



ПРИВРЕДНА
КОМОРА
СРБИЈЕ

SERBIAN CHAMBER OF COMMERCE
ODBOR ZA ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE I ODRŽIVI RAZVOJ
BOARD OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AND
SUSTAINABLE DEVELOPMENT

II MEĐUNARODNA NAUČNA KONFERENCIJA

**REMEDIJACIJA, STANJE I PERSPEKTIVE
U ZAŠTITI ŽIVOTNE SREDINE**

2nd INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

**REMEDIATION IN ENVIRONMENTAL
PROTECTION- PRESENT STATE
AND FUTURE PROSPECTS**

Beograd, Srbija
14. i 15. maj 2008.

Belgrade, Serbia
May 14-15, 2008



ПРИВРЕДНА
КОМОРА
СРБИЈЕ

SERBIAN CHAMBER OF COMMERCE
ODBOR ZA ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE I ODRŽIVI RAZVOJ
BOARD OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AND
SUSTAINABLE DEVELOPMENT

PD TENT d.o.o.-OBRENOVAC
PD PRO TENT d.o.o.-OBRENOVAC
JKP BEOGRADSKJE ELEKTRANE-BEOGRAD
RB KOLUBARA-LAZAREVAC
INSTITUT ZA RATARSTVO I POVRTARSTVO -NOVI SAD
IHTM-CENTAR ZA HEMIЈU-BEOGRAD
INSTITUT ZA ZEMLJIŠTE-BEOGRAD

Pod pokroviteljstvom

Ministarstva zaštite životne sredine Republike Srbije

organizuju

II MEĐUNARODNU NAUČNU KONFERENCIЈU

**REMEDIЈACIЈA, STANJE I PERSPEKTIVE
U ZAŠTITI ŽIVOTNE SREDINE**

2nd INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

**REMEDIATION IN ENVIRONMENTAL
PROTECTION- PRESENT STATE
AND FUTURE PROSPECTS**

PROGRAM

Beograd, 14. i 15.maj 2008.
PRIVREDNA KOMORA SRBIЈE
Resavska 13-15

Izdavač
PRIVREDNA KOMORA SRBIJE
ODBOR ZA ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE
I ODRŽIVI RAZVOJ

Za izdavača
Ljiljana Tanasijević, dipl. hem.

Urednik
Ljiljana Tanasijević, dipl. hem.

Kompjuterska priprema
Jelana i Zoran Dimić, Beograd

Štampa
Nauka i društvo Srbije, Beograd

Tiraž
350 primeraka

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

502/504(082)

**МЕЂУНАРОДНА научна конференција Ремедијација,
стање и перспективе у заштити животне
средине (2 ; 2008 ; Београд)**

II Međunarodna naučna konferencija
Remedijacija, stanje i perspektive u zaštiti
životne sredine, Beograd, 14. i 15. maj 2008.
/ [organizator] Privredna komora Srbije,
Odbor za zaštitu životne sredine i održivi
razvoj = 2nd International Scientific
Conference Remediation in Enviromental
Protection - Present State and Future
Prospect, Belgrade, May 14-15, 2008. /
[organized by] Serbian Chmber of Commerce,
Board of Enviromental Protection and
Sustainable Development ; [urednik Ljiljana
Tanasijević]. - Beograd : Privredna komora
Srbije, Odbor za zaštitu životne sredine i
održivi razvoj = Serbian Chmber of Commerce,
Board of Enviromental Protection and
Sustainable Development, 2008 (Beograd :
Udruženje Nauka i društvo Srbije). - X, 166
str. : ilustr. ; 24 cm

Tiraž 350. - Napomene i bibliografske
reference uz tekst. - Bibliografija uz svaki
rad. - Summaries.

ISBN 978-86-80809-41-0

1. Привредна комора Србије (Београд). Одбор
за заштиту животне средине и одрживи развој
а) Животна средина - Заштита - Зборници
COBISS.SR-ID 148364812

PRIVREDNA KOMORA SRBIJE
ODBOR ZA ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE
I ODRŽIVI RAZVOJ

U saradnji sa

PD TENT d.o.o. – OBRENOVAC
PD PROTENT d.o.o. – OBRENOVAC
JKP BEOGRADSKE ELEKTRANE – BEOGRAD
RB KOLUBARA – LAZAREVAC
INSTITUT ZA RATARSTVO I POVRTARSTVO – NOVI SAD
IHTM – CENTAR ZA HEMIJU – BEOGRAD
INSTITUT ZA ZEMLJIŠTE – BEOGRAD

Pod pokroviteljstvom

MINISTARSTVA ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Organizuju

II MEĐUNARODNU NAUČNU KONFERENCIJU
**REMEDIJACIJA, STANJE I PERSPEKTIVE
U ZAŠTITI ŽIVOTNE SREDINE**

Beograd, 14. i 15. maj 2008.

- stručne regionalne konferencije «Управљање hemijskim, petrohemijskim i naftnim proizvodima i otpadom»- «ЦХІМІИТЕ П» Forum kvaliteta, Tara, 04-07. 11. 2003. str: 142. - 147.
11. Matavulj M., Dalmacija B., Jovanović D., Karaman M. (2006): Obogaćena intrinzična mikrobnja zajednica recipijenta u bioremedijaciji otpadnih voda rafinerije. Zbornik radova Seminara «Ремедијација земљишта i voda», Beograd, 21. 03. 06., Privredna komora Srbije – CD-ROM (ISBN 86-80809-27-6. str: 1-6.
 12. Nemeš K., Gajin S., Lozanov-Crvenković Z., Mr. Simeunović J., Matavulj M., Dalmacija B. (2008): The determination of Ecological status by microbiological norms of The Danube River in Novi Sad. Melioracije '08. Conference proceedings. Pp. 118-124.
 13. Pajević S., Kevrešan Ž., Radulović S., Radnović D., Vučković M., Matavulj M. (2003): Aquatic Macrophytes – Role in Monitoring and Remediation of Nutrients and Heavy Metals. Proc. VIIIth Int. Symp. »Интегралдисциплинари Regional Research«, Hunedoara, Romania, CD-ROM, No 0316: pp.: 260-265.
 14. Stat. soft (2008): Statistica 8.
 15. Rodina, (1972): Methods in aquatic microbiology. University Park Press. Baltimore, Maryland, USA.
 16. Rončević, S., Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Petrović, O., Klačnja, M., Agbaba, J. (2005): Kinetics of degradation of Hydrocarbons in the Contaminated Soil Layer. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 49, 27-36.
 17. Vig, P. (2006): Water budget of a beech stand. In. Forests and climate, IV kötet, Edited by: Mátyás, Cs. & Vig, P. pp. 197-208. University of Sopron.

ZAGAĐENJE ZEMLJIŠTA I PODZEMNE VODE UGLJOVODONICIMA NAFTE NA LOKALITETU VOJVODA STEPANA

Mira Pucarević, Petar Sekulić, Jovica Vasin, Nada Ostojić, Nada Milošević

Institut za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad, Maksima Gorkog 30
e-mail: pucarevic@ ifvns. ns. ac. yu

Rezime: U ovoj studiji ispitan je uticaj isplačnih jama nastalih tokom eksploatacije nafte na životnu sredinu. Ispitano je zemljište i podzemna voda sa dva lokaliteta (VS1 i VS2) u blizini naselja Vojvoda Stepa koje se nalazi u istočnom delu Banata. Ispitano je 29 uzoraka zemljišta i 5 uzoraka podzemne i površinske vode. Sadržaj ukupnih ugljovodonika (UU) u zemljištu na lokalitetu VS1 se kretao u intervalu od 1, 54 g/kg do 5, 98 g/kg, a na lokalitetu VS 2 od 6, 26 g/kg do 88, 94 g/kg. Zemljište lokaliteta VS1 sadrži prirodan nivo ugljovodonika dok je zemljište VS2 zagađeno ugljovodonicima nafte i na njemu bi trebalo primeniti mere rekultivacije.

Sadržaj UU u vodi se kretao u intervalu od 6, 8 mg/dm³ do 44, 3 mg/dm³. Nađene koncentracije ne predstavljaju opasnost po potencijalne izore vode za piće jer je najbliže mesto Vojvoda Stepa udaljeno više od 100 m.

Ključne reči: zemljište, ugljovodonici, podzemna voda

HYDROCARBONS AT THE VOJVODA STEPANA OIL DRILLING SITES

Summary: The objective of this study was to assess the effect of oil drilling waste on the environment. This paper reviews the results of analyses of soil and ground water taken from the two oil-drilling sites situated near the Vojvoda Stepa village in eastern part of Banat region. A total of 29 soil samples and 5 surface and ground water samples have been analyzed.

In the location of Vojvoda Stepa 1 (VS1) and Vojvoda Stepa 2 (VS2) total petroleum hydrocarbons (TPH) ranged from 1, 54 g/kg to 5, 98 g/kg and 6, 26 g/kg to 88, 94 g/kg respectively. The soils in the location VS2 should be adequately recultivated in order to lower the TPH to the acceptable level of 2, 5 g/kg.

TPH concentrations in water ranged from 6, 8 mg/dm³ to 44, 3 mg/dm³. The method detection limit for water was 5 mg/dm³. US standards for ground water specify that the water more than 100 m away from a possible source of potable water may contain up to 50 mg/dm³ of TPH, while the water potentially usable for water supply should not have more than 1 mg/dm³ of TPH (CERL Special Report, 2000). If we apply this standard, there is no risk for water supply since there are no settlements near the analyzed sites.

Key words: soil, ground water, petroleum hydrocarbons

UVOD

Kada nafta dospe u zemljište širi se u druge delove ekosistema: isparavanjem u vazduh i ispiranjem u podzemnu vodu. Jedan litar benzina može da kontaminira 2 miliona m³ podzemne vode. Cilj rada je da se sagleda uticaj isplačnih jama na životnu sredinu. U radu su prikazani rezultati ispitivanja zemljišta i vode sa zbirnih deponija isplačnog materijala istražnih naftno-gasnih bušotina na lokalitetima, Vojvoda Stepa 1 i 2. Ispitano je 29 uzoraka zemljišta i 5 uzoraka površinske i podzemne vode.

Profil 1	Deponija	22	(A)	0-15	57,71	42,29	1,73
	Deponija	23	I	15-90	74,64	25,36	4,07
	Deponija	24	II	90-157	72,89	27,11	3,14
	Deponija	25	III	157-196	92,42	7,58	2,39
	Deponija	26	G,r	196-205	70,92	29,08	3,48
Profil 2	Deponija	27	(A)	0-10	71,51	28,49	3,58
	Deponija	28	I/1	10-26	79,73	20,27	2,34
	Deponija	29	I/2	65-124	87,79	12,21	5,98
	Deponija	30	II	124-139	78,44	21,56	3,44
	Deponija	31	Gso,r	139-200	94,74	5,26	3,27
nici					78,00	22,00	2,87
					Standardna devijacija 11,75		

Na osnovu dostupnih literaturnih podataka, zakonski propisane maksimalno dozvoljene količine ugljovodonika u zemljištu se u svetu kreću od 0, 1 do 2, 5 g/kg. Kako kod nas nije definisan kvalitet zemljište u pogledu sadržaja UU primeniće se standard za maksimalno dozvoljenu količinu UU od 2, 5 g/kg kako je definisano u SAD-u u državi Masačusetes.

Prosečan sadržaj UU u svim uzorcima zemljišta uzetim na ovom lokalitetu je 2, 87 g/kg i kreće se od 1, 54 g/kg do 5, 98 g/kg. Sedam od ukupno petnaest uzoraka, ima koncentraciju UU veću od 2, 5 g/kg. Svi uzorci zemljišta uzeti sa površine deponije kao i uzorak autohtonog zemljišta su manji od 2, 5 g/kg. Ovo praktično znači da su biotički faktori uticali da se sadržaj UU smanji najpre u površinskom sloju. U uzorcima zemljišta uzetim po dubini uočava se ravnomeran raspored ugljovodonika po slojevima što bi značilo da je deponija na neki način homogenizovana.

Prosečan udeo alifatičnih ugljovodonika je 78, 00 % (s. d. 11, 75) i kreće se u opsegu od 57, 71 % do 94, 74 %. Prosečan udeo aromata je 22, 00 % (s. d. 11, 75) i kreće se u opsegu od 5, 26 % do 28, 46 %. Nađene vrednosti su u saglasnosti sa literaturnim navodima (Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group, 1997, 1998, 1999). Može se uočiti da je udeo alifatičnih ugljovodonika viši u dubljim slojevima zemljišta što znači da alifatična jedinjenja migriraju u dublje slojeve u većoj meri nego aromati.

Voda

Na deponiji Vojvoda Step 1 uzeto je dva uzorka podzemne vode iz pedoloških profila sa dubine od oko 6, 5 m.

Rezultati ispitivanja podzemne vode na lokalitetu Vojvoda Step 1 prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Sadržaj ukupnih ugljovodonika (UU) u vodi na lokalitetu Vojvoda Step 1, mg/dm³

Lab. Br. V-3/04	Opis	Poreklo uzorka	Dubina M	UU* mg/dm ³
	Podzemna	Profil 1	Autohtono	6,5 m 16,7
	Podzemna	Profil 2	Deponija	6,6 m 9,0

5 mg/dm³

Sadržaj UU u podzemnoj vodi u dva ispitana uzorka je 16, 7 mg/dm³ i 9, 0 mg/dm³ ukazuje da je nafta sa površine deponije stigla do podzemne vode. Standard za podzemne vode u SAD-a propisuje da je u vodi koja je udaljena više od 100 m od mogućih izvorišta vode za piće dozvoljeno 50 mg UU/dm³, dok je za vodu koja bi mogla da se koristi kao izvor vodosnabdevanja maksimalna dozvoljena količina 1 mg/dm³ (CERL Special Report, 2000).

Deponija Vojvoda Step 2

Zemljište

Na deponiji Vojvoda Step 2 uzeto je ukupno 14 uzoraka zemljišta. Površina deponije je pokrivena sa pet prosečnih uzoraka uzeta do dubine 0-30 cm označenih sa Sonda 1, 2, 3, 4 i 5. Takođe je uzeto zemljište do dubine od 170 cm pedološkog profila otvorenog na deponiji. Uzorak zemljišta lab. broj 21 uzet je agrohemijском sondom sa obradive površine udaljene 50 m od deponije. Takođe je otvoren i pedološki profil na autohtonom zemljištu udaljenom od deponije 50 m. Rezultati ispitivanja sadržaja UU prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Sadržaj ukupnih ugljovodonika (UU) u zemljištima na lokalitetu Vojvoda Step 2, g/kg

Opis uzorka	Poreklo uzorka	Laboratorijski broj	Horizont/sloj	Dubina Cm	Humus %	Udeo ALU* %	Udeo ARU** %	sadržaj UU g/kg
Sonda	Autohtono	21		0-30		92,48	7,52	2,40
Sonda 1	Deponija	32	-	0-30		90,10	9,90	72,86
Sonda 2	Deponija	33	-	0-30		91,14	8,86	82,03
Sonda 3	Deponija	34	-	0-30		68,79	31,21	21,50
Sonda 4	Deponija	35	-	0-30		83,66	16,34	23,71
Sonda 5	Autohtono	36	-	0-30		56,77	43,23	2,59
Profil 1	Autohtono	37	Aor	0-30		35,53	64,47	1,22
	Autohtono	38	A	30-58		69,62	30,38	1,04
	Autohtono	39	ACG	58-96		58,01	41,99	0,73
	Autohtono	40	CGso	96-126		46,23	53,77	1,12
	Autohtono	41	Gr	126-170		28,65	71,35	7,03
Profil 2	Deponija	42	I	0-30		73,40	26,60	88,94
	Deponija	43	II	30-60		67,46	32,54	6,26
	Deponija	44	III	60-120		84,87	15,13	39,51
nici						65,71	34,29	
					Standardna devijacija 20,04			

Na osnovu dostupnih literaturnih podataka, zakonski propisane maksimalno dozvoljene količine ugljovodonika u zemljištu se u svetu kreću od 0, 1 do 2, 5 g/kg. Kako kod nas nije definisan kvalitet zemljište u pogledu sadržaja UU primeniće se standard za maksimalno dozvoljenu količinu UU od 2, 5 g/kg kako je definisano u SAD-u u državi Masačusetes.

Određivanje sadržaja ugljovodonika u podzemnoj vodi i zemljištu izvedeno je gasnom hromatografijom pentanskog ekstrakta. Nađene koncentracije ukupnih ugljovodonika u zemljištu na lokalitetu, na lokalitetu Vojvoda Stepa I su u intervalu od 1, 54 g/kg do 5, 98 g/kg i na lokalitetu Vojvoda Stepa II od 21, 50 pa do 88, 94 g/kg. Zemljište deponije Vojvoda Stepa II treba da se rekultivira adekvatnom metodom i da se nivo UU spusti na prihvatljivi nivo od 2, 5 g/kg.

Koncentracija ukupnih ugljovodonika u vodi se kretala u intervalu od 6, 8 mg/dm³ do 44, 3 mg/dm³. Limit detekcije primenjene metode za vodu je 5 mg/dm³. Standard za podzemne vode u SAD-a propisuje da je u vodi koja je udaljena više od 100 m od mogućih izvorišta vode za piće dozvoljeno 50 mg/dm³ ukupnih ugljovodonika, dok je za vodu koja bi mogla da se koristi kao izvor vodosnabdevanja, maksimalna dozvoljena količina 1 mg/dm³ (CERL Special Report, 2000). Ako se primeni ovaj standard ne postoji opasnost po vodosnabdevanje jer u blizini nema naselja.

Nafta i proizvodi od nafte su komplikovane smeše čistih ugljovodonika sa jedinjenjima ugljovodonika i sumpora, azota, kiseonika i relativno malo metala. Kompleksnost smeše raste sa povećanjem broja ugljenika. Benzin ima manji broj jedinjenja u svom sastavu nego dizel. Na primer: molekul sa 10 atoma ugljenika može da ima 75 različitih kombinacija, dok molekul sa 20 ugljenika ima 366319 mogućih kombinacija. Zbog ovoga je nemoguće identifikovati svako jedinjenje pojedinačno. Zato se izvodi frakcionisanje gde se određuje udeo frakcija koje imaju slične fizičko-hemijske osobine. Pretpostavka je da će se jedinjenja sličnih fizičko-hemijskih osobina u prirodi ponašati na sličan način. Poznavajući odnose frakcija moguće je predložiti odgovarajuće mere u cilju smanjenja ili uklanjanja nafte iz zemljišta ili vode. Važno je da se nafta u životnoj sredini ne tretira kao jedna homogena supstanca.

Nafta u zemljištu

Kada nafta dospe u zemljište širi se u druge delove ekosistema, isparavanjem u vazduh i ispiranjem u podzemnu vodu. Jedan litar benzina može da kontaminira 2 miliona m³ podzemne vode.

Nafta je generalno govoreći, smeša isparljivih jedinjenja različitog napona pare. Isparavanje lako isparljivih jedinjenja nižih molekulskih masa dovodi do promene viskoziteta i specifične mase preostale tečne ne-vodene faze u porama zemljišta. Različite fizičko-hemijske osobine komponenti nafte dovode do različite distribucije jedinjenja nafte u životnoj sredini. Redistribucija nafte u zemljištu zavisi od abiotičkih i biotičkih faktora. Abiotički faktori su sorpcija, isparavanje, transformisanje i transport. Molekuli ugljovodonika se adsorbuju na mineralne i čestice organske materije iz nevodene tečnosti, para ili iz vodene faze. Molekuli ugljovodonika mogu da isparavaju iz nevodene tečnosti ili da se desorbuju sa čestica zemljišta. Ugljovodonici mogu da se translociraju kao nevodena tečnost, kao para ili kao vodeni rastvor ugljovodonika male koncentracije.

Ako je količina ugljovodonika u zemljištu veća nego kapacitet zemljišta za zadržavanje ugljovodonika tada će se ugljovodonici translocirati u niže slojeve kao posebna ne vodena faza. Kapacitet zemljišta za zadržavanje ugljovodonika zavisi od fizičkih i hemijskih osobina zemljišta (sadržaj vlage, tekstura i sadržaj organske materije).

Povećanjem vlage zemljišta transport u parnu fazu opada kao i zadržavanje u porama zemljišta, sorpcija na čestice zemljišta se smanjuje što rezultuje povećanom mobilnošću tečnoscimase ugljovodonika. (Fine i sar. 1997)

Nafta u podzemnoj vodi

Ugljovodonici su slabo rastvorljivi u vodi i u zavisnosti od specifične težine plivaju na vodenoj površini ili odlaze u dublje slojeve akvifera pa se i ne mogu detektovati ukoliko je uzorak vode uzet iz viših slojeva akvifera.

Rastvorljivost ugljovodonika u vodi opada sa porastom molekulske mase jedinjenja. Organska jedinjenja prisutna u vodi i pri veoma niskim koncentracijama mogu biti vrlo toksična jer se zbog izražene hidrofobnosti (nerastvorljivosti u vodi) akumuliraju u tkivima živih organizama (bubrez i jetra)(Toxicological profile, 1999).

Alifatična i aromatična jedinjenja se različito ponašaju u prirodi. Aromati su rastvorljiviji u vodi i malo manje isparljivi od odgovarajućih alifatičnih jedinjenja ekvivalentnog broja C atoma.

Regulativa ugljovodonika u zemljištu i vodi

U našoj zemlji sadržaj nafte u vodi je regulisan Pravilnikom o opasnim materijama u vodama objavljenom u "Službenom glasniku SRS" broj 31/82. U pravilniku je navedena maksimalna količina "nafte sumporovite" 0, 05 mg/dm³ za vode I i II klase, dok je vrednost za vode III i IV klase 0, 3 mg/dm³. Takođe je regulisan i sadržaj "nafta ostala" i ograničena je na iste vrednosti kao i za sumporovitu naftu. Pošto je granica detekcije metode gasne hromatografije koja je primenjena u ovom istraživanju 5 mg/dm³. Ove vrednosti ne mogu biti korišćene za analizu dobijenih rezultata.

U Koreji je u podzemnoj vodi dozvoljeno 0, 6 mg/dm³ (TEX toluol+etilbenzen+o, p, m-ksilol) (Lee i Lee, 2003). Australijski propisi za kvalitet površinske vode (Victorian State Environmental Protection Guidelines) definišu maksimalno dozvoljene količine za BTEX 0, 25 mg/dm³ i za n-alkane 10 mg/dm³ (Guerin i sar. 2002).

Sadržaj ukupnih ugljovodonika u zemljištu nije definisan zakonom u našoj zemlji.

U Meksiku je sadržaj UU u zemljištu ograničen na 2 g/kg (Rosario i sar, in press 2004).

U Kaliforniji je definisani nivo od 0, 1 gUU/kg do kojeg je rekultivacijom potrebno dovesti kontaminirano zemljište (CRWQCBSFBR, 1997).

U SAD-u u državi Masačusets dozvoljena količina UU je 0, 5 g/kg u zemljištu koje se neposredno koristi za ljudske aktivnosti, dok je za ostala zemljišta dozvoljeno 2, 5 g/kg. U vodi koja bi se mogla koristiti kao izvor vode za piće kao i u podzemnoj vodi koja je locirana u krugu od 100 m od privatnih izvora vode za piće, dozvoljeno je 1 mg UU/dm³. U podzemnoj vodi koja je udaljena više od 100 m od mogućih izvorišta vode za piće dozvoljno je 50 mg UU/dm³ (CERL Special Report, 2000).

U Luizijani je definisana dozvoljena količina ugljovodonika dizel opsega u zemljištu za rezidencijalnu upotrebu 65 mg/kg, u zemljištu za industrijsku upotrebu 510 mg/kg. Takođe je definisana količina ugljovodonika koja se može naći u zemljištu i koja ne ugrožava podzemnu vodu i iznosi 65 mg/kg. Maksimalno dozvoljena količina ugljovodonika dizel opsega u podzemnoj vodi je 0, 15 mg/dm³ (RECAP, 2003).

U Merilendu je dozvoljena količina ugljovodonika dizel opsega u zemljištu za rezidencijalnu upotrebu 230mg/kg, a u zemljištu za ne rezidencijalnu upotrebu 620 mg/kg. Maksimalno dozvoljena količina u podzemnoj vodi je 0, 047 mg/dm³ (Stete of Maryland, 2001)

Ugljovodonici u zemljištu i vodi

Pregledom dostupne literature nađene su veoma različite vrednosti sadržaja ugljovodonika u zemljištu, vodi i mulju. Ispitivanja su podeljena na lako isparljivu frakciju BTEX sa

ili bez benzena, i ekstraktabilnu frakciju koja može da bude sadržaj ukupnih ugljovodonika (UU) i ako se primeni selektivna ekstrakcija, sadržaj PAH-ova.

U podzemnoj vodi industrijske zone Scula, Koreja, u blizini podzemnih rezervoara naftnih derivata, ispitivan je ukupan sadržaj toluola, etil-benzena i ksilola (TEX). Analizirano je 53 uzorka podzemne vode i nađene su količine TEX u intervalu od 1 – 924 mg/dm³. (Lee i Lee, 2003). U Kanadi je ispitivan akvifer koji se koristi za vodosnabdevanje. U prvom vodonosnom sloju (0-5 m) nađena je koncentracija UU 1, 070 mg/dm³, dok je na dubini od 15 -60 m nađena količina UU 0, 13 mg/dm³. Analiza je obuhvatila i ispitivanje BTEX i dobijena je količina 0, 155 mg/dm³ za vodu dubine 0-5 m i 0, 0026 mg/dm³ za vodu 15-60 m dubine (Wang i sar. 2002.)

U zemljištu kontaminiranom benzinom i dizelom u Meksiku nađene su količine UU u intervalu od 3, 037 g/kg do 17, 238 g/kg (Rosario i sar, 2004).

Naftna industrija je godinama izvor zagađivanja Arabijskog zaliva ugljovodonicima. U 77 uzoraka sedimenta Arabijskog zaliva nađeno je prosečno 76, 070 mg UU /kg sedimenta sa maksimalnom vrednošću od 1448, 44 mg/kg (Massoud i sar. 1996).

U podzemnoj vodi prve izdani koja se nalazi u blizini izvorišta zagađenja ugljovodonicima i koja je nivoom povezana sa obližnjom rekam maksimalne nađene količine UU i BTEX-a su 1000 mg/dm³ i 25 mg/dm³ (Guerin i sar. 2002)

Podzemna voda uzeta iz akvifera ispod postrojenja za proizvodnju prirodnog gasa u Uiterburenu, Holandija, kontaminirana je sa BTEX kao rezultat curenja gasnog kondenzata. Nađene su koncentracije BTEX preko 20 mg/dm³ (Morgan i sar. 1993)

Podzemni rezervoari benzina u gradu Hauwari u Kanadi, nakon curenja koje je trajalo 14 godina, kontaminirali su i zemljište i podzemnu vodu. Nađena koncentracija BTEX u zemljištu na dubini od 5 m je 10 mg/kg, dok je koncentracija u podzemnoj vodi bila veća od 5 mg/dm³ (Khan i sar. 2003).

MATERIJALI I METODE

Određivanje sadržaja ugljovodonika u podzemnoj vodi i zemljištu izvedeno je gasnom hromatografijom pentanskog ekstrakta. Uzorci vode su ekstrahovani bez prethodnog filtriranja. Kao ekstrakciono sredstvo, pentan je korišćen zbog daljeg razdvajanja ekstrakta na alifatičnu i aromatičnu frakciju. Korišćena gasno-hromatografska metoda omogućuje određivanje sadržaja ukupnih naftnih ugljovodnika i to od n-heksana (C₆) do n-pentatria-kontana (C₃₅) koji ključaju na približno 70 °C do 500 °C. Takođe su uključeni benzin, dizel, neke frakcije težih goriva i ulja za podmazivanje. Metoda je bazirana na USEPA metodama SW846: (USEPA Test method for evaluation of solid waste, 3rd Edition, 1996) 8000, 8015, 8100 i 3611B. Za detekciju je korišćena gasna hromatografija uz plameno jonizacioni detektor i kolonu SPB 1 Thin film 30 m x 0, 53 x 0, 1 µm. Uslovi rada gasnog hromatografa: inicijalna temperatura 30 °C u trajanju od 5 minuta, porast temperature 20 °C/min do finalne temperature 320 °C uz finalno vreme 15 minuta ili produženo u zavisnosti od retencionog vremena C₃₅. Temperature injektora i detektora 320 °C. Kalibracioni rastvori su analizirani pre i posle serije analiza i prosečan faktor odgovora je korišćen za izračunavanje uz zbir svih površina pikova na hromatogramu. Granica detekcije ove metode je za vodu 5 mg/dm³, za 50 mg/kg.

Uprkos tome, u praksi su obuhvaćeni ukupni ugljovodnici (UU), definisani kao suma svih

njenja. Praktično su uključena sva jedinjenja koja se mogu eluirati sa nepolarne gasne hromatografske kolone kao oštri pikovi. Ova jedinjenja su pored alifatičnih i policikličkih aromatičnih ugljovodonika (PAH) takođe i hlorisani ugljovodnici i pesticidi, ftalati, organofosfatni estri, nitrozamini, haloetri, aldehidi, etri, ketoni, anilini, piridini, nitroar i fenoli. Prečišćavanjem ekstrakta na aluminijum oksidu uklanjaju se neke od interferirajućih materija.

Određen je i procentualni udeo alifatičnih (ALU) i aromatičnih (ARU) ugljovodonika u odnosu na ukupni sadržaj ugljovodonika. ALU I ARU su definisani kao one komponente od C₆ do C₃₅ koje su detektovane nakon razdvajanja pentanskog ekstrakta na dve frakcije na koloni aluminijum oksida.

Određivanje gasnom hromatografijom ne uključuje komponente sa manje od šest ugljenikovih atoma. Sveže napravljen benzin sadrži čak 25 % jedinjenja ispod C₆ jedinjenja su veoma isparljiva i zbog toga se najčešće i ne nalaze u uzorku ili se eluiraju ili sa pikom rastvarača. Ovom metodom takođe nisu određena polarna jedinjenja prisutna u nafti. (molekuli koji sadrže N, S, O) i koja su suviše reaktivna da bi prošla kroz hromatografsku kolonu i stigla do detektora.

Pošto je nafta prirodno smeša velikog broja jedinjenja i njihovih izomera koji su prisutni u bliskim tački ključanja na hromatogramu se može uočiti "grba" nerazdvojenih pikova. Uprkos tome, u praksi su to svakako sastojci nafte integracija je izvedena metodom "bazna linija-bazna linija"

REZULTATI I DISKUSIJA

Deponija Vojvoda Stepa 1

Zemljište

Na deponiji Vojvoda Stepa 1 uzeto je ukupno 15 uzoraka zemljišta. Površina deponije je pokrivena sa četiri prosečna uzorka uzeta do dubine od 30 cm označenih sa Sonda 1, 2, 3 i 4. Takođe je uzeto zemljište do dubine od 220 cm iz dva pedološkog profila otvorene deponije. Uzorak površinskog zemljišta obeležen sonda 5 uzet je sa autohtonog zemljišta udaljenog 50 m od deponije. Rezultati ispitivanja sadržaja UU prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Sadržaj ukupnih ugljovodonika (UU) u zemljištima na lokalitetu Vojvoda Stepa 1, g/kg

Opis uzorka	Poreklo uzorka	Laboratorijski broj	Horizont/sloj	Dubina Cm	Humus %	Udeo ALU* %	Udeo ARU** %
Sonda 1	Deponija	17	-	0-30		61,41	38,59
Sonda 2	Deponija	18	-	0-30		69,31	30,69
Sonda 3	Deponija	19	-	0-30		92,82	7,18
Sonda 4	Deponija	20	-	0-30		73,14	26,86
Sonda 5	Autohtono	21	-	0-30		92,48	7,52

Zemljište deponije u površinskom sloju 0-30 cm sadrži visoke koncentracije UU od 21, 50 pa do 88, 94 g/kg. Ugljovodonici se na dubini od 60-120 cm nalaze u koncentraciji od 39, 51 g/kg. Sadržaj UU na autohtonom i oraničnom zemljištu od 0, 73 do 2, 4 g/kg. predstavlja količinu koja se prirodno može detektovati ovom metodom i ne predstavlja zagađenje. Sadržaj UU u zemljištu deponije je visok i trebalo bi primeniti posebne mere da se ovaj sadržaj smanji na prihvatljivi nivo od 2, 5 g/kg.

Povišen sadržaj UU 7, 03 g/kg u uzroku zemljišta uzetom sa autohtonog zemljišta na dubini od 126-170 cm ukazuje da je do kontaminacije ovako dubokog sloja moglo doći došlo preko podzemne vode.

Prosečan udeo alifatičnih ugljovodonika je 65, 71 % (s. d. 20, 04) i kreće se u opsegu od 28, 65 % do 92, 48 %. Prosečan udeo aromata je 34, 29 % (s. d. 20, 04) i kreće se u opsegu od 7, 52 % do 71, 35 %. Nađene vrednosti su u saglasnosti sa literaturnim navodima (Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group, 1997, 1998, 1999). Može se uočiti da postoji određena raspodela alifatičnih i aromatičnih jedinjenja na površini deponije.

Voda

Na deponiji Vojvoda Stepa 2 uzeto je tri uzorka vode. Jedan uzorak je uzet iz pijezometra dubine 6. 6 m, a dva uzorka su površinske vode sa same deponije nastale taloženjem kišnice. Rezultati ispitivanja vode na lokalitetu Vojvoda Stepa 2 prikazani su u tabeli 4.

Tabela 4. Sadržaj ukupnih ugljovodonika (UU) u vodi na lokalitetu Vojvoda Stepa 2, mg/dm³

Lab. br. V-3/04	Opis		Poreklo uzorka	Dubina M	UU ^a mg/dm ³
5	Površinska	Kišnica	Deponija	-	6,8
6	Površinska	Kišnica	Deponija	-	44,3
7	Podzemna	Pijezometar	Pored Deponije	6,6 m	23,6

^a Limit detekcije metode 5 mg/dm³

Kako je površina deponije opterećena značajnom količinom UU logično je da će se oni naći i u površinskoj i u podzemnoj vodi u blizini deponije. Sadržaj UU u dva ispitana površinska uzorka je 6, 8 mg/dm³ i 44, 3, 0 mg/dm³ ukazuje da se nafta sa površine deponije rastvara u površinskoj vodi. U uzorku vode iz pijezometra sadržaj je 23, 6 mg/dm³. Ovo znači da deponija zagađuje prvi vodonosni sloj. Standard za podzemne vode u SAD-u propisuje da je u vodi koja je udaljena više od 100 m od mogućih izvorišta vode za piće dozvoljeno 50 mg UU/dm³, dok je za vodu koja bi mogla da se koristi kao izvor vodosnabdevanja maksimalna dozvoljena količina 1 mg/dm³ (CERL Special Report, 2000). Ukoliko u blizini većoj od 100 m nema naseljenog mesta, deponija ne predstavlja opasnost po vodosnabdevanje. Ukoliko u blizini deponije postoje salaši, ne bi trebalo da koriste podzemnu vodu za piće bez prethodne provere da li je sadržaj UU u njihovom bunaru manji od 1 mg/dm³.

UČAK

ie se nalazi u neposrednoj blizini mesta gde se vrši eksploatacije nafte,

na minimum, a kada se eksploatacija završi potrebno je primeniti adekvatne mere i zemljište dovesti u upotrebljivo stanje. Napuštena mesta za eksploataciju nafte se najčešće pretvaraju u divlje deponije otpada, čime se još doprinosi degradaciji zemljišta. Zemljišta deponija VS1 i VS2 su upravo u ovoj fazi, zapuštena i dodatno opterećena otpadom. Prosečan sadržaj UU deponije Vojvoda Stepa 1 je 2, 87 g/kg i nalazi se u prihvatljivim granicama te ga nije potrebno posebno rekultivirati. Ovo nije slučaj sa deponijom VS2 gde je UU u zemljištu visok i prosečno iznosi 47, 3 g/kg i trebalo bi primeniti posebne mere da se ovaj sadržaj smanji na prihvatljivi nivo od 2, 5 g/kg.

Podzemna voda deponije Vojvoda Stepa 1 sa prosečnim nađenim sadržajem UU od 12, 85 mg/dm³ ne predstavlja opasnost za akvifer koji bi se koristio za vodosnabdevanje. Ukoliko u blizini deponije postoje salaši, ne bi trebalo da koriste podzemnu vodu za piće bez prethodne provere da li je sadržaj UU u njihovom bunaru manji od 1 mg/dm³.

U uzorku vode iz pijezometra sadržaj UU je 23, 6 mg/dm³. Ovo znači da deponija zagađuje prvi vodonosni sloj. Ukoliko u blizini većoj od 100 m nema naseljenog mesta, deponija ne predstavlja opasnost po vodosnabdevanje. Međutim visok sadržaj UU u zemljištu deponije dugo će biti izvor kontaminacije podzemne vode ovim jedinjenjima ukoliko se ne izvede rekultivacija zemljišta deponije.

LITERATURA

- USEPA Test method for the Evaluation of Solid Waste (SW-846), 3 rd Edition, 1996.
- Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group Series, Volume 1, "Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media", march 1998, Amherst Scientific Publishers.
- Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group Series, Volume 3, "Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations", july 1997, Amherst Scientific Publishers.
- Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group Series, Volume 4, "Development of Fraction Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)", 1997, Amherst Scientific Publishers.
- Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group Series, Volume 5, "Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Release Sites: Implementing the Working group Approach", june 1999, Amherst Scientific Publishers.
- Pravilnik o opasnim materijama u vodama, "Službeni glasnik SRS" broj 31/82
- CERL Special Report 96/61, april 1996, Revised May 2000, The Environmental Assessment and Management (TEAM) Guide, Massachusetts Supplement, US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center.
- JIN-YONG LEE, KANG-KUN LEE (2003): Viability of natural attenuation in a petroleum-contaminated shallow sandy aquifer, Environmental pollution 126, 204-212.
- ROSARIO ITURBE, LUIS G. TORRES, CARLOS R. FLORES, CALUDIS CHAVEZ, GUALDUPE BAUTISTA (2004): Remediation of TPH/PAHs Contaminated Soil Using Soil Washing.
- California Regional Water Quality Control Board San Francisco Bay Region (CRWQCBSFBR), 1997. Waste discharge requirement for United States Navy. Mare Island Soil Treatment Facility. Building A-285, Vallejo, Solono County.
- WANG ZHENDI, K. LI, M. FINGAS, L. SIGOUIN, L. MENARD (2002): Characterisation and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques, Journal of Chromatography A, 971, 173-184.
- MASSOUD M. S., F. AL-ABDALI, A. N. AL-GHADBAN, M. AL-SARWAI (1996): Bottom Sediments of the Arabian gulf-II TPH and TOC components as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick, Environmental Pollution, Vol 93, No 3

13. GUERIN F. T., S. HORNER, T. MCGOVERN, B. DAVEY (2002): An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater, *Water Research*, 36, 15-24.
14. MORGAN P., S. T. LEWIS, R. J. WATKINSON (1993): Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in gas-condensate-contaminated ground-water, *Environmental Pollution*, 82, 181-190.
15. KHAN F. I., T. HUSAIN (2003): Evaluation of a petroleum hydrocarbon contamination site for natural attenuation using "RBMNA" methodology, *Environmental Modelling & Software*, 18, 179-194.
16. FINE P., E. R. GRABER, B. YARON (1997): Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes, *Soil Technology*, 10, 133-153.
17. Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), U. S. Department of Health and human services, Public Health Service, Agency for toxic substances and Disease Registry, september 1999.
18. RECAP-Risk Evaluation/ Corrective Action Program, Louisiana Department of Environmental Quality, Corrective Action Group, October 20, 2003.
19. State of Maryland, Department of the Environment, Cleanup Standards for the Soil and Groundwater, Intem Final Guidance, Update no. 1, August 2001.

Re
Ba
im
bli
bo
sto
pro
mo
osi
des

Klj

E

Sun
dun
wat
aga
sod
trat
drill
subs
min
conc

Key

UVOD

Prili
njenog c
mulja-is
izrade bu
, koristi s
materijal.
bušotine
nastao isp
marne isp
U sv
kojoj se v
ski tip ko