

Electra

Pod pokroviteljstvom:

Ministarstva rudarstva i energetike,
Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja,
Ministarstva životne sredine i prostornog planiranja
održana je

ŠESTA REGIONALNA NAUČNO-STRUČNA KONFERENCIJA O SISTEMU UPRAVLJANJA ZAŠTITOM ŽIVOTNE SREDINE U ELEKTROPRIVREDI

Organizatori:

JP Elektroprivreda Srbije
MH Elektroprivreda Republike Srpske
Tehnološko-metalurški fakultet
Forum Kvaliteta
Privredna komora Srbije

Beograd, 2011

Electra

FORUM KVALITETA

Asocijacija za globalna pitanja kvaliteta

Predsednik:

Mr Franja Čoha

Glavni i odgovorni urednik:

Božidar Janićijević, dipl.hem.

Kompjuterski prelom:

Radoslava Kovački, dipl. ing. el.

Štampa:

Forum kvaliteta, Beograd

Tiraž:

300 primeraka

Sva prava zadržana.

Radovi su štampani u izvornom obliku uz neophodnu tehničku obradu. Autori odgovaraju za svoje stavove i saopštene podatke. Nijedan deo ove publikacije ne može biti reprodukovan, presniman ili prenešen bez pristanka autora.

Zahvaljujemo se Ministarstvu nauke i tehnološkog razvoja na finansijskoj podršci

P O Č A S N I O D B O R

Prof. dr Nikola RAJAKOVIĆ, dipl. ing, Državni sekretar, Ministarstvo rudarstva i energetike

Aleksandar VESIĆ, dipl. ing, Pomoćnik ministra - Ministarstvo životne sredine i prostornog planiranja

Dragomir MARKOVIĆ, dipl. ing, Generalni direktor JP EPS

Slobodan MITROVIĆ, dipl. ing, zamenik direktora - Direkcija za strategiju i investicije JP EPS

Aleksandar JAKOVLJEVIĆ, dipl. ing, Direktor - Sektor za strategiju - Direkcija za strategiju i investicije JP EPS

Mihajlo GAVRIĆ, dipl. ing, Direktor - Sektor za zaštitu životne sredine - Direkcija za strategiju i investicije JP EPS

Branislava MILEKIĆ, dipl. ecc, Generalni direktor MH EP RS

Vladislav VLADIČIĆ, dipl. hem, Izvršni direktor za razvoj i investicije MH EP RS

Branko GRK, dipl. ing. el, Direktor direkcije - Sektor za razvoj MH EP RS

P R O G R A M S K I O D B O R

Dr Saša MILETIĆ, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd

Dr Radmila ŽIVOJINOVIĆ, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd

Prof. dr Ivanka POPOVIĆ, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Prof. dr Ljubinka RAJAKOVIĆ, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Prof. dr Mirjana RISTIĆ, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

dr Emilija BOTI RAIČEVIĆ, Rudarski institut, Beograd

Prof dr Boško GAJIĆ, Poljoprivredni fakultet, Beograd

Prof dr Jovan DESPOTOVIĆ, Građevinski fakultet Beograd

Prof. dr Miroslav VRVIĆ, Hemijski fakultet , Beograd

Dr Slobodan TOŠOVIĆ, Gradski zavod za javno zdravlje, Beograd

Dr Miroslav KOMLJENOVIĆ, Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd

Doc. dr Đorđe JOVANOVIĆ, Fakultet za menadžment, Novi Sad

Mr Dušan STOKIĆ, Privredna komora Srbije, Beograd

Mr Milan STEPANOVIĆ, dipl. ing, PD HE Đerdap, Kladovo

Božidar JANIĆJEVIĆ, dipl. hem, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd

Aleksandra ČANAK NEDIĆ, dipl. ing, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd

Dragan VUKOTIĆ, dipl. ing, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd

Tomislav PERUNIČIĆ, dipl. ing, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd

Snežana ANDRIĆ, dipl. ing, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd

Milka DOMAZET, dipl. ing, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd
Dragica KISIĆ, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd
Sunčica JOVANOVIĆ, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd
Nevenka MILIĆEVIĆ, dipl. ing, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd
Vesna ŽIVKOVIĆ, dipl.ing. JP Elektroprivreda Srbije, Beograd
Ljiljana VUKOTIĆ, dipl.ing. JP Elektroprivreda Srbije, Beograd
Vladimir RADONJIĆ, dipl.ing. JP Elektroprivreda Srbije, Beograd
Vukica POPADIĆ, dipl. ing, PD RB Kolubara, Lazarevac
Slađana MARKOVIĆ, dipl. ing, PD TE KO Kostolac
Marina TRAILOVIĆ, dipl. menadžer, PD Centar, Kragujevac
Predrag STOJILJKOVIĆ, dipl. ing, PD Jugoistok, Niš
Tatjana ŽIVKOVIĆ, dipl. prav, Sekretarijat za inspeksijske poslove, Beograd
Igor VAVIĆ, dipl. ing, Pokrajnski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj, Novi Sad

Prof. dr Dušanka STOJANOVIĆ, Tehnološki fakultet, Banja Luka
Prof. dr Vesna MARIĆ, Ekonomski fakultet, Banja Luka
Prof. dr Zdravko MILOVANOVIĆ, Mašinski fakultet, Banja Luka
Dr Stojan SIMIĆ, Rafinerija ulja Modriča, Modriča
Dr Dušan JOVANDIĆ, Klinički centar, Banja Luka
Radonja PJEŠIĆ, dipl. ecc, Elektroprivreda Republike Srpske, Trebinje
Koraljka KOVAČEVIĆ-MARKOV, dipl. ing, MH Elektroprivreda Republike Srpske, Trebinje

ORGANIZACIONI ODBOR

Mihajlo GAVRIĆ, dipl. ing, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd, predsednik
Božidar JANIĆIJEVIĆ, dipl. hem, JP Elektroprivreda Srbije, Beograd potpredsednik
Marina DONIĆ, dipl.ing, Institut za standardizaciju, Beograd
Mr Franja ČOHA, Forum Kvaliteta, Beograd
Radoslava KOVAČKI, dipl. ing. el, Vojvodinaput-Bačkaput, Novi Sad, sekretar
Andrej ČOHA, ARA, Beograd

BIOREMEDIJACIJA U SISTEMU UPRAVLJANJA ZAŠTITOM ŽIVOTNE SREDINE-NAŠA ISKUSTVA I PRIMERI

Mr Vladimir P. BEŠKOSKI, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Centar za hemiju., Beograd
Dr Gordana GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, Mr Mila ILIĆ, Mr Jelena MILIĆ, Mr Srđan MILETIĆ,
Prof. dr Miroslav M. VRVIĆ, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Centar za hemiju., Beograd

1. UVOD

Nafta, njeni derivati i proizvodi kompleksa petrohemijske industrije su ključni energenti i sirovine za proizvodnju, a samim tim i najmasovnije se upotrebljavaju u svim domenima života i rada.

Do kontaminacije zemljišta i voda naftom i derivatima dolazi pri slučajnom izlivanju u eksploataciji, transportu, preradi, skladištenju i korišćenju. Samo 10 % zagađenja potiče od velikih incidentnih izlivanja, koji uslovljavaju kontaminaciju obala mora, jezera ili vodotokova i privlače značajnu medijsku pažnju.

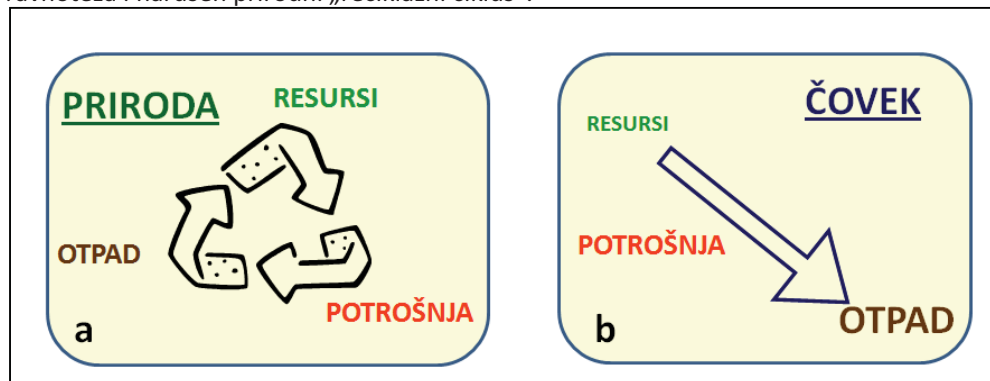
Teška ekonomska situacija u našoj zemlji, primena zastarelih tehnologija, bombardovanje naftnih postrojenja, nepostojanje i nepoštovanje zakonske regulative doveli su do postojanja brojnih mesta u životnoj sredini koje su zagađena širokim spektrom zagađujućih supstanci u prvom redu naftnih derivata [1].

Po evidenciji Ministarstva životne sredine i prostornog planiranja u Srbiji postoji oko 240 fabričkih postrojenja koja proizvode opasni otpad i time svakodnevno zagađuju životnu sredinu. Najugroženija su područja u okolini termoelektrana sa pepelištima, fabrika raznih metala, hemijske industrije, rudarskih kopova. Zagađenost prirode u Srbiji je, najblaže rečeno, velika [[2]].

Važno je istaći da zagađujuće supstance sa mesta na koje su bačene ili izlivenе dospevaju u zemljište i vode, a zatim u biljke i životinje i preko lanca ishrane i do čoveka. Iako nevidljive golim okom njihovo toksično dejstvo je kumulativno, pa dugogodišnja izloženost dovodi do pada imuniteta i kancera, a neke deluju mutageno i teratogeno i na taj način ugrožavaju zdravlje budućih naraštaja.

Čovek je kroz istoriju sve više narušavao ekološku ravnotežu i sada koristi prirodna bogatstva i stvara otpad brže nego što Zemlja može da od njega napravi novi resurs. Dakle, prirodna homeostaza (Slika 1.) podrazumeva „reciklažni ciklus“ između resursa, njihove potrošnje i obnove.

Korišćenje prirodnih resursa-njihova potrošnja i generisanje otpada, sada i po svemu sudeći i u budućnosti, istina geografski neravnomerno raspoređeno, čovek je učinio potpuno neusaglašenim. Poremećena je prirodna ravnoteža i narušen prirodni „reciklažni ciklus“.



Slika 1. a) Prirodni „reciklažni ciklus“
b) Narušena prirodna ravnoteža kao posledica ljudske aktivnosti.

2. REMEDIJACIJA

Do skoro smatralo se da su prirodni kapaciteti za reciklažu neograničeni. Međutim razvoj industrijske civilizacije je doveo da količina generisanog otpada prevazilazi sposobnost prirode za samoprečišćavanjem. Stoga je neophodno izvršiti čišćenje zagađenih prostora, izlečenje i njihovo vraćanje u stanje pre zagađenja, odnosno remedijaciju.

U te svrhe su razvijene i primenjuju se brojne metode: fizičke, hemijske, fizičko-hemijske, pomoću njih se pokušava izvršiti ekstrakcija, kontrolisanje, transformacija štetnih supstanci [[3],[4]].

Međutim ovi postupci samo delom rešavaju problem.

Metode koje se danas često koriste su solidifikacija (stabilizacija-očvršćavanje) i kontrolisano spaljivanje. Tokom hemijske stabilizacije zagađivač se meša sa reagensima u cilju očvršćavanja i prevođenja u hemijski stabilnu formu. Ovim procesom nastaje otpad visokog strukturnog integriteta otporan na izluženje vodom čime se smanjuje njegova pokretljivost i omogućuje kontrolisano odlaganje. Solidifikacija se može izvesti upotrebom cementa, Silikata a ređe i manje uspešno upotrebom kalcijum-oksida. Ova tehnologija omogućava uspešan tretman kontaminacija teškim metalima i uobičajeno je da se manje koristi za tretman organskog otpada pošto je on nestabilan, podložan degradaciji a time mu je i mobilnost povećana. Erozija i difuzija mogu da dovedu do oslobađanja kontaminanta. Ovom tehnologijom se ne menja toksičnost zagađujuće supstance a organski zagađivači mogu i ispariti usled generisane toplote tokom reakcije solidifikacije. Otpad generisan ovom tehnologijom i odložen na deponiji zahteva višegodišnji monitoring.

Insineracija-spaljivanje je tehnologija koja se veoma često koristi za neutralizaciju i uništavanje organskih jedinjenja iz industrijskog otpada. Ova tehnologija podrazumeva zagrevanje otpada u prisustvu kiseonika u cilju spaljivanja i oksidacije organske supstance. Kritična komponenta sveukupnog procesa obrade otpada spaljivanjem je kontrola emisije gasova koji nastaju tokom procesa sagorevanja. Konačno energija koja se upotrebljava u ovom procesu kao i filteri za prečišćavanje otpadnih, emisionih gasova i predstavljaju najveći izdatak. Ova tehnologija je iz tog razloga veoma skupa. Treba istaći da sagorevanjem polihlorovanih bifenili (Polychlorinated Biphenyls – PCB) nastaju polihlorovani dioksini i furani, veoma toksične supstance.

Za obe navedene metode, ali i ostale koje su trenutno u upotrebi karakteristično je da kao posledica njihove upotrebe nastaje otpad koji zahteva kontrolisano odlaganje. Danas u Srbiji ne postoji deponije industrijskog otpada, već taj materijal završava na komunalnim deponijama. Na ovim deponijama ljudi često vrše prvi korak u manuelnoj reciklaži. Nije teško zamisliti šta sa takvim materijalom može da se desi na deponiji na kojoj se inače odlaže komunalni otpad, dakle smeće iz domaćinstava i koliko je kratak njegov put ponovo do životne sredine.

3. BIOREMEDIJACIJA

Priroda poseduje sopstvene sisteme za samoprečišćavanje. Kada se naftni ugljovodonici nađu slobodni u životnoj sredini bivaju podvrgnuti brojnim prirodnim procesima: rastvaranju, isparavanju, disperziji, fotohemijskoj oksidaciji, emulzifikaciji, adsorpciji na suspendovane čestice materijala i taloženju. Primarni mehanizam za uklanjanje štetnih supstanci iz životne sredine je biodegradacija ugljovodonika prirodnom populacijom mikroorganizama (MO) prisutnom na mestu zagađenja. Na taj način se naftni derivati transformišu i eliminišu iz životne sredine [5].

Tako su prirodni procesi koji se odvijaju u zemljištu ili vodi pod dejstvom mikroorganizama (bakterije, gljive, alge) biodegradacija i biotransformacija.

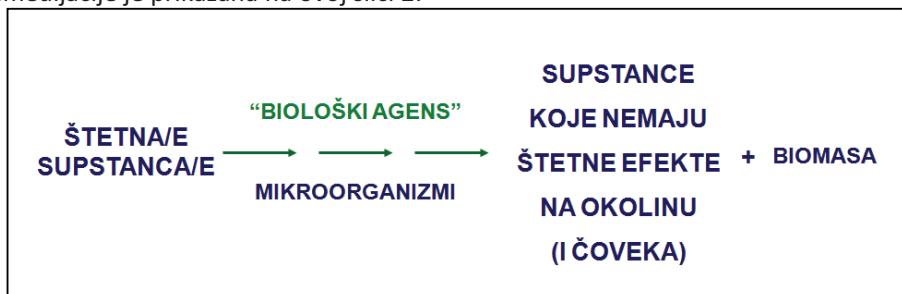
Bioremedijacija uz primenu MO je bioremedijacija u užem smislu, dok je uopšte primena “bioloških agenasa” za remedijaciju, kao što su biljke (fitoremedijacija), bioremedijacija u širem smislu. Mehanizmi fitoremedijacije su izuzetno složeni, ali i jako korisni ne samo zbog direktne remedijacije, već i zbog rekultivacije i revitalizacije tehnogeno narušenih sredina [6].

Bioremedijacija uz primenu mikroorganizama bi se sveobuhvatno mogla opisati kao: mikrobiološka degradacija, detoksikacija i mineralizacija zemljišta, površinskih i podzemnih voda i vazduha, kao i čvrstog, tečnog i gasovitog otpada od štetnih supstanci, a takođe i zagađivača. Ovom tehnologijom se uspešno

saniraju organski zagađivači (nafta i njeni derivati, pesticidi, deterdženti, polimeri, fenoli, organski rastvarači,...) veštačka đubriva, teški metali (npr. živa, kadmijum, olovo,...) i drugi toksični elementi i jedinjenja (arsen, cijanidi,...), otrovni gasovi (recimo vodonik-sulfid) i radionukleidi, na prvom mestu uranijum i plutonijum. Praktično, ne postoji ni jedan zagađivač, koji sa više ili manje uspeha ne može da se mikrobiološki transformiše, uključujući i zloglasne POPs (persistent organic pollutants).

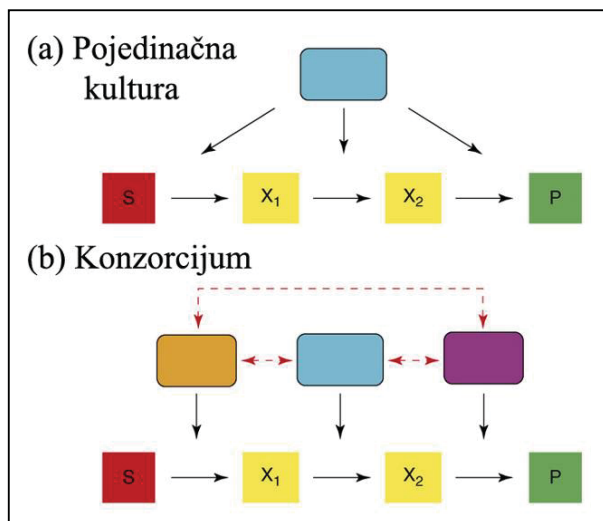
Danas je opšte prihvaćeno da je bioremedijacija savremena metoda kojom se optimizuju uslovi za rast mikroorganizama prisutnih u ekosistemu da bi se povećala brzina biološke razgradnje ugljovodonika[8,9,10]. Bioremedijacija se može realizovati na samom mestu kontaminacije (*in situ*), kao i van tog mesta i tada govorimo o *ex situ* bioremedijaciji.

Suština bioremedijacije je prikazana na ovoj slici 2:



Slika 2. Bioremedijaciona jednačina [7].

Štetne supstance predstavljaju hranu za mikroorganizme. One se dejstvom mikroorganizama prirodno prisutnih u zemljištu prevode do supstanci koje nemaju toksične efekte na čoveka i okolinu u jednoj seriji reakcija. Pojedini mikroorganizmi degradiraju određeni broj komponenti nafte, ali mešana populacija-konzorcijum, najčešće omogućava veći stepen degradacije. Neke od komponenti se mogu razložiti samo kometabolički-zajedničkim dejstvom više mikroorganizama.



Slika 3. Tok višestepene reakcije
a) populacijom jedne vrste mikroorganizama i
b) mikrobnom zajednicom-konzorcijumom [11].

Često se formiranje konačnog proizvoda (R) odvija u nekoliko koraka (X_1 - X_2) u kojima dolazi do transformacije početnog supstrata (S). (a) Populacija jedne vrste mikroorganizama je odgovorna za sintezu svih enzima koji učestvuju u svim transformacionim reakcijama, kao i za usklađivanje tih reakcija u cilju optimizacije prinosa. (b) Populacije različitih vrsta, mešane kulture mikroorganizama su zadužene za različite faze procesa. Reakcije se usklađuju komunikacijom i koordinacijom između različitih mikroorganizama gde je proizvod metabolizma jedne populacije supstrat za narednu u nizu. Ovakav mikrobni konzorcijum ima dve potencijalne prednosti. Smanjenjem međuprodukata reakcije smanjuje se metabolički disbalans u mikroorganizmima i podlozi. Ova neusaglašenost često dovodi do usporavanja glavne reakcije. Drugo, podela rada pojednostavljuje optimizaciju svake reakcije u metaboličkom putu.

Pokazano je da konzorcijum može da realizuje složene procese razgradnje koje individualna populacija nije u mogućnosti ali i da se lakše prilagođava na promene u ekosistemu. Mikroorganizmi u jednom konzorcijumu međusobno komuniciraju razmenom metabolita ili malih signalnih molekula tako da populacija i pojedinačni član populacije reaguje na prisustvo drugih članova u konzorcijumu [[11]].

Bioremedijacija je prava zelena, čista tehnologija.

4. MOBILNI BIOREAKTOR

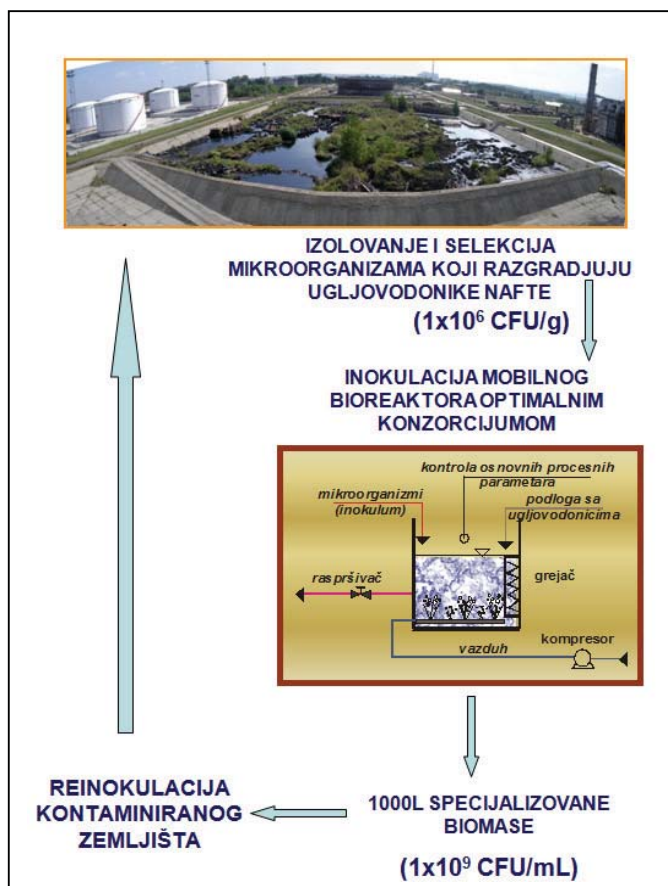
Danas se u svetu ali i kod nas bioremedijacioni postupci optimizuju i usavršavaju na nekoliko nivoa:

- Laboratorijskom selekcijom, izolovanjem, dizajniranjem i konstrukcijom novih sojeva mikroorganizama optimalnih za pojedinačne slučajeve zagađenja životne sredine.
- Razvijanjem i primenom novih postupaka poput elektroremedijacija koji dodatno stimulišu bioremedijacione procese [[12]].
- Dizajniranjem postrojenja za neposredno dobijanje biomase mikroorganizama na mestu kontaminacije tj. tretmana zemljišta.

Mobilni višefunkcionalni bioreaktor je novo rešenje u tehnologiji bioremedijacije zemljišta i voda zagađenih organskim supstancama, prvenstveno naftom i naftnim derivatima. Ovom tehnologijom se optimizuju uslovi za rast mikroorganizama prisutnih u ekosistemu da bi se povećala brzina biološke razgradnje. Mobilni bioreaktor omogućava pripremu mikrobne biomase (biološkog reagensa) na mestu zagađenja i time se povećava efikasnost i brzina razgradnje zagađujućih supstanci a istovremeno se smanjuju troškovi postupka.

Jedinstvenost mobilnog bioreaktora je u tome što omogućava dobijanje biomase mikroorganizama specifičnih za svako pojedinačno zagađenje, dizajniranih za svaku pojedinačnu potrebu i korisnika.

Upotrebom mobilnog bioreaktora je to omogućeno na licu mesta, na mestu zagađenja ili na mestu tretmana kontaminiranog zemljišta. Postupak je efikasniji, brži i jeftiniji jer nema transporta mikroorganizama ili njihovog uvoza.



Slika 4. Reinokulacija uz upotrebu mobilnog bioreaktora.

Postupak i koraci koji omogućavaju uspešnu bioremedijaciju uz upotrebu mobilnog bioreaktora su prikazani na Slici 4. Iz zagađene sredine se prvo izoluju i selektuju najsposobniji mikroorganizmi. Potom sledi njihovo umnožavanje u mobilnom bioreaktoru na mestu zagađenja. Dobijena biomasa se tada nakon dodatnog tretmana ojačavanja vraća nazad na kontaminirani teren da u nekoliko meseci ili nedelja uradi ono za šta bi joj u prirodnim uslovima trebalo nekoliko godina. Bioremedijacijom se ubrzavaju prirodni procesi ozdravljenja i prečišćavanja životne sredine.

Ključ uspešne bioremedijacije predstavljaju:

- izolovanje, selekcija i adaptacija zimogenih mikroorganizama i dobijanje aktivnog konzorcijuma (*bioaugmentacija*).
- postizanje što većeg stepena homogenizacije stalnim mešanjem, što obezbeđuje i potrebnu količinu molekuskog kiseonika-aeraciju (*bioventilacija*).
- održavanje optimalne vlažnosti i dodavanje biogenih elemenata u potrebnim količinama, a pre svih azota i fosfora (*biostimulacija*).

5. PRIMERI USPEŠNO REALIZOVANIH BIOREMEDIJACIJA

Postupci bioremedijacije koje je izveo naš istraživački tim govore u prilog uspešnoj primeni ove tehnologije na industrijskom nivou. Ovim postupkom se i veoma visoke koncentracije različitih kontaminanta mogu spustiti do zakonski prihvatljivog nivoa.

PRIMER 1: VIŠESTEPENA OBRADA VANBILANSKIH EMULZIJA METALOPRERAĐIVAČKE INDUSTRIJE PRAĆENA BIOREMEDIJACIJOM ZA POTREBE FABRIKE MAZIVA (FAM) IZ KRUŠEVCA [17]

Metalnoprerađivačka industrija stvara različite vrste otpadnih voda kao posledica proizvodnje, obrade i održavanja metalnih delova. Ulja koja se upotrebljavaju sastoje se iz mineralne baze i odgovarajuće količine aditiva dodatih da poboljšaju karakteristike. Veoma često se ulja koriste u obliku emulzija, stabilnih smeša vode i ulja uz prisustvo detergenata, biocida i malih organskih molekula kao aditiva.

Ove emulzije se koriste za hlađenje i podmazivanje delova mašina, sečiva i za uklanjanje metalnih opiljaka-špona iz zone sečenja. Upotrebom emulzije gube željene karakteristike usled termalne degradacije i kontaminacije i moraju se zameniti novim. Nastala otpadna emulzija sadrži 2-5% ulja rastvorenog u vodi.

Dobra praksa u svetu koja je prihvaćena i u našoj industriji podrazumeva vraćanje otpadnih emulzija proizvođaču koji onda ima i obavezu da se o njima pobrine u skladu sa zakonom.

U ovom projektu otpadna emulzija iz metalnoprerađivačke industrije je obrađena višestepenim postupkom (Slika 6). S obzirom da je poticala iz različitih radionica i fabrika, emulzija je bila u različitom stanju po pitanju prisustva nečistoća i stepena degradacije.

Kako je sadržaj vode 95-99% prvi cilj je izdvajanje viška vode, prečišćavanje i ispuštanje u vodotok u skladu sa lokalnim propisima. Emulzija je prvo homogenizovana i nakon podešavanja pH vrednosti metodom flokulacije i koagulacije postignuto je narušavanje stabilnosti emulzije i izdvajanje organske nepolarne komponente, uglavnom viših ugljovodonika iz mineralnog ulja. Flokulacija i koagulacija su postignute smesom neorganskih soli, bazom, amfoternim polielektrolitom i taložnim sredstvom.

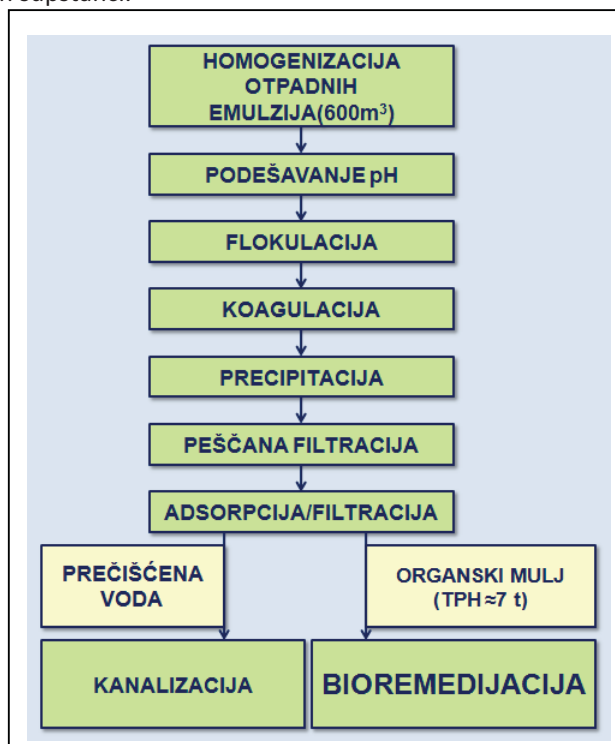
Ovim postupkom iz vode se izdvaja 99 % zagađujućih supstanci.

Druga faza je dvostepena adsorpcija/filtracija u cilju izdvajanja malih polarnih organskih molekula poput amino i hidroksi jedinjenja, alifatičnih, cikličnih i jedinjenja sa heteroatomima.

Smanjenje zapremine otpada je postignuto putem peščane filtracije i adsorpcije uz korišćenje polifunkcionalne ispune. Tako obrađena otpadna voda je ispitana od strane ovlašćenih institucija i ispuštena u sanitarne kanalizacije u skladu sa lokalnim propisima.

Tokom obrade, najznačajniji parametar koji je praćen u vodi je HPK - hemijska potrošnja kiseonika, koja ukazuje na prisustvo ugljovodonika. Početna vrednost HPK u netretiranoj otpadnoj emulziji je oko 100000 mg/L O₂. Nakon peščanog filtera, HPK vrednost je smanjena na 5000 do 10000. Na izlazu iz kolone sa polifunkcionalnim adsorbencima HPK je bio oko 100. Upravo ova vrednost potvrđuje efikasnost primenjenog postupka.

Od ukupno 600 m³ obrađene emulzija, dobijeno je oko 60 tona vlažnog materijala iz zasićenih filtera i adsorpcionih jedinica. Na osnovu izvršene



Slika 6: Šema primenjenog postupka za višestepenu obradu vanbilansnih emulzija

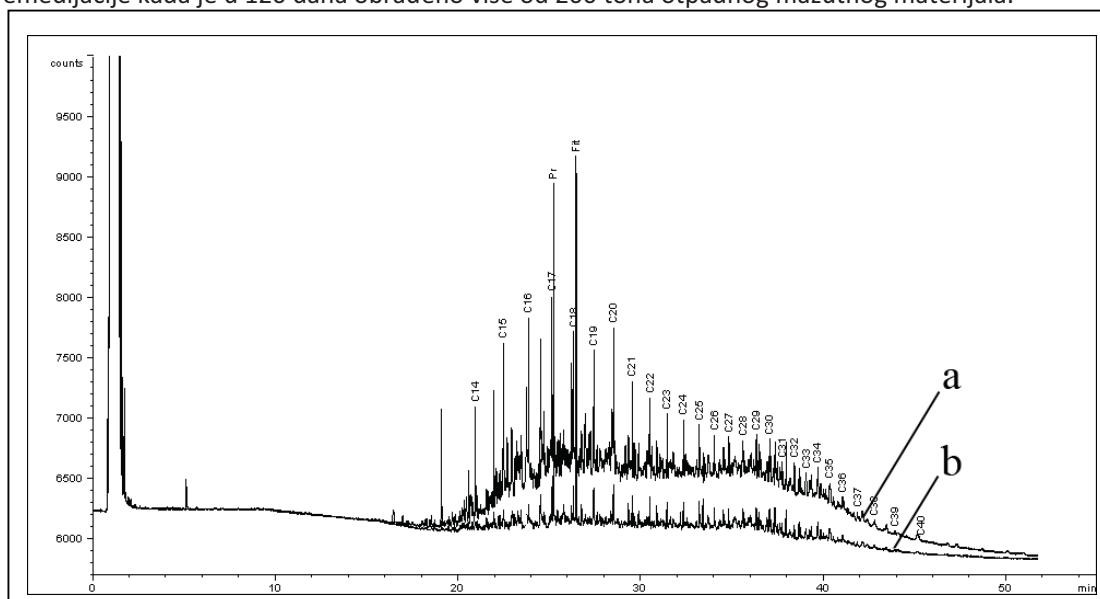
analize, količina ukupnih ugljovodonika nafte (Total Petroleum Hydrocarbons - TPH), u tom materijalu je iznosila oko 7150 kg. Taj materijal je podvrgnut bioremedijaciji. Važno je istaći da je aktivni zimogeni konzorcijum mikroorganizama upotrebljen za poboljšanje procesa mineralizacije.

Na kraju procesa, udeo mikroorganizama koji razgrađuju naftne ugljovodonike je činio 95 % od ukupnog broja mikroorganizama.

PRIMER 2: BIOREMEDIJACIJA VANBILANSNOG MAZUTA ZA POTREBE JAVNOG KOMUNALNOG PREDUZEĆA BEOGRADSKJE ELEKTRANE (JKP BE) [18]

Mazut (lož ulje) se koristi kao energent u toplanama, kotlarnicama ili za druge svrhe a njegovo dugogodišnje skladištenje i korišćenje dovodi do stvaranja rezervoarskog ugljovodoničnog taloga sa visokim sadržajem različitih mehaničkih nečistoća i vode. Uklanjanje nagomilanog taloga vrši se periodično. Izdvojeni talog se odlaže do daljeg tretmana. Za potrebe JKP BE bioremedijacijom je obrađeno više od 500 tona na postrojenju za *ex situ* tretman bioremedijacijom. Otpadni ugljovodonični materijal je pomešan sa neprečišćenim peskom kao nosećim materijalom, piljevinom kao alternativnim izvorom ugljenika ali i supstratom koji povećava retencioni vodeni kapacitet i rastresitost zemljišta. Prirodni procesi su stimulisani dodatkom izvora azota, fosfora i kalijuma i ubrzavani reinokulacijom na svakih trideset dana, dodatkom velike količine mikroorganizama visoko specijalizovanih za ugljovodonični supstrat. Mikroorganizmi su prethodno u laboratorijskim uslovima izolovani iz otpadnog mazuta, selektovani i umnoženi u mobilnom bioreaktoru na mestu realizacije *ex situ* bioremedijacije.

Na slici 7 su prikazani uporedni gasni hromatogrami uzoraka TPH na početku i na kraju procesa bioremedijacije kada je u 120 dana obrađeno više od 200 tona otpadnog mazutnog materijala.



Slika 7. Gasni hromatogrami ukupnih ugljovodonika nafte na početku (a) i po završenoj bioremedijaciji (b) na postrojenju za bioremedijaciju.

PRIMER 3: BIOREMEDIJACIJA „ZAUJENOG ZEMLJIŠTA“ I TALOGA /“ZAUJENOG ZEMLJIŠTA“/EMULZIJA KONTAMINIRANIH MINERALNIM TRANSFORMATORSKIM ULJEM IZ ULJNIH JAMA (OKO 300 m³) SA LOKALITETU TS „BOR 2“ ZA POTREBE JP „ELEKTROMREŽA SRBIJE“

Na lokalitetu TS „Bor 2“ 280 m³ zemljišta je kontaminirano transformatorskim uljem nakon akcidenta i izlivanja ulja iz havarisanog transformatora i potom naknadnog istakanja iz uljne jame. Zemljište je iskopano, prebačeno na vodonepropusnu površinu, geodetski premereno i analizirano na sadržaj naftnih ugljovodonika. Kako su analize pokazale da vrednosti ukupnih naftnih ugljovodonika u svim uzorcima značajno prevazilaze interventnu vrednost propisanu Holandskom direktivom tzv. „Dutch standard“ [19] predložena je i realizovana *ex situ* bioremedijacija.

Postupak bioremedijacije zemljišta i dodatnog materijala je realizovan od septembra 2009. do marta 2010. godine. Na haldi za *ex situ* bioremedijaciju se nalazilo oko 650 m³ zemljišta dobijenog mešanjem:

- 280 m³ zauljenog zemljišta kontaminirano mineralnim transformatorskim uljem iz TS „Bor-2” - EMS,
- 11,2 m³ sadržaja/taloga/zauljenog zemljišta iz uljne jame - kontaminirano mineralnim transformatorskim uljem iz TS „Bor-2” - EMS,
- ukupno 64,5t „otpadnog mazuta” iz JKP „Beogradske elektrane”,
- 1440 kg čađi iz JKP „Beogradske elektrane” kao i
- 3,8 m³ „zauljenog zemljišta” iz ED „Elektromorava” - Smederevo,
- 200 m³ rečnog neprečišćenog peska,
- 50 m³ čamove piljevine.

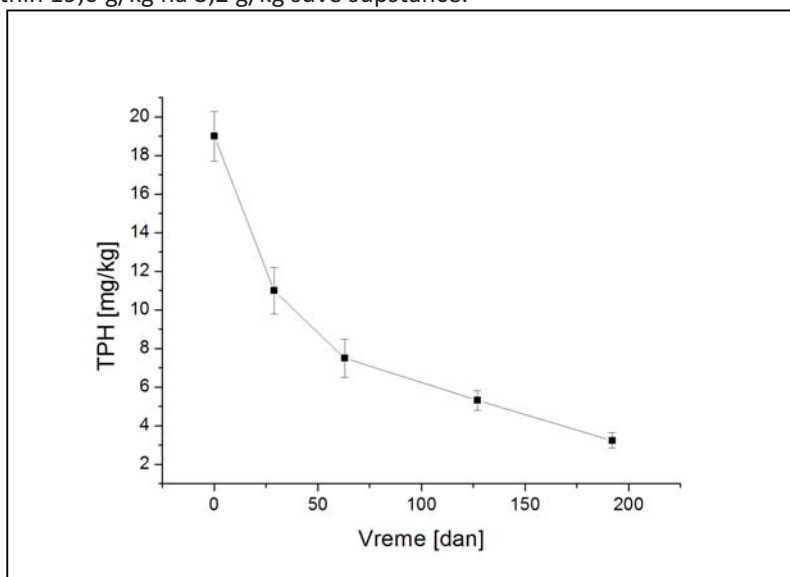
Neprečišćeni pesak je upotrebljen kao noseći materijal za razblaživanje a na njemu prisutna organska komponenta kao alternativni izvor ugljenika. Piljevina doprinosi povećanju retencionog vodnog kapaciteta i mogućnosti zemljišta da zadrži vodu ali i kao dodatni izvor ugljenika za stimulisanje celulolitičkih mikroorganizama.

Materijal je homogenizovan pomoću građevinskih mašina i rasporedjen u sloj debljine (halda) 0,4 m, na asfaltnoj vodonepropusnoj površini dimenzija 75 x 20 m. Prirodni biosurfaktanti povećavaju kvašljivost i mešanje nepolarne ugljovodonične komponente sa vodom, a samim tim i povećavaju njihovu dostupnost metabolizmu mikroorganizama. Ovi efekti se pojačavaju dodatkom malih koncentracija biorazgradljivih komercijalnih supstanci navedenih osobina.

Biostimulacija je realizovana dodatkom proračunatih količina hranljivih supstanci-izvora azota, fosfora i kalijuma rastvorenih u vodi. Rastvor je mašinski raspršen na bioremedijacioni sloj. Biomasa mikroorganizama izolovanih iz kontaminiranog materijala, a potom optimizovanih za ovaj bioremedijacioni proces i kontaminant, umnožavana je u mobilnom bioreaktoru sopstvenog dizajna na mestu bioremedijacije i nanošena jednom mesečno na haldu.

Da bi smanjili atmosferski uticaj ali i isparavanje tokom bioremedijacije, halda je bila prekrivena polietilenskom folijom.

Promena u sadržaju naftnog zagađivača u funkciji vremena prikazana na slici 8, najilustrativnije govori u prilog uspešnosti biodegradacije. U naftom kontaminiranoj zemlji je bioremedijacijom koncentracija TPH smanjena sa početnih 19,0 g/kg na 3,2 g/kg suve supstance.



Slika 8. Smanjenje koncentracije ukupnih ugljovodonika nafte tokom bioremedijacije.

Analizom zemljišta nakon realizovanog tretmana utvrđeno je da na osnovu parametara plodnosti i sadržaja organske supstance spada u humozno zemljište, sa visoko obezbeđenim lakopristupačnim fosforom, dok je lakopristupačni kalijum na optimalnom nivou obezbeđenosti. Na osnovu hemijskih osobina, utvrđeno je da ispitivano zemljište obezbeđuje adekvatne uslove za rast i razvoj većine biljnih kultura [20].

6. POTREBE ZA BIOREMEDIJACIJOM U NAŠOJ ZEMLJI

U našoj zemlji postoji veliki broj lokacija kontaminiranih naftnim zagađivačima. U 2009. godini oko 4 miliona t naftnih derivata je plasirano na tržište Srbije u kojoj postoje 2 rafinerije i preko 800 benzinskih stanica. Mesta gde bioremedijacija može naći primenu su instalacije za pretakanje i skladištenje goriva, aerodromi, toplane koje kao energent koriste mazut, distributivni transformatori za prenos električne energije, naftne bušotine i isplačna polja zaostala posle istražnih i eksploatorskih radova, železnički terminali za pretakanje goriva, vojni objekti, mesta zagađena tokom bombardovanja...

Svetsko tržište remedijacije je vredno oko 2 milijarde EUR! Oko 20-25 % ukupnih remedijacionih postupaka u svetu, danas se obavlja upravo bioremedijacijom.

Tokom prve decenije 21. veka cena bioremedijacije u Evropi je bila u rasponu 10-80 €/m³, spaljivanja 100-400 €/m³, solidifikacije 20-180 €/m³! Evidentna je prednost bioremedijacije u odnosu na druge dve najčešće korišćene tehnologije čak i kada je cena u pitanju.

7. ZAKLJUČAK

Potreba za ozdravljenjem i očišćenjem životne sredine je nesumnjiva i velika. Višedecenijski nemar i nečinjenje, ali i drugi razlozi, doveli su do postojanja velikog broja lokaliteta kontaminiranih različitim zagađujućim supstancama. Jedna od tehnologija koja beleži izuzetan uspeh u svetu kada je u pitanju saniranje zagađenja poreklom od nafte je i bioremedijacija. Tehnologija koju naša istraživačka grupa primenjuje omogućava ponovnu upotrebu dekontaminiranog zemljišta, odnosno njegovu reciklažu, čime se stvara vrednost. Postupkom bioremedijacije se ne generiše novi otpad koji će završiti na komunalnoj deponiji, već se zemljište i vode, kao obnovljivi resursi, čiste i recikliraju. Upotrebom mobilnog bioreaktora se omogućava da se velika količina aktivne biomase, sposobne da transformiše i degradira štetne supstance, dobije i primeni na mestu zagađenja tj. na mestu tretmana zauljenog zemljišta. Pored toga u dobijenom zemljištu nakon bioremedijacije mikroorganizmi su proizveli i korisne supstance poput huminskih kiselina i drugih jedinjenja koje će stimulisati povećanje mikrobnog diverziteta u samom zemljištu, ali i rast biljaka na njemu. Tako sanirano (izlečeno) zemljište se u fabrici-generatoru zagađenja može upotrebiti čak i za uređenje kruga.

Remedijacija uz primenu mikroorganizama kao "bioloških agenasa" je deo biotehnologije životne sredine, kao jedne od ključnih karika ("bele") industrijske biotehnologije. Verovatno je da će napredak u razvoju novih biljnih "bioloških agenasa" doprineti da i fitoremedijacija bude nezaobilazni deo "zelene" biotehnologije [21, 22]. Prema tome bioremedijacija je sastavni deo nastupajuće "zelene hemije" i njene primene kroz "zeleni inženjering" [23, 24, 25, 26], odnosno smanjenje količine otpada po jedinici proizvoda i njegova biodegradabilnost, čime se teži tzv. "zero waste" tehnologijama.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da:

- Postupak *ex situ* bioremedijacije zemljišta kontaminiranog visokim koncentracijama nafte i njenim derivatima u industrijskim-realnim razmerama moguće je efikasno realizovati.
- Za uspešnost postupka ključni korak je priprema aktivne biomase mikroorganizama, što je u opisanim primerima bioremedijacije još jedanput dokazano radom sa sopstvenim sojevima mikroorganizama izolovanim, selekcionisanim i adaptiranim iz mikrobiogeocenoze, koja je bila predmet biodegradacije kontaminanata antropogenog porekla.
- Biostimulacija i bioventilacija, su neizostavni i kompatibilni elementi uspešne bioremedijacije.
- I naši rezultati potvrđuju da je bioremedijacija bio(geo)tehnološki postupak, kojim se dobija reciklirano zemljište. Dakle, ne dobija se bezopasan otpad koji može da se odloži na deponiju, već zemljište, koje ima upotrebnu vrednost.

7.1. PREDLOZI, MERE, AKCIJE

Dostizanje visokih standarda u zaštiti životne sredine je jedan od prioritetnih ciljeva u pridruživanju naše zemlje Evropskoj uniji. Ipak od 2000. godine je realno malo urađeno na poboljšanju stanja u životnoj sredini tako da se napori svakako moraju intenzivirati. Tako npr. 2004. godine je donet Zakon o zaštiti životne sredine, a u maju prošle godine set ekoloških zakona u okviru kojih je i Zakon o upravljanju otpadom. Međutim, primena novih zakona je otežana, jer nije donet istovremeno i niz pravilnika i uputstava, pa se često ne zna čija je šta nadležnost.

Zaštita životne sredine ne treba da bude samo zadatak resornog ministarstva već je potrebno da se sve strukture društva integrišu u jedinstveni sistem zaštite.

Mere koje bi trebalo primeniti su:

- Efikasna kontrola zagađivača uz striktno poštovanje zakona bez izuzetaka.
- Stimulisanje poreskim olakšicama fabrika koje žele da izgrade nove ili prošire kapacitete za obradu otpadnih voda, da postavljaju filtere za smanjenje emisije štetnih gasova ili izgrade reciklažno postrojenje.
- Uvođenje i poštovanje zakonske obaveze da proizvođač mora da prikupi i obradi ambalažu i upotrebene proizvode.
- Mediji i nevladine organizacije treba da informišu o zagađenjima ali i da pritiskom javnog mnjenja ne dopuste da dolazi do beskrajnog odlaganja procesa čišćenja.
- Edukacija i pojačavanje inspekcijских službi.
- Organizovanje laboratorija za monitoring zagađujućih supstanci u vazduhu, vodi i zemljištu.
- Kod upravljanja otpadom pored evidentiranja i osavremenjivanja komunalnih deponija treba odrediti i procedure i lokacije za odlaganje industrijskog i opasnog otpada.
- Firme koje se bave obradom otpada bi trebalo da imaju licencu koja se dobija po jasno definisanoj proceduri i obnavlja na svakih nekoliko godina.
- Za biotehnologiju je specifično potrebna procedura kontrole uvoza mikroorganizama koji mogu biti genetski modifikovani ili fitopatogeni.
- Redovno dopunjavanje pravilnika u skladu sa procedurama i pravilima u svetu.
- Edukacija svih slojeva društva o neophodnosti i metodama čuvanja životne sredine.
- Rad na uspostavljanju društveno odgovornih kompanija.

Očekujemo da će bioremedijacija, kao postupak dekontaminacije koji ne stvara dodatni otpad, zauzeti važno mesto u okviru planiranja i ostvarivanja održivog razvoja kako pojedinačnih industrija tako i države u celini.

ZAHVALNOST

Posebnu zahvalnost, pored Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja, koje finansira i podržava aktivnosti bioremedijacije u okviru projekata ON 142018 i TR 20131B, želimo da izrazimo i Fabrici maziva iz Kruševca, Javno komunalnom preduzeću Beogradske elektrane i Javnom preduzeću Elektromreže Srbije što su nam pružili priliku i poverenje da demonstriramo bioremedijaciju uz upotrebu mobilnog bioreaktora i pokažemo sve njene prednosti. Zahvalnost dugujemo kolegama sa Hemijskog fakulteta i Centra za hemiju-IHTM.

LITERATURA

- [1] <http://postconflict.unep.ch/publications/assessment.pdf>.
- [2] http://www.sepa.sr.gov.yu/download/Izvestaj_o_stanju_zivotne_sredine_u_Republici_Srbiji_za_2008_godinu.pdf.
- [3] Fuentes A., Buitrago C., Ladolo A., Miertus S., Survey of Soil Remediation Technology, ICS-UNIDO, Trieste (Italy), 2002., <http://clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/Survey-of-sediment-remediation-tech.pdf>.

- [4] Vrvic M.M., Urgent problems, needs and initiatives in the field of environmental pollution reduction and remediation in Serbia and Balkan countries, Invited Lecture, Expert Group Meeting on "Emerging technologies for water treatment and soil remediation and their assessment", 19-20 March 2007, Trieste (Italy), International Centre for Science and High Technology-United Nations Industry Development (ICS-UNIDO), <http://www.ics.trieste.it/Documents/Daunloads/df4501.pdf>, p. 1.
- [5] Leahy, J.G., Colwell, R.R., Microbial degradation of hydrocarbons in the environment, *Microbiol. Rev.* 54 (1990) 305.
- [6] Singh A., Ward O.P., Eds., *Applied Bioremediation and Phytoremediation*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2004.
- [7] Vrvic M.M., Bioremediation of soil: biotechnology or «groundworks»? , Invited Lecture, in CD-ROM Proceedings of the 45th Meeting of the Serbian Chemical Society, (Novi Sad, January 25th & 26th, 2007), B.Abramović, S.Kevrešan, A.Dekanski, Eds., Serbian Chemical Society, Belgrade, Serbia, (2007) p. 32.
- [8] Korda A., Santas P., Tenente A., Santas R., Petroleum hydrocarbon bioremediation: sampling and analytical techniques, in situ treatments and commercial microorganisms currently used, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 48 (1997) 677.
- [9] Milčić-Terzić J., Lopez-Vidal, Y., Vrvic M.M., Saval S., Biodegradation potential assessment of microbial consortia isolated from a diesel-contaminated soil, *Water Sci. Technol.* 42 (2000) 403.
- [10] Milic-Terzic J., Lopez-Vidal Y., Vrvic M.M., Saval S., Detection of catabolic genes in indigenous microbial consortia isolated from diesel-contaminated soil, *Bioresource Technol.* 78 (2001) 47.
- [11] Brenner K., You L., Arnold F.H., Engineering microbial consortia: a new frontier in synthetic biology, *Trends in Biotechnology* 26 (9) (2008) 483.
- [12] Reddy K.R. Cameselle C., *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey 2009.
- [13] Gojgić-Cvijović G., Beškoski V.P., Milić J., Ilić M., Šolević T., Miletić S., Vučković I., Potkonjak B., Jovančević B., Radulović M., Djordjević D., Jakovljević D., Martinov O., Spasić S., Matić V., Nastasijević B., Vrvic M.M., Isolation, selection and adaptation of zymogenous microorganisms: a basis of successful bioremediation, in *Implementation of remediation in environmental quality improvement*, Ljiljana Tanasijević Ed., Serbian chamber of commerce board of environmental protection and sustainable development, Belgrade 2006, p. 125.
- [14] Jovančević B., Antić M., Vrvic M., Ilić M., Novaković M., Saheed, M.R., Schwarzbauer, J., Transformation of petroleum pollutant during soil bioremediation experiments. *J. Serb. Chem. Soc.* 73 (2008), 601.
- [15] Jovančević B., Antić M., Pavlović I., Vrvic M., Beškoski V., Kronimus A. and Schwarzbauer J. Transformation of petroleum saturated hydrocarbons during soil bioremediation experiments. *Water Air and Soil Pollution* 190 (1-4) (2008), 299.
- [16] Milic J., Beskoski V., Ilic M., Ali S.A.M., Gojgic-Cvijovic G., Vrvic M, Bioremediation of soil heavily contaminated with crude oil and its products: composition of the microbial consortium, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (4), (2009) 455.
- [17] Beškoski V.P., Gojgić-Cvijović G., Pavlović N., Janković P., Adamović O. Vrvic M.M., Green chemistry approach in treatment of waste water emulsions from metal-processing industries, Programme and Book of Abstracts of the 9th European Meeting of Environmental Chemistry-EMEC 9, (Girona-Catalonia-Spain, 3-6th December 2008), Scientific Committee (ACE Board), Ed., Escola Politècnica Superior, Girona, 2008, p. 34.
- [18] Beskoski V.P., Gojgic-Cvijovic G., Kukic M., Radulovic M., Grubac-Mihailovic M., Vrvic M.M., Real environmental biotechnology as green chemistry: our experience, in *Book of Abstracts on CD, 29th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology*, Frankfurt am Main, 11-15 May 2009 – *ACHEMA 2009*.
- [19] Circular on target values and intervention values for soil remediation, Netherlands Government Gazette, No. 39, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Directorate General for Environmental Protection, Department of Soil Protection, The Hague, 4 February 2000.
- [20] Izveštaj o ispitivanju br. 08-96/666/1, 06.04.2010. Laboratorija za zemljište i agroekologiju, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 2010.

- [21] <http://www.europabio.org> (White Biotechnology).
- [22] <http://www.europabio.org> (Green Biotechnology).
- [23] Anastas P.T., Warner J.C., Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [24] McDonough W., Braungart M., Anastas P.T. and Zimmerman J. B., Applying the principle of green engineering to cradle-to-cradle design, Environ. Sci. Technol., 37 (2003), 434A.
- [25] Anastas P., Eghbali N., Green Chemistry: Principles and Practice, Chem. Soc. Rev., 39 (2010), 301.
- [26] Erickson B., Nelson J.E., New Biotech Tools for Green Chemistry-Harnessing Microbes for a Cleaner Environment, Biotechnology, CHEManager Europe 10/2008 p 14, (http://bio.org/ind/200810_biotech_tools.pdf).