

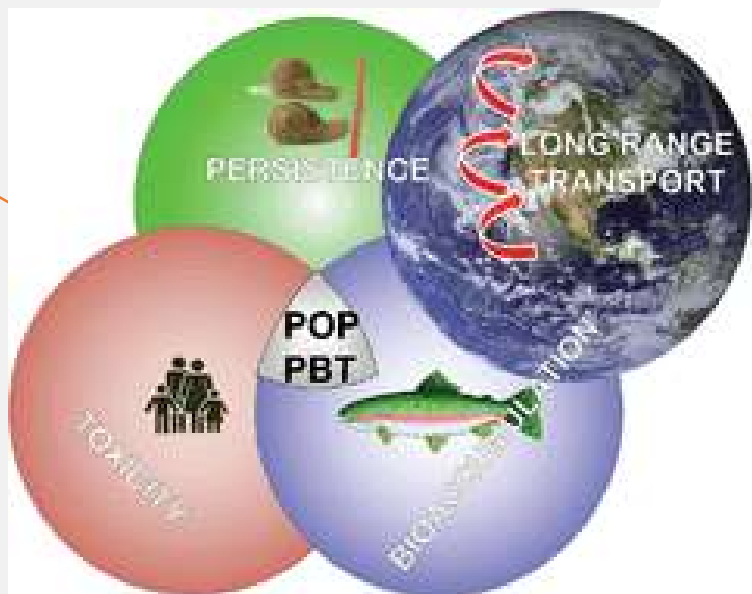


***REMEDIJACIJA SEDIMENTA  
ZAGAĐENOG  
PERZISTENTNIM  
ORGANSKIM  
SUPSTANCAMA – IZAZOVI I  
REŠENJA***

**SNEŽANA MALETIĆ, SRĐAN RONČEVIĆ,  
MARIJANA KRAGULJ ISAKOVSKI, MARKO  
GRGIĆ, JELENA BELJIN, JELENA MOLNAR  
JAZIĆ, ALEKSANDRA TUBIĆ, JASMINA  
AGBABA**

***UNIVERZITET U NOVOM SADU, PRIRODNO-  
MATEMATIČKI FAKULTET***

# PERZISTENTE ORGANSKE SUPSTANCE (POP)



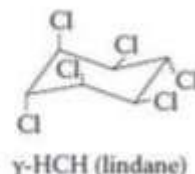
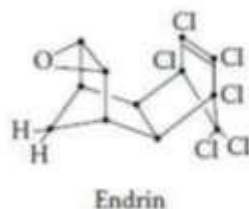
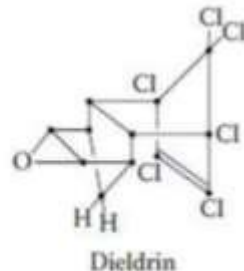
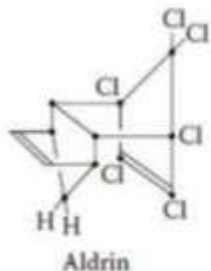
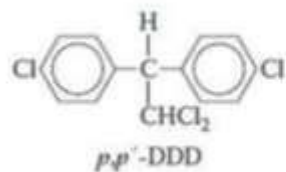
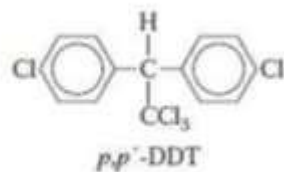
Perzistente organske supstance (POP) su organska jedinjenja koja se zadržavaju u životnoj sredini dugi niz godina kao posledica njihove otpornosti na fotolitičku, hemijsku i biološku degradaciju.

POP jedinjenja predstavljaju jedan od najznačajnijih globalnih problema zbog njihove

perzistentnosti,	mogućnosti transporta na velike udaljenosti,	visoke toksičnosti čak i pri veoma niskim koncentracijama	Bioakumulacioni i biomagnifikacioni potencijal
------------------	--	---	--

# PERZISTENTNOST

Najširu grupu POPs-ova čine vrlo toksična **organohlorna jedinjenja**.



C-Cl - nereaktivna veza prema hidrolizi i fotokatalitičkoj degradaciji



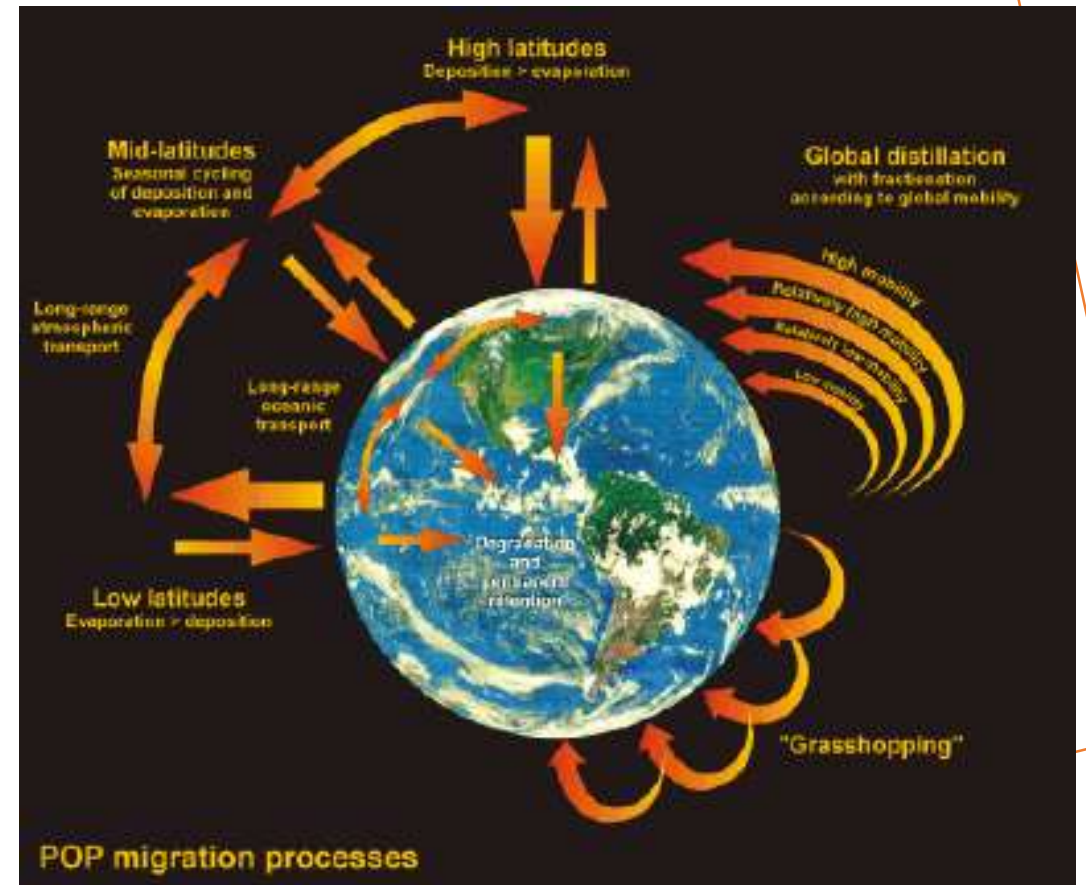
VELIKA STABILNOST

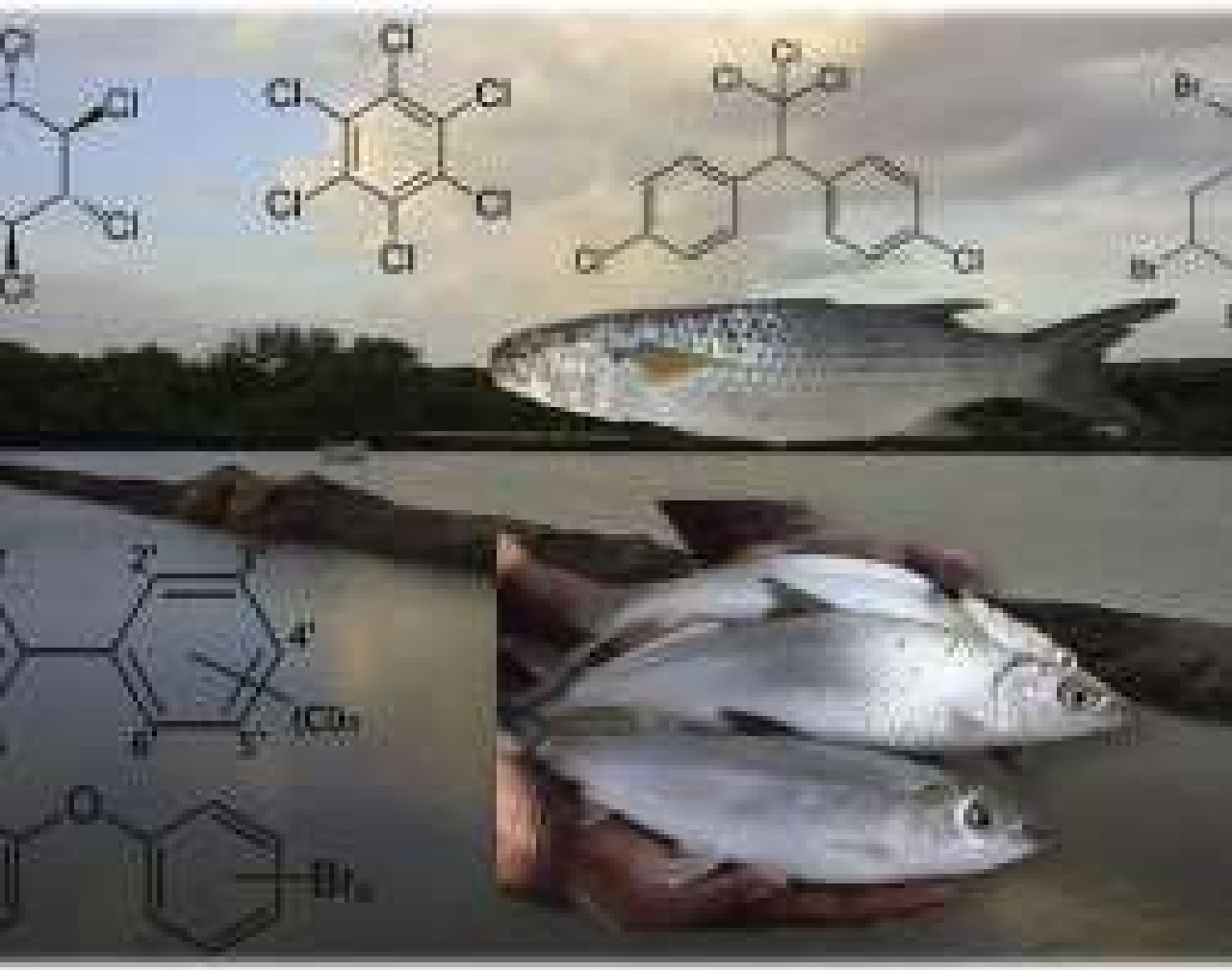
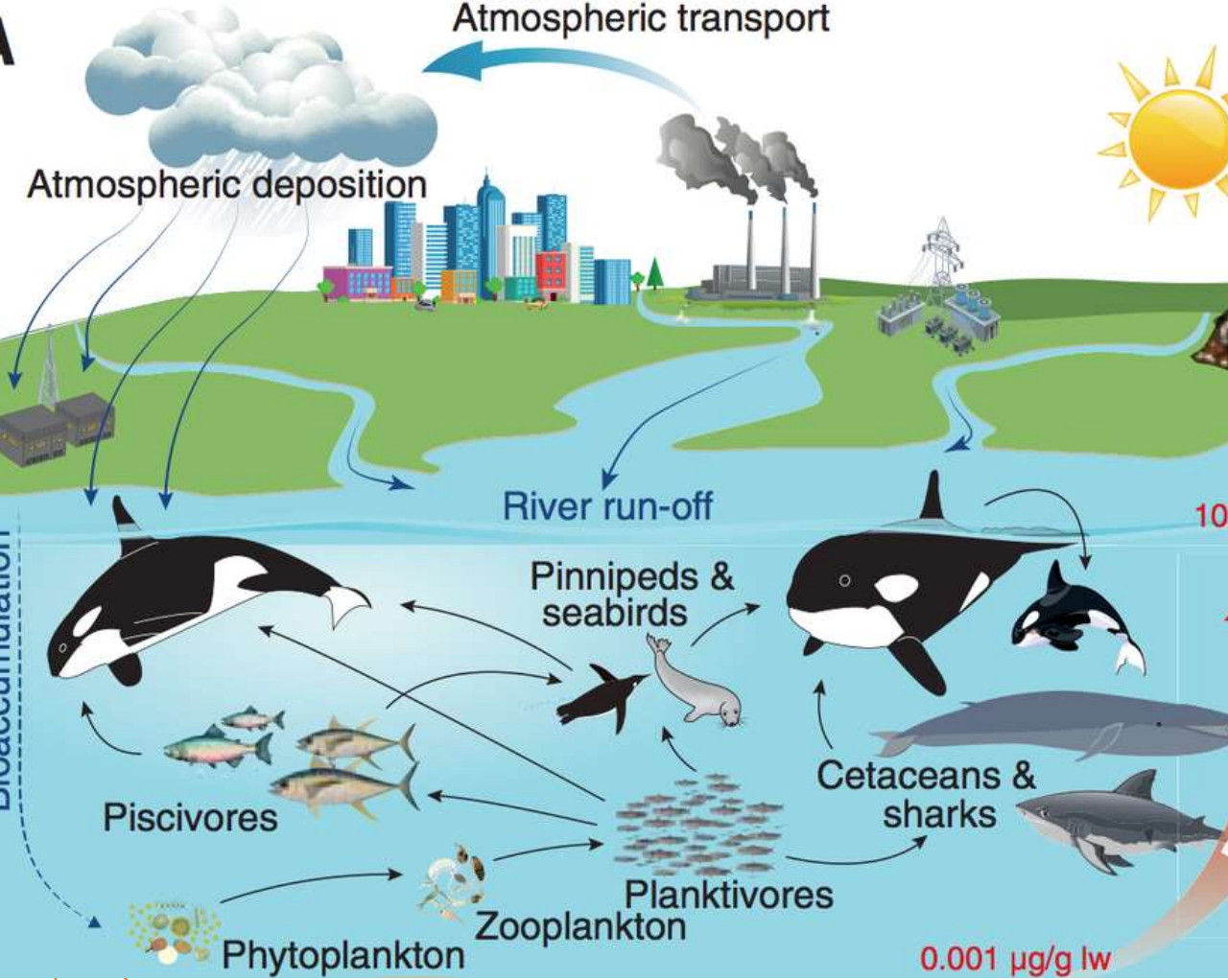
POPs-ovi su duhovi naše skorašnje prošlosti ili đavolski ostatak ljudskih aktivnosti (Terry Bidlemann — mišljenje javnost

Bog je stvorio 90 elemenata, čovek oko 17, a đavo samo jedan — **hlor** (Otto Hutzinger)

# PREKOGRANIČNI TRANSPORT POP

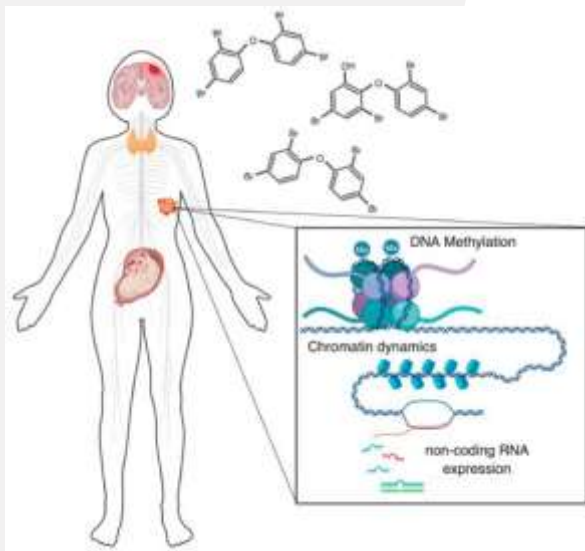
- Ove hemikalije se transportuju usled erozije, poplava, vodom, kroz živi svet, itd.
- POPs su semivolatilne supstance.
- POPs-ovi isparavaju u atmosferu u toplijim krajevima i kondenzuju se u hladnijim krajevima Zemlje.
- Dakle, POPs utiču i u na regione gde nikad nisu bili upotrebljavani.
- POP jedinjenja su identifikovani širom sveta, čak i u arktičkom regionu, kao posledica mogućnosti njihovog transporta na velike udaljenosti u stabilnom obliku.





# BIOAKUMULACIJA I BIOMAGNIFIKACIJA

# EFEKTI POP

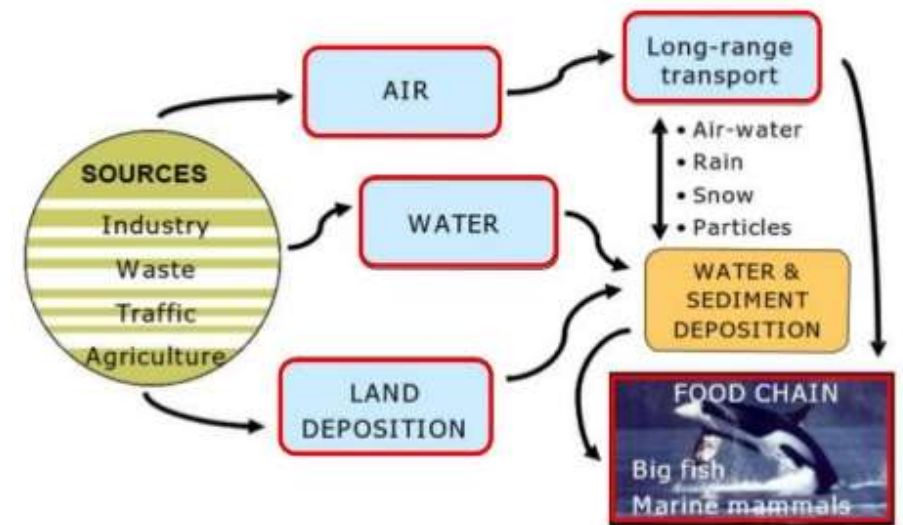


## Toksičnost

- Ove hemikalije ispoljavaju efekte hronične intoksikacije kao što su:
  - razvojne,
  - reproduktivne,
  - kancerogene,
  - imunotoksične,
  - poremećaje endokrinog sistema i
  - neurotoksične smetnje kod čoveka i životinja.
- Ove hemikalije ispoljavaju i karakteristične efekte i kod akutne intoksikacije što samo ukazuje da je neophodno voditi računa o ekspoziciji/izlaganju čoveka i živih organizama ovim opasnim hemikalijama.

# POP U AKVATIČNIM EKOSISTEMIMA

- POP jedinjenja se mogu deponovati u akvatičnim ekosistemima putem ispuštanja efluenata otpadnih voda, atmosfereke depozicije, spiranja sa površine zemljišta i dr.
- Zbog male rastvorljivost u vodi POP jedinjenja se snažno vezuju za čestice akvatičnog sedimenta.
- Kao posledica ovoga sedimenti predstavljaju rezervoar ili depo POP jedinjenja u životnoj sredini.
- Nakon njihove sekvestracije u sedimentu, ova jedinjenja mogu biti isključena iz kruženja i transporta u životnoj sredini dug vremenski period.
- Ukoliko dođe do resuspenzije sedimenta ova jedinjenja mogu ponovo biti uvedena u životnu sredinu i lanac ishrane, predstavljajući potencijalni lokalni, pa čak i globalni izvor zagađenja.



# ZAKONSKI OKVIR

Stokholmska konvencija o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama.

Države potpisnice ove Konvencije imaju obavezu da utvrde, zabrane ili ograniče proizvodnju, promet i korišćenje POPs, kao i obavezu da smanje, odnosno eliminišu emisije 12 POPs hemikalija u životnu sredinu.

aldrin, hlordan, DDT, dieldrin, endrin, heptahlor, heksahlorbenzen (HCB), mireks, toksafen, PCB, PCDD/PCDFs)

Pored inicijalnih 12 perzistentnih organskih zagađujućih supstanci, Stokholmska konvencija je vremenom proširila listu perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja sledećim jedinjenjima:

$\alpha$ -heksahlorcikloheksan,  
 $\beta$ -heksahlorcikloheksan,  
hlordekon,  
dekabromodifenil etar,  
heksabromobifenil,  
heksabromociklododekan, heksabromodifenil etar i  
heptabromodifenil etar, heksahlorobutadien,

lindan,  
pentahlorbenzen, pentahlorfenol i njegove soli i estri,  
perfluorooktan sulfonska kiselina i njene soli i  
perfluorookran sulfonil fluorid,  
polihlorovani naftalini, kratkolančani hlorisani parafini,  
tehnički endosulfan i srodni izomeri i tetrabromodifenil etar i  
pentabromodifenil etar.



**KONVENCIJA NALAŽE  
MERE ZA POTPUNO  
ISKLJUČIVANJE POPS  
HEMIKALIJA  
IZ UPOTREBE I SVIH  
MEDIJA ŽIVOTNE  
SREDINE  
(OVE OBAVEZE JE  
PREUZELA I RS)**

- Zabrana proizvodnje, upotrebe, uvoza i izvoza POPS hemikalija.
- Identifikacija zaliha i otpada (POPs pesticida i PCBs) i PCBs uređaja u upotrebi.
- Tretiranje POPS otpada na adekvatan način.
- Identifikacija i kvantifikacija emisija nenamerno proizvedenih POPS hemikalija.
- Smanjivanje ili potpuna eliminacija nenamerno proizvedenih POPS hemikalija.
- Identifikacija i **remedijacija kontaminiranih područja.**



# ZAKONSKI OKVIR RS

- Pravilnik o listi POPs materija načinu i postupku za upravljanje POPs otpadom i graničnim vrednostima koncentracija POPs materija koje se odnose na odlaganje otpada koji sadrži ili je kontaminiran POPs materijama.
- Prioritetna organska zagađujuća jedinjenja koja se kontrolišu u Republici Srbiji u sedimentu su definisani 2012. godine prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje.
- Kao rezultat harmonizovanja srpskog sa zakonodavstvom EU 2014. godine je donešena Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje

Tabela 1. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta

Parametar	Jedinica mere	Ciljna vrednost	Maksimalno dozvoljena koncentracija	Remedijaciona vrednost
Polihlorovani bifenili (PCB) <sup>(2)</sup>	µg/kg	20	200	1
DDD	µg/kg	0,02	2	
DDE	µg/kg	0,01	1	
DDT	µg/kg	0,09	9	
DDT ukupni <sup>(3)</sup>	µg/kg	10	-	4000
Aldrin	µg/kg	0,06	6	
Dieldrin	µg/kg	0,5	450	
Endrin	µg/kg	0,04	40	
Ciklodien pesticidi <sup>(4)</sup>	µg/kg	5	-	4000
α-HCH	µg/kg	3	20	
β-HCH	µg/kg	9	20	
γ-HCH (lindan)	µg/kg	0,05	20	
HCH ukupni <sup>(5)</sup>	µg/kg	10	-	2000
Alfa-endosulfan	µg/kg	0,01	1	
Heptahlor	µg/kg	0,7	68	
Heptahlor-epoksid	µg/kg	0,0002	0,002	

Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje.

Tabela 2. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka

Parametar	Jedinica mere	Ciljna vrednost	Vrednost limita	Verifikacioni Nivo	Remedijaciona vrednost
Polihlorovani bifenili (PCB) <sup>2</sup>	mg/kg	0,02		0,2	1
DDT ukupni <sup>3</sup>	µg/kg	10	10	40	4000
Ciklodien pesticidi <sup>4</sup>	µg/kg	5			4000
HCH ukupni <sup>5</sup>	µg/kg	10			2000
Alfa-endosulfan	µg/kg	0,01			4000
Heptahlor	µg/kg	0,7			4000
Heptahlor-epoksid	µg/kg	0,0002			4000

<sup>2</sup>parametar se odnosi na sumu sledećih pojedinačnih jedinjenja: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180.

<sup>3</sup>parametar se odnosi na sumu DDT, DDD i DDE

<sup>4</sup>parametar se odnosi na sumu aldrina, dieldrina i endrina

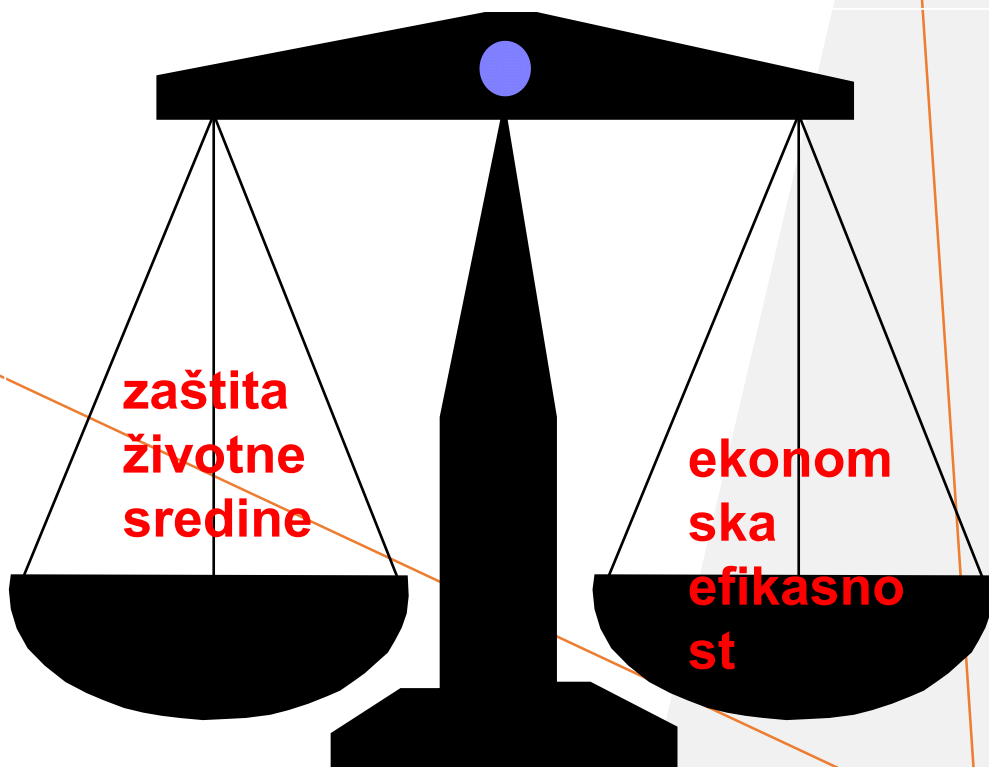
<sup>5</sup>parametar se odnosi na sumu četiri izomera heksahlorcikloheksana: α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH

# SADRŽAJ POP JEDINJENJA U SEDIMENTIMA U R. SRBIJI

- Podaci o sadržaj POP jedinjenja u sedimentima u Srbiji su relativno ograničen.
- Prikazani su podaci o detektovanim koncentracijama ovih jedinjenja na pojedinim lokalitetima u Srbiji u poslednjih 5 godina. Podaci prikazani u tabeli obuhvatili su sedimente iz sledećih reka i kanala Dunav, Tisa, Begej, DTD, Sava, Nadela, Kolubara, Topciderska reka, Velika Morava, Zapadna Morava, Južna Morava, Ibar, Nišava, Pek, Porečka.
- Iako je broj podataka relativno ograničen na osnovu prikazanih studija može se zaključiti da su DDT i njegovi metaboliti i PCB jedna od najčešće detektovanih jedinjenja u sedimentima.

POP GRUPA	JEDINJENJA	MIN - MAX (MG/KG)	LOKACIJA MAX DETEKTOVANOG POP
	DDT i metaboliti -suma	<MDL - 295	Topciderska reka [8]
<b>Organohlorni pesticidi</b>	Aldrin, dieldrin, endrin, endrinaldehid, endosulfansulfat, endosulfan I i II	<MDL -4,2	Tisa [8]

# ***TEHNIKE REMEDIJACIJE SEDIMENTA ZAGAĐENOG POP***



- Akumulacija štetnih i perzistentnih organskih jedinjenja u sedimentu je od krucijalnog značaja za životnu sredinu.
- Održiva i ekonomična strategija za remedijaciju zagađenog sedimenta i dalje predstavlja izazov za stručnjake iz oblasti zaštite životne sredine, kako u Republici Srbiji, tako i širom sveta.
- Postoji više podela remedijacionih tehnika, ali osnovna podela je na
  - *in situ* i
  - *ex situ* tehnike.

# ***IN SITU REMEDIJACIJA SEDIMENTA***

*In situ* remedijacija omogućava tretman zagađenog sedimenta bez njegovog uklanjanja i uključuje tehnike kao što su

monitoring prirodne  
degradacije  
zagađujućih jedinjenja,

biološki tretman,

tretman i tehniku  
izolacije zagađenog  
sedimenta  
prekrivanjem,

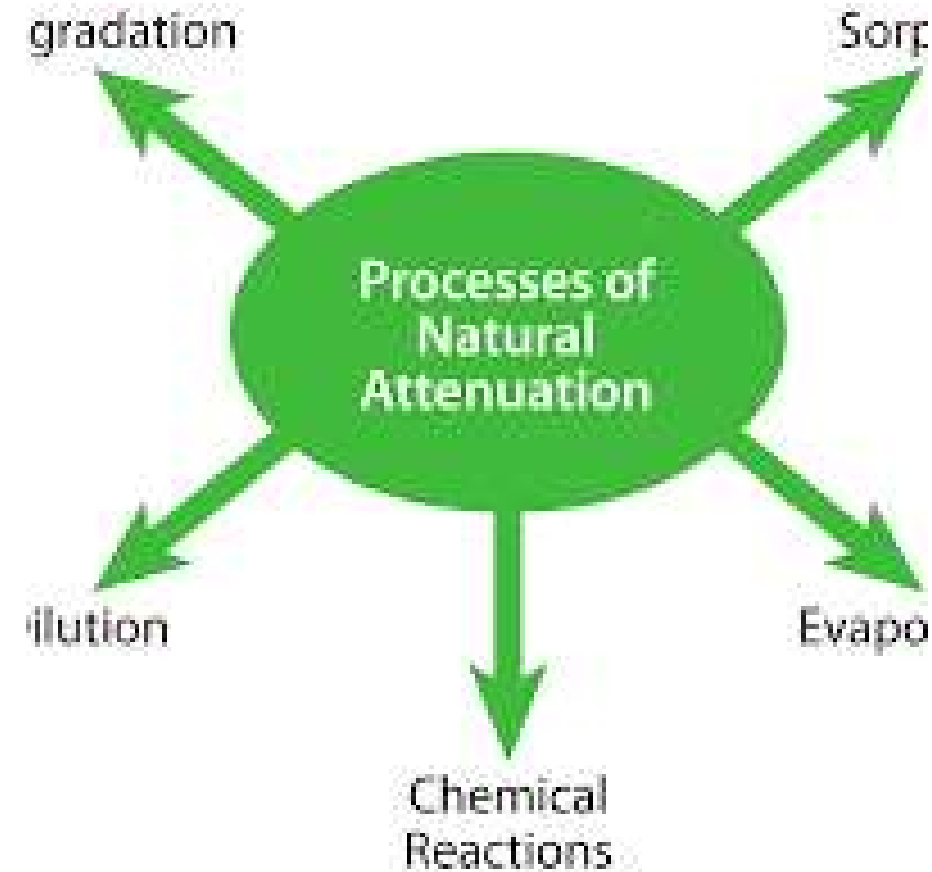


pri čemu se izbegavaju troškovi iskopavanja i transporta koji čine bitnu finansijsku stavku prilikom projekta remedijacije nekog zagađenog lokaliteta

# MONITORING PRIRODNOG UKLANJANJA ZAGAĐENJA



- Podrazumeva smanjenje koncentracije zagađenja tokom vremena prirodnim procesima.
- Prirodno uklanjanje zagađenja može biti posledica
  - destruktivnih (aerobna i anaerobna biodegradacija, abiotička oksidacija, hidroliza) i
  - nedestruktivnih procesa (sorpcija, razblaženje (disperzija i infiltracija), volatilizacija).
- Iako sama metoda poseduje određenu dozu pasivnosti, konstantan monitoring sedimenta iz velikog broja uzoraka u dugom vremenskom periodu utiču na to da je ova tehnika remedijacije itekako intenzivna.



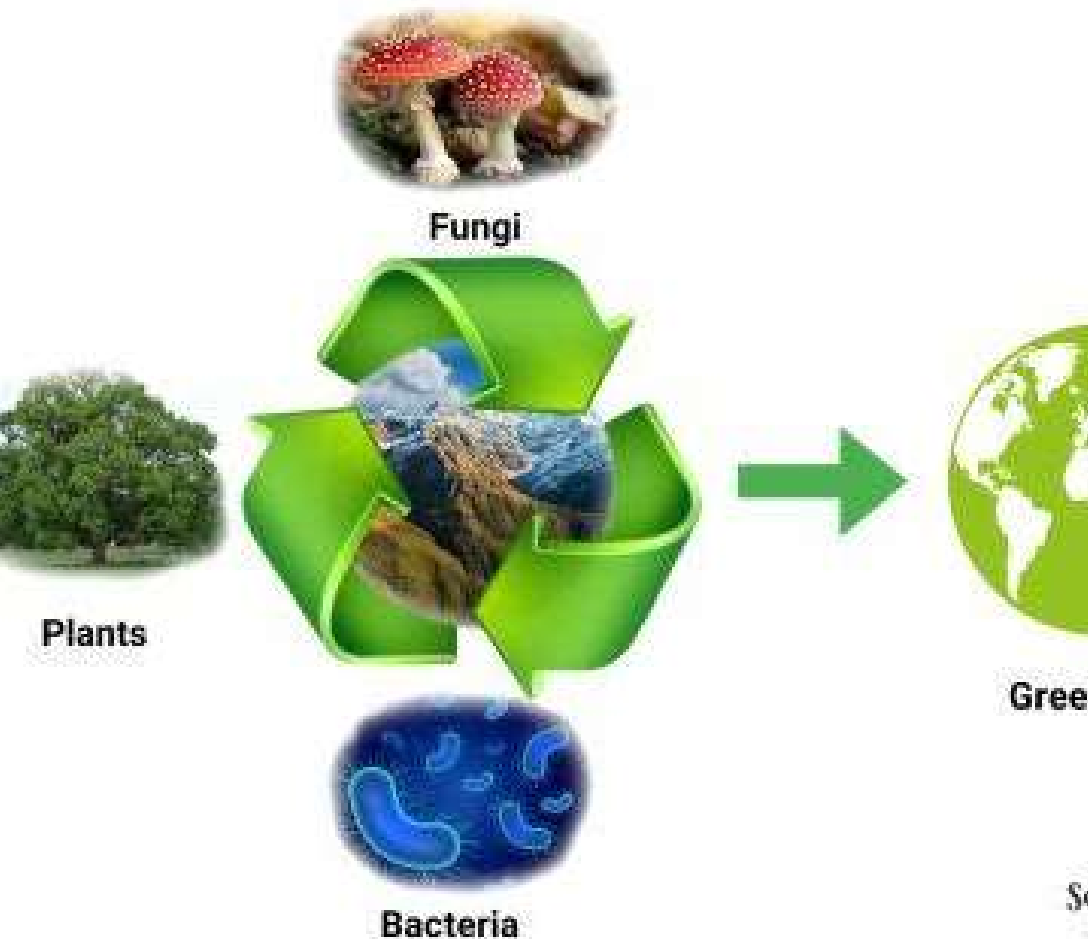
# *IN SITU PREKRIVANJE*

- *In situ* prekrivanje koristi se u oblastima gde je prisutna velika količina zagađenog sedimenta.
- Prekrivka se obično sastoji od sloja čistog materijala, kao što je pesak ili sediment, koji funkcioniše kao difuziona transportna barijera za migraciju zagađujućih materija (pasivno zatvaranje).
- Dodavanje sorbentnog materijala (aktivno zatvaranje) je efikasnije za smanjenje transporta zagađujućih materija koji kombinuje efekat difuzije i sorpcione barijere.
- Dopdatak sorbent materijala može biti ekonomično rešenje za remedijaciju ukoliko je sorbent dostupan u dovoljnim količinama pri niskoj ceni.
- Kao sorbent se obično koristi aktivni ugalj (AC).
- Pored aktivnog uglja, drugi agensi koji se aktivno koriste u *in situ* tretmanu sedimenta su biougalj, glina i krečnjak, i boksit.





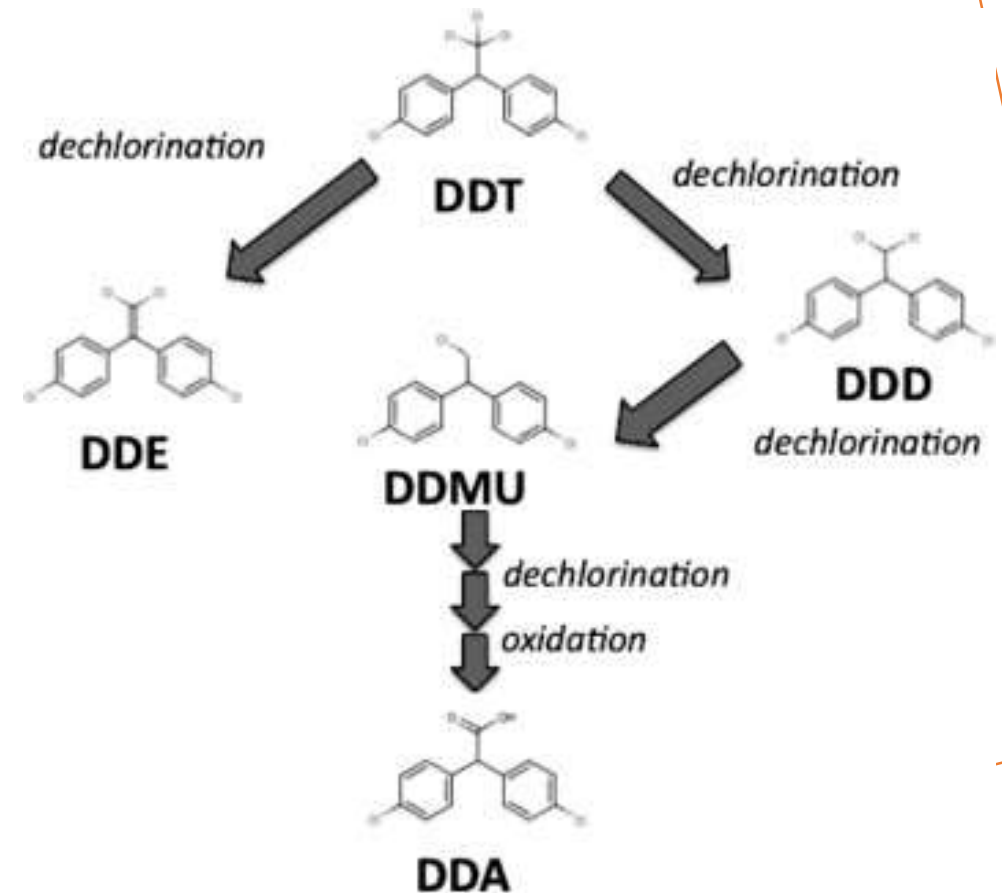
# *BIOLOŠKI TRETMAN - BIOREMEDIJACIJA*



- Mikrobiološka bioremedijacija se može obavljati u
  - aerobnim i
  - anaerobnim uslovima.

# ANAEROBNA BIORAZGRADNJA

- Za polihalogene ugljovodonike važan anaerobni mehanizam biorazgradnje je reduktivna dehalogenacija.
- Reduktivna dehalogenacija se često javlja ako ima više od dva halogena atoma (Cl, Br, I) prisutna na jednom strukturnom elementu i postaje sve značajnija sa većim brojem halogena, posebno ako je atom halogena povezan sa sistemom aromatičnog prstena.
- Najčešći mehanizmi dehalogenacije su: hidrogenoliza, hidroliza, koja se takođe može pojaviti u kombinaciji, dihaloeliminacija, tiolitička dehalogenacija pomoću glutathion S-transferaze i dehalogenacija preko formiranje epoksida usled nukleofilnog pomeranja atoma halogena pomoću hidroksi- grupa u  $\alpha$ -položaju.





# AEROBNA BIORAZGRADNJA

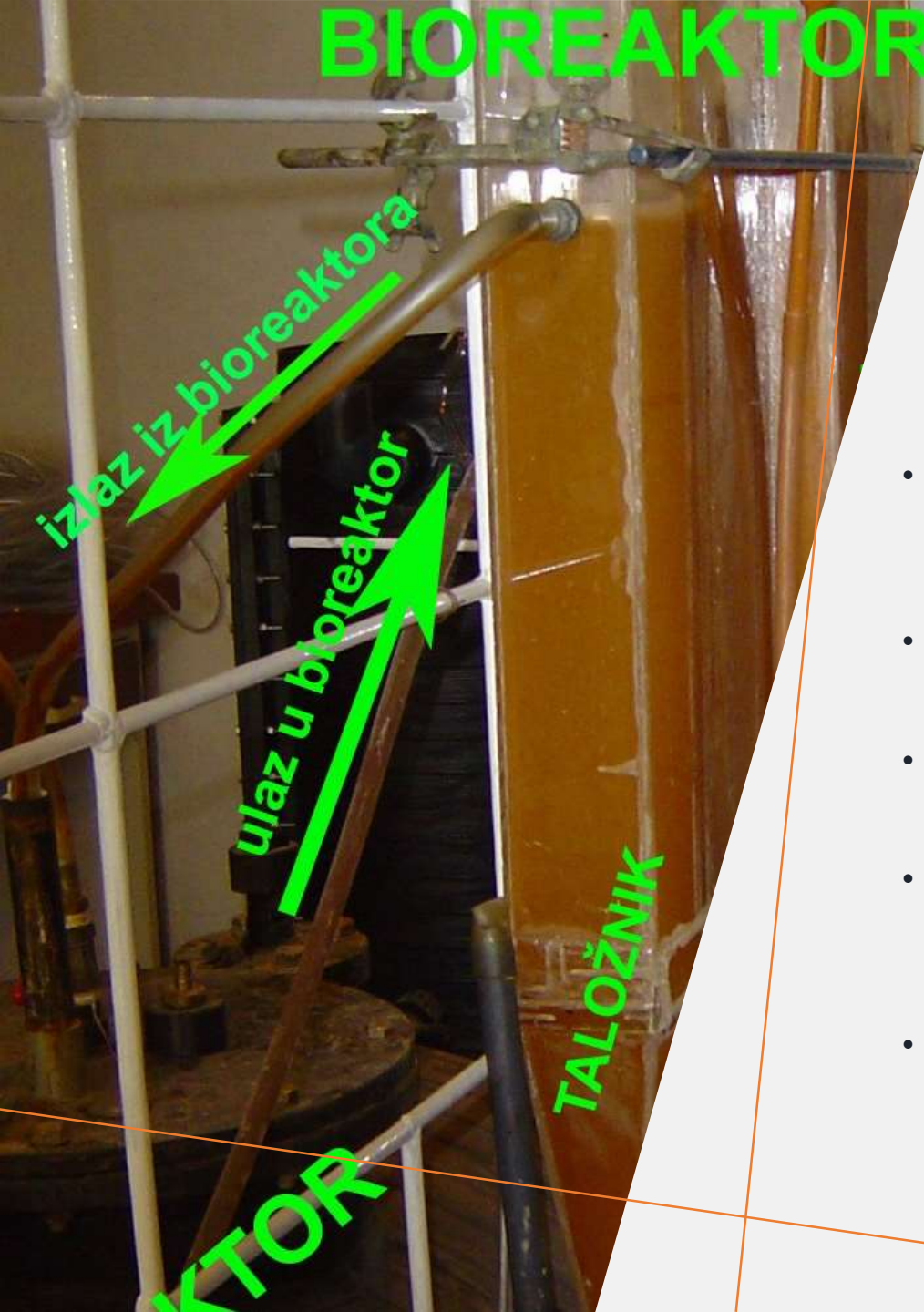
- Aerobni tretman sedimenta moguće je vršiti aeracijom sedimenta, što podrazumeva dodatak oksidacionih sredstava, nutrijenata i flokulanata u cilju poboljšavanja biohemijskih i fizičkih karakteristika sedimenta.
- Pokazano je da određeni sojevi mikroorganizama (kao što su *Nocardioides*, *Azospirillum* i *Alcaligenes*) mogu da razgrade ova jedinjenja.
- Pomenuti sojevi bakterija razgrađuju hlorbenzene do različitih hlorovanih fenola koji se zatim dalje razgrađuju do hlorokvinona, a zatim ugljen-dioksida i vode putom sojeva *Pseudomonas*, *Sphingobium*, *Mycobacterium* i *Methylobacterium*.

# ***EX SITU REMEDIJACIJA SEDIMENTA***

- *Ex situ* tehnike remedijacije su konvencionalne metode remedijacije sedimenta koje su poznate već nekoliko decenija.
- Uobičajeni koraci u *ex situ* remedijaciji uključuju:
- (1) fizičko uklanjanje zagađenog sedimenta iz akvatične životne sredine izmuljavanjem (ukoliko je prisutna površinska voda) i iskopavanje (ukoliko je prvobitno uklonjena površinska voda) uz uklanjanje porne vode iz zagađenog sedimenta;
- (2) tretman sedimenta, transport i odlaganje tretiranog sedimenta.
- Postoje tri načina za tretman sedimenta –
  - biološki,
  - fizičko/hemijski i
  - termalni.



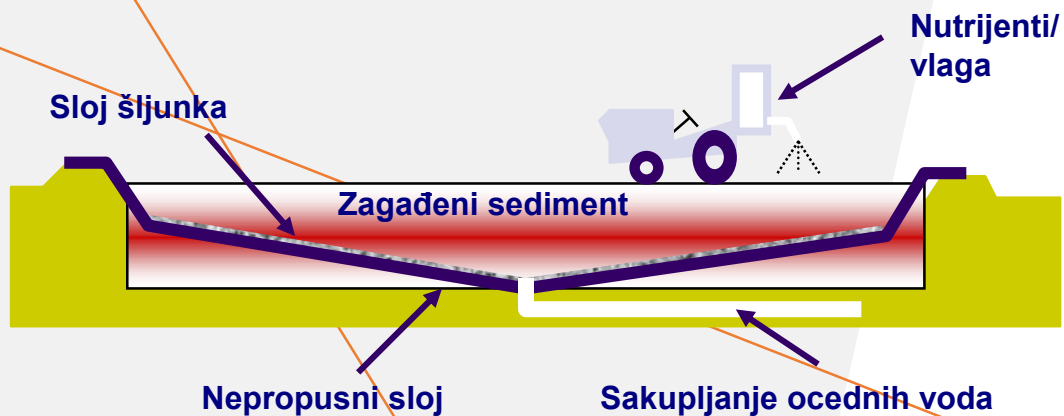
# BIOREAKTOR



## *BIOLOŠKI TRETMAN SEDIMENTA BIOREAKTOR*

- Suspenzija sedimenta i vode je održava u stanju kontinuiranog muljnog fluida u prisustvu mikroorganizama u kontrolisanim uslovima u aerobnom ili anaerobnom stanju.
- Najčešće se koristi aerobni šaržni tretman zagađenog sedimenta uz dodatak posebnih bakterija koje vrše degradaciju zagađujućih jedinjenja.
- Prednost korišćenja bioreaktora je mogućnost tretmana u aerobno/anaerobnim sekvencama.
- Ovim tretmanom se uspešno vrši remedijacija sedimenta zagađenog pesticidima, kreozotima, polihlorovanim bifenilima, volatilnim i semivolatilnim organskim jedinjenjima.
- Tretman nije pogodan za uklanjanje teških metala pošto oni inhibiraju rast mikroorganizama

# *BIOLOŠKI TRETMAN SEDIMENTA KONTROLISAN SEDIMENT (POVRŠINSKA OBRADA)*



- Zahteva postavljanje sloja kontaminiranog sedimenta na sloj peska ili drugog sitno-granuliranog materijala u ograničenom prostoru (plasteniku, prostoriji, tunelu...).
- Distributivni sistem koji se nalazi na vrhu sistema koristi prskalice koje sprovode kolonije mikroorganizama, nutrijente i vazduh do sedimenta.
- Mikroorganizmi izvode aerobnu biodegradaciju i produkti degradacije gravitacijom prolaze kroz porozni sloj granuliranog materijala u ocedni sistem.
- Prednosti tehnologije su mogućnost ponovnog korišćenja sedimenta nakon remedijacije i primena zaštitnog materijala koji štiti tretman od atmosferskih uslova tokom procesa remedijacije.
- Mane ove tehnike su da zahteva veliku površinu i održavanje sistema kontrolama aeracije i dodatka nutrijenta i mikroorganizama



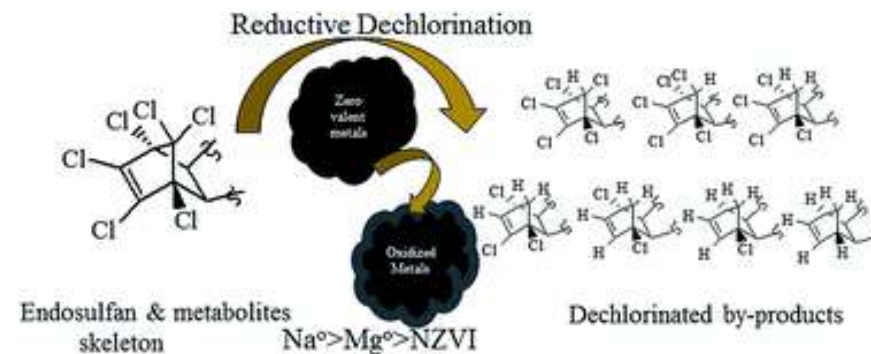
Filling Tank on Oxidant Delive

## *FIZIČKO HEMIJSKI I TERMALNI TRETMANI SEDIMENTA - OKSIDACIJA*

- Hemijska oksidacija kao proces remedijacije sedimenta uključuje primenu hemijskih oksidirajućih sredstava koji transformišu, degradiraju i imobilišu zagađujuće supstance.
- Najčešće korišćeni oksidirajući agensi su ozon, vodonik peroksid, kalijum permanganat, kalcijum nitrat i kiseonik.
- Svi ovi agensi mogu da se koriste u kombinaciji sa UV zračenjem koje pojačava njihov efekat.
- Pored ovoga razvijene su i tehnike tretmana sedimenta oksidacijom uz visok pritisak.
- Proces uključuje dve tehnologije koje se koriste istovremeno - superkritična oksidacija sa vodom i oksidacija sa vazduhom

# *FIZIČKO HEMIJSKI I TERMALNI TRETMANI SEDIMENTA - DEHLORINACIJA*

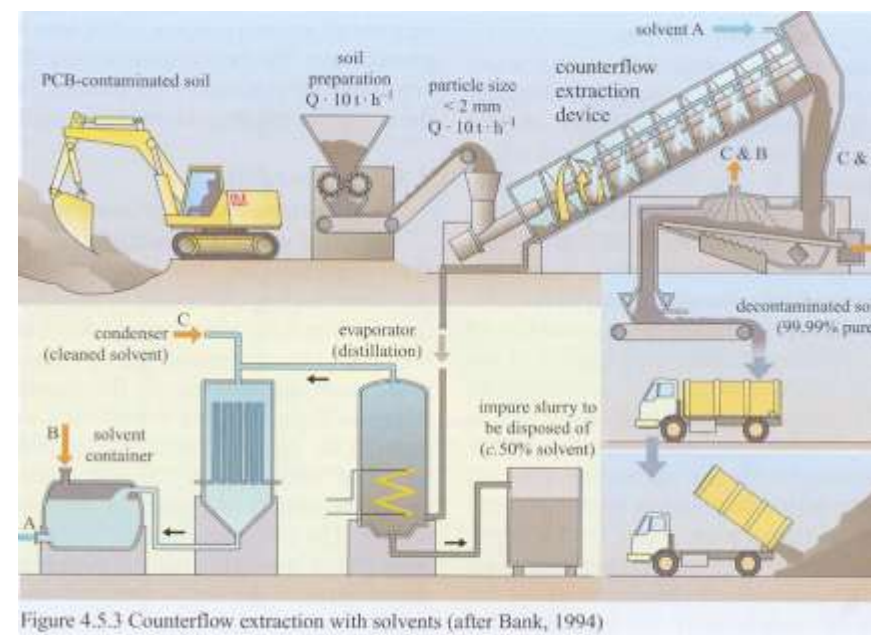
- Proces dehlorinacije uključuje destrukciju ili transformaciju aromatičnih organskih zagađujućih jedinjenja primenom hemijskih reagenasa u alkalnoj sredini i pri povišenoj temperaturi.
- Dehlorinacija se može postići korišćenjem katalizatora.
- Katalitička hidredehlorinacija se vrši najčešće primenom katalizatora od prelaznih metala i vodonika u organskom rastvaraču.
- Drugi pristup je da se reduktivna dehalogenacija vrši sa zerovalentnim gvožđem.





# *FIZIČKO HEMIJSKI I TERMALNI TRETMANI SEDIMENTA - EKSTRAKCIJA RASTVARAČIMA*

- Tehnika ekstrakcije rastvaračima se zasniva na mešanju zagađenog sedimenta sa rastvaračima u reaktoru koji može biti kontinuirani ili u šaržama.
- Rastvarači rastvaraju zagađujuće supstance prisutne u sedimentu i oslobađaju ih u tečnu fazu.
- Čvrsta faza se odvaja gravitacijom ili se tečna faza prevodi u gasnu fazu a potom se višestepeno destiluje



# *FIZIČKO HEMIJSKI I TERMALNI TRETMANI SEDIMENTA - INSINERACIJA*

- Insineracija, spaljivanje, ili termalna oksidacija su različiti termini koji se koriste za tretiranje kontaminiranog sedimenta visokim temperaturama (750-1200°C).
- Proces insineracije može da se sprovede na različite načine - infracrveni gorionici, kontinuirani gorionici, kružni gorionici i rotirajući cilindri

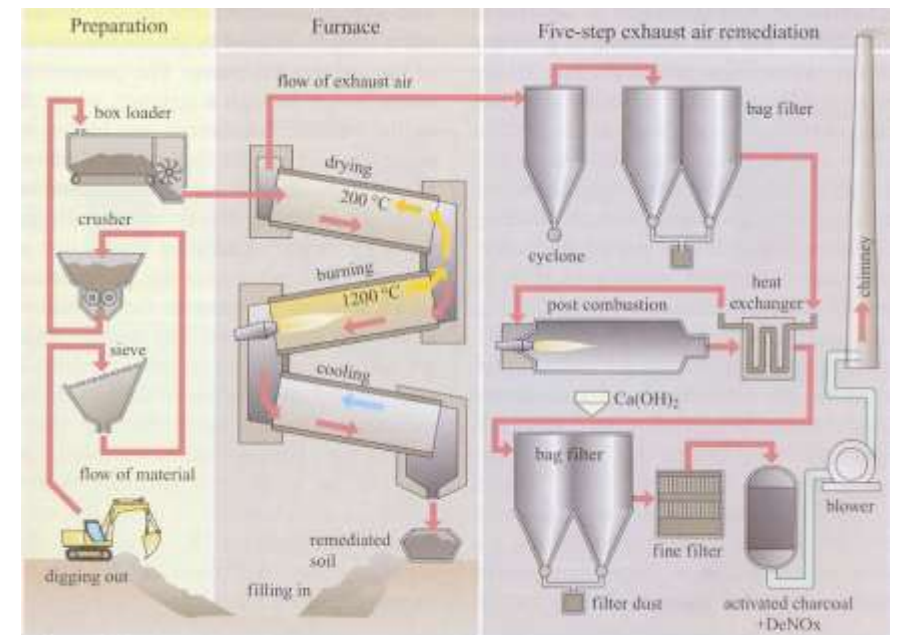
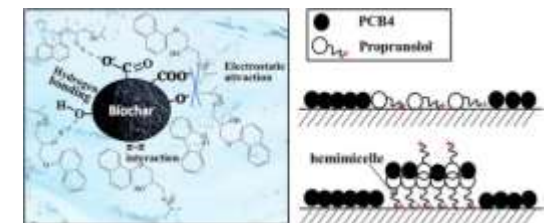
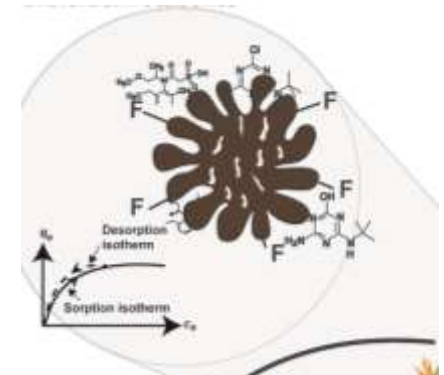


Figure 4.5.4 Thermal hazardous waste site remediation (after Bank 1994)

# *FIZIČKO HEMIJSKI I TERMALNI TRETMANI SEDIMENTA - STABILIZACIJA*

- Za svrhu stabilizacije i imobilizacije POP jedinjenja najčešće se u svrhu remedijacije koriste ugljenični sorpcioni materijali.
- Od ugljeničnih sorpcionih materijala u najvećoj meri ispitan je aktivni ugalj, a u poslednje vreme značajan de istraživanja fokusiran je na primenu jeftinijih i ekonomičnijih sorbenata kao što su biougljevi.
- Prednosti ugljeničnih sorpcionih materijala se ogleda u tome da oni mogu da se primene *in situ* i *ex situ*.
- Bitno je napomenuti na samom početku da se ovom metodom zagađujuća jedinjenja ne uklanjaju već se samo prevode u bio-nedostupnu formu.
- Ovaj način tretmana zagađenih sedimenata pokazuje potencijal kao jedan od najefikasnijih načina za tretman organskih zagađujućih supstanci.





## *ZAKLJUČAK*

- Postoji rastuća potreba za adekvatnim upravljanjem i remedijacijom lokaliteta zagađenih prioritetnim organskim supstancama izlistanih u okviru Stokholmske konvencije.
- Da bi se odgovorilo na pretnju koju predstavlja ovo široko zagađenje i dalje se razvijaju tehnologije remedijacije za tretiranje ovih zagađujućih supstanci.

Način remedijacije treba odabrati sagledavanjem:

- karakteristika lokaliteta;
- specifičnosti projekta;
- specifičnosti sedimenta