može se iskoristiti postojeće objekte (pijezometre) koji će služiti za utiskivanje emulzije biljnog ulja i za praćenje efekata bioremedijacije.

Potom je potrebno projektovati i sprovesti adekvatan sistem monitoringa i evaluacije podataka dobijenih osmatranjima. Sva ova istraživanja imaju za cilj da potvrde mogućnost i efikasnost in situ bio-

denitrifikacije pomoću emulzifikovanih biljnih ulja. Pored toga analizom uslova sredine, karakteristika supstrata, sistema za injektiranje i monitoring, kao i krajnjeg rezultata biodegradacije biće izvršena optimizacija rešenja koja će potom naći svoju primenu pri projektovanju glavnog sistema, tj sistema koji će tretirati čitavo ugroženo područje. Vrlo je bitno istaći da rezultati ovog testa neće pružati osnov samo za ovaj projekat, imajući u vidu da je isti problem prisutan na velikom broju izvorišta u Srbiji i širom sveta.

ZAKLJUČAK

Problem povišene koncentracije nitrata u podzemnim vodama izvorišta za vodosnabdevanje veliki je problem današnjice. Biodenitrifikacija dodavanjem izvora ugljenika u ovom slučaju biljnih ulja, uprkos činjenici da je poznata već duži niz godina, još uvek nije našla svoju širu, praktičnu primenu. Bogata praksa u biodegradaciji hlorovanih rastvarača, ukazuju na to da je ova metoda vrlo uspešna, kao i pojedinačni slučajevi iz prakse odstranjivanja nitrata iz podzemnih voda. Daljim radom na razvoju ove tehnologije trebalo bi da se razmotre svi aspekti njene primene u terenskim uslovima, a sve to u cilju unapređivanja same tehnologije i njene praktične primene.

Sve veći problem kontaminacije izvorišta nitratima nastalim antropogenim uticajem, nije zanemarljiv. U Srbiji, velikom broju izvorišta preta da budu zatvorena, ako se ne nađe adekvatno rešenje [2]. Neizgrađena komunalna mreža i neregulisano odvodnjavanje obradivih površina koje se đubre, veliki su problem i najčešći uzročnici povišene koncentracije nitrata u podzemnim vodama. Svakako, u perspektivi je neophodno ukloniti izvore zagađenja, imajući u vidu da su to u glavnom kontinualna, a ne ekscesna zagađenja. Paralelno sa rešavanjem ovih problema (izgradnjom infrastrukture i komunalne mreže) potrebno je raditi i na razvoju bioremedijacionih metoda i njihovoj implementaciji.

Projekta biodenitrifikacije Požarevačkog izvorišta "Ključ" potrebno je izvesti po fazama. Prva faza je laboratorijska analiza metode, potom je predviđen pilot test na terenu izvan zone branjenja izvorišta. Prema rezultatima ove faze biće moguće prilagođavanje metode konkretnim uslovima izvorišta i optimizacija rešenja. Krajnji cilj projekta je uspostavljanje sistema za biodenitrifikaciju podzemnih voda, kao trajnog rešenja za odbranu izvorišta. Projektom je potrebno da se obezbedi rešavanje problema nitrata u podzemnim vodama i geološkoj sredini, na najefikasniji i najekonomičniji način. Prethodno je već istaknuto da se problem nitrata u zemljištu i podzemnim vodama javlja kako u našoj zemlji, tako i u čitavom svetu. Kao i to da je u proteklom periodu zabeležen trend progresivnog povećavanja koncentracija nitrata u podzemnim vodama. Povišene koncentracije nitrata dovode se

u vezu sa mnogim bolestima, a njihovo prisustvo u podzemnim vodama uzrokuje zatvaranje izvorišta širom sveta. Stavljanjem van funkcije velikog broja izvorišta, ugrožava se osnovni faktor čovekove egzistencije, obezbeđivanje izvora čiste pijaće vode. Sve ovo ukazuje koliko je rešavanje problema nitrata u podzemnim vodama bitno i široko rasprostranjeno, a rad na unapređivanju tehnologija uklanjanja nitrata iz podzemnih voda (što efikasnije i ekonomičnije), ne samo inženjerski izazov lokalnog karaktera, već globalnog značaja, jer svaki pojedinačni projekat daje doprinos samoj tehnologiji remedijacije i održivom razvoju i korišćenju podzemnih vodnih resursa.

Rezultati dobijeni na opitnom poligonu izvorišta „Ključ“, preduslov su za dalji rad na rešavanju problema nitrata. A ujedno su i bitan korak u razvoju bioremedijacije na ovim prostorima.

LITERATURA

- [1] Uredba o граниčnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, "Sl. glasnik RS", br. 50/2012
- [2] Kaluđerović D., (2008), Mogućnost remedijacije izdani zagađene nitratima metodom in situ biodenitrifikacije, Vodoprivreda 40, 4-6, str. 227-232
- [3] Kaluđerović D., Prirodno prečišćavanje izdani, Doktorska disertacija, 2008.
- [4] Air Force Center for Environmental Excellence Brooks City-Base, Texas, Naval Facilities Engineering Service Center Port Hueneme, California And Environmental Security Technology Certification Program Arlington, Virginia, Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents, August 2004. II
- [5] Newell, C., Rifai, H., Wiedemeier, T., Gonzales, M. (1995). Modeling Intrinsic Remediation With Multiple Electron Acceptors: Results From Seven Sites, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference, Houston, Texas,
- [6] Sawyer, C.N., P.L. McCarty, and G.F. Parkin, 1994. Chemistry for Environmental Engineering, McGraw-Hill Inc.,
- [7] Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., and Hansen, J.E. (1995) Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater, U.S. Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, TX.,
- [8] Bradley, P.M., (2000), Microbial Degradation of Chloroethenes in Groundwater Systems, Hydrogeology Journal. Vol. 8, p 104-111.
- [9] Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi", 2007. Generalni razvojni plan vodosnabdevanja opštine Požarevac - generalni projekat, Decembar.
- [10] Hunter, W.J., , Follet R.F., Cary G.W., (1997), Use of vegetable oil to remove nitrate from flowing groundwater, Trans, ASAF, 345-353
- [11] Hunter, W.J., (2001), Use of vegetable oil in a pilot scale denitrifying barrier, Journal of Contaminant Hydrology 53, 119-131
- [12] Hunter, W. J., and Follett, R. F. (1994), Bioremediation of high nitrate aquifer water using vegetable oil, Abstracts of the Annual Meeting of the American Society for Microbiology,
- [13] David Christopher Bertolacci, (2009), Master Thesis In situ bioremediation of perchlorate in soil and groundwater, Faculty of California State University, San Bernardino, December.

ABSTRACT

ANAEROBIC BIODEGRADATION OF NITRATE IN GROUNDWATER SOURCES »KLJUČ« OF THE CITY OF POŽAREVAC BY THE APPLICATION OF EMULSIFIED VEGETABLE OIL

Large number of groundwater sources is contaminated with nitrates, this problem put many of them out of function. The same problem is present all around the world, as well as in Serbia. The major causes of this problem are agricultural activity and fecal waste waters.

By injecting the emulsified vegetable oil in the aquifer we can create anaerobic conditions and stimulate the biodenitrification. In this case vegetable oil is a carbon source and the process of biodegradation is much more efficient than in natural conditions. According to data obtained from the laboratory this technology showed itself very successful. The next step is in situ application and implementation of the technology in existing, natural conditions. "Ključ" is a ground water aquifer of the Požarevac municipality water supply system; the high concentration of nitrates in its water is a big and permanent problem. For this reason the location of the "Ključ" aquifer is chosen for the implementation of this technology. This project is not important just for the local interest of the municipality and its citizens; improving this method will open the possibility of saving numerous ground water sources all around the world.

Key words: bioremediation, emulsified vegetable oil, ground water, nitrates.

Scientific paper

Received for Publication: 12. 06. 2013.

Accepted for Publication: 19. 09. 2013.