

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Elita Danielkutė

NAFTOS ANGLIAVANDENILIŲ SKLAIDA JŪROS VANDENYJE

Jūros aplinkos inžinerijos studijų programos
magistro diplominis projektas

Klaipėda, 2014

TURINYS

ANOTACIJA	3
ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. Naftos išsiliejimų žala jūrinei aplinkai.....	6
1.2. Naftos išsiliejimų žala Baltijos jūrai	7
1.3. Žaliavinės naftos junginiai	9
1.4. Išsiliejusios naftos irimo procesai jūroje	10
1.4.1. Pirminių naftos procesų po išsiliejimo dinamika	11
1.4.2. Išsiliejusios naftos adsorbcijos / sedimentacijos procesai jūros vandenyje.....	14
1.4.3. Antrinių išsiliejusios naftos irimo procesų dinamika jūros vandenyje.....	17
1.5. Naftos išsiliejimų modeliai	19
2. TYRIMO METODAI	21
2.1. Eksperimentinio tyrimo sąlygos	21
2.2. Eksperimento schema.....	22
2.3. Tyrimo metodai.....	23
3. EKSPERIMENTO REZULTATAI	26
3.1. Naftos angliavandenilių sklaida vandens stovymėje laiko atžvilgiu	26
3.2. Vandens druskingumo įtaka naftos sklaidai vandenyje	32
3.3. Individualių naftos angliavandenilių sklaidos vandenyje dėsniumai	38
IŠVADOS	50
LITERATŪROS SĄRAŠAS	51
SUMMARY	57
PRIEDAI	58

ANOTACIJA

Aplinkos tyrimuose, susijusiuose su nafta, labai svarbu nustatyti galimus išsiliejusios naftos plitimo kelius. Naftos išsiliejimų tyrimai rodo, kad fizikiniai, cheminiai, biologiniai naftos sklaidos procesai priklauso nuo naftos savybių, taip pat yra veikiami hidrodinaminių, meteorologinių ir aplinkos sąlygų. Šio darbo tikslas ištirti, kaip vyksta naftos angliavandenilių sklaida jūros vandenyje, eliminavus tokius hidrodinaminius, meteorologinius veiksnius kaip vėjas, srovės, bangavimas, UV spinduliuotė. Taip pat darbe aptariama, kokia vandens druskingumo įtaka naftos angliavandenilių pasiskirstymui vandens stovymėje.

IVADAS

Transportuojant ar išgaunant naftą, neišvengiami yra nepageidaujami incidentai, tokie kaip naftos išsiliejimai atviroje jūroje ar pakrantėse. Nepaisant pastangų, diegiant šiuolaikinius metodus naftai saugoti, transportuoti ir išgauti, nepavyksta išvengti tam tikrų technologinių įrenginių gedimų, kurių metu išsilieja nafta (Tkalic and Chan 2002). Nors atliekant įvairius aplinkosaugos projektus per pastaruosius keturiasdešimt metų stebimas šių incidentų sumažėjimas, jūrinės aplinkos tarša nafta ir jos produktais išlieka viena opiausių problemų pasaulyje (Berry *et al.* 2012).

Naftos išsiliejimų vandens paviršiuje neigiamos pasekmės akivaizdžios vizualiai vertinant situaciją: plūduriuojančios naftos dėmės vandens paviršiuje, naftos produktais aplipę paukščiai ir gyvūnai bei užteršti paplūdimiai. Tačiau didžiulis susirūpinimas ir grėsmė kyla atliekant detalesnius naftos išsiliejimų tyrimus, tiriant ilgalaikes pasekmes, kadangi daugelis naftos komponentų yra toksiniai, kancerogeniniai, mutageniniai. Kai kurios naftos frakcijos gali sukelti ūmų toksikologinį efektą, kuris gali pakeisti populiacijų dinamiką, gali sutrikdyti natūralių bendruomenių ekosistemose sąveiką ir struktūrą. Taip pat daug ekonominių nuostolių patiriama dėl naftos išsiliejimų, kurie turi įtakos žuvininkystei ir rekreacijai (Pezeshki *et al.* 2000; Chan 2011; Kingston 2002; Venosa and Zhu 2003; Teal *et al.* 1992; Kostianoy *et al.* 2006).

Patekę į jūrą naftos produktai ima irti, nes išsiliejusi nafta yra veikiamą fizikinių, cheminių, biologinių dūlėjimo procesų. Tokie procesai skatina naftos ar jos produktų pasiskirstymą vandens stovymėje, tuo pačiu sąveiką su flora ir fauna. Naftos dūlėjimui įtakos turi tokie veiksniai kaip vėjas, temperatūra, bangavimas, mikroorganizmų populiacija, mineralinių medžiagų, deguonies kiekis bei naftos savybės (Payne *et al.* 2003; Kingston 2002; Jernelov 2010). Pagrindiniai naftos dūlėjimo procesai po naftos išsiliejimo vandens paviršiuje apima tokius procesus kaip naftos dėmės plitimas, garavimas, dispersija visų naftos lašelių vandens stovymėje (tiek natūraliai, tiek chemiškai sukelta dispersija), emulsavimas vanduo-naftoje ar nafta vandenyje (arba putos susidarymas), fotocheminė ir mikrobinė oksidacija, sąveika su suspenduotomis dalelėmis, sedimentacija (McCay and Payne 2001).

Siekiant nustatyti taršos šaltinį ir prognozuoti išsiliejusios naftos dreifavimą jūroje, atliekama nuolatinė stebėseną bei naudojamos skaitmeninės, palydovinės modeliavimo sistemos (Spaulding 2005). Daugelis tyrimų ir modelių iki šiol buvo sukurti analizuojant ant vandens paviršiaus vykstančius naftos sklaidos procesus (Kirstein 1992; Yapa 1992; Daling 1997). Nors vandens paviršiaus modeliai yra naudingi prognozuojant naftos dėmės trajektoriją po išsiliejimo, tačiau jie negali įvertinti biologinio poveikio, kurį gali sukelti naftos sklaida vandens stovymėje. Taigi, toks požiūris nėra tikslus ir nepakanka informacijos, todėl šiuo metu naftos išsiliejimų dislokavimui didelis dėmesys tyrimų metu pradėtas skirti naftos procesams ir sklaidai vandens stovymėje.

Išplauta į pakrantes ir po vandeniu esanti nafta – labai svarbūs aspektai, į kuriuos reikia atsižvelgti vertinant naftos sklaidą. Kuriami modeliai turi apjungti visus naftos sklaidos etapus, jos komponentus, atsižvelgti ant vandens paviršiaus esančią, grimztančią ir po kurio laiko ant dugno nusėdančią naftą. Tam kuriamas trimatis naftos sklaidos modelis, naudojamas prognozuoti naftos elgesį ir ypač naftos koncentraciją vandens storumėje po naftos išsiliejimo (McCay and Payne 2001; Booth *et al.* 2014).

Siekiant išsiaiškinti naftos poveikį ekosistemoms, buvo atlikta daugybė tyrimų, nustatinėjančių įvairių veiksnių ir procesų įtaką naftos sudėčiai, pokyčiams vandens storumėje tiek natūraliomis sąlygomis, tiek laboratorijoje. Tačiau vis dar trūksta žinių, kaip tiksliai naftos komponentai sklinda vandens storumėje (Zhou and Guo 2012).

Darbo tikslas:

Įvertinti naftos angliavandenilių sklaidą Baltijos jūros vandenyje, laboratorinėmis sąlygomis imituojuant naftos išsiliejimą.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti kiekybinį naftos angliavandenilių pasiskirstymą vandens storumėje.
2. Nustatyti druskingumo įtaką naftos angliavandenilių sklaidai vandens storumėje.
3. Atlikti kokybinę ir kiekybinę alifatinių naftos angliavandenilių suspenduotame ir ištirpusiame būvyje analizę.

Padėka

Padėka skiriama už Lietuvos mokslo tarybos projekto „Studentų mokslinės veiklos skatinimas“ (VP1-3.1-ŠMM-01-V-02-003) paramą. Projektas yra finansuojamas pagal Žmogiškųjų išteklių plėtros veiksnių programos 3 prioritetą „Tyrejų gebėjimų stiprinimas“ iš Europos socialinio fondo ir Lietuvos Respublikos valstybės biudžeto lėšų.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Naftos išsiliejimų žala jūrinei aplinkai

Aplinkos tarša nafta ir naftos produktais yra viena iš aktualiausių aplinkosaugos problemų visame pasaulyje. Siekiant išsiaiškinti naftos poveikį ekosistemoms, buvo atlikta daugybė tyrimų, nustatinėjančių įvairių faktorių ir procesų įtaką naftos sudėčiai, pokyčiams vandens stovymėje tiek natūraliomis sąlygomis, tiek laboratorijoje. Tačiau vis dar trūksta žinių, kaip tiksliai naftos komponentai sklinda vandens stovymėje (Zhou and Guo 2012).

Nustatyta, kad angliavandeniliai į vandenį gali patekti įvairiais keliais: jūrų transporto metu, iš atmosferos ar žemyno, kartu su nuotekomis ar upių intakais (Goagua *et al.* 2000; Berry *et al.* 2012). Dideli naftos ar jos produktų kiekiai dėl tam tikros vykdomos pramoninės veiklos, kaip naftos išgavimas, gamyba, transportavimas laivais, patenka į vandens ekosistemas įvykus nenumatytoms situacijoms, tokioms kaip tanklaivių avarijos, nutekėjimai iš rezervuarų ar tyčiniai nuotekų išpylimo atvejai. Itin dažni naftos išsiliejimai pakrantėse, kurių daugumą lemia meteorologinės sąlygos (Chan 2011; Tkalic and Chan 2002; Berry *et al.* 2012). Žmonijos istorijoje užfiksuota daug incidentų, kai į jūrą pateko milžiniški kiekiai naftos (Farzaneh 2010). Didžiuliai naftos išsiliejimai užfiksuoti įvykus tanklaivių avarijoms, pavyzdžiui, „Exxon Valdez“ (Aliaska, Jungtinės Amerikos Valstijos, 1989), „Erika“ (Biskajos įlanka, Prancūzija, 1999) ar „Prestige“ (Galicia, Ispanija, 2003), kai į vandenį pateko apie 1,3 milijonus tonų naftos. Tokie kiekiai į vandenyną patekdavo kasmet per atsitiktines avarijas ar tyčinius nuotekų išpylimo atvejus (Lorenzo 2006; Chen *et al.* 2007).

Išsiliejusi nafta dreifuoja vandens paviršiumi arba yra išmetama į krantą. Taip pat teršalai gali kauptis jūros dugno nuosėdose, bentose ir žuvyse bei garuojant sudaryti oro taršą. Daugelis atliktų tyrimų plačiai aprašinėja naftos ir jos produktų poveikį organizmams. Naftai patekus į vandenį, išskiriami keletas poveikių, kurie gan ryškūs: tai ūmus toksiškumas žuvims, ūmus toksiškumas vandens bestuburiams ir toksiškumas dumbliams (augimo slopinimas). Naftos produktai stipriai pažeidžia vandens paukščių termoreguliacinę sistemą bei, patekę į virškinimo sistemą, sukelia mirtiną apsinuodijimą. Naftos junginių koncentracijos kiekis vandenyje gali būti nedidelis, bet tam tikri organizmai turi savybę kaupti naftos junginius organizme. Taigi, daug organizmų grupių yra paveikiamos po naftos išsiliejimų: paukščiai, ropliai, varliagyviai, žuvis, bestuburiai, buveinių augalai, jūros žinduoliai ir sausumos žinduoliai. Tūkstančiai gyvūnų miršta iš karto nuo sąlyčio su nafta. Tačiau dalis, kaip minėta, naftos išsiliejimų poveikio pasireiškia tik per tam tikrą laiką. Svarbu paminėti, kad naftos poveikis gali tiesiogiai būti susijęs ir su žmogaus sveikata vykdant naftos išsiliejimų likvidavimo operacijas ir tinkamai nepasirinkus apsaugos priemonių. Įkvėpus toksiškų lakiųjų angliavandenilių komponentų, pavyzdžiui, benzeno, ilgalaikis sąlytis su oda gali sukelti dermatitą ar odos vėžį (Crude oil... 2011; Campagna *et al.* 2011; Jernelov 2010).

Didžiulį susirūpinimą kelia į vandenį patekę tirpieji naftos komponentai, lakiosios medžiagos ir vidutinės molekulinės masės junginiai, kurie yra toksiški biotai. Vieni iš tokių – tai monoaromatiniai angliavandeniliai ir policikliniai aromatiniai angliavandeniliai. Tačiau kiti junginiai taip pat gali prisidėti prie toksiškumo (McCay and Payne 2001; Jernelov 2010). Toksiškiausi naftos junginiai vandens stovymėje ir bentoso organizmams yra mažesnės molekulinės masės junginiai, kurie yra nepastovūs ir tirpūs vandenyje, ypač aromatiniai junginiai. Cheminės medžiagos, kurios turi neigiamą poveikį organizmams, dažnai kaupiasi lipiduose (ląstelių membranose) ir taip sutrikdo normalią ląstelių ir junginių funkciją. Labiau hidrofobiniai junginiai yra mažiau tirpūs vandenyje, taigi, ir mažiau prieinami vandens organizmams. Mažesnės molekulinės masės alifatiniai angliavandeniliai (tokie kaip alkanai ir cikloalkanai, kurių virimo taškas yra mažesnis nei 380 °C) taip pat gali didinti toksišką poveikį organizmams po naftos išsiliejimų. Tačiau alifatiniai junginiai yra lakesni (yra didesnis garų slėgis) ir mažiau tirpūs nei aromatiniai tos pačios molekulinės masės angliavandeniliai. Taip pat šie junginiai gali greičiau patekti į atmosferą nuo vandens paviršiaus bei yra mažiau toksiški nei tos pačios molekulinės masės aromatiniai angliavandeniliai (Campagna *et al.* 2011; McCay and Payne 2001).

Itin žymus naftos teršalų poveikis stebimas šaltesniuose vandenyse, kadangi juose savaiminio apsivalymo procesai sulėtėja. Dėl minėtų priežasčių, šaltame Baltijos jūros vandenyje pasireiškia itin neigiamas naftoje esančių toksinių komponentų (tokių kaip policikliniai aromatiniai angliavandeniliai) poveikis jūrinei aplinkai (Jewett *et al.* 2002).

1.2. Naftos išsiliejimų žala Baltijos jūrai

Pagal Suomijos aplinkos instituto „Syke“ 2009 metų statistikos duomenis, Baltijos jūroje iš viso buvo užregistruoti 68 naftos išsiliejimai. Tačiau nedideli naftos išsiliejimai vyksta visą laiką (Oil spills... 2010). Tokie naftos išsiliejimai gali turėti rimtų pasekmių ne tik ekosistemoms, bet turizmui ir komercinei žvejybai (Goagua *et al.* 2000; Crude oil... 2011; Jernelov 2010).

Baltijos jūra priklauso Atlanto vandenyno baseinui. Baltijos jūros baseino ilgis iš šiaurės į pietus vidutiniškai tęsiasi apie 1500 km, o plotis iš vakarų į rytus – apie 193 km. Bendras jūros plotas siekia 370000 km², o vandens tūris – 21000 km³ (Alvinge *et al.* 2001). Baltijos jūra yra gana sekli, jos vidutinis gylis siekia apie 55 m. Vandens apykaita su kitomis pasaulinio vandenyno dalimis gana lėta, nes per metus pasikeičia tik apie 3 % vandens, todėl Baltijos jūra itin jautri teršimui (Ruskule ir kt. 2009). Baltijos jūroje laivyba sudaro apie 15% viso pasaulio jūrų eismo (Lietuvos Respublikos... 2010). HELCOM (2009) automatinės identifikavimo sistemos duomenimis, per Baltijos vandenį kasmet perplaukia daugiau kaip 60000 laivų. Per 2009 metus buvo pervežta daugiau kaip 251 milijonų tonų naftos. Baltijos jūros vandens vidutinė temperatūra

siekia apie +10 laipsnių. Toks vanduo priskiriamas prie šalto, todėl ypač žiemos sezonu išsiliejus naftai, jos valymo darbai pasunkėja. Lietuvos Baltijos jūros krantas yra sekclus ir smėlingas, todėl rekreaciniuose paplūdimiuose itin pavojingas teršalų įsiskverbimas (Riepšaitė ir Stankevičius 2005).

Po naftos išsiliejimų turi būti priimami staigūs sprendimai dėl naftos dėmės išvalymo operacijos. Tradicinis mechaninis valymo metodas, pavyzdžiui, naudojant graibštus, nėra pajėgus visiškai pašalinti naftą iš vandens, taip pat labai priklauso nuo oro sąlygų, todėl labiau tinka tik pirminiui naftos dėmės valymui (Mullin and Champ 2003; Sun *et al.* 2014; Jewett *et al.* 2002).

Problemų naftos surinkimui sukelia susiformuojančios vandens ir naftos emulsijos, kurios dėl savo spalvos kartais vadinamos „šokoladine puta“. Norint pagerinti naftos valymo iš vandens darbų efektyvumą, atliekami įvairūs naftos klampumo matavimai, kurių metu bandoma rasti medžiagas, padedančias sulaikyti naftos ir vandens putų sluoksnį nepasklidusį (Bridiét *et al.* 2003).

Vandens valymo nuo naftos angliavandenilių metodai dažnai skirstomi į tris pagrindines kategorijas (Grigiškis 2011):

- fiziniai metodai (kurie apima tokius procesus, kaip aeravimas, difuzija, dispersija, sorbcija (Chan 2011, Aleksic *et al.* 2006);
- cheminiai metodai (kurie apima tokius procesus kaip redukcijos reakcijos, hidrolizė ir fotolizė (Chan 2011);
- biologiniai metodai, dar vadinami bioremediacijos metodais, kurių metu naftos išvalymo efektyvumas priklauso nuo naftą skaidančių mikroorganizmų, bakterijų ar grybų (Chan 2011; Bao *et al.* 2012, Nikolopoulou and Kalogerakis 2011).

Anot Kingston (2002), jūroje išsiliejusiai naftai šalinti taikomi valymo arba atstatymo darbai. Valymas, atliekant naftos išsiliejimų likvidavimą jūroje, siejamas su procesu, kai stengiamasi surinkti naftą ir pasiekti pradinį ekosistemų lygį, koks buvo prieš naftos išsiliejimą. Atstatymo procesai apima įvairias formas, kai stengiamasi atkurti pažeistą aplinką. Po biologinio atkūrimo pasiekiamas ekosistemos būvis nebūtinai sutampa su pirminiu būviu. Kad biologinio atkūrimo darbai būtų kuo efektyvesni, būtini detalūs naftos komponentų tyrimai bei naftos sklaidos vandenyje tyrimai, padedantys įvertinti žalą gamtai ir parinkti kuo tinkamesnį naftos likvidavimo metodą.

Naftos išsiliejimų prevencija lieka vienu iš efektyviausių metodų mažinant naftos išsiliejimų skaičių transportuojant, kol nėra surasta itin efektyvių išvalymo metodų (Othumpangat and Castranova 2014). Siekiant išsiaiškinti naftos poveikį ekosistemoms, buvo atlikta daugybė tyrimų, nustatinėjančių įvairių faktorių ir procesų įtaką naftos sudėčiai, pokyčiams vandens stovymėje tiek natūraliomis sąlygomis, tiek laboratorijoje. Tačiau vis dar trūksta žinių, kaip tiksliai naftos komponentai kinta vandens stovymėje (Zhou and Guo 2012).

1.3. Žaliavinės naftos junginiai

Nafta yra kompleksišiausias angliavandenilių šaltinis, kuris susideda iš daugelio skirtingų junginių, o jos sudėtis priklauso nuo išgavimo šaltinio ir teritorijos (Četkauskaitė 1999). Bendrai naftos žaliavoje kartais išskiriamos trys pagrindinės frakcijos: alkanai, cikloalkanai ir aromatiniai junginiai. Angliavandenilių sudėtyje taip pat gali būti pėdsakai metalų, tokių kaip geležis, nikelis, varis ar vanadis (Četkauskaitė 1999; Chen *et al.* 2007).

Priklausomai nuo naftos išgavimo šaltinių, fizinių ir cheminių savybių iš esmės gali skirtis naftos migracijos keliai jūrinėje aplinkoje. Itin ryškus skirtumas stebimas analizuojant biodegradacijos rodiklius jūros aplinkoje (Goagua *et al.* 2000).

Šviesiosios angliavandenilių dalys kaip benzenas, ksilenas, toluenas ir etilbenzenas paprastai išgaruoja labai greitai. Didesnis kiekis minėtų junginių gali po išsiliejimo išgaruoti per parą. Vidutinių ir sunkiųjų frakcijų junginiai tokia savybe pasižymi nežymiai. Jie dažniau sutinkamai po išsiliejimų kaip junginiai, išnešti į krantines ar laikosi vandens paviršiuje kaip naftos dėmės. Alkanai aptinkami linijiniai ir šakoti. Šakotieji alkanai yra praktiškai neatskiriami dėl didžiulio kiekio jų formų (Četkauskaitė 1997). Pristanas ir fitanas apibūdinami kaip itin charakteringi šakotųjų alkanų komponentai, pagal kurių santykį gali būti įvertinamas naftos toršos aplinkoje amžius ir kilmė (Četkauskaitė 1999). Iš visų naftos angliavandenilių dėmesys daugelyje tyrimų iki šiol buvo skiriamas policikliniams aromatiniams angliavandeniliams, nes jie jau seniai pripažinti kaip itin pavojingos aplinkai cheminės medžiagos (Goagua *et al.* 2000).

Naftos pramonėje žaliavinė nafta apibūdinama pagal distiliavimo kreives, kurios prezentuoja distiliuoto produkto temperatūras, virimo tašką. Šis vertinimas leidžia įvertinti bendrą masių balansą rafinuotiems produktams, kurie išgauti iš žaliavinės naftos ir turi didesnės molekulinės masės junginių, vašku, asfaltenu ir kitų medžiagų, kurios yra distiliavimo liekanos. Šis būdas taip pat taikomas norint prognozuoti, kiek lengvesnės frakcijos produktų išgaruos į atmosferą. Atliekant tyrimus užterštose vietovėse, nustatomi įvairūs parametrai: ištirpęs deguonis, specifinis laidumas, vandens sūrumas ir drumstumas. Nustatant naftos angliavandenilius, taikomas dujų chromatografas, kur naudojama kapiliarinis vamzdis ir helis kaip nešančiosios dujos. Šie tyrimai padeda įvertinti atskirų komponentų koncentraciją, jų specifinį lakumą, tirpumą ar toksiškumą (McCay and Payne 2001; Sakari *et al.* 2008).

Mono-aromatiniai junginiai labiausiai paplitę naftoje. Svarbiausi mono-aromatiniai angliavandeniliai yra benzenas, toluenas, etilbenzenas ir ksileno izomerai. Šie junginiai yra gan tirpūs vandenyje lyginant su kitais angliavandeniliais, todėl kelia didelį susirūpinimą. Benzenas - tirpiausias komponentas iš išvardintųjų ir žinomas kaip žmogaus kancerogenas (An 2004). Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai yra kita naftos angliavandenilių grupė, dažniausiai turinti

2-7 benzeno žiedus, kurie turi kenksmingą poveikį žmogaus endokrininei sistemai. Daugelis šių junginių pasižymi kancerogeniniu ar mutageniniu poveikiu organizmams (Sakari *et al.* 2008). Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai taip pat buvo pripažinti kaip potencialūs komponentai, keliantys pavojų sveikatai dėl savo cheminio stabilumo, atsparumo įvairių tipų degradacijai ir toksinio poveikio gyvūnų organizmams (Dabestani and Ivanov 1999).

Alifatiniai naftos angliavandeniliai yra junginiai, sudaryti iš sočiųjų ar nesočiųjų jungčių. Jie apima alkanus ir alkenus, bet ne aromatinis angliavandenilius. Dažniausiai šių junginių kokybinė sudėtis nustatoma chromatografijos metodu, naudojant neorganinius tirpiklius, pavyzdžiui, heksaną (Wang *et al.* 2003). Nustatyta, kad alifatiniai angliavandeniliai susideda iš tiesios ir prisotintos anglies grandinės nuo C10 iki C40, kurių sudėtyje yra nelyginis anglies atomų skaičius, rodantis gamtinius ir antropogeninius angliavandenilių kilmės šaltinius. Jungtinių Tautų aplinkos apsaugos programa (UNEP, 1995) nurodė koncentracijų ribas, kuriomis alifatiniai angliavandeniliai gali būti skiriami į kenksmingus ($>10 \mu\text{g/g}$) ir nekenksmingus ($<10 \mu\text{g/g}$) jūrinei aplinkai.

Įvairių eksperimentų ir tyrimų metu pastebėta tiesinė priklausomybė tarp policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijos ir bendros organinės anglies koncentracijos. Analogiškas ryšys nustatytas tarp alifatinių angliavandenilių koncentracijos ir bendros organinės anglies koncentracijos. Nustatant angliavandenilius, taikomas dujų chromatografas, kur naudojama kapiliarinis vamzdis ir helis kaip nešančiosios dujos (Sakari *et al.* 2008; Bajt 2012).

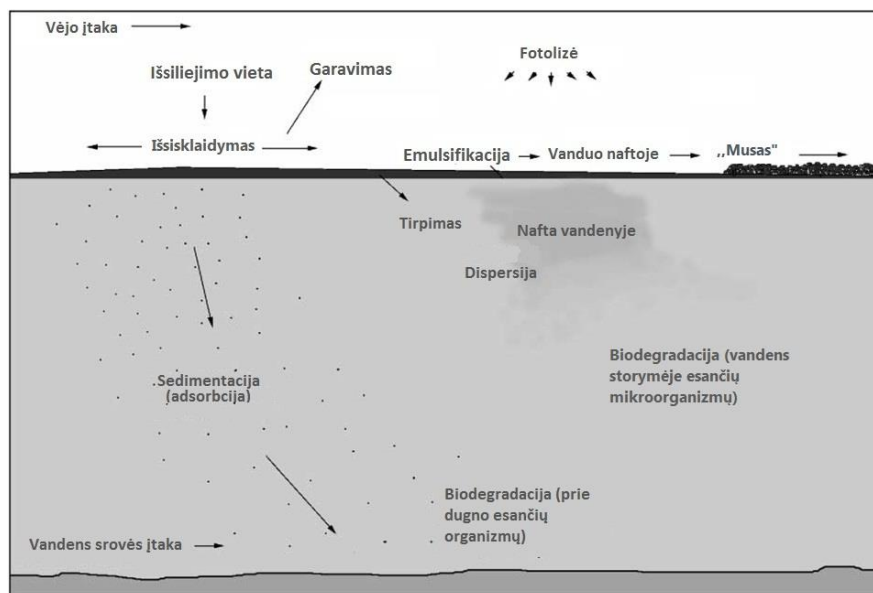
Jūrų organizmai buvo plačiai naudojami mokslininkų tyrimams kaip indikatoriai, padedantys nustatyti naftos užterštumo pasekmes ir koncentracijas aplinkoje. Jūros organizmai, ypač moliuskai, kaupia savo organizme angliavandenilius iš vandens, kai kiti organizmai kaip bentosas, paima iš nuosėdų. Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai organizmuose yra naudojami tokiuose procesuose kaip metabolizmo, įsisavinimo, pasiskirstymo, ekskrecijos ir išsivalymo procesuose. Keletas aukštesniųjų jūros organizmų, tokių kaip žuvis, metabolizuoja organinius teršalus naudojant specifinius fermentus (Sakari *et al.* 2008).

Dėl vandenyje vykstančios naftos dalelių ir suspenduotų dalelių (ekskrementų) sąveikos, vyksta naftos dalelių transportavimas nuo paviršiaus į vandens giliausius sluoksnius ir galiausiai nuosėdas. Toks judėjimas laikomas pagrindiniu naftos dalelių migracijos mechanizmu (Lipiatou *et al.*, 1997; Goagua *et al.* 2000).

1.4. Išsiliejusios naftos irimo procesai jūroje

Išsiliejus naftai, jūroje vyksta nepertraukiami procesai, kurie yra susiję su fiziniiais ir cheminiais veiksniais ore, vandenyje ar su organizmais (Goagua *et al.* 2000; Wang *et al.* 2003). Pagrindiniai degradacijos procesai, kaip pavaizduota 1 paveiksle, susideda iš naftos dėmės plitimo, garavimo, tirpimo, dispersijos (tiek natūraliai, tiek chemiškai sukelta dispersija), fotoheminės

oksidacijos, vandens naftoje emulsijų susidarymo (arba putos susidarymą), mikrobinio degradavimo, adsorbcijos ant suspenduotų dalelių, sąveikos su mineralinėmis medžiagomis, skendimo, sedimentacijos ir dervos grumstelių formavimo (Wang *et al.* 2003; McCay and Payne 2001; Goagua *et al.* 2000; Yimet *et al.* 2011; Payne *et al.* 2003; McCay and Payne 2001).



1 pav. Naftos irimo procesų vandenyje schema (Kingston 2002)

Svarbiausiais procesais dažniausiai laikomi garavimo ir biodegradacijos procesai, kuriems vykstant naftos kiekis jūroje mažėja (Yim *et al.* 2011). Naftos irimo procesai gali būti skirstomi į trumpalaikius ir ilgalaikius. Trumpalaikiai procesai yra naftos pasiskirstymas, garavimas, dispersija naftos lašelių į vandens stovymę ir dalinis monociklinių junginių tirpumas. Ilgesnės trukmės procesai yra biodegradacija, vandens naftoje emulsijų susidarymas ar fotocheminės transformacijos (Kirstein *et al.* 2003).

Išsiliejusios naftos elgesį jūroje gali lemti aplinka, klimato sąlygos, vietovės ypatumai, reagavimo strategijos, naftos išsiliejimui šalinti. Venas iš neigamiausių naftos išsiliejimų scenarijų, kai nafta pasiekia krantines. Pastebėta, kad dažni naftos išsiliejimai pakrantėse, sutampa su prastomis meteorologinėmis sąlygomis: vyraujant stipriems vėjams ir esant stipriam bangavimui (Booth *et al.* 2014).

Laikas, per kurį nafta yra suardoma, priklauso nuo išsiliejusios naftos kiekio, jos tipo, oro sąlygų, šviesos srauto intensyvumo, maistingųjų medžiagų prieinamumo (Kingston 2002; Delvigne 2002). Taip pat svarbu, ar išsiliejusi nafta išlieka jūroje, ar yra išnešama į krantą.

1.4.1. Pirminių naftos procesų po išsiliejimo dinamika

Išsiliejusi naftos dėmė plinta vandens paviršiumi labai greitai, pasiekdama minimalų naftos plėvelės storį. Šis procesas priklauso nuo gravitacijos, inercijos jėgos, klampumo ir paviršiaus

įtempijų. Taip pasklidus naftai, suintensyvėja garavimo procesas, dėl padidėjusio paviršiaus ploto. Taigi didesnė dalis lakiųjų medžiagų, kurios ne tik sukelia nemalonų kvapą, bet yra kenksmingos, išgaruoja, o tik mažesnė dalis pasiskirsto vandenyje (McCay and Payne 2001; Goagua *et al.* 2000).

Žaliavinėje naftoje gausu skirtingų komponentų, kurių kiekvienas turi skirtingą garų slėgį, klampą ir paviršiaus įtempius. Veikiant vėjui, bangoms naftos dėmė gali dreifuoti. Minėti veiksniai taip pat skatina naftos dėmės plitimą ir tirpimą (Chen *et al.* 2007). Kaip buvo minėta, garavimo intensyvumą spartina didesnis vėjo greitis, tačiau pastebėta, kai vėjo greitis viršija 12 mazgų, susidariusios bangos neša naftos lašelius nuo vandens paviršiaus į vandens storumę. Taigi dėl didelio vėjo greičio ir turbulencijos susidaro daugiau pernašų į vandens storumę ir susiformuoja daugiau mažų naftos lašelių. Didesni naftos lašeliai iš vandens storumės iškyla greičiau į paviršių nei maži lašeliai. Vyksta dinaminė pusiausvyra tarp naftos lašelių nuo vandens paviršiaus įtraukimo į vandens storumę ir iškėlimo procesų. Taigi esant didesniai vėjui, ši dinaminė pusiausvyra pasislenka į lašelių įtraukimo proceso pusę. Sumažėjus vėjo greičiui, didesni lašeliai iškyla į vandens paviršių ir plūduriuoja, o mažesni lašeliai dažnai lieka neiškilę ir lieka vandens storumėje neribotą laiką. Taip pat nepaisant, kad didesni lašeliai iškyla į paviršių, šis procesas vyksta skirtingu greičiu, kadangi po vandeniui lašeliai yra veikiami kitų procesų. Toks naftos dėmės maišymas vandens stulpe mažina garavimo intensyvumą (McCay and Payne 2001).

Pirmiausia garavimo procese dalyvauja šviesieji ir vidutinio anglies atomų grandinės ilgio angliavandeniliai, kurie taip pat ima tirpti veikiant saulei, bangavimui ar vėjui. Toks naftos degradacijos vyksmas intensyvesnis esant aukštesnėms temperatūroms (Goagua *et al.* 2000; Berry *et al.* 2012). Kai kurie naftos komponentai ištirpsta vandens storumėje. Bendras ištirpusių naftos komponentų kiekis sudaro 1-5 % bendro išsiliejusio naftos tūrio (Tkalic and Chan 2002). Dėl naftos garavimo ir tirpimo vandenyje, naftos kiekis po išsiliejimo gali sumažėti dvigubai per keletą dienų. Praėjus kelioms dienoms po išsiliejimo, daugelis naftos produktų gali prarasti iki 40 % jų pradinio tūrio (Fingas 2004, Tkalic 2002). Dalis naftos dalelių plūduriuoja vandens storumėje ir grimzta į dugną. Likusi vandens paviršiuje, naftos dėmė gali pasidalinti į atskiras dėmes (Chen *et al.* 2007).

Vėjas, bangos ir srovės gali sukelti natūralią dispersiją, suskaidant naftos dėmę į mažus lašelius, kurie vėliau plinta visoje vandens storumėje. Šie maži susidarę naftos lašeliai gali sudaryti antrines naftos dėmes arba plonus sluoksnius vandens paviršiuje (Goagua *et al.* 2000; Tkalic and Chan 2002; Tkalic 2006). Pasklidę naftos lašeliai dominuoja rutulio formos, nepriklausomai nuo naftos tipo ir temperatūros, tačiau naftos lašelių skaičius stipriai koreliuoja su klampos ir temperatūros santykiu (Khelifa *et al.* 2002). Bangų veikiamos naftos dėmės gali būti suardomos į mažus lašelius, kurių dydis siekia <100 mikrometrų. Šie lašeliai toliau yra išsklaidomi vandens storumėje, kur paviršiaus ploto sąlytis su jūros vandeniu padidėja. Dėl minėtos priežasties, spartėja

kiti procesai kaip tirpimas, biodegradacija, adsorbcija su suspenduotomis dalelėmis. Sedimentacija stebima kaip neigiamas procesas, kurio metu sukeliama rimta žala dugno ekosistemoms (Booth *et al.* 2014).

Naftos ir suspenduotų kietųjų dalelių sąveika yra natūralus procesas, kontroliuojamas naftos sklaidos procesu. Padidėjus naftos klampumui, prasideda savaiminė naftos lašelių dispersija į vandens storumę, taip sumažėjant bendrai naftos koncentracijai vandens storumėje. Išskyrus atvejus, kai vyksta stipri turbulencija dėl stiprių audrų ar intensyvaus bangavimo pakrantėse, naftos ir suspenduotų kietųjų dalelių sąveika vyks pirmas 24–48 valandas po išsiliejimo. Pakrantėse procesai yra stochastiniai ir priklauso nuo turbulencijos ir įvairios prigimties suspenduotų kietųjų dalelių (ledo, upių, resuspenduotų nuosėdų). Naftos lašelių sedimentacija pakrantėse ir atvirose vandenyno vietose gali būti aktyvuota dėl aglomeracijų, elektrocheminės flokuliacijos, priklausanti nuo ištirpusios organinės medžiagos ir patekimo į vandens dugno organizmus ar planktoną, ir pašalinamos kaip ekskrementai (Kirstein *et al.* 2003).

Natūrali naftos dispersija jūroje atsiranda, kai naftos lašeliai susimaišo vandens storumėje veikiant bangoms. Jei lašeliai yra pakankamai maži, natūralios turbulencijos veikiami gali būti laikomi vandens storumėje, o didesni lašeliai linkę kilti ir neužsilaiko vandens storumėje ilgiau nei keletą minučių. Lašeliai, kurie lieka vandens storumėje, yra nuolat išsklaidomi (Berry *et al.* 2012). Tuo tarpu, didesnis dalelių dydis, dėl aglomeracijos ar biologinio granuliavimo, gali lemti spartesnę sedimentaciją ir naftos komponentų migraciją į nuosėdas (Kirstein *et al.* 2003).

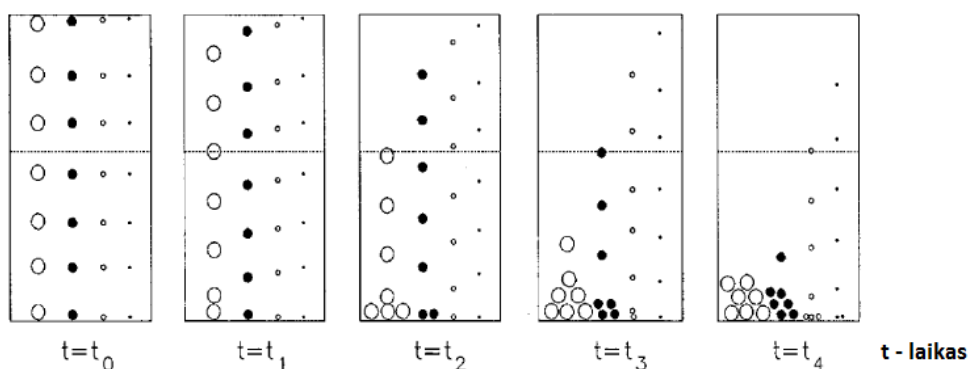
Išsiliejus naftai, vyksta naftos ir sedimentų sąveika. Ši sąveika vyksta dėl susidūrimų bei dėl absorbcijos ir adsorbcijos procesų. Dauguma iki šiol buvusių naftos dėmės plitimo modelių neapėmė ir neprognozavo galimos naftos sąveikos su suspenduotomis dalelėmis, tačiau įvairūs tyrimai parodė, kad tai taip pat labai svarbi dalis, kuri keičia naftos migraciją vandenyje. Šis aspektas gali būti atmetamas, kai sedimentų koncentracija vandenyje nedidelė, tačiau kai ji yra vidutiniška ar didelė, svarbu į tai atsižvelgti. Nafta gali būti veikiamą sedimentų dviem būdais, kai naftos lašeliai formuoja agregatus su sedimentais ir kai ištirpusi nafta gali sudaryti sedimentus. Turbulencija spartina šį procesą. Dalelės, sudariusios agregatus su suspenduotomis medžiagomis, gali ilgai išsilaikyti pakibusios vandenyje, iškilti į paviršių arba nusileisti ant dugno. Taigi, akivaizdu, kad toks procesas keičia įprastą naftos sklaidos procesą. Kaip pavyzdys, Mezocom alikti tyrimai parodė, kad apie 50 % netirpios angliavandenilių frakcijos, pasklidusios vandens storumėje, buvo pašalintos su suspenduotomis nuosėdomis. Sumavimas priklauso nuo fizinių ir cheminių savybių, tokių kaip dalelių geometrijos, nuosėdų katijonų mainų talpos, druskingumo bei aplinkos ir vandens temperatūros (Bandara *et al.* 2011). Atsižvelgiant į šio proceso svarbą ir aktualumą, toliau bus plačiau aptariamas naftos ir suspenduotų dalelių sąveikos mechanizmas.

1.4.2. Išsiliejusios naftos adsorbcijos / sedimentacijos procesai jūros vandenyje

Per pastarąjį dešimtmetį padidėjo susidomėjimas natūralios sąveikos tarp išsiliejusios naftos dalelių ir kietųjų dalelių jūros aplinkoje, dėl žaliavinės naftos patvarumo. Dėl organinių (fitoplanktono ir ekskrementų) ir neorganinių dalelių (kaip mineralinės medžiagos) sąveikos su naftos komponentais, priklauso naftos migracija nuo vandens paviršiaus į vandens dugno aplinką (Payne *et al.* 2003; Muschenheim and Lee 2002). Didinti žinias apie šį procesą skatina išsiliejusios naftos šalinimo strategijų vystymasis. Siekiant patvirtinti ir optimizuoti šių metodų taikymą, sutelktos mokslinių tyrimų pastangos nustatant veikimo mechanizmą ir įtakos turinčius veiksnius. Tokie tyrimai taip pat padeda tiksliau prognozuoti natūralios gamtinės aplinkos atstatymo laipsnį po naftos išsiliejimų (Lee 2002).

Atliekant bandymus, buvo pripažinta, kad po naftos išsiliejimo pakrančių zonose, kur itin gausu suspenduotų dalelių, agregacija tarp naftos ir suspenduotų dalelių padidėja. Šio proceso metu susiformuoja dariniai, kurie vadinami naftos ir suspenduotų kietųjų dalelių suma arba naftos ir mineralinių dalelių suma. Naftos ir suspenduotų dalelių junginiai nėra tokie lipnūs kaip pakrantėje, nes disperguoti naftos lašeliai yra padengti nelipnių smulkių dalelių. Tokie naftos lašeliai linkę skęsti, taigi, padidėja dispersija ir pagerėja biodegradacija (Lee *et al.* 2003; Sun and Zheng, 2009; Payne *et al.* 2003). Siekiant išsiaiškinti kuo daugiau apie šį procesą, buvo atliekami įvairūs tyrimai nustatant suspenduotų dalelių ir naftos sąveiką priklausomai nuo koncentracijos, naftos tipo, vandens druskingumo, temperatūros. (Ajijolaiya *et al.*, 2006; Khelifa, 2005; Sun *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Sun *et al.* 2014).

Mokslininkai Tkalic and Chan (2002), Payne, Clayton and Kirstein (2003), atlikę naftos irimo procesų tyrimus, patvirtina, kad naftos sedimentaciją atviroje jūroje spartina susidarančios naftos lašelių aglomeracijos (kaip matyti 2 paveiksle), ištirpę organiniai junginiai, vandens paviršiuje ir prie dugno gyvenantys organizmai. Minėtų mokslininkų teigimu, sedimentaciją spartinti ir skatinti taip pat gali elektrocheminė flokuliacija.



2 pav. Naftos agregatų sedimentacijos proceso schema (Payne *et al.* 2003)

Tyrimai parodė, kad suspenduotų naftos dalelių susidarymui įtakos turi maišymas ir turbulencija. Kai yra pakankamas maišymo greitis ir vandenyje gausu suspenduotų dalelių, naftos agregatai susidaro greitai. Taigi keletas tyrimų parodė, kad tokie veiksniai gali prisidėti prie dispersijos apie 20-42 % po išsiliejusios naftos per pirmąsias 4 valandas po išsiliejimo. Atliekant tyrimus taip pat nustatyta, kad didelę įtaką naftos agregatų susidarymui gali turėti sedimentų ir naftos lašelių dydžių pasiskirstymas, naftos klampa, paviršiaus įtempiai, temperatūra ir druskingumas (Ajijolaiya *et al.* 2006; Guyomarch *et al.* 2002; Khelifa, 2005; Khelifa *et al.* 2002; Suna *et al.* 2010).

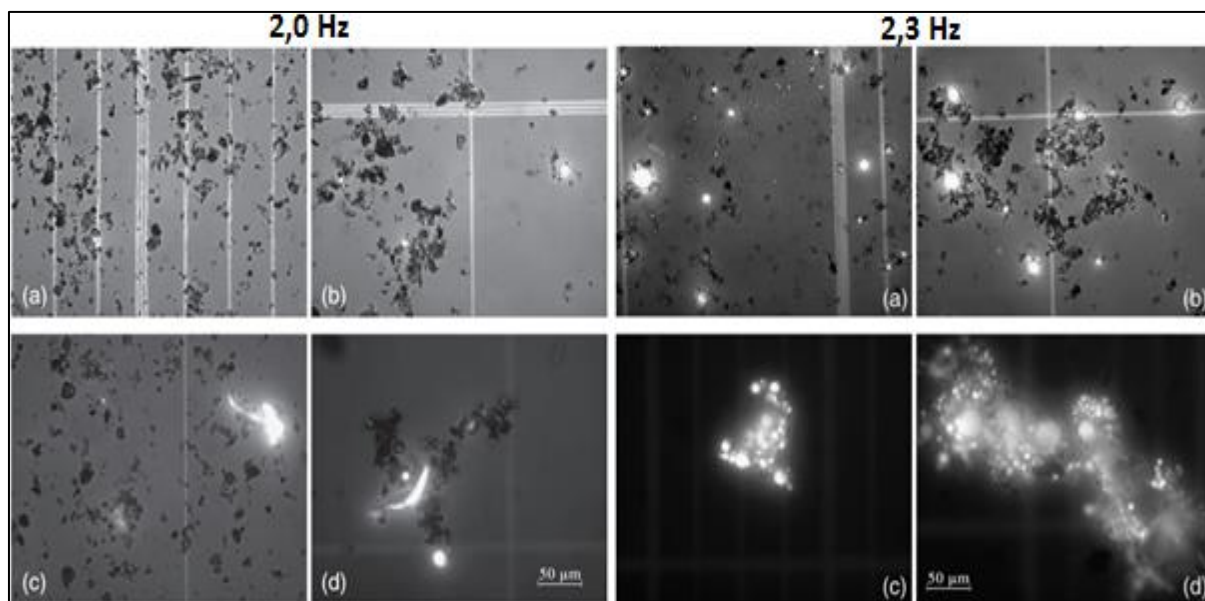
Jūros vandens tankis yra apie $1,025 \text{ g/m}^3$, o naftos produktų tankis skirtingas, todėl gėlame ar sūriame vandenyje skęsta tik sunkieji naftos produktai, kurių tankis didesnis nei 1 g/m^3 . Pagal šią teoriją, tik nedaugelis naftos produktų turi pakankamą tankį ar yra pakankamai paveikti taip, kad skęstų vandens stovime (Payne *et al.* 2003).

Naftos tipas ir suspenduotų kietųjų dalelių tipas (granulių dydis ir santykis su naftos lašeliais) turi reikšmingą įtaką išsiliejusios naftos jūrinėje aplinkoje adsorbicijai. Jūros vandens temperatūra taip pat turi svarbią įtaką, ypač žema temperatūra ($\leq 5 \text{ }^\circ\text{C}$). Atliktų tyrimų, siekiant įvertinti jūros vandens temperatūros įtaką žaliavinės naftos adsorbicijai su karbonato sedimentais, rezultatai rodo, kad didžiausias kiekis naftos adsorbuojamas esant žemai temperatūrai ($5 \text{ }^\circ\text{C}$), kai likusi dalis adsorbicijos vyksta esant 10, 15 ir $20 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai (Tremblay *et al.* 2005). Adsorbicijos intensyvumo sumažėjimas buvo susietas su didėjančia temperatūra ir atitinkamai didėjančiu naftos angliavandenilių tirpumu (Booth *et al.* 2014). Šių parametru įtaka tarpusavyje susijusi ir kol kas dar sudaro žinių spragą supratime apie naftos ir suspenduotų kietųjų dalelių adsorbicijos procesą bei sedimentaciją jūrinėje aplinkoje. Adsorbicijos procesas priklauso nuo disperguotų naftos lašelių bei suspenduotų dalelių tipo vandens stovime (Booth *et al.* 2014).

Lyginant gryųjų naftos junginių sedimentų ekstrakcijos tyrimus, pastebėtas sumažėjimas lengvesniųjų junginių ($< \text{C}15$) ir sunkiųjų pagausėjimas. Nors naftos adsorbicijos procesai skirtingų naftos produktų yra nevienodi, naftos frakcijų tirpimas vandenyje visgi apylygis. Keletos tyrimų metu nustatyta, kad didesnės molekulinės masės alifatinių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių komponentai linkę pasiskirstyti su mažo diametro suspenduotomis kietosiomis dalelėmis vandens-naftos sistemoje. Payne (2003) atliktų tyrimų metu atskleidė, kad C10-C40 alifatiniai ir alkilo grupę turintys policikliniai aromatiniai angliavandeniliai pasižymi didesne sąveika su suspenduotomis dalelėmis nei tirpumu vandens stovime (Booth *et al.* 2014).

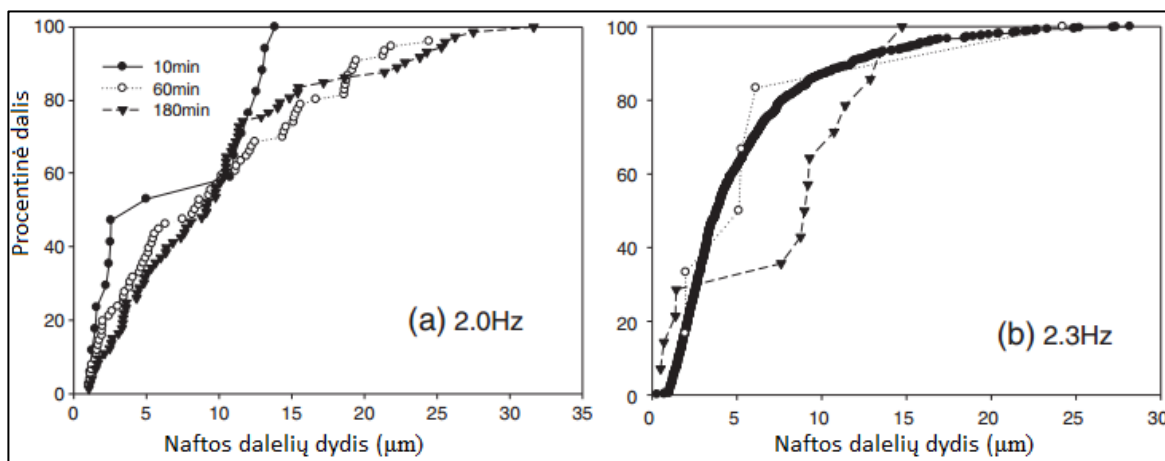
Naftos alifatinių angliavandenilių sąveikoje su suspenduotomis kietosiomis dalelėmis ir sedimentais sudėtyje yra vidutinės ir didelės molekulinės masės n-alkanai (nuo C13 iki C29) kartu su tos pačios molekulinės masės šakotais ir cikliniais komponentais (Kirstein *et al.* 2003). Laboratorijos sąlygomis atliktas tyrimas parodė, kad maišant vandenį, spartėja naftos dalelių

susidūrimai su suspenduotomis dalelėmis ir didėja tokių junginių susijungimas tarpusavyje. Toks tyrimas rodo, kad net papildoma energija, kaip pavyzdžiui laivo propeleris, gali turėti įtakos tokiam procesui. Kaip veikia maišymui didėja dalelių agregacijos, matyti 3 paveiksle.



3 pav. Naftos ir suspenduotų dalelių agregatų formavimasis veikiant skirtingo dažnio maišymui (maišymo laikas a - 10 min, b - 60 min, c - 120 min, d - 180 min) (Sun *et al.* 2014)

Nuotraukoje pavaizduota, kaip susiformuoja vienas suspenduotų dalelių ir naftos lašelių junginys, kai bendras mišinys maišomas (šviesia spalva pavaizduota nafta, o tamsia spalva nuosėdos aplink naftos lašą). Tokia nuotrauka gauta taikant UV epifluorescencinį mikroskopą (Sun *et al.* 2014). Toliau 4 paveiksle pavaizduota, kaip kinta šio eksperimento metu naftos lašelių dydis priklausomai nuo maišymo intensyvumo.



4 pav. Naftos lašelių dydžio priklausomybė nuo maišymo intensyvumo (maišymo laikas: 10, 60 ir 180 min) (Sun *et al.* 2014)

Naudojant skaitmeninį modelį, nustatyta, kad daugiau nei 80 % išsiliejusios naftos gali sąveikauti su suspenduotomis kietosiomis medžiagomis ir kad iki 65 % išleistas naftos kiekis gali būti pašalintas iš vandens storumės naftos agregatų pavidalu. Laikoma, kad ne daugiau kaip 20-30

% išsiliejusios naftos, gali absorbuotis ir vėliau sudaryti nuosėdas (Booth *et al.* 2014; Bandara *et al.* 2011).

Iki šiol nėra atlikta pakankamai tyrimų, dėl išsiliejusios naftos lašelių sąveikos su didelio skersmens suspenduotomis kietosiomis medžiagomis. Pagal vienus tyrimus, dalelių dydis, naftos savybės yra reikšmingos adsorbcijos procesui tarp naftos dalelių ir suspenduotų kietųjų dalelių jūros vandenyje. Nuosėdos, kurių dalelių dydis mažas (pavyzdžiui molis), sąlytyje su naftos dalelėmis, kurių dydis 2-20 μm , adsorbuoja daugiau naftos vienam gramui nei nuosėdos, kurių dalelių dydis didesnis (pavyzdžiui smėlis). Taip pat pastebėta, kad sunkieji naftos produktai, turintys daugiau asfaltenu sudėtyje, efektyviau adsorbuojasi prie suspenduotų dalelių nei lengvi naftos produktai (Booth *et al.* 2014).

1.4.3. Antrinių išsiliejusios naftos irimo procesų dinamika jūros vandenyje

Skilimo (biologinio ir fotooksidacinio) ir emulsijų susiformavimo procesai yra sąlyginai lėtesni nei prieš tai aptarti pirminiai procesai (McCay and Payne 2001). Emulsijos susidarymas paprastai yra mechaninio maišymosi rezultatas. Taigi emulsijos dažniausiai susidaro vykstant bangavimui ir tai yra svarbus faktorius į kurį reikia atsižvelgti prieš pasirenkant naftos išsiliejimų likvidavimo metodą (Wang *et al.* 2003). Emulsifikavimas turi svarbią reikšmę naftos dėmės elgesiui vandenyje. Pastebima sąsaja tarp naftos ir vandens emulsijų formavimosi greičio ir naftos sudėties, vandens būklės ir temperatūros. Emulsijos būna tasesnės ir tūris padidėja 3-4 kartus, o dėl didelio klampumo sunkiau vykdyti vandens atkūrimo darbus (Chen *et al.* 2007). Pasklidusi žaliavinė nafta, arba vadinamų naftos putų darinys, yra praradęs didžiąją dalį lakiųjų komponentų ir susimaišęs su jūros vandeniu bei organinėmis medžiagomis (Goagua *et al.* 2000).

Emulsija, kaip stabilus mišinys iš dviejų nesimaišančių skysčių, sudaro dvi stadijas: nafta vandenyje ir vanduo naftoje (Schramm 2005). Klampumo matavimai atskleidė, kad emulsijos, kurių 70 % tūrio sudaro jūros vanduo, yra tiksotropinės (Bridié *et al.* 2003). Prieš susidarant emulsijoms, vyksta dispersija iki kol pasireiškia emulsijos susidarymas. Vanduo-naftoje emulsijos, susiformavusios iš naftos produktų ir sūraus vandens, gali būti skirstomos į keturias stabilumo klases:

- stabilias emulsijas, kurios išlieka neribotą laiką;
- mezostabilias, kurios palaipsniui degraduoja dėl vienos ar kelių stabilizuojančių veiksmų stokos, įsiskverbusio vandens;
- mechaninius mišinius, kurie pasižymi dideliu naftos komponentų klampumu, trukdančiu dviejų fazių atsiskyrimui;
- nestabilūs mišiniai, kurie greitai atsiskiria į nesimaišančius sluoksnius (Wang *et al.* 2003).

Taip pat jūros vandenyje, esant tam tikromis sąlygomis, susiformuoja emulsija, kuri dažnai vadinama „šokoladinis musas“ arba tiesiog „musas“, kuri sudaro lašeliai, kurių skersmuo mažesnis kaip 0,1 mm. Emulsijos gali susiformuoti iš 20-80 % išsiliejusios naftos kiekio. Emulsinimui įtakos turi bangavimas, kurio metu naftos lašeliai sumaišomi su vandens lašeliais, padidėja jų tankis bei klampa, kas apsunkina naftos likvidavimo darbus (Shaw 2003; Kingston 2002). Patvarias vandens-naftoje emulsijas sudaro apie 60-80 % vandens, todėl emulsijų plotas 2-5 kartus padidėja lyginant jį su pirminiu išsiliejusios naftos plotu. Susidariusių emulsijų tankis padidėja nuo mažiau kaip 0,80 g/l iki 1,01 g/ml. Dinaminis emulsijų klampumas taip pat padidėja ir gali siekti 100000 mPa.s., todėl skystas naftos produktas pasikeičia į sunkiosios, pusiau kietosios medžiagos būseną (Fieldhouse and Fingas 2004).

Vandenyje yra įvairių mikroorganizmų, kurie gali dalinai ar visiškai suskaidyti naftą iki vandenyje tirpių komponentų: anglies dioksido ir vandens. Egzistuoja daug mikroorganizmų rūšių, kurių kiekviena skaido atskirą žalos naftos komponentų grupę. Buvo nustatyta, kad 70 genčių, tai yra daugiau nei 200 rūšių mikroorganizmų, gali oksiduoti vieną ar daugiau naftos angliavandenilių. Tam tikri organizmai skaido naftą, dėl specifinių fermentų, taip pat mikrobiologinė veikla yra sąlygojama įvairių aplinkos faktorių, tokių kaip energijos šaltinių gausa, elektronų akceptorinių ir donorų pasiskirstymas, maistinių medžiagų, vandens pH, temperatūros ir kitų veiksnių (Vieira *et al.*, 2007; Sreedevi *et al.* 2012).

Jūroje svarbiausi mikroorganizmų veiklai yra azoto junginiai, šiek tiek mažiau fosforo (Chan 2011; Venosa and Zhu 2003; Bao *et al.* 2012). Minėti parametrai ne tik veikia biodegradacijos spartą, tačiau yra tarpusavyje susiję (Colt *et al.* 2009). Optimali temperatūra naftos angliavandenilių biodegradacijai vidutinio klimato zonoje yra 20-30 °C (Chan 2011). Metabolinis aplinkos anglies dioksidas mažina pH vertę vandenyje ir keičia jonizuotų amoniako ir anglies dioksido jonizacijos frakciją. Anglies dioksido poveikis pH priklauso nuo atitekančių vandenių šarmingumo, vandens temperatūros ir druskingumo (Colt *et al.* 2009). Anot Kingston (2002), vandens pH kitimui įtakos turi fotolizės reakcijos, kurių metu ultravioletiniai saulės spinduliai oksiduoja naftos komponentus. Oksidacijos produktai yra rūgštūs fenoliniai junginiai, iš kurių daugelis pasižymi toksiškomis savybėmis, tačiau jų koncentracijos per mažos, kad būtų pastebimas neigiamas poveikis ekosistemoms. Naftos irimo metu dėl skysčio savybių ir skirtingų naftos komponentų reakcijų, biodegradacijos laikas gali skirtis (Sreedevi *et al.* 2012; Chan 2011). Ankstyvoji naftos biodegradacijos stadija charakterizuojama dėl alifatinių izoprenoidų pašalinimo sumažėjusiu n-parafinų (n-alkanų) kiekiu. Palyginus su šiomis komponentų grupėmis, kiti komponentai, tokie kaip labai šakoti ir cikliniai sotieji angliavandeniliai bei aromatiniai junginiai, yra labiau atsparūs biologiniam skaidymui. Tačiau esant palankioms sąlygoms net ir labiau atsparūs komponentai yra suskaidomi (Sreedevi *et al.* 2012).

Kad įvertinti naftos sklaidą, svarbu suvokti įvairius sudėtingus dinامينius procesus, pernašas, turbulencijas, įtempius, dalelių dydžius ir kita. Siekiant įvertinti naftos sklaidą, modeliuojami duomenys įvertinant koncentracijos kitimą laiko atžvilgiu, erdvės atžvilgiu visoje vandens stovymėje. Tokia informacija svarbi norint pateikti išsamius vertinimus ir tolimesnėje veikloje priimti pagrįstus sprendimus. Atliekant modeliavimus, praverčia geografinė informacijos sistema (GIS), kurios duomenų bazėje saugomi ir rodomi duomenys apie vandens gylį, kranto linijos tipą, nuosėdų tipą, ekologinę buveinę ar ledo dangą. Taip pat svarbu tiriamuoju laikotarpiu turėti vėjo parametrų duomenis. Trimačiame modelyje nafta apskaitoma kaip septyni pseudokomponentai, kurie apibrėžti pagal virimo tašką ir junginių klasifikaciją: trys mažos ir vidutinės molekulinės masės aromatinės klasės, trys mažos ir vidutinės alifatinių junginių klasės bei likusi nelakųjų junginių klasė. Šeši iš šių komponentų yra svarbūs vertinant naftos garavimo ir tirpimo pasiskirstymą (McCay and Payne 2001).

1.5. Naftos išsiliejimų modeliai

Išplauta į pakrantes ir po vandeniu esanti nafta yra labai svarbūs aspektai vertinant naftos sklaidą. Kuriami modeliai turi apjungti visus naftos sklaidos etapus, jos komponentus, atsižvelgti ant vandens paviršiaus esančią, grimztančią ir po kurio laiko ant dugno nusėdančią naftą. Modelio kūrime didelis dėmesys skiriamas naftos garavimo procesui, taikant pseudo komponentinį metodą, taip užtikrinant geresnę rezoliuciją bei tirpimo greičio apskaičiavimą pagal cheminių medžiagų klases (McCay and Payne 2001).

Daugelis tyrimų ir modelių iki šiol buvo sukurti analizuojant ant vandens paviršiaus vykstančius naftos sklaidos procesus. Tokie tyrimai, susiję su naftos elgesiu vandens paviršiuje ir garavimu, buvo atlikti tokių autorių kaip Kirstein (1992), Yapa (1992), Daling (1997). Nors vandens paviršiaus modeliai yra naudingi prognozuojant naftos dėmės trajektoriją po išsiliejimo, tačiau jie negali įvertinti biologinio poveikio, kurį gali sukelti naftos sklaida vandens stovymėje. Taigi toks požiūris nėra tikslus ir nepakanka informacijos, todėl šiuo metu naftos išsiliejimų dislokavimui didelis dėmesys tyrimų metu pradėtas skirti į naftos procesus ir sklaidą vandens stovymėje. Ypač didelis dėmesys į naftos sklaidą vandens stovymėje atkreiptas taikant dispergentus. Taikant šias medžiagas ir norint įvertinti jų efektyvumą, būtina atsižvelgti į paviršinius procesus ir įvertinti naftos poveikį vandens stovymėje (McCay and Payne 2001).

Naftos išsiliejimų modeliai gali būti klasifikuojami atsižvelgiant į jų raidos etapus (pirmas, antras ir trečias). Pirmosios kartos modeliai yra transportavimo modeliai su ribotu tolimesnės prognozės algoritmu. Antrosios kartos modeliai apima ribotus dvimačius hidrodinamikos ir tolimesnio prognozavimo algoritmus. Trečiosios kartos modeliai arba kitaip išsamieji naftos išsiliejimų modeliai susideda iš rinkinio algoritmų, imituojančių naftos plitimo prognozę ir naftos

migraciją trijose dimensijose, įskaitant advekcijos procesus, difuziją, paviršinį plitimą, vertikalią mechaninę dispersiją, garavimą, emulsifikaciją ir išmetimą į krantą (Berry *et al.* 2012).

Trimatis naftos sklaidos modelis naudojamas prognozuoti naftos elgesį ir ypač naftos koncentraciją vandens stovymėje po naftos išsiliejimų. Dažnai naftai surinkti taikomi dispergentai, kurie gali pakeisti naftos fizines ir chemines savybes ir padidinti išplovimą ar tirpimą naftos komponentų vandens stovymėje, kadangi atitinkamos koncentracijos junginiai neigiamai veikia organizmus ir jų buveines (McCay and Payne 2001).

Šiuo metu vis dar yra reikšminga žinių spraga dėl pasklidusios naftos išlikimo ir transporto jūrinėje aplinkoje (Booth *et al.* 2014). Todėl siekiant užtikrinti, kad po naftos išsiliejimų bus priimti tinkamiausi valymo metodai, o modeliavimo sistemomis pavyks prognozuoti tikslią naftos dėmės plitimo trajektoriją bei atlikti aplinkos būklės vertinimą, toliau atliekami eksperimentiniai tyrimai laboratorijos sąlygomis, stebint žaliavinės naftos sklaidą vandens stovymėje.

2. TYRIMO METODAI

2.1. Eksperimentinio tyrimo sąlygos

Eksperimento tikslas – laboratorijos sąlygomis atlikti naftos sklaidos tyrimus jūros vandenyje ir įvertinti naftos alifatinių angliavandenilių pasiskirstymą suspenduotoje ir skystoje fazėje priklausomai nuo vandens druskingumo. Tyrimo metu buvo siekiama eliminuoti natūraliai gamtoje esančias aplinkos sąlygas, kad būtų įvertinama maksimali naftos tarša jūros vandens stovymėje. Tyrimo metu naftos sklaidos neveikė meteorologiniai, hidrodinaminiai veiksniai kaip vėjas, povandeninės srovės, bangavimas, UV spinduliuotė. Minėti veiksniai turi žymią reikšmę spartinant išsiliejusios naftos sklaidą. Eksperimentui atlikti buvo pagamintas laboratorinis eksperimento stendas (5 pav.).



5 pav. Laboratorinis eksperimento stendas

Eksperimento stendą sudarė du polivinilchlorido cilindrai, kurių medžiaga neskaidri, kas, manoma, leido sustabdyti šviesos patekimą ir įtaką naftos sklaidai pristabdant fotosintezės procesus. Panaudotų talpų išmatavimai: ilgis 1,1 m, skersmuo 0,2 m. Iš abiejų cilindro pusių, trijuose lygiuose buvo įmontuotos infuzinės sistemos, tai leido imti vandens mėginius skirtinguose lygiuose: vandens paviršiniame (~10 cm nuo talpos paviršiaus), vandens stovymės (~45 cm nuo talpos paviršiaus) ir priedugniniame vandens sluoksnyje (~20 cm nuo talpos paviršiaus). Ties kiekvienu lygiu buvo įmontuotos dvi infuzinės sistemos, kurios leido imant vandens mėginius nesukelti vienpusinės traukos, kuri galėjo dirbtinai daryti įtaką naftos sklaidai. Talpos laikytos uždengtos, taip siekiant sumažinti galimus garavimo nuostolius.

2.2. Eksperimento schema

Eksperimento metu į jūros vandeniu pripildytas talpas ant vandens paviršiaus buvo išliejama po 50 ml žaliavinės naftos, kaip pavaizduota 6 paveiksle.



6 pav. Naftos išsiliejimo vandens paviršiuje imitavimas

Eksperimentas buvo atliekamas du kartus pagal parengtą eksperimento schemą, kuri pavaizduota 7 paveiksle.

Eksperimento nr.	1 eksperimentas		2 eksperimentas	
	1	2	1	1
Talpos nr.	1	2	1	1
Vanduo talpoje	Jūros vanduo	Distiliuotas vanduo	Jūros vanduo	Distiliuotas vanduo
Vandens kiekis, L	30	30	30	30
Vandens druskingumas, ‰	4,3	0,0	7,0	0,0
Naftos produktas	Žaliavinė nafta	Žaliavinė nafta	Žaliavinė nafta	Žaliavinė nafta
Naftos kiekis, mL	50	50	50	50

7 pav. Eksperimento schema

Eksperimentai buvo atliekami skirtingais metų sezonais: lapkričio-gruodžio ir kovo–balandžio mėnesiais. Tyrimui mėginiai po vandens užteršimo buvo imami skirtingais laiko intervalais. Intensyviausia naftos sklaidos stebėseną buvo atliekama pirmąją dieną po vandens užteršimo, o vėliau laiko intervalas tarp mėginių ėmimo buvo didinamas. Mėginiai imti po vandens užteršimo praėjus 1 val, 2 val, 4 val, 6 val, 1 dienai, 3 dienoms, 5 dienoms, 2 savaitėms, 3 savaitėms ir 6 savaitėms.

Iš viso buvo paimta ir ištirta 120 mėginių ir du kontroliniai mėginiai paimti prieš užteršiant vandenį nafta.

Naudojamas jūros vanduo buvo paimtas iš Baltijos jūros pakrantės II Melnragės paplūdimyje. Vandens užteršimui naudota rusiška žaliavinė nafta, kurios specifikacijos nurodytos 1 lentelėje.

1 lentelė. Žaliavinės naftos specifikacija

Parametrai ir matavimo vienetai	Metodika	Rezultatai
Tankis esant 20 C, kg·L ⁻¹ ir kg·m ⁻³	ASTM D 5002	0,8665 866,5
Tankis esant 15 C, kg·L ⁻¹ ir kg·m ⁻³	ASTM D 5002	0,8699 869,9
API laipsnis naftos tankiui	ASTM D 5002	31,08
Mechaninės priemaišos, masė	GOST 6370	0,0038
Mechaninės priemaišos, tūris	apskaičiuojama	0,0017
Vandens kiekis, masė	GOST 2477	0,09
Vandens kiekis, tūris	apskaičiuojama	0,08
Sieros kiekis, masė	ASMT D 4294	1,37
Druska, mg·L ⁻¹ ir masė	GOST 21534	18,7 0,0021
Parafinų kiekis, masė	GOST 11851	
Distiliavimas:	GOST 2177-B	
taikant 200 C, tūris		23
taikant 300 C, tūris		42
taikant 350 C, tūris		58

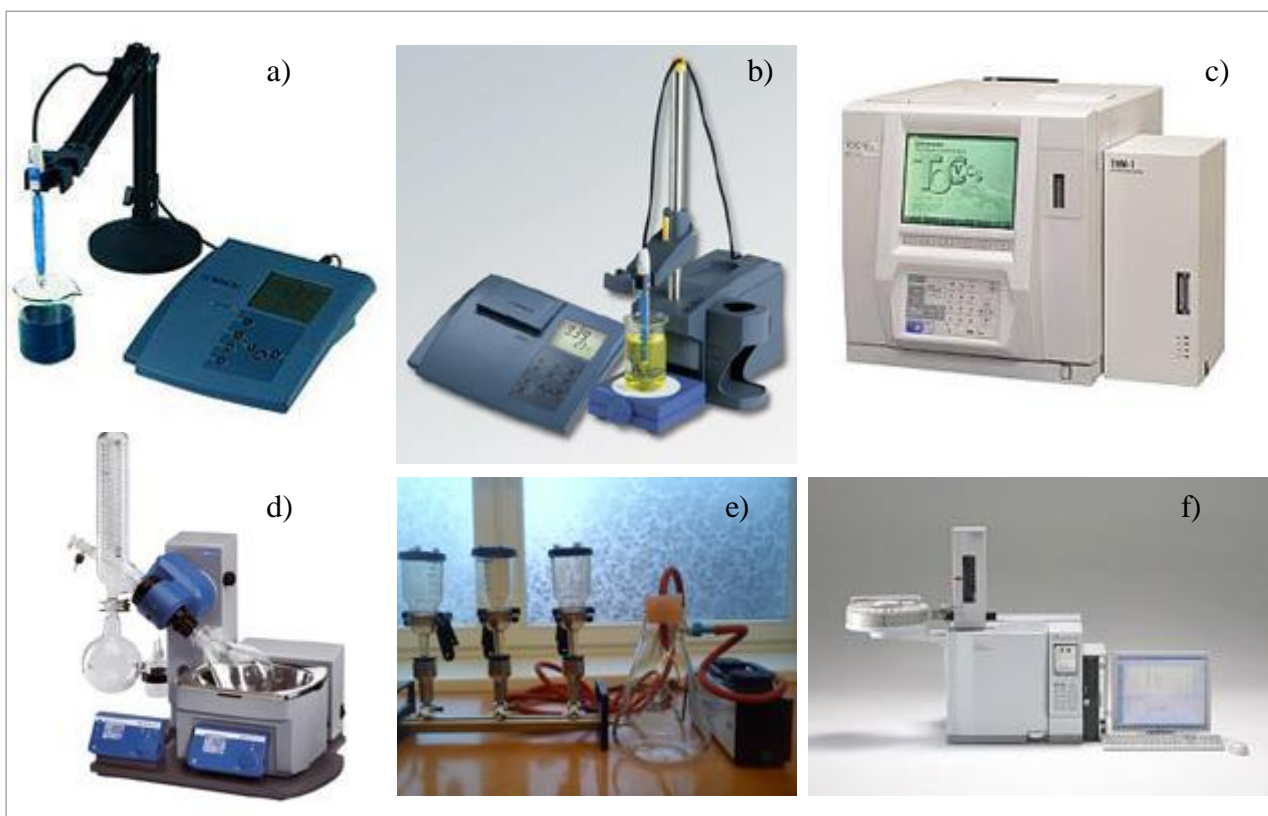
2.3. Tyrimo metodai

Eksperimento metu paimtiems mėginiams buvo nustatoma:

- pH;
- ištirpusio deguonies koncentracija;
- bendros anglies koncentracija;
- organinės anglies koncentracija;
- alifatinių angliavandenilių kiekybinė ir kokybinė sudėtis ištirpusiame ir suspenduotame būvyje.

Vandens pH buvo nustatytas naudojant pH-metrą inoLab® pH 720 WTW (10 pav. a). Šis prietaisas kartu rodo ir mėginių temperatūrą. Vandens mėginiuose ištirpęs deguonis buvo analizuojamas oksimetruino Lab® Oxi 730 Laboratory Dissolved Oxygen Meters su StirrOx® G Self-stirring su ištirpusio deguonies sensoriumi (10 pav. b). Šiame prietaise yra naudojamas Clark tipo elektrodas. Clark tipo elektrodas yra naudojamas nustatant ištirpusį deguonį skystyje. Deguonis patenka į jutiklį per membraną difuzijos būdu, tada katodas sukuria elektrinę įtampą, kurią perduoda prietaisui. Vandens druskingumas buvo nustatomas ConOx matuokliu WTW Multi350i.

Tyrimo metu organinės ir bendrosios anglies analizė atliekama ShimadzuTOC-V CSH/CSN Total Organic Carbon (bendra organinė anglis) skystų mėginių analizės sistema (10 pav. c). Prietaise nešančiosios dujos yra perduodamos pastoviu srautu 150 ml/min per oksidacijos, katalizatoriumi užpildytą TC_B degimo vamzdelį, kurio temperatūra siekia iki 680 °C. Kai mėginys įpurškiamas į degimo vamzdelį, TC_B (bendroji anglis) mėginyje yra suoksiduojama arba suardoma, sudarydama anglies dioksidą. Nešančiosios dujos degimo produktus deginimo vamzdelyje atvėsina ir nusausina. Prieš praeinant į halogeninį skruberį, mėginys patenka į nedispersinį infraraudonųjų spindulių detektorių, kur yra aptinkamas anglies dioksidas. Nedispersinio infraraudonųjų spindulių detektoriaus analoginis signalas suformuoja piką (smailę) ir apskaičiuoja piko plotą.



8 pav. Eksperimento metu naudoti prietaisai:

a - pH-metras; b - oksimetras; c - bendrosios organinės anglies kiekio analizatorius; d – rotacinis garintuvas.; e – vakuuminis filtras.; f – dujų chromatografas

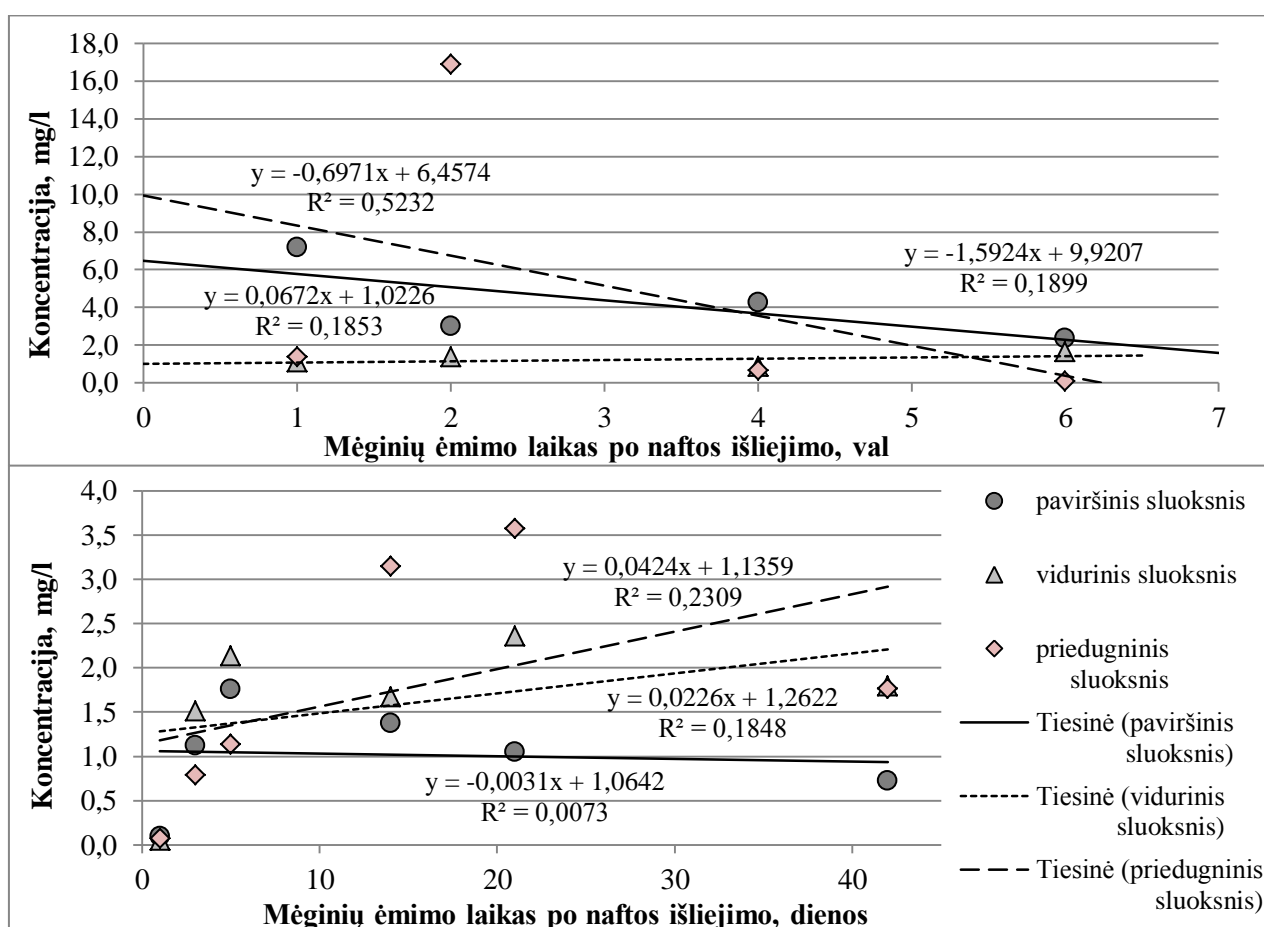
Suspenduotoje medžiagoje esančių naftos angliavandenilių kiekiui nustatyti ir mėginiams paruošti, buvo remiamasi metodika pagal Ji-Zhong Wang (2008) mokslinį straipsnį. Vandens mėginiai buvo atskiriami į suspenduotą ir ištirpusią fazes. Fazių atskyrimui buvo naudojamas vakuuminis filtras, o suspenduotai medžiagai surinkti naudoti specialūs stiklo pluošto filtrai. Norint nustatyti suspenduotos medžiagos masę, filtriukai buvo kaitinami 60 °C 1 valandą ir sveriami. Toliau mėginys dedamas į stiklinį indelį, pripildomas specialaus tirpalo ir dedamas į ultragarsinę vonelę. Tolimesnė procedūra panaši kaip ir skystai fazei paruošti. Mėginiai chromatografijai buvo

paruošiami pagal aplinkos apsaugos normatyvinį dokumentą LAND 61-2003 „Vandens kokybė. Dujų chromatografijos metodas naftos angliavandenilių indeksui (naftos produktų koncentracijai) nustatyti“. Naftos angliavandenilių koncentracija buvo nustatoma naudojant dujų chromatografą Shimadzu GC-2010. Chromatografinė kolonėlė: Rxi®-1ms, Crossbond® 100% dimethyl polysiloxane, 20 metrų ilgio, 0,18 mm skersmens. Temperatūra buvo nustatyta nuo 55 iki 300 °C, 10 °C per minutę greičiu, ir buvo palaikoma 300 °C 15 minučių. Nešančios dujos – helis (0,99 ml/min). Detektoriaus temperatūra 320 °C. Tyrimams buvo imama po 50 ml vandens mėginio, kuris buvo 3 kartus ekstrahuojamas 20 ml heksano ir dichlormetano mišiniu (1:2). Surinkti ekstraktai buvo praleidžiami pro analitiškai švarų bevandenį natrio sulfatą. Sukoncentruotas ekstraktas praleidžiamas pro aliuminio-silikagelio (2:3 v/v) chromatografinę kolonėlę. Alifatiniai angliavandeniliai išplaunami 5 ml n-heksanu. Alifatinė frakcija sukoncetruojama rotaciniu garintuvu iki 1 ml.

3. EKSPERIMENTO REZULTATAI

3.1. Naftos angliavandenilių sklaida vandens stromėje laiko atžvilgiu

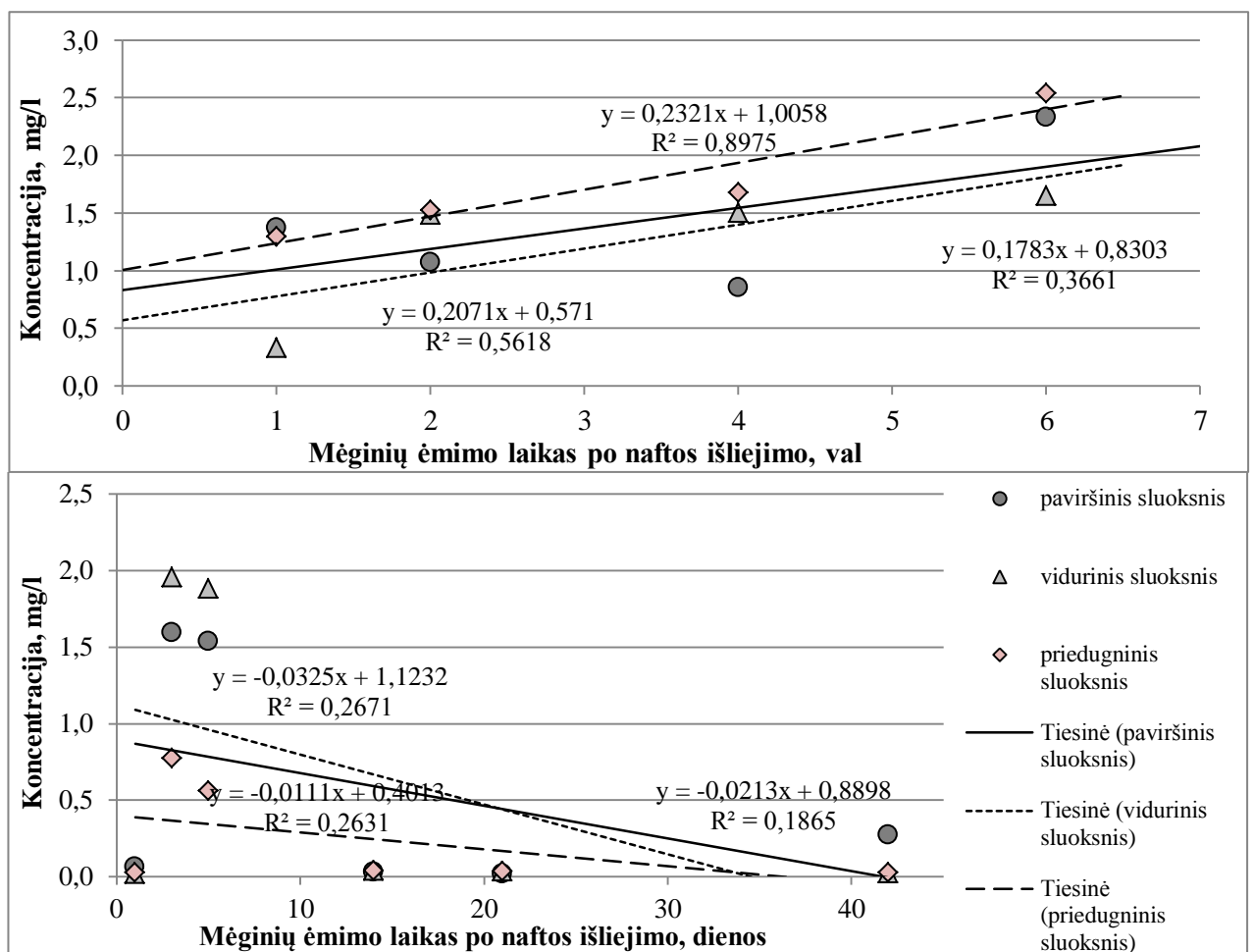
Atlikus eksperimentą pagal gautus rezultatus, kurie pateikiami 1-15 prieduose, buvo ruošiami grafikai, kuriuose vizualiai matomos tam tikros naftos angliavandenilių sklaidos vandenyje tendencijos. Siekiant, kad duomenų atvaizdavimas būtų tikslesnis, pirmųjų keturių mėginių duomenys, kurie buvo gauti pirmąją dieną po vandens užteršimo nafta, vaizduojami atskirame grafike nuo tolimesnių mėginių ėmimo metu gautų duomenų. Naftos angliavandenilių sklaida buvo vertinama trijuose skirtinguose gyliuose, suspenduotoje ir kietoje fazėje bei esant skirtingui vandens druskingumui.



9 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas laike skystoje fazėje, kai jūros vandens druskingumas 4,3 ‰

Vertinant naftos angliavandenilių sklaidą pagal pirmojo eksperimento gautus rezultatus, pastebima, kad intensyviausi koncentracijų pokyčiai yra paviršiniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje, kadangi angliavandenilių koncentracija vandenyje siekia 7,16862 mg/l ir 0,72447 mg/l lyginant pirmos valandos ir praėjus 42 dienoms po vandens užteršimo nafta rezultatus, kaip pavaizduota 9 paveiksle. Suspenduotoje fazėje didžiausia angliavandenilių koncentracija (2,33601

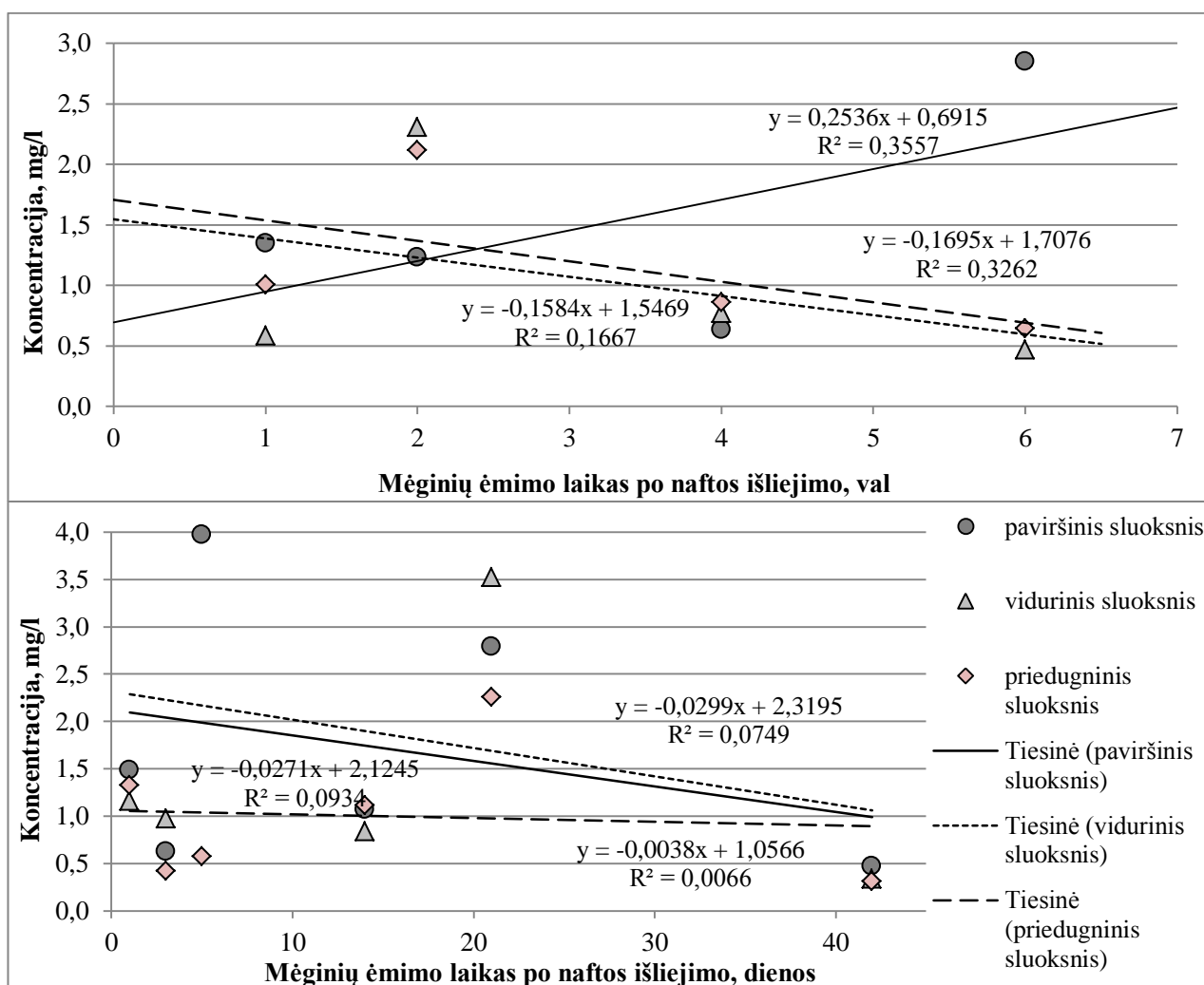
mg/l) paviršiniame vandens sluoksnyje užfiksuoja 6-ąją valandą po vandens užteršimo ir eksperimento pabaigoje kinta iki 0,2705 mg/l (10 paveikslas). Kaip matyti, skystoje fazėje užfiksuotos koncentracijos apie 3 kartus didesnės nei suspenduotame būvyje, kas gali būti susiję su intensyvesniu naftos angliavandenilių tirpumu lyginant naftos dalelių sąveiką su suspenduotomis dalelėmis. Lėtesnę sąveiką su suspenduotomis medžiagomis galėjo lemti tai, kad eksperimento metu vanduo nebuvo maišomas, kas anot tokių autorių kaip Ajijolaiya (*et al.* 2006), Guyomarch (*et al.* 2002), Khelifa (2005), Khelifa (*et al.* 2002), Suna(*et al.* 2010), turi žymią reikšmę naftos ir suspenduotų dalelių sąveikai. Kai yra pakankamas maišymo greitis ir vandenyje gausu suspenduotų dalelių, naftos agregatai susidaro greitai.



10 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas laike suspenduotoje fazėje, kai jūros vandens druskingumas 4,3 %

Stebint pirmos dienos ir tolimesnių tyrimų rezultatus suspenduotoje ir skystoje fazėje, naftos angliavandenilių sklaida skiriasi. Pirmąją dieną po vandens užteršimo skystoje fazėje užfiksuota naftos angliavandenilių koncentracijos vandenyje mažėjimo tendencija, priešingai nei suspenduotame būvyje, o tolimesnėmis tyrimo dienomis stebima priešinga tendencija. Toks naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas gali patvirtinti teoriją, kad sunkesnės naftos ir suspenduotų medžiagų dalelės sedimentacija vyksta intensyviau nei mažesnių dalelių, o ištirpusiame būvyje

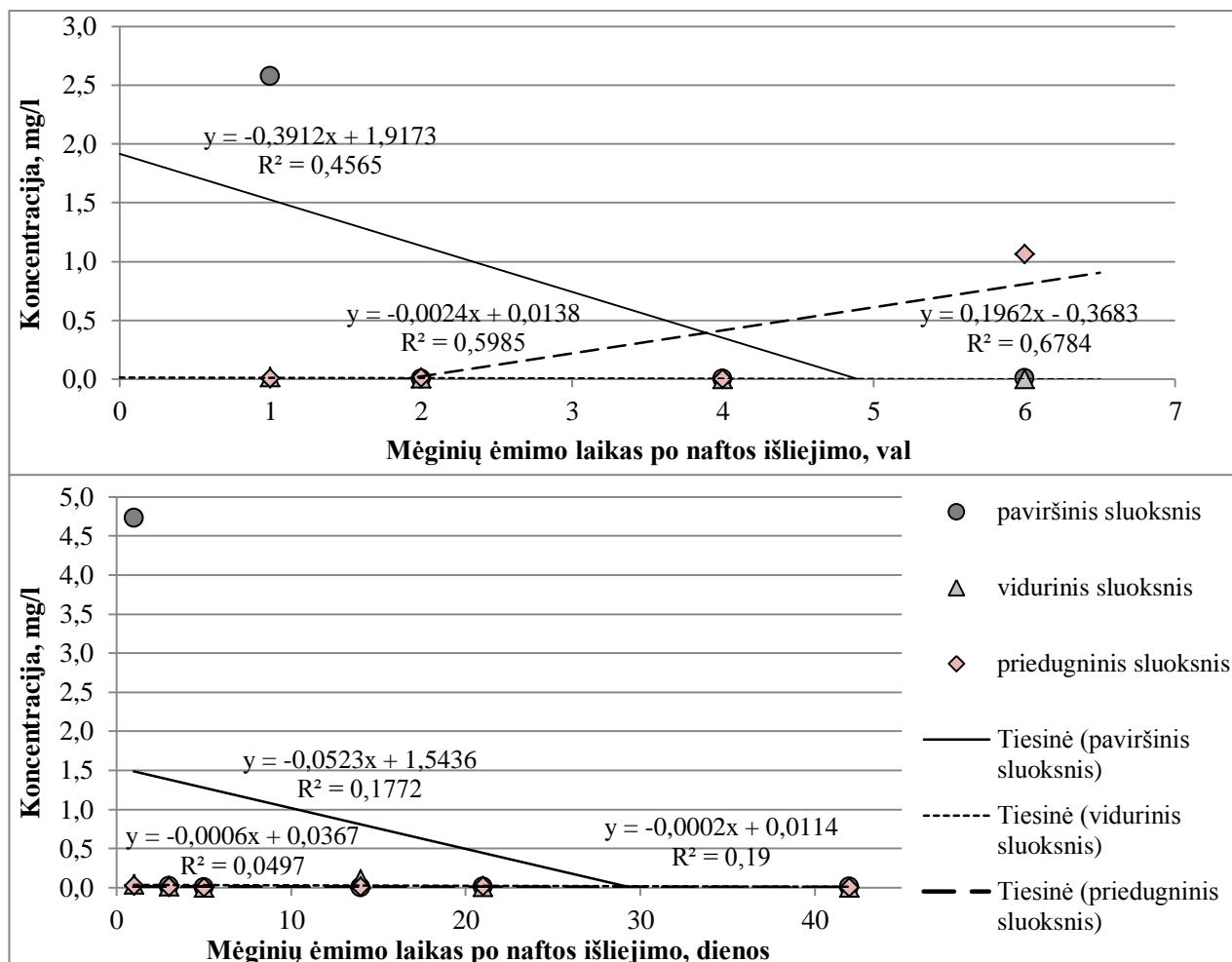
naftos dalelės vandens storumėje gali išsilaikyti neribotą laiką. Tokia naftos angliavandenilių sklaida vandenyje patvirtina tokių autorių kaip Chen (*et al.* 2007), Payne (*et al.* 2003) tyrimų pastebėjimus, kad dalis naftos dalelių plūduriuoja vandens storumėje ir grimzta į dugną. Taip pat pastebima, kad paviršiniame sluoksnyje skystoje fazėje buvo užfiksuojamos vis mažesnės koncentracijos, lyginant su pirmojo mėginio nustatytais reikšmėmis, kas gali patvirtinti, kad po naftos išsiliejimo vandens paviršiuje vyksta intensyviausia sklaida, kuri palaipsniui paviršiniame sluoksnyje dėl dalelių skendimo ir tirpimo procesų sulėtėja.



11 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas laike skystoje fazėje, kai jūros vandens druskingumas 7,0 ‰

Antrojo eksperimento metu gauti rezultatai, kaip matyti 11 ir 12 paveiksluose, rodo, kad naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas vandenyje bendrame eksperimento laike tiek suspenduotame, tiek skystame būvyje yra mažėjantis. Skystame būvyje pirmą valandą didžiausia angliavandenilių koncentracija po vandens užteršimo užfiksuota paviršiniame sluoksnyje, kuri siekia 1,34857 mg/l, tuo tarpu eksperimento pabaigoje, praėjus 42 dienoms, siekia 0,4729 mg/l. Kituose vandens sluoksniuose stebima analogiška koncentracijų kaita. Tokia naftos

angliavandenilių sklaida artima pirmo bandymo suspenduoto būvio dalelių sklaidai. Tokiai naftos angliavandenilių sklaidai antrojo eksperimento metu galėjo įtakos turėti vandens druskingumas, kurio reikšmė naftos angliavandenilių sklaidai plačiau nagrinėjama tolimesniame skyriuje.



12 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas laike suspenduotoje fazėje, kai jūros vandens druskingumas 7,0 %

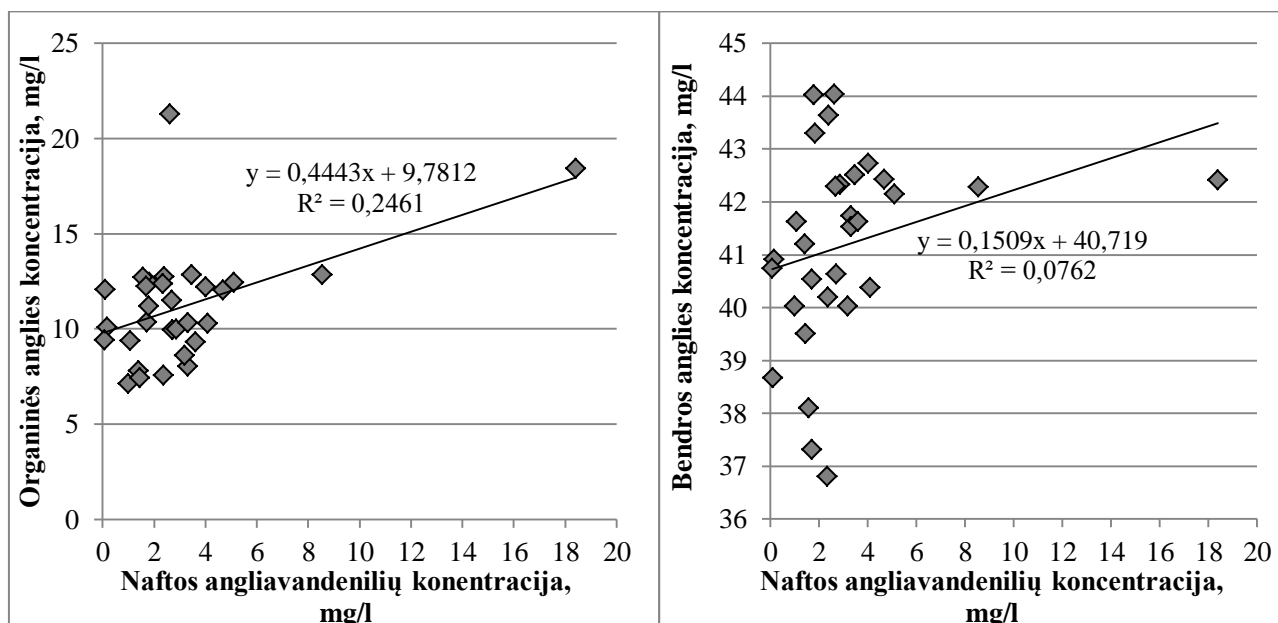
Antrojo eksperimento metu stebimas ne toks žymus angliavandenilių koncentracijų kitimas kaip pirmojo eksperimento metu, tačiau užfiksuotos koncentracijos skystame būvyje nežymiai didesnės nei suspenduotame būvyje. Tokie rezultatai taip pat patvirtina pirmojo eksperimento metu pastebėtą dėsningumą lyginant koncentracijų reikšmes skystame ir suspenduotame būvyje, kai vanduo nemišomas.

2 lentelė. Vandens temperatūros kitimas antrojo eksperimento metu

Mėginio ėmimo nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Laikas po vandens užteršimo	1 h	2 h	4 h	6 h	1 d.	3 d.	5 d.	2 sav.	4 sav.	8 sav.
Temperatūra, °C	10	12	13	14	16	16	16	17	17	22

Eksperimento metu pastebėta, kad jūros vandens temperatūra kito, kas galėjo būti susiję su kintančia aplinkos oro temperatūra dėl metų sezoniškumo. Temperatūrų rezultatai pateikiami 2 lentelėje. Remiantis angliavandenilių sklaida ir temperatūros kitimo tendencija, galima daryti prielaidą, kad mažesnės koncentracijos antrojo eksperimento metu galėjo būti užfiksuotos dėl aukštesnės temperatūros. Kadangi nustatyta, kad ne tik naftos tipas ir suspenduotų kietųjų dalelių tipas (granulių dydis ir santykis su naftos lašeliais) turi reikšmingą įtaką išsiliejusios naftos jūrinėje aplinkoje adsorbicijai. Reikšmingą įtaką naftos angliavandenilių sklaidai turi jūros vandens temperatūra, ypač žema temperatūra, kadangi didžiausias kiekis naftos adsorbuojamas esant žemai temperatūrai (Tremblay *et al.* 2005). Taip pat tai patvirtina nuomonę, kad adsorbicijos intensyvumo sumažėjimas yra susietas su didėjančia temperatūra ir atitinkamai didėjančiu naftos angliavandenilių tirpumu, kaip buvo aprašoma Booth (*et al.* 2014) tyrimuose.

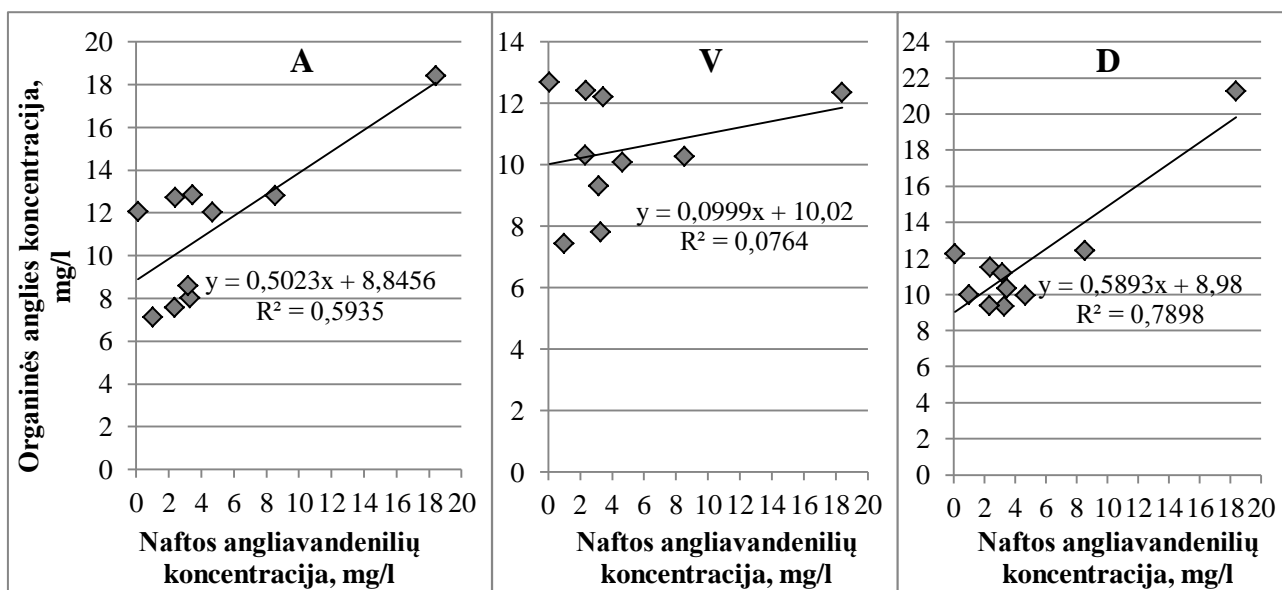
Žinoma, kad pasklidusi žaliavinė nafta susimaišo su jūros vandeniu ir organinėmis medžiagomis (Goagua *et al.* 2000). Dėl organinių ir neorganinių dalelių sąveikos su naftos komponentais, priklauso naftos migracija nuo vandens paviršiaus į vandens dugno aplinką (Payne *et al.* 2003; Muschenheim and Lee 2002). Mokslininkai Tklich and Chan (2002), Clayton and Kirstein (2003), atlikę naftos irimo procesų tyrimus, taip pat patvirtina, kad naftos sedimentaciją atviroje jūroje spartina susidaranti naftos lašelių aglomeracijos, ištirpę organiniai junginiai, vandens paviršiuje ir prie dugno gyvenantys organizmai. Atsižvelgiant į šiuos teiginius, vykdomo eksperimento metu vandens mėginiuose buvo nustatoma bendras ir organinės anglies kiekis.



13 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijos priklausomai nuo organinės ir bendros anglies koncentracijų sklaida vandenyje

Atlikus gautų rezultatų sklaidos analizę, kaip matyti 13 paveiksle, kuriame pavaizduoti pirmojo eksperimento duomenys, nustatyta, kad naftos angliavandenilių ir bendros anglies

koncentracijų vandenyje ryšis nėra stiprus. Reikšmingesnę sąsają tarp minėtų parametrų vaizduoja organinės anglies ir naftos angliavandenilių koncentracijų sklaidos modelis, kuriame matyti nežymi tendencija esant didesnei organinės anglies koncentracijai vandenyje, taip pat užfiksuojamos didesnės angliavandenilių koncentracijos. Šie rezultatai tik nežymiai patvirtina įvairių eksperimentų ir tyrimų metu pastebėtą tendenciją, kad egzistuoja tiesinė priklausomybė tarp alifatinių angliavandenilių koncentracijos ir bendros organinės anglies koncentracijos (Sakari *et al.* 2008; Bajt 2012). Tačiau antrojo eksperimento metu, tokia sklaidos tendencija nežymi, kas gali būti susiję dėl anksčiau pastebėtų naftos angliavandenilių sklaidos tendencijų esant skirtingam vandens druskingumui ir aukštesnei temperatūrai.



14 pav. Naftos angliavandenilių ir organinės anglies koncentracijų sklaida skirtinguose vandens sluoksniuose: A - paviršinis vandens sluoksnis; V - vidurinis vandens sluoksnis; D - priedugninis vandens sluoksnis

Detaliau analizuojant pirmojo eksperimento duomenis, pastebima, kad naftos angliavandenilių ir organinės anglies sklaida vandens skirtinguose sluoksniuose netolygi. Didžiausia sąsaja tarp minėtų koncentracijų užfiksuota paviršiniame ir priedugniniuose vandens sluoksniuose, kaip pavaizduota 14 paveiksle. Šiuose vandens sluoksniuose pastebėta tendencija atitinka nuomonę, kad naftos lašelių sedimentacija pakrantėse ir atvirose vandenyno vietose gali būti aktyvuota dėl aglomeracijų ir priklausanti nuo ištirpusios organinės medžiagos (Kirstein *et al.* 2003).

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad nevykstant mechaniniui vandens maišymui, naftos angliavandenilių sklaida vandens storumėje vyksta, kas patvirtina nuomonę, kad naftos dalelės plūduriuoja vandens storumėje ir grimzta į dugną (Chen *et al.* 2007). Didesnės naftos angliavandenilių koncentracijos užfiksuotos skystame būvyje nei suspenduotame. Intensyviausia

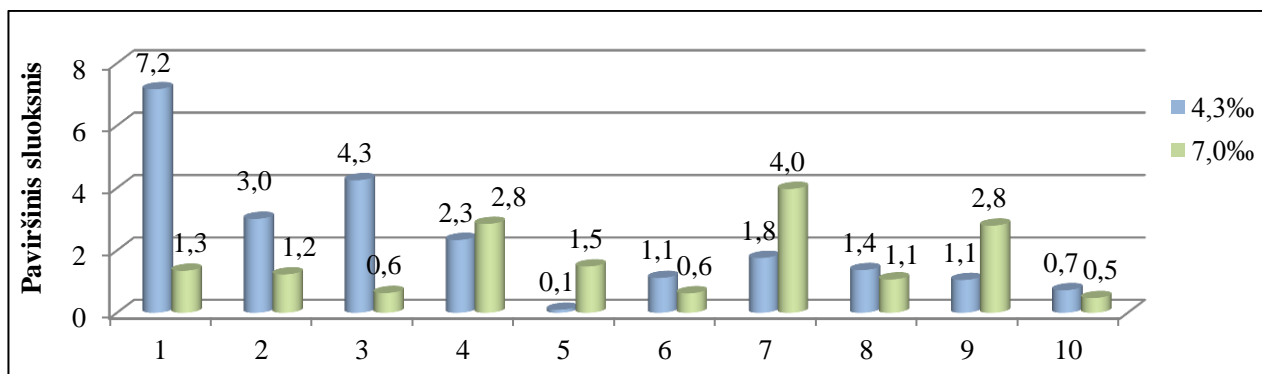
sklaida stebima pirmąją dieną po naftos išsiliejimo skystoje fazėje. Tai patvirtina keletą kartų didesnės užfiksuotos naftos angliavandenilių koncentracijos pirmuosiuose mėginiuose lyginant su vėlesnių mėginių rezultatais.

3.2. Vandens druskingumo įtaka naftos sklaidai vandenyje

Vandens druskingumas gali turėti daug įtakos jūroje vykstantiems fizikiniams-cheminiams procesams, todėl tai yra svarbi vandens charakteristika. Druskingumo vertės labai skiriasi atskirose akvatorijose (Grybauskienė 2008). Atliktų eksperimentų metu buvo stengiamasi išlaikyti vienodas aplinkos sąlygas, kad išryškėtų vandens druskingumo įtaka naftos angliavandenilių sklaidai vandenyje. Pirmojo eksperimento metu išmatuotas vandens druskingumas siekė 4,3 ‰. Toks druskingumas dominuoja Baltijos jūros pakrantės vandenyse ties Klaipėdos uostu, kur sūrus jūros vanduo maišosi su gėlu vandeniu atnešamu iš Nemuno upės (Grybauskienė 2008). Antrojo eksperimento metu nustatytas vandens druskingumas siekė 7,0 ‰. Toks druskingumas artimas Baltijos jūros vandens druskingumui toliau nuo uosto įplaukos. Pagal gautus eksperimento duomenis preliminariai būtų galima stebėti ir įvertinti naftos sklaidą po išsiliejimo pakrantės ir gilesniuose vandenyse.

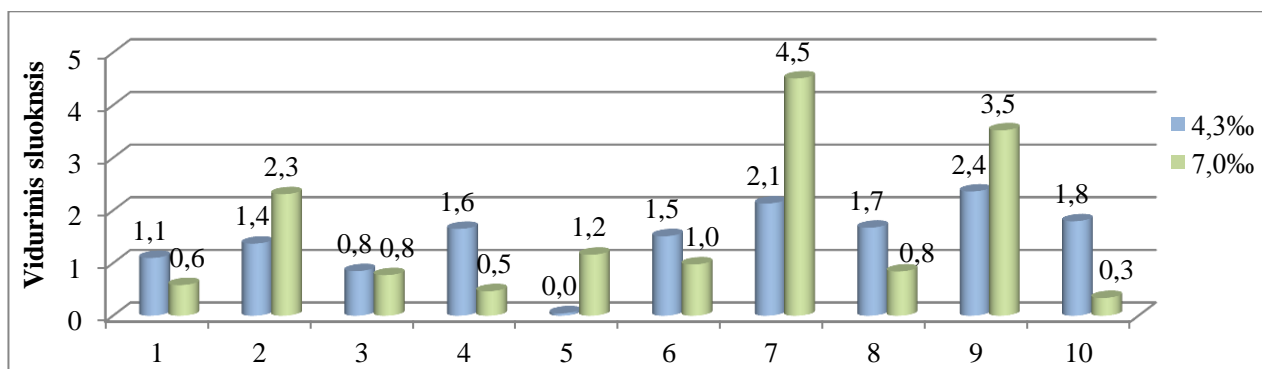
Stebint druskingumo reikšmę angliavandenilių koncentracijų pasiskirstymui, buvo lyginami pirmo ir antro eksperimento metu gauti duomenys skystoje ir suspenduotoje fazėje pagal skirtingus vandens gylius, kaip matyti 15-20 paveiksluose. Pastebima, kad skystame būvyje naftos angliavandenilių sklaida skirtingo druskingumo vandenyje skiriasi. Itin ryški druskingumo įtaka stebima paviršiniame vandens sluoksnyje, kaip matyti 15 paveiksle, per pirmas šešias valandas po vandens užteršimo nafta. Esant mažesniai druskingumui, pirmomis valandomis užfiksuotos naftos koncentracijos 7,1686, 3,012, 4,2506 ir 2,33601 mg/l, tuo metu esant didesniam vandens druskingumui užfiksuotos kur kas mažesnės koncentracijos atitinkamomis valandomis po vandens užteršimo, tai yra 1,34857, 1,23027, 0,63411 ir 2,8499 mg/l. Remiantis šiais rezultatais galima daryti prielaidą, kad naftos sklaida vandenyje po išsiliejimo intensyviau vyko esant mažesniai vandens druskingumui nei didesniai paviršiniame vandens sluoksnyje, nors vėlesniuose mėginiuose didesnės koncentracijos užfiksuotos esant 7,0 ‰ vandens druskingumui. Toks naftos angliavandenilių sklaidos sulėtėjimas pirmomis valandomis po vandens užteršimo nafta, gali būti susijęs su tuo, kad esant didesniai vandens druskingumui, padidėja vandens tankis, todėl sunkiau vyksta naftos angliavandenilių sklaida, nes skęsta tik sunkieji naftos produktai, kurių tankis didesnis nei vandens (Payne *et al.* 2003). Nors daugelio tyrėjų nustatyta, kad didesnę reikšmę vandens tankio pokyčiui gali turėti temperatūra, kadangi didesnis tankis nustatomas prie mažesnių temperatūrų. Kaip buvo minėta ankstesniuose skyriuose, esant didesniai vandens druskingumui antrojo eksperimento metu, vandens temperatūra didėjo, priklausomai nuo aplinkos sąlygų, kas galėjo lemti

apsunkintą naftos ir mineralinių medžiagų agregatų formavimasi bei mažesnį vandens tankį. Tačiau šios prielaidos tik teorinės, kadangi eksperimento metu nebuvo nustatomas vandens tankis ir vandens temperatūra skirtinguose vandens sluoksniuose.



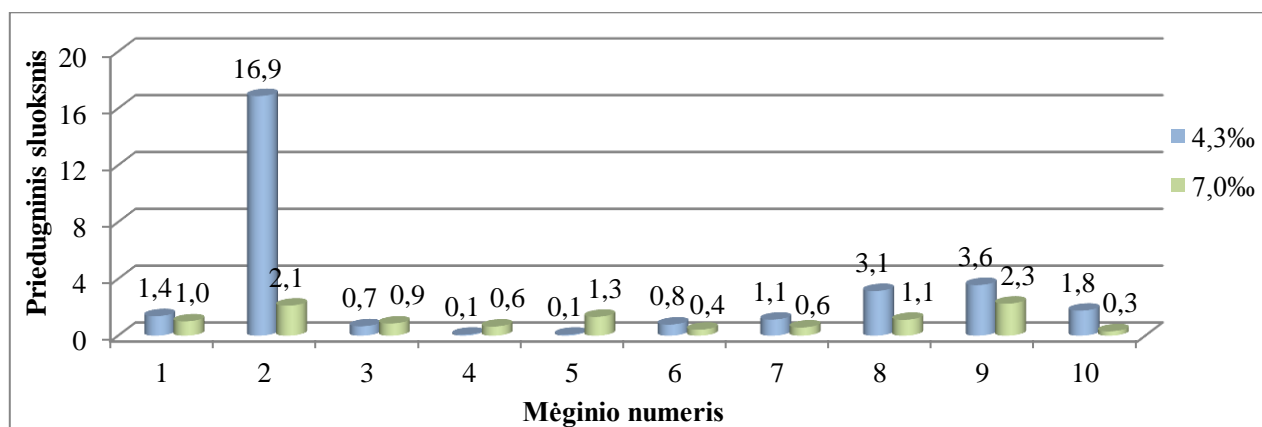
15 pav. Naftos angliavandenilų sklaida skystoje fazėje paviršiniame sluoksnyje

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2 val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1 dienai; 6-3 dienoms; 7-5 dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)



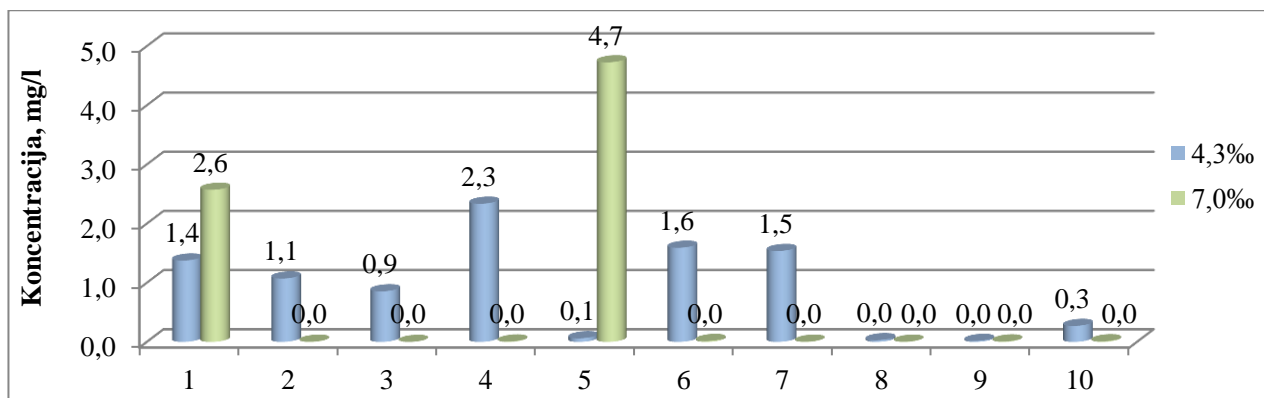
16 pav. Naftos angliavandenilų sklaida skystoje fazėje viduriniame sluoksnyje

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2 val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1 dienai; 6-3 dienoms; 7-5 dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

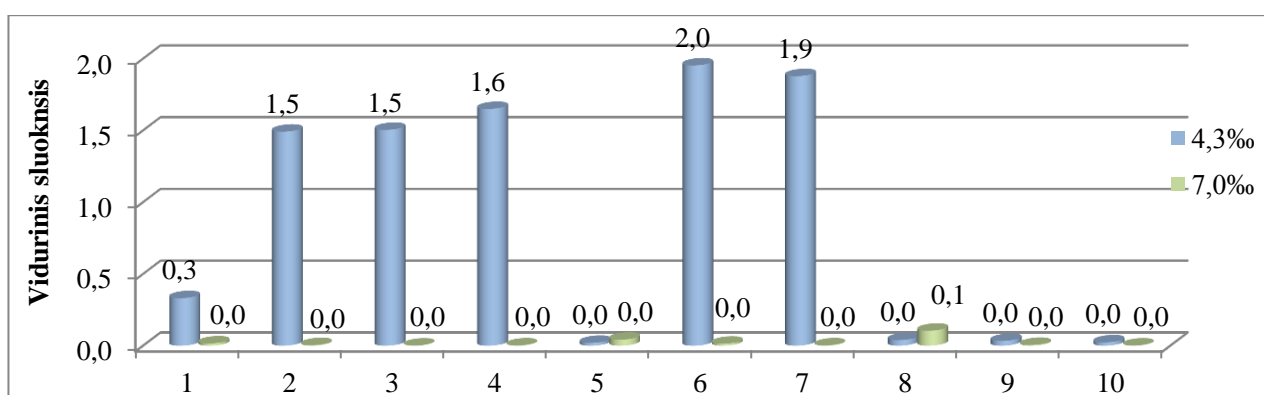


17 pav. Naftos angliavandenilų sklaida skystoje fazėje priedugniniame sluoksnyje

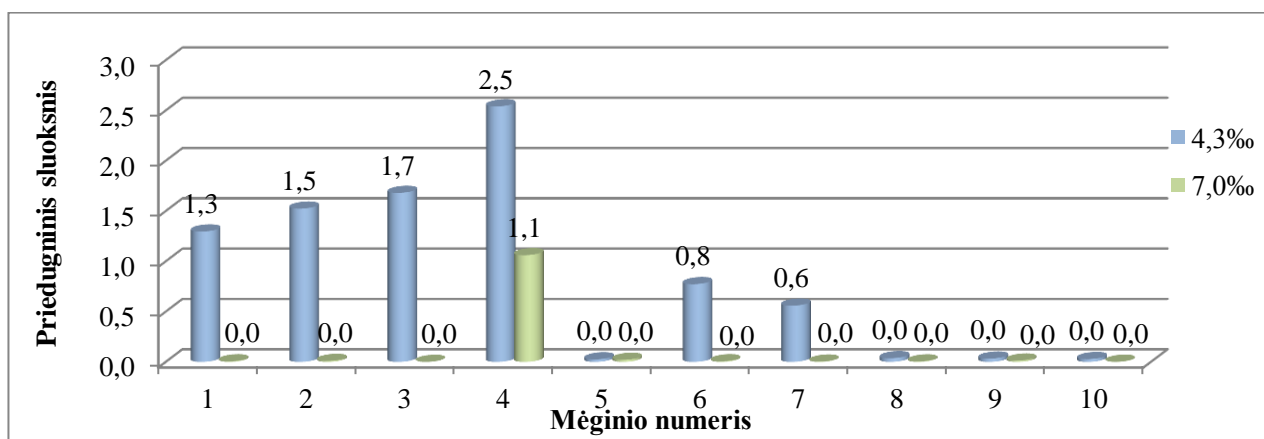
(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2 val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1 dienai; 6-3 dienoms; 7-5 dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)



18 pav. Naftos angliavandenilų sklaida suspenduotoje fazėje paviršiniame sluoksnyje (Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2 val; 3-4 val.; 4-6 val; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3savaitėms; 10-6 savaitėms)



19 pav. Naftos angliavandenilų sklaida suspenduotoje fazėje viduriniame sluoksnyje (Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2 val; 3-4 val.; 4-6 val; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3savaitėms; 10-6 savaitėms)



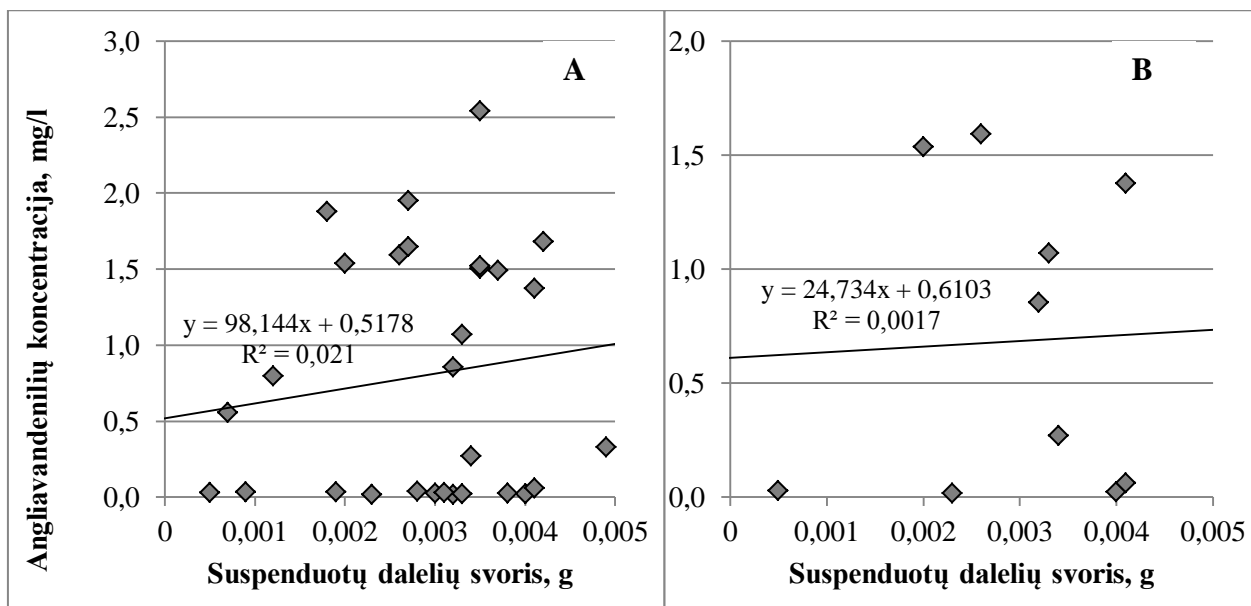
20 pav. Naftos angliavandenilų sklaida suspenduotoje fazėje priedugniniame sluoksnyje (Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2 val; 3-4 val.; 4-6 val; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3savaitėms; 10-6 savaitėms)

Analizuojant suspenduotame būvyje nustatytas angliavandenilių koncentracijas, stebima gan ryški druskingumo įtaka naftos sklaidai vandenyje. Tai patvirtina užfiksuotos kur kas mažesnės naftos angliavandenilių koncentracijos esant didesniam vandens druskingumui. Daugumoje suspenduotoje fazėje tirtų mėginių, esant 7,0 ‰ vandens druskingumui, nustatytos angliavandenilių koncentracijos artimos 0 mg/l reikšmėms visuose vandens sluoksniuose. Pagal keletą tyrėjų, druskingumas susijęs su naftos ir mineralinių medžiagų agregatų formavimusi, kai vandens druskingumas 10 ‰ ir didesnis (Le Floch *et al.* 2002). Dėl minėtos priežasties, esant mažesniai druskingumui, galėjo neišryškėti naftos ir mineralinių medžiagų aglomeratų susidarymas. Visgi toks angliavandenilių pasiskirstymas vandenyje leidžia daryti prielaidą, kad priklausomai nuo vandens druskingumo, skiriasi naftos angliavandenilių sklaida vandenyje tiek suspenduotame, tiek ištirpusiame būvyje.

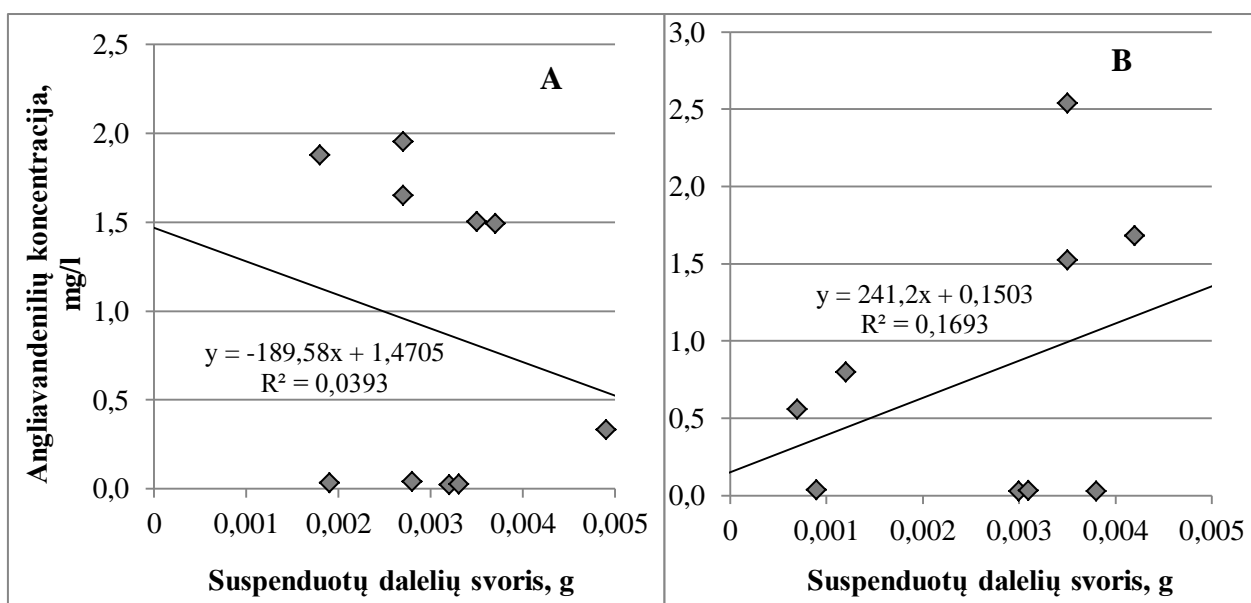
Apibendrinant gautus rezultatus galima daryti prielaidą, kad didesnis vandens druskingumas gali lemti lėtesnę naftos angliavandenilių sklaidą vandens storumėje tiek suspenduotame, tiek skystame būvyje, kas gali būti susiję su padidėjusiu vandens tankiu ir sumažėjusia galimybe skęsti naftos produktams. Galima taip pat sakyti, kad šie rezultatai prieštaringi, nes pilnai neįvertinama vandens temperatūros ir suspenduotų agregatų dydžių įtaka naftos angliavandenilių sklaidai. Gauti tyrimo rezultatai patvirtina daugelio mokslininkų gautus tyrimų rezultatus, kad druskingumo įtaka naftos sklaidai priklauso nuo kietųjų dalelių, naftos sudėties, vandens pH ir jonų koncentracija vandeninėje fazėje pobūdžio (Guyomarch *et al.* 2002; Khelifa, 2005; Khelifa *et al.*, 2002; Suna *et al.* 2010).

Kadangi daugelyje mokslinių straipsnių teigiama, kad naftos angliavandeniliai reaguoja su vandenyje esančiomis dalelėmis, o druskingumas tik padidina šią sąveiką, eksperimento metu buvo nustatoma mėginių suspenduotų dalelių masė. Pagal gautus duomenis buvo preliminariai analizuojama bendra naftos angliavandenilių sklaidos tendencija priklausomai nuo suspenduotų dalelių masės vandens storumėje.

Analizuojant eksperimento duomenis, dėmesys buvo atkreiptas į suspenduotame būvyje užfiksuotas angliavandenilių koncentracijos sklaidą priklausant nuo nustatytos suspenduotos medžiagos svorio. Kaip matyti 21 paveiksle A dalyje, esant 4,3 ‰ vandens druskingumui, stebima nežymi naftos angliavandenilių sklaidos priklausomybė nuo suspenduotų medžiagų svorio. Analizuojant šį pasiskirstymą detaliau kiekviename vandens sluoksnyje, pastebima skirtinga sąveika. Didžiausia sąveika tarp minėtų parametrų stebima priedugniniame vandens sluoksnyje (22 paveikslas).

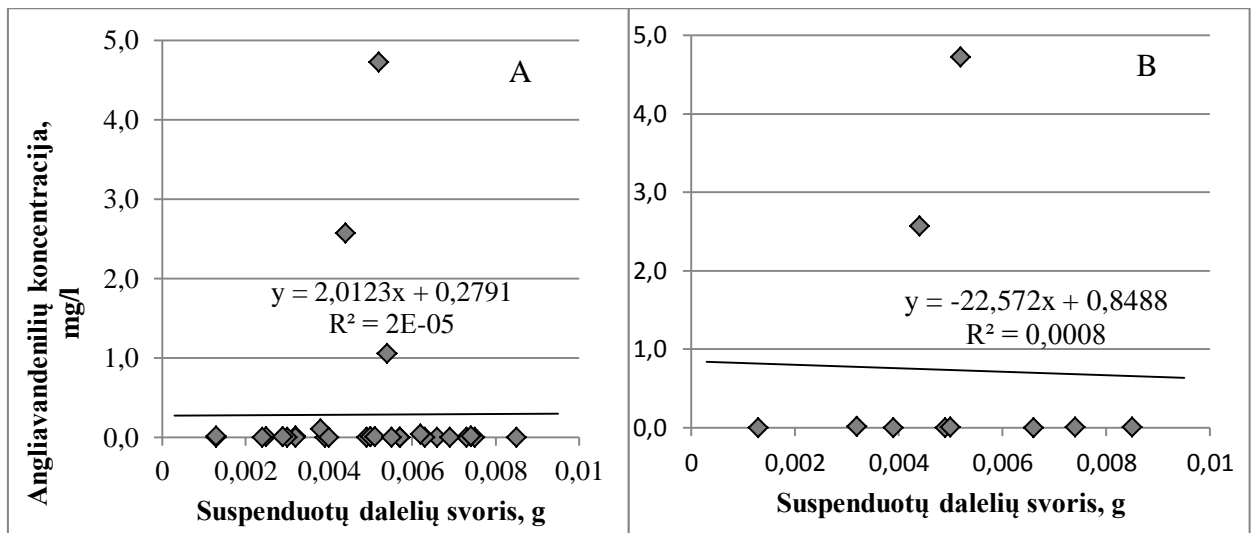


21 pav. Angliavandenių koncentracijos sklaida vandens storumėje priklausomybė nuo suspenduotų dalelių svorio, kai druskingumas 4,3 ‰ (A – sklaida bendrame vandens stulpė; B – sklaida paviršiniame vandens sluoksnyje)

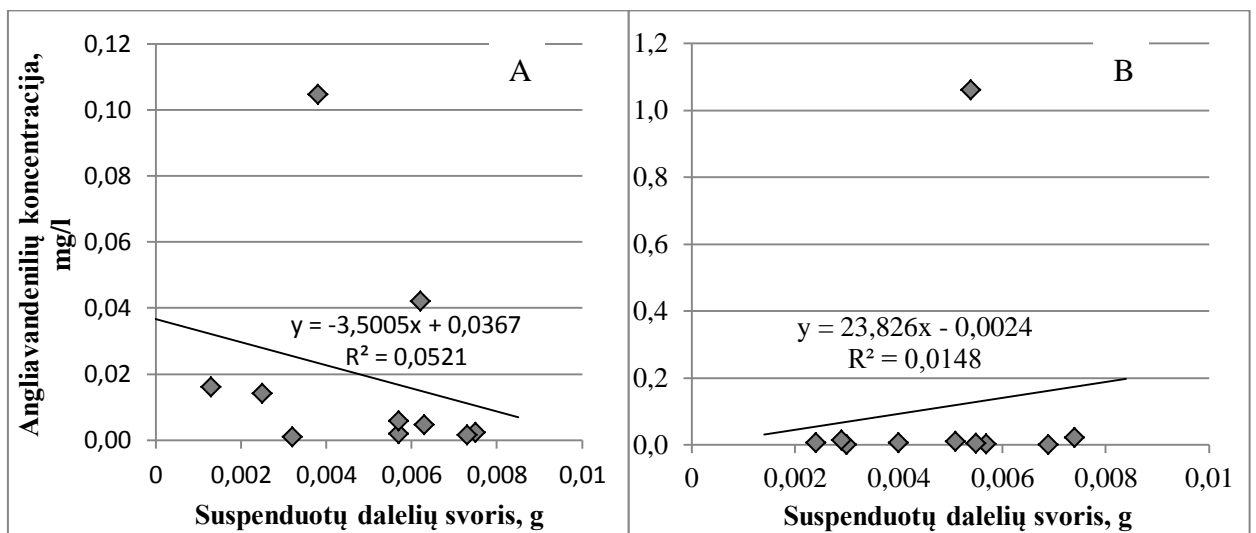


22 pav. Angliavandenių koncentracijos sklaida vandens storumėje priklausomybė nuo suspenduotų dalelių svorio, kai druskingumas 4,3 ‰ (A- sklaida viduriniame vandens sluoksnyje; B – sklaida priedugniniame vandens sluoksnyje)

Analizuojant duomenis esant 7,0 ‰ vandens druskingumui, užfiksuota dar mažesnė sąveika tarp angliavandenių koncentracijos kitimo suspenduotame būvyje priklausomai nuo suspenduotų medžiagų masės, kaip matyti 23 paveiksle. Skirtinguose vandens sluoksniuose (24 pav.) pastebėta panaši tendencija kaip ir pirmojo eksperimento metu.



23 pav. Angliavandenilių koncentracijos sklaida vandens storumėje priklausomybė nuo suspenduotų dalelių svorio, kai druskingumas 7,0 ‰ (A – sklaida bendrame vandens stulpė; B – sklaida paviršiniame vandens sluoksnyje)



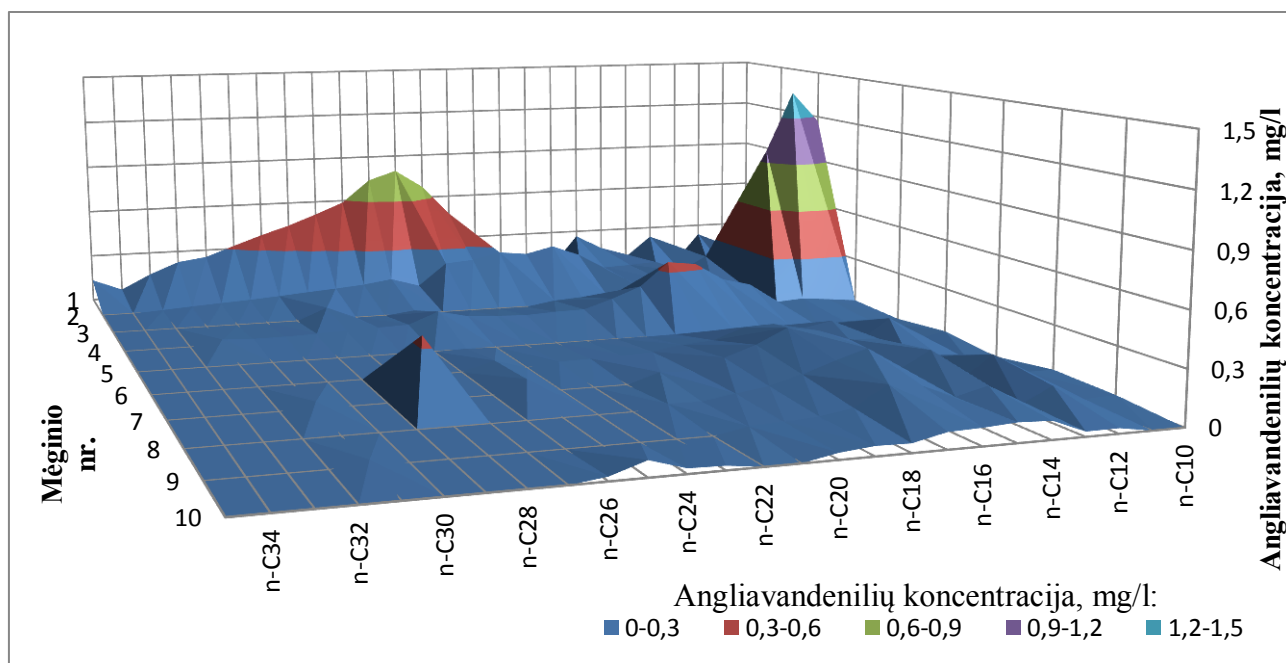
24 pav. Angliavandenilių koncentracijos sklaidos vandens storumėje priklausomybė nuo suspenduotų dalelių svorio, kai druskingumas 7,0 ‰ (A- sklaida viduriniame vandens sluoksnyje; B – sklaida priedugniniame vandens sluoksnyje)

Remiantis gautais rezultatais, galima manyti, kad pastebėtas ryšys tarp suspenduotų medžiagų masės ir angliavandenilių koncentracijų pasiskirstymo, yra susijęs su naftos dalelių sąveika su suspenduotomis dalelėmis (Le Floch *et al.* 2002). Tačiau šis ryšys žymiausias priedugniniame vandens sluoksnyje, kas gali būti susiję su galima temperatūrų kaita vandens stulpė tarp paviršinio ir priedugninio vandens sluoksnio. Taip pat minėtas ryšys tarp suspenduotų dalelių masės ir naftos koncentracijos didesnis pirmojo eksperimento metu, kai buvo mažesnis vandens druskingumas. Tai gali būti susijęs taip pat su temperatūros įtaka, nes pirmojo eksperimento metu buvo žemesnės temperatūros nei antrojo eksperimento metu. Ši temperatūros įtaka naftos sklaidai vandenyje bei

druskingumui plačiai aptariama įvairių autorių, tokių kaip Guyomarch (*et al.* 2002), Khelifa (2005), Khelifa (*et al.* 2002), Suna (*et al.* 2010).

3.3. Individualių naftos angliavandenilių sklaidos vandenyje dėšningumai

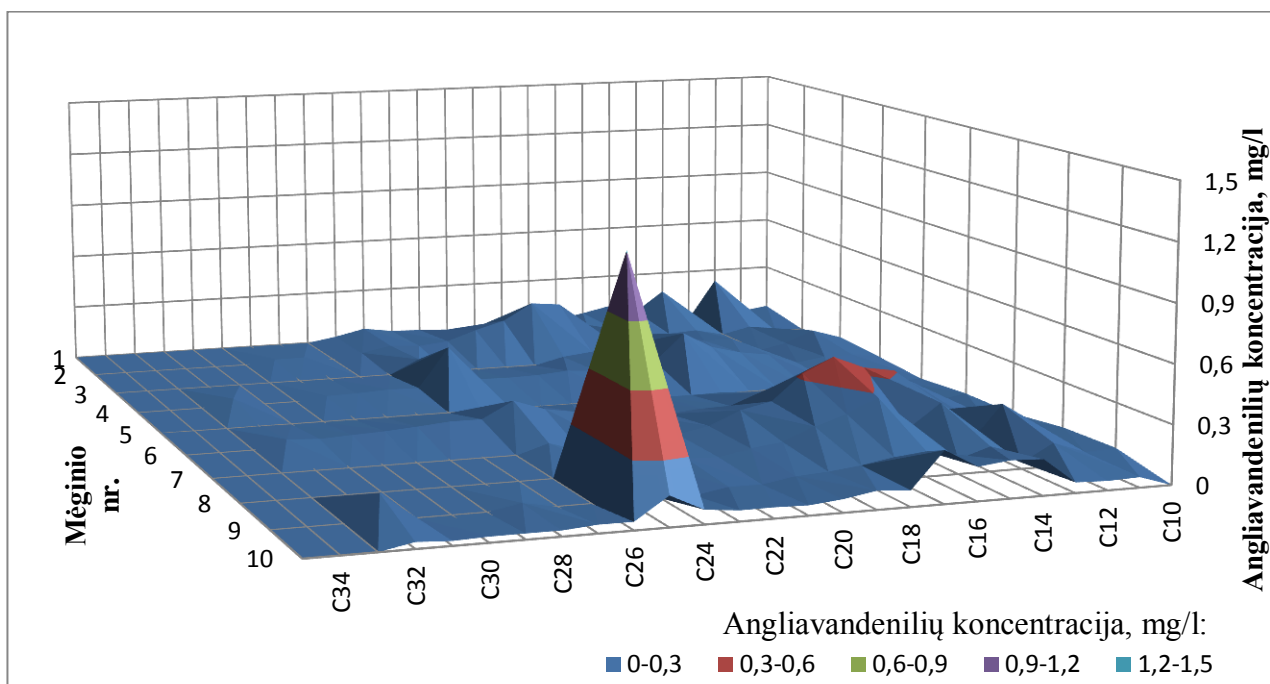
Eksperimento metu buvo atliekama ne tik kiekybinė, bet ir kokybinė naftos angliavandenilių analizė, kuri leido įvertinti individualių naftos angliavandenilių pasiskirstymą vandens stovymėje, esant skirtingam vandens druskingumui bei skystame ir suspenduotame būvyje. Pirmojo eksperimento metu, kai vandens druskingumas siekė 4,3 ‰, stebėta gan intensyvi individualių naftos alifatinių angliavandenilių kaita skystame buvyje. Kaip matyti 25 paveiksle, po vandens užteršimo nafta praėjus šešioms valandoms (paveiksle atitinka mėginio nr. 1-4), paviršiniame vandens sluoksnyje užfiksuotos didžiausios naftos angliavandenilių koncentracijos. Šiame etape didžiausios angliavandenilių koncentracijos nustatytos angliavandenilių, kurių grandinė C10-C16, bei C24-C31. Koncentracijos atitinkamų alifatinių angliavandenilių grupių siekė 0,3-0,9 ir 0,3-1,5 mg/l. Tolimesnėje eksperimento eigoje paviršiniame vandens sluoksnyje individualių angliavandenilių koncentracijos nesiekė 0,3 mg/l. Daugiausia angliavandenilių tolimesniame tyrimo etape nustatyta, kurių anglies grandinės ilgis nuo C12 iki C22, išskyrus praėjus 5 dienoms ir 2 savaitėms po vandens užteršimo nafta (paveiksle atitinka mėginio nr. 7-8), kai užfiksuota alifatinių C27-C28 grandinės angliavandenilių koncentracija, kuri siekė 0,3 mg/l.



25 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas paviršiniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Analizuojant vidurinio vandens sluoksnio tyrimo rezultatus, kurie pateikti 26 paveiksle, priešingai nei paviršiniame sluoksnyje, didžiausios naftos alifatinių angliavandenilių koncentracijos užfiksuotos eksperimento pabaigoje, kai po vandens užteršimo buvo praėjusios 3 ir 6 savaitės. Tuo metu užfiksuotos koncentracijos siekė 1,2 mg/l angliavandenilių, kurių anglies grandinė C23-C26. Taip pat pastebima, kad viso eksperimento metu tirtuose mėginiuose dominavo angliavandenilių grupės, kurių anglies grandinė C12-C26.



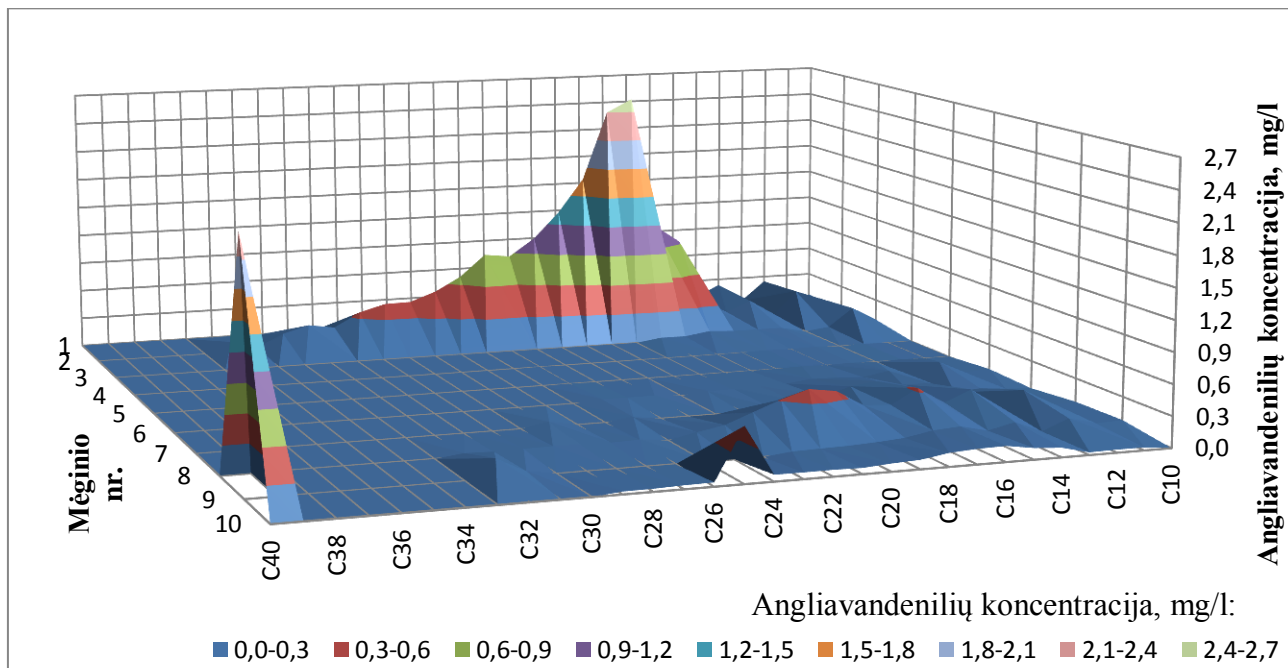
26 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas viduriniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Priedugniniame vandens sluoksnyje, kaip pavaizduota 27 paveiksle, pirmąją valandą po vandens užteršimo užfiksuotos sąlyginai nedidelės alifatinių angliavandenilių koncentracijos, nesiekiančios 0,19 mg/l. Tačiau praėjus antrai valandai, stebimas ženklus koncentracijų padidėjimas, kai koncentracijos siekia 2,5 mg/l. Didžiausios koncentracijos (1,0-2,5 mg/l) užfiksuotos alifatinių angliavandenilių, kurių anglies grandinė C17-C23. Praėjus 6 valandoms po vandens užteršimo, vėl stebimas staigus koncentracijų sumažėjimas vandenyje iki 3 savaitės, kada stebimas sunkesnės grandinės alifatinių junginių koncentracijos atsiradimas. Praėjus 3-6 savaitėms nuo eksperimento pradžios, priedugniniame sluoksnyje užfiksuojami C40 grandinės alifatiniai junginiai, kurių koncentracija siekė 2,3 mg/l.

Apibendrinant pirmojo eksperimento gautus rezultatus skystame būvyje, galima teigti, kad naftos angliavandenilių sklaida vyko gan intensyviai visame vandens stulpe. Intensyviausia sklaida vyko per pirmas 6 valandas po vandens užteršimo, ką patvirtina nustatytos didžiausios

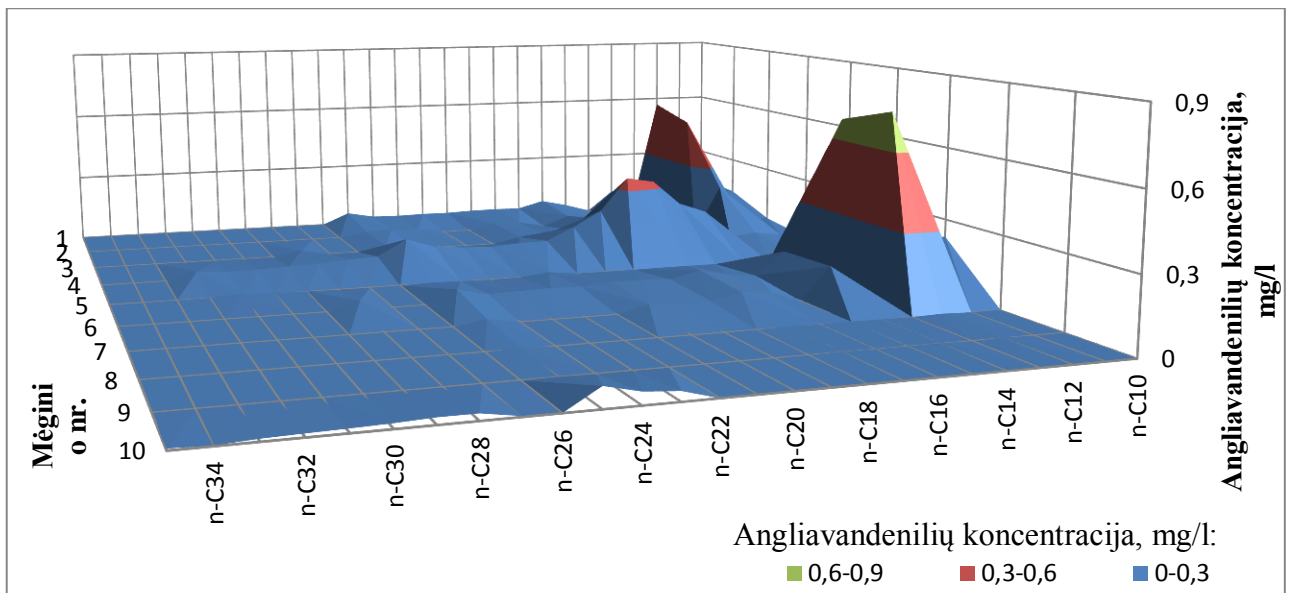
koncentracijos. Taip pat pastebima, kad pirmomis valandomis intensyviausia sklaida vyko angliavandenilių grupės, kurią sudarė C12-C26 grandinę turintys alifatiniai angliavandeniliai. Taip pat netolygus angliavandenilių koncentracijų pasiskirstymas vandens stulpe bei laike, gali patvirtinti nuomonę, kad skystoje fazėje angliavandenilių dalis plūduriuoja vandens storumėje ir grimzta į dugną netolygiai (Chen *et al.* 2007).



27 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas priedugniniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Analizuojant pirmojo eksperimento duomenis, gautus tiriant naftos angliavandenilių koncentracijas suspenduotame būvyje, stebima skirtinga naftos dalelių sklaida vandenyje nei skystame būvyje, kaip matyti 28-30 paveiksluose.

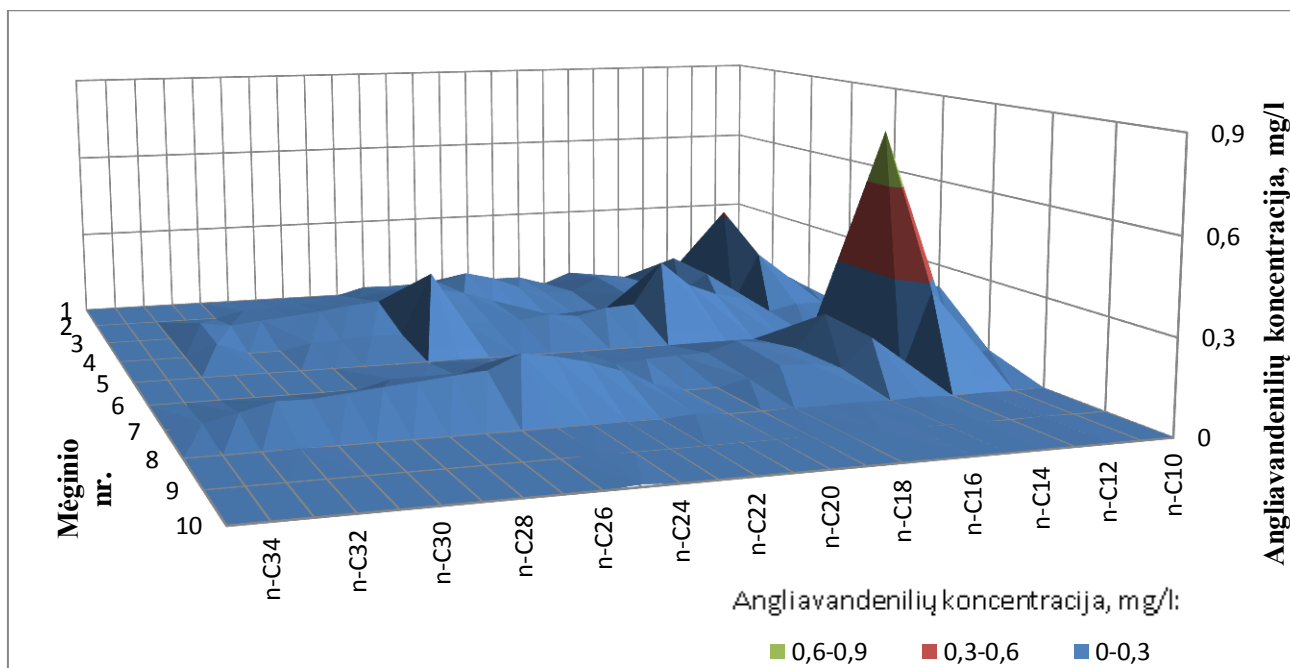


28 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas paviršiniame vandens sluoksnyje suspenduotoje fazėje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

(Mėginių nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Paviršiniame vandens sluoksnyje suspenduotame būvyje (28 pav.) didžiausios naftos angliavandenilių koncentracijos nustatytos C12-C18 anglies grandinę turinčių junginių, kurių koncentracijos siekė nuo 0,3 iki 0,6 mg/l. Nežymus koncentracijos padidėjimas viso eksperimento metu nustatytas angliavandenilių, kurių grandinę sudaro C24-C25 alifatiniai junginiai. Taip pat galima pastebėti, kad individualių naftos angliavandenilių ir jų koncentracijų sklaida vandenyje gan tolygi viso eksperimento metu, nes nėra staigaus koncentracijų šuolio tiek eksperimento pradžioje tiek pabaigoje. Toks dalelių pasiskirstymas gali būti susijęs su naftos lašelių ir suspenduotų medžiagų sąveika vandenyje, kadangi susiformavę agregatai skęsta.

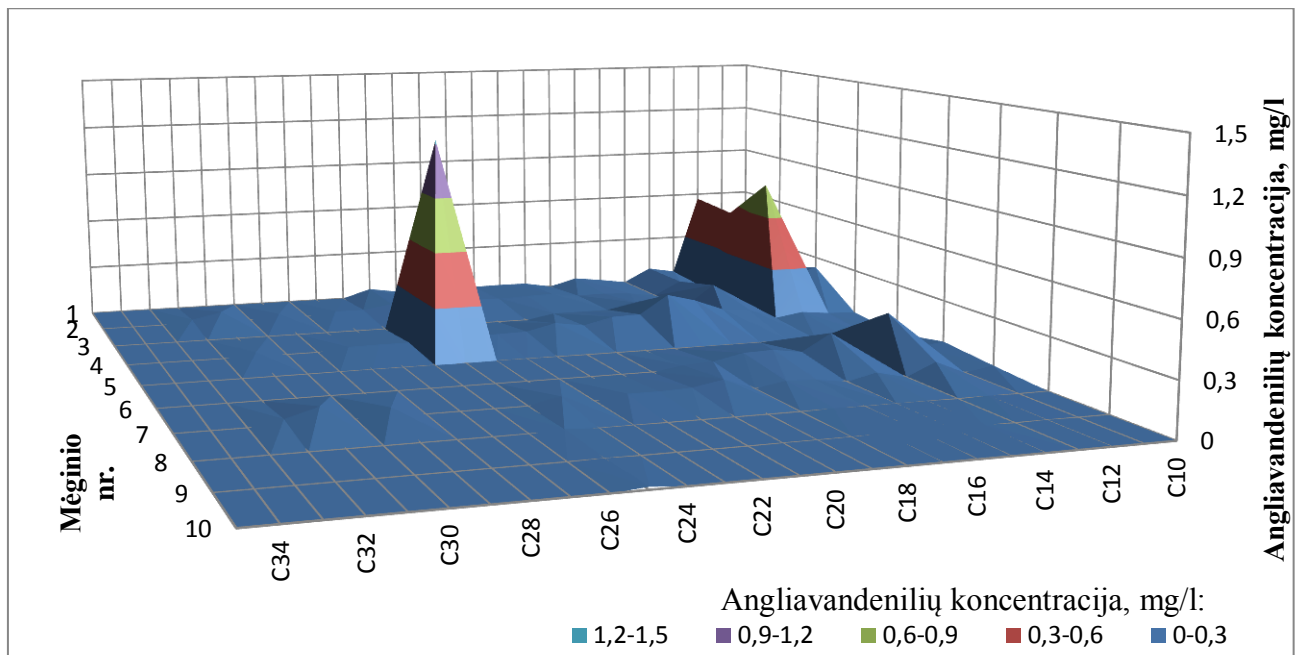
Galima manyti, kad didesnės koncentracijos suspenduotame būvyje neužfiksuotos, nes vandens terpėje taip pat vyksta biodegradacijos procesai, kurie intensyviau vyksta esant naftos dalelių ir suspenduotų medžiagų agregatams, kaip teigiama Lee (*et al.*2003), Sun ir Zheng (2009) bei Payne (*et al.* 2003) darbuose.



29 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas viduriniame vandens sluoksnyje suspenduotoje fazėje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2 val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1 dienai; 6-3 dienoms; 7-5 dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Viduriniame vandens sluoksnyje (29 pav.), priešingai nei paviršiniame vandens sluoksnyje, intensyvesnė naftos alifatinių angliavandenilių sklaida suspenduotame būvyje stebima vėlesniuose eksperimento mėginiuose, po vandens užteršimo praėjus 3-5 dienoms ir 2 savaitėms. Didžiausios koncentracijos užfiksuotos C12 grupę turinčių junginių, kurių koncentracijos siekė 0,8 mg/l. Praėjus 3 ir 6 savaitėms po vandens užteršimo nafta, stebimas naftos alifatinių angliavandenilių koncentracijų sumažėjimas, kadangi nustatytos koncentracijų reikšmės artimos nuliui. Toks angliavandenilių sumažėjimas gali būti susijęs su biodegradacijos procesu, kadangi biodegradacija lengviau vyksta suspenduotame dalelių būvyje, dėl padidėjusio paviršiaus ploto (Lee *et al.* 2003).



30 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas priedugniniame vandens sluoksnyje suspenduotoje fazėje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

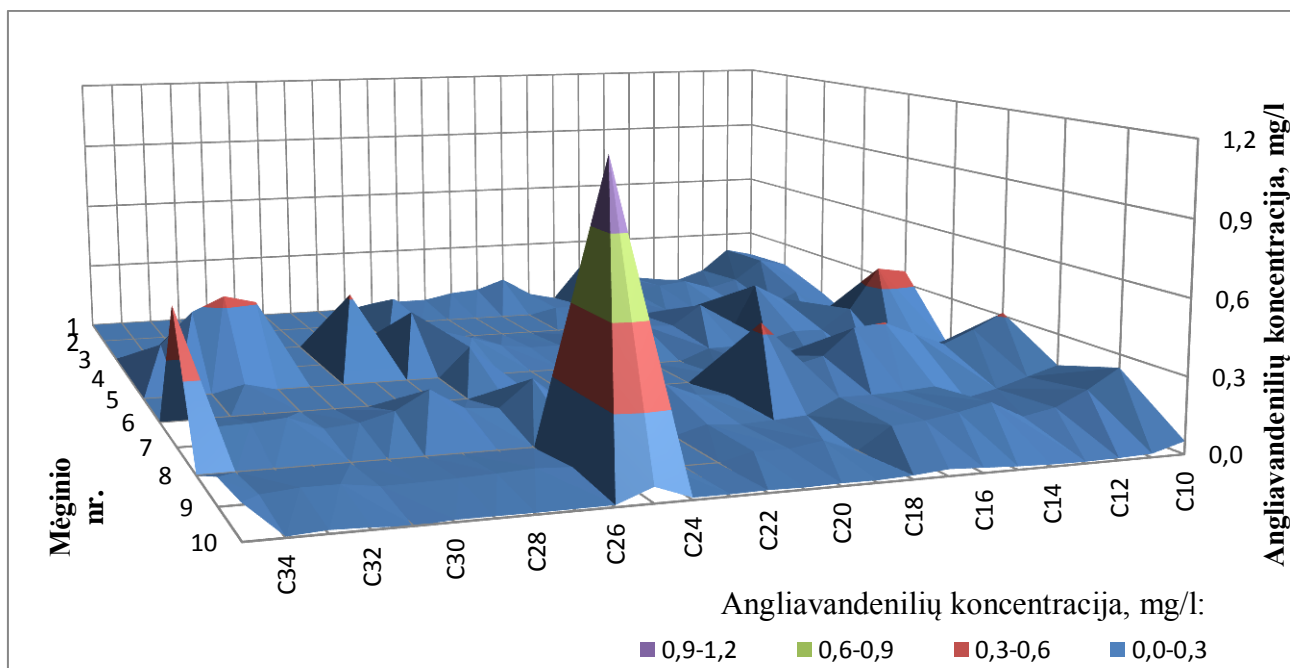
(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Priedugniniame vandens sluoksnyje (30 pav.) stebima panaši individualių naftos angliavandenilių koncentracija kaip ir viduriniame vandens sluoksnyje, nes dominuoja C12-C18 grandinę turintys alifatiniai junginiai, o eksperimento paskutinėmis savaitėmis koncentracijos artimos nuliui. Tiriamame vandens sluoksnyje didžiausia koncentracija nustatyta C25 grandinę turinčių junginių praėjus 4 valandoms ir 1 dienai po vandens užteršimo, kai koncentracija siekė apie 1,2 mg/l. Tokį staigų koncentracijos padidėjimą galėjo lemti natūralus netolygus naftos dalelių ir suspenduotų medžiagų agregatų sąveikos padarinys – skendimas.

Apibendrinant pirmojo ekperimento rezultatus, kai vandens druskingumas buvo 4,3 ‰, galima daryti prielaidą, kad skystame būvyje naftos angliavandenilių sklaida vyksta intensyviau nei suspenduotame būvyje. Taip pat pastebima, kad skystame būvyje spartesnė sklaida vandenyje vyksta per pirmas valandas po naftos išsiliejimo, tuo tarpu suspenduotame būvyje, naftos angliavandenilių sklaida suintensyvėja tik nuo antros tyrimų valandos ir tęsiasi beveik viso eksperimento metu. Taip pat eksperimento rezultatai patvirtina teiginį, kad naftos alifatinių angliavandenilių sąveikoje su suspenduotomis kietosiomis dalelėmis ir sedimentais sudėtyje, yra vidutinės ir didelės molekulinės masės angliavandeniliai (nuo C13 iki C29) (Kirstein *et al.* 2003).

Antrojo eksperimento metu, kaip buvo pristatyta eksperimento schemoje, vandens druskingumas siekė 7,0 ‰. Ankstesniuose skyriuose išnagrinėtos bendros naftos angliavandenilių sklaidos tendencijos rodė gan žymią druskingumo įtaką bendrai naftos angliavandenilių sklaidai

vandenyje. Atlikus kokybinę mėginių analizę dujų chromatografu, pastebėta, kad tai taip pat turi įtakos individualių naftos angliavandenilių pasiskirstymui skirtinguose vandens sluoksniuose, kaip matyti toliau pateiktuose paveikluose.



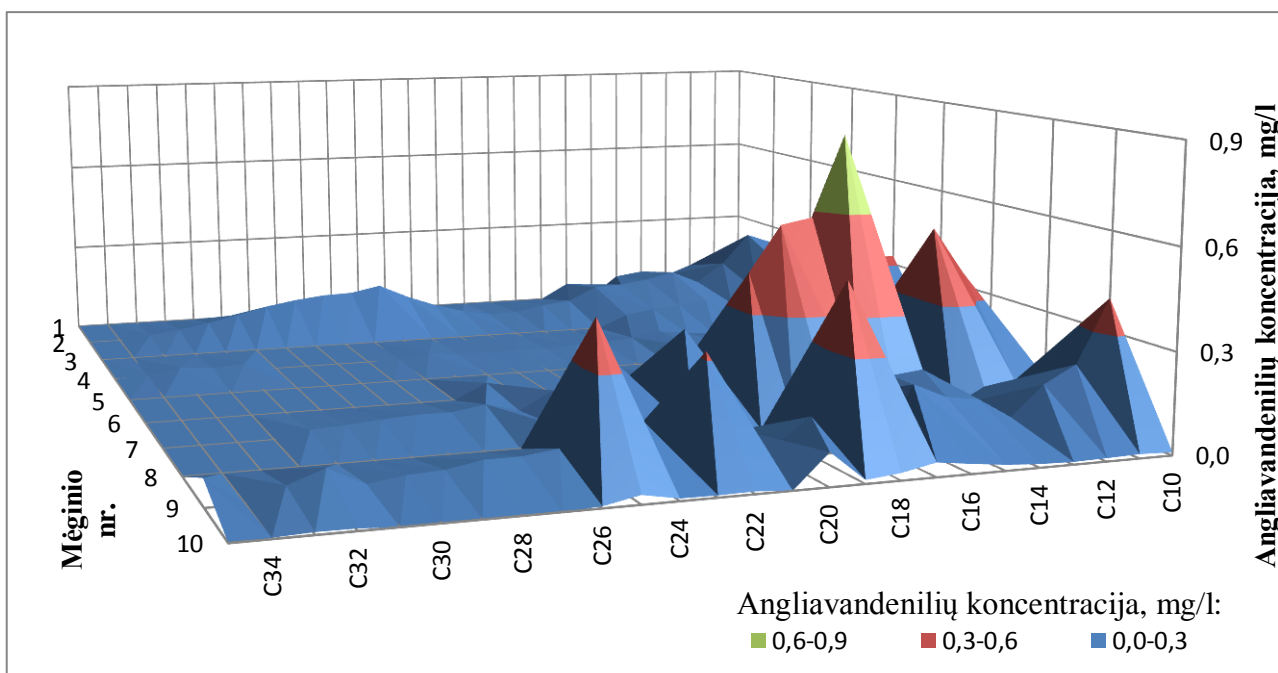
31 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas paviršiniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Pirmiausia, kaip ir pirmojo eksperimento metu, pradedamas nagrinėti skystoje fazėje užfiksuotų naftos alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas. Kaip matyti 31 paveiksle, paviršiniame vandens sluoksnyje gan netolygus ir intensyvus naftos angliavandenilių pasiskirstymas, kurį sudaro platus alifatinių junginių diapazonas iš C10-C35 anglies grandinę turinčių junginių, o koncentracijos neviršijo 0,4 mg/l. Paviršiniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje didžiausia koncentracija užfiksuojama esperimento pabaigoje 3-6 savaitėmis po vandens užteršimo nafta. Tuo metu vandens mėginiuose užfiksuotos C25 grandinę turintys alifatiniai junginiai, kurių koncentracija vandenyje siekė 1,1 mg/l. Galima pastebėti, kad naftos angliavandenilių koncentracijų pagausėjimai fregmatiški, kas yra priešinga nei esant mažesniai vandens druskingumui. Galima manyti, kad dėl didesnio vandens druskingumo, buvo pristabdomas intensyvus naftos angliavandenilių pasiskirstymas vandenyje pirmomis valandomis po vandens užteršimo, dėl didesnio vandens tankio. Tokiomis sąlygomis sunkiau skęsta naftos junginiai (Payne *et al.* 2003).

Kaip pavaizduota 32 paveiksle, viduriniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje naftos angliavandenilių sklaida esant didesniam vandens druskingumui suintensyvėja tik praėjus dienai po vandens užteršimo. Tai patvirtina užfiksuotos alifatinių angliavandenilių koncentracijos, kurios

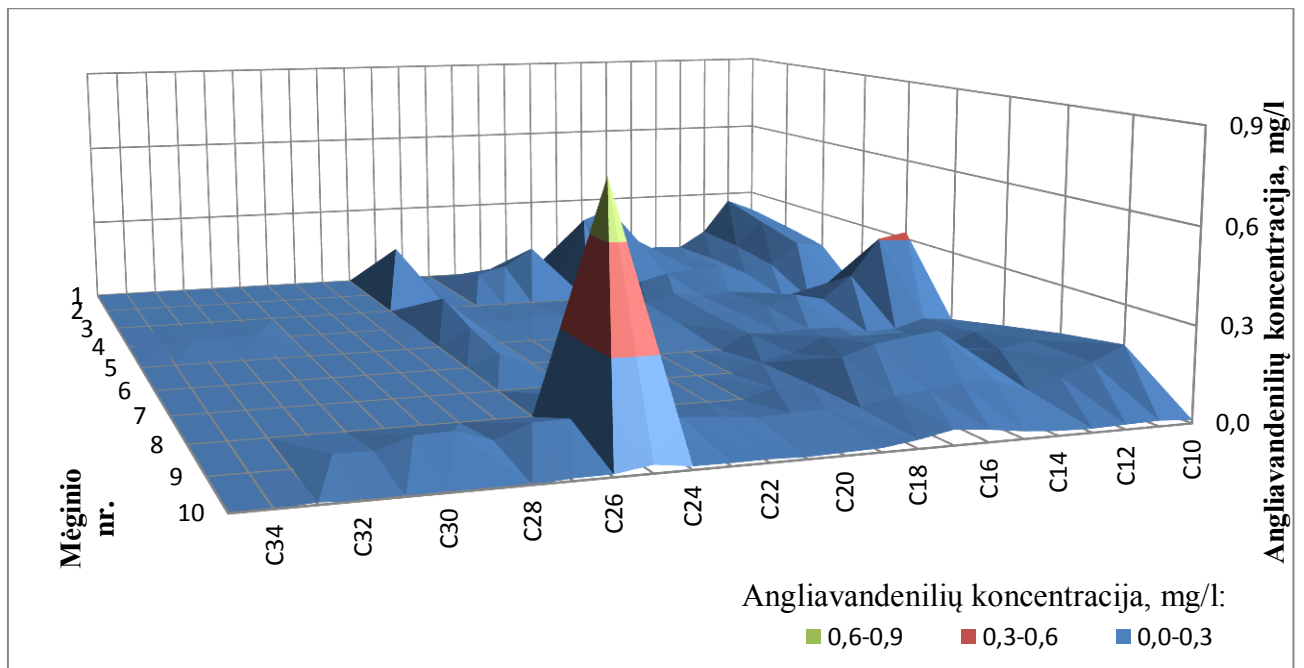
siekia 0,4-0,8 mg/l. Tokios koncentracijos užfiksuotos mažesnę molekulinę masę turinčių alifatinių angliavandenilių, kurių grandinę sudaro C10-C25. Toks angliavandenilių pasiskirstymas tirpioje fazėje gali būti susijęs dėl didesnio mažos molekulinės masės naftos junginių tirpumo (Goagua *et al.* 2000; Berry *et al.* 2012).



32 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas viduriniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Priedugniniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje (33 pav.) stebimas naftos angliavandenilių pasiskirstymas panašus kaip ir paviršiniame vandens sluoksnyje. Užfiksuotas staigus koncentracijos šuolis 3-6 savaitėmis po vandens užteršimo nafta, kai užfiksuoti C25 anglies grandinę turintys alifatiniai junginiai, kurių koncentracija siekė 0,8 mg/l. Dažniausiai eksperimento metu nustatyti naftos junginiai, kurių anglies grandinė C10-C25, o koncentracija neviršijo 0,4 mg/l. Alifatinių angliavandenilių grupių įvairovės pasikeitimas stebimas eksperimento paskutiniąją savaitę, kai daugiausia užfiksuojama ilgesnės grandinės alifatinių junginių. Toks naftos individualių angliavandenilių pasiskirstymas taip pat gali patvirtinti nuomonę, kad pirmiausia, po naftos išsiliejimo vandenyje, tirpsta trumpesnės grandinės junginiai, o tik po kurio laiko ilgesnės grandinės alifatiniai junginiai.

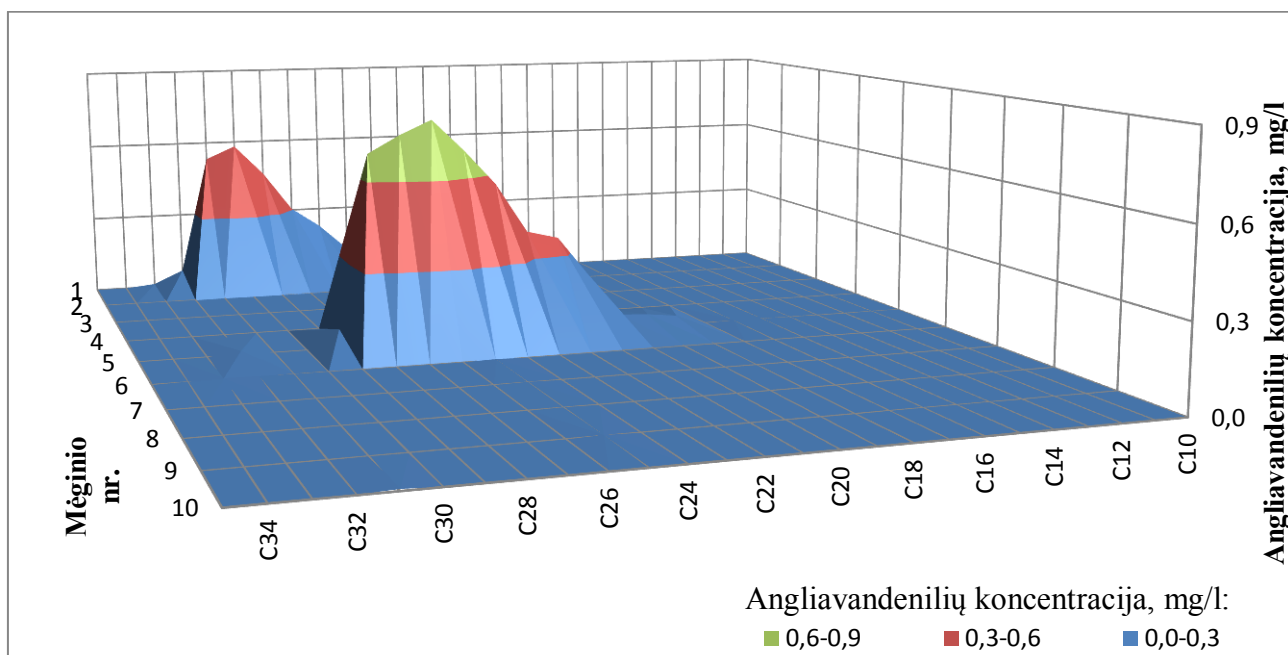


33 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas priedugniniame vandens sluoksnyje skystoje fazėje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Nagrinėjant antrojo eksperimento duomenis, gautus ištyrus suspenduotoje fazėje esančių naftos angliavandenilių kiekybinę ir kokybinę sudėtį, stebimas kardinalus angliavandenilių sklaidos vandenyje modelis nei anksčiau aptartuose eksperimento mėginiuose. Didžiausia naftos angliavandenilių koncentracija nustatyta vandens sluoksnyje, kuris yra arčiausiai taršos šaltinio, tai yra paviršiniame vandens sluoksnyje. Kaip pavaizduota 34 paveiksle, šiame vandens sluoksnyje dominuoja ilgesnę anglies grandinę, tai yra C22-C32, turintys alifatiniai junginiai, kurių koncentracija siekia iki 0,8 mg/l. Tokios angliavandenilių koncentracijos užfiksuotos eksperimento pradžioje. Toks individualių angliavandenilių pasiskirstymas gali būti susijęs didesne sąveika ilgesnę anglies turinčių alifatinių junginių su suspenduotomis ar mineralinėmis dalelėmis. Tokią hipotezę savo tyrimuose patvirtina Payne (2003) Booth (*et al.* 2014). Taip pat viena iš priežasčių gali būti vandenyje vykstantis biodegradacijos procesas. Pastarojo metu lengviau biodegraduojamos mažesnės molekulinės masės junginiai, ką patvirtina trumpesnės anglies grandinės alifatinių junginių nebuvimas paviršiniame sluoksnyje. Taip pat žinoma, kad temperatūros pokyčiai susiję ne tik su naftos dalelių ir suspenduotų medžiagų sąveika, bet ir su biodegradacijos procesu. Galima manyti, kad kylanti eksperimento metu temperatūra galėjo skatinti biodegradacijos procesą. Tuo pačiu metu dėl aukštesnės temperatūros galėjo mažėti naftos dalelių ir suspenduotų dalelių sąveika, kas teigiama Tremblay (*et al.* 2005) darbe. Pirmomis valandomis susidarę naftos agregatai galėjo tapti lengviau prieinami biodegradacijos proceso vyksmui, kaip aptariama Lee (*et al.*2003), Sun ir

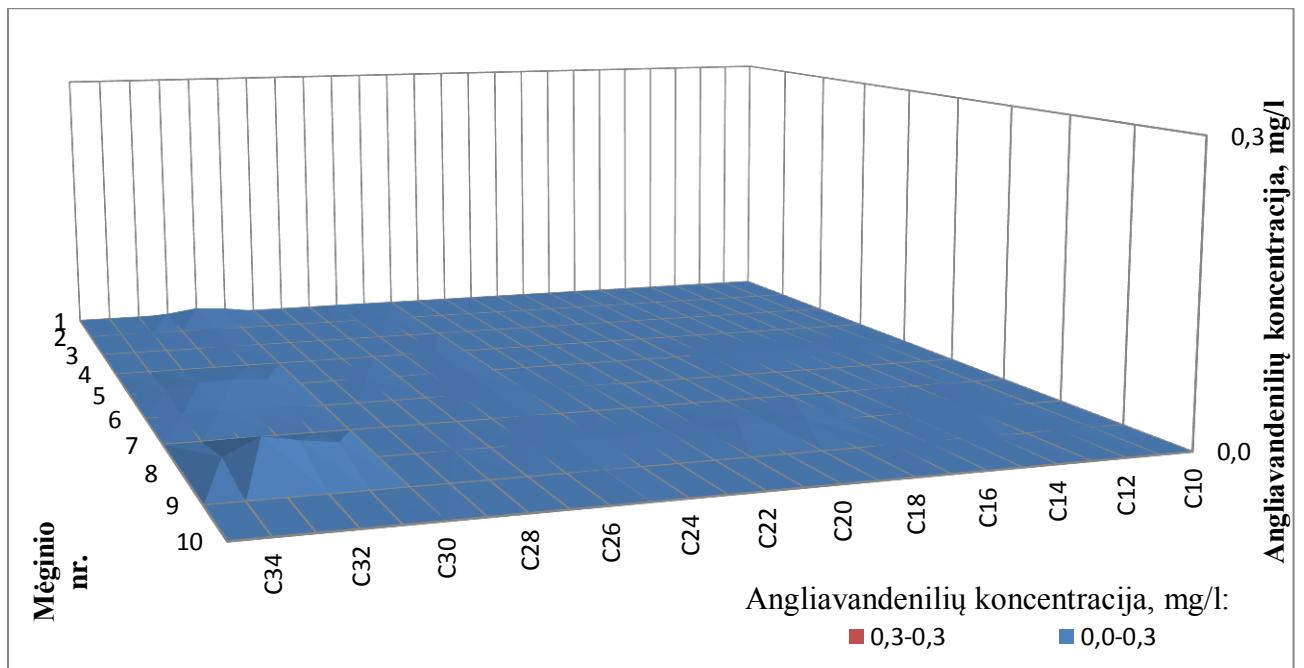
Zheng (2009), Payne (*et al.* 2003) darbuose. Minėti procesai paaikšintų individualių naftos angliavandenilių staigų sumažėjimą vandenyje, praėjus trimis dienoms po naftos išliejimo.



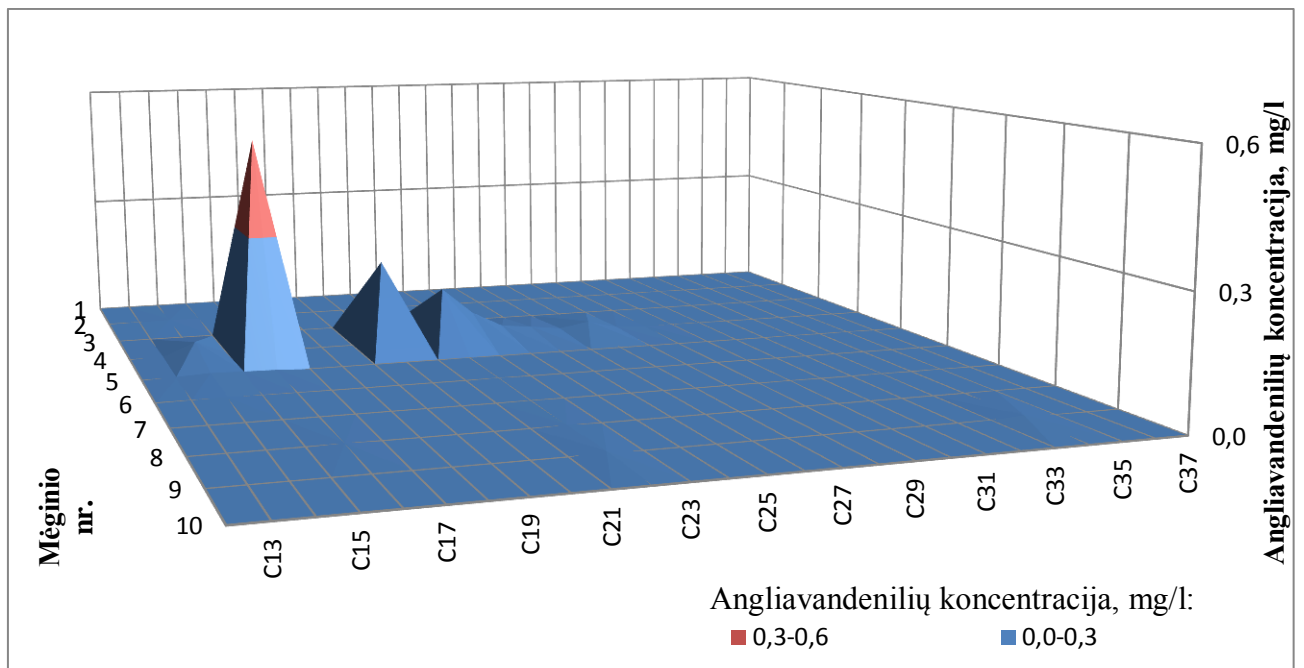
34 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas paviršiniame vandens sluoksnyje suspenduotoje fazėje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

(Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Detaliau analizuojant antrojo eksperimento duomenis, gautus suspenduotoje fazėje, pastebima, kad viduriniame ir priedugniniame vandens sluoksniuose individualių angliavandenilių sklaidos beveik neužfiksuota, kadangi koncentracijos artimos nuliui. Viduriniame sluoksnyje, kaip matyti 35 paveiksle, užfiksuotos nežymios individualių angliavandenilių grupės, kurių anglies grandinė C30-C35. Priedugniniame vandens sluoksnyje, kaip pavaizduota 36 paveiksle, intensyvesnė angliavandenilių sklaida stebima tik pirmomis eksperimento valandomis, kai C30-C32 anglies grupę turinčių alifatinių angliavandenilių koncentracijos pasiekia 0,4 mg/l. Tačiau šis naftos angliavandenilių pasiskirstymas suspenduotame būvyje epizodiškas, kadangi likusio eksperimento metu daugiau alifatinių angliavandenilių pagausėjimo nenustatyta, o koncentracijos lygios nuliui mg/l. Tokia angliavandenilių sklaida gali būti susijusi su papildomais procesais, kurie buvo aptarti nagrinėjant paviršinio vandens sluoksnių suspenduotame būvyje rezultatus.



35 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas viduriniame vandens sluoksnyje suspenduotoje fazėje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰
 (Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)



36 pav. Alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas priedugniniame vandens sluoksnyje suspenduotoje fazėje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰
 (Mėginio nr. atitikimai po vandens užteršimo nafta praėjus: 1-1 val.; 2-2val.; 3-4 val.; 4-6 val.; 5-1dienai; 6-3 dienoms; 7-5dienoms; 8-2 savaitėms; 9-3 savaitėms; 10-6 savaitėms)

Apibendrinant antrojo eksperimento duomenis galima pastebėti, kad skystame būvyje individualių alifatinių angliavandenilių pasiskirstymas intensyvesnis ir gausesnis nei suspenduotoje

fazėje. Nors Payne (2003) ir Booth (*et al.* 2014) atliktų tyrimų metu atskleidė, kad C10–C40 angliavandeniliai pasižymi didesne sąveika su suspenduotomis dalelėmis nei tirpumu vandens stovymėje, intensyvesnė angliavandenilių sklaida skystame būvyje galėjo būti susijusi su vandens temperatūra. Aukštesnė temperatūra galėjo turėti didesnę įtaką lėtesnei naftos angliavandenilių adsorbcijos reakcijai, kaip teigia Tremblay (*et al.* 2005). Taip pat antrojo eksperimento metu užfiksuota temperatūra artima temperatūrų diapazonui (20-30 °C), kuris laikomas optimaliu naftos angliavandenilių biodegradacijai vidutinio klimato zonoje vykti (Chan 2011).

Palyginant ir apibendrinant abiejų eksperimentų rezultatus, galima daryti prielaidą, kad neveikiant bangavimui, srovėms, garavimui ar fotooksidacijai, druskingumas ir temperatūra turi ženklų įtaką individualių naftos angliavandenilių pasiskirstymui. Eksperimento metu, esant mažesniai vandens druskingumui, skystoje fazėje pastebėta intensyvesnė C10-C25 anglies grandinę turinčių naftos angliavandenilių sklaida pirmomis valandomis po naftos išliejimo, o esant didesniam druskingumui, ši angliavandenilių sklaida fragmentiška viso tyrimo metu ir didesnės koncentracijos išryškėja vėlesniuose tyrimo mėginiuose. Suspenduotame būvyje taip pat stebimas ženklus individualių angliavandenilių pasiskirstymo netolygumas esant skirtingai vandens druskingumui. Esant 4,3 ‰ druskingumui, vandens stulpe dominuoja C10-C25 anglies grandinę turintys angliavandeniliai. Esant 7,0 ‰ druskingumui, suspenduotame būvyje dažniau užfiksuojamos ilgesnės (C25-C35) grandinės alifatiniai junginiai, kurie užfiksuojami vėlesniuose tyrimo mėginiuose, praėjus parai po naftos išliejimo. Aptarta individualių angliavandenilių kokybinė ir kiekybinė sklaida gali būti susijusi su temperatūros pokyčiais, atitinkamai biodegradacijos procesu ar adsorbcija ir tirpimu.

Planuojant tolimesnius naftos angliavandenilių sklaidos vandenyje tyrimus, remiantis atlikto eksperimento pastebėjimais, didesnę dėmesį būtų galima atkreipti į vandens drumstumą, aplinkos sąlygas, kai reikia išlaikyti pastovius parametrus, kaip temperatūrą.

IŠVADOS

1. Eksperimento metu ištyrus kiekybinį naftos angliavandenilių pasiskirstymą vandenyje, pastebėta intensyvi angliavandenilių sklaida vandens storumėje iš karto po naftos išsiliejimo. Pagal tyrimo rezultatus, praėjus 1 val. po išsiliejimo aptinkama didžiausia naftos angliavandenilių koncentracija – 7,16 mg/l skystame būvyje ir 0,56 mg/l suspenduotame būvyje.
2. Pagal gautus tyrimo rezultatus, galima daryti prielaidą, kad didesnis vandens druskingumas gali lemti lėtesnę naftos angliavandenilių sklaidą vandens storumėje tiek suspenduotame, tiek skystame būvyje. Tai patvirtina pirmomis 6 valandomis po naftos išliejimo nustatytos didžiausios angliavandenilių koncentracijos – 7,2; 3,0; 4,3 ir 2,8 mg/l esant 4,3 ‰ vandens druskingumui ir 1,3; 1,2; 0,6 ir 2,8 mg/l esant 7,0 ‰ druskingumui.
3. Eksperimento metu, esant 4,3 ‰ vandens druskingumui, skystoje fazėje pastebėta intensyvesnė C10-C25 anglies grandinę turinčių naftos angliavandenilių sklaida pirmomis valandomis po naftos išliejimo, o esant 7,0 ‰ druskingumui, ši angliavandenilių sklaida fragmentiška viso tyrimo metu, o didesnės koncentracijos išryškėja vėlesniuose tyrimo mėginiuose. Suspenduotame būvyje taip pat stebimas ženklus individualių angliavandenilių pasiskirstymo netolygumas priklausomai nuo vandens druskingumo. Esant 4,3 ‰ druskingumui, vandens stulpe dominuoja C10-C25 anglies grandinę turintys angliavandeniliai, o esant 7,0 ‰ druskingumui, suspenduotame būvyje dažniau užfiksuojami ilgesnės (C25-C35) grandinės alifatiniai junginiai praėjus parai po naftos išliejimo.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Ajjolaiya, L.; Hill, P.; Khelifa, A.; Islam, R.; Lee, K. 2006. Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregations. *Marine Pollution Bulletin* 52 (8): 920–927.

Aleksic, G.; Rajakovic-Ognjanovic, V.; Rajakovic, L. 2006. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. *Journal of Hazardous Materials* 143: 494–499.

Alvinge, E.; Stoica, D.; Iversen, K. 2001. Oil Pollution in the Baltic Sea and the Effects on Fish and Fisheries-Something to worry about? *Environmental Studies*. Denmark: Aarhus University. 70 p.

An, Y., J. 2004. Toxicity of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX), mixtures to *Sorghum bicolor* and *Cucumis sativus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 72 (5): 1006–1011.

Bajt, O. 2012. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Slovenian coastal area (Gulf of Trieste, northern Adriatic). *Environmental Monitoring and Assessment* 184 (12): 7439-7452.

Bandara, U.; Yapa, P.; Xie, H. 2011. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. *Journal of Hydro-environment Research* 5 (3): 145-156.

Bao, M.; Wang, L.; Sun, P.; Cao, L.; Zou, J.; Li, Y. 2012. Biodegradation of crude oil using an efficient microbial consortium in a simulated marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 64 (6): 1177–1185.

Berry, A.; Dabrowski, T.; Lyons, K. 2012. The oil spill model OILTRANS and its application to the Celtic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 64 (11): 2489–2501.

Booth, A. M.; Melbye, A.; Sorensen, L. 2014. Oil droplet interaction with suspended sediment in the seawater column: Influence of physical parameters and chemical dispersants. *Marine Pollution Bulletin* 78 (1-2): 146-152.

Bridié, A. L.; Wanders, Th. H.; Zegveld, W. 2003. Formation, prevention and breaking of sea water in crude oil emulsions „chocolate mousses”. *Marine Pollution Bulletin* 11 (12): 343–348.

- Campagna, C.; Short, F.; Polidoro, B.; McManus, R.; Collette, B.; Pilcher, N.; Mitcheson, Y.; Stuart, S.; Carpenter, K. 2011. Gulf of Mexico Oil Blowout Increases Risks to Globally Threatened Species. *BioScience* 61 (5): 393-397.
- Chan, H. 2011. Biodegradation of petroleum oil achieved by bacteria and nematodes in contaminated water. *Separation and Purification Technology* 80 (3): 459–466.
- Chen, H.; Li, D.; Li, X. 2007. Mathematical modeling of oil spill on the sea and application of the modeling in Daya Bay. *Journal of Hydrodynamics, Ser. B.* 19 (3): 282-291.
- Colt, J.; Watten, B.; Rust, M. 2009. Modeling carbon dioxide, pH, and un-ionized ammonia relationships in serial reuse systems. *Aquacultural Engineering* 40 (1): 28–44.
- Crude oil category. Category assessment document [online]. 2011. The American Petroleum institute. Petroleum HTV testing group: [cited 15 April 2014]. Available from internet: <<http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/crdoilct/c14858ca.pdf>>.
- Četkauskaitė, A. 1997. Ekotoksikologija: cheminių medžiagų veikimo mechanizmai: mokomoji knyga. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla. 452 p.
- Četkauskaitė, A. 1999. Ekotoksikologija : cheminių medžiagų veikimo mechanizmai: mokomoji knyga. Vilnius: VU leidykla 452 p.
- Dabestani, R.; Ivanov, I., N. 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology* 70 (1): 10–34.
- Daling, P.S.; Aamo, O.; Lewis, A.; Strom-Kritiansen, T. 1997. SINTEF/IKU Oil Weathering Model: Predicting Oil's Properties at Sea. in *Proceedings 1997 Oil Spill Conference*, API Publication No. 4651, Washington, D.C., 297-307.
- Delvigne, G., A., L. 2002. Physical Appearance of Oil in Oil-Contaminated Sediment. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (1): 55–63.
- Farzaneh, K. 2010. The Biggest Oil Spills in History [online]. [cited 11 December 2013]. Available from internet: <http://www.foreignpolicy.com/articles/2010/04/30/the_biggest_oil_spills__in__history>.
- Fieldhouse, B.; Fingas, M. 2004. Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling. *Journal of Hazardous Materials* 107 (1–2): 37–50.

- Fingas, M. 2004. Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated. *Journal of Hazardous Materials* 107 (1–2): 27–36.
- Grigiškis, S. 2011. Kompleksinių biotechnologinių procesų kūrimo ir taikymo aplinkosaugoje tyrimai. Mokslo darbų apžvalga. Vilnius: Technika. 48 p.
- Grybauskienė, V. 2008. Baltijos jūra, pakrančių apsauga. Mokomoji knyga. Kaunas: Arvida. 53p.
- Guyomarch, J.; Floch, S.; Merlin, F. 2002. Effect of Suspended Mineral Load, Water Salinity and Oil Type on the Size of Oil–Mineral Aggregates in the Presence of Chemical Dispersant. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (1): 95–100.
- HELCOM. 2009. Reinforcing oil spill response capacity in the Baltic [online]. [cited 27 April 2014]. Available from internet: <http://www.helcom.fi/stc/files/Publications/OtherPublications//Reinforcing_OilSpill_Resp_Capacity.pdf>.
- Yapa, P.D.; Shen, H.; Wang, D.; Angamma, K. 1992. An Integrated Computer Model for Simulating Oil Spills in the St. Lawrence River. *Journal of Great Lakes*: 34–51.
- Yim, U., H.; Ha, S., Y.; An, J., G. et al. 2011. Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill. *Journal of Hazardous Materials* 197: 60–69.
- Jernelov, A. 2010. The threats from oil spills: now, then, and in the future. *AMBIO* 39: 353–366.
- Jewetta, S.; Deanb, T.; Woodinc, B.; Hoberga, M.; Stegema, J. 2002. Exposure to hydrocarbons 10 years after the Exxon Valdez oil spill: evidence from cytochrome P4501A expression and biliary FACs in nearshore demersal fishes. *Marine Environmental Research* 54 (1): 21–48.
- Khelifa, A.; Stoffyn-Egli, P.; Hill, P., S.; Lee, K. 2002. Characteristics of Oil Droplets Stabilized by Mineral Particles: Effects of Oil Type and Temperature. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (1): 19–30.
- Khelifa, A.; Stoffyn-Eglib, P.; Hilla, P.; Leec, K. 2005. Effects of salinity and clay type on oil–mineral aggregation. *Marine Environmental Research* 59 (3): 235–254.
- Kingston, P. F. 2002. Long-term Environmental Impact of Oil Spills. *Spill Science & Technology Bulletin* 7 (1–2): 53–61.
- Kirstein, B.; Clayton, J.; Payne, J. 2003. Oil/Suspended Particulate Material Interactions and Sedimentation. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (2): 201–221.

Kirstein, B.E. 1992. Adaptation of the Minerals Management Service's Oil-Weathering Model for use in the Gulf of Mexico Region. 64 p.

Kostianoy, A.; Litovchenko, K.; Lavrova, M. et al. 2006. Operational Satellite Monitoring of Oil Spill Pollution in the Southeastern Baltic Sea: 18 Months Experience. *Environmental research, engineering and management* 4 (38): 70–77.

LAND 61-2003. Vandens kokybė. Dujų chromatografijos metodas naftos angliavandenilių indeksui (naftos produktų koncentracijai) nustatyti patvirtinimo, Valstybės žinios 122-5552.

Lee, K. 2002. Oil–Particle Interactions in Aquatic Environments: Influence on the Transport, Fate, Effect and Remediation of Oil Spills. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (1): 3-8.

Lee, K., Stoffyn, E. P, Tremblay, G.; Owens, E.; Sergy, G.; Guenette, C. et al. 2003. Oil–mineral aggregate formation on oiled beaches: natural attenuation and sediment relocation. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (3): 285–96.

Le Flocha, S.; Guyomarcha, J.; Merlina, F.; Eglib, P.; Dixonc, J.; Leec, K. 2002. The Influence of Salinity on Oil–Mineral Aggregate Formation. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (1): 65–71.

Lietuvos Respublikos vyriausybės 2010 m. rugpjūčio 25 d. nutarimas Nr. 1264 „Dėl Baltijos jūros aplinkos pasaugos strategijos patvirtinimo“. Valstybės žinios 105-5431.

Lipiatou, E.; Albaiges, J. 1994. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean sea: comparison with the Rhone river input. *Marine Chemistry* 46: 153–164.

Lorenzo, V. 2006. Blueprint of an oil-eating bacterium. *Nature Biotechnology* 24: 952–953.

McCay, F.; Payne, J. 2001. Model of oil fate and water concentrations with and without application of dispersants. *Proceedings of the 24th Arctic and Marine Oilspill (AMOP) Technical Seminar* 14: 611-645.

Mullina, J.; Champ, M. 2003. Introduction/Overview to In Situ Burning of Oil Spills. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (4): 323–330.

Muschenheim, D.; Lee, K. 2002. Removal of Oil from the Sea Surface through Particulate Interactions: Review and Prospectus. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (1): 9–18.

Nikolopoulou, M.; Kalogerakis, N. 2011. Petroleum Spill Control with Biological Means. *Comprehensive Biotechnology. Environmental Biotechnology and Safety* 6: 263–274.

Oil spills under control on the Baltic Sea [online]. 2010. Good News from Finland. Thu, 18 February: [cited 12 November 2013]. Available from internet: <<http://www.goodnewsfinland.com/archive/themes/the-baltic-sea/oil-spills-under-control-on-the-baltic-sea/>>.

Othumpangat, S.; Castranova, V. 2014. Oil Spills. *Encyclopedia of Toxicology* 3: 677-681.

Payn, J.; Clayton, J.; Kirstein, B. 2003. Oil/Suspended Particulate Material Interactions and Sedimentation. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (2): 201–221.

Riepšaitė, M.; Stankevičius, A. 2005. Toxic Effects of Some Oil Dispersants. *Environmental research, engineering and management* 1 (31): 27-33.

Ruskule, A.; Kuris, M.; Leiputė, G.; Vetemaa, M; Zableckis, Š. 2009. Atrask Baltijos jūrą. Spalvingas ir verdantis jūros gyvenimas. See the Baltic sea: unique assets we share. Baltijos aplikos forumas. Ryga. 82 p.

Sakari, M.; Zakaria, M.; Junos, M.; Annuar, N.; Yun, H.; Heng, Y.; Zainuddin, S.; Chai, K. 2008. Spatial distribution of petroleum hydrocarbon in sediments of major rivers from east coast of peninsular Malaysia. *Coastal Marine Science* 32 (1): 9-18.

Schramm, L., L. 2005. Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 401 p.

Shaw, J., M. 2003. A Microscopic View of Oil Slick Break-up and Emulsion Formation in Breaking Waves. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (5–6): 491–501.

Spaulding, M., L. 2005. A state-of-the-art review of oil spill trajectory and fate modeling. *Oil and Chemical Pollution* 4 (1): 39–55.

Sun, J.; Khelifa, A.; Zhao, C.; Wang, Z. 2014. Laboratory investigation of oil–suspended particulate matter aggregation under different mixing conditions. *Science of The Total Environment* 473: 742-749.

Sun, J.; Khelifa, A.; Zheng, X.; Wang, Z., So, L.; Wong, S. et al. 2010. A laboratory study on the kinetics of the formation of oil–suspended particulate matter aggregated using the NIST-1941b sediment. *Marine Pollution Bulletin* 60 (10): 1701–1707.

- Sun, J.; Zheng, X. 2009. A review of oil-suspended particulate matter aggregation-a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment. *Journal of Environmental Monitoring* 11: 1801-1809.
- Suna, J.; Khelifab, A.; Zhenga, X.; Wangb, Z.; Sod, L.; Wonge, S.; Yangb, C.; Fieldhouseb, B. 2010. A laboratory study on the kinetics of the formation of oil-suspended particulate matter aggregates using the NIST-1941b sediment. *Marine Pollution Bulletin* 60 (10): 1701-1707.
- Tkalich, P. 2006. A CFD solution of oil spill problems. *Environmental Modelling & Software* 21 (2): 271-282.
- Tkalich, P.; Chan, E., S. 2002. Vertical mixing of oil droplets by breaking waves. *Marine Pollution Bulletin* 44 (11): 1219-1229.
- Tremblay, L.; Kohl, S.; Rice, A.; Gagné, J. 2005. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles *Marine Chemistry* 96 (1-2): 21-34.
- Venosa, A., D.; Zhu, X. 2003. Biodegradation of Crude Oil Contaminating Marine Shorelines and Freshwater Wetlands. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (2): 163-178.
- Wang, Z.; Hollebone, B.P. ; Fingas, M.; Fieldhouse, B.; Sigouin, L.; Landriault, M.; Smith, P.; Noonan, J.; Thouin, G. 2003. *Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: 1. Composition and Properties of Selected Oils: 270p.*
- Zhang, H.; Khatibi, M.; Zheng, Y.; Lee, K.; Li, Z.; Mullin, J. 2010. Investigation of OMA formation and the effect of minerals. *Marine Pollution Bulletin* 60 (9):1433-1441.
- Zhou, Z.; Guo, L. 2012. Evolution of the optical properties of seawater influenced by the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico. *Environmental Research Letters* 7 (2): 12p.

INVESTIGATION OF OIL HYDROCARBONS DISTRIBUTION IN SEA-WATER

E. Danielkuté

Summary

Environmental studies related to oil is important to identify potential oil spill pathways. Oil spill research shows that physical, chemical, biological oil diffusion processes depend on oil properties are also affected by hydrodynamic, meteorological and environmental conditions. This work is to investigate petroleum hydrocarbons dispersion in sea-water, with eliminating hydrodynamic and meteorological factors such as wind, currents, waves, UV radiation. It also discusses how salinity influence the distribution of petroleum hydrocarbons in the water column.

According to the results of the experiment, there was investigated that oil hydrocarbon dispersion in the water column takes place without mechanical mixing of water in first hour after oil spill. There was higher concentrations of petroleum hydrocarbons in the liquid phase than in the suspended phase. The most intensive dissemination monitored in the liquid phase on the first day after the oil spill. Also, according to these results, it can be assumed that the increased salinity of the water can result slower distribution of petroleum hydrocarbons in suspended and liquid phases in water column. That could be associated with increased water density when reduced ability to sink of the oil products.

Results revealed that without waves, currents, evaporation or photo-oxidation, salinity and temperature have a significant influence on the distribution of individual petroleum hydrocarbons in sea-water. During the experiment, at a lower salinity water in liquid phase observed intense from C10 to C25 carbon chain containing hydrocarbon oil distribution during the first hours after spill. Significant individual hydrocarbons imbalances at different water salinity was observed in suspended phase. There dominated C10-C25 hydrocarbons at 4.3 ‰ salinity of the water column and at 7.0 ‰ salinity often locked longer (C25-C35) chain aliphatic compounds in suspended phase in the experiment samples after first day of the oil spill. Discussed individual hydrocarbons qualitative and quantitative distribution may be associated with changes in temperature, respectively biodegradation process or adsorption and solubility. Therefore, future studies can be carried out more detailed analysis and investigation of the above parameters on the distribution of aliphatic hydrocarbons in the water column.

Key words: oil spill, aliphatic hydrocarbons, suspended phase, liquid phase.

PRIEDAI

1 priedas. Bendra naftos angliavandenilių koncentracija jūros vandenyje, mg/l

Vandens druskingumas/ vandens sluoksnis			Mėginio ėmimo nr.									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4,3 ‰	Skystoje fazėje	Paviršinis	7,1686	3,0120	44,2506	2,3360	0,0965	1,1170	1,7581	1,3696	1,0510	0,7245
		Vidurinis	1,0971	1,3697	0,8472	0,1036	0,1036	1,5108	2,1318	1,6726	2,3598	1,7946
		Priedugninis	1,3745	16,8724	0,6627	0,0723	0,0723	0,7843	1,1321	3,1459	3,5686	1,7616
	Kietoje fazėje	Paviršinis	1,3761	1,0715	0,8554	0,0222	0,0615	1,5919	1,5373	0,0295	0,0167	0,2705
		Vidurinis	0,3314	1,4911	1,5037	1,6494	0,0200	1,9527	1,8780	0,0394	0,0335	0,0236
		Priedugninis	1,2964	1,5240	1,6806	2,5402	0,0255	0,7985	0,5591	0,0367	0,0330	0,0284
7,0 ‰	Skystoje fazėje	Paviršinis	1,3486	1,2303	0,6341	2,8499	1,4856	0,6249	3,9711	1,0688	2,7942	0,4729
		Vidurinis	0,5824	2,3086	0,7712	0,4658	1,1589	0,9748	4,5083	0,8403	3,5221	0,3377
		Priedugninis	1,0076	2,1181	0,8572	0,6444	1,3292	0,4203	0,5775	1,1174	2,2556	0,3111
	Kietoje fazėje	Paviršinis	2,5717	0,0032	0,0014	0,0068	4,7262	0,0158	0,0034	0,0036	0,0075	0,0105
		Vidurinis	0,0161	0,0046	0,0009	0,0020	0,0420	0,0141	0,0024	0,1046	0,0058	0,0015
		Priedugninis	0,0058	0,0099	0,0000	1,0614	0,0209	0,0064	0,0031	0,0048	0,0137	0,0013

2 priedas. Suspenduotos madžiagos masė, g

Vandens druskingumas/ vandens sluoksnis			Mėginio ėmimo nr.									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4,3 ‰	Skystoje fazėje	Paviršinis	0,0041	0,0033	0,0032	0,0040	0,0041	0,0026	0,0020	0,0005	0,0023	0,0034
		Vidurinis	0,0049	0,0037	0,0035	0,0027	0,0032	0,0027	0,0018	0,0028	0,0019	0,0033
		Priedugninis	0,0052	0,0035	0,0042	0,0035	0,0030	0,0012	0,0007	0,0009	0,0031	0,0038
	Kietoje fazėje	Paviršinis	0,0029	0,0042	0,0021	0,0022	0,0029	0,0026	0,0026	0,0013	0,0023	0,0021
		Vidurinis	0,0038	0,0029	0,0012	0,0022	0,0024	0,0028	0,0017	0,0017	0,0007	0,0030
		Priedugninis	0,0034	0,0035	0,0018	0,0027	0,0024	0,0024	0,0011	0,0017	0,0007	0,0030
7,0 ‰	Skystoje fazėje	Paviršinis	0,0044	0,0049	0,0013	0,0085	0,0052	0,0032	0,0066	0,0039	0,0074	0,0050
		Vidurinis	0,0013	0,0063	0,0032	0,0057	0,0062	0,0025	0,0075	0,0038	0,0057	0,0073
		Priedugninis	0,0040	0,0051	0,0030	0,0054	0,0074	0,0024	0,0057	0,0055	0,0029	0,0069
	Kietoje fazėje	Paviršinis	0,0042	0,0052	0,0045	0,0028	0,0038	0,0025	0,0077	0,0031	0,0020	0,0065
		Vidurinis	0,0051	0,0053	0,0031	0,0052	0,0045	0,0055	0,0042	0,0037	0,0029	0,0069
		Priedugninis	0,0012	0,0060	0,0043	0,0018	0,0037	0,0015	0,0042	0,0048	0,0038	0,0066

3 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje skystoje fazėje paviršiniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

n- C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,06347	0,03206	1,17007	0,02218	0,00536	0,03792	0,00000	0,04732	0,03513	0,00000
n-C11	0,05079	0,14867	1,36781	0,04086	0,00510	0,00000	0,00000	0,04737	0,02842	0,00000
n-C12	0,23243	0,02476	0,97755	0,05742	0,01214	0,14378	0,03646	0,16094	0,11325	0,02811
n-C13	0,02949	0,16626	0,07678	0,04517	0,00212	0,02661	0,03590	0,02465	0,02518	0,02675
n-C14	0,23317	0,07321	0,05340	0,17387	0,01541	0,15180	0,15797	0,21052	0,14252	0,09667
n-C15	0,09193	0,14701	0,16962	0,21897	0,01184	0,12100	0,16814	0,11651	0,09728	0,10405
n-C16	0,16792	0,13578	0,12623	0,32960	0,01869	0,15761	0,23113	0,24658	0,17003	0,09313
n-C17	0,26419	0,12897	0,10817	0,35189	0,00860	0,14684	0,25966	0,19197	0,19164	0,08750
n-C18	0,05136	0,22827	0,03100	0,20454	0,00495	0,08390	0,17459	0,13038	0,08338	0,04776
n-C19	0,03957	0,29774	0,04238	0,13604	0,00302	0,06741	0,11442	0,08136	0,05579	0,05139
n-C20	0,04456	0,25450	0,03010	0,07830	0,00242	0,04064	0,05210	0,05553	0,04231	0,03461
n-C21	0,15238	0,27458	0,00000	0,07476	0,00155	0,03351	0,05855	0,02710	0,03418	0,00000
n-C22	0,47576	0,23224	0,00000	0,06578	0,00000	0,02707	0,00000	0,02941	0,00000	0,00000
n-C23	0,67432	0,21823	0,00000	0,07149	0,00000	0,02333	0,00000	0,00000	0,00000	0,02254
n-C24	0,79503	0,07530	0,00000	0,08187	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02703
n-C25	0,73546	0,13039	0,02218	0,12319	0,00532	0,05557	0,07518	0,00000	0,00000	0,08243
n-C26	0,58657	0,10398	0,00000	0,05270	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02250
n-C27	0,51185	0,08816	0,00000	0,04664	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C28	0,44227	0,07454	0,07531	0,03827	0,00000	0,00000	0,35427	0,00000	0,00000	0,00000
n-C29	0,38429	0,05941	0,00000	0,03267	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C30	0,31945	0,04607	0,00000	0,02822	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C31	0,25216	0,03557	0,00000	0,02656	0,00000	0,00000	0,03969	0,00000	0,03190	0,00000
n-C32	0,22648	0,02445	0,00000	0,03502	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C33	0,15207	0,01185	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C34	0,05855	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,13310	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

4 priedas. Individualių naftos angliavandenių koncentracija mg/l vandenyje skystoje fazėje viduriniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,05286	0,00000	0,04823	0,02823	0,00401	0,02629	0,02512	0,06203	0,06941	0,00000
n-C11	0,02930	0,00000	0,09821	0,05196	0,00409	0,00000	0,03006	0,04506	0,06106	0,05206
n-C12	0,23276	0,03685	0,03316	0,05401	0,00000	0,12332	0,07574	0,20930	0,11945	0,04678
n-C13	0,00000	0,00000	0,00000	0,03130	0,00469	0,00000	0,07377	0,02440	0,03135	0,05262
n-C14	0,18420	0,03562	0,08265	0,08790	0,00000	0,11731	0,30417	0,23942	0,12700	0,18041
n-C15	0,06761	0,02556	0,08173	0,11116	0,00000	0,06289	0,33126	0,12182	0,07514	0,18764
n-C16	0,11317	0,03609	0,10574	0,15346	0,00000	0,09534	0,39952	0,28726	0,12789	0,16933
n-C17	0,07795	0,07558	0,14095	0,24316	0,00703	0,11193	0,32305	0,21597	0,11123	0,26313
n-C18	0,04541	0,11130	0,07689	0,09073	0,00468	0,05307	0,18619	0,16369	0,08303	0,08138
n-C19	0,04073	0,24554	0,05845	0,08383	0,00480	0,04872	0,15138	0,09704	0,06458	0,09266
n-C20	0,02657	0,26245	0,04006	0,06011	0,00000	0,03282	0,08042	0,07762	0,05457	0,06556
n-C21	0,02722	0,16810	0,00000	0,07274	0,00000	0,03825	0,04918	0,04623	0,02775	0,04961
n-C22	0,02843	0,12202	0,00000	0,05966	0,00179	0,05113	0,02727	0,05201	0,02859	0,05410
n-C23	0,03693	0,06662	0,00000	0,05563	0,00214	0,08098	0,02256	0,03078	0,00000	0,05331
n-C24	0,04106	0,04884	0,00000	0,05860	0,00216	0,10829	0,00000	0,00000	0,00000	0,07018
n-C25	0,06530	0,05920	0,08111	0,24945	0,00611	0,16427	0,05209	0,00000	1,21293	0,15153
n-C26	0,02758	0,02796	0,00000	0,03171	0,00000	0,07767	0,00000	0,00000	0,00000	0,04111
n-C27	0,00000	0,00000	0,00000	0,03471	0,00000	0,07794	0,00000	0,00000	0,00000	0,04175
n-C28	0,00000	0,02461	0,00000	0,02683	0,00000	0,06336	0,00000	0,00000	0,03168	0,02875
n-C29	0,00000	0,02337	0,00000	0,02250	0,00000	0,05121	0,00000	0,00000	0,00000	0,02894
n-C30	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,04463	0,00000	0,00000	0,00000	0,02864
n-C31	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03604	0,00000	0,00000	0,00000	0,02279
n-C32	0,00000	0,00000	0,00000	0,04174	0,00177	0,04538	0,00000	0,00000	0,13418	0,03232
n-C33	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C34	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00088	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00245	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

5 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje skystoje fazėje priedugniniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,05669	0,04566	0,08130	0,00438	0,00438	0,04487	0,02262	0,06847	0,07586	0,00000
n-C11	0,03181	0,04032	0,22665	0,00438	0,00438	0,03240	0,03707	0,05976	0,06531	0,02809
n-C12	0,24441	0,28066	0,03340	0,01074	0,01074	0,15669	0,06034	0,22423	0,13158	0,02935
n-C13	0,03011	0,02386	0,00000	0,00147	0,00147	0,02394	0,03981	0,02737	0,02688	0,02501
n-C14	0,23391	0,20970	0,05633	0,01189	0,01189	0,10019	0,15259	0,26994	0,13719	0,08953
n-C15	0,10947	0,09868	0,05753	0,00623	0,00623	0,05581	0,15593	0,16234	0,07707	0,10868
n-C16	0,19514	0,21810	0,05908	0,01196	0,01196	0,06811	0,21169	0,32298	0,13824	0,14953
n-C17	0,15570	0,92635	0,07498	0,00550	0,00550	0,07539	0,17927	0,18012	0,12041	0,14482
n-C18	0,06348	1,11199	0,03599	0,00406	0,00406	0,04507	0,08753	0,19689	0,07209	0,12912
n-C19	0,04818	2,53553	0,03738	0,00284	0,00284	0,04255	0,06895	0,35376	0,05297	0,08722
n-C20	0,02724	2,39982	0,00000	0,00242	0,00242	0,02963	0,03171	0,39146	0,04034	0,07557
n-C21	0,02864	1,67498	0,00000	0,00180	0,00180	0,02910	0,00000	0,31054	0,03536	0,05721
n-C22	0,02692	1,32238	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,20944	0,02868	0,06238
n-C23	0,02396	1,05022	0,00000	0,00000	0,00000	0,02572	0,00000	0,10817	0,00000	0,06125
n-C24	0,00000	0,86658	0,00000	0,00000	0,00000	0,02519	0,00000	0,05943	0,00000	0,06268
n-C25	0,05574	0,89904	0,00000	0,00461	0,00461	0,02959	0,03429	0,00000	0,00000	0,52393
n-C26	0,00000	0,67176	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03120	0,00000	0,03855
n-C27	0,00000	0,52608	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02497	0,00000	0,03530
n-C28	0,04314	0,42971	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,05029	0,02216	0,00000	0,02775
n-C29	0,00000	0,42338	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03451	0,00000	0,02565
n-C30	0,00000	0,34863	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03177	0,00000	0,00000
n-C31	0,00000	0,20172	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02480	0,04798	0,00000
n-C32	0,00000	0,24370	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03158	0,18571	0,00000
n-C33	0,00000	0,16958	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C34	0,00000	0,03911	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,11489	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C40	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	2,33291	0,00000

6 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje suspenduotoje fazėje paviršiniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,14730	0,13218	0,05085	0,02218	0,00136	0,13069	0,22788	0,00169	0,00103	0,00129
n-C11	0,13538	0,12431	0,04107	0,04086	0,00000	0,13730	0,17493	0,00143	0,00000	0,00000
n-C12	0,56711	0,50909	0,22049	0,05742	0,00402	0,68819	0,75865	0,00555	0,00328	0,00000
n-C13	0,06079	0,02882	0,00000	0,04517	0,00000	0,03139	0,03319	0,00168	0,00000	0,00000
n-C14	0,09816	0,07957	0,13933	0,17387	0,00385	0,12490	0,13513	0,00280	0,00286	0,00000
n-C15	0,00000	0,00000	0,06310	0,21897	0,00235	0,02676	0,00000	0,00379	0,00182	0,00000
n-C16	0,03667	0,02720	0,08948	0,32960	0,00270	0,04164	0,04446	0,00196	0,00192	0,00000
n-C17	0,06510	0,04661	0,09719	0,35189	0,00274	0,06808	0,05388	0,00361	0,00285	0,00000
n-C18	0,03221	0,00000	0,04882	0,20454	0,00138	0,03767	0,02791	0,00127	0,00127	0,00000
n-C19	0,03422	0,02772	0,03099	0,13604	0,00142	0,04332	0,02813	0,00000	0,00000	0,00000
n-C20	0,03295	0,02666	0,02713	0,07830	0,00186	0,04305	0,03139	0,00000	0,00000	0,00000
n-C21	0,02828	0,00000	0,00000	0,07476	0,01593	0,03262	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C22	0,02905	0,00000	0,00000	0,06578	0,00143	0,03521	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C23	0,02642	0,02209	0,00000	0,07149	0,00000	0,03188	0,00000	0,00000	0,00000	0,03529
n-C24	0,02920	0,02514	0,00000	0,08187	0,00238	0,02783	0,00000	0,00000	0,00000	0,04515
n-C25	0,05326	0,02213	0,02415	0,12319	0,00375	0,05568	0,02171	0,00567	0,00165	0,07481
n-C26	0,00000	0,00000	0,00000	0,05270	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C27	0,00000	0,00000	0,00000	0,04664	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00330
n-C28	0,00000	0,00000	0,02283	0,03827	0,00000	0,03570	0,00000	0,00000	0,00000	0,02375
n-C29	0,00000	0,00000	0,00000	0,03267	0,00198	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02386
n-C30	0,00000	0,00000	0,00000	0,02822	0,00322	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01819
n-C31	0,00000	0,00000	0,00000	0,02656	0,00827	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01476
n-C32	0,00000	0,00000	0,00000	0,03502	0,00167	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01234
n-C33	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00121	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00917
n-C34	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00239
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00620

7 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje suspenduotoje fazėje viduriniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,02243	0,07115	0,04730	0,02823	0,00103	0,22686	0,06175	0,00230	0,00000	0,00197
n-C11	0,00000	0,03197	0,03162	0,05196	0,00000	0,18387	0,03463	0,00000	0,00000	0,00000
n-C12	0,06167	0,32029	0,19420	0,05401	0,00278	0,78536	0,27647	0,00254	0,00251	0,00285
n-C13	0,00000	0,00000	0,00000	0,03130	0,00000	0,02831	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C14	0,03319	0,13755	0,12656	0,08790	0,00434	0,15103	0,13319	0,00521	0,00311	0,00279
n-C15	0,00000	0,03611	0,06072	0,11116	0,00289	0,03673	0,03635	0,00172	0,00193	0,00277
n-C16	0,00000	0,07277	0,06616	0,15346	0,00331	0,06218	0,05869	0,00432	0,00273	0,00264
n-C17	0,04051	0,07587	0,06179	0,24316	0,00257	0,07626	0,06023	0,00246	0,00566	0,00294
n-C18	0,00000	0,02538	0,00000	0,09073	0,00140	0,04278	0,02545	0,00261	0,00253	0,00000
n-C19	0,03249	0,02498	0,00000	0,08383	0,00000	0,04003	0,00000	0,00000	0,00252	0,00000
n-C20	0,03266	0,05371	0,00000	0,06011	0,00000	0,03603	0,00000	0,00000	0,00219	0,00000
n-C21	0,00000	0,09723	0,02502	0,07274	0,00000	0,02683	0,03037	0,01005	0,00196	0,00000
n-C22	0,02935	0,12294	0,07296	0,05966	0,00000	0,03319	0,08222	0,00099	0,00177	0,00000
n-C23	0,02448	0,09269	0,10826	0,05563	0,00000	0,03498	0,11840	0,00204	0,00134	0,00000
n-C24	0,02635	0,07824	0,12984	0,05860	0,00000	0,03889	0,14417	0,00134	0,00130	0,00000
n-C25	0,02831	0,07193	0,13019	0,24945	0,00170	0,06214	0,16124	0,00121	0,00393	0,00760
n-C26	0,00000	0,04815	0,09433	0,03171	0,00000	0,02786	0,11374	0,00000	0,00000	0,00000
n-C27	0,00000	0,04113	0,08558	0,03471	0,00000	0,03020	0,10461	0,00000	0,00000	0,00000
n-C28	0,00000	0,03447	0,07059	0,02683	0,00000	0,02917	0,09423	0,00000	0,00000	0,00000
n-C29	0,00000	0,02979	0,05914	0,02250	0,00000	0,00000	0,08495	0,00000	0,00000	0,00000
n-C30	0,00000	0,02470	0,04903	0,00000	0,00000	0,00000	0,07400	0,00000	0,00000	0,00000
n-C31	0,00000	0,00000	0,03807	0,00000	0,00000	0,00000	0,06392	0,00000	0,00000	0,00000
n-C32	0,00000	0,00000	0,05238	0,04174	0,00000	0,00000	0,06519	0,00261	0,00000	0,00000
n-C33	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03947	0,00000	0,00000	0,00000
n-C34	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01471	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

8 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje suspenduotoje fazėje priedugniniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 4,3 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,15066	0,14435	0,23508	0,03136	0,00000	0,05688	0,02751	0,00110	0,00000	0,00186
n-C11	0,13892	0,13201	0,18112	0,03709	0,00000	0,03390	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C12	0,56713	0,54047	0,79786	0,05480	0,00278	0,25034	0,07377	0,00449	0,00291	0,00297
n-C13	0,05649	0,03049	0,02639	0,02842	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C14	0,08661	0,08617	0,15453	0,09063	0,00224	0,15478	0,03898	0,00333	0,00572	0,00282
n-C15	0,00000	0,00000	0,03327	0,10583	0,00177	0,05674	0,00000	0,00364	0,00477	0,00228
n-C16	0,02550	0,02493	0,05611	0,17248	0,00186	0,08064	0,02446	0,00265	0,00518	0,00230
n-C17	0,04649	0,03360	0,07214	0,21692	0,00197	0,07509	0,03143	0,00462	0,00514	0,00233
n-C18	0,00000	0,03192	0,03451	0,10635	0,00000	0,03779	0,00000	0,00000	0,00260	0,00000
n-C19	0,03026	0,05359	0,03271	0,10167	0,00000	0,02684	0,06539	0,00000	0,00165	0,00000
n-C20	0,03112	0,05027	0,03274	0,06053	0,00000	0,00000	0,03437	0,00000	0,00152	0,00000
n-C21	0,02800	0,04310	0,00000	0,08579	0,00000	0,00000	0,02780	0,00000	0,00000	0,00000
n-C22	0,03008	0,04719	0,00000	0,04532	0,00136	0,00000	0,02769	0,00000	0,00000	0,00000
n-C23	0,02496	0,03290	0,00000	0,04163	0,00236	0,00000	0,00000	0,00207	0,00000	0,00000
n-C24	0,02678	0,05849	0,00000	0,03781	0,00296	0,00000	0,04006	0,00225	0,00000	0,00000
n-C25	0,05337	0,05032	0,02411	1,22641	0,00107	0,00000	0,00000	0,01133	0,00351	0,01381
n-C26	0,00000	0,02319	0,00000	0,02468	0,00212	0,00000	0,00000	0,00124	0,00000	0,00000
n-C27	0,00000	0,02347	0,00000	0,02522	0,00171	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C28	0,00000	0,00000	0,00000	0,02305	0,00206	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C29	0,00000	0,02800	0,00000	0,00000	0,00124	0,00000	0,05042	0,00000	0,00000	0,00000
n-C30	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C31	0,00000	0,06384	0,00000	0,02419	0,00000	0,00000	0,08416	0,00000	0,00000	0,00000
n-C32	0,00000	0,02569	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03301	0,00000	0,00000	0,00000
n-C33	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C34	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

9 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje skystoje fazėje paviršiniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,18124	0,19023	0,11313	0,01660	0,35927	0,06924	0,31361	0,16836	0,24622	0,05100
n-C11	0,21224	0,21911	0,12148	0,02220	0,37959	0,06901	0,24833	0,12913	0,16720	0,01390
n-C12	0,10584	0,12340	0,06438	0,04830	0,19487	0,03870	0,19313	0,08876	0,10656	0,00880
n-C13	0,06087	0,08907	0,04718	0,17800	0,10350	0,04061	0,24718	0,05944	0,08071	0,00670
n-C14	0,06850	0,13075	0,08046	0,25120	0,10608	0,09153	0,30527	0,11893	0,14792	0,00820
n-C15	0,09111	0,11522	0,07901	0,00000	0,07110	0,09695	0,29054	0,10925	0,11988	0,01280
n-C16	0,11093	0,08652	0,07231	0,17090	0,05281	0,09496	0,17880	0,10430	0,09801	0,01950
n-C17	0,15852	0,08437	0,05616	0,07910	0,05196	0,07396	0,14417	0,10466	0,08802	0,02630
n-C18	0,00000	0,03604	0,00000	0,08560	0,00000	0,02701	0,33991	0,04105	0,00000	0,01520
n-C19	0,03057	0,03060	0,00000	0,04730	0,00000	0,00000	0,03956	0,03219	0,05343	0,00950
n-C20	0,11579	0,00000	0,00000	0,05390	0,00000	0,00000	0,05177	0,02603	0,03281	0,01050
n-C21	0,06886	0,00000	0,00000	0,02010	0,00000	0,00000	0,10795	0,03732	0,03322	0,00780
n-C22	0,05770	0,00000	0,00000	0,01870	0,00000	0,00000	0,05691	0,00000	0,00000	0,01040
n-C23	0,03044	0,00000	0,00000	0,03850	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00820
n-C24	0,02888	0,00000	0,00000	0,08290	0,00000	0,00000	0,05880	0,00000	0,03476	0,00870
n-C25	0,02708	0,12496	0,00000	0,12200	0,13240	0,02294	0,17040	0,04937	1,17369	0,05990
n-C26	0,00000	0,00000	0,00000	0,22030	0,00000	0,00000	0,05938	0,00000	0,03356	0,00750
n-C27	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07062	0,00000	0,04036	0,00690
n-C28	0,00000	0,00000	0,00000	0,31920	0,00000	0,00000	0,15647	0,00000	0,03390	0,00640
n-C29	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07939	0,00000	0,02885	0,00760
n-C30	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,04275	0,00000	0,02554	0,00780
n-C31	0,00000	0,00000	0,00000	0,30880	0,00000	0,00000	0,02992	0,00000	0,02388	0,00000
n-C32	0,00000	0,00000	0,00000	0,34330	0,03402	0,00000	0,08538	0,00000	0,04367	0,00830
n-C33	0,00000	0,00000	0,00000	0,28100	0,00000	0,00000	0,07389	0,00000	0,04384	0,01290
n-C34	0,00000	0,00000	0,00000	0,14200	0,00000	0,00000	0,06985	0,00000	0,03184	0,00430
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,55709	0,00000	0,10628	0,13380

10 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje skystoje fazėje viduriniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,15494	0,23590	0,16250	0,14100	0,32893	0,06170	0,23519	0,09134	0,39874	0,00930
n-C11	0,00000	0,27213	0,18837	0,01550	0,32869	0,00000	0,38019	0,08988	0,20590	0,01260
n-C12	0,10562	0,16344	0,10216	0,00880	0,17095	0,06249	0,52719	0,07713	0,15251	0,00970
n-C13	0,06857	0,09454	0,06399	0,00750	0,08322	0,08509	0,04856	0,02404	0,06220	0,00780
n-C14	0,09027	0,13895	0,08097	0,00940	0,08749	0,17056	0,03413	0,14587	0,12363	0,01050
n-C15	0,07594	0,11559	0,06848	0,02080	0,06279	0,16788	0,83895	0,13441	0,13828	0,01740
n-C16	0,00000	0,10181	0,06048	0,03080	0,04996	0,15981	0,58205	0,10698	0,18306	0,02890
n-C17	0,05550	0,09671	0,04428	0,04220	0,04688	0,15458	0,56253	0,08137	0,00000	0,04180
n-C18	0,00000	0,04937	0,00000	0,02640	0,00000	0,03863	0,41780	0,02849	0,50113	0,02140
n-C19	0,00000	0,03769	0,00000	0,01540	0,00000	0,02453	0,04631	0,00000	0,11310	0,01100
n-C20	0,00000	0,01861	0,00000	0,01320	0,00000	0,00000	0,25169	0,00000	0,03712	0,09700
n-C21	0,00000	0,01563	0,00000	0,00800	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,09052	0,00000
n-C22	0,00000	0,03417	0,00000	0,01130	0,00000	0,00000	0,14852	0,00000	0,32269	0,00770
n-C23	0,00000	0,06325	0,00000	0,00900	0,00000	0,00000	0,08170	0,00000	0,05526	0,00620
n-C24	0,00000	0,10114	0,00000	0,00820	0,00000	0,00000	0,08706	0,00000	0,16787	0,00720
n-C25	0,03158	0,14966	0,00000	0,01900	0,00000	0,04949	0,03141	0,06078	0,43894	0,02610
n-C26	0,00000	0,12854	0,00000	0,00600	0,00000	0,00000	0,05955	0,00000	0,07997	0,00560
n-C27	0,00000	0,12464	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,04284	0,00000	0,06685	0,00000
n-C28	0,00000	0,11246	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,04369	0,00000	0,06642	0,00000
n-C29	0,00000	0,09475	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03739	0,00000	0,04759	0,00000
n-C30	0,00000	0,06992	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02872	0,00000	0,04206	0,00000
n-C31	0,00000	0,04665	0,00000	0,02470	0,00000	0,00000	0,02283	0,00000	0,02680	0,00000
n-C32	0,00000	0,02776	0,00000	0,01740	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07987	0,00670
n-C33	0,00000	0,01530	0,00000	0,02430	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,04190	0,00750
n-C34	0,00000	0,00000	0,00000	0,00690	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00330
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07970	0,00000

11 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje skystoje fazėje priedugniniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,22313	0,19843	0,16648	0,01850	0,32533	0,05264	0,09670	0,13818	0,17142	0,01120
n-C11	0,26708	0,22215	0,18090	0,02190	0,30500	0,06268	0,08286	0,12350	0,12238	0,01760
n-C12	0,13323	0,12266	0,09805	0,01710	0,16946	0,03232	0,03332	0,09966	0,08436	0,01500
n-C13	0,06829	0,07362	0,06795	0,03110	0,08621	0,02686	0,02772	0,02918	0,05071	0,01210
n-C14	0,07314	0,09408	0,10174	0,05540	0,10924	0,05085	0,05431	0,17825	0,08826	0,01480
n-C15	0,06407	0,09690	0,09741	0,06490	0,07592	0,05413	0,09662	0,16452	0,08732	0,02320
n-C16	0,05949	0,17091	0,08575	0,05420	0,05621	0,04803	0,10221	0,14830	0,07436	0,03720
n-C17	0,05201	0,30748	0,05892	0,07230	0,05789	0,05230	0,05487	0,11364	0,06706	0,04730
n-C18	0,00000	0,26728	0,00000	0,04140	0,02545	0,00000	0,02886	0,03648	0,03801	0,02670
n-C19	0,00000	0,04736	0,00000	0,02700	0,02805	0,00000	0,00000	0,02812	0,04277	0,01230
n-C20	0,00000	0,15774	0,00000	0,02370	0,02526	0,00000	0,00000	0,00000	0,04022	0,00970
n-C21	0,00000	0,08890	0,00000	0,01510	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03547	0,00660
n-C22	0,00000	0,06097	0,00000	0,01640	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,04762	0,01010
n-C23	0,00000	0,00000	0,00000	0,01050	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,05522	0,00950
n-C24	0,00000	0,02310	0,00000	0,00990	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07334	0,01040
n-C25	0,06714	0,18656	0,00000	0,10750	0,06513	0,04044	0,00000	0,05757	0,77808	0,02490
n-C26	0,00000	0,00000	0,00000	0,00670	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07907	0,00850
n-C27	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07672	0,00760
n-C28	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03490	0,00000
n-C29	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,07203	0,00000
n-C30	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,06765	0,00000
n-C31	0,00000	0,00000	0,00000	0,01580	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03324	0,00000
n-C32	0,00000	0,00000	0,00000	0,01400	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,03535	0,00000
n-C33	0,00000	0,00000	0,00000	0,01510	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00640
n-C34	0,00000	0,00000	0,00000	0,00590	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

12 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje suspenduotoje fazėje paviršiniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00093	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C11	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00153	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C12	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00072	0,00080	0,00000
n-C13	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00071	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C14	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00157	0,00000	0,00000	0,00065	0,00094	0,00000
n-C15	0,00070	0,00000	0,00000	0,00000	0,00241	0,00000	0,00000	0,00000	0,00074	0,00000
n-C16	0,00077	0,00000	0,00000	0,00000	0,00263	0,00000	0,00000	0,00000	0,00077	0,00000
n-C17	0,00115	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00072	0,00000
n-C18	0,00293	0,00000	0,00000	0,00000	0,03631	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C19	0,01271	0,00000	0,00000	0,00000	0,04937	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C20	0,03595	0,00000	0,00000	0,00000	0,05588	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C21	0,01729	0,00000	0,00000	0,00000	0,21545	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C22	0,03128	0,00000	0,00000	0,00000	0,35932	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C23	0,01935	0,00000	0,00000	0,00000	0,38755	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C24	0,06045	0,00000	0,00000	0,00000	0,56849	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C25	0,09105	0,00160	0,00142	0,00675	0,69572	0,00279	0,00216	0,00156	0,00298	0,00114
n-C26	0,12011	0,00000	0,00000	0,00000	0,80967	0,00000	0,00056	0,00000	0,00000	0,00000
n-C27	0,22518	0,00000	0,00000	0,00000	0,75861	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C28	0,30459	0,00000	0,00000	0,00000	0,69595	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C29	0,46128	0,00000	0,00000	0,00000	0,06998	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C30	0,58122	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00125	0,00000	0,00000	0,00000	0,00129
n-C31	0,53122	0,00058	0,00000	0,00000	0,00000	0,00190	0,00069	0,00069	0,00059	0,00571
n-C32	0,06307	0,00000	0,00000	0,00000	0,01416	0,00308	0,00000	0,00000	0,00000	0,00174
n-C33	0,01141	0,00070	0,00000	0,00000	0,00000	0,00475	0,00000	0,00000	0,00000	0,00058
n-C34	0,00000	0,00036	0,00000	0,00000	0,00000	0,00206	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

13 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje suspenduotoje fazėje viduriniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00051	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C11	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00079	0,00000	0,00000	0,00000	0,00066	0,00000
n-C12	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00112	0,00000	0,00075	0,00115	0,00096	0,00000
n-C13	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00086	0,00000	0,00000	0,00122	0,00000	0,00000
n-C14	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00135	0,00000	0,00070	0,00096	0,00092	0,00000
n-C15	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00137	0,00000	0,00000	0,00075	0,00072	0,00000
n-C16	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00154	0,00000	0,00000	0,00000	0,00081	0,00000
n-C17	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00111	0,00000	0,00000	0,00128	0,00098	0,00000
n-C18	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00326	0,00000	0,00000
n-C19	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00169	0,00000	0,00000
n-C20	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00375	0,00000	0,00000
n-C21	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00133	0,00000	0,00000
n-C22	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00071	0,00000	0,00085	0,00000	0,00000
n-C23	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00075	0,00000	0,00143	0,00000	0,00000
n-C24	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00098	0,00000	0,00170	0,00000	0,00000
n-C25	0,00071	0,00173	0,00000	0,00197	0,00212	0,00204	0,00090	0,00237	0,00077	0,00064
n-C26	0,00093	0,00056	0,00000	0,00000	0,00061	0,00107	0,00000	0,00146	0,00000	0,00000
n-C27	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C28	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00167	0,00000	0,00000	0,00082	0,00000	0,00000
n-C29	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C30	0,00483	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00087
n-C31	0,00730	0,00103	0,00091	0,00000	0,00713	0,00159	0,00000	0,01727	0,00000	0,00000
n-C32	0,00232	0,00000	0,00000	0,00000	0,00960	0,00206	0,00000	0,02206	0,00000	0,00000
n-C33	0,00000	0,00082	0,00000	0,00000	0,00895	0,00317	0,00000	0,02877	0,00000	0,00000
n-C34	0,00000	0,00048	0,00000	0,00000	0,00331	0,00169	0,00000	0,01247	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

14 priedas. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija mg/l vandenyje suspenduotoje fazėje priedugniniame vandens sluoksnyje, kai vandens druskingumas 7,0 ‰

n-C	Mėginio nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-C10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C11	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C12	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00070	0,00000	0,00073	0,00063	0,00087	0,00000
n-C13	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00610	0,00000
n-C14	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00070	0,00000	0,00074	0,00000	0,00082	0,00000
n-C15	0,00000	0,00077	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C16	0,00000	0,00000	0,00000	0,00068	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C17	0,00000	0,00000	0,00000	0,00094	0,00000	0,00000	0,00064	0,00000	0,00000	0,00000
n-C18	0,00000	0,00000	0,00000	0,00238	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C19	0,00000	0,00000	0,00000	0,00506	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C20	0,00000	0,00000	0,00000	0,02368	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C21	0,00000	0,00000	0,00000	0,01078	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C22	0,00000	0,00000	0,00000	0,01970	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C23	0,00000	0,00000	0,00000	0,02764	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C24	0,00000	0,00000	0,00000	0,06637	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C25	0,00184	0,00087	0,00000	0,13120	0,00081	0,00135	0,00097	0,00215	0,00590	0,00134
n-C26	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C27	0,00000	0,00000	0,00000	0,20901	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C28	0,00069	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C29	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C30	0,00136	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C31	0,00104	0,00195	0,00000	0,52505	0,00382	0,00075	0,00000	0,00199	0,00000	0,00000
n-C32	0,00085	0,00191	0,00000	0,00000	0,00510	0,00111	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C33	0,00000	0,00306	0,00000	0,03479	0,00686	0,00209	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C34	0,00000	0,00129	0,00000	0,00408	0,00292	0,00107	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
n-C35	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

15 priedas. Bendros ir organinės anglies koncentracijos mg/l skirtinguose vandens sluoksniuose

Vandens druskingumas	4,3 ‰	Bendra anglis	Paviršinis	42,28	42,42	41,73	40,03	40,20	42,51	43,63	42,41	38,67	40,03
			Vidurinis	40,38	40,91	41,20	39,50	41,53	42,73	43,29	36,81	38,10	41,63
			Priedugninis	42,15	40,63	41,63	42,33	40,74	40,53	42,29	44,03	37,31	44,02
		Organinė anglis	Paviršinis	12,83	12,03	8,04	7,12	7,57	12,84	12,74	18,42	12,08	8,59
			Vidurinis	10,28	10,09	7,81	7,44	10,31	12,21	12,43	12,36	12,69	9,31
			Priedugninis	12,45	9,94	9,36	9,99	9,40	10,36	11,50	21,29	12,25	11,19
	7,0 ‰	Bendra anglis	Paviršinis	52,97	45,01	43,35	43,42	39,98	45,95	46,91	46,60	44,46	58,56
			Vidurinis	46,71	44,27	44,04	42,88	42,30	44,36	44,66	45,45	44,93	56,37
			Priedugninis	41,62	43,39	43,19	43,24	43,13	46,29	44,52	47,58	51,48	54,02
		Organinė anglis	Paviršinis	15,60	12,04	10,12	9,69	11,20	12,06	12,28	13,03	12,69	19,52
			Vidurinis	14,00	12,50	10,65	10,67	10,56	12,27	11,41	12,31	14,21	17,67
			Priedugninis	12,91	11,55	10,78	11,23	11,07	11,51	12,09	12,32	13,17	14,53

16 priedas. Vandens pH ir deguonies koncentracijos skirtinguose vandens sluoksniuose

Vandens druskingumas	4,3 ‰	Deguonis mg/l	Paviršinis	5,46	4,48	5,34	4,55	4,38	3,34	3,00	2,87	3,95	2,23
			Vidurinis	5,33	4,41	4,62	4,88	4,18	3,51	3,07	2,73	3,30	2,20
			Priedugninis	5,00	4,40	4,50	4,52	3,86	3,81	3,14	2,60	3,40	2,38
		pH	Paviršinis	7,80	7,84	7,93	7,76	7,88	7,70	7,58	7,35	7,35	7,33
			Vidurinis	7,87	7,86	7,97	7,93	7,94	7,82	7,67	7,40	7,34	7,30
			Priedugninis	7,88	7,92	7,97	7,88	7,86	7,85	7,66	7,37	7,34	7,26
	7,0 ‰	Deguonis mg/l	Paviršinis	7,14	8,42	7,85	8,29	8,33	8,64	8,61	7,40	4,32	2,14
			Vidurinis	9,13	7,92	8,15	8,11	8,67	8,10	8,46	7,15	3,92	1,59
			Priedugninis	7,85	8,20	8,40	8,42	8,76	8,88	8,26	6,82	5,45	1,88
		pH	Paviršinis	8,39	8,44	8,45	8,48	8,45	8,30	8,15	7,65	7,61	7,35
			Vidurinis	8,40	8,47	8,45	8,48	8,49	8,29	8,14	7,73	7,61	7,34
			Priedugninis	8,41	8,48	8,45	8,50	8,53	8,29	8,17	7,74	7,59	7,33

17 priedas. Staripasis projekto „Studentų mokslinės veiklos skatinimas“ leidinyje „STUDENTŲ MOKSLINIAI TYRIMAI 2012/2013“



NAFTOS ANGLIAVANDENILIŲ SKLAIDOS TYRIMAI JŪROS VANDENS STORMĖJE

E. Danielkutė¹, B. Žiogaitė¹, A. Žukauskaitė¹

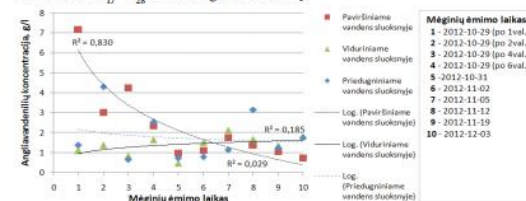
¹ Klaipėdos universitetas

Problemos aktualumas. Naftos išsiliejimai dėl atsitiktinės ar tyčinės žmogaus veiklos sukelia rimtų ekologinių, ekonominių problemų [1]. Daugelis naftos komponentų yra toksiniai, kancerogeniniai ir mutageniniai, o naftos ar jos produktų likvidavimas iš jūros yra brangus, taip pat sunku atstatyti pradinę vandens ar pakrantės būklę po naftos išsiliejimų [2, 3]. Siekiant įvertinti naftos išsiliejimų jūroje mastą ir parinkti tinkamas valymo technologijas, svarbu iširti naftos irimo procesus: garavimą, emulsifikaciją, biodegradaciją, tirpimą, naftos dalelių dispersiją vandens sturmėje, fotooksidaciją ir nusėdimą [1, 4].

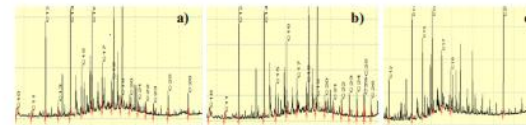
Darbo tikslas - iširti naftos angliavandenių sklaidą jūros vandens sturmėje, kai stabdomi tokie procesai kaip bangavimas, fotooksidacija, garavimas bei neveikia vėjas, vandens srovės.

Tyrimo metodika. Tyrimams atlikti buvo suprojektuotas eksperimento stendas, kurį sudarė 2 polivinilchlorido cilindrai. Cilindrai (1,1 m ilgio ir 0,2 m diametro) buvo modifikuoti panaudojant infuzines sistemas taip, kad vandens mėginius būtų galima paimti iš 3 skirtingų vandens gylių po 2 pakartojimus. Tyrimams atlikti į cilindrus buvo pripilta po 30 litrų Baltijos jūros vandens, kurio druskingumas 4,3 proc. Naftos išsiliejimui vandens paviršiuje imituoti panaudota 50 ml žaliavinės naftos. Eksperimentas buvo atliekamas 8 savaites. Mėginiai imami paviršiniame vandens sluoksnyje (apie 7 cm žemiau susidariusios naftos plėvelės), viduriniame vandens sluoksnyje (45 cm žemiau naftos plėvelės) ir priedugniniame vandens sluoksnyje (80 cm žemiau naftos plėvelės). Mėginiai buvo filtruojami, taip atskiriant suspenduotą ir ištirpusių dalelių angliavandenių koncentracijas. Naftos angliavandenių kokybinė ir kiekybinė analizė atlikta naudojant dujų chromatografą Shimadzu GC-2010 su inžektoriumi, kolonėle ir detektoriumi. Mėginiai chromatografijai buvo paruošiami pagal aplinkos apsaugos normatyvinį dokumentą LAND 61-2003 „Vandens kokybė. Dujų chromatografijos metodas angliavandenių indeksui (naftos produktų koncentracijai) nustatyti“.

Darbo rezultatai. Nagrinėjant eksperimento metu gautus rezultatus matyti, kad skystoje fazėje angliavandenių koncentracija buvo didesnė nei suspenduotoje fazėje. Skystoje fazėje bendra angliavandenių koncentracija kito nuo 7,2 iki 0,5 g/l, o suspenduotoje fazėje nuo 1,87 iki 0,02 g/l. Kaip matyti 1 paveiksle, skystoje fazėje angliavandenių koncentracija paviršiniame jūros vandens sluoksnyje sparčiai mažėjo (nuo 7,2 iki 0,7 g/l). Viduriniame ir priedugniniame jūros vandens sluoksniuose pastebimas nežymus angliavandenių koncentracijos padidėjimas nuo 1,09 iki 1,79 g/l. Suspenduotoje medžiagoje užfiksuoti nežymūs koncentracijų svyravimai skirtinguose vandens sluoksniuose. Nustatyta, kad didesnės koncentracijos skystoje fazėje yra C_{14} - C_{21} naftos angliavandenių, kaip pavaizduota 2 paveiksle, nors eksperimento pradžioje didesnės koncentracijos užfiksuotos C_{17} - C_{28} naftos angliavandenių.



1 pav. Naftos angliavandenių sklaida skystoje fazėje.



2 pav. Individualių naftos angliavandenių sklaida skystoje fazėje: a- paviršiniame, b- vidurio, c- priedugniniame jūros vandens sluoksnyje.

Išvados. Remiantis eksperimento rezultatais nustatyta, kad angliavandenių koncentracijos ištirpusioje fazėje buvo didesnės nei suspenduotų dalelių fazėje, nes atitinkamai nustatytos angliavandenių koncentracijos 0,5-0,7 g/l ir 0,02-1,87 g/l. Skystoje fazėje nustatytos didesnės koncentracijos naftos angliavandenių, kurių atomų kaulčius C_{14} - C_{21} .

Manoma, kad eksperimento metu sukurtos sąlygos leido nustatyti maksimalias naftos angliavandenių koncentracijas vandens sturmėje, kas leistų tiksliau įvertinti žalą vandens biotai po naftos išsiliejimų jūroje.

Literatūra

- [1] Leifera, I., Lehrb, W. State of the art satellite and airborne marine oil spill remote sensing: Application to the BP Deepwater Horizon oil spill. *Remote Sensing of Environment*, 2012, 124, 185-209.
- [2] Guigue, C., Tedetti, M. Occurrence and distribution of hydrocarbons in the surface microlayer and subsurface water from the urban coastal marine area off Marseilles, Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62, 2741-2752.
- [3] Leea, H., Shimb, W. Temporal and geographical trends in the genotoxic effects of marine sediments after accidental oil spill on the blood cells of striped beakperch (*Oplegnathus fasciatus*). *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62, 2264-2268.
- [4] Tansel, B., Fuentes, C. Persistence profile of polyaromatic hydrocarbons in shallow and deep Gulf waters and sediments: Effect of water temperature and sediment-water partitioning characteristics. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62, 2659-2665.