

# **KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Paulius Bliutas

## **SUNKIAISIAIS NAFTOS PRODUKTAIS UŽTERŠTO DIRVOŽEMIO VALYMAS**

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos  
magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovas: prof. dr. Audronė Žukauskaitė

KLAIPĖDA, 2021

## MAGISTRO BAIGIAMŲJŲ DARBŲ LYDRAŠTIS

### Pildo magistro baigiamojo darbo autorius

**Bliutas Paulius**

(magistro baigiamojo darbo autoriaus vardas, pavardė)

### *Sunkiaisiais naftos produktais užteršto dirvožemio valymas*

(magistro baigiamojo darbo pavadinimas lietuvių kalba)

Patvirtinu, kad magistro baigiamasis darbas parašytas savarankiškai, nepažeidžiant kitiems asmenims priklausančių autorių teisių, visas baigiamasis magistro darbas ar jo dalis nebuvo panaudotas Klaipėdos universitete ir kitose aukštosiose mokyklose.

**Bliutas Paulius**

(magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

Sutinku, kad magistro baigiamasis darbas būtų naudojamas neatlygintinai 5 m. Klaipėdos universiteto studijų procese.

**Bliutas Paulius**

(magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

### Pildo magistro baigiamojo darbo vadovas

**Magistro baigiamąjį darbą ginti** .....

(įrašyti – leidžiu arba neleidžiu)

2020 12 29

(data)

**prof. dr. A. Žukauskaitė**

(magistro baigiamojo darbo vadovo vardas, pavardė ir parašas)

### Pildo katedros, kuriojančios studijų programą, administratorius (sekretorius)

Baigiamasis darbas įregistruotas katedroje.....61JG-M-BD-I.....

2021 01 08

(data)

**A. Klemanskytė**

(katedros sekretorės vardas, pavardė ir parašas)

### Pildo katedros, kuriojančios studijų programą, vedėjas

**Magistro baigiamąjį darbą ginti** .....

2020 12 29

(data)

**doc. dr. A. Senulis**

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

**Recenzentu(-ais) skiriu** ..... lekt. dr. Ž. Kryževičius, lekt. dr. A. Skaisgirienė.....

(įrašyti recenzento(u) vardą, pavardę)

2020 12 29

(data)

**doc. dr. A. Senulis**

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

## MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO LYDRAŠTIS

2020-01-06  
(data)

Patvirtinu, kad mano Magistro baigiamojo darbo tema *Sunkiaisiais naftos produktais užteršto dirvožemio valymas* bendraautorius yra mano darbo vadovė prof. dr. A. Žukauskaitė ir kartu dirbę asmenys. Sutinku, kad darbo rezultatai gali būti publikuojami ir naudojami tolimesniuose tyrimuose.

Studentas

(parašas)

Bliutas Paulius

**TVIRTINU:**

JTGMF Inžinerijos katedros vedėjas

(parašas)

Audrius Senulis

# TURINYS

SANTRAUKA.....	5
SUMMARY.....	6
ĮVADAS.....	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1. Dirvožemio sudėtis.....	12
1.2. Dirvožemio tarša.....	14
1.2.1 Dirvožemio tarša Lietuvoje.....	16
1.2.2 Dirvožemio tarša naftos produktais.....	17
1.3 Naftos produktais užteršto dirvožemio valymo technologijos.....	19
1.4 Dirvožemio valymas naudojant cheminius oksidatorius.....	25
2. TYRIMO METODIKA.....	27
2. 1 Eksperimento schema ir sąlygos.....	27
2.2 Dirvožemio drėgmės ir pH nustatymas.....	29
2.3 Dirvožemio tankio ir kietosios fazės tankio nustatymas.....	30
2.4 Dirvožemio poringumo apskaičiavimas.....	31
2.5 Naftos produktų koncentracijos dirvožemyje nustatymo metodika.....	31
3. REZULTATAI.....	34
3.1 Dirvožemio fizinių ir cheminių savybių nustatymo rezultatai.....	34
3.2 Bendrųjų naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas dirvožemyje.....	35
3.3 Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracija dirvožemyje.....	39
IŠVADOS.....	42
LITERATŪRA.....	43
PRIEDAI .....	48

# SANTRAUKA

Magistro darbo autorius: Paulius Bliutas

Magistro darbo pavadinimas: Sunkiaisiais naftos produktais užteršto dirvožemio valymas

Vadovė: prof. dr. Audronė Žukauskaitė

Darbas pristatytas: Klaipėdos universitetas, JTGMF fakultetas, Klaipėda, 2021

Puslapių skaičius: 49

Paveikslų skaičius: 12

Lentelių skaičius: 2

Priedų skaičius: 2

Reikšminiai žodžiai: dirvožemis, bitumas, cheminė oksidacija, naftos angliavandeniliai, tarša.

Šio tyrimo tikslas buvo nustatyti skirtingų cheminių oksidatorių efektyvumą, valant bitumu užterštą dirvožemį.

Eksperimento tiriamasis objektas – laboratorijos sąlygomis bitumu užterštas dirvožemis. Bitumo koncentracija dirvožemyje – 33g/kg. Išnagrinėjus mokslinę literatūrą buvo nuspręsta kaip cheminius oksidatorius naudoti – vandenilio peroksida, kalio permaganatą, Fentono tirpalą, ir modifikuotą Fentono tirpalą. Eksperimento metu buvo paruošti 5 skirtingų rūšių (iš viso 10) bandiniai. Visuose bandiniuose buvo naudojamos NPK trąšos (po 16g.)

Pirmasis bandinys buvo kontrolinis, jame nenaudojami jokie oksidatoriai, tik NPK trąšos. Antrame bandinyje buvo dedama 8g. vandenilio peroksido. Į trečią bandinį dedama 5,22g kalio permaganato. Ketvirtame bandinyje buvo naudojamas Fentono tirpalas (8g. vandenilio peroksido + 0,8g. geležies sulfato). Penktame bandinyje pagaminome modifikuota Fentono tirpalą (8g. vandenilio peroksido + 1,6g. geležies sulfato + 1,6g. citrinos rūgšties).

Siekiant nustatyti cheminių oksidatorių efektyvumą, viso eksperimento metu dujų chromatografu buvo matuojamos bendrųjų naftos angliavandenilių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių junginių koncentracijos. Bandiniai pirmą kartą analizei imami dvi savaitės nuo eksperimento pradžios, tada mėnesį imami kas savaitę, nes šį laikotarpį turėtų vykti intensyviausias naftos produktų skaidymasis.

## SUMMARY

Author of Master's Thesis: Paulius Bliutas

Full title of Master's Thesis: Degradation of Heavy Oil products in Soil

Supervisor: prof. dr. Audronė Žukauskaitė

Presented at: Klaipėda University, Faculty of JTGMF, Klaipėda, 2021

Number of pages: 49

Number of pictures: 12

Number of tables: 2

Number of appendices: 2

Keywords: soil, bitumen, chemical oxidation, petroleum hydrocarbons, pollution

The aim of this study was to determine the effectiveness of different chemical oxidants in cleaning bitumen-contaminated soil.

The object of the experiment is soil contaminated with bitumen under laboratory conditions. Bitumen concentration in soil - 33g/kg. After reviewing the scientific literature, it was decided to use hydrogen peroxide, potassium permanganate, Fenton's solution, and modified Fenton's solution as chemical oxidants. During the experiment, 5 different types of samples (10 in total) were prepared. NPK fertilizer (16 g in each) was used in all samples.

The first sample was a control and did not use any oxidizers, only NPK fertilizers. In the second sample, 8 g of hydrogen peroxide were added, for the third sample 5.22 g of potassium permanganate were used. Fenton's solution (8 g of hydrogen peroxide + 0.8 g of ferrous sulfate) was used in the fourth sample. In the fifth sample, a modified Fenton solution (8 g of hydrogen peroxide + 1.6 g of ferrous sulfate + 1.6 g of citric acid) was prepared.

To determine the efficiency of the chemical oxidants, the concentrations of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons were measured using gas chromatography throughout the experiment. Samples were taken for analysis for the first time two weeks after the start of the experiment, then weekly for a month, as this period should be the time of the most intense decomposition of petroleum products.

### **Santrumpų ir terminų sąrašas**

NPK – azoto, fosforo ir kalio trąšos;

PAM – paviršiaus aktyviosios medžiagos;

LOJ – lakieji organiniai junginiai;

PAA – policikliniai aromatiniai angliavandeniliai;

BTEX – benzenas, toluenas, etilbenzenas, ksilenas;

## **Lentelių sąrašas**

<b>1 lentelė.</b> Pagrindinės naftos produktais užteršto grunto valymo technologijos[37].....	17
<b>2 lentelė.</b> Dirvožemio fizinės savybės.....	34

## **Paveikslų sąrašas**

<b>1 pav.</b> Priemolio dirvožemio sudėtis[16].....	14
<b>2 pav.</b> Naftos išsiliejimų skaičius pasaulyje[22].....	15
<b>3 pav.</b> Eksperimento schema.....	28
<b>4 pav.</b> Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant vandenilio peroksida.....	35
<b>5 pav.</b> Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant kalio permaganatą.....	36
<b>6 pav.</b> Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant Fentono reagentą.....	36
<b>7 pav.</b> Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant modifikuotą Fentono reagentą.....	37
<b>8 pav.</b> Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant skirtingus oksidatorius..	38
<b>9 pav.</b> PAA koncentracijos kitimas naudojant Fentono reagentą.....	40
<b>10 pav.</b> PAA koncentracijos kitimas naudojant modifikuotą Fentono reagentą.....	40
<b>11 pav.</b> PAA koncentracijos kitimas naudojant vandenilio peroksida.....	41
<b>11 pav.</b> PAA koncentracijos kitimas naudojant kalio permaganatą.....	41

## IVADAS

Šiais laikais pramonė turi vis didesnę įtaką mūsų visuomenėje, bei kasdienybėje. Todėl suprantama, kad nuolat didėja iš sausumos ar jūros telkinių išgaunamas naftos produktų kiekis – tai yra natūralus reiškinys, palaikantis didėjančius vartojimo poreikius. [17,18] Tačiau vis didėjantis naftos ir jos produktų (bitumas, benzinas, žibalas, dyzelinas ar kt.) vartojimas turi neigiamų pasėkmių, kai eksploatavimo, gabenimo, ar perdirbimo metu šie produktai patenka į dirvožemį ir jį užteršia.[59] Įvykus dirvožemio užteršimui naftos produktais keičiasi fizinės ir cheminės jo savybės. Tai stipriai paveikia dirvožemyje esančius - gyvenančius augalus, mikrobus ar gyvūnus.[59]

Sunkiaisiais naftos produktais užteršto dirvožemio valymo technologijas paprastai galima suskirstyti į šias kategorijas: biologinis, fizinis, ir cheminis valymas. Biologinis valymo metodas yra toks, kai naudojant specialius mikroorganizmus yra skaidomi teršalai esantys dirvožemyje. Tai yra gana pigus, tačiau daug laiko užimantis metodas.[59] Fizinio išvalymo metodas atliekamas terminio apdorojimu metu, kuomet užterstas dirvožemis yra deginamas arba atliekama pirolizė.[26] Tai gana greitas, efektyvus, bet brangus metodas. Terminio apdorojimo apimtis yra ribotos, taip pat gali kilti antrinė tarša. Cheminės oksidacijos metodas – tai toks būdas, kurio metu dirvožemyje esantys teršalai skaidomi naudojant įvairius oksidatorius (Fentono tirpalas, vandenilio peroksidas, kalio permaganatas ar kiti cheminiai junginiai). Šiuo metodu dirvožemis išsivalo greičiausiai, bei efektyviausiai, tačiau cheminiam metodui yra keliami didžiuliai saugos reikalavimai, kadangi yra labai lengva padaryti neigiamą įtaką dirvožemiui.[17,27,59]

Įprastai naftos produktais užteršto dirvožemio valymui naudojamos biologinio valymo technologijos dėl savo draugiškumo aplinkai. Tačiau įvertinę literatūrą žinome, kad bitumą pagrindė sudaro didelės molinės masės angliavandeniliai, kur  $C > 40$ , tad vien biologinis valymas netinka, kadangi bitumą sudarantys junginiai yra neprieinami mikroorganizmų skaidymui. Todėl iš pradžių reikia atlikti cheminę oksidaciją siekiant suskaidyti bitumą iki mažesnės molinės masės junginių, kad būtų galima sėkmingai valymą užbaigti biologiniu būdu naudojant mikroorganizmus. [59] Cheminės oksidacijos metu naudojami skirtingi oksidatoriai siekiant identifikuoti efektyviausią pirminį bitumo valymo būdą.

**Darbo tikslas** – nustatyti skirtingų cheminių oksidatorių efektyvumą, valant bitumu užterštą dirvožemį.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Išnagrinėti literatūroje aprašytus naftos produktais užteršto dirvožemio valymo metodus
2. Išanalizuoti bendrųjų naftos angliavandenilių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijos kitimą vykstant cheminei oksidacijai

3. Nustatyti laiką, kuomet prasideda cheminė oksidacija ir bitumas skyla į mažesnius molinės masės junginius, kur  $C < 40$
4. Įvertinti skirtingų cheminių oksidatorių įtaką, valant bitumu užteršta dirvožemį

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Dirvožemio sudėtis

Dirvožemis – tai biologiškai aktyvi terpė, susiformavusi viršutiniame žemės plutos sluoksnyje. Jį daugiausia sudaro mineralinės dalelės, organinės medžiagos, oras, vanduo, bei gyvi organizmai – visi jie, nors ir lėtai, bet pastoviai sąveikauja su dirvožemiu. Daugelis augalų maistines medžiagas gauna būtent iš dirvožemio, tad tai yra pagrindinis žmonių, gyvūnų, paukščių maisto šaltinis. Todėl galima sakyti, kad dauguma sausumos gyvių tiesiogiai priklauso nuo dirvožemio. Dirvožemis yra ypač vertingas išteklius, kurį reikia atidžiai prižiūrėti, nes jį galima labai lengvai pažeisti, išplauti ar išpurenti. Tinkamai puoselėdami ir prižiūrėdami dirvožemį, užtikrinsime gerovę vienu iš mūsų esminių aplinkos ir maisto saugumo elementų. [1,2]

Dirvožemio formavimasis yra nuolatos vykstantis procesas. Jis vyksta labai lėtai, palaipsniui irstant uolienom atmosferos pagalba. Atmosfera gali būti fizinis, cheminis, ar biologinis veiksnys. Fizinis poveikis – tai uolienu skaidymasis dėl mechaninių procesų. Tai apima tokius procesus kaip temperatūros pokyčiai, dilimas (vykstanti trintis tarp uolienu) ar uolienos trūkinėjimas veikiant šalčiui. Cheminis poveikis – uolienu irimas keičiantis jų cheminei sudėčiai. Tai gali įvykti, kai uolienuose esantys mineralai reaguoja su vandeniu, oru ar kitomis cheminėmis medžiagomis. Biologinis atmosferos poveikis – uolienu skaidymasis su gyvų organizmų pagalba. Besikaupiantys gyvūnai padeda vandeniui ir orui patekti į uolieną, o augalų šaknys įsauga į uolienos plyšius, todėl ji pradeda skilinėti. Medžiagų apykaita veikiama vandens, vėjo, bei gravitacijos taip pat prisideda prie dirvožemio formavimosi. Šie procesai vyksta labai lėtai, todėl dirvožemio formavimasis gali užtrukti ne vieną dešimtmetį. [2]

Dirvožemio atliekamos funkcijos užima svarbią vietą visoje ekosistemoje. Dirvožemyje vyksta daugybė įvairiausių procesų, ir jie prisideda kovojant su svarbiomis aplinkosaugos problemomis, tokiomis kaip: ozono sluoksnio mažėjimas, pasaulinis atšilimas, atogrąžų miškų nykimas, bei vandens tarša. Žemės anglies ciklo požiūriu dirvožemis yra svarbus anglies rezervuaras, kuris potencialiai yra vienas iš labiausiai reaguojančių į žmogaus veiklą ir klimato pokyčius. Vis stiprėjant pasauliniui atšilimui prognozuojama, kad dirvožemis į atmosferą įneš anglies dioksido dėl padidėjusio biologinio aktyvumo aukštesnėje temperatūroje, bei teigiamo grįžtamojo ryšio (amplifikacijos). [3,4,5] Taip pat dirvožemis sukuria geologinę ir biologinę medžiagų apykaitos sistemą. Dėl gyvųjų organizmų dirvodarinėse uolienose, susidaro nauji vandenyje tirpūs junginiai (dažniausiai druskų forma) ir tada dėl kritulių, šie junginiai išplaunami į didesnius vandens telkinius, taip užtikrinant geologinę medžiagų apykaitą. Be to, įvairūs gamtiniai procesai (pvz. mikrobu deguonies suvartojimas, grunto degradacija) vykstantys dirvožemyje daro didelę įtaką atmosferos ir hidrosferos cheminiai sudėčiai. Be to yra žinoma, kad dirvožemis kaupia

organinę medžiagą, dėl to žemės paviršiuje yra tam tikrą laiką išlaikomi dideli kiekiai cheminės energijos (biogeninės medžiagos). [6]

Dirvožemis mus aprūpina visais pagrindiniais gyvybei reikalingais ištekliais: maistas, geriamasis vanduo, žaliavos ir kt. medžiagos. Taip pat tai yra pagrindas visoms žmonijos veikloms. Žemės degradacija, kuri gali įvykti natūraliai arba dėl žmogaus įsikišimo, blogina dirvožemio savybes bei jo gebėjimą atlikti reikalingas funkcijas. Dėl to tiesiogiai veikiamos ir kitos sritys: biologinė įvairovė, vandens ir oro kokybė bei klimato kaita. Įvairūs veiksniai lemia dirvožemio rūgštėjimą Lietuvoje, kaip didžiausią poveikį darančius galėtume išskirti šiuos: nesubalansuotas tręšimas, antropogeninė tarša. Lietuvoje apie 18,7 % naudingų žemės plotų yra rūgštūs ir dar apie 1 mln. ha linkęs rūgštėti. Dėl rūgštingumo prastėja dirvožemio savybės išlaikyti maistines medžiagas, bei bendras derlingumas.[7] Taip pat dirvožemio savybės nulemia kaip teršalai sąveikauja su grunto dalelėmis bei kokios valymo technologijos gali būti taikomos.

Dirvožemį sudaros keturios pagrindinės fazės, kurios sąveikauja tarpusavyje. Tai būtų:

- Kietoji fazė.

Mineralinės medžiagos sudaro šios fazės pagrindą. Mineralų dalys yra skiriamos į frakcijas: stambiosios frakcijos sudarytos iš pirminių mineralų, o smulkiosios frakcijos – iš dūlėjančių pirminių mineralų, kurie vadinami antriniais mineralais. Smulkiausios dalelės svyruoja milimetrų diapazone, o didžiosios – centimetrų. Dirvožemio pagrindą sudaro <1mm dalelės. Dauguma cheminių ir fizinių savybių priklauso būtent nuo granulimetrinės sudėties. [6]

- Skystoji fazė

Vanduo, ištirpusios mineralinės medžiagos, dujiniai ir organiniai junginiai sudaro šios fazės pagrindą. [8]

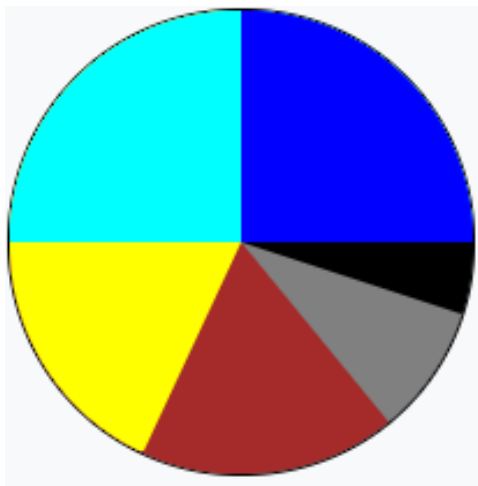
- Dujinė fazė (oras)

Ši fazė - tai dirvožemio porose esantis oras, kurio koncentracija įprastai siekia 10-20% nuo bendro tūrio. Oro sandarą dirvožemyje sudaro šie elementai: vandens garai, anglies dioksidas, azotas, deguonis, lakieji organiniai junginiai ir kt. dujos. [9]

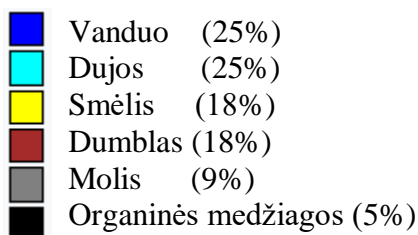
- Gyvoji fazė

Šia fazę sudaro, kaip ir pavadinimas sako, visi gyvieji organizmai aptinkami dirvožemyje: augalija, grybai, gyvūnai, mikroorganizmai. [8] Ši ekosistema savo funkcijomis dirvožemiui suteikia tokias teigiamas savybes kaip: greita medžiagų apykaita, gerėjanti bendra dirvožemio struktūra – didėjantis poringumas, bei laidumas, kuris leidžia įsisiavinti daugiau naudingųjų medžiagų (oras, vanduo, ar kt. junginiai). [10]

Dirvožemio tekstūra priklauso nuo smėlio, dumblo, ir molio santykio jame. Grunto sudėtis įtakoja jo spalvą ir temperatūrą. [15] Pilnai susiformavusio dirvožemio sandara pateikta žemiau 1 paveiksle.



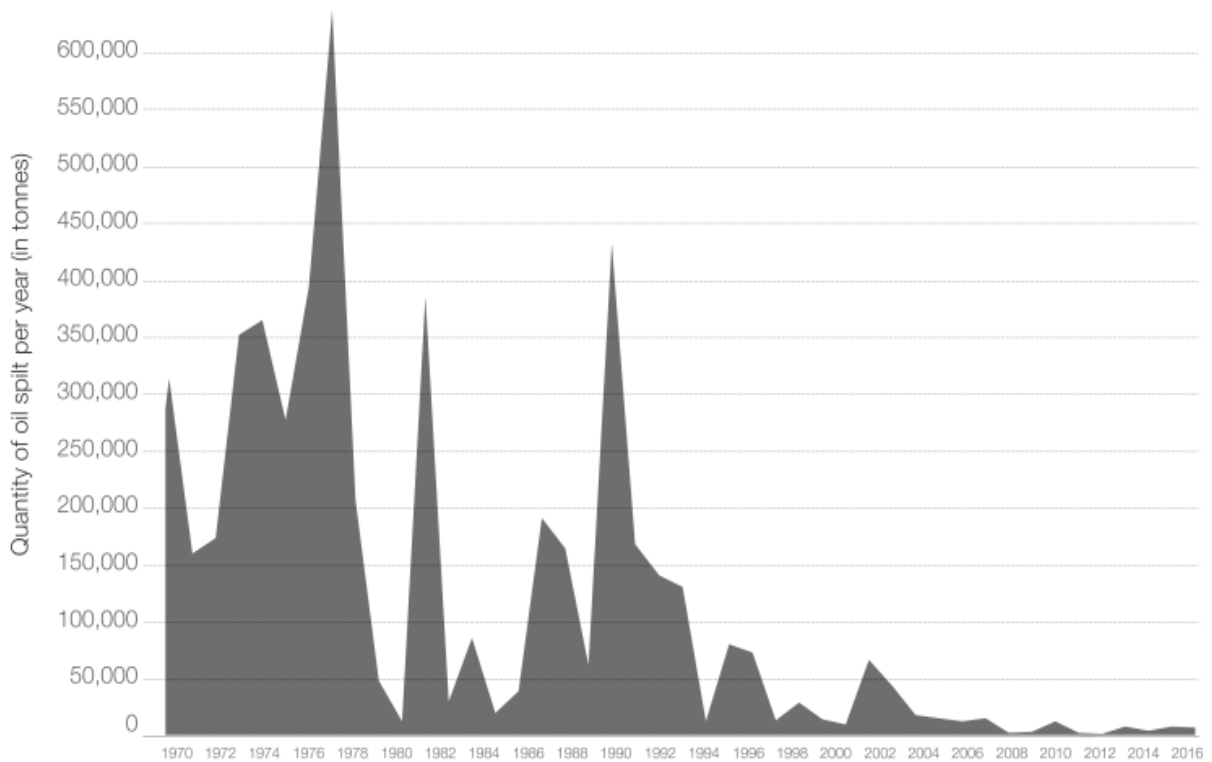
**1 pav.** Priemolio dirvožemio sudėtis [16]



## 1.2 Dirvožemio tarša

Sparti industrializacijos ir urbanizacijos plėtra lemia didėjančius mastus aplinkos taršai cheminėmis medžiagomis. Natūralu, jog didėjant aplinkos taršai sutrinka ekologinė pusiausvyra. Aplinkoje sutinkama daugybė teršalų, tačiau pagrindiniai būna šie: nafta, policikliniai aromatiniai angliavandeniliai, halogeniniai junginiai, pesticidai, tirpikliai, sunkieji metalai ir pan. [17,18] Tyrimais įrodyta, kad šios medžiagos daro neigiamą poveikį aplinkai ir žmogaus sveikatai. Įprastiniai aplinkos valymo metodai reikalauja daug finansinių, darbo jėgos išteklių, energijos, bei tam tikrais atvejais ir laiko sąnaudų. Šios priežastys lemia nuolat ieškoti ekonomiškai patrauklių, efektyvių aplinkos valymo technologijų.[18]

Tarša nafta ir jos produktais yra aktuali aplinkosauginė problema. Nėra žinoma, kokią tiksliai žalą daro naftos išsiliejimai ekosistemai, bet džiugu, kad per pastaruosius 15 metų išsiliejimų skaičius sumažėjo, nors naftos produktų vartojimas ir augo (žr. 2 paveikslą). Paveiksle parodyti 1970-2016 m. išsiliejimai pasaulyje.



**2 pav.** Naftos išsiliejimų skaičius pasaulyje [22]

Naftos tarša dirvožemio paviršiuje, kitaip nei vandenyje, plinta lėtai ir dažniausiai išlieka lokaliai. Tačiau daugelis naftos produktų prasiskverbia į gilesnius dirvožemio sluoksnius ir užteršia ten esančius organizmus. Dyzelinas ar žaliavinė nafta gali sunaikinti didžiąją dalį augmenijos ir mažus medžius. [23]

Įvertinus daugumą aplinkos organizacijų atliktų mokslinių tyrimų, pastebime, kad naftos tarša yra pavojinga ne vien lokaliai ekosistemai, bet ir žmogaus sveikatai. Yra galimos odos problemos, kai naftos produktai sukontaktuoją su žmogaus oda. Tačiau tai nėra mirtinas, ar sunkius padarinius paliekantis pavojus. Vienintelis neigiamas naftos padarinys, kurį 2005m. paskelbė JAV tyrimų centras, tai yra odos išbėrimas. Profesorius White'as (Tulane universitetas) paskelbė, kad nafta žmogui yra ne daugiau kenksminga, nei dauguma kosmetikos produktų. Mokslininkas priduria, kad jei žmogus suvalgo jūros produktų, kurie yra paveikti naftos, pavojus jam irgi negeresia. White'as teigia, kad turėtumėte suvalgyti didžiulį kiekį maisto produktų, kurie yra užteršti naftos produktais, ir tai daryti maždaug apie 70 metų, tik tada tikėtinas neigiamas naftos poveikis sveikatai.[24]

Dirvožemio valymo technologijų parinkimas priklauso nuo jo savybių. Įvertinus mechanines dirvožemio savybes galime nuspręsti kokį teisingą valymo metodą turime pasirinkti: valyti dirvožemio užteršimo vietoje ar vežti į specialią aikštelę ir valyti ten. Cheminė dirvožemio charakteristika taip pat nulemia valymo metodų pasirinkimą. Jei dirvožemio pH yra rūgštus tai biologinio valymo metodo taikyti negalime, kadangi mikroorganizmai šiomis sąlygomis yra neveiksni. Esant rūgštesniam arba šarmingesniam grunto pH mikroorganizmai gali žūti ir valymas nebus veiksmingas.[25]

### **1.2.1 Dirvožemio tarša Lietuvoje**

2007-2013 metais buvo vykdomas projektas „Užterštų teritorijų poveikio vertinimas“. Šis įgyvendintas projektas labai svarbus tuo, kad leidžia sudaryti bendrą vaizdą apie užterštas teritorijas Lietuvoje. Projekto metu buvo tiriami galimai užteršti objektai 39-iose savivaldybėse. Buvo atlikta 100-to pavojingiausių teritorijų ekologiniai tyrimai, o penkiasdešimties iš jų (30-imt pramonės, paslaugų ir energetikos teritorijų, bei 20-imt teršiančių medžiagų saugojimo ir perdirbimo teritorijų) – išsamūs tyrimai, bei poveikio žmogui ir aplinkai analizė. [26]

Įvertinus tyrimų rezultatus pastebime, kad 35-iose tirtose teritorijose dirvožemis yra užterštas nafta ir jos produktais. Užteršto dirvožemio kiekis (naftos angliavandenilių koncentracija dirvožemyje viršija leistinas ribas) svyruoja nuo 10 iki 61161 kubinių metrų, vidutiniškai apie 4120 kubinius metrus. Užteršto dirvožemio plotas – daugiau nei 66 tūkst. kvadratinų metrų. 11-oje tiriamų teritorijų dirvožemis buvo užterštas pesticidais. Užteršto dirvožemio tūris svyruoja nuo 3 iki 212 kubinių metrų, vidutiniškai apie 54,8 kubinius metrus. Užteršto dirvožemio plotas sudaro 2262 kvadratinų metrų teritoriją. 4-iose tiriamose teritorijose dirvožemis buvo užterštas sunkiaisiais metalais. Šių objektų plotas sudaro apie 330 kvadratinus metrus. [26]

Remiantis įgyvendinto projekto sukaupta informacija ir Lietuvos geologijos tarnybos atliktais darbais, sudarytas galimų užterštų teritorijų ir objektų sąrašas, parengti jų pasiskirstymo savivaldybių teritorijose žemėlapiai, o visa surinkta informacija perkelta į Valstybinę geologijos informacinę sistemą GEOLIS, kurioje iki šiol yra surinkta duomenų apie daugiau kaip 12 tūkst. vietų, kuriose gali ir galėjo būti teršiama žemė ir požeminis vanduo. Apie 40 % arba apie 5000 tokių potencialių taršos židinių sudaro vietos, kurios yra užterštos ir teršiamos naftos produktais [17,26].

Kitų tyrėjų duomenimis, apytiksliai apskaičiuota, kad senųjų potencialių naftos produktais užterštų židinių gali būti apie 5–7 tūkst., iš kurių naftos produktais užterštų teritorijų, neatitinkančių nūdienos aplinkosaugos reikalavimų, yra 700–950. Dirbant tokiais tempais kaip iki šiol, žemės valymo dar pakaks ne vienai kartai. [27]

### **1.2.2 Dirvožemio tarša naftos produktais**

Naftos produktų spektras yra labai platus, jį sudaro daugybė naftos gaminių, tokių kaip: dyzelinas, benzinas, mazutas, bitumas, tepalai, alyvos ar kt. Gamtoje aptinkamos gana nežymios angliavandenilių koncentracijos, tad įprastais laboratoriniais tyrimais, nei grunte, nei požeminiame vandenyje jų neaptinkama.[17] Dirvožemio paviršiuje naftos teršalai įprastai plintą lėtai, bei išlieka lokaliai. Tačiau daugelis naftos produktų prasiskverbia į gilesnius grunto sluoksnius ir užteršia ten

esančius organizmus.[23] Lietuvoje taip pat yra nemažai vietų (apie 5 tūkst.) užterštų naftos angliavandeniliais. [27]

Dirvožemis dažniausiai būna užterštas senuose objektuose, kur buvo atliekami darbai su naftos produktų krova, sandėliavimu ar prekyba. Taip pat tarša pastebima pramoninėse teritorijose, kur buvo naudojamas tepalas, kuras, ar tiesiog pavojingos atliekos buvo pilamos į aplinką. Degalinės, katilinės, karinės bazės, gamybos cechai, asfaltbetonio gamyklos, naftos talpyklos – didžiausia tarša naftos produktais aptinkama šiose teritorijose. [17,26]

Dirvožemio tarša nafta gali būti dviejų tipų: tarša, kuri pasireiškia tik grunto paviršiuje arba tarša, kuri iš dalies arba visiškai pasireiškia po žeme. Šių taršų atsiradimo priežastys ir valymo metodai skiriasi. Daugelis paviršinės taršos atsiranda dėl gamybos, išsiliejimų iš vamzdžių, o požeminė tarša dažniausiai atsiranda dėl nesandarių požeminių vamzdžių, saugojimo vietų. Tačiau kiekvienas išsiliejimo atvejis skirtingas, kadangi skiriasi naftos produktai, vieta ir grunto savybės, meteorologinės sąlygos per ir po išsiliejimo. Viena didžiausių grunto taršos naftos produktais problemų – naftos produktų patekimas į vandens telkinius. [28,29]

Naftos produktuose esantys angliavandeniliai nulemia naftos produktų toksiškumą. Dažniausiai šie kenksmingi junginiai į aplinką patenka: avarijų metu, kai nafta išsilieja, vykdant žaliavinės naftos išgavimą, eksploatuojant sandėliavimo medžiagas nesilaikant saugumo reikalavimų ar pramoninės laivybos metu. [23]

Naftos produktai pagal sudėtį yra skirstomi į frakcijas: lengvieji angliavandeniliai (benzino eilės nuo C6 iki C10, dyzelino eilės nuo C10 iki C28, ar mišinio nuo C6 iki C28) ir sunkieji angliavandeniliai (C>28).

Lyginant šiais frakcijas galima pabrėžti, kad lengvieji angliavandeniliai pasižymi daug didesniu toksiškumu, nei sunkieji angliavandeniliai.[10] Didžiausia leistina lengvųjų angliavandenilių koncentracija grunte yra 30mg/kg, o sunkiųjų angliavandenilių 50mg/kg. [30]

Naftos produktų skvarba grunte priklauso nuo keletos veiksnių. Tai lemia teršalų fizinės ir cheminės savybės, bei grunto geologinės ir hidrogeologinės sąlygos. Duomenys rodo, jog lyginant naftos produktų frakcijas pastebima, kad lengvieji angliavandeniliai (benzinas, žibalas, dyzelinas ar kt.) yra gerokai skvarbesni už sunkiuosius angliavandenilius (bitumas, mazutas ar kt.). Tad yra labai svarbu, kokia yra teršalo fizinė būklė grunte. Bitumas grunte sudaro plėvelę ir absorbuojasi. [23]

Pagal užterštumą naftos produktais aplinkos teritorijos yra skirstomos į 4 grupes: švarios, mažai užterštos, vidutiniškai užterštos ir labai užterštos.

Iš visų šių kategorijų normatyvinių reikalavimų neatitinka 4-tos grupės teritorijos, todėl visom jom yra būtinas valymas. Likusių kategorijų teritorijų valymo poreiklis priklauso nuo naudojimo paskirties. [27]

Pirmoji naftos produktais užterštos aplinkos kategorija – švari teritorija. Šiai kategorijai priskiriamos objektai, kuriose naftos ir jos produktų koncentracija neviršija leistinų normų – sausame grunte  $\leq 50\text{mg/kg}$ , o gruntiniame vandenyje negali būti daugiau nei paprastame geriamajame vandenyje. Švarios teritorijos sudaro maždaug apie 18 % potencialų teršalų židinių. [27]

Antroji naftos produktais užterštos aplinkos kategorija – mažai užteršta teritorija. Šiai kategorijai priskiriami objektai, kuriuose užterštumas svyruoja tarp foninio bei didžiausios leidžiamos normos. Mažai užterštose teritorijose pastebimi akivaizdūs teršalų pėdsakai gruntiniuose vandenyse – iki  $0,5\text{mg/l}$ . Šioje kategorijoje teršalai atsiranda tuomet, kai į dirvožemį įsigeria naftos produktai, ir absorbuojasi gilesnėje aeracijos zonoje. Gruntinis vandens paviršius lieka nepasiektas. Taip pat lieka neužteršta aeracijos zonos dalis – jos storio neužtenka, kad būtų pilnai išvalyta per terpę prasiskverbusio užsiteršusių kritulių vandens terpė. Mažai užterštos teritorijos sudaro maždaug apie 27% visų užterštų židinių. [27]

Trečioji naftos produktais užterštos aplinkos kategorija – vidutiniškai užteršta teritorija. Šiai kategorijai priskiriami objektai, kuriuose gruntas užterštas naftos produktais iki vandeningo horizonto, o gruntiniame vandenyje naftos angliavandenilių koncentracija svyruoja tarp  $0,5\text{-}50\text{mg/l}$ . Dažniausiai nafta ir jos produktai grunte absorbuojasi ir pasiekia didžiausią išplitimo lanką. Viena užteršto grunto dalis įprastai yra vandeningame sluoksnyje, o kita – aeracijos zonoje. Vykstantys gruntinio vandens lygio svyramai lemia keletą dalykų: pasikeičia užteršto dirvožemio apvandeninimas, taip pat ir gruntinio vandens užterštumo lygis. Aukšto lygio metu vanduo būna labiausiai užterštas.

Svyruojant gruntinio vandens lygmeniui tolygiai kinta vandens patekimo srautas į užteršto grunto sluoksnį, taip pat teršalų kiekis gruntiniame vandenyje. Didžiausia teršalų koncentracija pastebima aukšto lygmens metu ir priešingai. Vidutiniškai užterštos teritorijos sudaro maždaug apie 41% visų užterštų židinių. [27]

Ketvirtoji naftos produktais užterštos aplinkos kategorija – labai užterštos teritorijos. Jas dažniausiai galima atskirti iš gruntinio vandens paviršiaus – ten įprastai susidaro naftos ir jos produktų sluoksnis. Ištirpę, bei emulgavę naftos produktai sudaro koncentraciją virš  $50\text{mg/l}$ . Toks užterštumas galimas teritorijose, kuriose dirvožemis stipriai teršiamas nafta ir jos produktais, bei susidarę skystieji teršalai nespeja išsiskaidyt. Tam tikrais atvejais teršalų plėtrą riboja litologinė užkarda. Tai lemia lokalių naftos lopų susidaryma gruntinių vandenių paviršiuje. Stipriai užterštose

teritorijose teršalai įprastai pašalinami tirpūs, tad natūralus naftos produktų likučių išsivalimas gali užtrukti labai ilgai. Stipriai užterštos teritorijos sudaro maždaug apie 14% visų užterštų židinių. [27]

Tyrimo metu detaliau nagrinėjamas buvo vienas iš naftos produktų – bitumas. Tai tam tikra prasme yra koncentruota naftos versija, kurios savybės priklauso nuo temperatūros ar aplinkos veiksnių. Bitumas yra visiems puikiai žinomas produktas, kuris yra plačiai naudojamas mūsų kasdienybėje: kelių tiesime, stogo dangose, pramonėje ar kt. Tačiau be savo naudingųjų savybių šioje medžiagoje yra keletas teršalų grupių, kurios yra itin pavojingos – policikliniai aromatiniai anglevandeniliai, nafteno rūgštys, bei sunkieji metalai.[31] Kaip ir kiti naftos produktai, taip ir bitumas, išsiliejęs į aplinką daro neigiamą poveikį aplinkai. Todėl siekiant užtikrinti maksimalią apsaugą bitumo transportavimo metu jis yra paverčiamas į skystą fazę įterpiant naftos-dujų kondensatų mišinį. Šis metodas padeda kontroliuoti bitumo klampį, bei palengvina transportavimo srautus tarp vamzdinių. [32]

### **1.3 Naftos produktais užteršto dirvožemio valymo technologijos**

Dirvožemis yra tarsi barjeras, kuris saugo gruntinius vandenius nuo teršalų patekimo į juos. Tačiau krituliai patekę ant žemės paviršiaus, jei ten yra teršalų, jais užsiteršia ir tuomet filtruojasi per gruntą į gilesnius sluoksnius, kur gali užteršti vandenį ir transportuoti teršalus į didesnius plotus. [23,33] Nenorit kad taip nutiktų yra naudojamas grunto valymas, kurio tikslas yra visiškai arba iš dalies pašalinti grunte esančias kenksmingas medžiagas, taip atkuriant pagrindines grunto funkcijas.[29]

Nafta ir jos produktais užterštas gruntas gali būti valomas 2-iem metodais. Pirmu būdu užterštą gruntą iškasame ir vežame išvalyti į specialias naftos teršalų biodegradacijos teritorijas – šis metodas vadinamas *ex-situ*. Kai užteršto grunto valymą atliekame vietoje – taikome *in-situ* metodą.

Dažniausiai valymas atliekamas pirmuoju būdu – kai gruntas valomas specializuotose biodegradavimo aikštelėse.[36] Užterštą gruntą valant tiek *in-situ* tiek *ex-situ* palaikomas reikiamas drėgmės kiekis, pH ir dirvožemio aeravimas, biodegradacijos efektyvumui padidinti į dirvožemį pridedama N, P, K trąšų ir kitų mikroelementų bei parenkant mikroorganizmus, skaidančius konkretų teršalą. [36]

Pagrindinės grunto valymo technologijos pateiktos 1 lentelėje.

Pagrindiniai veiksniai	Grunto atkūrimo technologija	Proceso pasirinkimas	Technologija
Perkėlimas	Iškasimas	Mechaninis iškasimas	Naudojamas mechaninis iškasimas perkelti užterštą gruntą į apdorojimo vietą
		Rankinis iškasimas	Naudojamas rankinis grunto iškasimas riboto prieinamumo vietose
		Apipylimas	Siūloma apipilti užterštą gruntą žemės sluoksniu
Iškasto grunto dispozicija	Gruntas paliekamas vietoje	Landfarmingas	Nuolatinis saugojimas ant molio ir sintetinės membranos sluoksnio su nuotėkų surinkimo sistema
	Gruntas išvežamas	Landfarmingas	Iškasto grunto išvežimas į landfarmingo aikštelę
Iškasto grunto apdorojimas	Terminis apdorojimas	Sudeginimas	Iškasti teršalai yra suardomi termiškai tam tikro deguonies kiekio aplinkoje
		Terminė desorbicija žemoje temperatūroje	Lakūs organiniai junginiai išgaruoja dujų pavidalu. Dujos sudeginamos
	Biologinis apdorojimas	Aerobinė biodegradacija	Gruntas apdorojamas maisto medžiagomis, kad suaktyvintų biodegradaciją. Gruntas aprūpinamas deguonimi ir drėgme
	Cheminis apdorojimas	Cheminė oksidacija	Angliavandeniliai suardomi cheminių oksidatorių
	Fizikinis apdorojimas	Grunto plovimas	Gruntas maišomas su solventu ar vandeniu, kad ekstrahuotų teršalus
		Sukietinimas/stabilizacija	Gruntas sumaišomas su cementu, kad sukietintų ir įmobilizuotų teršalus
		Įterpimas į asfaltą	Gruntas naudojamas asfalto dangai ir teršalai mobilizuojami
		Aeracija	Gruntas aeruojamas ir išgaruoja lakūs junginiai

**1 lentelė.** Pagrindinės naftos produktais užteršto grunto valymo technologijos [37]

*Fiziniai metodai* – tai fizinis teršalų pašalinimas iš užterštos teritorijos. Šie metodai pagrinde naudojami labai užterštose teritorijose, kai pirminiame valymo procese reikia ištraukti skystą naftos produktų fazę. Pasaulyje dažniausiai naudojami šie išsiurbimo būdai: hidrodinaminis ir vakuuminis. [26,38]

Vakuuminį metodą taikome, kuomet reikia išvalyti mažai laidų gruntą. Naudojant šį metodą į grunto sluoksnius pripildoma oro, kuris pagreitina mikroorganizmų skaidymo procesus ir teršalų valymo eigą. Tad tai galima vadinti kompleksiniu metodu. [26,38]

Hidrodinamį metodą efektyviai taikuome tuomet, kai nafta ir jos produktais prisotinto grunto filtravimo koeficientas siekia ne mažiau 1-3m/para. [41]

*Cheminiai metodai* – tai valymo metodas, kurio metu teršalai paverčiami į mažiau toksiškus arba visai netoksiškus junginius naudojant chemines reakcijas. Populiariausi valymo metodai – tirpalų ekstrakcija ir teršalų konsolidavimas. Galimi atskiri cheminių metodų patobulinimai, kai chemikalai naudojami teršiančių medžiagų atskyrimo nuo kietos terpės palengvinimui. Šiam

procesui įprastai pasitelkiama PAM (paviršiaus aktyviosios medžiagos). Cheminio metodo pagrindinis trūkumas – valoma teritorija ne retai gali būti užteršta antriniais junginiais, taip pat dažniausiai didelės taikymo išlaidos, didelis atliekų kiekis, įskaitant pavojingas atliekas, proceso valdymo problemos, ypač in-situ metodų.[39] Pagrindiniai cheminių metodų privalumai: plati taikymo sritis, didelis efektyvumas, didelis specifiškumas valant teršalus.

Grunto plovimas tai ex-situ apdorojimo technologija. Ji taikoma įvairiomis neorganinėmis, organinėmis ir radioaktyviomis medžiagomis užterštam gruntui. Grunto plovimo pasirinkimas tam tikram užterštumui priklauso nuo įvairių veiksnių. Itin svarbu ar užterštumas būdingas tam tikroms grunto dalelių grupėms ir ar šios dalelės gali būti pašalintos iš neužterštų vietų su fizikiniais arba fizikocheminiais procesais. [26,39]

Grunto plovimas in-situ metodas naudojamas organiniams teršalams pašalinti. Pagrindiniai skirtumai: užterštas gruntas nėra pašalinamas iš užsiteršimo vietos, gruntas valomas užsiteršimo šaltinyje. Šis metodas mažiau invazinis, nes naudojami švelnesni tirpikliai, tačiau dėl to metodas netinka stipriai užterštam gruntui, nes reikia izoliuoti regeneruota plotą ir parengti nuotekų surinkimo sistemą, taip pat reikalinga nuolat vykdyti aplinkos monitoringą. Šis metodas priimtinesnis visuomenei, taip pat nesusidaro kietų atliekų, kurias reiktų šalinti. [23,41]

Kietėjimas yra valymo būdas, kai į teršalus įdedamos medžiagos, kurios „suriša“ teršalus ir sukuria nejudančią kietą masę, tokiu būdu tarp teršalo ir priedo nebūtinai susidaro cheminis ryšys. Kietėjimas pašalina skysčius, sumažina pavojingų sudedamųjų dalių judrumą mažinant atliekų pralaidumą bei sumažina netyčinio pratekėjimo galimybę. Taip pat suteikia stabilumo tvarkant, transportuojant ir šalinant teršalus. [40]

Grunto garų išgavimas taikomas tais atvejais, kai teršalai yra lakieji junginiai, tuomet galima naudoti ex-situ vėdinimo sistemą. Šis metodas veiksmingas mažinant LOJ junginių koncentraciją ir kai kurių pusiau lakių junginių. Taikant šį metodą vakuumas yra įvedamas į gruntą, kad sukurti neigiamą slėgio gradientą, kuris sukuria garų judėjimą link gavybos gręžinių. Lakieji teršalai yra pašalinami iš gavybos gręžinių, tada gręžiniai yra išvalomi ir išleidžiami.[40]

Elektrokinetinis valymo būdas anksčiau buvo naudojamas grunto džiovinimui, dabar šis metodas pasitelkiamas užterštų objektų valymui. Per gruntą tekantis požeminis vanduo susiduria su neigiamą krūvi turinčiomis dalelėmis (pvz. molis), kurios iš vandens traukia teigiamus jonus. Taip ant neigiamų krūvi turinčių dalelių susidaro teigiamų jonų sluoksnis. Prisotintam grunte susidaro elektrinis laukas, tuomet teigiamą krūvi turintys jonai pradeda judėti link katodo. Užterštas tirpalas yra ištraukiamas šalia katodo. Elektrokinetinis valymas leidžia efektyviai pašalinti metalo jonus iš grunto. [41]

Cheminė oksidacija. Šis metodas leidžia visišką organinių priemaišų mineralizavimą arba organinių ir neorganinių teršalų pavertimą netoksiškomis, mažiau toksiškomis medžiagomis arba chemiškai inertinėmis. Taip pat šis metodas yra neselektyvus, todėl teršalo toksiškumas neturi įtakos. Teoriškai metodas gali būti naudojamas ir *ex-situ*, ir *in-situ*, tačiau praktikoje naudojamas *ex-situ*, dėl jo invazijos masto. Metodas tinka pašalinti organines ir neorganines medžiagas. Šiam metodui dažniausiai naudojami reagentai: ozonas, vandenilio peroksidas, chloratai, chloromonoksidai bei kiti oksidacijos ir redukcijos reagentai. [35,41] Fotocheminio proceso atveju dar ir ultravioletinė spinduliuotė.[37] Be to ozono ir vandenilio peroksido naudojamas valymui suteikia papildomą deguonies kiekį mikroorganizmams, taip suaktyvinant ir aerobinį biologinį valymą. [43]

*Biologiniai metodai* – valymo būdai, kuomet įvedami naturalūs mikroorganizmai siekiant suskaidyti ar deformuoti teršalus. Biologiniai metodai yra naudojami silpnai užterštų teritorijų valymui, kuomet reikia pasiekti aukštą išvalymo lygį. Norint užtikrinti funkcionalų mikroorganizmų aktyvumą užterštoje terpėje turi būti palaikomos optimalios sąlygos šių komponentų: deguonis, temperatūra, mitybinė terpė. [38]

Bioremediacija – viena iš biologinio valymo technologijų, kai mikroorganizmai skaido teršalus taip juos pašalinant iš grunto arba paverčiant mažiau toksiškais junginiais. [48] Kaip ir minėta anksčiau, šis procesas labai priklauso nuo optimalių sąlygų mikroorganizmams gyventi palaikymo. Mikroorganizmai gali sėkmingai gyventi ir daugintis tik esant specifiniam drėgmei, temperatūrai ir pH ir šių sąlygų palaikymas užtikrina pakankamą teršalų skaidymosi lygį. [44,45,46]

Biostimuliacija taip pat didina teršalų skaidymo greitį, tačiau šiuo atveju didinamos ne populiacijos, o jau esančių (vietinių) mikroorganizmų metabolinės savybės. Dažniausiai biostimuliacija pasiekama naudojant maistines medžiagas, tokias kaip azotas, fosforas ir kt.[41,42]

Bioventiliavimas – technologija, kuri taikoma naftos produktais užteršto grunto valymui *in-situ* atveju. Ši valymo technologija laikoma efektyvia, kuomet naftos ir jos produktų koncentracija grunte nėra didesnė nei 25g/kg. Bioventiliavimas yra paremtas oro injekcija į grunto sluoksnį per vienus gręžinius, o teršalo garų-oro mišinio pašalinimu per kitus gręžinius. Vienas iš metodo privalumų – teršalų biodegradavimo stimuliacija užterštoje terpėje. Taip pat bioventiliavimą galima papildyti į požeminius sluoksnius pridėdant maistingų medžiagų, tačiau dažniausiai tai padaryti yra gana sudėtinga. Grunto išvalymo laikotarpis priklauso nuo teršalų tipo, bei grunto fizinių ir cheminių savybių. Naudojant bioventiliavimą išvalymas gali trukti nuo šešių mėnesių iki 2 metų. Šis metodas dažniausiai naudojamas teritorijose, kurios yra užterštos lengvaisiais naftos produktais. Išvalymo lygis būna apie 95%. [41,48]

Biodegradacija – tai procesas, kurio metu mikroorganizmai suskaido organinius junginius per metabolinius kelius ir paverčia juos biomase, tarpiniais produktais arba galutiniais produktais, tokiais, kaip anglies dvideginis (CO<sub>2</sub>), metanas (CH<sub>4</sub>) ir neorganinės druskos. Biodegradacijos procesui grunte įtakos turi aplinkos sąlygos. Tai gali būti: pH, drėgmė, temperatūra, maistingųjų medžiagų koncentracija, bei skaidomo junginio bioprieinamumas. [26,51]. Naftos angliavandenilių, kaip ir kitų organinių junginių, degradacijos greitis priklauso nuo pradinės naftos teršalų koncentracijos bei tipo, aplinkos sąlygų, mikroorganizmų kiekio. Sunkiosios naftos frakcijos (mazutas, dervos) yra sunkiau įsisavinamos naftą oksiduojančių mikroorganizmų nei lengvosios (benzinas, dyzelinas ir kt.). [52]

Kompostavimas – tai ex-situ valymo technologija, kurios metu užterštas gruntas yra iškasamas, bei gabenamas į specialią kompostavimo teritoriją, kurioje gruntas sumaišomas su organinėmis medžiagomis, kad padidėtų terpės poringumas, ir suaktyvėtų mikroorganizmai. Kaip organinės medžiagos gali būti naudojamos medienos atliekos, gyvulių mėšlas, ar augalų atliekos. Didžiausią teršalų išvalymo laipsnį galima pasiekti palaikant optimalią drėgmės, deguonies, CO<sub>2</sub> ir N<sub>2</sub> koncentraciją, bei pH režimą. [26,41]

Fitovalymas – tai biologinė teršalų valymo technologija, kurios pagrindiniai valymo procesai paremti augalų panaudojimu. Tai ekologiškas valymo metodas, kuris gali būti naudojamas vietoj fizinių ar cheminių aplinkos valymo būdų esant nedideliams taršos koncentracijai. [10] Fitovalymo trūkumas yra toks, kad ši technologija skirta tik paviršinio dirvožemio valymui - augalai ištraukia teršalus tik iš paviršinio grunto sluoksnio. Metodas paremtas augalų aktyvumu ir maksimalus gylis yra apribojamas šaknų zonos gyliu. [53]

Savaiminis išsivalymas - natūralus užterštos teritorijos išsivalymas veikiant savaiminiams (fiziniams, cheminiams ar biologiniams) procesams. Prie fizinių bei cheminių procesų galime priskirti oksidacijos – redukcijos reakcijas, adsorbiciją, praskiedimą, bei kt. procesus. Biologinių procesų metu mikroorganizmai vartoja teršalus kaip maistinę medžiagą savo reikmėms. Biologinio valymo metu išsivalymo laipsnis koreliuoja su gamtinių elementų ciklais, kurie lemia palankios terpės mikroorganizmams egzistavimą. Taip pat, pabrėžtina, kad teršalai privalo būti netoksiniai, kad mikroorganizmai galėtų juos lengvai pasiekti. [41,54] Taikant savaiminio išsivalymo technologiją reikalingos palankios aplinkos sąlygos: stabili taršos zona, tarša yra sena, vykstantys savivalos procesai. Palikus užterštą teritoriją savaiminiam išsivalymui labai svarbu sistemingai stebėti pokyčius, o jei situacija negerėja, panaudoti ir kitas valymo technologijas. [23]

*Terminiai metodai* – tai valymo technologija, kurios metu iškasama užteršta terpė arba surenkamos teršios liekanos po kitų valymo metodų, ir apdorojama terminiu būdu. Tai finansiškai labai brangus metodas, tačiau leidžiantis pasiekti labai aukštą išvalymo laipsnį. [26]

Terminiai metodai būna keletos tipų:

Deginimas – teršalai deginami aukštoje temperatūroje (870–1200 °C) specialioje krosnyje. Tokiose krosnyse, tinkamai išlaikant deginimo technologiją, galima pasiekti labai aukštą išvalymo laipsnį (iki 99,9%). [37]

Pirolizė – labai tinka organinėms medžiagoms, kurios suardomos keliant slėgį ir temperatūrą daugiau kaip 430 °C bedeguonėje terpėje. Vykstant pirolizės procesui, teršalai skaidomi į dujinius komponentus, iš jų į anglies monoksidą, vandenilį, angliavandenilius. Tačiau pirolizės metu suirdavo nedideli kiekiai skysčių ir kokso. Susidariusios dujos arba surenkamos ir kondensuojamos, arba toliau apdorojamos antrinėje deginimo kameroje.

Terminė desorbcija – proceso metu teršalai kaitinami, kol pradeda garuoti vanduo ir organiniai junginiai. Dujos ar vakuuminė sistema išgarintas medžiagas perduoda į dujų apdorojimo sistemą, kur teršalai atskiriami. [37,49]

*Kombinuoti metodai* – tai technologijos, kurios pasižymi visų prieš tai išvardintų metodų savybėmis ir paprastai yra naudojami, kad papildytų vienas kitą, taip padidinant grunto valymo efektyvumą.

Tirpiklio ekstrahavimas – gana plačiai naudojama technologija valant gruntą. Šio metodo pagrindą sudaro gruntui naudojami tirpikliai ar tirpiklių mišiniai, kurie tirpina ir taip atskiria grunte esančius teršalus. [50]

Garų ekstrahavimas – panašus metodas į prieš tai paminėtą, tik šiuo atveju į gruntą įpurškiamas oras, kuris padeda teršalus pereiti iš skystos fazės į dujinę. Tokiu būdu ore esantis deguonis greitina šių lakiųjų organinių junginių biologinį skaidymąsi.[55] Tai efektyvus metodas valyti gruntą, kai jis užterštas lakiais naftos produktais. Taip pat, kad vyktų biologinis valymas mikroorganizmams reikalingas deguonis, o šiuo metu jo suteikiamas didelis kiekis, todėl greičiau vyksta biologinis teršalų skilimas. [55]

Elektrokinetikos-Fentono metodų derinys apima fizinių ir cheminių metodą. Yra žinoma, kad Fentono tirpalas padeda skaidyti naftos produktų teršalus. Todėl grunte sukuriant elektrinį lauką ir kartu naudojant Fentono tirpalą yra padidinamas Fentono tirpalo judrumas ir taip palengvinamas naftos produktų suskaidymas. [56,57]

#### **1.4 Dirvožemio valymas naudojant cheminius oksidatorius**

Cheminė oksidacija – naftos produktais užteršto dirvožemio valymo metodas, efektyvus dėl to, kad nėra selektyvus, bei įtakojamas teršalų toksiškumo. Šios savybės leidžia sulaikyti teršalus bei sumažinti dispersiją. Cheminė oksidacija yra gana paprastas valymo metodas, kuris daro greitą teigiamą poveikį su minimaliomis sąnaudomis. Be to, oksidatoriai naftos produktų teršalus apdoroja

iki mikroorganizmams prieinamų biologiškai skaidžių junginių, bei nesudaro antrinių taršos produktų. Ozonas bei vandenilio peroksidas reakcijų metu mikroorganizmus aprūpina deguonimi – taip skatinamas aerobinis biologinis skaidymas. Tačiau, per dideli cheminių oksidatorių kiekiai gali turėti neigiamą poveikį aplinkai. [43,58,59]

Siekiant suskaidyti bitumą iki mažesnės molinės masės junginių yra atlikta nemažai tyrimų panaudojant skirtingus oksidatorius. Vienas iš populiariausių oksidatorių – Fentono reagentas. Šiai cheminei oksidacijai naudojamas vandenilio peroksidas ( $H_2O_2$ ) kaip reaktyvusis oksidantas.  $H_2O_2$  generuoja labai reaktyvius laisvuosius radikalus (OH), kai yra sujungtas su tirpiaisiais geležies junginiais, tokiais kaip geležies jonai  $Fe^{2+}$ . Tuomet laisvieji radikalai vandenilio peroksido ir geležies (II) druskos (Fentono reagento) mišinyje,  $Fe(II)$  oksiduojamas iki  $Fe(III)$ , o  $H_2O_2$  sumažinamas iki  $OH^-$  kartu su  $HO\cdot$  generavimu[59]

Ojinnaka [60] Nigerijoje atliktame tyrime buvo naudotas Fentono tirpalas alyva užteršto grunto išvalymui esant skirtingiems pH. Reikšmingiausiai naftos produktų koncentracija sumažėjo rūgštinio pH sąlygomis. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracija sumažėjo apie 96%, o BTEX junginių apie 99% lyginant su kontrole. Bendrųjų naftos angliavandenilių kiekis sumažėjo iki 98%, o kai kurie net nebuvo aptinkami po cheminės oksidacijos.[60]

Vandenilio peroksidas yra dažnai užteršto grunto valymui pasirenkamas cheminis oksidatorius, dėl savo savybės išskirti deguonį mikroorganizmams. [61] Šis cheminis oksidatorius nesukuria antrinės taršos, yra nestabilus ir lengvai skyla. Išsiskiriantys produktai – deguonis, vanduo ir šiluma. Šie veiksniai leidžia greičiau išvalyti užterštą gruntą, bei skatinti mikroorganizmų augimą. Vandenilio peroksidas teršalus suskaido į netoksiškus junginius, kurie toliau ardomi mikroorganizmų biologiniu būdu. [62] Šis cheminis oksidatorius yra gana plačiai naudojamas pramonės nuotekų, vandens, bei grunto valymui. Vienintelis minusas, kad tai yra ganėtinai brangus valymo metodas. [20]

Agarry [58] tyrime buvo atliekamas bitumu užteršto dirvožemio valymas. Pirmuoju valymo scenarijumu buvo naudojamos vien NPK trąšos (savaiminis išsivalymas), o antruoju buvo naudojama cheminio oksidatoriaus (vandenilio peroksido) ir NPK trąšų kombinacija. Pastarasis valymo metodas parodė efektyvius rezultatus – suskaidyta daugiau nei 60% naftos angliavandenilių. Savaiminio išsivalymo metu, naudojant vien NPK trąšas, suskaidyta vos 10.8% naftos angliavandenilių.

Persulfato anijonas (PS) tai dar vienas stiprus oksidantas ir paprastai yra stabilesnis nei hidroksilo radikalas. Nustatyta, kad šis anijonas turi mažesnę panašumą natūralioms grunto organinėms medžiagoms, todėl didesnis valymo efektyvumas. [63]

Ozono naudojimas grunto užteršto naftos produktais valyme taip pat turi teigiamus rezultatus. Dėl savo dujinio pobūdžio ozonas lengvai patenka į užterštą gruntą, o esant natūralių metalų oksidų, tokių kaip goetitas, MnO ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - padeda katalizuoti ozono skilimą į hidroksilo radikalus (OH). Ozonas ardo naftą ir jos produktus, suskaidydamas C – H naftos molekulėje.[43]

Goi [43] atliktame tyrime buvo siekiama išsiaiškinti kuris cheminis oksidatorius efektyviau valo dyzelinu užterštą gruntą – ozonas ar Fentono reagentas. Rezultatai parodė, jog naudojant fentono reagentą išvalymo efektyvumas siekė 87,5%, kol tuo tarpu vykdant oksidaciją su ozonu – 48%. Silpną ozono cheminę oksidaciją galima aiškinti tuo, kad ji riboja dyzelino desorbcijos greitis ir didelis organinių medžiagų kiekis, kurios sunaudojo didelę dalį įvesto ozono kiekio.

Kalio permaganatas – kietoji kristalinė medžiaga, gerai žinoma kaip stiprus oksidatorius. Ši medžiaga gana populiari dėl savo universalumo, bei santykinai didelios oksidavimo galios.[12] Kalio permaganatas gali oksiduoti skirtingose pH terpėse. Lyginant kalio permaganatą su kitais oksidatoriais (pvz. Fentono reagentu) jis turi nemažai privalumų: reakcijos nėra egzoterminės, oksidacija gali vykti įvairiuose pH diapazonuose, katalizatoriai nėra reikalingi reakcijos pradžiai.[13] Kalio permaganatas sėkmingai naudojamas oksiduojant alkanų, alkenų, aromatinių angliavandenilių, ketonų, PAA ir kt. junginius.[14,19]

Achugasim [21] Nigerijoje atliktame tyrime kaip oksidatorius buvo naudotas kalio permaganatas alyva užteršto grunto išvalymui esant skirtingiems pH. Reikšmingiausiai naftos produktų koncentracija sumažėjo rūgštinio pH sąlygomis. PAA ir BTEX junginių koncentracijos sumažėjo reikšmingai – atitinkamai 98% ir 91% lyginant su kontrole. Bendrųjų naftos angliavandenilių skaidymas buvo ne toks sėkmingas – tai gali būti aiškinama tuo, kad kalio permaganato reakcijose dalyvauja elektronai skirtingai nuo kitų oksidatorių, tokių kaip Fentono reagentas ir persulfatai, kurie apima laisvųjų radikalų susidarymą.

## 2. TYRIMO METODIKA

Šio eksperimento tiriamasis objektas – laboratorijos sąlygomis bitumu užterštas dirvožemis. Užterštam dirvožemiui buvo atliekama cheminė oksidacija naudojant 4 skirtingus oksidatorius, siekiant išsiaiškinti, kuris yra efektyviausias.

Siekiant nustatyti cheminių oksidatorių efektyvumą, viso eksperimento metu dujų chromatografu buvo matuojamos bendrųjų naftos angliavandenilių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių junginių koncentracijos.

Žinome, jog bitumą sudaro didelės molinės masės angliavandeniliai, kur ( $C > 40$ ), tai atliekant naftos angliavandenilių analizę dujų chromatografu jie nepatenka į analizuojamąjį spektrą. Vykstant cheminei oksidacijai jos efektyvumas bus vertinamas pagal didėjančią bendrųjų naftos angliavandenilių koncentraciją (lyginant kontrolę su oksidatoriais).

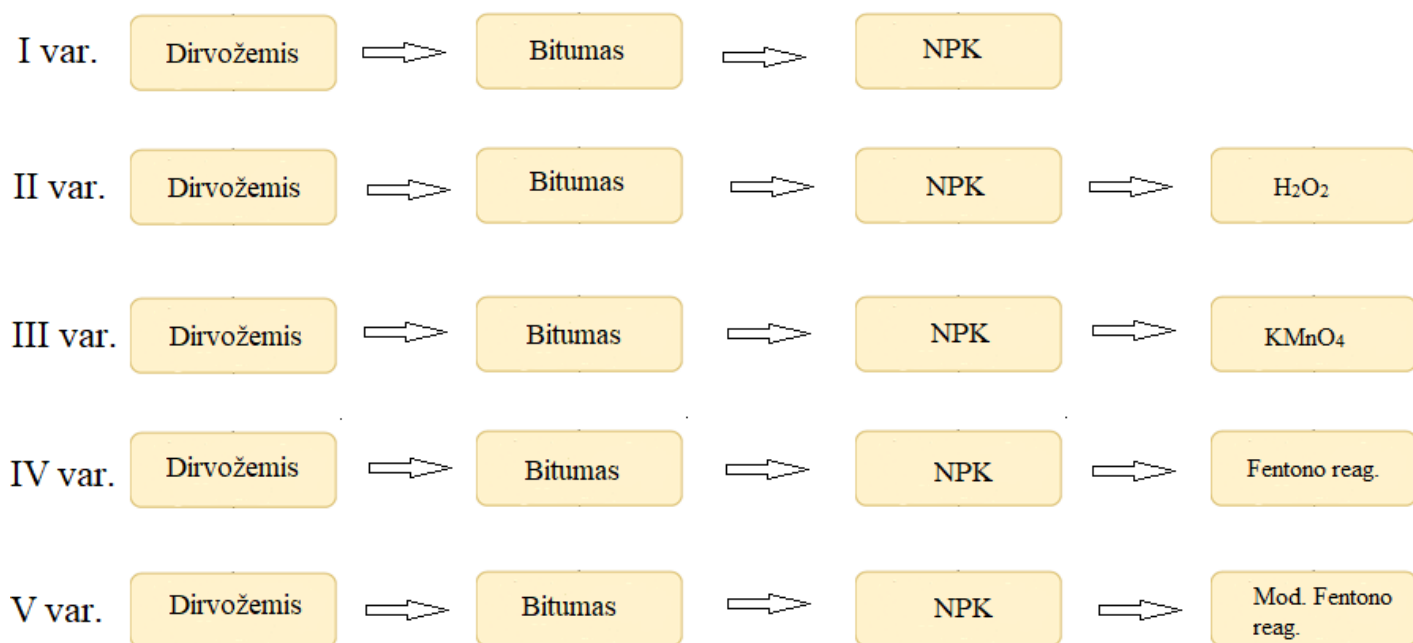
Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai, bei BTEX junginiai patenka į analizuojamąjį spektrą atliekant analizę dujų chromatografu. Todėl vykstant cheminei oksidacijai jos efektyvumas bus vertinamas pagal mažėjančią PAA, bei BTEX junginių koncentraciją (lyginant kontrolę su oksidatoriais).

### 2.1 Eksperimento schema ir sąlygos

Eksperimento metu buvo paruošti 5 rūšių bandiniai (iš viso 10 bandinių). Kontrolinis bandinys sudarytas iš grunto užterštu bitumu ir NPK trąšų. Remiantis nagrinėta literatūra buvo nuspręsta cheminei oksidacijai naudoti vandenilio peroksidadą, kalio permanganatą, Fentono tirpalą, modifikuotą Fentono tirpalą - kartu su kiekvienu oksidatoriumi naudojant NPK trąšas.

Bitumas buvo paimtas iš UAB „Saybolt – Baltija“, bitumo markė 70/100. Gruntas paimtas iš Klaipėdos universitetas, botanikos sodas. Grunto pradinė drėgmė – 3,78%, pradinis pH – 7,7

Eksperimentas buvo atliekamas laboratorinėmis sąlygomis, gruntas buvo dirbtinai užterštas. Grunto sudėtyje yra  $33 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  bitumo sausam gruntui. Užteršto grunto eksperimento schema pateikiama 3 paveiksle.



**3 pav.** Eksperimento schema

Visi bandiniai sudaryti iš 4 kg grunto ir 132 g bitumo. Pirmas bandinys yra kontrolinis, jame nenaudojami oksidatoriai, o NPK trąšų dedama 16g. Į antrą bandinį dedama 8g 30% vandenilio peroksido ir 16g NPK trąšų. Trečiame bandinyje užterštas gruntas sumaišomas su 5,22 g kalio permanganato, bei įdedama 16g NPK trąšų. Ketvirtame bandinyje buvo naudojamas įprastas Fentono tirpalas, kuris buvo pagamintas vandenilio peroksidadą sumaišius su geležies sulfatu: naudojama 8 g vandenilio peroksido ir 0,8 g geležies sulfato. Į šį mišinį taip pat dedama 16g NPK trąšų. Modifikuotas Fentono tirpalas, penktame bandinyje gaminamas taip pat su 8 g vandenilio peroksido, bet didesniu kiekiu geležies sulfato (1,6g.) ir naudojama citrinos rūgštis (1,6g) kaip aktyvatorius. Bandinyje įdedama 16g. NPK trąšų. Kiekvienas bandinys kartojamas du kartus.

Eksperimentas buvo atliekamas esant natūraliam apšvietimui, 16° – 20° C temperatūros patalpoje. Bitumo išvalymui būtinas deguonis, todėl bandiniai buvo maišomi (aeruojami) metaliniu strypu 2 kartus savaitėje. Taip pat palaikoma būtina drėgmė 10-20 %. Naftos angliavandenilių nustatymui mėginiai pirmą kartą imami dvi savaitės po eksperimento pradžios, tada mėnesį imami kas savaitę, nes šį laikotarpį turėtų vykti intensyviausias skaidymasis.

Eksperimento metu buvo nustatomi šie rodikliai:

- dirvožemio drėgmė,
- dirvožemio pH,
- dirvožemio tankis,
- dirvožemio dalelių (kietosios fazės) tankis,

- dirvožemio poringumas,
- bendrasis naftos angliavandenilių kiekis dirvožemyje
- policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekis dirvožemyje

## 2.2 Dirvožemio drėgmės ir pH nustatymas

Grunto drėgmė buvo nustatinėjama drėgnomačiu KERN MRS 120 – 3, kurio parametrai tokie: nustatoma drėgmė – 0,01.. 100 %  $\pm$  0,1 % w; leidžiamas svoris – 0,2..200 g  $\pm$  0,02 % w; temperatūra – 35..205 °C. Drėgmės nustatymui į aparatą buvo įdedama 8 – 12 g grunto ir kaitinama 105 °C temperatūroje, prieš tai išrenkant šiukšles, akmenukus bei grumstelius.

Vandenilio jonų koncentracijos (pH) nustatymo metodika. Metodo esmė – nustatyti mėginio pH reikšmę panaudojant potenciometrinį metodą. Metodas atliekamas pagal LST ISO 10390[64] standartą.

Naudojami prietaisai ir indai: svarstyklės, magnetinė maišyklė, pH metras, konusinė kolba, filtravimo popierius, piltuvėlis, stiklinė.

Naudojami cheminiai reagentai: pH 5,0 buferinis tirpalas, pH 7,0 buferinis tirpalas, pH 10,0 buferinis tirpalas, distiliuotas vanduo.

Darbo eiga: pH nustatomas mėginį sumaišant su vandeniu santykiu 1:5.

Į konusinę kolbą pasveriamo ir supilame 10 g mėginio. Gruntą sumaišome su 50 ml distiliuoto vandens. Įdedamas magnetas, dangteliu užkemšama konusinė kolba bei padedama ant magnetinės maišyklės. Maišyklės dažnis turi būti toks, kad tirpalas maišytųsi homogeniškai, tirpalas paliekamas maišytis 60  $\pm$  10 min. Po maišymo suspensija filtruojamas per piltuvėlį, naudojant filtrinį popierių tol, kol gaunamas filtratas be nuosėdų. Patikrinamas pH metro jutiklis, atsargiai nuimant dangtelį, kad jis būtų sudrėkintas bikarbonatiniu tirpalu. Tada pH metro jutiklis išimamas, nuplaunamas distiliuotu vandeniu, nusausinamas servetėle ir įstatomas į filtratą taip, kad jutiklis būtų paniręs skystyje per 3 cm.

Įrenginys įstatomas į filtratą, pagal instrukciją, įjungiamas ir laukiama kol išmatuos pH. Išėmus pH – metro elektrodą iš suspensijos jis praplaunamas distiliuotu vandeniu ir nusausinamas servetėle.

## 2.3 Dirvožemio tankio ir kietosios fazės tankio nustatymas

Grunto tankis ir kietosios fazės tankis nustatomi pagal standartą LST EN ISO 17892-2.[65] Naudota aparatūra: sausas, nesijotas gruntas, matavimo cilindras, analitinės svarstyklės.

Darbo eiga: pasveriami 50 g grunto ir supilama į matavimo cilindrą. Cilindras sukrotomas, kad gruntas tolygiai susiklotų. Nustatomas grunto užimamas tūris.

Rezultatų skaičiavimas:  $S_t$  grunto tankis apskaičiuojamas pagal 1 formulę:

$$1) S_t = \frac{m}{V}, g/cm^3$$

čia:  $m$  – grunto masė, g;

$V$  – grunto užimamas tūris, ml.

Grunto dalelių (kietosios fazės) tankio nustatymo metodika. Darbo priemonės: distiliuotas vanduo, piltuvėlis, kolba (100 ml), elektrinė plytelė, svarstyklės.

Darbo eiga:

1. Pasveriami tuščia kolba ir užrašoma jos masė.
2. Sausas gruntas išsijojamas per 1 mm akučių sietą. Tada paimama 25 g grunto ir supilama į kolbą piltuvėlio pagalba, kadangi labai svarbu, kad visas gruntas (25 g) būtų kolboje.
3. Pasveriami kolba su gruntu ir užrašoma jos masė.
4. Distiliuotu vandeniu nuplaunamos grunto dalelės esančios ant kolbos sienelių į kolbos dugną. Pripildoma apie 50 ml distiliuoto vandens į kolbą su gruntu.
5. Pastatomas grunto/vandens mišinys ant silpnai įkaitusios elektrinės plytelės. Atsargiai pamaišoma kolba kas minutę, kad mažiau putotų. Pavirti apie 10 minučių, kad iš grunto pasišalintų oro burbuliukai.
6. Nuėmus kolbą nuo plytelės leidžiama mišiniui atvėsti.
7. Atvėsus kolbą pripildoma vandeniu iki 100 ml žymos.
8. Tada pasveriami kolba su mišiniu ir užrašoma jos masė.

Rezultatų skaičiavimas: Grunto kietosios fazės tankis  $S$  apskaičiuojamas pagal 2 formulę:

$$2) S = \frac{P}{P+P_1-P_2}, g/cm^3$$

čia:  $P$  – grunto masė, g;

$P_1$  – kolbos su vandeniu masė, g;

$P_2$  - kolbos su vandeniu ir gruntu masė, g.

#### 2.4 Dirvožemio poringumo apskaičiavimas

Grunto poringumo apskaičiavimas. Žinant grunto tankį ir grunto dalelių (kietosios fazės) tankį, galima apskaičiuoti grunto poringumą  $P$  pagal 3 formulę:

$$3) P = \left(1 - \frac{S_t}{S}\right) \times 100, \%$$

čia:  $S_t$  – grunto tankis, g/cm<sup>3</sup>;

$S$  – grunto dalelių tankis, g/cm<sup>3</sup>.

## 2.5 Naftos produktų koncentracijos dirvožemyje nustatymo metodika

Naftos produktų koncentracijos grunte nustatomos pagal standartą LST EN ISO 16703.[66] Metodo esmė: naftos angliavandeniliai iš grunto ekstrahuojami angliavandenilių tirpikliu. Aliuminio oksidu arba florizilu užpildytoje chromatografinėje kolonėlėje naftos angliavandeniliai atskiriami nuo polinių junginių. Sukoncentruoto eliuato alikvotinė dalis analizuojama kapiliarine dujų chromatografija su nepoline kolonėle ir liepsnos jonizacijos detektoriumi (LJD). Matuojamas suminis pikų plotas tarp n-dekano ir n-tetrakontano. Pagal kalibracinę kreivę, sudarytą iš n-dekano ir tetrakontano koncentracijų bei jų chromatogramų pikų plotų, apskaičiuojamas naftos angliavandenilių indeksas.

Naudota aparatūra: įprastiniai laboratorijos stikliniai indai, mechaninė maišyklė, dujų chromatografas su nediferencijuota injekcine sistema ir liepsnos jonizacijos detektoriumi, dujų chromatografijos kolonėlė, mėginių ėmimo buteliai, stiklinis ekstrakcijos piltuvas, mėgintuvėlis, atskyrimo piltuvas.

Reagentai: n-dekanas ( $C_{10}H_{22}$ ), n-tetrakontanas ( $C_{40}H_{82}$ ), natrio sulfatas ( $Na_2SO_4$ ), bevandenis, acetonas  $(CH_3)_2CO$ , aliuminio oksidas ( $Al_2O_3$ ), "chromatografinis", neutralus I-II aktyvumo pagal Brokmaną, stearilo stearato ( $C_{36}H_{72}O_2$ ) tirpalas.

Darbo eiga: paimamas grunto mėginys, pasveriamas (apie 10 g), dedamas į kūginę kolbą ir pripilama 30 ml acetono ir heptano mišiniu, kurio santykis 2:1. Uždaromos kolbos ir dedamos ekstrakcijai ant kratytuvo (1 h apie 120 aps./min). Apie 30 min. leidžiama atsiskirti sluoksniams. Viršutinį organinį sluoksnį pilame į 250-500 ml dalomąjį piltuvą ir tuomet organinė fazė praplaunama distiliuotu vandeniu, kad pasišalintų acetonas. Likusi organinė fazė surenkama į kolbą. Tuomet į ekstraktą dedama bevandenio natrio sulfato tiek, kiek reikia, jog surinktų mėginyje esantį vandenį.

Paimamos kolonėlės bei užkemšamos mažais vatos gumulėliais, kurie nustumiami į galą pipete. Ant vatos užberinama 6 g aliuminio oksido ir 2 g natrio sulfato.

Kolonėlės sustatomos į stovus, o po jomis pastatomos mažos stiklinėlės. Į kiekvieną kolonėlę įpilama ekstrahavimo tirpalo. Surinktas ekstraktas supilamas chromatografiniai analizei į buteliukus.

Naftos angliavandenilių koncentracijos buvo nustatomos naudojant dujų chromatografą „Shimadzu GC-2010“ su liepsnos jonizacijos detektoriumi.

Inžektavimo technika – ant kolonėlės, inžektavimo tūris: 1 – 3  $\mu$ l, kolonėlės ilgis – 12 m, vidinis kolonėlės diametras – 0,32 mm, skystoji fazė – BPX 5, plėvelės storis – 1  $\mu$ m, prieš kolonėlę – dezaktyvuoto lydyto silicio kapiliaras (2 m x 0,53 mm), nešančios dujos – vandenilis, nešančiųjų dujų slėgis – 100 kPa, kolonėlės termostato temperatūros programavimas: 80 °C – 1 min., 20 °C/min. iki 360 °C – 15 min., detektoriaus temperatūra – 360 °C, injektoriaus – 300 °C.

Integravimo parametrai: integruojamos dujų chromatogramos tarp n-dekano (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) ir tetrakontano (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>). Integravimas pradedamas tuoj po n-dekano piko foniniame signalo lygyje.

Užbaigiama integracija prieš pat n-tetrakontano piko pradžią tokiam pačiam foniniame signalo lygyje. Vizualiai patikrinamos visos chromatogramos ir įsitikinama, kad integracija atlikta teisingai. Chromatogramoje pažymima integravimo pradžia ir pabaiga.

Rezultatų apskaičiavimas: apskaičiuojamas naftos angliavandenilių indeksas pagal šią formulę:

$$5) w_h = \rho \cdot \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{w_s},$$

kur

$$6) \rho = \frac{A_s - b}{a},$$

čia:  $w_h$  – grunto mėginio angliavandenilių masės dalis, mg/kg sausos medžiagos;

$\square$  – ekstrakto angliavandenilių masės koncentracija, apskaičiuota pagal kalibravimo funkciją, mg/l;

$V_h$  – n-heptano ekstrakto kiekis, ml;

$f$  – praskiedimo koeficientas;

$m$  – analizei paimto mėginio kiekis, g;

$w_s$  – sausos medžiagos kiekis grunto mėginyje, %;

$A_s$  – mėginio ekstrakto integruotas pikų plotas, vienetai, priklausantys nuo prietaiso;

$a$  – kalibravimo funkcijos polinkis l/mg;

$b$  – y ašies atkirtimo plotas, vienetai, priklausantys nuo prietaiso.

### 3. REZULTATAI

Eksperimento metu bitumu užterštam gruntui valyti buvo pasirinktas cheminis valymo metodas. Gruntas buvo valomas naudojant keturis skirtingus cheminius oksidatorius: vandenilio peroksida, kalio permanganatą, Fentono tirpalą, ir modifikuoto Fentono tirpalą. Taipogi, kartu su oksidatoriais naudojama mikroorganizmų mitybinės terpės gerinimui pasirinktos NPK trąšos.

Skirtingų valymo metodų tyrimas atliekamas tam, kad išsiaiškinti, kurie priedai padeda efektyviausiai išvalyti gruntą nuo bitumo. Eksperimento metu norint įvertinti oksidantų įtaką bitumu užteršto grunto valymui buvo nustatytos dirvožemio fizinės ir cheminės savybės bei išsami naftos produktų (bendrieji, policikliniai aromatiniai angliavandeniliai) koncentracija grunte.

#### 3.1 Dirvožemio fizinių ir cheminių savybių nustatymo rezultatai

Nustatytas pradinis grunto pH – 7,7. Iš mokslinės literatūros žinome, kad biovalymas aktyviausias, kai pH yra tarp 6–8.[11] Tad mūsų grunto pH patenka į įprastų sąlygų režius ir užtikrina optimalias sąlygas valymui atlikti.

Dirvožemio tankio ir dirvožemio kietosios fazės tankio nustatymas reikalingas apskaičiuojant grunto poringumą. Grunto poringumas svarbus, nes tuščiose grunto vietose (porose) gali būti vandens su ištirpusiomis medžiagomis, dujomis bei deguonies. Šiose poruose esantys tirpalai sąveikauja su kietąja ir dujine grunto faze, taip sudarydami įvairias reakcijas. [33]

Tiriamo dirvožemio nustatytos fizinės savybės pateikiamos 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Dirvožemio fizinės savybės

Priemolio dirvožemio tankis	1,9 g/cm <sup>3</sup>
Dirvožemio kietosios fazės tankis	3,5 g/cm <sup>3</sup>
Dirvožemio poringumas	47,6%

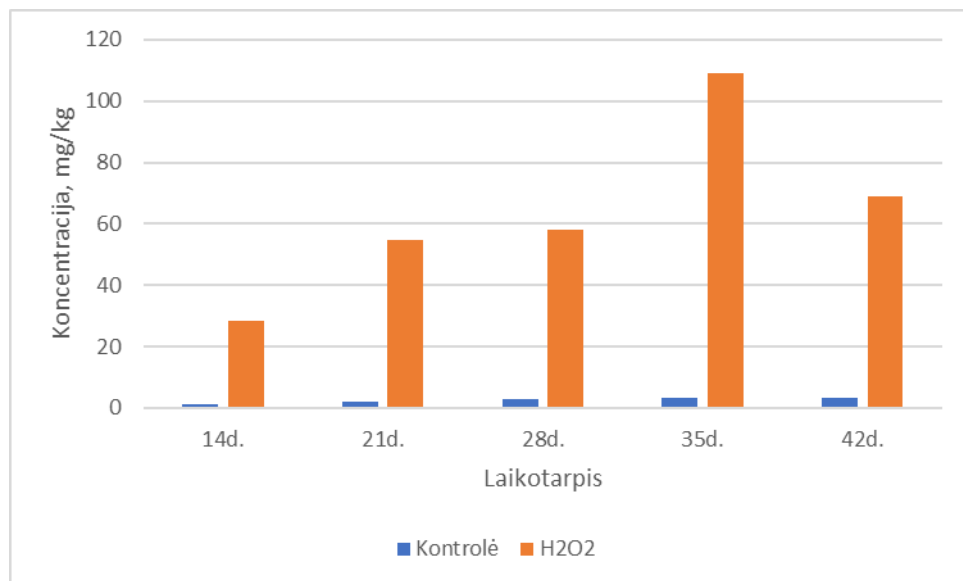
Dirvožemio tankis nurodo iš kokių medžiagų sudarytas gruntas. Tyrime naudoto priemolio tankis yra didesnis nei 1 g/cm<sup>3</sup>, o kietųjų dalelių tankis 3,5 g/cm<sup>3</sup>. Tai rodo, kad pamatinė uoliena susideda iš mineralų, turinčių didelį tankį. Tokiam gruntui vienas iš galimų valymo metodų – in situ metodas. Jei grunto kietųjų dalelių tankis būtų mažesnis nei 1 g/cm<sup>3</sup>, tuomet jame vyrautų didelis organinės medžiagos kiekis, o tai reiškia, kad į jį patekę įvairūs teršalai (naftos produktai, sunkieji metalai) surišami į nejudrius junginius, tuomet galima taikyti ex situ metodą. Didelis grunto poringumo procentas (47,6 %) parodo, kad gruntas turi daug porų, kurios reikalingos reakcijų efektyvumui jame. [33]

### 3.2 Bendrųjų naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas dirvožemyje

Bitumu užteršto dirvožemio valymas naudojant skirtingus cheminius oksidatorius truko 42 dienas. Tyrimo tikslas – nustatyti efektyviausiai bitumą skaidančius oksidatorius. Siekiant įvertinti cheminės oksidacijos rezultatus praėjus 14d. nuo tyrimo pradžios kas savaitę buvo matuojama bendroji naftos angliavandenilių koncentracija naudojant dujų chromatografą.

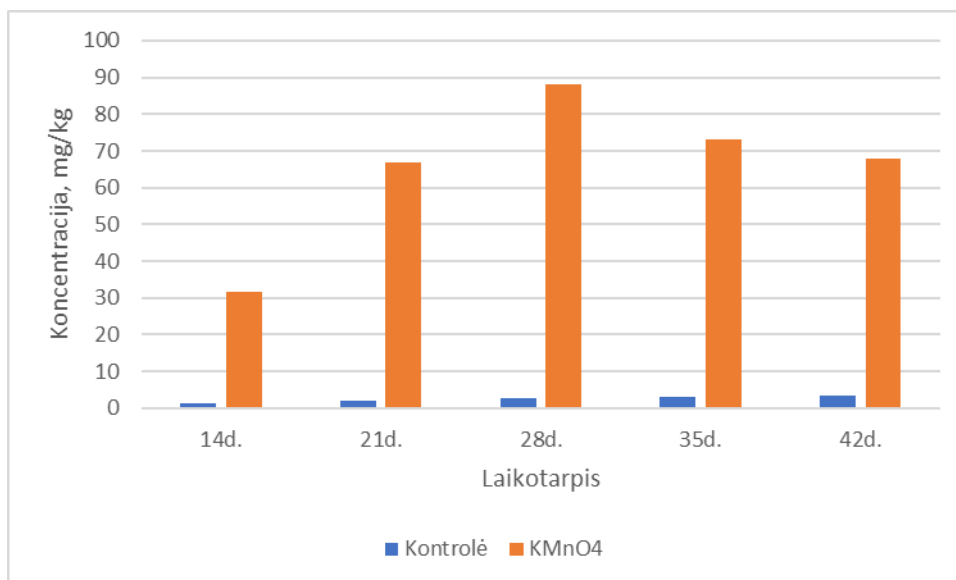
Naftos frakcijų analizei buvo naudojamas dujų chromatografas, kuris fiksuoja tik tas frakcijas, kurių molinė masė yra mažesnė nei  $C_{40}$ . Iš literatūros žinome, kad bitumą pagrinde sudaro didelės molinės masės angliavandeniliai, kur  $C > 40$ , tad taikant chromatografinį metodą tarp dekanolės ir n-tetrakantano, jie nepatenka į analizuojamas ribas. Tačiau naudojant cheminius oksidatorius bitumo valymui, jis pradeda skilti į mažesnės molinės masės junginius, kurie jau patenka į chromatografo spektrą ir rodo naftos produktų koncentraciją.

Žemiau 4,5,6,7,8 paveiksluose pateikiami dujų chromatografijos rezultatai matuojant bendrąją naftos angliavandenilių kiekį veikiant skirtingais oksidatoriais. Bandinių chromatogramas žr. 1 priede.



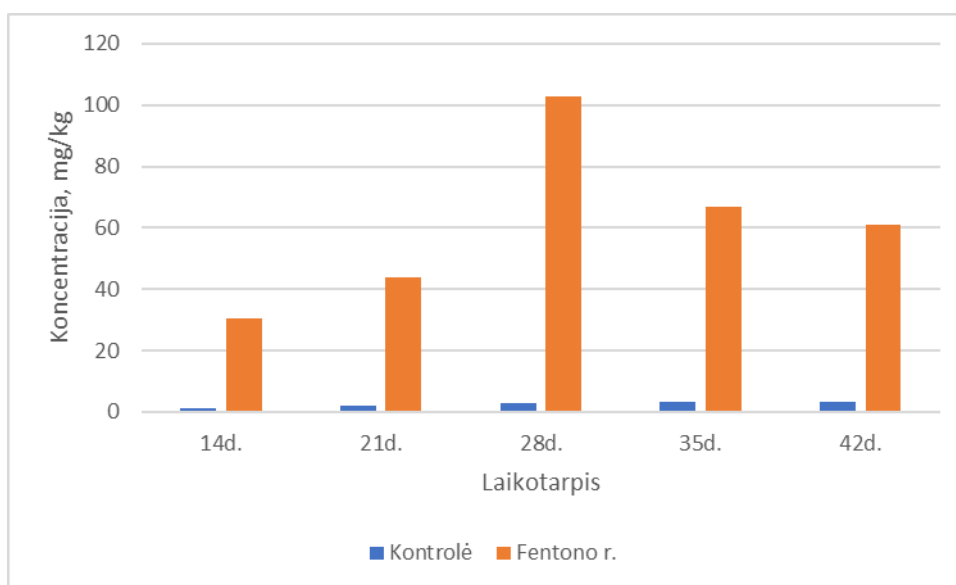
**4 pav.** Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant vandenilio peroksidą

Praėjus 14d. nuo eksperimento pradžios bitumą veikiant vandenilio peroksidu buvo matuojama naftos angliavandenilių koncentracija - nustatyta 28,4 mg/kg. Laikotarpiu tarp 21-28d. koncentracija kilo - atitinkamai 54,7 mg/kg ir 58 mg/kg. Naftos produktų koncentracija reikšmingai išaugo 35-tą eksperimento dieną – iki 109 mg/kg. Praėjus 42d. koncentracija pradėjo kristi – 69,2 mg/kg. Tai galėjo lemti prasidėjus biologinis skaidymas.



**5 pav.** Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant kalio permanganatą

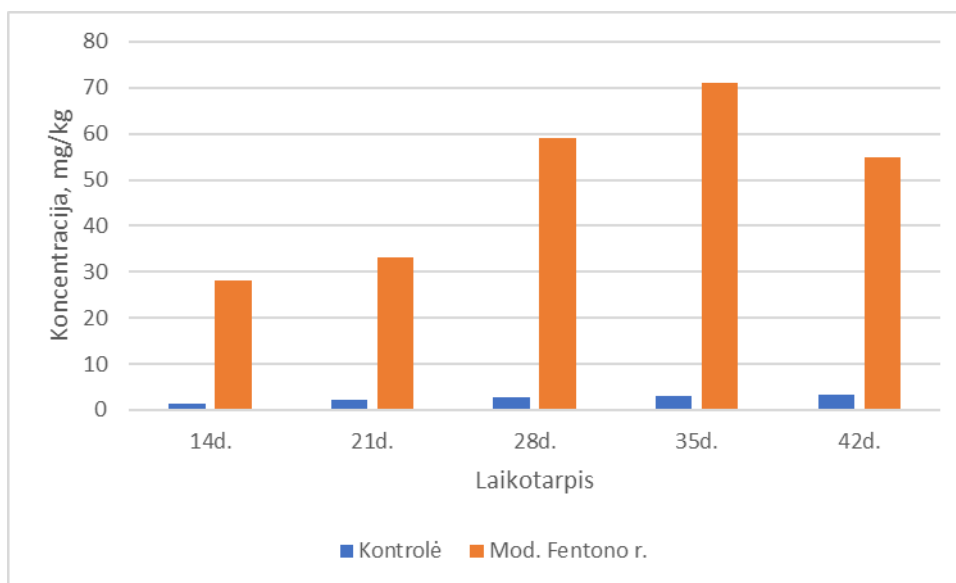
Praėjus 14d. nuo eksperimento pradžios bitumą veikiant kalio permanganatu buvo matuojama naftos angliavandenilių koncentracija - nustatyta 31,56 mg/kg. Naftos produktų koncentracija praėjus 21d. padidėjo iki 67,6 mg/kg, o 35-tą eksperimento dieną buvo užfiksuota didžiausia koncentracija – 88 mg/kg. Vėliau koncentracija krito – 35tą dieną iki 73,3 mg/kg, o 42-tą iki 68 mg/kg.



**6 pav.** Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant Fentono reagentą

Praėjus 14d. nuo eksperimento pradžios bitumą veikiant Fentono reagentu buvo matuojama naftos angliavandenilių koncentracija - nustatyta 30,4 mg/kg. Naftos produktų koncentracija praėjus 21d. padidėjo iki 44,8 mg/kg, o 35-tą eksperimento dieną buvo užfiksuota didžiausia

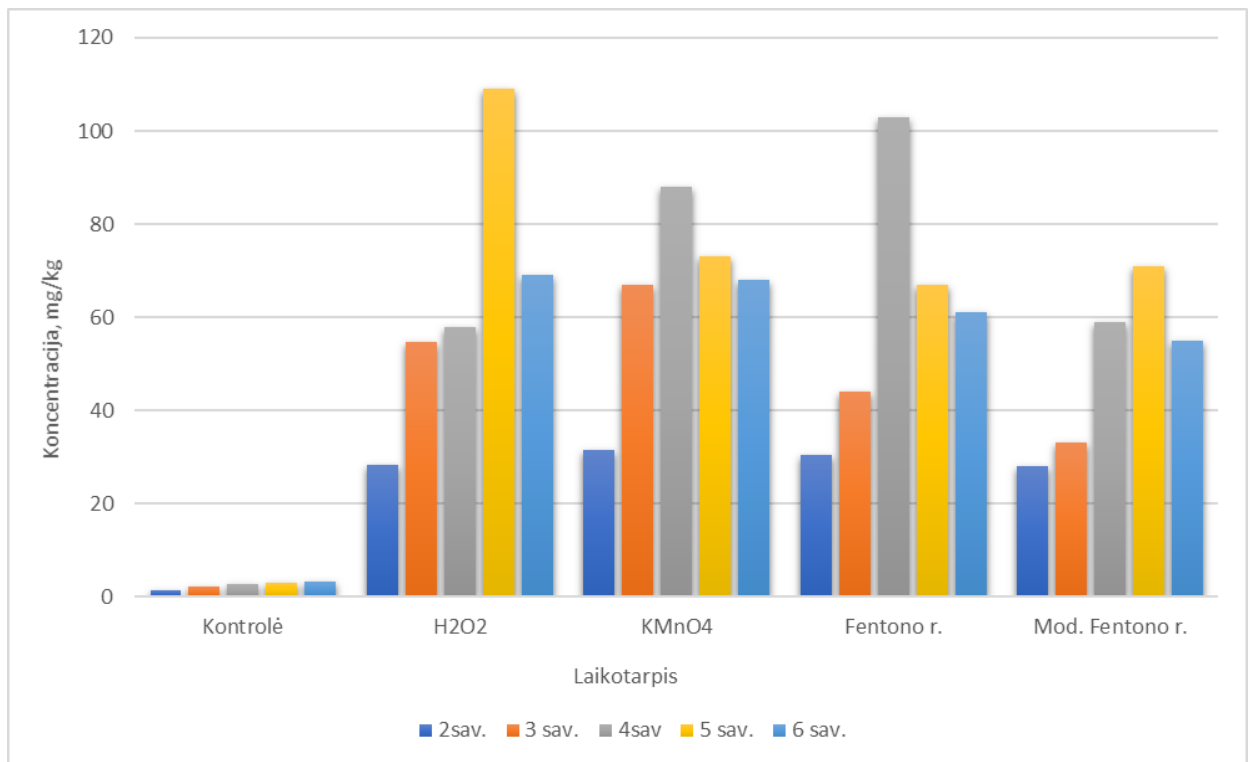
koncentracija – 103 mg/kg. Vėliau koncentracija krito – 35tą dieną iki 67,2 mg/kg, o 42-tą iki 61,5 mg/kg.



**7 pav.** Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant modifikuotą Fentono reagentą

Praėjus 14d. nuo eksperimento pradžios bitumą veikiant vandenilio peroksidu buvo matuojama naftos angliavandenilių koncentracija - nustatyta 28,8 mg/kg. Laikotarpiu tarp 21-28d. koncentracija kilo - atitinkamai 33,6 mg/kg ir 5,2 mg/kg. Naftos produktų koncentracija reikšmingai išaugo 35-tą eksperimento dieną – iki 71 mg/kg. Praėjus 42d. koncentracija pradėjo kristi – 55,9 mg/kg.

Žemiau (8pav.) pateikiamas bendras grafikas, kur kontrolinio mėginio rezultatai lyginami su mėginiais, kuriuose naudojami skirtingi oksidatoriai.



**8 pav.** Bendros naftos angliavandenilių koncentracijos kitimas naudojant skirtingus oksidatorius

Praėjus 14d. nuo eksperimento pradžios rezultatai rodo nedidelę naftos angliavandenilių koncentraciją visuose bandiniuose, išskyrus kontrolinį, kuriame nebuvo naudojami jokie cheminiai oksidatoriai. Didžiausia naftos angliavandenilių koncentracija (31,56 mg/kg) nustatyta III-ame bandinyje, kur oksidatorius – kalio permanganatas. Iš šių duomenų galima daryti išvadą, kad greičiausia pradinė naftos angliavandenilių skaidymo reakciją pasiekama kaip oksidatorių naudojant kalio permanganatą.

Po 21d. dujų chromatografo rezultatai parodė, kad II (vandenilio peroksidas) ir III (kalio permanganatas) bandiniuose bendra naftos angliavandenilių koncentracija padidėjo (atitinkamai 54,7 ir 67,2 mg/kg). Naftos angliavandenilių koncentracija kituose bandiniuose kilo nežymiai. Kontroliniame bandinyje nustatyti minimalūs angliavandenilių pėdsakai – 2,2mg/kg.

Per laikotarpį nuo 21d. iki 35d. naftos angliavandenilių koncentracija stipriai padidėjo III (kalio permanganatas) ir IV (Fentono tirpalas) bandiniuose, atitinkamai iki 88,3 mg/kg ir 103,6 mg/kg. Naftos angliavandenilių kiekis II bandinyje beveik nekito, o V-tame padidėjo iki 59,5 mg/kg.

Praėjus 42d. naftos angliavandenilių koncentracija reikšmingai išaugo II bandinyje (vandenilio peroksidas) – iki 109,3 mg/kg. III ir IV bandiniuose pastebėtas naftos angliavandenilių koncentracijos kritimas – atitinkamai 73,7 ir 67,2 mg/kg.

Praėjus 6 sav. pastebime, kad naftos angliavandenilių koncentracija grunte reikšmingai sumažėjo visuose bandiniuose. Tad galima daryti prielaidą, kad pirminį skaidymą atlieka oksidatoriai – jie suskaido bitumą iki mažesnės molinės masės junginių, o tada mikroorganizmai pradeda vartoti šiuos junginius kaip maistines medžiagas – todėl naftos angliavandenilių koncentracija ima mažėti.

Viso eksperimento metu mažiausi pokyčiai pastebimi I-ame (kontrolė) bandinyje, kadangi ten buvo naudojamos tik NPK trąšos, be cheminių oksidatorių. Praėjus 42d. po dirvožemio užteršimo šiame bandinyje buvo pastebėta didžiausia naftos angliavandenilių koncentracija – 3,3 mg/kg. Įvertinus eksperimento rezultatus galima teigti, kad savaiminis valymo metodas bitumui nėra tinkamas, nes tam reikia labai daug laiko, jog bitumas skiltų į mažesnės molinės masės junginius.

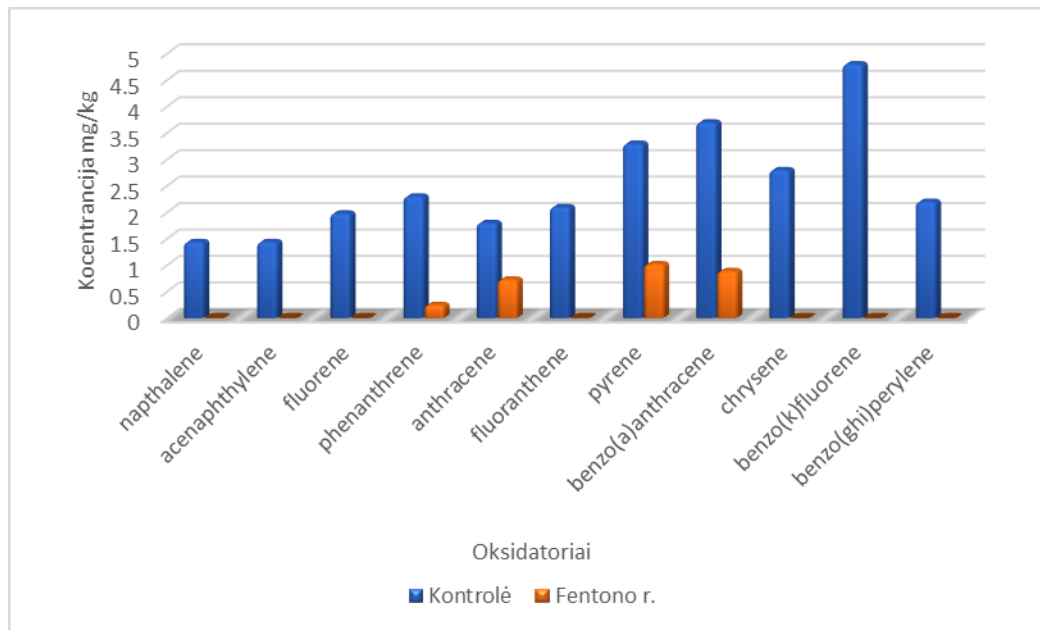
Mūsų kontrolės gautus rezultatus galima palyginti su Agarry [58] atliktu tyrimu, valant bitumu užterštu dirvožemį naudojant vien NPK trąšas. Savaiminio išsivalymo metu buvo suskaidyta vos 10.8 % naftos angliavandenilių. Eksperimentas truko 21-ą dieną.

Didžiausias bendras naftos angliavandenilių kiekis buvo nustatytas: II bandinyje (vandenilio peroksidas) praėjus 35d. – 109,3mg/kg ir IV bandinyje (Fentono r.) praėjus 28d. – 103,6 mg/kg.

Ojinnaka [60] Nigerijoje atliktame tyrime buvo naudotas Fentono tirpalas alyva užteršto grunto išvalymui esant skirtingiems pH. Reikšmingiausiai naftos produktų koncentracija sumažėjo rūgštinio pH sąlygomis. Bendrųjų naftos angliavandenilių kiekis sumažėjo iki 98%, o kai kurie net nebuvo aptinkami po cheminės oksidacijos.

### **3.3 Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracija dirvožemyje**

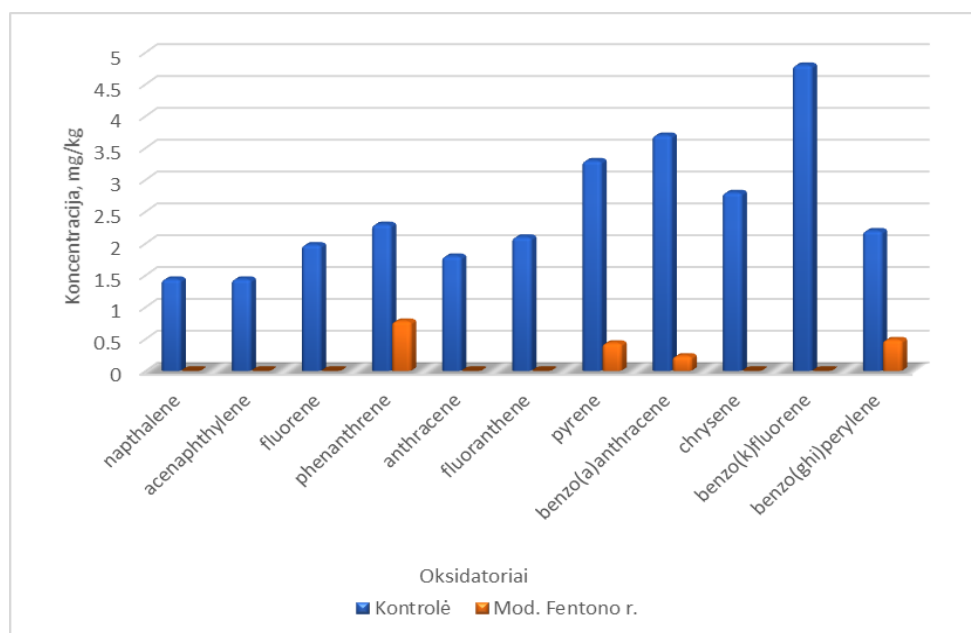
Žemiau 9,10,11,12 paveiksluose pateikiami dujų chromatografijos rezultatai lyginant policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekį kontroliniame mėginyje su mėginiais kur buvo naudojami skirtingi oksidatoriai. PAA koncentracija kontroliniame bandinyje buvo matuojama praėjus 14d. nuo eksperimento pradžios, o bandiniuose su skirtingais oksidatoriais – po 42d. Bandinių chromatogramas žr. 2 priede



**9 pav.** PAA koncentracijos kitimas naudojant Fentono reagentą

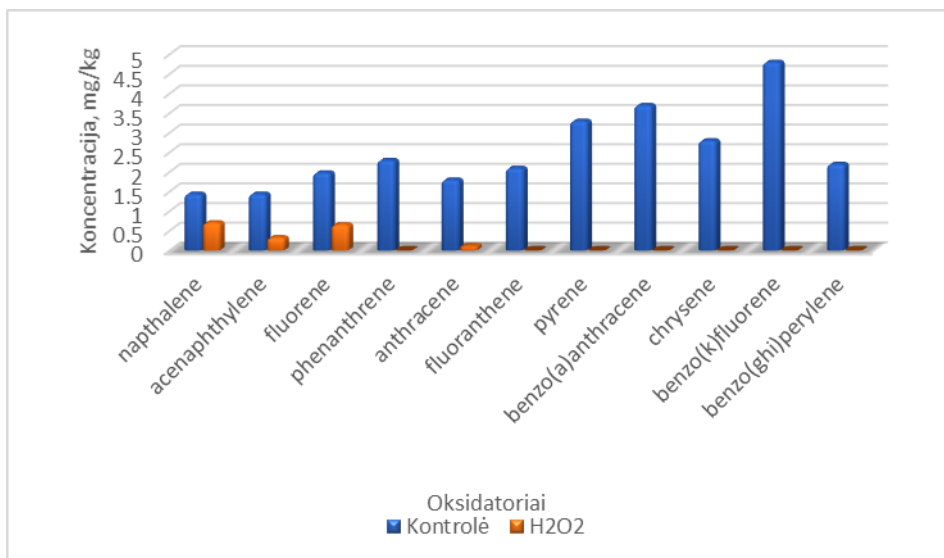
Praėjus 14d. nuo eksperimento pradžios kontroliniame bandinyje buvo nustatyta 11 skirtingų PAA junginių, o didžiausia koncentracija benzo(k)fluoreno junginio – 4.8 mg/kg. Atlikus cheminę oksidaciją (42d. nuo eksperimento pradžios) su Fentono reagentu buvo aptikti 4 PAA (phenanthrene, anthracene, pyrene, benzo(a)anthracene) junginiai. Jų koncentracija sumažėjo 88%.

Mūsų gautus rezultatus galima palyginti su Ojinnaka [60] Nigerijoje atliktu tyrimu valant alyva užterštą gruntą naudojant Fentono reagentą. Atlikus cheminę oksidaciją policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracija sumažėjo apie 96%.



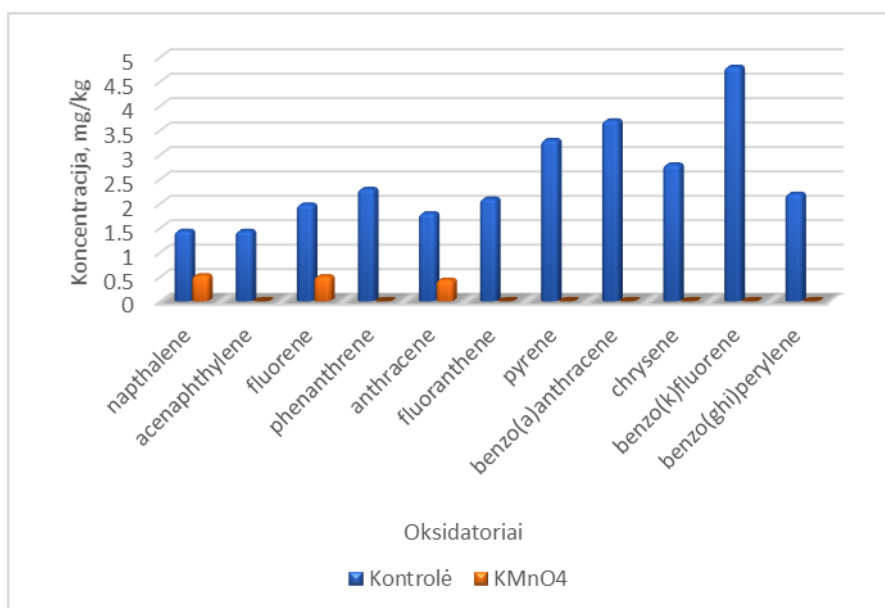
**10 pav.** PAA koncentracijos kitimas naudojant modifikuotą Fentono reagentą

Atlikus cheminę oksidaciją su modifikuotu Fentono reagentu buvo aptikti 4 PAA (phenanthrene, pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(ghi)perylene) junginiai. Phenanthrene pradinė koncentracija po oksidacijos krito nuo 2,3 mg/kg iki 0,78 mg/kg, pyrene nuo 3,3 mg/kg iki 0,437 mg/kg, benzo(a)anthracene nuo 3,7 mg/kg iki 0,234 mg/kg, benzo(ghi)perylene nuo 2,2 mg/kg iki 0,489 mg/kg.



**11 pav.** PAA koncentracijos kitimas naudojant vandenilio peroksidą

Atlikus cheminę oksidaciją naudojant vandenilio peroksidą buvo aptikti 4 PAA (naphthalene, acenaphthylene, fluorene, anthracene) junginiai. Jų koncentracija lyginant su kontroliniu mėginiu sumažėjo 93,5%.



**12 pav.** PAA koncentracijos kitimas naudojant kalio permaganatą

Atlikus cheminę oksidaciją naudojant kalio permanganatą buvo nustatyti 3 PAA (naphthalene, fluorene, anthracene) junginiai. Naphthalene pradinė koncentracija po oksidacijos krito nuo 1,44 mg/kg iki 0,53 mg/kg, fluorene nuo 1,98mg/kg iki 0,51 mg/kg, anthracene nuo 1,88 mg/kg iki 0,44 mg/kg.

Gautus rezultatus galima palyginti su Achugasim [21] Nigerijoje atliktu tyrimu valant alyva užterštą gruntą naudojant kalio permanganatą. Atlikus cheminę oksidaciją policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracija sumažėjo apie 98%. Lyginant kontrolinį mėginį su mėginiais, kur buvo naudojamas kalio permanganatas, autorius pastebėjom kad angliavandenilių skaidymo intesyvumui įtakos turi pH terpė, o efektyviausiai naftos angliavandeniliai skaidomi esant rūgščiam pH. Aromatiniai angliavandeniliai (PAA ir BTEX) buvo skaidomi efektyviai, tačiau oksidantas neužtikrino gero alifatinių angliavandenilių pašalinimo. Tai galima būtų aiškinti permanganatų reakcijos būdu, kuris apima elektronus, skirtingai nuo kitų oksidatorių, tokių kaip Fentono reagentas, ir persulfatus, kuriuose susidaro laisvieji radikalai.

Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad efektyviausi cheminiai oksidatoriai skaidantys policiklinius aromatinius junginius yra vandenilio peroksidas ir kalio permanganatas.

Šiems rezultatams pritaria Achugasim [21] ir Ojinnaka [60] atlikti tyrimai, kuriuose gruntas užterštas alyva buvo skaidomas kaip oksidatorius naudojant Fentono reagentą ir kalio permanganatą.

## IŠVADOS

1. Bitumu užterštam dirvožemiui išvalyti efektyviausia naudoti kompleksinį valymo metodą, kur panaudojamos cheminės ir biologinės valymo technologijos. Kadangi bitumą pagrinde sudaro didelės molinės masės angliavandeniliai, kur  $C > 40$ , vien biologinis valymas netinka, nes bitumą sudarantys junginiai yra neprieinami mikroorganizmų skaidymui. Todėl iš pradžių reikia atlikti cheminę oksidaciją siekiant suskaidyti bitumą iki mažesnės molinės masės junginių, kad būtų galima sėkmingai valymą užbaigti biologiniu būdu naudojant mikroorganizmus.
2. Atlikus eksperimentą didžiausias bendras naftos angliavandenilių kiekis buvo nustatytas II bandinyje (vandenilio peroksidas) praėjus 35d. – 109,3mg/kg ir IV bandinyje (Fentono r.) praėjus 28d. – 103,6 mg/kg. Kontroliniame bandinyje didžiausia aptikta koncentracija praėjus 42d. - 3,3mg/kg. Visuose bandiniuose, kur buvo naudojami cheminiai oksidatoriai, atsirado mikroorganizmų skaidymui prieinamų angliavandenilių.
3. Kontroliniame bandinyje buvo nustatyta 11 skirtingų PAA junginių, o didžiausia koncentracija benzo(k)fluoreno junginio – 4.8 mg/kg. Atlikus cheminę oksidaciją (praėjus 42d.) labiausiai PAA koncentracija sumažėjo naudojant kalio permaganatą ir vandenilio peroksidą - atitinkamai 94.7% ir 93.5%
4. Bitumu užterštą gruntą veikiant cheminiais oksidatoriais naftos angliavandeniliai pradeda skilti po 14-21d. Kai pasirodo mažesnės negu  $C_{40}$  molinės masės angliavandeniliai, cheminį valymą galima pakeisti biologiniu valymu, kuris yra pigesnis, bei draugiškesnis aplinkai.
5. Remiantis gautais rezultatais galime teigti, kad mūsų eksperimento sąlygomis efektyviausias cheminis oksidatorius valant bitumu užterštą dirvožemį yra vandenilio peroksidas. Įvertinus literatūrą, siekiant dar efektyvesnio bitumo skaidymo reikėtų rūgštinti dirvožemio terpę, kad pH būtų apie 3, bei kaip oksidatorių naudoti vandenilio peroksidą sumaišius su geležies sulfatu, taip pasigaminant Fentono reagentą.

## LITERATŪRA

1. Sposito G.; The Chemistry of Soils. 2008
2. Queensland government. Soils Explained. Prieiga per internetą <<https://www.qld.gov.au/environment/land/management/soil/soil-explained/forms#:~:text=Soil%20is%20the%20thin%20layer,which%20interact%20slowly%20yet%20constantly>> [žiūrėta 2012-11-14]
3. Pouyat, Richard; Groffman, Peter; Yesilonis, Ian; Hernandez, Luis (2002). "Soil carbon pools and fluxes in urban ecosystems"
4. Davidson, Eric A.; Janssens, Ivan A. (2006). "Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change"
5. Powlson, David (2005). "Climatology: will soil amplify climate change?"
6. Baltrėnas, P; Butkus, D.; Oškėnis, V.; Vasarevičius, S.; Zigmontienė, A. 2008. Aplinkos apsauga. Vadovėlis. Vilnius: Technika.
7. Lietuvos Respublikos Seimo nutarimas 2015-04-16 Nr. XII-1626 „Dėl nacionalinės aplinkos apsaugos strategijos patvirtinimo“ (TAR 2015-04-24, i. k. 2015-06178). Paskutinis pakeitimas: Nr. XII-2384, 016-05-19; TAR 2016-06-01 i. k. 2016-14545.
8. Juknys, R. 2002. Aplinkotyros pagrindai. Paskaitų medžiaga. Kaunas: Vytauto Didžiojo Universitetas, 209-225 p.
9. Brazauskienė D. M. 2004. Agroekologija ir chemija. Kaunas. 138 p.
10. Jankevičius, K.; Liužinas, R. 2003. Aplinkos biologinis valymas. Vilnius: Apyaušris, 17-20 p.
11. Briassoulis, D. - Mistriotis, A. Key parameters in testing biodegradation of bio-based materials in soil. In Chemosphere. 2018. Vol. 207.
12. Nelson MD, Parker BL, Torna A, Chery JA and Loomer D (2001). Geochemical reactions resulting from insitu oxidation of PCE-DNAPL by potassium permanganate in a sandy aquifer. Environ. Sci Technol., 35(6): 1266-1275
13. Siegrist RL, Michael AU, Olivia RW, Michelle LC and Kathryn SL (2001). Principles and Practice of Insitu Chemical Oxidation Using Permanganate. Battelle Press, Columbus Ohio.2001. 1-11.

14. Damm JH, Christopher HR, Roberts MK and Kayleen PW (2002). Kinetics of oxidation of methyl tertiary butyl ether by potassium permanganate. *Water Res.*, 36: 3638-3646.
15. Januševičiūtė D., Marcinonis A., Janulevičius S., Meištininkas R., Samosionokas J. 2015. *Cheminėmis medžiagomis užteršto grunto ir požeminio vandens valymo metodai*. Vilnius: UAB „Grot“, 128 p.
16. Biology Libretexts. 16: Microbial Ecology prieiga per internetą <<https://bio.libretexts.org/@go/page/12361?pdf>> [žiūrėta 2020-12-11]
17. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., Nitter S., Pregger T., Pfeiffer H., Friedrich R. 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*. Vol. 41, 38 p.
18. Zvilnaitė, J.; Tričys, V.; Dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais tyrimas. Šiaulių universitetas, Technologijos fakultetas
19. Amanante D (2002). Applying in-situ chemical oxidation. *Poll. Eng.*, 1:40-42
20. Karpenko O, Lubenets V, Karpenko E, Novikov V (2009). Chemical oxidants for remediation of contaminated soil and water. A review. *Chem., Technol.*, 3 (1): 41- 45
21. Achugasim, O. Ojinnaka C. M and Osuji L. Potassium permanganate as an oxidant in the remediation of soils polluted by Bonny light crude oil. *Sky Journal of Soil Science and Environmental Management* Vol. 3(2), pp. 4 - 19, February, 2014
22. <https://ourworldindata.org/oil-spills> [žiūrėta 2020-11-17]
23. Fingas, M. *The Basics of Oil Spill Cleanup*. 3rd. Ed. [s.l.]: CRC Press, 2012. 286 p.
24. Prieiga per internetą <[http://gyvensena.sveikas.lt/lt/ekologija/nafta\\_mums\\_nekenksminga/](http://gyvensena.sveikas.lt/lt/ekologija/nafta_mums_nekenksminga/)> [žiūrėta 2020-12-01]
25. *Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation* by Muhammad Aqeel Ashraf, Mohd. Jamil Maah and Ismail Yusoff
26. Kadūnas K., Lietuvos geologijos tarnyba. 2012. Užterštų teritorijų poveikio vertinimas. Lietuvos geologijos tarnybos 2011 metų veiklos rezultatai. Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba, P. 34-37.
27. Marcinonis A. Naftos produktais užterštų žemės gelmių valymas Lietuvoje. Galimybės,

- nauda ir poreikis. UAB „Grotą“, 7 p.
28. Filatov, D.A. et al. Microbiological Oxidation of High Viscosity Bitumen in Soil. In Eurasian Chemico-Technological Journal. 2018. Vol. 20, p. 159.
  29. Fingas, M. Oil Spills and Response. In: Dhanak. Ed. [s.l.]: Springer Handbook of Ocean Engineering. Springer Handbooks. Springer, Cham, 2016.
  30. Lietuvos higienos norma HN 60:2004 pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje // Valstybės žinios. 2004, Nr. 41-1357
  31. H.C.A Brandt, P.C de Groot, Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt, Water Research, Volume 35, Issue 17, 2001, Pages 4200-4207,
  32. Madison, B.N. et al. Cold Lake Blend diluted bitumen toxicity to the early development of Japanese medaka. In Environmental Pollution 2017. Vol. 225, p. 579–586.
  33. Nadzeikienė, J. Aplinkos apsaugos inžinerija/Mokomoji knyga. [s.l.]: Akademija: Aleksandro Stulginskio universitetas, 2012. 122 p.
  34. Jankevičius K., L.Kalėdienė, R.Liužinas, A.Lugauskas, A.Valickas. Naftą oksiduojančių mikroorganizmų preparato gamybos principai. Aplinkos biologinis valymas. Monografija. Sud. K.Jankevičius, R.Liužinas, V.: Apyaušris, 2003, 122-127.
  35. Radienė, R., Kadūnas, K. Užterštų teritorijų poveikio vertinimo 2008–2015 m. rezultatai. Lietuvos geologijos tarnyba. Galutinė ataskaita. Vilnius: 2015. 64p.
  36. Liužinas R. 2004. Nafta ir jos produktais užteršto grunto valymo ir dirvožemio atstatymo problemos. 7- osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities“ aplinkos apsaugos inžinerijos sekcijos medžiaga. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. P. 13-21.
  37. Grigiškis S.; Žunda G.; Čipinytė V. 2002. Užteršto grunto valymo būdai.
  38. Juodkasis, V., Marcinonis, A. 2008. Aplinkos hidrogeologija. Vilnius, 181 p. Jučas, P. 1992. Degalai ir tepalai. Vilnius: Mokslas, 252 p.
  39. Safemanmin. Safe management of mining waste and waste facilities sixth framework programme report. Prieiga per internetą: <https://cordis.europa.eu/project/id/44126/reporting/de> [žiūrėta 2020-12-01]
  40. Dadrasnia., A. Remediation of Contaminated Sites. In SHAHSAVARI, N.Sud. Rijeka:

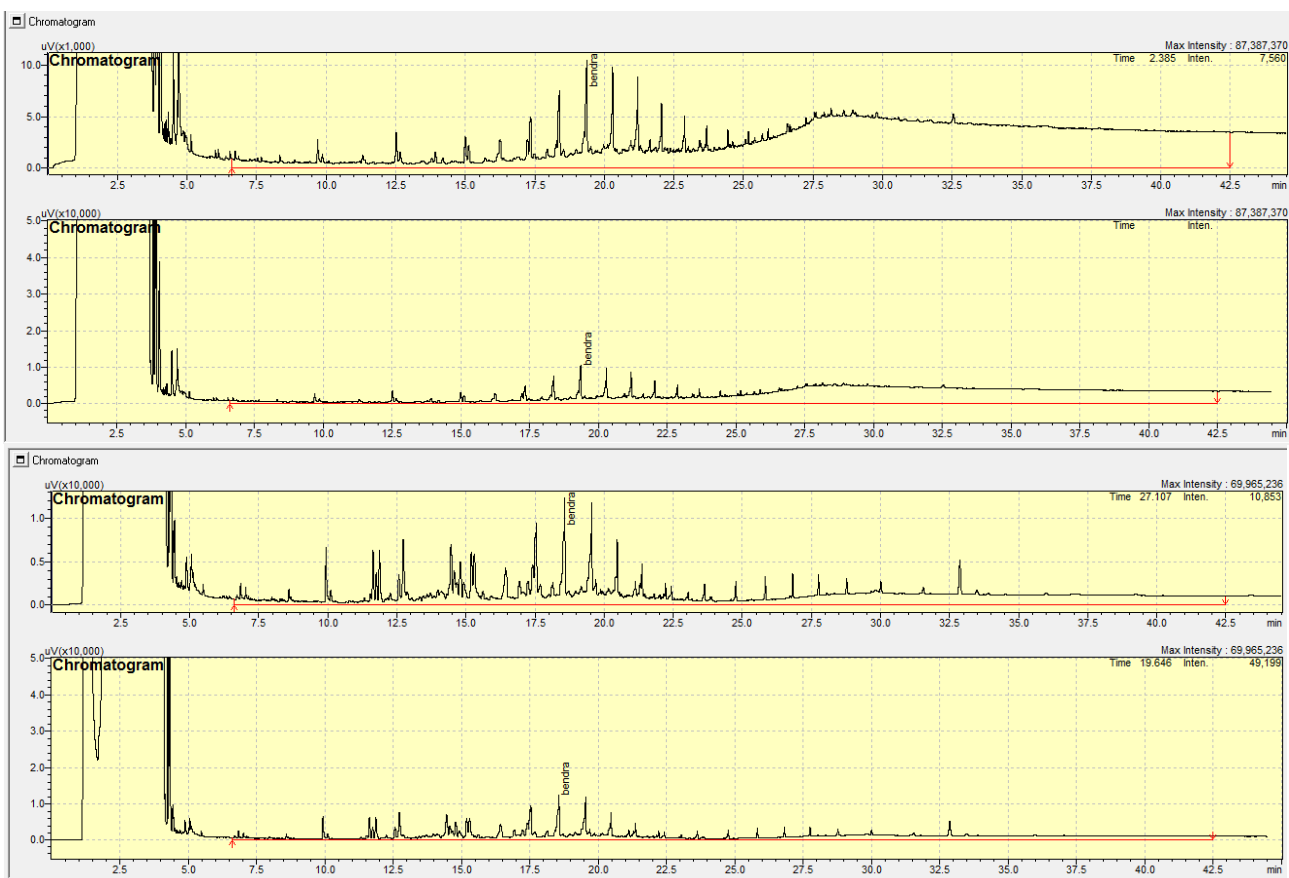
41. Lietuvos geologijos tarnyba. Užterštų teritorijų valymo metodų apžvalga. Ataskaita. Vilnius: 2009. 61p.
42. Lim, M.W. et al. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. In *Marine Pollution Bulletin*. 2016. Vol. 109, no. 1, p. 14–45.
43. Goi, A. et al. Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil. In *Ozone: Science & Engineering 2006*. Vol. 28, no. 1, p. 37–46.
44. Bahmani, F. et al. The Effect of Moisture Content Variation on the Bioremediation of Hydrocarbon Contaminated Soils: Modeling and Experimental Investigation. In *Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 05.
45. Guarino, C. et al. Assessment of three approaches of bioremediation (Natural Attenuation, Landfarming and Bioaugmentation – Assisted Landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil.
46. Sharma, B. et al. Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: A review. In *Journal of Environmental Management*
47. Roy, A. et al. Biostimulation and bioaugmentation of native microbial community accelerated bioremediation of oil refinery sludge. 2018
48. Goteborg Energi. 2002. Soil Bioremediation: In – Situ vs. Ex – situ (costs, Benefits and Effects). Report prepared by WSP.
49. O'Brien, P.L. et al. Daytime Surface Energy Fluxes over Soil Material Remediated Using Thermal Desorption. In *Agrosystems, Geosciences & Environment*
50. Gan, S. et al. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
51. Alexander M., 1994. Biodegradation and bioremediation. USA: Academic Press, 453 p.
52. Atlas R. M. 1981. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective. *Microbiological Reviews*. No. 45, P. 180 – 209.
53. Jankaitė A. 2007. Sunkiųjų metalų pakelėse tyrimai ir įtakos aplinkai vertinimas. Daktaro disertacijos rankraštis. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Vilnius: 158 p.

54. Lysovienė J. 2013. Tarša veikiamų vidurio Lietuvos reguliuotų upelių savaiminis apsivalymas sausmečio laikotarpiu. Daktaro disertacijos rankraštis. Aleksandro Stulginskio universitetas. Kaunas: 93 p.
55. Sam, A.-M. et al. The Application of Air-Sparging, Soil Vapor Extraction and Pump & Treat for Remediation of a Diesel-Contaminated Fractured Formation. In *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 2009. Vol. 31.
56. Pazos, M. et al. Hybrid Technologies for the Remediation of Diesel Fuel Polluted Soil. In *Chemical Engineering and Technology*. 2011. Vol. 34, p. 2077–2082.
57. Lu, M. et al. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation.
58. Agarry, S. Biodegradation of Bitumen in Soil and Its Enhancement by Inorganic Fertilizer and Oxygen Release Compound: Experimental Analysis and Kinetic Modelling. In *Journal of Microbial & Biochemical Technology*. 2014. Vol. s1.
59. Jinmin C., Zhengfeng H., Mingqiao Z., Review on catalytic oxidation degradation of oil-contaminated soil by Fenton-like reagent
60. Ojinnaka C., Osuji L., Achugasim O., Remediation of hydrocarbons in crude oil contaminated soils using Fenton's reagent
61. Goi A., Trapido M., and Kulik N., Contaminated Soil Remediation with Hydrogen Peroxide Oxidation
62. Wang T., Guangzhou Q., Qihong S., Dongli L., Shibin H., Formation and roles of hydrogen peroxide during soil remediation by direct multi-channel pulsed corona discharge in soil
63. Chia-Hsien Y., Ku-Fan C., Chih-Ming K., Shu-Hao L., Ting-Yu C., Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants
64. LST ISO 10390. Dirvožemio kokybė. pH nustatymas (ISO 10390:2005).
65. LST EN ISO 17892-2. Geotechniniai tyrinėjimai ir bandymai. Laboratoriniai grunto bandymai. 2 dalis. Tūrinio tankio nustatymas (ISO 17892-2:2014).
66. LST EN ISO 16703. Dirvožemio kokybė. Angliavandenilių nuo C10 iki C40 kiekio nustatymas naudojant dujų chromatografiją (ISO 16703:2004).

# PRIEDAI

## 1 Priedas

### Bendrųjų naftos angliavandenilių koncentracijos chromatogramos



## 2 Priedas

### Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijos chromatogramos

