



**Kauno technologijos universitetas**

Aplinkos inžinerijos institutas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

# **Sunkiaisiais naftos produktais užteršto grunto valymo technologijų vertinimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Eglė Vincenta Butkevičiūtė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Audronė Žukauskaitė**

Vadovė

**Prof. dr. Žaneta Stasiškienė**

Konsultantė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Aplinkos inžinerijos institutas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

# **Sunkiaisiais naftos produktais užteršto grunto valymo technologijų vertinimas**

Baigiamasis magistro projektas

Darnus valdymas ir gamyba (6213EX001)

---

**Eglė Vincenta Butkevičiūtė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Audronė Žukauskaitė**

Vadovė

**Prof. dr. Žaneta Stasiškienė**

Konsultantė

**Dr. Daina Kliaugaitė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Aplinkos inžinerijos institutas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Eglė Vincenta Butkevičiūtė

## **Sunkiaisiais naftos produktais užteršto grunto valymo technologijų vertinimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Eglė Vincenta Butkevičiūtė, baigiamasis projektas tema „Sunkiaisiais naftos produktais užteršto grunto valymo technologijų vertinimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

Eglė Vincenta Butkevičiūtė. Sunkiaisiais naftos produktais užteršto grunto valymo technologijų vertinimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė prof. dr. Audronė Žukauskaitė, konsultantė prof. dr. Žaneta Stasiškienė; Kauno technologijos universitetas, Aplinkos inžinerijos institutas; Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03) – pagrindinė, Gamybos inžinerija (E10), Verslas (L01), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: gruntas, biovalymas, cheminė oksidacija, būvio ciklo vertinimas, bitumas, tarša.

Kaunas, 2020. 69 p.

## Santrauka

Transportuojant, saugant, gamybos metu ar netikėtai išsiliejus naftai, gruntas užteršiamas. Užterštą gruntą būtina valyti, kol naftos produktai neprasiskverbė į gruntinius vandenius ir jų neužteršė. Biologiniai nafta ir jos produktais užteršto grunto valymo būdai yra vieni iš dažniausiai naudojamų. Sunkieji naftos produktai, tokie kaip bitumas, yra neprieinami mikroorganizmų skaidymui, todėl naudojamas papildomas metodas (cheminė oksidacija), tam kad paversti teršalus į mažiau pavojingus arba visiškai nepavojingus junginius cheminėmis reakcijomis, o valymas pabaigiamas biologiniu būdu. Tyrimo tikslas įvertinti galimybę sukurti kompleksinius technologinius principus, derinant cheminę oksidaciją ir biologinį valymą. Išsikelti uždaviniai: išnagrinėti, mokslinę ir praktinę literatūrą, apie grunto taršą naftos produktais ir grunto valymo metodus, atlikti tyrimus siekiant sukurti technologinius principus bitumu užteršto grunto valymui, atlikti naudojamų oksidatorių būvio ciklo vertinimą, parenkant draugiškiausius aplinkai oksidatorius. Šio tyrimo objektas bitumu užterštas gruntas. Atliekant tyrimą, gruntas yra laboratorinėmis sąlygomis užteršiamas bitumu ir panaudojant aštuonias skirtingas technologijas bitumas suardomas iki mikroorganizmams prieinamų darinių. Bitumo skaidymui panaudojamos NPK trąšos, vandenilio peroksidas, kalio permanganatas, Fentono ir modifikuoto Fentono tirpalai, natrio tiosulfatas bei kai kurių šių medžiagų mišiniai. Norint įvertinti eksperimento rezultatus atliekami drėgmės, pH, granulimetrinės sudėties, grunto tankio ir naftos angliavandenilių matavimai. Po inventorinės analizės atliekamas būvio ciklo vertinimas. Būvio ciklo vertinimas dar nebuvo atliktas bitumu užterštam gruntui ir nėra tyrimų, kurie lygintų integruotų biologinių ir cheminių technologijų tarpusavyje, panaudojant skirtingus oksidatorius. Rezultatai parodė, kad daugelyje scenarijų aukščiausia pH reikšmė sutapo su didžiausia naftos angliavandenilių koncentracija. O didžiausią naftos angliavandenilių koncentraciją pastebėta scenarijuje su kalio permanganatu 28 tyrimo dieną, o mažiausia su NPK trąšomis, nes jos neskaido bitumo. Atlikus būvio ciklą panaudojant OpenLCA ReCiPe metodą visuose 18 poveikio aplinkai kategorijų, mažiausią įtaką darė scenarijus su kalio permanganatu, o didžiausią scenarijus su modifikuotu Fentono tirpalu. Visi panaudoti oksidatoriai gali būti naudojami valant bitumu užterštą gruntą, bet aplinkai draugiškiausia ir efektyviausia technologija yra atliekant cheminę oksidaciją kalio permanganatu ir toliau tęsiant grunto valymą aplinkai draugišku biologiniu būdu.

Eglė Vincenta Butkevičiūtė. Assessment of Technologies for Cleaning Soil Contaminated With Heavy Oil Products. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Audronė Žukauskaitė, consultant prof. dr. Žaneta Stasiškienė; Institute of Environmental Engineering; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03) – main study field, Production and Manufacturing Engineering (E10), Business (L01), Engineering Sciences.

Keywords: soil, bio-treatment, chemical oxidation, life cycle assessment, bitumen, pollution.

Kaunas, 2020. 69 p.

### **Summary**

Soil is contaminated during transport, storage, production or unexpected oil spills. Contaminated soil must be cleaned until oil products have penetrated groundwater and contaminated it. Biological methods of cleaning soil contaminated with oil and its products are among the most commonly used. Heavy oil products, such as bitumen, are inaccessible to the decomposition of microorganisms, so an additional method (chemical oxidation) is used to convert pollutants into less hazardous or completely non-hazardous compounds by chemical reactions, and the purification is completed biologically. The aim of the study to evaluate the possibility of developing complex technological principles by combining chemical oxidation and biological treatment. The objectives: to examine the scientific and practical literature on soil pollution with oil products and soil cleaning methods, to carry out research to develop technological principles for the cleaning of bitumen-contaminated soil, to carry out life cycle assessment of oxidizers used, selecting the most environmentally friendly oxidizers. The object of this study is bitumen-contaminated soil. During the research, the soil is contaminated with bitumen under laboratory conditions and, using eight different technologies, the bitumen is broken down to formations accessible to microorganisms. NPK fertilizers, hydrogen peroxide, potassium permanganate, solutions of Fenton and modified Fenton, sodium thiosulphate and mixtures of some of these substances are used for the decomposition of bitumen. To evaluate the results of the experiment, the measurements of moisture, pH, the particle size distribution, the soil density and the petroleum hydrocarbons are performed. After the inventory analysis, a life cycle assessment is performed. The life cycle assessment has not yet been performed for bitumen-contaminated soil and there are no studies comparing integrated biological and chemical technologies using different oxidants. The results showed that in most scenarios, the highest pH value coincided with the highest concentration of petroleum hydrocarbons. And the highest concentration of petroleum hydrocarbons was observed in the scenario with potassium permanganate on day 28 of the research, and the lowest with NPK fertilizers because they do not decompose bitumen. After the life cycle using the OpenLCA ReCiPe method in all 18 environmental exposure categories, the scenario with potassium permanganate had the least impact and the scenario with the modified Fenton solution had the largest impact. All of used oxidizers can be used to clean bitumen-contaminated soil, but the most environmentally friendly and efficient technology is to carry out chemical oxidation with potassium permanganate and continue to clean the soil in an environmentally friendly biological way.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>7</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>11</b>
1.1. Grunto savybės ir reikšmingumas ekosistemoje .....	11
1.2. Grunto taršos problematika .....	13
1.2.1. Grunto tarša nafta ir jos produktais Lietuvoje ir pasaulyje analizė.....	14
1.2.2. Grunto tarša sunkiaisiais naftos produktais.....	17
1.3. Teisinių aspektų analizė .....	18
1.4. Grunto valymo technologijų įvertinimas panaudojant būvio ciklo vertinimą.....	19
1.4.1. Poveikio aplinkai vertinimo metodo pasirinkimas.....	22
1.5. Grunto užteršto nafta ir jos produktais valymo metodų analizė.....	23
1.5.1. Grunto valymas pasaulyje naudojant cheminę oksidaciją.....	30
1.5.2. Veiksniai darantys įtaką biologiniam valymui .....	33
1.6. Atitikimas su darnaus vystymosi tikslais .....	34
<b>2. Tyrimo metodika .....</b>	<b>35</b>
2.1. Eksperimento atlikimo sąlygos ir schema .....	35
2.2. Grunto drėgmės ir pH nustatymo metodikos.....	37
2.3. Grunto tankio ir kietosios fazės tankio nustatymo metodikos bei poringumo apskaičiavimas	37
2.4. Granulimetrinės sudėties ir granulimetrinių dalelių frakcijų santykinio kiekio nustatymo metodikos .....	38
2.5. Naftos produktų koncentracijos grunte nustatymo metodika.....	39
2.6. Būvio ciklo vertinimas .....	41
<b>3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas .....</b>	<b>47</b>
3.1. Grunto pH nustatymo rezultatai .....	47
3.2. Grunto granulimetrinės sudėties, tankio ir grunto dalelių tankio bei poringumo nustatymo rezultatai .....	48
3.3. Naftos produktų koncentracijos kitimas grunte.....	49
3.4. Būvio ciklo vertinimo rezultatai.....	52
<b>Išvados .....</b>	<b>61</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>62</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>67</b>
1 priedas. Eksperimento priežiūros grafikai.....	67

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Grunto dalelių frakcijos [30].....	12
<b>2 lentelė.</b> Skirtingų kuro rūšių savybės ir poveikis <sup>[13]</sup> .....	16
<b>3 lentelė.</b> Teisės aktai susiję su grunto valymu ir monitoringu.....	19
<b>4 lentelė.</b> Pagrindiniai angliavandeniliais užteršto grunto valymo būdai <sup>[17]</sup> .....	25
<b>5 lentelė.</b> Grunto valymo technologijų aprašymai.....	41
<b>6 lentelė.</b> Grunto valymo scenarijai.....	43
<b>7 lentelė.</b> Medžiagų sunaudojimas valymo technologijose.....	44
<b>8 lentelė.</b> Grunto granulimetrinė sudėtis.....	48

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Potencialiai užterštos teritorijos Lietuvoje <sup>[72]</sup> .....	14
<b>2 pav.</b> Inventorizuoti potencialūs taršos židiniai <sup>[61]</sup> .....	15
<b>3 pav.</b> Naftos išsiliejimai pasaulyje [7].....	16
<b>4 pav.</b> Eksperimento schema .....	36
<b>5 pav.</b> Užteršto grunto valymo procesų supaprastinta schema .....	43
<b>6 pav.</b> Užteršto grunto valymo procesų supaprastinta diagrama su įėjimais ir išėjimais.....	44
<b>7 pav.</b> Grunto pH kitimas eksperimento metu .....	47
<b>8 pav.</b> Naftos produktų koncentracijos grunte .....	49
<b>9 pav.</b> Naftos angliavandenilių koncentracijos priklausomybė nuo pH: a) I scenarijus; b) II scenarijus; c) III scenarijus; d) IV scenarijus .....	51
<b>10 pav.</b> Naftos angliavandenilių koncentracijos priklausomybė nuo pH: a) V scenarijus; b) VI scenarijus; c) VII scenarijus; d) VIII scenarijus .....	51
<b>11 pav.</b> Grunto valymo būdų palyginimas: a) Smulkių kietųjų dalelių susidarymas, kg PM 2.5 ekviv.; b) iškastinių išteklių trūkumas, kg naftos ekviv.; c) gėlo vandens ekotoksiškumas, kg 1,4 - DCB- ekviv.; d) gėlo vandens eutrofikacija, kg P ekviv.....	53
<b>12 pav.</b> Grunto valymo būdų palyginimas: a) Klimato atšilimo potencialas, kg CO <sub>2</sub> -ekviv.; b) toksiškumas žmonėms: keliantys vėžinius pakitimus kg 1,4 - DCB- ekviv.; c) toksiškumas žmonėms: keliantys ne vėžinius pakitimus, kg 1,4 - DCB- ekviv.; d) jonizuojanti radiacija, kBq Co-60 ekviv. ....	55
<b>13 pav.</b> Grunto valymo būdų palyginimas: a) Žemės panaudojimas, m <sup>2</sup> a pasėlio ekviv.; b) jūros ekotoksiškumas, kg 1,4 - DCB- ekviv.; c) jūros eutrofikacija, kg N ekviv.; d) mineralinių medžiagų trūkumas, kg Cu ekviv. ....	56
<b>14 pav.</b> Grunto valymo būdų palyginimas: a) Ozono formavimasis (žmonių sveikata), kg NO <sub>x</sub> ekviv.; b) ozono formavimasis (sausumos ekosistemos), kg NO <sub>x</sub> ekviv.; c) Stratosferinio ozono nykimas, kg CFC11 ekviv.; d) vandens sunaudojimas, m <sup>3</sup> .....	57
<b>15 pav.</b> Grunto valymo būdų palyginimas: a) sausumos rūgštėjimas, kg SO <sub>2</sub> – ekviv., b) sausumos ekotoksiškumas, kg 1,4 DB - ekviv.....	58
<b>16 pav.</b> Visų potencialaus poveikio aplinkai kategorijų palyginimas.....	59



## **Santrumpų ir terminų sąrašas**

### **Santrumpos:**

BCV – būvio ciklo vertinimas;

NPK – azoto fosfato ir kalio chlorido trąšos;

## Įvadas

Vis didėjanti susirūpinimas aplinkos apsauga bei grunto tarša angliavandeniliais, paskatino atlikti tyrimą, kuriame būtų ištarta, kokį poveikį aplinkai daro grunto valymo technologijos pasirinkus skirtingus oksidatorius bei kuris iš galimų scenarijų yra draugiškiausias aplinkai ir efektyviausiai suskaido bitumą. Nors šiuo metu atliekų prevencija yra itin svarbi, jau seniai susidariusių teršalų problema taip pat turi būti sprendžiama nesudarant antrinių teršalų bei pasirenkant valymo technologijas, kuriomis būtų sutaupomi resursai ir energija.

Transportuojant, saugant, gamybos metu ar netikėtai išsiliejus naftai, gruntas užteršiamas. Ši problema kelia pavojų žmonėms, daro poveikį aplinkai bei visai ekosistemai. Naftos produktams pašalinti iš grunto galima taikyti daug skirtingų metodų: biologiniai, terminiai, fizikiniai, cheminiai ir kt. Deja, daugelis šių metodų sukelia antrinę taršą, reikalauja papildomų medžiagų ir technologinių operacijų, dažnai teršalai lieka susirišę su grunto organinėmis medžiagomis, dėl to atsiranda biologinio prieinamumo apribojimai.

Biologiniai, nafta ir jos produktais užteršto grunto, valymo metodai yra vieni iš dažniausiai naudojamų bei nesukeliančių antrinės taršos. Tačiau užteršto sunkiaisiais naftos produktais (bitumu) grunto valymas vyksta sunkiau ir yra mažiau ištirtas. Sunkieji naftos produktai, tokie kaip bitumas, yra neprieinami mikroorganizmų skaidymui, todėl siūloma naudoti papildomą metodą (cheminę oksidaciją), tam kad suardyti/ paversti teršalus į mikroorganizmams prieinamus junginius, toliau skaidymas būtų vykdomas biologiniu metodu. Gruntas laikomas švariu, kai užterštumas sumažinimas iki  $<50 \text{ mg/kg}$  <sup>[70]</sup>.

Eksperimente laboratorinėmis sąlygomis buvo tiriami 8 užteršto grunto valymo variantai, vienas iš variantų buvo kontrolinis, o kituose buvo naudojami 7 skirtingi oksidatoriai. Tyrimo metu siekiama suskaidyti bitumą iki mikroorganizmams prieinamų darinių, angliavandenilių koncentracijos buvo nustatomos chromatografiniu būdu. Moksliniais tyrimais buvo siekiama sukurti kompleksinius grunto užteršto bitumu technologinius principus derinant cheminį ir biologinį valymą. Remiantis gautais rezultatais, atliktas skirtingų scenarijų būvio ciklo vertinimas, lyginant scenarijus tarpusavyje, siekiant parinkti aplinkai draugiškiausią oksidatorių. Būvio ciklo vertinimas įprastai atliekamas tik lengvesnės naftos frakcijos teršalams, todėl nėra tyrimų kurie būtų susiję su bitumu užteršto grunto valymu, lygintų tos pačios technologijos alternatyvas, t. y. skirtingų oksidatorių panaudojimą bitumo skaidymui grunte.

Tyrimo tikslas – įvertinti galimybę sukurti kompleksinius technologinius principus, derinant cheminę oksidaciją ir biologinį valymą.

Uždaviniai:

1. išnagrinėti, mokslinę ir praktinę literatūrą, apie grunto taršą naftos produktais ir grunto valymo metodus;
2. atlikti tyrimus siekiant sukurti technologinius principus bitumu užteršto grunto valymui;
3. atlikti naudojamų oksidatorių būvio ciklo vertinimą, parenkant draugiškiausius aplinkai oksidatorius.

Tyrimo objektas – bitumu užterštas gruntas.

## 1. Literatūros apžvalga

Pagal ISO 11074:2015 standartą, gruntas – tai viršutinis žemės plutos sluoksnius, kuriam daro įtaką oro sąlygos, fiziniai, cheminiai bei biologiniai procesai, ir kuri sudaro mineralų dalelės, organinės medžiagos, vanduo, oras ir gyvieji organizmai [78]. Taip pat gruntas yra nuolat veikiamas komponentų tarpusavio sąveikos bei žmogaus veiklos, o taip pat atlieka daug svarbių funkcijų. Šis paviršiaus sluoksnius susidaręs iš dirvodarinės uolienos yra labai svarbus, nes tai yra tinkama terpė gyvybei palaikyti, vystyti bei gali duoti derlių. Gruntas yra itin aktyvus planetos sausumos apdangalas, kuriame nuolat kaupiasi ir keičiasi saulės energija, generuojasi ir mineralizuojasi organinės medžiagos. Dėl sudėtingos įvairių komponentų sąveikos gruntas yra laikomas ekosistema [27].

Grunto išteklių yra riboti, dėl lėto formavimosi gruntas priskiriamas neatsinaujinantiems ištekliams, todėl jo tausojimas itin svarbus. Be to pagal 2016 metų duomenis iš viso žemės paviršiaus ( $510 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ ) tik apie 29 % sudaro sausuma ( $149 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ ), o 71 % yra vandenynai. Taip pat didelė šios sausumos dalis yra vietos, kurias negalime lengvai panaudoti: kalnai, dykumos, ledynai, amžino įšalo žemės, upės, ežerai druskingos bei per drėgnos žemės vietos. Todėl naudingos žemės lieka tik apie  $48,6 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  [46].

Iš grunto gauname visus pagrindinius gyvybei reikalingus išteklius: maistą, geriamą vandenį, žaliavas ir kitokius išteklius. Taip pat tai yra pagrindas visoms žmonijos veikloms. Žemės degradacija, kuri gali būti tiek sukelta žmogaus, tiek natūrali, blogina grunto savybes bei jos gebėjimą atlikti reikalingas funkcijas. Dėl to tiesiogiai veikiamos ir kitos sritys: biologinė įvairovė, vandens ir oro kokybė bei klimato kaita. Taip pat dėl įvairių veiksnių, tokių kaip nesubalansuotas tręšimas bei tarša, Lietuvos gruntas rūgštėja. Lietuvoje apie 18,7 % naudingų žemės plotų yra rūgštūs ir dar apie 1 mln. ha linkęs rūgštėti. Dėl rūgštingumo sumažėja grunto savybės išlaikyti maistines medžiagas ir gali sumažėti grunto derlingumas [69]. Taip pat grunto savybės nulemia kaip teršalai sąveikauja su grunto dalelėmis bei kokios valymo technologijos gali būti taikomos.

### 1.1. Grunto savybės ir reikšmingumas ekosistemoje

Biosfera – tai planetos dalis, kuriame yra gyvieji organizmai ir grunto reikšmė šiam sluoksniui yra labai didelė. Viena svarbiausių grunto savybių – sudaryti terpę, kuri sukuria tinkamas sąlygas gyvybei palaikyti ir vystyti. Kadangi gruntas yra ekosistema, jame nuolat vyksta energijos ir maistinių medžiagų pasikeitimo procesai: sausumos augalai gauna vandens bei maistinių medžiagų, o augalai aprūpina tolesnius vartotojus energija ir maistu ir t. t. Be viso to, grunto derlingumas nulemia tokius veiksnius, kaip biogeografinis gyvųjų organizmų paplitimas ir jų populiacijos tankis [6,78].

Taip pat gruntas sukuria geologinę ir biologinę medžiagų apykaitos sąveiką. 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 grunte daro didelę įtaką atmosferos ir hidrosferos cheminiai sudėčiai. Be to yra žinoma, kad gruntas kaupia organinę medžiagą, dėl to Žemės paviršiuje yra tam tikrą laiką išlaikomi dideli kiekiai cheminės energijos (biogeninės medžiagos) [6].

Gruntas sudarytas iš kietos, skystos (vanduo su ištirpusiomis mineralinėmis medžiagomis), dujinės (oras) ir gyvos fazės (augalai, grybai, gyvūnai, mikroorganizmai), visos šios fazės sąveikauja tarpusavyje. Kietoji fazė apibūdinama kaip mineralinės medžiagos, kurios skirstomos pagal

granulimetrinę sudėtį į šešias grupes: akmenis, žvyra, smėlį, dulkes, dumblą ir koloidus. Pagal granulimetrinę sudėtį gruntas toliau skirstomas į sunkūs, vidutinio sunkumo (priemolio) ir lengvą (smėlio, priemolio). Grunto dalelių skirstymas pagal dalelių dydį pateiktas 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Grunto dalelių frakcijos [30]

Frakcija	Dalelių dydis, mm
1. Akmenys	> 3
2. Žvyras	3–1
3. Smėlis:	
- stambus (rupus)	1–0,5
- vidutinio stambumo (rupumo)	0,5–0,25
- smulkus	0,25–0,05
4. Dulkės:	
- stambios (rupios)	0,05–0,01
- vidutinio stambumo (rupumo)	0,01–0,005
- smulkios (švelnios)	0,005–0,001
5. Dumblas	0,001–0,0001
6. Koloidai	< 0,0001

Žemėje dažniausiai pasitaikanti frakcija yra mažesnių kaip 1 mm dalelių, pagal 1 lentelę tai yra smėlis, dulkės, dumblas, koloidai. Nuo granulimetrinės sudėties priklauso daugelis jo fizikinių ir cheminių savybių. O nuo grunto fizikinių, cheminių bei kitų savybių priklauso, kaip intensyviai vyks degradacijos, naikinimo, žalojimo ir taršos procesai bei koks efektyvus bus apsaugos priemonių naudojimas. Grunto granulimetrinė sudėtis padeda nustatyti, kokios valymo technologijos gali būti naudojamos grunto valymui. Jei užsiteršė smėlio frakcija, naftos produktai lengvai prasiskverbia per ją ir gali užteršti giliau esančius sluoksnius ir reikalinga atlikti ex-situ valymo metodus, jei užsiteršė klampesnė frakcija, kuri sulaiko teršalus nuo plitimo, gali būti atliekami ir in-situ metodai [6,39].

Grunto fizikinės savybės yra skirstomos į bendrąsias ir fizines mechaninės. Bendrosioms fizikinėms savybėms priskiriamas poringumas, oro bei vandens pralaidumas, drėgmės imlumas, dirvos kapiliarumas, tankis ir drėgnumas. Fizinėms-mechaninėms savybėms priskiriamas lipnumas, kietumas, plastiškumas, brinkimas ir rišlumas, nuo kurių priklauso grunto dirbimo laikas, kokybė bei grunto žalojimo pasekmės [6,30,39].

*Grunto lipnumas* – apibūdinamas kaip neigiama savybė, dėl kurios drėgnos grunto dalelės sulimpa tarpusavyje ar prie kitų daiktų, taip apsunkindamos tokius darbus kaip arimas, kasimas, rekultivacija ir kiti. *Grunto kietumas* – savybė, kuri parodo stiprų dalelių tarpusavio ryšį ir jų trinties jėgą su kitu kūnu. Dėl šios savybės, gruntas mažiau veikiamas mechaniškai, vėjo ir vandens erozijos. *Plastiškumas* – aprašoma kaip savybė, kuri leidžia kūnui negrįžtamai keisti savo formą ir matmenis, bet išlaikyti vientisumą, veikiant išorinei jėgai. *Brinkimas* – savybė kūno drėkstant didinti savo tūrį, šia savybe pasižymi gruntas turinti daugiau dumblo ir koloidinių dalelių. *Rišlumas* – savybė, kuri rodo grunto gebėjimą pasipriešinti jėgoms, galinčioms perskirti susijusias grunto daleles. Ši savybė stipresnė grunte su daugiau koloidinių dalelių, todėl jie atsparesni erozijai [30,39].

Grunto cheminės savybės nusakomas rūgštingumu, organinių medžiagų sudėtimi, azoto, fosforo, kalio ir kalcio kiekio bei kitais parametrais. *Rūgštingumas* – tai grunto savybė neutralizuoti šarminius ir parūgštinti neutralius grunte esančius tirpalus ir vandenį. Grunto rūgštėjimas gali būti natūralus procesas, tačiau jį veikia ir tręšimas rūgštinančiomis trąšomis (pvz. azoto) bei rūgštus lietus [30]. Didelis rūgštingumas neretai sukelia aliuminio ir mangano toksiškumą, kuris gali paveikti augalus, žemės derlingumą [39].

Visos apibūdintos savybės yra susijusios su grunto valymo technologijų parinkimu. Grunto mechaninės savybės nulemia ar gruntą galima valyti jo užsiteršimo vietoje (in-situ) ar reikia vežti į specialią aikštelę ir valyti ten (ex-situ). Grunto cheminės savybės nusako, kokių būdu gali būti valomas gruntas, pvz. esant itin rūgščiam gruntui biologinis valymas nėra tinkamas, kadangi mikroorganizmams tinkamiausias pH yra 6-8. Esant rūgštesniam arba šarmingesniam grunto pH mikroorganizmai gali žūti ir valymas nebus veiksmingas.

## 1.2. Grunto taršos problematika

Gruntas yra nuolat tyčia ar netyčia teršiamas antropogeninės veiklos. Pagrindiniai taršos šaltiniai žinoma yra pramonė, žemės ūkis bei autotransportas. Iš pramonės dažniausiai į aplinką patenka netinkamai tvarkomos pavojingos atliekos, pavojingos cheminės medžiagos, kurios patenka su atmosferos teršalais ir po to nusėda ant grunto arba išsilieja, nelaimingų atsitikimų metu, sunkieji metalai, kurie patenka į aplinką, kai išmetami teršalai į atmosferą. Iš transporto sektoriaus dažnai pasitaiko varvantys tepalai, stabdžių, aušinimo ir kitokie skysčiai, kurie dažniausiai išsilieja avarių metu, taip pat kuras, įskaitant benzina, kuriame gali būti didelis kiekis švino. Žemės ūkyje naudojamos trąšos dažniausiai susideda iš fosfatų ir nitratų tirpalų. Augalai gali pasisavinti tik ribotą kiekį šių medžiagų, todėl lyjant perteklius yra išplaunamas į vandens telkinius. Taip pat pesticidai, kurių veikimas nėra lokalus, kaip trąšų<sup>[55]</sup>.

Dėl antropogeninio ir kitokio poveikio gruntas praranda savo savybes, šis reiškinys vadinamas – grunto degradacija. Ši degradacija gali būti fizinė, kurią sukelia mechaninis poveikis. Cheminę degradaciją dažnai sukelia tarša organinėmis ir mineralinėmis medžiagomis bei cheminių medžiagų perteklius<sup>[55,69]</sup>.

Teršalų koncentracija apibūdina grunto užterštumą medžiagomis, kurios daro neigiamą įtaką natūraliems grunto procesams bei kenkia gyviesiems organizmams. Teršalų koncentracija skirstoma į koncentruotą ir išsklaidytą atsižvelgiant į pasiskirstymo pobūdį. Koncentruotoji tarša – tai didelė teršalų koncentracija sąlyginai mažame plote, dažniausiai tai lokalus taršos šaltinis. Išsklaidytoji tarša – tai dažnai foninė tarša, kurią sukelia teršalai patekę iš įvairių vietų ar vietos, kur nuolat naudojamas cheminės medžiagos<sup>[8,39]</sup>.

Taip pat teršalų dalelės gali turėti skirtingą sąveiką su grunto dalelėmis, todėl gali pasireikšti įvairiais būdais:

- Absorbuotas užsiteršimas. Teršalai absorbuojami į daleles, o daugelių atveju ši absorbcija gali būti palankesnė tam tikrai dalelių grupei. Pavyzdžiui, neorganinių ir organinių teršalų absorbcija durpių frakcijoje arba ant molio dalelės.
- Diskretinės dalelės. Kai kurie teršalai gali atsirasti grunte kaip atskiros dalelės ir nebūtinai susijusios su grunto dalelėmis. Tai gali metalai ar metalų oksidai, deguto kamuoliai ir kai kurios atliekos.
- Dangos. Teršalai gali būti kaip atskirų dalelių danga, kuri atsiranda iš nuosėdų iš tirpalų. Pavyzdžiui, metalų druskos, geležies oksidai gali nusodinti smėlio daleles.
- Skystos ar pusiau skystos dangos. Tai gali pasireikšti kaip atskirų dalelių danga, tai gali būti nafta, dervos ir kiti organiniai teršalai.

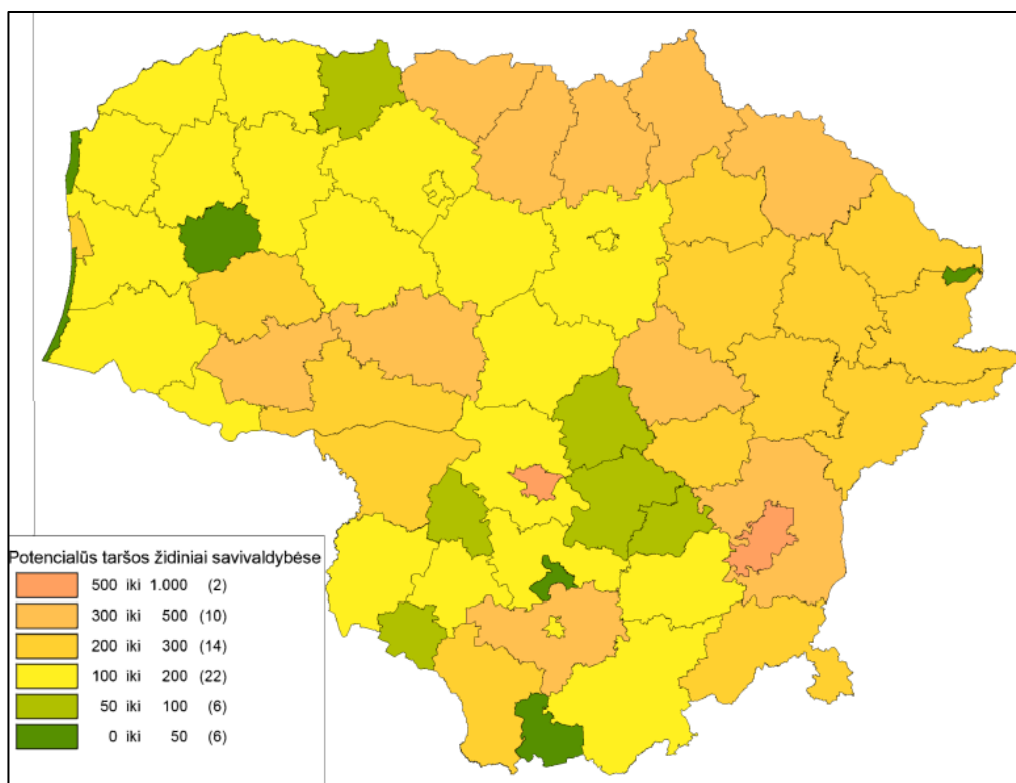
- Vidaus užteršimas per poras. Tokie teršalai gali būti absorbuojami (sunkieji metalai ar organiniai teršalai), būti kaip danga ant porų sienelių (neorganiniai teršalai nusodinti iš tirpalų) arba užkemšantys poras (nafta).
- Atskirų dalelių dalys. Teršalai gali atsirasti atskiru dalelių viduje arba kaip jų dalis. Taip gali pasireikšti užsiteršimas sunkiaisiais metalais šlakuose ar susisieti su tam tikrais mineralais, pavyzdžiui magnetitu <sup>[9]</sup>.

Pagal grunto dalelių sąveiką su teršalais, parenkamos valymo technologijos. Dėl skirtingos teršalų ir grunto tarpusavio sąveikos, kai kurie valymo būdai gali būti neveiksmingi, nors teršalai būtų vienodai, tačiau skirtingi grunto savybės.

### 1.2.1. Grunto tarša nafta ir jos produktais Lietuvoje ir pasaulyje analizė

Grunto užsiteršimas naftos produktais dažniausiai susidaro gamybos, angliavandenilių transportavimo ir žaliavos perdirbimo metu. Gruntas yra labiausiai jautri ekosistemos dalis dėl savo didelio absorbcinio paviršaus. Jis sugeba sukaupti didelius kiekius teršalų, dėl ko keičiasi jo fizinės, cheminės savybės ir dėl to prarandama didelė žemės ūkio dalis. Naftos ir naftos produktų buvimas grunte turi reikšmingą pavojų aplinkai, nes jie sutrikdo visa gamtinę sistemą tiek, kad gyvieji grunto organizmai gali mirti esant didelei angliavandenilių koncentracijai <sup>[11]</sup>.

Lietuvoje yra naudojamos stebėsenų programos, pagal kurias galima įvertinti galimus taršos padarinius gamtai bei yra sudaryti žemėlapiai, kurie rodo potencialius taršos židinius Lietuvos mastu (1 pav.). Taip pat stengiamasi sustabdyti ir atstatyti taršos pažeistus Lietuvos plotus įstatymo nustatytais teisės aktais.



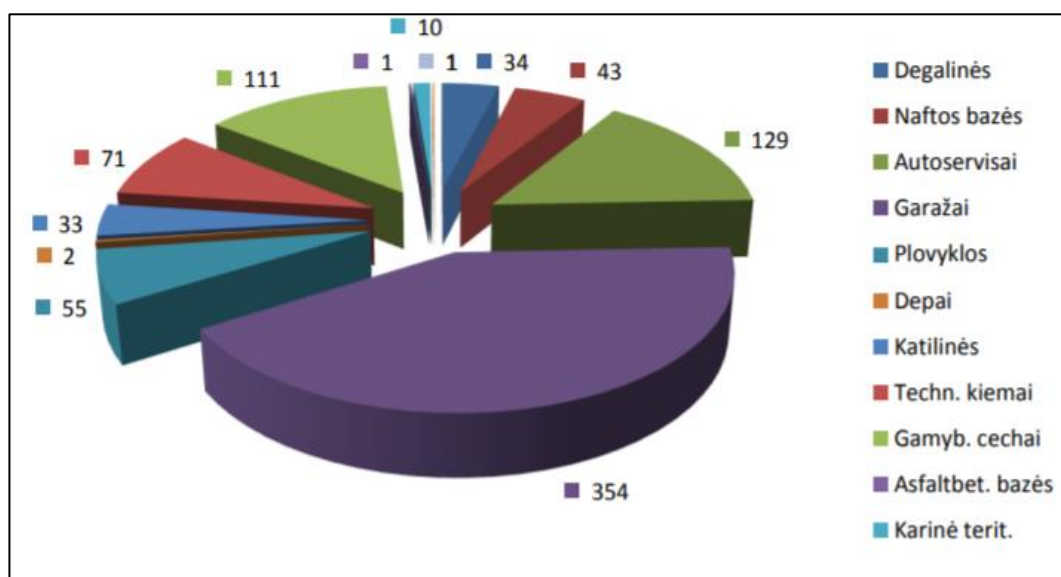
1 pav. Potencialiai užterštos teritorijos Lietuvoje<sup>[76]</sup>

Pagal 1 paveikslą matomi potencialūs taršos židiniai savivaldybėse. Čia suskirstyti potencialūs židiniai vienetais ir priskirti savivaldybėms, kuriose yra. Pastebima, kad tik dvi savivaldybės turi nuo 500 iki 1000 potencialių taršos židinių (Kauno miesto ir Vilniaus miesto savivaldybės). Daugiausiai savivaldybių (22) turi tarp 100 ir 200 potencialių taršos židinių ir tik 6 – tarp 0 ir 50 [67].

Remiantis Lietuvos geologijos tarnybos ataskaita<sup>[61]</sup>, taršos židiniai Lietuvoje yra skirstomi į tris tipus:

- Pramonės, energetikos, transporto ir paslaugų objektai;
- Teršiančių medžiagų kaupimo ir regeneravimo objektai;
- Gyvulininkystės objektai.

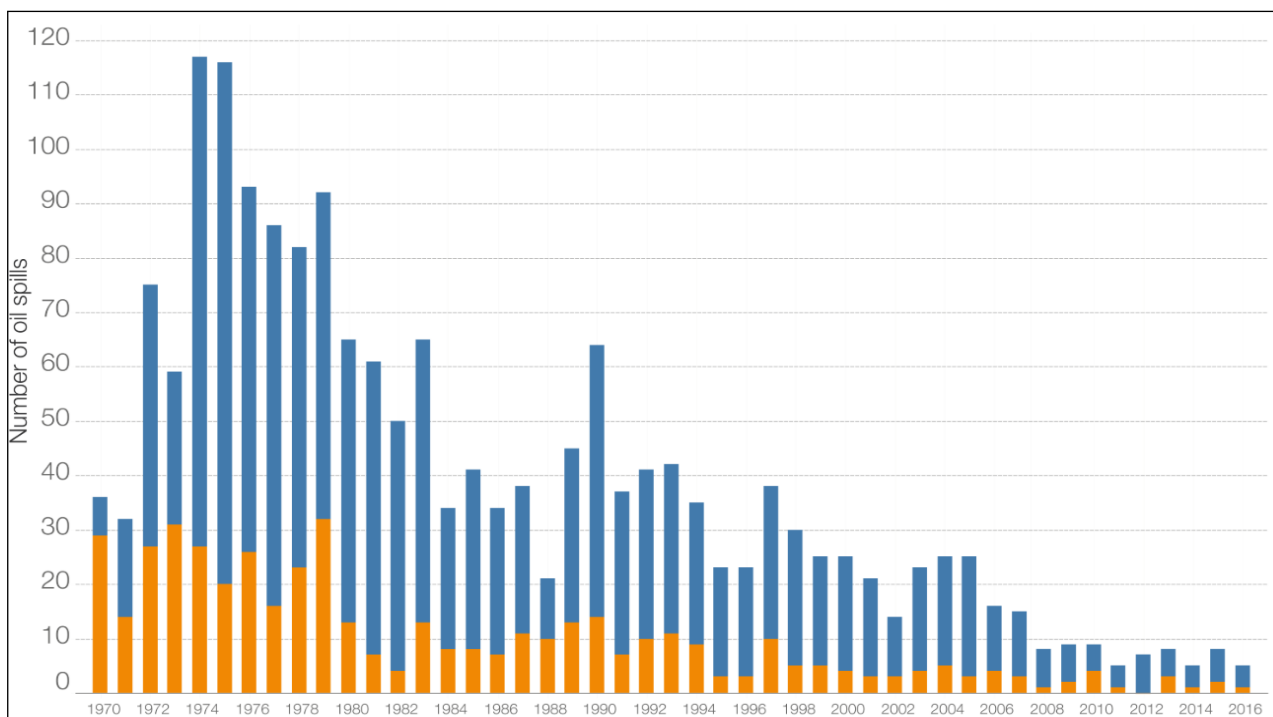
Kiekvienas tipas dar skirstomas į potipius, kurie nustatomi pagal tam tikrus kriterijus. Pagal 2015 metų ataskaita<sup>[61]</sup>, pirmajam tipui (pramonės, energetikos, transporto ir paslaugų objektai) buvo nustatyti 845 potencialūs taršos židiniai (2 pav.), iš kurių daugiau nei 85% susiję su potencialia naftos produktų tarša.



**2 pav.** Inventorizuoti potencialūs taršos židiniai<sup>[61]</sup>

Iš paveikslo matome, kad su naftos produktais susijusios sritys yra: degalinės, naftos bazės, autoservisai, garažai, plovyklos (įtrauktos automobilių ir autocisternų plovimo paslaugos), katilinės (įtrauktos katilinės naudojančios arba laikančios kaip rezervą skystą kurą), technikos kiemai (automobilinės technikos laikymo), asfaltbetonio bazė (asfaltui gaminti naudojamas bitumas), karinė bazė (įtraukta esamos ir buvusios bazės, kuriose buvo karinė technika), elektrinė (įtrauktos tik tos elektrinės, kurios naudoja skystą kurą<sup>[61]</sup>).

Tarša nafta ir jos produktais yra aktuali aplinkosauginė problema. Nėra žinoma, kokią tiksliai žalą daro naftos išsiliejimai ekosistemai, bet žiugu, kad per pastaruosius 15 metų išsiliejimų skaičius sumažėjo, nors naftos produktų vartojimas ir augo (žr. 3 pav.)<sup>[34]</sup>. Paveiksle parodyti 1970-2016 m. išsiliejimai pasaulyje. Stulpeliai rodo naftos išsiliejimų kartus per metus, mėlyna spalva rodo sąlyginai mažus išsiliejimus (7-700 tonų), oranžinė – didelius (virs 700 tonų) [7].



**3 pav.** Naftos išsiliejimai pasaulyje [7]

Naftos tarša grunto paviršiuje, kitaip nei vandenyje, plinta lėtai ir dažniausiai išlieka lokaliai. Tačiau daugelis naftos produktų prasiskverbia į gilesnius grunto sluoksnius ir užteršia ten esančius organizmus. Dyzelinas ar žaliavinė nafta gali sunaikinti didžiąją dalį augmenijos ir mažus medžius [13].

Grunto tarša nafta gali būti dviejų tipų: tarša, kuri pasireiškia tik grunto paviršiuje arba tarša, kuri iš dalies arba visiškai pasireiškia požeme. Šių taršų atsiradimo priežastys ir 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 problema – naftos produktų patekimas į vandens telkinius. Tokiu būdu būtų greitai užterštas didelis plotas. Skirtingų kuro rūšių savybės ir jų poveikis aplinkai pateiktos 2 lentelėje [13].

**2 lentelė.** Skirtingų kuro rūšių savybės ir poveikis [13]

Kuro rūšis	Toksiškumas augmenijai	Rizika patekti į vandenį	Tankis	Lipnumas	Skvarbumas	Skaidymasis
Benzinas	5	5	1	1	5	4
Dyzelinas	2	3	2	2	1	1
Lengva žaliavinė nafta	4	4	3	3	3	2
Sunki žaliavinė nafta	3	2	4	1	2	3
Laivų kuras (įeina bitumas)	1	1	5	5	1	5

Pastaba: kuo mažesnis skaičius, tuo palankesnės sąlygos aplinkai ir trumpesnis regeneravimo laikas po išsiliejimo.



Iš 2 lentelės matome, kad nors naftos produktai turintys dideli tankį ir lipnumą yra sąlyginai mažai toksiški, lyginant su mažą tankį turinčiais produktais. Taip pat didelio tankio produktai, turi mažą mobilumą, todėl sumažėja rizika patekti į vandens telkinius, tačiau jų skaidymosi laikas yra kur kas ilgesnis. Maža tankį turintys produktai, kaip jau žinoma, yra itin mobilūs, tačiau jų greitesnis skaidymasis gali būti paremtas daliniu arba visišku išgaravimu <sup>[13]</sup>.

Naftos plitimas į gilesnius grunto sluoksnius yra kur kas labiau nenuspėjamas, nei jų plitimas vandeniui. Plitimas į gilesnius sluoksnius labai priklauso nuo grunto savybių, naftos produktų rūšies, grunto drėgnumo, grunto nuolydžio, gruntinio vandens lygio ir tekėjimo greičio. Kiti veiksniai, galintys daryti įtaką: augmenijos buvimas, jos tipas ir augimo fazė, temperatūra, ledo ar sniego buvimas, uolos <sup>[12,13]</sup>.

### **1.2.2. Grunto tarša sunkiaisiais naftos produktais**

Bitumas yra viena iš seniausių ir plačiausiai naudojamų statybos medžiagų. Dėl bitumo naudojimo tokiose vietose kaip keliai, stogo dangos, priemonėse, kurios užtikrina hidroizoliaciją bei hidraulikoje, gali sukelti junginių išplovimą į aplinką <sup>[57]</sup>.

Iš naftos perdirbimo pirmiausia išskiriami aukštos kokybės produktai - naftos chemijos produktai, benzinas, dyzelinas, reaktyvinis kuras ir tepimo alyva, kurie kiekvienas turi panašias savybes, nepriklausomai nuo naftos ar naftos perdirbimo proceso. Taigi tam tikra prasme bitumas, yra koncentruota naftos versija. Visame pasaulyje yra išgaunama beveik 1500 skirtingos naftos. Tik kelios iš jų laikomos tinkamomis bitumui gaminti <sup>[57]</sup>.

Bitumas yra viskoelastinė medžiaga, tai reiškia, kad bitumo savybės (tokios kaip standumas, klampumas ar konsistencija) keičiasi keičiantis temperatūrai ir (arba) pakrovimo sąlygoms. Be to, bitumas yra „gyva“ medžiaga. Jo savybės keičiasi nuo pagaminimo laiko ir visos medžiagos tarnavimo laiko, o tai apima sudėtingų cheminių ir fizinių procesų derinį, įskaitant lakiųjų, lengvesnių ir sunkesnių komponentų „išgarinimą“ <sup>[57]</sup>.

Išsiliejęs bitumas daro neigiamą poveikį aplinkai. Gabenant bitumą jis neretai perverčiamas į skystą fazę įterpiant naftos-dujų kondensatų mišinį, taip valdant bitumo klampumą ir palengvinant jo srautą per vamzdynus. Apie praskiesto bitumo išsiliejimo poveikį vandens ir sausumos ekosistemoms yra mažai žinoma. Toks bitumas gali skirtis priklausomai nuo geografinio šaltinio, ekstrahavimo proceso ir papildomų gamintojo skiedikliui tinkamų komponentų. Tokiam bitumui išsiliejus į aplinką, skiediklyje esantys lengvesni, labiau lakūs junginiai, esant palankioms oro sąlygoms, greitai išsisklaido, palikdami sunkesnius, mažiau lakius angliavandenilius <sup>[25]</sup>.

Bitume yra keletas teršalų grupių, kurios yra itin svarbios, tarp jų yra nafteno rūgštys, poliaromatiniai angliavandeniliai (PAH) ir metalai. Pavienių teršalų ir paprastų mišinių poveikio tyrimai suteikia esminės informacijos apie bitumo toksiškumą, tačiau jie neparodo viso bitumo poveikio išsiliejimo metu.

Bitumo poveikis aplinkai priklauso nuo išsiliejimo pobūdžio. Jei bitumo išsipylimas vyksta tiesiai į vandenį, jis plūduriuoja tol, kol garuoja lakūs junginiai, vyksta kai kurių komponentų oksidaciją ir fotodegradacija. Taigi, jei nedelsiant reaguojama į išsiliejimą, praskiestas bitumas gali būti valomas kaip įprastas naftos išsiliejimas: sustabdant jo plitimą ir surenkant bitumą nuo vandens paviršiaus sietais. Kita vertus, jei išsiliejimas įvyko sausumoje ir jis toliau juda sausuma, išgaravusios lengvosios

frakcijos bitumą sukietina ir jis susimaišo su gruntu, tokiu būdu padidinant jo tankį, todėl patekęs į vandenį nugrimzta, taip jį užteršiant bei apsunkinant valymą<sup>[10]</sup>.

Palyginti su benzinu ir dyzelinas, sunkieji naftos produktai yra sunkiau skaidomi dėl didelio klampumo, mažo judrumo, mažo garavimo ir mažo biologinio skaidomumo. Įprasti valymo būdai sunkiais naftos produktais užterštam gruntui daugiausia susijęs su fiziniais, cheminiais ir biologiniais metodais<sup>[51]</sup>.

### 1.3. Teisinių aspektų analizė

Lietuvoje užterštų teritorijų valymą įpareigoja atlikti teisės aktai. Vieni pagrindinių: LAND 9–2009 „Naftos produktais užterštų teritorijų tvarkymo ir aplinkos apsaugos reikalavimai“<sup>[67]</sup> ir Cheminėmis medžiagomis užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimai“<sup>[66]</sup>. Remiantis šiais dokumentais, teritorijų tvarkymas atliekamas atsižvelgiant į teršiančios medžiagos koncentraciją geologinėje aplinkoje - grunte ir požeminiame vandenyje ir akivaizdžius teršimo požymius – teršalai paplitę (išsibarstę, plūduriuoja) žemės paviršiuje, skverbiasi iš talpų ir t.t. Todėl užteršta teritorija tvarkoma kai:

- Žemė yra akivaizdžiai užteršta;
- Viršijamos teršiančios medžiagos ribinės vertės grunte;
- Viršijamos teršiančios medžiagos ribinės požeminiame vandenyje ir yra rizika užteršti požeminį vandenį ir susijusias ekosistemas.

Užteršto grunto bei požeminio vandens valymo reikalavimai pagal LAND 9-2009 30 punktą aprašomi taip:

- paviršinis gruntas valomas ar pašalinamas visais atvejais, kai viršijama RVp;
- gilesniųjų sluoksnių gruntas ir požeminis vanduo valomas ar pašalinamas visais atvejais, kai viršijama RVp I-III kategorijos teritorijose;
- IV kategorijos teritorijose virš RVp užterštas gruntas ir požeminis vanduo gali būti izoliuojamas;
- laisvų naftos produktų sluoksnis ant gruntinio vandens turi būti šalinamas visais atvejais, bet kokioje teritorijoje, nepriklausomai nuo jokių aplinkybių: paplitimo ploto, storio, sudėties ir kt.

Taip pat pagal šio dokumento 33 punktą, pirmiausia turi būti valomi užsiteršimo židiniai, taip stengiantis sustabdyti teršalų paplitimą. Išvalius užsiteršimo židinius ir įsitikinus, kad teršalai toliau neplis per požeminius vandenius – tuomet jų valyti nebūtina. Taip pat pagal 34 punktą valymas nėra privalomas, jei yra nustatoma, kad esama tarša toliau neplis.

Be aukščiau paminėtų kriterijų, valymo prioritetas ir poreikis dar nusakomas pagal tai:

- kokiame gylyje yra užterštas gruntas;
- kokiame agregatiniame būvyje teršalai yra grunte;
- taršos plitimo potencialas;
- kiek jautri taršai užteršta teritorija.

Todėl pirmiausia turi būti valomas paviršinis grunto sluoksnis, tuomet teritorijos su atskiros fazės teršalų sancaupomis. Tada turėtų būti valoma teritorija, kuri turi didelę riziką, kad teršalai plis į šalia

esančias neužterštas teritorijas. Išvalius šias teritorijas turi būti valomos užsiteršimo vietos viršijančios ribines vertes <sup>[67]</sup>. Gruntas laikomas švariu, kai užterštumas sumažinimas iki  $\leq 50$  mg/kg <sup>[70]</sup>. Kiti svarbesni susiję teisės aktai 3 lentelėje.

**3 lentelė.** Teisės aktai susiję su grunto valymu ir monitoringu

Eil. Nr.	Dokumento žymuo	Pavadinimas	Data		Keitimas	
			Patvirtinta	Įsigalioja nuo	Data	Keitimo Nr. sąrašė
1	1-104	Lietuvos geologijos tarnybos prie aplinkos ministerijos direktoriaus įsakymas, dėl ekogeologinių tyrimų reglamento patvirtinimo	2008-06-17	2008-06-22	2018-07-01	Nr. 4
2	472	Lietuvos respublikos aplinkos ministras įsakymas, dėl požeminio vandens apsaugos nuo taršos pavojingomis medžiagomis taisyklių patvirtinimo	2001-09-21	2001-09-29	2018-07-01	Nr. 4
3	1-259	Lietuvos geologijos tarnybos prie aplinkos ministerijos direktoriaus įsakymas, dėl savivaldybių dirvožemio ir požeminio vandens monitoringo rekomendacijų patvirtinimo	2010-12-31	2011-01-09	2018-06-12	Nr. 1

Paminėti teisės aktai (3 lentelė), nustato, kaip ar kada turi būti valomas užterštas gruntas bei nusako stebėjimo reikalingumą ir dažnumą. Ekogeologinių tyrimų reglamentas nusako reikalingus ekogeologinius tyrimus, norint nustatyti užsiteršimo faktą ir mastą. Taip pat paminėtos tipinės teršiančios medžiagos, pasireiškiančios pramonės veikloje<sup>[63]</sup>. Požeminio vandens apsaugos įsakymu reglamentuojamas medžiagų naudojimas, jei yra tikimybė joms patekti į gruntinius vandenius. Į taisyklių priede nurodytas medžiagas įeina naftos angliavandeniai, todėl tai galioja ir grunto valymui, kai gruntas valomas užsiteršimo vietoje. Atsižvelgiant į grunto granulimetrinę sudėtį, gruntą gali reikėti išvežti į specialią valymo aikštelę<sup>[65]</sup>. Pagal savivaldybių dirvožemio ir požeminio vandens monitoringo rekomendacijas, siekiama rinkti informacija apie grunto būklę, taip sudarant sąlygas įvertinti rizikos veiksnius, galimus pokyčius bei reikalingus veiksmus. Šis įsakymas svarbus rinkti ir kaupti informaciją apie visas užterštas teritorijas bei suteikiamos rekomendacijos kaip vykdyti monitoringą <sup>[64]</sup>.

#### **1.4. Grunto valymo technologijų įvertinimas panaudojant būvio ciklo vertinimą**

Būvio ciklo vertinimas (BCV) - tai visų medžiagų įeinančių ir išeinančių iš sistemos, potencialaus poveikio rinkimas ir vertinimas per visą produkto gyvavimo ciklą. Gaminio būvio ciklo analizė leidžia pamatyti jo poveikį aplinkai ir padeda priimti sprendimus, kaip gaminti švaresnį produktą <sup>[60]</sup>. Naudojant būvio ciklo duomenų analizę galima palyginti keleto tam pačiam tikslui naudojamų gaminių poveikį aplinkai. BCV gali būti naudojamas ir poveikiui aplinkai vertinti grunto valymo metu, ypač ex-situ būdu, kadangi gruntas yra pašalinamas iš užteršimo vietos. Kadangi gruntas valomas kitoje vietoje nei buvo užterštas yra palyginti nesunku surinkti duomenis apie valymo metu susidarančias medžiagas, jų kiekius. Žinoma BCV gali būti atliekamas ir gruntui valomam in-situ būtu (kai gruntas valomas užsiteršimo vietoje) <sup>[29,41]</sup>.

Būvio ciklas grunto valymo procese gali būti naudojamas dviejose stadijose: prieš pasirenkant valymo būdą ir po grunto išvalymo. Atliekant būvio ciklą prieš išvalant gruntą, jis padeda įvertinti alternatyvių grunto valymo metodų poveikį aplinkai ir atrinki draugiškiausią aplinkai valymo metodą. Aplinkos poveikis kartu su ekonominiais ir techniniais duomenimis, padeda nuspręsti, kuris metodas tinkamiausias. Atliekant būvio ciklą po grunto išvalymo, galima surinkti informaciją valymo metu ir tikėtina, kad tada būvio ciklas bus detalesnis. Tokio būvio ciklo atlikimo tikslas – tobulinti esamą grunto valymo technologiją, gilinti poveikio aplinkai žinias bei gerinti BCV sistemą atliekant būvio ciklą prieš valymą [29,43].

Grunto užterštumo problema pasaulyje sulaukia daug dėmesio. Pastaraisiais metais yra atliekama daug įvairių būvio ciklo vertinimo tyrimų grunto valymo tematika ieškant geresnių metodų grunto valymui, kurie darytų kuo mažesnę poveikį aplinkai.

Dažniausiai būvio ciklo vertinimas atliekamas lengviesiems naftos produktams. Toffoletto<sup>[43]</sup> straipsnyje rašoma apie pirminį ir antrinį poveikį aplinkai atliekant biologinį grunto valymą, kuris užterštas dyzelinu. Valymas buvo atliekamas 8000 m<sup>3</sup> biokrūvose, kurių užterštumas vidutiniškai apie 6145 mg dyzelino/kg grunto. Buvo lyginami du scenarijai: biovalymas vienkartinėje apdorojimo įrenginyje in-situ ir apdorojimo centre, kuris gali priimti 25000 m<sup>3</sup> žemės/ per metus. Funkcinis vienetas pasirinktas – valymas per 2 metų laiką 8000 m<sup>3</sup> dyzelinu užterštą gruntą iki 700 mg/kg naudojant virš žeminį biokrūvų valymą.

Šiam tyrimui naudojamas Canadian LCI, Buwal, ETH, Franklin ir IVAW duomenų bazės, modeliavimas atliktas SimaPro 5 sistema. Taip pat nustatytos prielaidos: grunto valymas trunka 2 metus; geografiškai valymo vieta yra rytinė Kanada, tačiau sistemos ribos yra SimaPro duomenų bazė, kuri daugiausiai remiasi vakarų Europa; į tyrimą neįtrauktos darbuotojų veiklos; įtrauktas visas transportavimas iki 150 km įrangai, 200 km laboratorijai ir sąvartynui; ex-situ būdo monitoringo veikla nebuvo įtraukta į tyrimą; grunto išmetimas į sąvartyną neįtrauktas į ribas; įtraukta 50 % asfalto, kuris vėliau atsidurs sąvartyne.

Naudojamas metodas EDIP97. Tiriamos kategorijos: globalinės ir regioninės: klimato kaita, ozono sluoksnio nykimas, rūgštėjimas, fotocheminis smogas. Vietinės: ūmus vandens ekotoksiškumas, chroniškas vandens toksiškumas, chroniškas grunto toksiškumas, toksiškumas žmonėms ore, toksiškumas žmonėms vandenyje, toksiškumas žmonėms grunte ir stambios atliekos.

Rezultate gauta, kad in-situ scenarijuje didžiausią įtaką turėjo grunto paruošimas ir uždarymas (dėl asfalto klojimo ir vežimo į sąvartyną). O ex-situ transportavimas neturėjo didelės įtakos aplinkos poveikiui. Šio būvio ciklo atlikimas leido identifikuoti kelias proceso optimizavimo galimybes, tam kad pagerinti šį valymo būdą: mažo likutinio teršalo pasiekimas, minimizuoti asfalto naudojimą nuolatinio valymo centre [43].

Bolton<sup>[53]</sup> straipsnyje ieškoma geriausio būdo išvalyti Arktyje esančius dyzelino teršalus. Lyginami du poveikio aplinkai scenarijai socialiniu ir ekonominiu aspektu: ex-situ – užterštas gruntas naudojamas žemės ūkyje teršalų išvalymui, ex-situ – užterštą gruntą išplukdant laivu į sąvartyną. Daromos prielaidos: visi transportavimai įtraukiami į tyrimą; priima prielaida dėl kuro suvartojimo; grunto plukdant laivu priimama ne viso laivo emisija, o santykis su grunto svoriu; gabenant trąšas taip pat išsiskaičiuojamas tik jų svoriui reikalingas pergabenti kuras; primamos prielaidos dėl trąšų emisijų išleidimo; žmonių darbas ir monitoringas neįeina į ribas; valymas trunka 3 metus; grunto tvarkymas sąvartyne neįeina į ribas; po valymo gruntas buvo parvežtas atgal.

Tyrimo rezultatas parodė, kad valymas vykdant žemės ūkio veiklą yra šiek tiek geresnis nei išvežimas į sąvartyną, kadangi sukuria mažiau šiltnamio dujų, sukuria darbo vietų, sąlyginai nebrangus ir lengva atlikti. Šiuo atveju du scenarijai sulyginami ne vien aplinkosauginiu požiūriu, bet atsižvelgiama ir į socialines galimybes <sup>[53]</sup>.

Akambih <sup>[52]</sup> straipsnyje aprašomas in-situ biovalymas, kuris atliekamas dyzelinu užterštam gruntui, naudojant išrūgų metodą ir lyginamas su ex-situ kompostavimo metodu. Funkcinis vienetas 5 m<sup>3</sup> užteršto grunto apdorojimas (užteršimas dyzelinu 500 mg/kg). Rezultatai charakterizuojami į pasaulinio atšilimo potencialą, rūgštėjimo potencialą, eutrofikacijos potencialą ir fotooksidanto atsiradimą. In-situ scenarijuje naudojant išrūgas suaktyvinamos biologinis valymas. Ex-situ – gruntas maišomas su mėšlu ir naudojama sąvartyno padengimui.

Mokslininkai atrado, kad atliekant būvio ciklo vertinimą išrūgų metodo aplinkosauginis veiksmingumas gana geras, nors iš dalies priklauso nuo nagrinėjamos kategorijos. Didelį poveikį abiem metodams daro logistika, todėl ji visada turi būti optimizuota.

Cadotte et al. <sup>[54]</sup> lygino in-situ ir ex-situ grunto tvarkymo scenarijus dyzelinu užterštam gruntui. Palyginti keturi valymo scenarijai, skirti išvalyti gruntą bei požeminius vandenis: 1) išpumpuoti ir išvalyti, čia naudojamas tradicinis in-situ valymas ir ex-situ gruntinio vandens valymas 2) biologinis tirpinimas ir biopumpavimas, čia naudojamas in-situ biologinis valymas 3) biologinis vėdinimas ir cheminė oksidacija, čia naudojamas in-situ biologinis valymas ir cheminis valymas bei 4) ex-situ tvarkymas panaudojant biokrūvas bei grunto vandens monitoringas. Ketvirtas scenarijus buvo atliekamas toje pačioje aikštelėje, siekiant išvengti poveikio, kuris susidaro užteršto ir švaraus grunto transportavimo metu. Technologijų projektavimas buvo atliktas naudojant modeliavimo įrankius ir analitines lygtis. Būvio ciklo vertinimas buvo atliekamas kiekvienais valymo metais. Poveikis aplinkai buvo įvertintas naudojant JAV cheminio ir kitokio poveikio aplinkai mažinimo ir įvertinimo (TRACI) metodą.

Šiame tyrime funkcija buvo atkurti užterštą vietą, o funkcinis vienetas buvo apibrėžtas kaip išvalyti 375 m<sup>3</sup> dyzelinu užterštos aikštelės. Į sistemos ribas nebuvo įtrauktos aikštelės savybės. Kadangi tyrime pagrindinis dėmesys skiriamas valymo poveikiui per visus metus, todėl yra naudojamas evoliucinis būvio ciklo vertinimas, kur į tiriamų metų poveikį įeina ir praėjusių metų poveikis. Aikštelės paruošimas apėmė visų reikalingų medžiagų ir įrangos gaminimą ir gabenimą. Ne kelių įrangos gamyba (pvz., buldozerio) nebuvo įtraukta į sistemą, nes ji gali būti pakartotinai naudojama kitur. Be to, išmontavimo etapas apėmė mašinų grąžinimo ir švaraus grunto transportavimą.

Rezultatai buvo pateikti per devynias poveikio aplinkai kategorijas: visuotinis atšilimas, ozono išsekvojimas, rūgštėjimas, eutrofikacija, fotocheminis smogas, ekotoksiškumas, vėžinis poveikis žmonių sveikatai, ne vėžinis poveikis žmonių sveikatai ir žmogaus sveikatos kriterijai.

Atlikus tyrimą gauta, kad antras scenarijus turėjo mažiausią pirminį ir antrinį poveikį, tačiau jo apdorojimo laikas buvo net 4 kartus ilgesnis nei ketvirtame scenarijuje, kuris atliekamas ex-situ būdu. Nors ketvirtas scenarijus turėjo trumpiausią valymo laiką, jo antrinis poveikis aplinkai buvo kur kas didesnis nei biologinio valymo scenarijų, tam įtaką turėjo valymo vietos danga. Trečiame scenarijuje, kuriame naudojamas kombinuotas cheminis ir biologinis valymas, šis metodas turėjo didžiausią antrinį poveikį, o pirmas scenarijus – blogiausią pirminį poveikį. Šis tyrimas parodė, kad in-situ gali turėti didesnę antrinį poveikį nei ex-situ valymo būdai. O scenarijai, kurie turi mažą įtaką aplinkai,

dažniausiai turi itin ilgą valymo laiką, o greito poveikio valymo metodai – generuoja didelį poveikį aplinkai, todėl valymo būdo pasirinkimas, dažnai priklauso nuo prioritetų <sup>[21,54]</sup>.

Apibendrinant, dažnai grunto tvarkymas ex-situ (iškasant užterštą gruntą ir išvežant) nesukelia didelį poveikį aplinkai, ypač jei gruntas valomas biologiniu būdu. Tačiau grunto valymo procese logistika dažniausiai daro didelį poveikį aplinkai, kadangi vežant gruntą dideliu atstumu labai padidėja klimato kaitos potencialas <sup>[52]</sup>. Taip pat BCV straipsniuose dažniausiai nagrinėjami lengvesnės frakcijos naftos produktai – dyzelinas, benzinas. Tačiau BCV tyrimų dėl bitumo ar sunkiųjų naftos produktų užteršto grunto išvalymo – nėra. Taip pat dažniausia lyginamos ex-situ ir in-situ technologijos, bet nėra tyrimų kurie lygintų tos pačios technologijos alternatyvas.

BCV pagrįstas vertinimas gali prisidėti prie geresnių valymo projektų. Grunto valymo technologijų poveikis aplinkai tampa matomas. Todėl pasirenkant teritorijos išvalymo strategiją galima įtraukti alternatyvių apdorojimo būdų poveikį aplinkai <sup>[41]</sup>.

#### **1.4.1. Poveikio aplinkai vertinimo metodo pasirinkimas**

Būvio ciklo vertinimas yra standartizuotas tarptautinės standartizacijos organizacijos (ISO 14040–14044<sup>[56]</sup>), tačiau daugelis analizės aspektų priklauso nuo analizuotojo pasirinkimo. Tai ypač pasakytina apie poveikio vertinimo dalį, kurioje yra galimi daug modelių. Todėl nors grunto valymo technologijų srityje buvo atlikta nemažai būvio ciklo vertinimų, rezultatai ir padarytos išvados nebūtinai yra palyginami.

Atliekant poveikio aplinkai vertinimą nėra vieno standartinio metodo, kuris tiktų visoms situacijoms. Būvio ciklo vertinimas priklauso nuo tikslo ir apimties, o tai taip pat galioja ir metodams. Norima, kad visi metodai būtų suderinti, bet suteiktų tam tikrą laisvę pagrindinių principų atžvilgiu, šiuo atveju, orientaciją į vidurio taško arba galinio taško rodiklius. ReCiPe metodas yra suderintas modeliavimo principų ir pasirinkimų atžvilgiu, bet parodo tiek vidurio taško, tiek galinio taško rezultatus <sup>[15,58]</sup>.

Po to kai tikslas ir apimtis yra nustatyti, atlikta inventorinė analizė ReCiPe metodas padeda interpretuoti duomenis. ReCiPe sudaro du poveikio kategorijų rinkiniai susiję su charakterizavimo veiksniais. Vidurio taško poveikio lygiui priskiriama 18 kategorijų: klimato šiltėjimas, stratosferinio ozono sluoksnio nykimas, sausumos rūgštėjimas, gėlo vandens eutrofikacija, jūrų eutrofikacija, toksiškumas žmonėms keliantis vėžinius pakitimus, toksiškumas žmonėms keliantys ne vėžinius pakitimus, fotocheminio ozono sluoksnio formavimasis, smulkių kietųjų dalelių formavimasis, sausumos ekotoksiškumas, gėlo vandens ekotoksiškumas, jūrų ekotoksiškumas, jonizuojančioji spinduliuotė, žemės panaudojimas/ transformavimas, metalų išekvojimas, vandens išekvojimas, mineralinių išteklių išekvojimas ir iškastinio kuro išekvojimas <sup>[15,58]</sup>.

Galutinio taško lygyje dauguma vidurio taško kategorijų konvertuojamos ir sujungiamos į šias tris galutines kategorijas:

- Žala žmonių sveikatai;
- Žala ekosistemų įvairovei;
- Žala išteklių prieinamumui.

Taip pat kiekvienas metodas apima veiksnius pagal tris kultūrinės perspektyvas. Šios perspektyvos yra pasirinkimų rinkinys tokiais klausimais kaip laikas ar lūkesčiai, kad tinkamas valdymas ar būsima technologijų plėtra galėtų išvengti būsimų nuostolių:

- Individualistas (I): trumpalaikis, optimistiškas, kad technologijos ateityje gali išvengti daugelio problemų;
- Hierarchistas (H): konsensuso modelis, kuris dažnai laikomas numatytoju modeliu;
- Egalitarinis (E): ilgalaikis, pagrįstas atsargumo principu.

ReCiPe sistemos privalumai palyginti su kitais būdais:

- Didesnė vidurio taško kategorijų grupė;
- Kur įmanoma, naudojami pasaulinio masto poveikio mechanizmai;
- Į poveikio vertinimą neįtraukiamas galimas būsimų ekstraktų poveikis, tačiau daroma prielaida, kad toks poveikis buvo įtrauktas į inventoriaus analizę <sup>[15]</sup>.

Šiuo metu egzistuoja daug poveikio aplinkai vertinimo Programų ir metodų. Tačiau tyrimui naudojama Open LCA programa, naudojamas metodas – ReCiPe. Šis metodas pasirinktas, nes tai dažnai naudojamas metodas tiriant būtent grunto valymą <sup>[58]</sup>.

## **1.5. Grunto užteršto nafta ir jos produktais valymo metodų analizė**

Gruntas yra barjeras, kuris apsaugo gruntinius vandenius nuo teršalų. 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 <sup>[30]</sup>. Kad to nenutiktų naudojamas grunto valymas, kurio esmė visiškai arba iš dalies pašalinti grunte esančias kenksmingas medžiagas, taip atkuriant grunto funkcijas <sup>[6]</sup>.

Taip pat specifiniai oro sąlygų pokyčiai, vykstantys išsiliejus naftai, lemia, kaip ji turi būti išvalyta ir koks jos poveikis aplinkai. Tam tikro išsiliejimo sutvarkymą ir poveikį taip pat lemia naftos elgsenos ypatumai, kurie priklauso nuo naftos rūšies ir aplinkos sąlygų išsiliejimo metu. Procesai, kurie priklauso nuo oro sąlygų yra garavimas, emulsinimas, natūrali dispersija, fotooksidacija bei biologinis skaidymasis <sup>[12]</sup>.

Garavimas svarbi daugelio naftos produktų savybė, ji turi didžiausią įtaką tam, kiek naftos lieka ant grunto ar vandenyje po išsiliejimo. Pirmas dvi dienas po išsiliejimo garavimas vyksta intensyviausiai, jei temperatūra didesnė nei vandens užšalimo, daugelis lengvų frakcijų, tokių kaip dyzelinas, išgaruoja ir lieka tik sunkiosios, didelio tankio frakcijos <sup>[12]</sup>.

Emulsinimo metu, nafta su vandeniu gali sudaryti tam tikro stabilumo junginius – emulsijas. Jei nafta yra mažai klampi, vandens lašeliai ilgai išsilaiko joje ir apsunkina valymo procesus. Kita vertus, jei nafta yra labai klampi, lašeliai sunkiai prasiskverbia į ją. Patekę į naftą, naftoje esantys asfaltenai ir dervos sąveikauja su vandens lašeliais, kad juos stabilizuotų. Atsižvelgiant į asfaltenų ir dervų kiekį ir tipą, gali būti sudaryta emulsija. Bet kokio stabilumo emulsijoms susidaryti būtinos sąlygos gali būti pasiektos tik po garinimo. Išgarinimas sumažina mažos molekulinės masės junginių kiekį ir padidina klampumą iki kritinės vertės <sup>[12]</sup>.

Dėl tokio tūrio ir klampumo padidėjimo valymo darbai tampa sudėtingesni. Stabilią naftos emulsiją sunku arba neįmanoma suardyti, atskirti separatoriais ar sudeginti. Emulsijas galima suskaidyti

specialiomis cheminėmis medžiagomis, kad nafta būtų atskirta separatoriais arba sudeginta. Manoma, kad emulsijos suskyla į naftą ir vandenį, paliekant emulsiją aplinkos ore, oksiduojant, praskiedžiant neemulsinta nafta ir užšaldant ar atitirpinant. Pusiau stabilias emulsijas yra gana lengva suskaidyti, o susidarius stabilioms emulsijoms, jas sunku suardyti ir jų natūralus suardymas gali mėnesius ar metus [12].

Natūrali dispersija pasireiškia, kai nafta natūraliai pasiskirsto mažais kiekiais gamtoje. Tačiau ši nafta niekur nedingsta, ji vis tiek po kiek laiko gali susikaupti vienoje vietoje [12].

Fotooksidacija gali pakeisti naftos sudėtį. Fotooksiduoti produktai gali būti šiek tiek tirpūs ir ištirpti vandenyje. Dar nėra išsiaiškinta kaip tiksliai fotooksidacija veikia naftą, nors kai kurie naftos pridūktai yra jautrūs šiam procesui, o kiti ne. Daugeliui naftos produktų fotooksidacija nedaro didelės įtakos jos suskaidymui [12].

Naftos angliavandenilius gali suskaidyti daugybė mikroorganizmų. Daugelis bakterijų, grybelių ir mielių rūšių metabolizuoja naftos angliavandenilius kaip maisto energijos šaltinį. Kadangi kiekviena rūšis gali suskaidyti tik kelis susijusius junginius, plataus spektro skilimas nevyksta. Mikroorganizmų metabolizuojami angliavandeniliai paprastai virsta oksiduotu junginiu, kuris gali būti toliau skaidomas, tapti tirpus arba kauptis likusioje naftoje [12,59,77].

Biologinio skilimo greitis priklauso nuo angliavandenilių pobūdžio ir nuo temperatūros. Paprastai skilimo greitis didėja kylant temperatūrai. Tačiau kai kurios bakterijų grupės geriau funkcionuoja žemesnėje temperatūroje, kitos – aukštesnėje. Vietinės bakterijos ir kiti mikroorganizmai dažniausiai yra geriau prisitaikę prie vietinės temperatūros ir sąlygų. Todėl pridėjus papildomai mikroorganizmų skilimo greitis nebūtinai pagerėja [12].

Didžiausias biologinio skaidymo greitis yra sočiųjų riebalų rūgščių, ypač tų naftos produktų, kuriuose yra maždaug 12–20 anglies atomų. Aromatiniai junginiai ir asfaltenai, kurie turi didelę molekulinę masę, biologiškai skaidosi labai lėtai arba nesiskaido išvis. Tai paaiškina stogo drožlių, kuriose yra deguto, ir kelių, pagamintų iš asfalto, patvarumą, nes tiek degutas, tiek asfaltas daugiausia susideda iš aromatinių ir asfaltenų junginių. Kita vertus, dyzelinas yra lengvai biologiškai skaidomas naftos produktas, nes jį daugiausia sudaro biologiškai skaidžios sočiosios riebalų rūgštys. Neapdirbta nafta taip pat yra šiek tiek biologiškai suskaidoma. Nors benzino sudėtyje yra biologiškai skaidžių komponentų, jame taip pat yra junginių, kurie yra toksiški kai kuriems mikroorganizmams. Benzino frakcija dar lengvesnė už dyzelino, todėl jis išgaruos prieš biologinį suskaidymą [12,59]

Biologinio skilimo greitis taip pat labai priklauso nuo deguonies prieinamumo. Sausumoje naftos produktai, tokie kaip dyzelinas, gali greitai skaidytis paviršiuje, bet skaidymasis labai sulėtėja, jei išvis vyksta teršalams esant bent keli centimetrai po žeme, kadangi tuomet negaunama deguonies reikalingo skaidymuisi. Vandenyje deguonies lygis gali būti toks mažas, kad skaidymasis tampa ribotu. Skilimo greitis taip pat priklauso nuo maisto medžiagų, tokių kaip azotas ir fosforas [12].

Kai kurių naftos produktų biologinis skaidymas gali būti labai lėtas procesas. Gali prireikti kelių savaičių, kol 50% dyzelino biodegradoja optimaliomis sąlygomis, o kad suskiltų 10% žalios naftos ne tokiomis optimaliomis sąlygomis prireiktų metų [12].



Gruntas yra skirtingas bei jos užterštumas gali būti skirtingas, todėl egzistuoja daug grunto valymo technologijų, kurios pagal bendras savybės gali būti skirstomos į keturias grupes: fizinės, cheminės, terminės ir biologinės [49]. Taip pat technologijos skirstomos pagal teršalų išvalymo vietą:

- In-situ – tai metodas, kai gruntas (ir požeminis vanduo) nėra perkeliamas į kitą vietą ir valoma jo užsiteršimo vietoje;
- Ex-situ – tai metodas, kai gruntas (ir požeminis vanduo) kartu su teršalais yra perkeliamas valymui į kita vietą, dažniausiai į specialiai įrengtas aikšteles ar įrenginius [68,77].

Taip pat dažnai naudojami ne vienos rūšies valymo technologijos, jos kombinuojamos taip, kad papildytų vieną kitą (pvz. kartu su biologiniu metodu naudojami ir cheminiai). Pagrindinės valymo technologijos pateiktos 4 lentelėje, kurioje nurodyta pagrindiniai atliekami veiksniai su gruntu, kokia technologija naudojama grunto valymui ar atkūrimui, procesas naudojamas grunto apdorėjimui bei pačios technologijos aprašymas<sup>[17]</sup>. Tačiau tai tik pagrindiniai valymo technologijų principai, kadangi yra ir modifikuotų ar patobulintų technologijų.

**4 lentelė.** Pagrindiniai angliavandeniliais užteršto grunto valymo būdai [17]

Pagrindiniai veiksniai	Grunto atkūrimo technologija	Proceso pasirinkimas	Technologija
Perkėlimas	Iškasimas	Mechaninis iškasimas	Naudojamas mechaninis iškasimas perkelti užterštą gruntą į apdoravimo 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 imobilizuotų teršalus
		Įterpimas į asfaltą	Gruntas naudojamas asfalto dangai ir teršalai mobilizuojami
		Aeracija	Gruntas aeruojamas ir išgaruoja lakūs junginiai

Iš aukščiau pateiktos lentelės matome, kad pagrindiniai veiksniai skirstosi į perkėlimą, kuris nurodo, kad gruntas nėra išvalomas, jis tik perkeliamas kitur arba padengiamas švariu gruntu. šiuo atveju problema nėra išsprendžiama, bet yra atveju, kai gruntą išvalyti yra itin brangu ar jo valymo metu susidaro kur kas pavojingesnės medžiagos. Iškasto grunto dispozicija nurodo grunto palikimą vietoje (in-situ) ir išdėstymą ant sintetinės membranos, kur toliau jis tiesiog saugojamas ir surenkamos nuotekos (kaip sąvartynas) arba išvežamas (ex-situ) kitur. Iškasto grunto apdorojimas nurodo grunto valymą jį apdorojant terminiu, fizikiniu, cheminiu arba biologiniu būdu.

Terminis metodas dažniausiai naudojamas in-situ, kad po žeme atskirti teršalus bei sustabdyti tolesnę jų migraciją<sup>[77]</sup>. Terminiai metodai gali išskirti į:

- Deginimas – kai gruntas yra deginamas ir teršalai suardomi aukštoje (iki 1000 °C) temperatūroje<sup>[23]</sup>.
- Terminė desorbcija - yra temperatūrų keitimas (iki 550 °C), siekiant padidinti organinių teršalų garų slėgį, sukelti jų lakumą ir vėlesnę desorbciją iš užteršto grunto. Šiluminio desorbcijos metu pratekančios dujos paprastai praeina, kad pašalintų lakiuosius teršalus tolimesniai apdorojimui ar pašalinimui<sup>[31]</sup>.
- Šildymas mikrobangų dažniu – šildymas mikrobangų dažniu paverčia mikrobangų energiją šilumine energija, pašalindamas teršalus kaitinant ir išgarinant. Daugelis organinių medžiagų ir grunto dalelių yra atsparios mikrobangoms ir nesugeba tiesiogiai absorbuoti mikrobangų energijos, kad sušiltų. Todėl mikrobangų absorberiai paprastai sumaišomi su užterštu gruntu, kad būtų lengviau mikrobangų energiją paversti šilumine energija<sup>[23]</sup>.

Terminiai metodai padeda greitai ir patikimai pašalinti naftos produktus iš grunto. Deginimo metodas dažnai naudojamas didelių išsiliejimų vietose, nes gali apdoroti didelius plotus per trumpą laiką bei turi didelį efektyvumą. Tačiau terminė desorbcija yra labiau pageidaujama technologija, kai kuriais atvejais, nes sukuriama daug mažiau (jei išvis sukuriama) taršos į atmosferą bei desorbcijos metu sunaudojama mažiau energijos. Kaitinimo mikrobangų dažniu pranašumai yra panašūs, nes naftos šalinimas yra greitas, tolygus ir selektyvus bei leidžia išvengti grunto substrato paviršiaus perkaitimo, dėl kurio sumažėja visos energijos sąnaudos. Tačiau visi šie metodai turi sąlyginai didelį energijos suvartojimą ir poveikį aplinkai<sup>[23,31]</sup>.

Fiziniai metodai pasižymi tik mechaniniu poveikiu ir tai dažniausiai būna tiesiog fizinis teršalo ištraukimas iš grunto. Šie metodai dažniausiai naudojami pradiniam valymui stipriai užterštose teritorijose. Dažniausiai naudojami išsiurbimo metodai:

- Hidrodinamis – teršalų išsiurbimas kartu su gruntiniu vandeniu, vėliau atliekamas teršalų atskyrimas. Šis metodas naudojamas laidiesiems sluoksniams.
- Vakuuminis – pagrindinis principas, kad į gruntą pritraukiama papildomas oro kiekis, taip suaktyvinant mikroorganizmų veiklą bei pagreitinamas teršalų skaidymasis. Šis metodas dažniausiai naudojamas kietam nelaidžiam gruntui<sup>[77]</sup>.

Cheminiai grunto valymo metodai reikalingi sumažinti teršalų susikaupimą grunte arba taip pakeisti jų fizikochemines savybės, kad sumažėtų jų ekologinis pavojus. Cheminiai metodai yra sukurti remiantis tokiais procesais kaip: oksidacija-redukcija, ekstrakcija, nusodinimas, pH stabilizavimas<sup>[23,37]</sup>.

Pagrindiniai šių metodų privalumai: plati taikymo sritis, didelis efektyvumas, didelis specifiskumas valant teršalus.

Trūkumai: dažniausiai didelės taikymo išlaidos, didelis atliekų kiekis, įskaitant pavojingas atliekas, proceso valdymo problemos, ypač in-situ metodų <sup>[37]</sup>.

Chemine ekstrakcija (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 dalėlės gali būti pašalintos iš neužterštų vietų su fizikiniais arba fizikocheminiais procesais <sup>[37]</sup>.

Grunto išplovimo technologija apima tirpiklio ir užteršto grunto maišymą. Maišymas ištirpina organinius teršalus į tirpalą. Tuomet tirpiklis ir ištirpę teršalai atskiriami separatoriuje ir apdorojami. Gruntas gali būti kaupiamas, išbandomas ir naudojamas kaip inertinė medžiaga <sup>[37]</sup>.

Šis metodas yra itin veiksmingas būdas stipriai užterštam gruntui valyti bei yra greitas valymo metodas, todėl greitai sustabdomas teršalų tolesnis plitimas. Tačiau jo pritaikymas yra ribotas, kadangi labai priklauso nuo dalelių savybių. Taip pat didelės išlaidos valymo įrenginio pastatymui ir utilizacijai, didelis kiekis kietų ir skystų atliekų, kurias reikia sutvarkyti, atsiranda antrinė tarša. Be to yra būtinybė transportuoti gruntą valymui ir tai yra labai invazinis metodas ir turi žemą visuomenės priimtinumą, dėl daromo poveikio aplinkai ir reikalingų kaštų <sup>[37]</sup>.

Grunto nuleidimas (plovimas in-situ) tai panašus metodas į grunto plovimą, naudojamas tokiems pat teršalams pašalinti kaip paminėta aukščiau, bet naudojamas in-situ būdu. 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, reikia izoliuoti regeneruotą plotą ir parengti nuotekų surinkimo sistemą, taip pat reikalinga nuolat vykdyti aplinkos monitoringą. Šis metodas priimtinesnis visuomenei taip pat nesudaro kietų atliekų, kurias reiktų šalinti <sup>[37]</sup>.

Tačiau šis grunto valymas taip pat turi trūkumų, kadangi susidaro didelis kiekis skystų ar pusiau skystų atliekų, taip pat neįmanoma užtikrinti pilno atliekų pašalinimo. Taip pat yra sudėtingesnis valymo būdo įgyvendinimas, nes reikalingas nuotekų surinkimas ir aplinkinės teritorijos izoliavimas ir reikalingas nuolatinis stebėjimas proceso eigoje, didelės investicijos aplinkos monitoringui po valymo ir valdymo sąnaudos <sup>[37]</sup>.

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 <sup>[9]</sup>.

Stabilizavimas reiškia teršalų pavertimą į chemiškai stabilesnę formą, šis virtimas gali apimti ir kietėjimą, bet beveik visada apima fizikocheminę reakciją, kuri paverčia teršalus mažiau tirpiaisiais, judriais ar toksiškais <sup>[9]</sup>.

Kietėjimas ir stabilizavimas yra veiksmingi metodai valant gruntą, kuris yra ypač užterštas ir turi būti perkeltas iš užsiteršimo vietos (ex-situ metodas). Gali būti užteršta metalais, asbestu, radioaktyviomis

ar organinėmis medžiagomis, taip pat koroziniais ir cianido junginiais bei pusiau lakiomis organinėmis medžiagomis <sup>[9]</sup>.

Metodas galimas naudoti in-situ ir ex-situ bei jis yra greitas ir lengvai pritaikomas metodas, kurio išlaidos sąlyginai mažos. Tačiau šis metodas nesprendžia atliekų problemos, tik neleidžia atsirasti didesnei žalai, plisti teršalams. Metodas laikomas labai invaziniu ir generuoja didelį atliekų kiekį, šalutinis šio metodo produktas turi būti patalpintas į specialią sąvartyno vietą. Jei keičiama šalutinio produkto ar jo aplinkos fizikocheminė būseną, yra rizika papildomų teršalų patekimui į aplinką, todėl reikalinga nuolatinė saugomų atliekų kontrolė <sup>[37]</sup>.

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 išvalomi ir išleidžiami <sup>[9]</sup>.

Šis metodas apima grunto išvalymą, bet naftos produktai (benzinas, dyzelinas) dažnai tampa garais, todėl reikia papildomo valymo orui. Jei yra skirtingų lakumo lakiųjų junginių gali reikėti ir kito ar kelių metodų derinimo <sup>[62]</sup>.

Elektrokinetinis valymas taip pat priskiriamas cheminiams metodams. Metode naudojama elektros srovė, kuri sukuriama tarp anodų ir katodų, kurie įterpti į skirtingas grunto puses, taip suformuojant elektrinį lauką. Tai sudaro įtampos potencialo gradientą, dėl kurio skysta terpė teka pirmiausia katodo link, kartu tempiant teršalą. Kelių mechanizmų (elektroosmozės, elektromigracijos ir elektroforezės) derinys prisideda prie naftos užteršto grunto elektrokinetinio valymo efektyvumo <sup>[23]</sup>.

Chemine redukcija (Chemine 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 <sup>[37,77]</sup>. Fotocheminio proceso atveju dar ir ultravioletinė spinduliuotė <sup>[37]</sup>. Be to ozono ir vandenilio peroksido naudojamas valymui suteikia papildomą deguonies kiekį mikroorganizmams, taip suaktyvinant ir aerobinį biologinį valymą <sup>[16]</sup>.

Šis metodas gali būti plačiai taikomas, ir dėl didelio pritaikomumo turi gerai išvystytas ilgalaikio naudojimo technologijas. Taip pat nereikia specialių montavimo darbų, galima naudoti tiek grunto, tiek gruntinių vandenų valymui bei mažos eksploatacavimo išlaidos. Tačiau toks metodas turi didelę invaziją į gruntą ir į aplinką. Taip pat grunto detoksikacija gali būti neužbaigta dėl laikinų produktų atsiradimo ir priešiško poveikio esant sudėtingam užterštumui bei reikalingos specialios saugos taisyklės (šarminiai ir sprogūs reagentai) <sup>[37]</sup>.

Naudojant biologinius metodus, naftos produktai valomi pasitelkiant mikroorganizmus. Mikroorganizmai paprastai jau egzistuoja grunte, juos galima stimuliuoti naudojant maistines medžiagas, aeravimą bei palaikant optimalias jų gyvenimo sąlygas. Taip pat naudojamos ir atvežtiniai mikroorganizmai <sup>[59]</sup>. Mikroorganizmai skaido naftos produktus, nes apdoroja juos kaip maistinę

medžiagas, paverčiant juos biomase arba galutiniais produktais – anglies dvideginiu, neorganinėmis druskomis ir metanu <sup>[77]</sup>. Tačiau biologinis valymas gali būti naudojamas tik mažai užterštam gruntui valyti <sup>[30]</sup>.

Bioremediacija – viena iš biologinio valymo technologijų, kai mikroorganizmai skaido teršalus taip juos pašalinant iš grunto arba paveršiant mažiau toksiškais junginiais. 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 <sup>[5,18,38]</sup>.

Bioaugmentacija gali papildyti bioremediaciją, kadangi tai didina mikroorganizmų populiacijos aktyvumą. Dažniausiai skilimo greitis didinamas įdedant genetiškai modifikuotas bakterijas, kurios turi specifinę teršalus ardančią medžiagų apykaitos (katabolinę) veiklą <sup>[3]</sup>

Biostimuliacija taip pat didina teršalų skaidymo greitį, tačiau šiuo atveju didinamas ne populiaciją, o jau esančių (vietinių) mikroorganizmų metabolinės savybės. Dažniausiai biostimuliacija pasiekama naudojant maistines medžiagas, tokias kaip azotas, fosforas ir kt. <sup>[35]</sup>

Bioventiliacija dar vienas būdas pagreitinti teršalų skilimą naudojant mikroorganizmus, kuriuo mikroorganizmams suteikiamas papildomas deguonies kiekis. Deguonis pridedamas į grunto ertmes, taip skatinant mikroorganizmų augimą. Šiuo būdu sukuriama tinkama aerobinė sąlyga stiprinti organinių medžiagų apykaitą <sup>[50]</sup>

Fitoremediacijos metu naftos teršalų valymui naudojami augalai bei jų šaknys. Šis būdas ypač tinka esant ribotiems finansiniams ištekliams, bet klimato sąlygos palankios augalų augimui <sup>[28]</sup>. Taip pat yra kiti į šį ar su šiuo būdu susiję valymo metodai: fitodegradacija, kuris susijęs su augalų gebėjimu išskirti enzimus, kad suardyti teršalus. Fitostabilizacija – panaudojamos augalų šaknys sulaukyti arba sulėtinti teršalų plitimą. Fitovolatilizacija – teršalų absorbavimas į augalą ir panaudojimas augalo metabolinėje sistemoje. Rizodegradacija – grunto skaidymasis dėl padidėjusio mikrobų aktyvumo rizoferos zonoje, esančioje maždaug 1–5 mm atstumu nuo dirvos paviršiaus. Mikroorganizmai ir augalai sukuria tam tikrą sinergiją: mikroorganizmai tiekia būtinius vitaminus, aminorūgštis ir citokininus, kad padidintų augalų augimą, o augalų šaknys yra buveinė angliavandenilius ardantiems mikroorganizmams <sup>[23]</sup>.

Biologinis valymas gali būti naudojamas tiek in-situ, tiek ex-situ išvalant naftos užterštą gruntą. Šios technologijos gali visam laikui išvalyti naftos teršalus, nepalikdamos jokio neigiamo ilgalaikio toksiško poveikio aplinkai. Be to, šis valymo būdas yra nebrangus, visam laikui pašalina atliekas ir nekenkia aplinkai. Taip pat biologinis valymas yra plačiai priimtas visuomenės dėl estetiškai patrauklios ir nebrangios alternatyvos <sup>[23]</sup>.

Tačiau norint gauti patenkinamus pašalinimo efektyvumo rezultatus, šioms technologijoms reikalinga ilga valymo trukmė (iki keleto metų). Taip pat buvo pastebėta, kad dėl didelės naftos teršalų koncentracijos mikroorganizmų aktyvumas yra sumažinamas, todėl pašalinimo efektyvumas yra mažas <sup>[26]</sup>. Be to daugelis mikroorganizmų geba sunaudoti naftos produktų komponentus kaip energijos ir anglies šaltinį. Tačiau atskiros mikroorganizmų grupės gali ardyti tik vienos rūšies komponentus, todėl grunto valymui reikalingas įvairių mikroorganizmų grupių mišinys ardantis skirtingus komponentus <sup>[59]</sup>.

Be išvardintų būdų taip pat egzistuoja ir kombinuoti metodai. Šie metodai 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<sup>[14]</sup>.

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<sup>[36]</sup>. 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<sup>[23]</sup>.

Integruota fizikinė-biologinė grunto valymo technologija pasižymi fiziniu, cheminiu ir biologiniu metodu. Šiuo atveju užterštas grubto sluoksniu mechanškai maišomas su heksanu ir pentanu (organiniais tirpikliais) prie biologinį valymą. Tokiu būdu tirpalai paskirstomi grunte ir lengvina bioremediaciją, o taip pat dėl maišymo į gruntą patenka daugiau deguonies reikalingo mikroorganizmams<sup>[47]</sup>.

Flotacija – tai cheminio, fizocheminio ir fizinio metodų mišinys naudojamas atskirti naftos produktus nuo grunto. Technologijos esmė – teršalų ir grunto paviršiaus skirtumas, dėl kurio galima atskirti labai mažas ar lengvas daleles, turinčias mažą nusėdimo greitį<sup>[23]</sup>. Flotacijos metu dujų burbuliukai susikabina su hidrofobiškais teršalais ir juos pakelia į skysčio paviršių, taip juos atskiriant nuo grunto. Todėl svarbiausi flotacijos etapai tampa burbuliukų susidūrimas, prisitvirtinimas ir teršalų atskyrimas<sup>[23,42]</sup>.

Elektrokinetikos-Fentono metodų derinys apima fizinį ir cheminį metodą. Yra žinoma, kad Fentono tirpalas padeda skaidyti naftos produktų teršalus. Todėl grunte sukuriama elektrinė lauka ir kartu naudojant Fentono tirpalą yra padidinamas Fentono tirpalo judrumas ir taip palengvinamas naftos produktų suskaidymas<sup>[33]</sup>.

Taip pat labai populiarus kombinuotas metodas yra cheminė-biologinė valymo technologija. Dažnai pirma naudojama cheminė oksidacija, kuri neutralizuoja (teršalai tampa mažiau toksiški) arba suskaido teršalus į mažesnės molinės masės junginius. Tuomet naudojamas biologinis valymas, kuris išvalo likusius junginius. Jei nebūtų naudojama cheminė oksidacija, kai kurių junginių nebūtų galima suskaidyti vien naudojant biologinį metodą<sup>[24]</sup>.

### **1.5.1. Grunto valymas pasaulyje naudojant cheminę oksidaciją**

Vandenilio peroksidas dažnai naudojamas atliekant grunto valymą cheminės oksidacijos metodu, nes tai yra geras oksidatorius, kuris suteikia papildomo deguonies mikroorganizmams<sup>[19]</sup>. Vandenilio peroksidas nesukuria antrinės taršos, tai yra nestabilus lengvai skylantis junginys, kurio skilimo produktai tampa deguonis ir vanduo, taip pat išskiriama šiluma. Dėl šių priežasčių didinamas valymo greitis bei skatinamas mikroorganizmų augimas. Ši medžiaga ardo makromolekules, baltymus, lipidus ir nukleino rūgštis<sup>[2]</sup>. Teršalus paverčia į netoksiškus junginius, kurie gali būti toliau

suskaidomi biologiniu būdu. Nors toks oksidacijos procesas yra brangus, jis yra plačiai naudojamas, ypač pirminiam pramoninių nuotekų, vandens bei grunto valymui [48].

Cheminę oksidaciją galima atlikti su įvairiais oksidatoriais. Yra atliktą nemažai tyrimų bandant suskaidyti bitumą panaudojant skirtingus oksidatorius. Vienas tokių oksidatorių yra Fentono reagentas. Šiai cheminei oksidacijai naudojamas vandenilio peroksidas (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kaip reaktyvusis oksidantas. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generuoja labai reaktyvius laisvuosius radikalus (OH), kai yra sujungtas su tirpiaisiais geležies junginiais, tokiais kaip geležies jonai Fe<sup>2+</sup>. Tuomet laisvieji radikalai Vandensilio peroksido ir geležies (II) druskos (Fentono reagento) mišinyje, Fe(II) oksiduojamas iki Fe(III), o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sumažinamas iki OH<sup>-</sup> kartu su HO• generavimu:



arba rūgštinėje terpėje:



Trivalentė geležis gali būti regeneruojama, esant pH 2,8–3,0, tuomet procesas tampa katalizinis:



arba



Taip pat nėra poreikio papildomai dėti geležies katalizatorius, kadangi grunte yra daug natūralių metalų oksidų mineralų, tokių kaip hematitas α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, goetitas α-FeOOH, magnetitas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ferihidritas, MnO ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16,48].

Tyrimuose taip pat buvo, laboratorinėmis sąlygomis, išbandytas modifikuotas Fentono procesas Kanados Arktuje su dyzelinu užterštu organinių medžiagų turinčiu gruntu. Procentinis dyzelino pašalinimas padidėjo iki 98% visuose tirtuose grunto mėginiuose [23]. Taip pat ištirtas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> santykio su geležies jonais poveikis, kai papildomai įdedama katalizuojančio Fe<sup>2+</sup> šalinant dyzeliną iš grunto. Nenaudojant katalizatoriaus dyzelino skylimas grunte siekė apie 93%, o pridėdamas mažus kiekius Fe<sup>2+</sup> kaip katalizatorius pagerino dyzelino skilimo efektyvumą iki 95%, taip pat tai sumažino H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozę 84% [16].

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 [23].

Shin [40] tyrime buvo naudotas ozonas, kad pašalinti dyzeliną iš grunto. Šis tyrimas parodė aukštą pašalinimo efektyvumą - 90–95%. Tačiau šie rezultatai buvo prieštaringi Goi [16] kuris palygino efektyvumą tarp ozono ir Fentono reagentu ant dyzelinu užteršto grunto. Valymas Fentono tirpalu parodė didesnę efektyvumą - 87,5%, palyginti su oksidacija ozonuojant - 48%. Mažas šalinimo efektyvumas aiškinamas tuo, kad ozoną riboja dyzelino desorbcijos greitis ir didelis organinių medžiagų kiekis, kurios sunaudojo didelę dalį įvesto ozono kiekio.

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. Buvo įvertintas pH ir PS / Fe (II) molinis santykis dyzelino skilimui natūraliame grunte ir nustatė, kad didžiausias dyzelino skaidymasis įvyko esant pH 3, o optimalus molinis santykis yra 100:1 [PS/Fe (II)]. Taip pat ištyrė magnetito efektyvumą sumaišius su Fe<sup>2+</sup> ir Fe<sup>3+</sup> (katalizatoriumi), kad būtų suaktyvintas tiek persulfatas, tiek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ant naftos užteršto grunto esant neutraliam pH lygiui. Rezultatai parodė, kad magnetito naudojimas padidina naftos skilimą 80% su abiem oksidatoriais. Tuo tarpu naudojant tirpius Fe<sup>2+</sup>, skaidymo efektyvumas buvo mažas - 10–15% esant tomis pačiomis eksperimentinėmis sąlygomis. Todėl bet kokių atveju magnetitas gali būti naudojamas suaktyvinti persulfatą arba vandenilį esant neutraliam pH ir tai taip pat nepablogina grunto savybių [44].

Cheminis oksidacijos metodas yra naudingas valymo metodas išvalyti nafta užterštą gruntą, nes jis nėra selektyvus ir taip pat nėra veikiamas teršalų toksiškumo. Tai sumažina teršalų dispersiją ir padeda sulaikyti naftos teršalus. Cheminių oksidantai paprastai yra naudojami įpurškiant skystas/dujines chemines medžiagas į žemę. Tai labai itin paprastas metodas, galintis duoti greitų rezultatų su mažomis eksploatavimo sąnaudomis. Be to, cheminis oksidacijos metodas taip pat gali skaidyti naftos teršalai iki biologiškai skaidžių junginių, nesusidarant toksiškų šalutinių produktų. Pavyzdžiui, ozono ir vandenilio peroksidas teikia deguonį mikroorganizmams taip skatinant aerobinį biologinį skaidymą. Tačiau reikia vengti per didelių ozono ir vandenilio peroksido dozių galinčių sukelti neigiamą poveikį aplinkai [4,16,23].

Nepaisant aukšto naftos šalinimo efektyvumo, naudojant Fentono reagentą laboratorijoje, oksidacijos procesui reikalinga žemo pH (~3) aplinka, o tai daro neigiamą poveikį grunto savybėms ir kokybei. Cheminės oksidacijos efektyvumą riboja mažas grunto pralaidumas, labai šarminis gruntas ir didelis oksidanto reaktyvumas link grunto komponentų. Taip pat sunku kontroliuoti skleidžiamą šilumą dėl oksidacijos reakcijos, kuri galėtų dar labiau paveikti ekosistemą. Todėl gruntai, kurie buvo apdoroti chemine oksidacija, nesugeba išlaikyti vegetacijos, ar tolesnio biologinio valymo ateityje. Cheminė oksidacija mobilizuoja grunto maistines medžiagas tokias kaip anglis, azotas ir fosforas, dėl kurių susidaro didesnė valymo kaina. Be to, ištirpusi organinė anglis, kuri išsiskiria cheminės oksidacijos metu, yra geriau ir pirmiau biologiškai skaidomas nei naftos produktai, o tai ilginį grunto valymo laiką [16,44].

Mikrobų analizė parodė tik nedidelį poveikį vietinei mikrobų įvairovei valant gruntą su Fentono tirpalu, tačiau valant su kalio permanganatu buvo pastebėtas mikrobų įvairovės slopinimas ir vėlesnis populiacijos atsigavimas. Rezultatai parodė, kad bendras organinės anglies kiekis grunte žymiai padidėjo pridėnant modifikuoto Fentono reagento, o tuo tarpu sumažėjo pridėnant kalio permanganato. Taip nutiko dėl nespecifinių ir skirtingų oksidatorių cheminių savybių. Rezultatai taip pat parodė, kad visų naftos produktų pašalinimo efektyvumas buvo, paeiliui nuo daugiausiai išskaidytos naftos iki mažiausiai: kalio permanganatas > aktyvuotas persulfatas > modifikuotas Fentono tirpalas > Fentono tirpalas. Oksidantai daro didelę įtaką vietiniams grunto mikroorganizmams, kurie vėliau nulemia bioremediacijos greitį ir efektyvumą [22].

Oksidacinis stresas didėjimas naudojant skirtingus oksidantus, didėjantis pH, besikeičiančios oksidavimo sąlygos dėl cheminės oksidacijos daro didelę įtaką gruntui ir turi neigiamų pasekmių mikroorganizmams. Nors mikroorganizmų aktyvumas sumažinamas laikinai dėl cheminės oksidacijos, mikroorganizmų populiacijos atsistato laboratorijos sąlygomis ir kai kuriuose



industrinėse aikštelėse. Įrodyta, kad cheminiai oksidacijos būdai žymiai sumažina pradinę teršalų koncentraciją, pagerina biologinį prieinamumą ir skaidomumą, sumažina teršalų toksiškumą, ir aprūpina deguonimi mikroorganizmus [22].

### 1.5.2. Veiksniai darantys įtaką biologiniam valymui

Daugybė mikroorganizmų rūšių gali naudoti angliavandenilius kaip anglies ir energijos šaltinį, jei yra elektronų akceptorius (įprastai deguonis) ir pakankamas kiekis drėgmės bei maistinės medžiagos [5]. Bioremeditacijos efektyvumas priklauso nuo daugelio veiksnių, įskaitant teršalų cheminį pobūdį ir koncentraciją, aplinkos fizikines ir chemines savybes bei jų prieinamumą mikroorganizmams. Bioremeditacijos procesų valdymas yra sudėtinga sistema dėl daugelio veiksnių. Tokių kaip mikroorganizmų populiacijos, galinčios skaidyti teršalus, buvimas, teršalų prieinamumas mikroorganizmų populiacijai ir aplinkos veiksniai (grunto tipas, pH, deguonies ar kitų elektronų priėmėjų buvimas ir maistinės medžiagos) [1].

Trąšos, tai augalų maistinės medžiagos, kurios gali būti tiek mineralinės, tiek organinės. Mikroorganizmai esantys grunte naudoja augalines liekanas kaip maisto ir energijos šaltinį. Augalinių liekanų organinės dalys skaidosi į paprastesnius bei judresnius tarpinius produktus. Dalis šių produktų panaudojama mikroorganizmų išgyvenimui kaip baltymai, angliavandeniai ir kiti junginiai, juos mineralizuojant. Kaip maistines medžiagas mikroorganizmai naudoja ir naftos produktus, tačiau tai itin lėtas procesas vidutinio klimato juostoje, todėl reikalingas mikroorganizmų stimuliavimas. Stimuliuojama dažniausiai NPK (azoto fosfato ir kalio chlorido) trąšomis [59].

Mineralinės NPK trąšos, grunto valymui naudojami oksidatoriai ir jų deriniai stimuliuoja mikroorganizmų augimą ir sustiprina bitumo biologinį skaidymąsi. Grunto dalys, pakeistos mineralinėmis NPK trąšomis (biostimuliacija), padidina mikroorganizmų augimo greitį, kuris sudaro didesnę bakterijų skaičių nei nekeičiamų grunto dalių (natūralus slopinimas). Išaugę mikroorganizmų skaičius reikalauja didelio maistinių medžiagų kiekio, dėl to angliavandenilius mažinantys mikroorganizmai reikalauja didesnės anglies, kaip maistinės medžiagos, kiekio. Dėl šios priežasties atliekant regeneravimo procesus sumažėja naftos angliavandenių kiekis. Mažesnė bakterijų populiacija natūralaus slopinimo metu gali būti dėl maistinių medžiagų nebuvimo arba dėl sunkaus priėjimo. Dėl šios priežasties biologinis skaidymas gali būti lėtas [4].

Grunto drėgmės kiekis yra itin svarbus grunto regeneracijai. Vandens kiekis grunte turėtų būti toks, kad palaikytų mikroorganizmų veiklą. Ribotas vandens kiekis grunte slopina mikrobiologiskumą, o perteklinis vanduo gali užkirsti kelią grunto poroms ir sukurti atsparumą deguonies pasiskirstymui link mikroorganizmų. Todėl labai svarbu suteikti reikiamą vandens kiekį ir jį palaikyti, nes garavimas bioremediacijos metu yra neišvengiamas. Optimalus vandens kiekis yra ne mažesnis nei 10 % ir ne didesnis nei 20 % [5].

Grunto pH nusako grunto rūgštingumą ir šarmingumą, kuris turi įtaką mikroorganizmų metaboliniui aktyvumui, taip pat sulėtina arba pagreitina valymo procesą. Matuojant grunto pH, gali būti nustatytas mikroorganizmų augimas. Medžiagų apykaitos procesai yra labai jautrūs net nedideliems pH pokyčiams. Biologinis skilimas gali vykti plačiose pH ribose, tačiau paprastai pH 6,5–8,5 yra optimalus biologiniam skaidymui daugumoje vandens ir sausumos sistemų [1].

Apibendrinant literatūros apžvalgoje pateiktą informaciją galima teigti, jog gruntas labai svarbus visai biosferai. Nuo jo savybių labai priklauso grunto taršos, žalojimo, naikimo, degradacijos

intensyvumas, apsaugos priemonių panaudojimo efektyvumas. Daugiausiai dėl antropogeninės veiklos gruntas užteršiamas nafta ir jos produktais. Dėl šios priežasties atsirado daug užterštų teritorijų. Jų valymo būdų yra įvairiausių, tačiau vienas iš geriausių ir pigiausių – biologinis valymo metodas. Tačiau didelės molinės masės angliavandenilių mikroorganizmai neskaido. Tokiems angliavandeniliams kaip bitumas, gali būti naudojamas kitas skaidymo būdas – cheminė oksidacija įvairiais oksidatoriais, kurie turi stiprias oksidacines savybes ir nesudaro antrinės taršos grunte.

## **1.6. Atitikimas su darnaus vystymosi tikslais**

Darnaus vystymosi tikslai, tai darbotvarkė, kurią 2015 m. priėmė visos Jungtinių Tautų valstybės narės. Ši darbotvarkė pateikia bendrą taikos ir gerovės planą žmonėms ir planetai dabar ir ateityje. Šios darbotvarkės esmė yra 17 tvaraus vystymosi tikslų, kurie skatina visas šalis bei kiekvieną žmogų individualiai imtis veiksmų visuotinėje partnerystėje. Šie tikslai skatina, kad skurdo ir kitų nepriteklių panaikinimas turi vykti kartu su strategijomis, kurios gerina sveikatą ir švietimą, mažina nelygybę ir skatina ekonomikos augimą - visa tai kovojant su klimato kaita ir stengiantis išsaugoti mūsų vandenynus ir miškus <sup>[79]</sup>.

Šis tyrimas taip pat prisideda prie tvaraus vystymosi tikslų. Tyrimas atitinka 6 tikslą (Užtikrinti visiems vandens prieinamumą, darnų valdymą ir sanitariją) ir 6.3 uždavinį, nes juo siekiama iki 2030 m. gerinti vandens kokybę. Išvalius gruntą, naftos produktai nebegalės patekti į gruntinius vandenis taip gerinant vandens kokybę. Be to šiuo uždaviniu siekiama padidinti atliekų perdirbimą ir pakartotinį panaudojimą. Užterštas gruntas yra savotiška atlieka, o valymo procesas gali būti prilygintas perdirbimui, užterštas gruntas negali būti naudojamas, todėl jo išvalymas suteikia pakartotinį grunto panaudojimą <sup>[79]</sup>.

Taip pat prisidedama prie 12 tikslo (Užtikrinti darnius vartojimo ir gamybos modelius) 12.4 uždavinio, kuriuo siekiama užtikrinti nekenksmingą atliekų tvarkymą. Nors užterštas gruntas jau yra atlieka, jį būtina valyti ir tam galima parinkti, kuo draugiškesnes aplinkai technologijas, taip nesukuriant papildomo poveikio aplinkai <sup>[79]</sup>.

O 15 tikslo susijusio su ekosistemų atkūrimu ir išsaugojimu, skatinant darnų jų naudojimą, 15.1 uždaviniu, kuriuo siekiama išsaugoti ir atkurti sausumos ekosistemas. Grunto tarša naftos produktais blogina grunto savybės ir jos gebėjimą palaikyti gyvybę, todėl grunto valymas sustabdytų žemės būklės blogėjimą <sup>[79]</sup>.

## 2. Tyrimo metodika

Šio tyrimo objektas bitumu užterštas gruntas. Eksperimento metu buvo laboratorijos sąlygomis užteršiamas gruntas. Grunto valymui naudojamas integruotas cheminis – biologinis metodas. Cheminiam metodui naudojama cheminė oksidacija su skirtingais oksidatoriais. Šis metodas pasirinktas, nes cheminis metodas suskaido bitumą į mažesnės molinės masės junginius, kurie baigiami valyti biologiniu būdu. Be cheminio būdo, vien biologinis nesuskaidytų bitumo.

Norint parinkti grunto valymo metodą, labai svarbūs rodikliai yra grunto drėgmė, pH, granulimetrinė sudėtis, poringumas ir grunto tankis. Eksperimente vienas iš svarbiausių rodiklių – naftos produktų koncentracija. Kadangi bitumas sudarytas iš didelės molinės masės angliavandenilių ( $C > 40$ ), atliekant naftos produktų chromatografinį tyrimą, jis nepatenka į analizuojamas ribas. Tai svarbus rodiklis, norint įvertinti oksidatorių įtaką bitumo skaidymui grunte.

Atlikus eksperimentą, surenkami duomenys inventoriniai analizei ir vykdomas poveikio aplinkai vertinimas naudojant kompiuterinę programą. Šiuo tyrimu siekiama pamatyti, kuris grunto valymo scenarijus daro mažiausią įtaką aplinkai bei pateikti rekomendacijas įvertinus ir grunto valymo efektyvumą.

### 2.1. Eksperimento atlikimo sąlygos ir schema

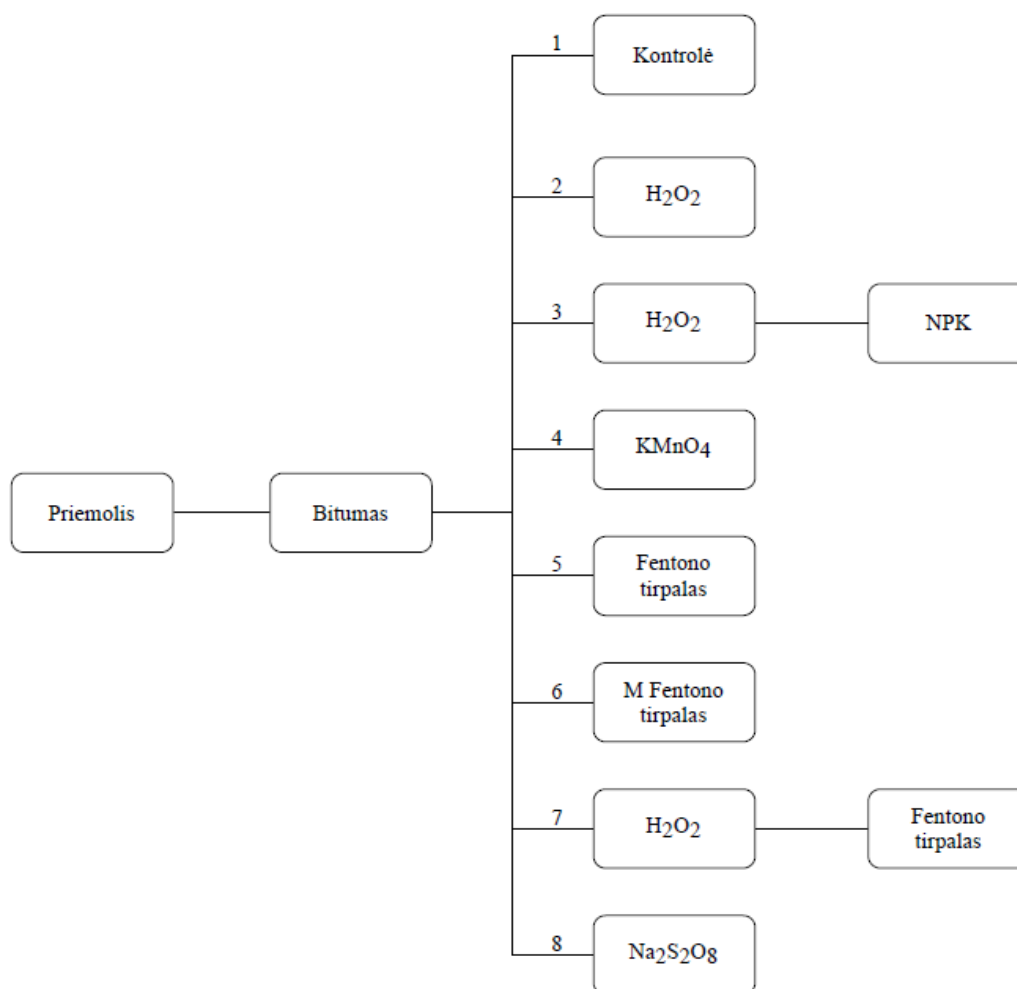
Eksperimento metu buvo paruošti 8 rūšių bandiniai (iš viso 16 bandinių). Kontrolinis bandinys sudarytas iš grunto užterštu bitumo ir NPK trąšų. Remiantis išnagrinėtais moksliniais literatūros šaltiniais <sup>[4,16,19,22,44,45]</sup> buvo nuspręsta cheminiai oksidacijai naudoti vandenilio peroksidadą, vandenilio peroksidadą ir NPK trąšas, kalio permanganatą, Fentono tirpalą, modifikuotą Fentono tirpalą, vandenilio peroksidadą kartu su Fentono tirpalu ir natrio tiosulfatą.

Bitumas buvo paimtas iš UAB „Saybolt – Baltija“, bitumo markė 70/100. Gruntas paimtas iš Klaipėdos universitetas, botanikos sodas. Grunto pradinė drėgmė – 3,47%, pradinis pH – 7,4.

Eksperimentas buvo atliekamas laboratorinėmis sąlygomis, gruntas buvo dirbtinai užterštas. Grunto sudėtyje yra 33 g·kg<sup>-1</sup> bitumo sausam gruntui. Užteršto grunto eksperimento schema pateikiama 4 paveiksle.

Visi bandiniai sudaryti iš 4 kg grunto ir 132 g bitumo. Pirmas bandinys yra kontrolinis, jame nenaudojami oksidatoriai, o NPK trąšų dedama 16 g santykiu 2:1:1. Į antrą bandinį dedama 8g 30% vandenilio peroksido. Trečiame atitinkamai 8 g vandenilio peroksido ir NPK trąšų tiek, kad santykis tarp vandenilio peroksido ir NPK trąšų būtų 1:2. Ketvirtame bandinyje užterštas gruntas sumaišomas su 5,22 g kalio permanganato. Penktame bandinyje buvo naudojamas įprastas Fentono tirpalas, kuris buvo pagamintas vandenilio peroksidadą sumaišius su geležies sulfatu, buvo naudojama 8 g vandenilio peroksido ir 0,8 g geležies sulfato. Modifikuotas Fentono tirpalas, šeštame bandinyje, gaminamas taip pat su 8 g vandenilio peroksido, bet didesniu kiekiu geležies sulfato (1,6 g) ir naudojama citrinos rūgštis (1,6 g) kaip aktyvatorius. Septintame bandinyje naudojama 4 g vandenilio peroksido ir Fentono tirpalas pagamintas iš 4 g vandenilio peroksido ir 0,8 g geležies sulfato. Aštuntame mėginyje

naudojamas aktyvuotas natrio hidrosulfatas, kuriam panaudota 8g natrio hidrosulfato, 0,8 g geležies sulfato ir 0,16 g citrinos rūgšties. Kiekvienas bandinys kartojamas du kartus.



**4 pav.** Eksperimento schema

Eksperimentas buvo atliekamas esant natūraliam apšvietimui, 16° – 20° C temperatūros patalpoje. Biologiniams valymui 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. Po šio laikotarpio mėginiai imami kas mėnesį. Eksperimento priežiūros grafikai pateikti prieduose (žr. 1 priedas).

Eksperimento metu buvo nustatomi šie rodikliai:

- grunto drėgmė,
- grunto pH,
- grunto tankis,
- grunto dalelių (kietosios fazės) tankis,
- grunto poringumas,
- grunto granulimetrinė sudėtis,
- granulimetrinių dalelių frakcijų santykinio kiekis,
- naftos produktų koncentracija grunte.

## 2.2. Grunto drėgmės ir pH nustatymo metodikos

Grunto drėgmė buvo nustatinėjama drėgnomačiu KERN MRS 120 – 3, kurio parametrai tokie: nustatoma drėgmė – 0,01.. 100 % ± 0,1 % w; leidžiamas svoris – 0,2..200 g ± 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<sup>[74]</sup> 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 ± 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. Grunto tankio ir kietosios fazės tankio nustatymo metodikos bei poringumo apskaičiavimas

Grunto tankis ir kietosios fazės tankis nustatomi pagal standartą LST EN ISO 17892-2<sup>[72]</sup>. Naudota aparatūra: sausas, nesijotas gruntas, matavimo cilindras, analitinės svarstyklės.

Darbo eiga: pasveriamo 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:

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

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:

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

čia:  $P$  – grunto masė, g;

$P_1$  – kolbos su vandeniu masė, g;

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

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

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

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

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

#### **2.4. Granulimetrinės sudėties ir granulimetrinių dalelių frakcijų santykinio kiekio nustatymo metodikos**

Medžiagos granulimetrinė sudėtis bei dalelių frakcijų santykinis kiekis nustatomas pagal standartą LST EN ISO 17892-4<sup>[73]</sup>. Granulimetrinės sudėties nustatymas vyko čiupiant sudrėkintą gruntą. Paimamas nedidelis kiekis grunto, sudrėkinamas ir čiupiant nustatoma granulimetrinė sudėtis.

Granulimetrinių dalelių frakcijų kiekio nustatymo metodika. Medžiagos granulimetrinė sudėtis tai procentinis skirtingų matmenų kiekis toje medžiagoje. Birios medžiagos dalelių rūšiavimas pagal matmenis ir jų kiekio nustatymas vadinamas granulimetrine analize. Granulimetrinė sudėtis – stambumo rodiklis, nustatoma naudojant Impact sietus. Bandymui naudojama 50 g išdžiovinto dumblo ir jis sijojamas per šešis sietus, kurių akučių kraštinių dydis nuo 2 mm iki 63 μm.

Bandymas buvo atliekamas prieš gruntą užteršiant naftos produktais.

Naudota aparatūra: mechaninis kratytuvai, laboratoriniai sietai, analitinės svarstyklės.

Darbo eiga: atsveriamas 1000 g tiriamojo grunto. Paruošiamas mechaninis kratytuvas ir ant jo dedami sietai nuo mažiausio iki didžiausio (nuo 4 mm iki 63  $\mu$ m). Grunto mėginys (1000 g) suberiamas ant viršutinio sieto.

Sietai uždengiami dangčiu ir kratomi apie 10-15 minučių. Pasibaigus kratymui sietai išimami ir kiekviename pasveriamas sulaikyta medžiaga.

Bandymas buvo kartojamas du kartus ir tada išvestas vidurkis.

Atliekami rezultatų skaičiavimai: kiekvienos frakcijos kiekis, masės procentais, apskaičiuojamas pagal 4 formulę:

$$x = \frac{m_1 \times 100}{m} \quad (4)$$

čia: m – mėginio masė, g;

$m_1$  – frakcijos masė, g.

## 2.5. Naftos produktų koncentracijos grunte nustatymo metodika

Naftos produktų koncentracijos grunte nustatomos pagal standartą LST EN ISO 16703<sup>[71]</sup>. 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 kolonėles bei užkemšamos mažais vatos gumulėliais, kurie nustumiami į galą pipete. Ant vatos užberiamas 6 g aliuminio oksido ir 2 g natrio sulfato.

Kolonėles 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 µl, kolonėlės ilgis – 12 m, vidinis kolonėlės diametras – 0,32 mm, skystoji fazė – BPX 5, plėvelės storis – 1 µm, 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.

Dujų chromatografo suderinimas: pasirinkama kapiliarinė kolonėlė su viena iš nurodytų skystųjų fazių. Derinamas dujų chromatografas, kol gaunamas optimalus atskyrimas. Chromatogramoje standartinio n-alkanų tirpalo pikai turi būti atskirti bazinėje linijoje. n-tetrakontano (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>) piko plotas santykiškai su n-dekano (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) piko plotu turi būti ne mažesnis negu 0,8. Jeigu taip nėra, injekcinės sistemos diskriminacija yra pernelyg didelė ir ją reikia optimizuoti arba pakeisti.

Kalibracija: kalibravimas skirstomas į pirminį kalibravimą, darbinį kalibravimą ir kalibravimo kreivės galiojimo patikrinimą. Pirminiu kalibravimu nustatomas darbinis intervalas ir kalibravimo funkcijos linijškumas pagal ISO 8466-1. Šis kalibravimas atliekamas, kai pirmą kartą naudojamas prietaisas. Kitoje pakopoje atliekamas darbinis kalibravimas. Nustačius darbinį intervalą, analizuojami mažiausiai 3 kalibracinio naftos produktų tirpalo (4.11.2) taškai. Nubraižoma kalibracinė kreivė ant abscisių ašies, atidedamos koncentracijos, ant ordinačių – pataisytų, atsižvelgiant į foną, pikų plotų suma. Apskaičiuojamas kalibracinės kreivės koeficientas (polinkis).

Analizė: dujų chromatografu analizuojamas mėginys, kalibraciniai tirpalai ir tuščias mėginys.

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 tokia pačia 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:

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

kur

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

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

$\rho$  – 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.

Apskaičiavus naftos angliavandenilių koncentracija, galima apskaičiuoti bitumo skilimo greitį, pagal formulę:

$$v = \frac{wh}{t} \quad (7)$$

Čia:  $v$  – bitumo skilimo greitis, mg/kg/parą sausos medžiagos;

$wh$  – grunto mėginio angliavandenilių masės dalis, mg/kg sausos medžiagos;

$t$  – laikas nuo eksperimento pradžios, paromis.

## 2.6. Būvio ciklo vertinimas

Tyrimo tikslas: atlikti sunkiaisiais naftos produktais užteršto grunto valymo poveikio aplinkai vertinimą, panaudojant būvio ciklo vertinimą, įvertinti poveikį aplinkai, taikant aštuonis skirtingus valymo scenarijus užteršto grunto valymui, naudoti alternatyvius cheminio valymo metodus ir įvertinti rezultatus iš tvarios aplinkosaugos perspektyvos.

Visi užteršto grunto valymo scenarijai buvo atlikti eksperimentiškai. Tai padėjo nustatyti reikalingas medžiagas bei valymo technologijos efektyvumą.

Pateikiama kiekvienos technologijos naudojama įranga ir medžiagos. Scenarijų aprašymai pateikiami 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Grunto valymo technologijų aprašymai

Technologija	Apibūdinimas
Biologinio valymo technologija + NPK (kontrolinis) (I scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"><li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li><li>– N, P, K trąšos įterpiamos 1 kartą per valymo laikotarpį;</li><li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li></ul>
Biologinio valymo technologija + vandenilio peroksidas (II scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"><li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li><li>– N, P, K trąšos neterpiamos;</li><li>– vandenilio peroksidas įterpiamas 1 kartą;</li><li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li></ul>
Biologinio valymo technologija + vandenilio peroksidas + NPK (III scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"><li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li><li>– N, P, K trąšos įterpiamos 1 kartą per valymo laikotarpį;</li><li>– vandenilio peroksidas įterpiamas 1 kartą;</li><li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li></ul>

## 6 lentelės tęsinys

Technologija	Apibūdinimas
Biologinio valymo technologija + kalio permanganatas (IV scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li> <li>– N, P, K trąšos neterpiamos;</li> <li>– kalio permanganatas įterpiamas 1 kartą;</li> <li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li> </ul>
Biologinio valymo technologija + Fentono tirpalas (V scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li> <li>– N, P, K trąšos neterpiamos;</li> <li>– Fentono tirpalas įterpiamas 1 kartą;</li> <li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li> </ul>
Biologinio valymo technologija + modifikuotas Fentono tirpalas (VI scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li> <li>– N, P, K trąšos neterpiamos;</li> <li>– modifikuotas Fentono tirpalas įterpiamas 1 kartą;</li> <li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li> </ul>
Biologinio valymo technologija + vandenilio peroksidas + Fentono tirpalas (VII scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li> <li>– N, P, K trąšos neterpiamos;</li> <li>– vandenilio peroksidas ir Fentono tirpalas įterpiami 1 kartą;</li> <li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li> </ul>
Biologinio valymo technologija + Natrio tiosulfatas (VIII scenarijus)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– valomas gruntas aeruojamas 2 kartus per savaitę;</li> <li>– N, P, K trąšos neterpiamos;</li> <li>– Natrio tiosulfatas įterpiamas 1 kartą;</li> <li>– gruntas drėkinamas priklausomai nuo išdžiūvimo (palaikoma 10-20 % drėgmė).</li> </ul>

Kadangi analizuojamas grunto valymas, būvio ciklo vertinimo etapai yra grunto valymo etapai, jų detalesnis aprašymas pateikiamas žemiau.

### I scenarijus.

Biologiniu būdu gruntas valomas laboratorijos sąlygomis kibiruose, pridant mineralinius mitybos elementus.

Prieš pradėdant valyti bitumu užterštą gruntą, jis paruošiamas, t. y. pašalinami didesni akmenys, augalų ir medžių dalys, gruntas yra gerai sumaišomas (homogenizuojamas) jį kasant ir purenant rankomis. Gruntas užterštas naftos produktais 33 g/kg.

Valomas gruntas maišomas rankiniu būdu, siekiant užtikrinti grunto aeraciją, sudaryti palankų šilumos ir drėgmės režimą, suaktyvinti naftą oksiduojančių mikroorganizmų veiklą, o tuo pačiu spartinti naftos produktų ardymą grunte. Gruntas maišomas 2 kartus per savaitę.

Mikroorganizmų kiekis, užtikrinantis geriausią grunto išvalymą, tiesiogiai priklauso nuo grunto drėgmės. Todėl esant santykinai drėgmei mažesnei nei 10-12 %, gruntas yra drėkinamas (stengiamasi, kad drėgmė nebūtų mažesnė nei 10 % ir didesnė nei 20 %). Drėkinimui naudojamas vanduo iš krano.

Naftą oksiduojančių mikroorganizmų mitybai reikalingi N, P, K elementai. Kaip azoto šaltinis naudojama amonio salietra, fosforo – miltinis superfosfatas, kalio – kalio chloridas. Trąšos įterpiamos į gruntą jas įmaišant vieną kartą per bandymo laikotarpį.

### Kiti scenarijai.

Likusių septyniuose (nuo II iki VIII) scenarijuose viskas daroma taip pat kaip pirmame, bet vietoj NPK trąšų įterpiami atitinkami priedai priskirti atitinkamam scenarijui (5 lentelė).

**7 lentelė.** Grunto valymo scenarijai

I scenarijus	II scenarijus	III scenarijus	IV scenarijus	V scenarijus	VI scenarijus	VII scenarijus	VIII scenarijus
Biovalymas + NPK	Biovalymas + vandenilio peroksidas	Biovalymas + vandenilio peroksidas + NPK	Biovalymas + kalio permanganatas	Biovalymas + Fentono tirpalas	Biovalymas + modifikuotas Fentono tirpalas	Biovalymas + vandenilio peroksidas + Fentono tirpalas	Biovalymas + Natrio tiosulfatas

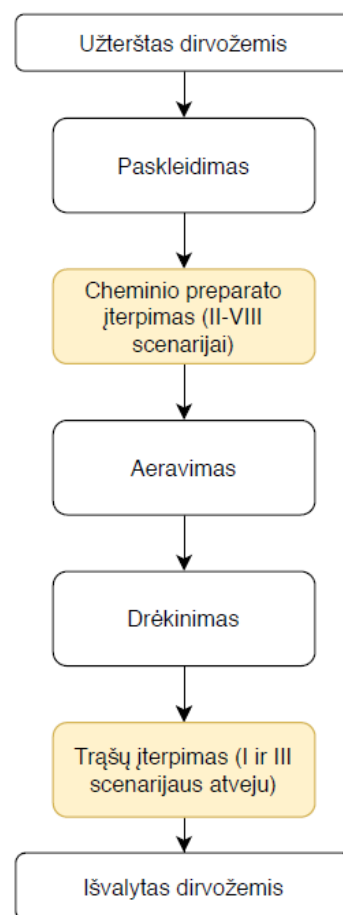
Darbe nagrinėjant būvio ciklą, vertinamas tik tas poveikis aplinkai, kuris yra susijęs su skirtingų naftos produktais užteršto grunto biologinio – cheminio valymo technologijų naudojimu. Poveikis aplinkai atsiranda dėl medžiagų naudojimo taikant skirtingus valymo metodus.

Nagrinėjami aštuoni skirtingi biologinio – cheminio valymo scenarijai, kurie pateikti 6 lentelėje, o bendra supaprastinta grunto valymo schema pateikta 5 paveiksle, kurioje matomi užteršto grunto valymo etapai vienas po kito. Etapai, kurie tokie pat visuose scenarijuose yra baltame fone, o kurie skiriasi skirtinguose scenarijuose – rausvame.

Funkcinis vienetas: užterštas gruntas – 4 kg. Srautai: srautų analizė atlikta pasinaudojus eksperimento duomenimis. Ribos: kadangi grunto valymo scenarijų įvediniai nesiskiria, tiriami tik oksidatorių įtaka. Naudojamos duomenų bazės: Water supply; sewerage, waste management and remediation activities, Emissions, Agribalyse, Chemicals, Materials production.

Daromos prielaidos:

- elektros duomenys nėra įtraukti, nes gruntas tvarkomas rankiniu būdu, o netiesiogiai sunaudojama elektros energija vienoda visiems scenarijams;
- Sunaudotas vandens kiekis laistymui yra vienodas visuose scenarijuose;
- nebuvo įtrauktas transportavimas į ir iš vietos.
- nebuvo įtrauktos žaliavų pakuotės;
- į monitoringo veiklą, pvz., laboratorinių tyrimų, nebuvo atsižvelgta, dėl nedidelės įtakos;

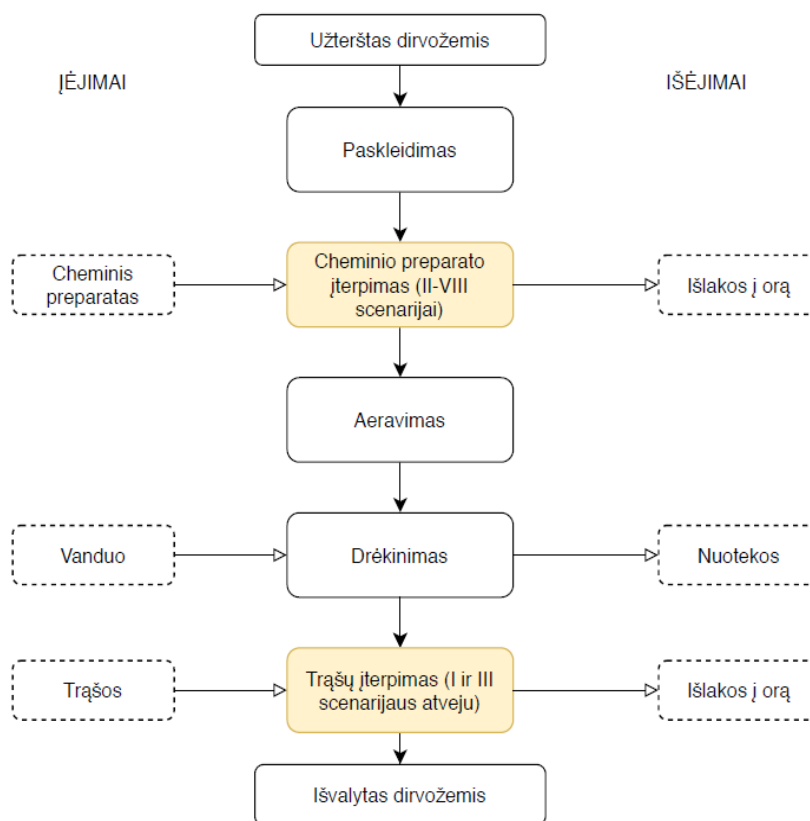


**5 pav.** Užteršto grunto valymo procesų supaprastinta schema

- darbuotojų veikla nebuvo įtraukta tyrime.

Visos užteršto grunto technologijos buvo atliktos eksperimentiškai. Grunto valymo srautų diagrama su įėjimais ir išėjimais pateikta 8 paveiksle, o medžiagų ir kiekio sunaudojimai per valymo laikotarpį pateikti 7 lentelėje.

Iš 6 paveikslo galima pastebėti grunto valymo etapus, kurie buvo naudojami atliekant būvio ciklo vertinimą. Taip pat grunto valymo metu naudojami resursai: cheminiai preparatai, trąšos, vanduo. Pagrindiniai sistemos išėjimai yra išlakos į orą.



**6 pav.** Užteršto grunto valymo procesų supaprastinta diagrama su įėjimais ir išėjimais

7 lentelėje matomos visos medžiagos ir jų kiekiai sunaudojami scenarijuose, iš karto galima pastebėti, kad mažiausiai skirtingų medžiagų naudojama I scenarijuje. Taip yra todėl, kad šiame scenarijuje neatliekama cheminė oksidacija.

**8 lentelė.** Medžiagų sunaudojimas valymo technologijose

Technologijų aprašymas	Scenarijai							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Vandenilio peroksido įterpimas, kartais	-	1	1	-	1	1	1	-
Vandenilio peroksido kiekis, kg	-	0,008	0,008	-	0,008	0,008	0,008	-

7 lentelės tęsinys

Technologijų aprašymas	Scenarijai							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kalio permanganato įterpimas, kartais	-	-	-	1	-	-	-	-
Kalio permanganato kiekis, kg	-	-	-	0,005	-	-	-	-
Geležies sulfatas, kartais	-	-	-	-	1	1	1	-
Geležies sulfatas kiekis, kg	-	-	-	-	0,001	0,002	0,001	0,001
Citrinos rūgštis, kartais	-	-	-	-	-	1	-	1
Citrinos rūgštis kiekis, kg	-	-	-	-	-	0,002	-	0,001
Natrio tiosulfato įterpimas, kartais	-	-	-	-	-	-	-	1
Natrio tiosulfato kiekis, kg	-	-	-	-	-	-	-	0,008
Trąšų išbarstymas	1	-	1	-	-	-	-	-
Bendras trąšų sunaudojimas	0,016	-	0,016	-	-	-	-	-
KCI trąšos	0,004	-	0,004	-	-	-	-	-
Amonio salietra	0,008	-	0,008	-	-	-	-	-
Superfosfatas	0,004	-	0,004	-	-	-	-	-
Grunto aeravimas, kartai /sav.	2	2	2	2	2	2	2	2
Grunto drėkinimas	Pagal džiūvimą	Pagal džiūvimą	Pagal džiūvimą	Pagal džiūvimą	Pagal džiūvimą	Pagal džiūvimą	Pagal džiūvimą	Pagal džiūvimą

Tyrimui buvo naudojama Open LCA programa, naudojamas metodas – ReCiPe (Hierarchistas). Šis metodas pasirinktas, nes šiuo metodu dažnai tiriamas grunto valymas<sup>[58]</sup>. Metodo perspektyva buvo pasirinkta hierarchistas, nes tai yra neutralus modelis, kuris nėra nei pesimistinio, nei optimistinio rezultato. Rodikliai pasirinkti vidurio taško lygio, nes tokie rodikliai parodo vieną aplinkos problemą, o galutinio taško rodikliai rodo trijų aukštesnių suvestinių lygių poveikį (poveikį žmonių sveikatai, biologinei įvairovei, išteklių trūkumas)<sup>[75]</sup>.

Analizuojami poveikio rodikliai: klimato kaita, jonizuojanti radiacija, gėlo vandens ekotoksiškumas, sausumos ir jūros rūgštėjimas ir ekotoksiškumas, toksiškumas žmonėms (keliantys vėžinius pakitimus ir keliantys ne vėžinius pakitimus), smulkių kietųjų dalelių susidarymas, ozono sluoksnio susidarymas (žmonių sveikata ir sausumos ekosistemos), ir nykimas, mineralinių medžiagų trūkumas, iškastinių išteklių trūkumas, žemės ir vandens panaudojimas.

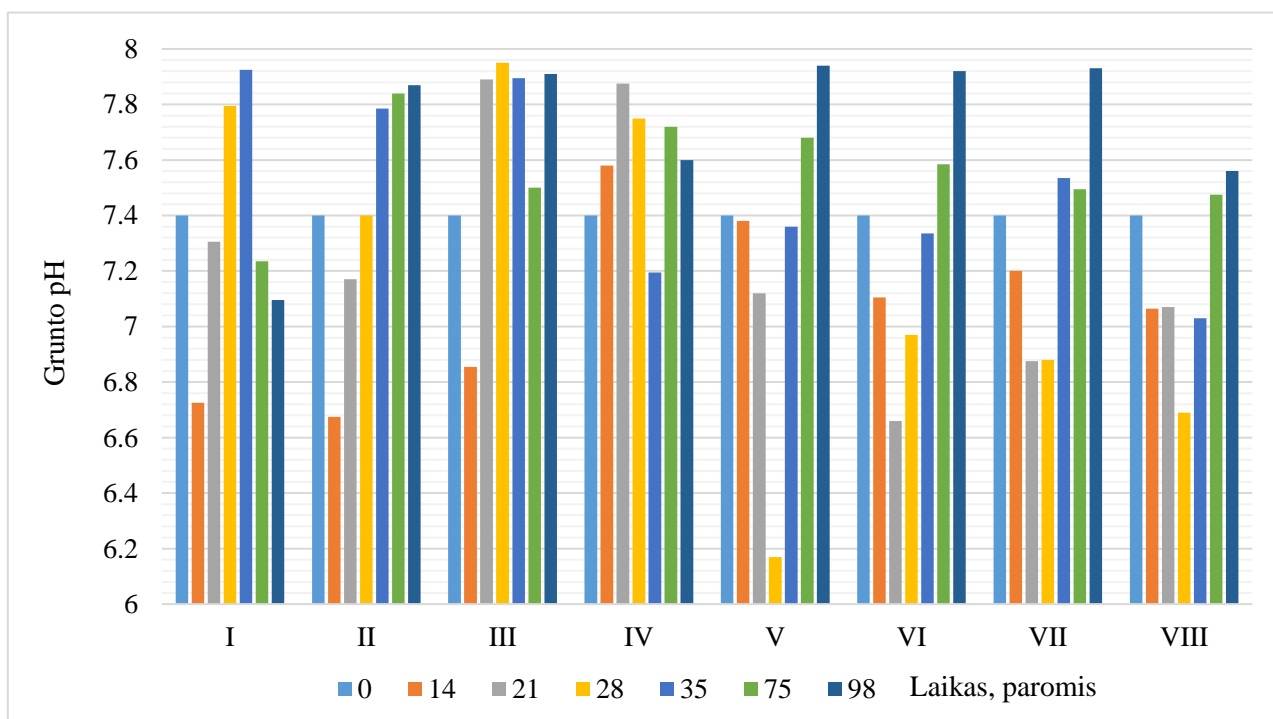
### 3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Šioje dalyje pateikiami grunto valymo technologijų rezultatai. Grunto valymo technologijų tyrimas atliekamas tam, kad išsiaiškinti, kurie priedai padeda efektyviausiai išvalyti gruntą nuo sunkiųjų naftos produktų, tuo pačiu metu darant kiek įmanoma mažesnę poveikį aplinkai. Tyrimų metu buvo užteršiamas gruntas bitumu ir panaudojant aštuonias technologijas, valomas. Oksidantais buvo pasirinkti: vandenilio peroksidas, kalio permanganatas, Fentono ir modifikuoto Fentono tirpalai bei natrio tiosulfatas. Taipogi mikroorganizmų mitybinės terpės gerinimui pasirinktos azoto, fosforo ir kalio chlorido (NPK) trąšos.

Eksperimento metu norint įvertinti oksidantų įtaką bitumu užteršto grunto valymui buvo nustatyta grunto granulometrinė sudėtis, drėgmė, pH, tankis, poringumas bei naftos produktų koncentracija grunte. O norint įvertinti poveikį aplinkai atliktas būvio ciklo vertinimas ir analizuoti poveikio rodikliai: klimato kaita, smulkių kietųjų dalelių susidarymas, gėlo vandens ekotoksiškumas, jonizuojanti radiacija, toksiškumas žmonėms (sukeliantys vėžinius pakitimus ir sukeliantys ne vėžinius pakitimus), mineralinių medžiagų trūkumas, ozono sluoksnio susidarymas (žmonių sveikata ir sausumos ekosistemos), ir nykimas, sausumos ir jūros rūgštėjimas ir ekotoksiškumas, smulkių kietųjų dalelių susidarymas, iškastinių išteklių trūkumas, žemės ir vandens panaudojimas.

#### 3.1. Grunto pH nustatymo rezultatai

Grunto pH – tai vandenilio jonai, nuo kurių kiekio priklauso grunto reakcija (pH). Ji rodo, ar gruntas yra rūgštus, ar šarminis<sup>[7]</sup>. Grunto pH veikia mikroorganizmų veiklą ir reguliuoja biologinį grunte esančių maistinių medžiagų prieinamumą<sup>[20]</sup>. Biovalymas aktyviausias, kai pH yra tarp 6–8<sup>[7]</sup>. Grunto pH rezultatai pateikiami paveiksle žemiau.



7 pav. Grunto pH kitimas eksperimento metu

Iš 7 paveikslo matyti, kad tyrimo pradžioje visuose scenarijuose pH buvo lygus 7,4. Po 14 tyrimo dienų daugelyje mėginių gruntas šiek tiek parūgštėjo, didžiausias pokytis matomas antrame

scenarijuje (iš pH 7,4 į pH 6,68), kuriame buvo naudojamas tik vandenilio peroksidas, oksidacijai. Tik ketvirtame scenarijuje, kur oksidacijai naudotas kalio permanganatas, gruntas tapo šiek tiek šarminesnis nei buvo iš pradžių (iš pH 7,4 į pH 7,58). Po 21 dienos nuo tyrimo pradžios visuose mėginiuose pH tapo šarminesnis, išskyrus tuos scenarijus, kuriuose naudotas Fentono ar modifikuoto Fentono tirpalas (scenarijai V, VI, VII). 28 dieną daryti pH tyrimai parodė, kad mėginiai, kuriuose buvo geležies sulfato (scenarijai V, VI, VII, VIII), buvo sąlyginai labiau rūgštūs (pH < 7), o tuo tarpu likę mėginiai buvo sąlyginai šarminesni (pH > 7). 35 dieną mėginiai su geležies sulfatu tapo šarminesni ir visų scenarijų pH tapo aukštesnis nei 7,75 ir 98 dieną I scenarijaus (kontrolinis) pH ėmė rūgštėti, o tuo tarpu likusių scenarijų pH tapo šarminesni arba beveik nesikeitė.

Įvertinus pH kitimą per visą tyrimo laikotarpį, pastebėta, kad pH keitėsi nuo 6,17 iki 7,93. Pagal literatūros duomenis, pageidautinos pH ribos yra pH 6-8, tam, kad užtikrinti mikroorganizmas palankias sąlygas [5,7,18,38]. Tai reiškia, kad viso eksperimento metu pH pateko į aktyviausio biovalymo pH ribas.

### 3.2. Grunto granulimetrinės sudėties, tankio ir grunto dalelių tankio bei poringumo nustatymo rezultatai

Tyrime panaudoto grunto tipas buvo nustatomas čiuopiant ir palyginant vyraujančius dalelių dydžius. Čiuopimo metodu nustatyta, kad gruntas voliojasi į virvutę, tačiau lenkiant skilinėja, tai reiškia, jog grunto granulimetrinė sudėtis – priemolis.

Eksperimento pradžioje buvo nustatyta grunte vyraujanti frakcinė sudėtis. Grunto dalelių dydis svarbus oro ir vandens sparčiam judėjimui grunte [59].

Nustatyta tiriamo grunto frakcinė sudėtis pateikiama 8 lentelėje.

**9 lentelė.** Grunto granulimetrinė sudėtis

Sietų akučių dydžiai (liekanos ant sieto)	Gruntas (masė %)
4 mm	5,25
2 mm	9,31
1 mm	30,45
0,5 mm	28,57
250 μm	19,70
125 μm	4,92
63 μm	1,45
Prabiros	0,3
<i>Viso:</i>	99,95

Iš gautų duomenų matyti, kad grunte yra įvairaus dydžio dalelių, tačiau vyrauja vidutinės dalelės (1–0,5 mm dydžio), atitinkamai nuo 30,45 – 28,57 %, todėl galima teigti, kad tai yra priemolis.

Grunto tankio ir grunto 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 [59]. Šiose poruose esantys tirpalai sąveikauja su kietąja ir dujine grunto faze, taip sudarydami įvairias reakcijas.

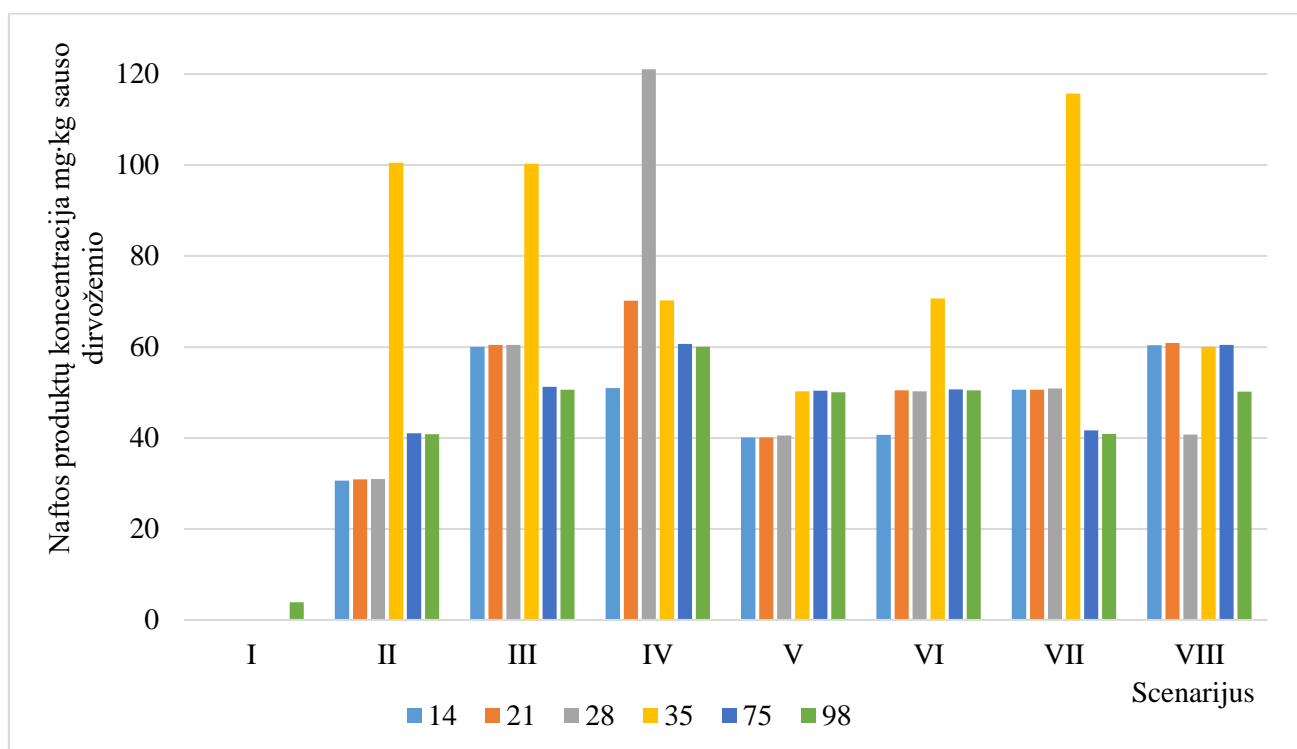


Nustatytas priemolio grunto tankis – 1,8 g/cm<sup>3</sup>, grunto dalelių tankis – 3,3 g/cm<sup>3</sup> ir apskaičiuotas grunto poringumas – 45,5 %.

Grunto tankis nurodo iš kokių medžiagų sudarytas gruntas. Tyrime naudoto priemolio tankis yra didesnis nei 1 g/cm<sup>3</sup>, o kietųjų dalelių tankis 3,3 g/cm<sup>3</sup>. Tai rodo, kad pamatinė uoliena susideda iš mineralų, turinčių didelį tankį. Tokiam grunto tipui 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 (45,5 %) parodo, kad gruntas turi daug porų, kurios reikalingos reakcijų efektyvumui jame [30,59].

### 3.3. Naftos produktų koncentracijos kitimas grunte

Eksperimento metu buvo nustatyta naftos produktų koncentracija grunte, kuri yra reikalinga norint įvertinti valymo technologijų efektyvumą. Chromatografijos metodu gauti duomenys naudojant formulę buvo perskaičiuoti į naftos produktų koncentraciją grunte ir pateikti 8 paveiksle.



8 pav. Naftos produktų koncentracijos grunte

Atliekant chromatografinę analizę, chromatografas fiksuoja tik naftos produktų frakcijas, kurių molinės masės yra mažesnės nei C<sub>40</sub>. Kadangi bitumas sudarytas iš didelės molinės masės angliavandenilių (>C<sub>40</sub>), tai atliekant chromatografinį tyrimą tarp dekanio ir n-tetrakontano, jis nepatenka į analizuojamas ribas. O skaidant bitumą su oksidantais jis skyla į mažesnės molinės masės junginius, kuriuos chromatografas fiksuoja ir parodo kaip naftos produktų koncentraciją.

Pirmas chromatografinis tyrimas atliktas po 14 dienų po grunto užteršimo. Šio tyrimo rezultatai parodė, nežymią naftos angliavandenilių koncentraciją visuose mėginiuose (išskyrus kontrolinį (I)). Šiame laikotarpyje mažiausia naftos koncentracija pastebėta II scenarijuje (biovalymas + vandenilio peroksidas) – 30,6 mg·kg, o didžiausias VIII scenarijuje (biovalymas + natrio tiosulfatas) – 60,4

mg·kg. Pagal šiuos duomenis galima spręsti, kad greičiausią pradinę reakciją pasiekama kaip oksidantą naudojant natrio tiosulfatą.

Praėjus 21 dienai, po bitumo įnešimo į gruntą, atliktas antras chromatografinis tyrimas. Šio tyrimo rezultatai parodė, kad tik ketvirtame ir šeštame bandinyje naftos produktų koncentracija žymiai pakilo (atitinkamai 70,15 ir 50,44 mg·kg) lyginant su pirmais rezultatais. Likusių bandinių naftos produktų koncentracijos kito nežymiai. Panašūs rezultatai pasiekti ir po 28 dienų. Pastebėtas naftos angliavandenilių koncentracijos sumažėjimas aštuntame mėginyje (40,76 mg·kg), kuris galėjo nutikti, dėl mikroorganizmų jau suskaidytų mažesnės molinės masės junginių suvartojimo. Žymus koncentracijos padidėjimas pastebėtas tik IV mėginyje (biovalymas + kalio permanganatas) (121,03 mg·kg).

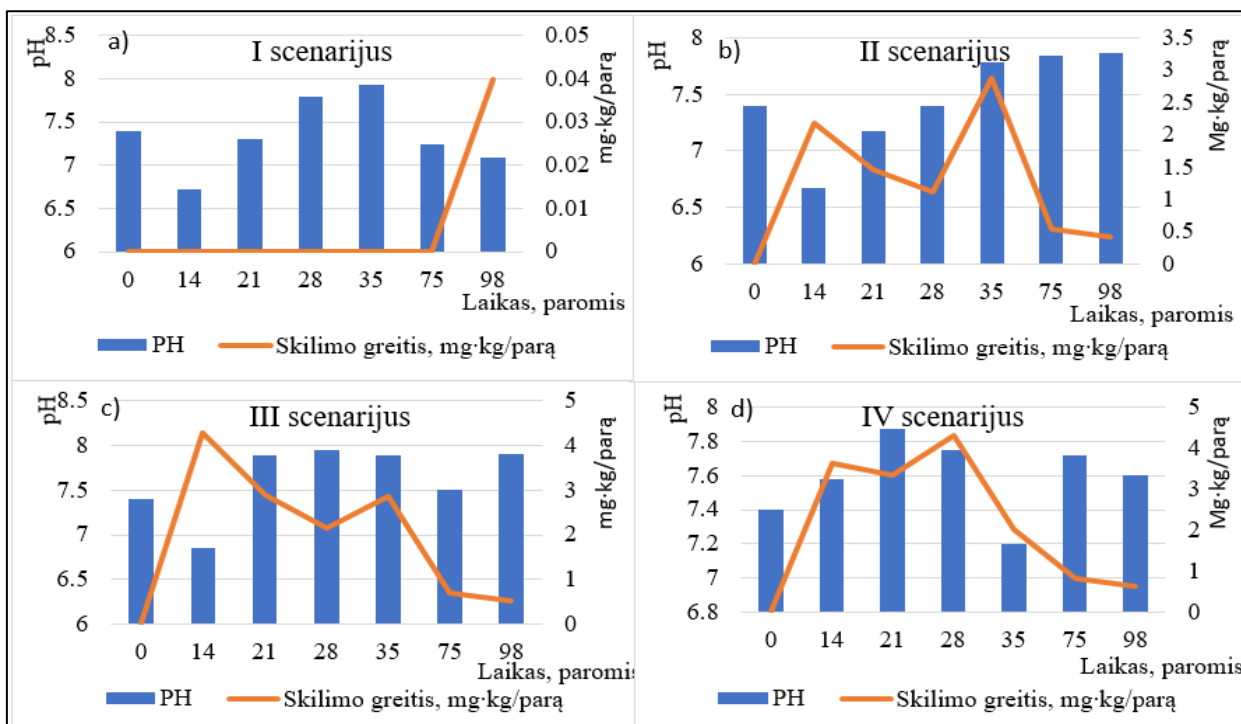
Po 35 dienų po bitumo įnešimo į gruntą, atliktas ketvirtas naftos angliavandenilių koncentracijų grunte tyrimas. Per laikotarpį nuo 28 dienos iki 35 naftos angliavandenilių koncentracijos daugelyje mėginių stipriai išaugo. Didžiausias pokytis matomas VII scenarijuje (biovalymas + Fentono tirpalas + peroksidas) – 120,75 mg·kg. Taip yra todėl, kad tiesioginis organinių teršalų oksidacijos sukelti pradinių teršalų koncentracijų sumažėjimą reakcijų metu, tačiau dėl visų teršalų kiekio sumažėjimo reikia daug didesnės oksidanto dozės ar daug ilgesnio reakcijos laiko. Tik IV scenarijuje pastebėtas naftos produktų koncentracijos sumažėjimas – 70,28 mg·kg.

Po 75 ir 98 tyrimo dienos naftos angliavandenilių koncentracija grunte daugelyje scenarijų stipriai sumažėjo. Šis koncentracijų sumažėjimas gali būti siejamas su mikroorganizmų veikla. Oksidatoriai suskaido bitumą į mažesnės molinės masės junginius, kurių koncentraciją ir matome. O mikroorganizmai gali suvartoti šiuos junginius kaip maistinių medžiagų šaltinį, todėl matome naftos produktų koncentracijos sumažėjimą. Tik 98 tyrimo dieną I scenarijus parodė nedidelę naftos angliavandenilių koncentraciją – 3,89 mg·kg.

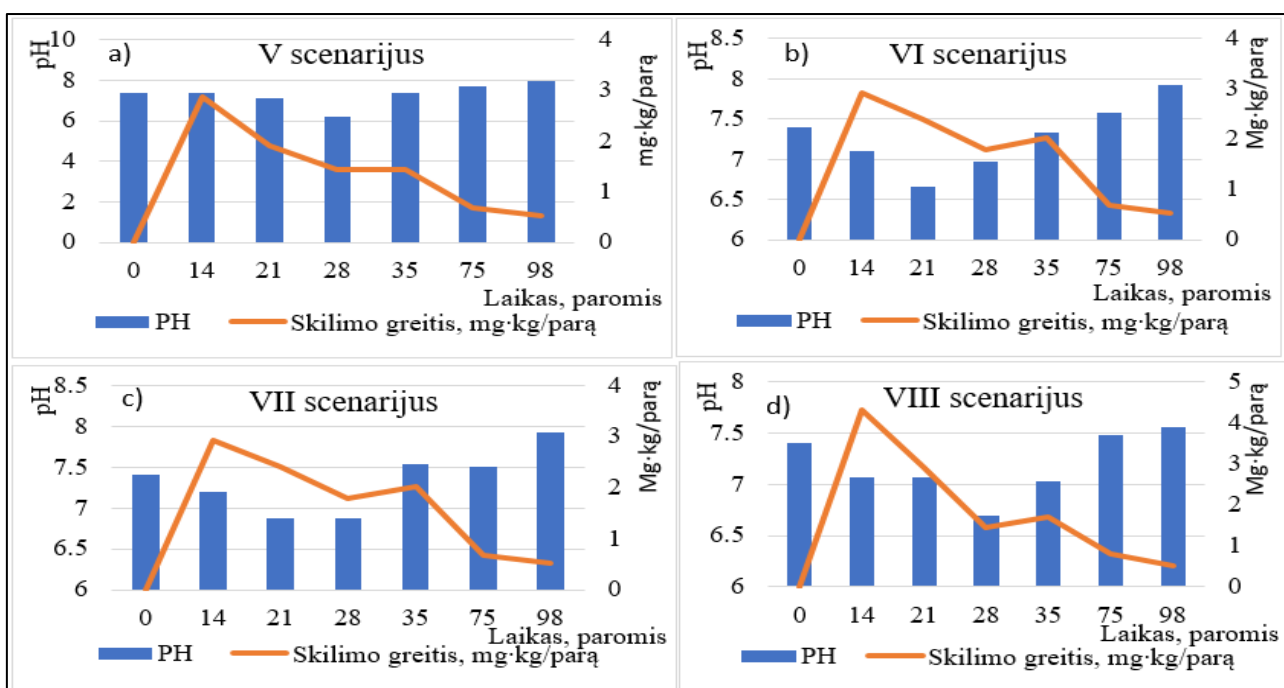
Per visą eksperimento laiką mažiausią poveikį turėjo kontrolinis (I scenarijus) bandymas, kadangi ten nebuvo naudojama cheminė oksidacija. Iki pat eksperimento pabaigos, kontroliniame mėginyje, užterštu bitumu, chromatografija neparodė naftos angliavandenilių tarp (C10–C40) koncentracijos nuo eksperimento pradžios ir tik 98 tyrimo dieną koncentracija tapo 3,89 mg·kg. Kadangi bitumas sudarytas iš didelės molinės masės angliavandenilių (C>40), jis nepatenka į chromatografo analizuojamas ribas. Apibendrinus galima teigti, kad savaiminio biovalymo metodu, bitumas nėra skaidomas į lengvesnes frakcijas arba šiam procesui įvykti reikia labai ilgo laiko. Didžiausią naftos angliavandenilių koncentraciją pastebėta IV scenarijuje (kalio permanganatas + biovalymas) – 121,03 mg·kg.

Bitumo skilimo greitį sunku įvertinti, kadangi lygiagrečiai vyksta du procesai – bitumo skilimas ir mažesnės molekulinės masės produktų skaidymas. Todėl sunku nusakyti, kiek bitumo buvo transformuota į mažesnės molekulinės masės junginius ir kiek šių junginių jau yra suskaidyta mikroorganizmų.

Turint grunto pH ir naftos angliavandenilių koncentraciją, galima įvertinti, kokią įtaką daro pH angliavandenilių koncentracijai. Šios priklausomybės pateiktas 9 ir 10 paveiksluose.



9 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijos priklausomybė nuo pH: a) I scenarijus; b) II scenarijus; c) III scenarijus; d) IV scenarijus



10 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijos priklausomybė nuo pH: a) V scenarijus; b) VI scenarijus; c) VII scenarijus; d) VIII scenarijus

Iš literatūros apžvalgos yra žinoma, kad biologinis skilimas gali vykti plačiose pH ribose, tačiau paprastai pH 6,5–8,5 yra optimalus biologiniam skaidymui daugumoje vandens ir sausumos sistemų [1]. 9 pav. a) dalyje matome, kad pH kitimas neturi įtakos naftos angliavandenilių koncentracijai, nes skilimas nevyksta. II ir III scenarijuje (b ir c) dalys) pastebima, kad skilimas prasideda esant žemam pH ir naftos angliavandenilių koncentracija mažėja didėjant pH. IV scenarijuje (d) dalis) iš pradžių matomas pH didėjimas ir didėjantis naftos angliavandenilių koncentracijai, tuomet pH staigiai

sumažėja, o kartu ir naftos angliavandenilių koncentracija. Todėl galima teigti, kad IV scenarijaus pH kitimas yra susijęs su naftos angliavandenilių koncentracija.

10 pav. a) dalyje matome, kad per visą eksperimento laikotarpį pH mažai kito, o naftos angliavandenilių koncentracija 14 dieną buvo didžiausias ir tuomet palaipsniui mažėjo. B), c) ir d) dalyse pastebima vienoda tendencija: 14 dieną sumažėja pH ir matoma aukščiausias naftos angliavandenilių koncentracija per eksperimento laikotarpį. Tuomet mažėjant pH mažėja ir naftos angliavandenilių koncentracija. Apie 35 dieną pastebimas mažas naftos angliavandenilių koncentracijos ir pH padidėjimas, ir nors nuo 75 dienos pH vis dar didėja, bet naftos angliavandenilių koncentracija mažėja, tai susiję su užbaigta chemine reakcija ir toliau vyksta biologinis valymas.

Apibendrinus, pastebima bendra tendencija, kad didžiausia naftos angliavandenilių koncentracija susijusi su grunto pH sumažėjimu 14 dieną (scenarijai II, III, V, VI, VII, VIII). Išskyrus I scenarijų, kuriame skilimas įvyko tik 98 dieną, bet pH taip pat buvo mažesnis nei prieš tai buvusiame matavime, ir IV scenarijų, kurio pradinis naftos angliavandenilių koncentracija susijęs su pH didėjimu.

Literatūroje aprašytų eksperimentų metu, buvo pastebėta panaši tendencija pagal oksidatorių naftos produktų suskaidymą: kalio permanganatas > aktyvuotas persulfatas > modifikuotas Fentono tirpalas > Fentono tirpalas. Ištirpusi organinė anglis, kuri išsiskiria cheminės oksidacijos metu, yra geriau ir pirmiau biologiškai skaidoma nei naftos produktai, o tai ilgina grunto valymo laiką. Bendras organinės anglies kiekis grunte žymiai padidėja pridėjant modifikuoto Fentono reagento, o tuo tarpu sumažėja pridėjant kalio permanganato, todėl tai galėjo lemti šių oksidatorių efektyvumą<sup>[22]</sup>. Taip pat literatūroje, kur eksperimentai atliekami naudojant lengvesnės molinės masės junginius – dyzeliną, oksidacijai buvo naudotas modifikuotas Fentono tirpalas ir vandenilio peroksidas. Šiame tyrime modifikuotas Fentono tirpalas turėjo aukštesnį naftos produktų pašalinimo efektyvumą nei vandenilio peroksidas<sup>[16,23]</sup>. Atsižvelgus į eksperimento rezultatus ir literatūros analizę galima teigti, kad efektyviausia valymo technologija yra panaudojant kalio permanganatą kaip oksidatorių paversti bitumą mažesnės molinės masės naftos produktais, kuriuos gali toliau valyti grunte esantys mikroorganizmai.

Buvo atliktas tyrimas su vandenilio peroksidu, mineralinėmis azoto, kalio, fosforo (NPK) trąšomis, kalio permanganatu, Fentono tirpalu, Modifikuotu Fentono tirpalu, Fentono tirpalu ir vandenilio peroksido mišiniu bei natrio tiosulfatu, norint įvertinti jų įtaką bitumo skaidymui grunte. Gauti rezultatai parodė, jog bitumas, veikiamas bet kurio oksidanto skyla į lengvesnes frakcijas, kurias matome atlikus chromatografinį tyrimą. Po 75-tos tyrimo dienos, naftos produktų koncentracija visuose mėginiuose (išskyrus kontrolinį) sumažėjo. Tam įtakos galėjo turėti mikroorganizmai, kurie naftos angliavandenilius vartoja kaip maistinę medžiagą. Norint išsiaiškinti, ar mikroorganizmai turėjo įtakos naftos angliavandenilių koncentracijos sumažėjimui, tolimesniuose darbuose reikėtų atlikti mikrobiologinius tyrimus. Kontrolinis bandinys, kaip ir tikėtasi, parodė angliavandenilių koncentracijos pokytį tik 98 dieną.

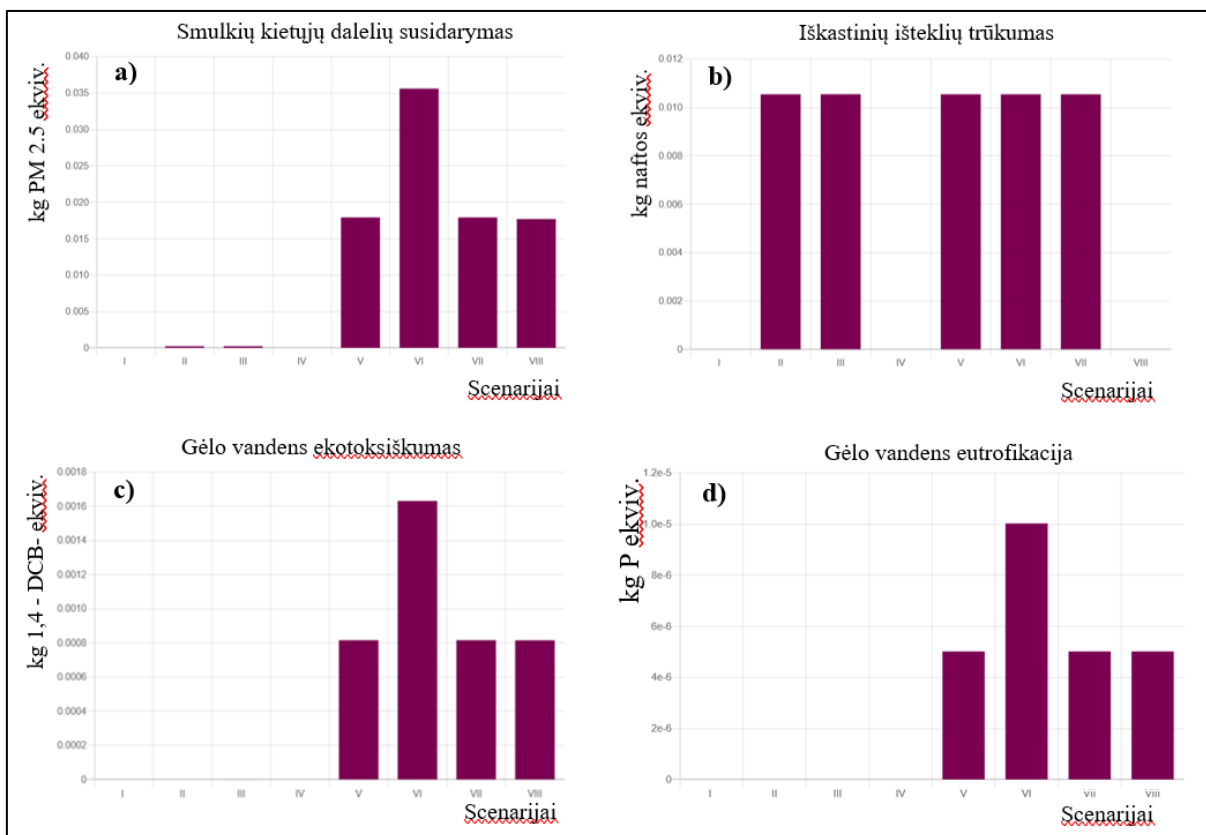
### **3.4. Būvio ciklo vertinimo rezultatai**

Būvio ciklo vertinimas (BCV) - tai visų medžiagų įeinančių ir išeinančių iš sistemos, potencialaus poveikio rinkimas ir vertinimas per visą produkto gyvavimo ciklą. Gaminio būvio ciklo analizė leidžia pamatyti jo poveikį aplinkai ir padeda priimti sprendimus, kaip gaminti švaresnį produktą<sup>[60]</sup>. Tyrimui buvo naudojama Open LCA programa, naudojamas metodas – ReCiPe požiūris Hierarchistas. Analizuojami poveikio rodikliai: klimato kaita, smulkių kietųjų dalelių susidarymas,

gėlo vandens ekotoksiškumas ir rūgštėjimas, jonizuojanti radiacija, toksiškumas žmonėms (keliantys vėžinius pakitimus ir keliantys ne vėžinius pakitimus), mineralinių medžiagų trūkumas, ozono sluoksnio susidarymas (žmonių sveikata ir sausumos ekosistemos), ir nykimas, sausumos ir jūros rūgštėjimas ir ekotoksiškumas, iškastinių išteklių trūkumas, žemės ir vandens panaudojimas.

Rezultatų dydžiai - tai sudėtiniai visų procesų išėjimai išreikšti poveikio aplinkai ekvivalentais, kurie parodo grunto valymo scenarijų galimą poveikį aplinkai. Ekvivalentai, tai matavimo priemonė naudojama patogiam poveikio aplinkai įvertimui. Kiekvienoje poveikio aplinkai kategorijoje poveikio aplinkai ekvivalentai skaičiuojami pagal vieną išėjimo dydį, kuris naudojamas kaip atskaitos taškas.

11 paveiksle, a) dalyje pateiktas skirtingų grunto valymo būdų smulkių kietųjų dalelių susidarymas išreikštas kg PM 2.5 ekvivalentu. Rezultatai parodė, kad visi scenarijai turėjo poveikį, o didžiausią poveikį aplinkai smulkių kietųjų dalelių susidarymo kategorijoje turi scenarijus, kuriame naudojamas modifikuotas Fentono tirpalas (VI scenarijus). VI scenarijaus poveikis šioje kategorijoje yra 1,99 karto didesnis už V ir VII scenarijų rezultatus ir 2 kartus didesnis už VIII scenarijaus poveikį. Mažiausią poveikį aplinkai smulkių kietųjų dalelių susidarymo kategorijoje turėjo IV scenarijus, kuriame naudojamas kalio permanganatas ir šis poveikis 12 kartų mažesnis už I scenarijaus, kuriame naudojamos tik NPK trąšos. O lyginant IV ir VI scenarijus poveikio skirtumas viršija 4 mln., kartų. Šiems rezultatams tikriausiai didelę įtaką turėjo geležies sulfatas, kuris naudojamas V, VI, VII ir VIII scenarijuose. Reikšmės buvo skaičiuojamos pagal eksperimente naudoto grunto kiekį – 4 kg, todėl valant didesnį kiekį smulkių kietųjų dalelių susidarymas didėtų.



**11 pav.** Grunto valymo būdų palyginimas: a) Smulkių kietųjų dalelių susidarymas, kg PM 2.5 ekviv.; b) iškastinių išteklių trūkumas, kg naftos ekviv.; c) gėlo vandens ekotoksiškumas, kg 1,4-DCB- ekviv.; d) gėlo vandens eutrofikacija, kg P ekviv.

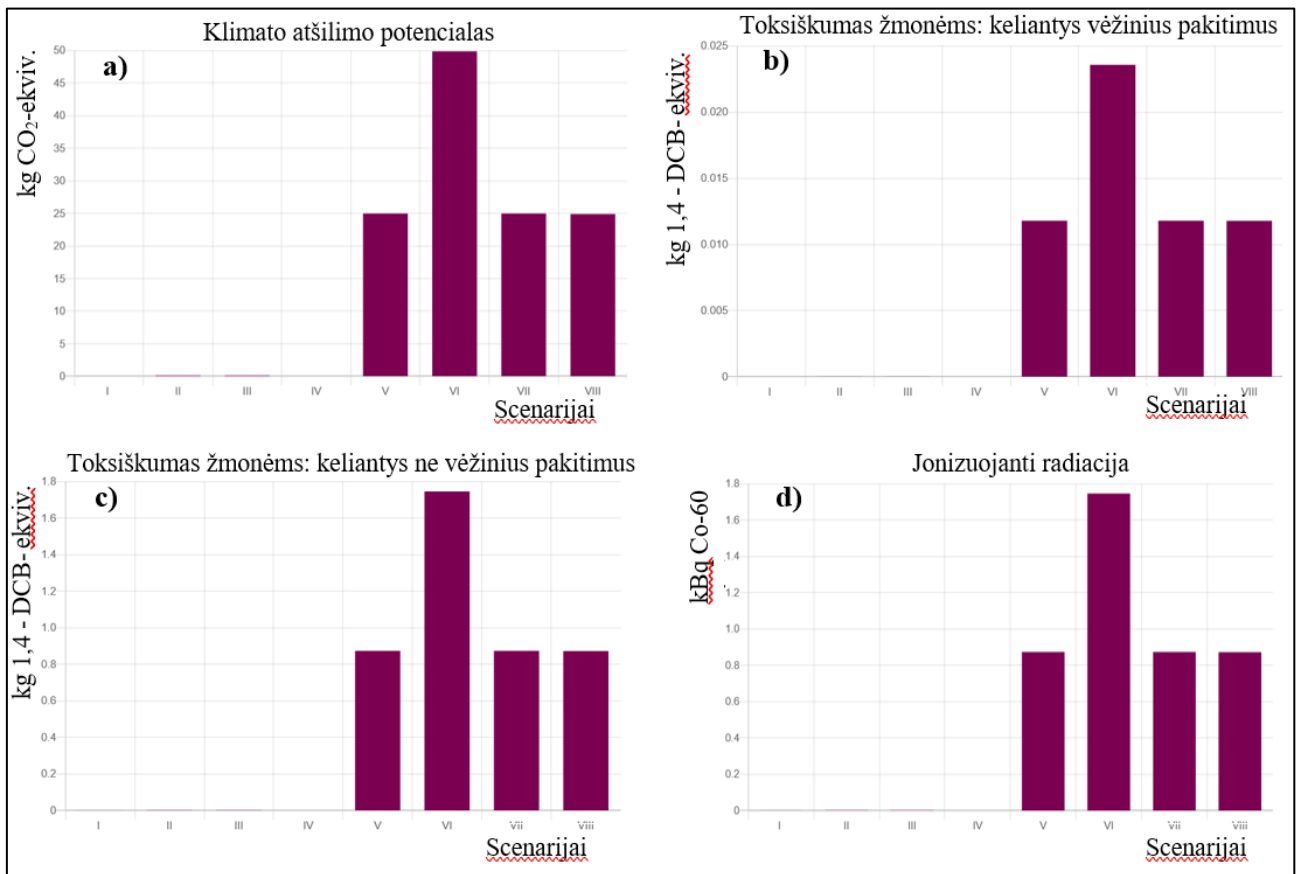
11 paveiksle b) dalyje pateiktas iškastinių išteklių trūkumo palyginimas tarp grunto valymų metodų. Šis poveikis išreikštas kg naftos ekvivalentu. Rezultatai parodė, kad šiai poveikio kategorijai didžiausią įtaką turėjo III scenarijus ir panašią įtaką turėjo II, V, IV ir VII scenarijai, tai gali būti susiję su vandenilio peroksido panaudojimu, nes tik šiuose scenarijuose jis buvo naudotas. Taip pat šiuose scenarijuose vandenilio peroksidas naudotas vienodais kiekiais. I scenarijuje poveikis taip yra, tik jis daugiau kaip 100 tūkst. kartų mažesnis nei III scenarijuje. Abiejuose valymo būduose naudotos trąšos. Dėl trąšų ir vandenilio peroksido įtakos III scenarijus turi didžiausią poveikį iškastinių išteklių trūkumo kategorijoje. Jokio poveikio aplinkai nepastebėta IV ir VIII scenarijuose (reikšmės lygios 0).

11 paveiksle c) dalyje yra gėlo vandens ekotoksiškumo palyginimas tarp grunto valymų technologijų, kuris parodo į aplinką išskiriamų toksiškų medžiagų poveikį gėlo vandens organizmams. Šis dydis išreikštas 1 kg 1,4 - DCB (1,4 – dichlorbenzenas). Gauti Rezultatai panašūs kaip ir su smulkių kietųjų dalelių susidarymu: VI scenarijaus reikšmė yra 1,99 karto didesnė už V ir VII scenarijų rezultatus ir 2 kartus didesnė už VIII scenarijaus reikšmę. Šioms reikšmėms vėl didžiausią įtaką turėjo geležies sulfatas, kuris naudojamas šiuose valymo būduose. Mažiausias poveikis pastebėtas IV scenarijuje, kurio reikmė lyginant su didžiausia (VI scenarijus) skiriasi daugiau kaip 4,5 mln. kartų. Likusiuose valymo technologijose (I, II, III scenarijai) poveikis yra didesnis nei VI ir tam įtakos turėjo vandenilio peroksidas ir trąšos.

11 paveiksle d) dalyje pateikta gėlo vandens eutrofikacijos palyginimai, išreikšti kg P (fosforo) ekvivalentu, kadangi fosforas dažnai sukelia vandens eutrofikaciją. Rezultatai panašūs kaip ir su smulkių kietųjų dalelių susidarymu bei iškastinių išteklių trūkumo: VI scenarijaus reikšmė yra 1,99 karto didesnė už V ir VII scenarijų rezultatus ir 2 kartus didesnė už VIII scenarijaus reikšmę. Šioms reikšmėms vėl didžiausią įtaką turėjo geležies sulfatas, kuris naudojamas šiuose valymo būduose. Poveikis nepastebėtas tik IV scenarijuje, kuriame naudojamas kalio permanganatas. I, II, III scenarijų poveikis itin mažas - daugiau 100 tūkst. kartų mažesnis už modifikuoto Fentono reagento valymo technologiją (VI scenarijus).

Pažvelgus į 12 paveikslą matomos panašios tendencijos kaip aukščiau paminėtosios. Paveikslo a) dalyje pateiktas skirtingų grunto valymo metodų klimato atšilimo potencialai išreikšti kg CO<sub>2</sub> ekvivalentu. Iš rezultatų matosi, kad klimato kaitos kategorijoje didžiausią poveikį aplinkai daro scenarijus, kuriame naudojamas modifikuotas Fentono tirpalas (VI scenarijus). VI scenarijaus poveikis šioje kategorijoje taip pat yra 1,99 karto didesnis už V ir VII scenarijų rezultatus ir 2 kartus didesnis už VIII scenarijaus poveikį. Klimato kaitos potencialas siekia 0 bandinyje su kalio permanganatu, o I, II, III scenarijų poveikis itin mažas. Šiems rezultatams taip pat didelę įtaką turėjo geležies sulfatas, kuris naudojamas V, VI, VII ir VIII scenarijuose, o taip pat trąšos ir vandenilio peroksidas naudojamas kituose.

Vertinant grunto valymo metodų toksiškumą žmonėms, jis skirstomas į dvi grupes: toksiškumas, kuris sukelia žmonėse vėžinius pakitimus ir toksiškumas, kuris sukelia ne vėžinius pakitimus (12 pav. b) ir c)). Lyginant bendrą abiejų kategorijų tendenciją didžiausią įtaką aplinkai daro VI scenarijus ( $2,35 \cdot 10^{-2}$  kg 1,4 - DB- ekviv. sukeliančių vėžinius pakitimus ir 1,75 kg 1,4 - DB- ekviv. sukeliančių ne vėžinius pakitimus), o mažiausią IV ( $5,13 \cdot 10^{-10}$  kg 1,4 - DB- ekviv. sukeliančių vėžinius pakitimus) ir  $12,54 \cdot 10^{-7}$  kg 1,4 - DB- ekviv. sukeliančių ne vėžinius pakitimus). Taip pat, palyginus visas valymo technologijas, vėžinius pakitimus sukeliantis toksiškumas yra mažiausiai 73 kartus mažesnis už sukeliančių ne vėžinius pakitimus toksiškumą, kituose scenarijuose didesnis skirtumas.



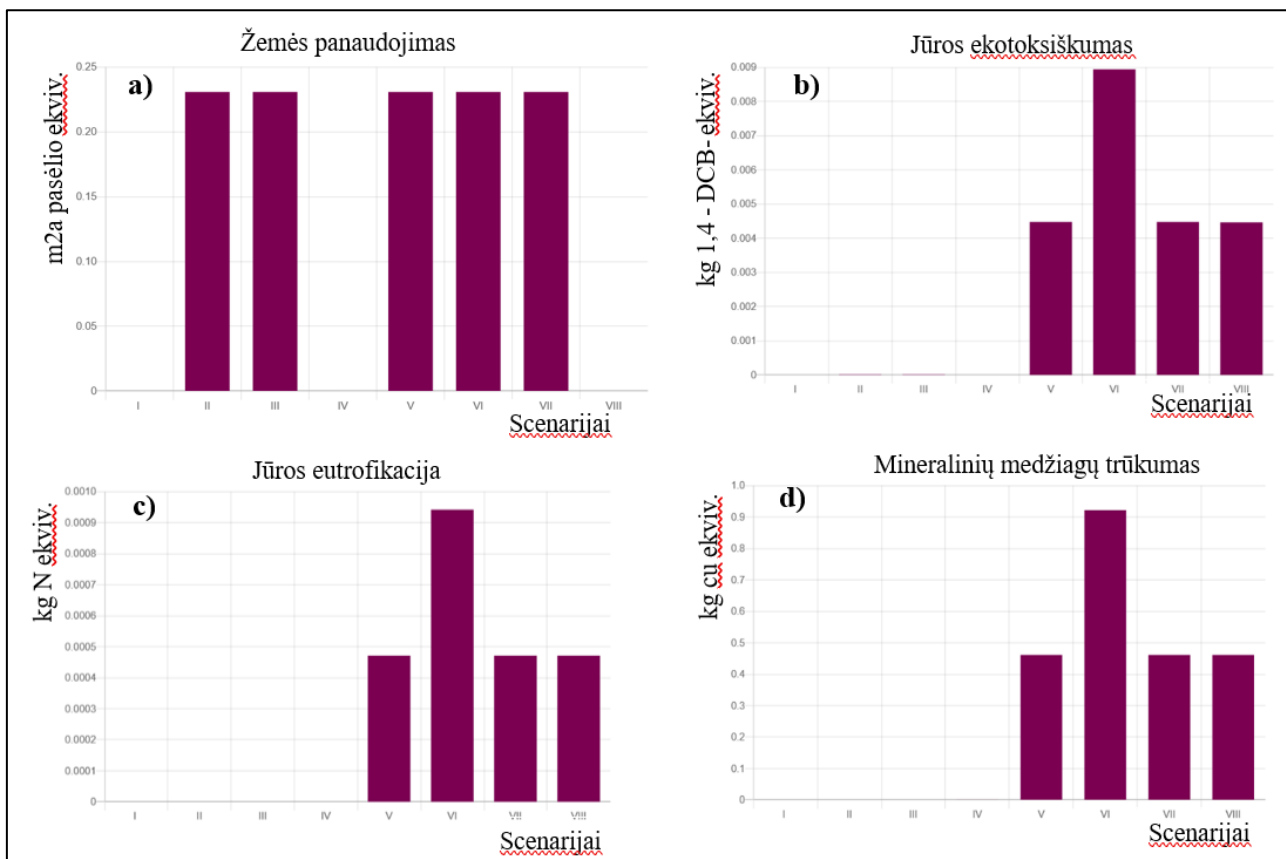
**12 pav.** Grunto valymo būdų palyginimas: a) Klimato atšilimo potencialas, kg CO<sub>2</sub>-ekviv.; b) toksiškumas žmonėms: keliantys vėžinius pakitimus kg 1,4 - DCB- ekviv.; c) toksiškumas žmonėms: keliantys ne vėžinius pakitimus, kg 1,4 - DCB- ekviv.; d) jonizuojanti radiacija, kBq Co-60 ekviv.

12 paveikslo d) dalyje, vaizduojamas jonizuojančiosios radiacijos palyginimas tarp scenarijų. Šis dydis išreiškiamas kBq Co-60 ekvivalentu, kuris yra sintetinis radioaktyvus kobalto izotopas, kurio pusinės eliminacijos laikas yra 5,2713 metų. Kaip ir aukščiau paminėtuose rezultatuose, išsilaiko ta pati tendencija: didžiausią poveikį aplinkai turi modifikuotas Fentono tirpalas, kurio poveikis yra 1,99 karto didesnis už V ir VII scenarijų rezultatus ir 2 kartus didesnis už VIII scenarijaus poveikį. Tik šiuo atveju jonizuojančiosios radiacijos potencialaus poveikio neturi II ir IV scenarijai. Pagal tai galima spręsti, kad jonizuojančią radiaciją nesukelia vandenilio peroksidas ir kalio permanganatas, jis susijusi su geležies sulfatu ir trąšomis.

13 paveiksle a) dalyje pateiktas žemės panaudojimo palyginimas tarp grunto valymų būdų. Šis poveikis išreikštas m<sup>2</sup>a (kvadratinis metras per metus) pasėlių ekvivalentu. Rezultatai parodė, kad šiai poveikio kategorijai didžiausią įtaką turėjo III scenarijus ir truputi mažesnes (0,0005%) - II, V, IV ir VII scenarijai, tai gali būti susiję su vandenilio peroksido panaudojimu, nes tik šiuose scenarijuose jis buvo naudotas. Jokio poveikio aplinkai nepastebėta IV ir VIII scenarijuose (reikšmės lygios 0). Vadinasi poveikio žemės panaudojimui neturi kalio permanganatas, geležies sulfatas ir natrio tiosulfatas. Mažas poveikis yra ir I scenarijuje ( $1,9 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>a pasėlio ekviv.), o tai parodo, trąšų poveikį žemės panaudojimui.

13 paveikslo b) dalyje – jūros ekotoksiškumo palyginimas tarp grunto valymų būdų, kuris parodo į aplinką išskiriamų toksiškų medžiagų poveikį jūros vandens organizmams. Šis dydis išreikštas 1 kg

1,4 - DB (1,4 – dichlorbenzenas). Rezultatai turi panašią tendenciją kaip ir gėlo vandens ekotoksiškumo: VI scenarijaus reikšmė yra 1,99 karto didesnė už V ir VII scenarijų rezultatus ir 2 kartus didesnis už VIII scenarijaus reikšmę. Šioms reikšmėms vėl didžiausią įtaką turėjo geležies sulfatas, kuris naudojamas šiuose valymo būduose. Mažiausias poveikis pastebėtas IV scenarijuje, kurio reikmė lyginant su didžiausia (VI scenarijus) skiriasi daugiau kaip 4,5 mln. kartų. Likusiuose valymo technologijose (I, II, III scenarijai) poveikis yra didesnis nei VI ir tam įtakos turėjo vandenilio peroksidas ir trąšos. Skirtumas tarp gėlo vandens ir jūros ekotoksiškumo, kad daugelyje scenarijų ekotoksiškumas yra 1,5 – 6 karto didesnis jūrai nei buvo gėlam vandeniui (scenarijuose I, V, VI, VII, VIII). O didžiausias skirtumas tarp jūros ir gėlo vandens ekotoksiškumo IV scenarijuje – daugiau nei 100 tūkst. kartų.



**13 pav.** Grunto valymo būdų palyginimas: a) Žemės panaudojimas, m<sup>2</sup>a pasėlio ekviv.; b) jūros ekotoksiškumas, kg 1,4 - DCB- ekviv.; c) jūros eutrofikacija, kg N ekviv.; d) mineralinių medžiagų trūkumas, kg Cu ekviv.

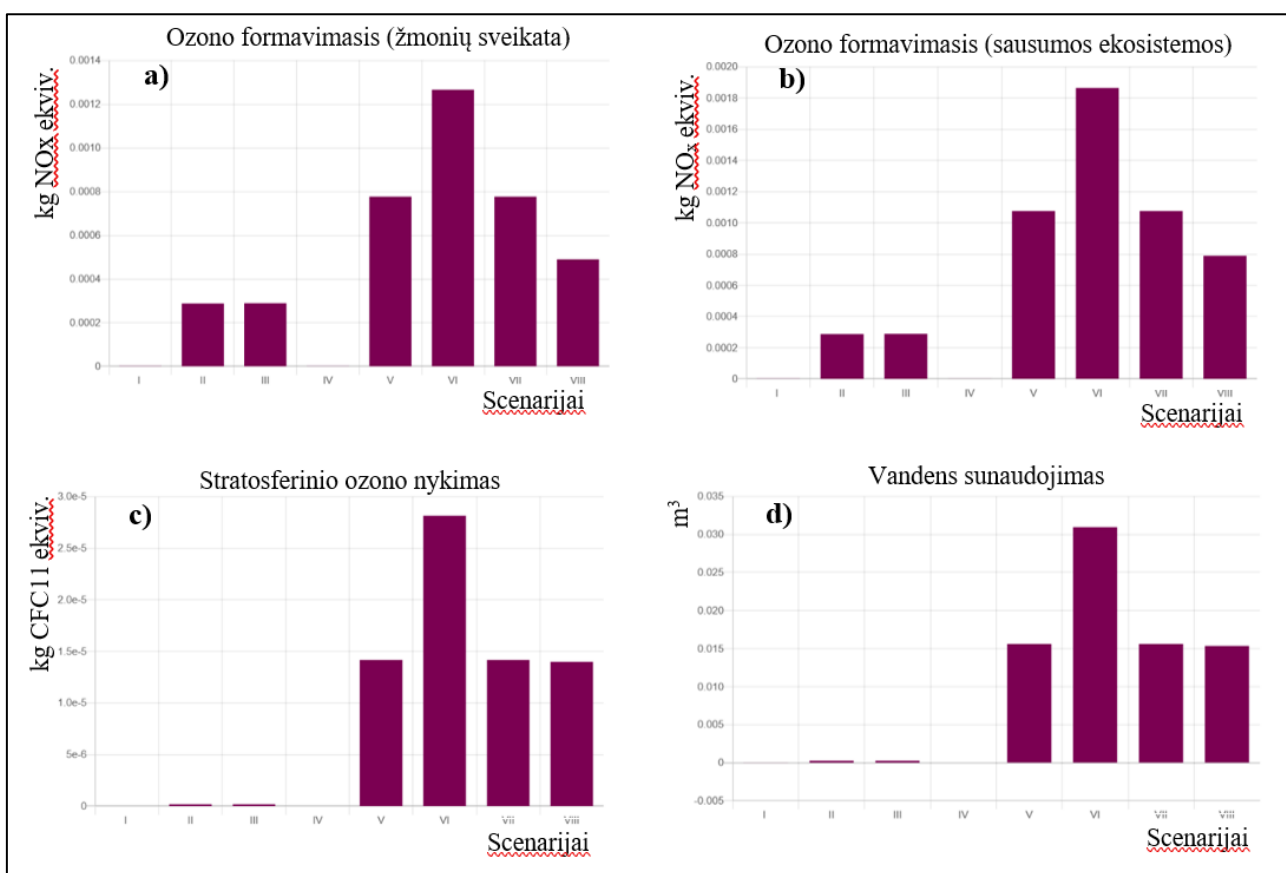
13 paveikslo c) dalyje jūros eutrofikacijos palyginimai, išreikšti kg N (azoto) ekvivalentu, kadangi azotas dažnai sukelia jūros vandens eutrofikaciją. Šiuo atveju rezultatai labai panašūs į gėlo vandens eutrofikacijos rezultatus: didžiausią poveikį turi VI scenarijaus. I, II, III scenarijų poveikis itin mažas - daugiau 100 tūkst. kartų mažesnis už modifikuoto Fentono reagento valymo technologiją (VI scenarijus). Skirtumas su gėlo vandens eutrofikacija, kaip ir aukščiau paminėto ekotoksiškumo, rezultatai, 1,5 – 6 karto didesnis jūros eutrofikacijai nei buvo gėlam vandeniui (scenarijuose I, V, VI, VII, VIII). O didžiausias skirtumas, IV eksperimentas neturėjo poveikio gėlo vandens eutrofikacijai, tačiau turi jūros eutrofikacijai ( $2,44 \cdot 10^{-13}$  kg N ekviv.).

Vertinant 13 paveikslo d) dalį, matome tokią pačią tendenciją kaip ir aukščiau esančiuose rezultatuose: didžiausią poveikį turi VI scenarijus, beveik 2 kartus mažesni poveikį turi V, VII ir VIII



scenarijai. II, III, IV scenarijai šiuo atveju daro daugiau nei 100 tūkst. kartų mažesnę potencialų poveikį lyginat su VI scenarijumi. Mažiausias įtaka pastebima I scenarijuje ( $7.70 \cdot 10^{-13}$  kg Cu ekv.). Iš gautų rezultatų, matome, kad didžiausią įtaką vėl turėjo geležies sulfatas, o mažiausią trąšos.

Fotocheminis ozono sluoksnis - tai teršalai, kurie sudaro ozono sluoksnį atmosferoje, šis poveikis matuojamas kg NO<sub>x</sub> ekvivalentu ir gali būti skirstomas į pavojingą žmonių sveikatai (14 pav., a) dalis) ir pavojingą aplinkos ekosistemoms (14 pav. b) dalis). Lyginant ozono formavimosi potencialus pavojingus žmonėms su pavojingais ekosistemoms pastebimos panašios tendencijos. Abejuose grafikuose, kaip ir daugelyje prieš tai buvusių, didžiausias poveikis daromas VI scenarijaus, o mažiausias IV scenarijaus, bei skaitine verte, visi scenarijai daro mažesnę poveikį žmonių sveikatai lyginant su poveikiu sausumos ekosistemoms.



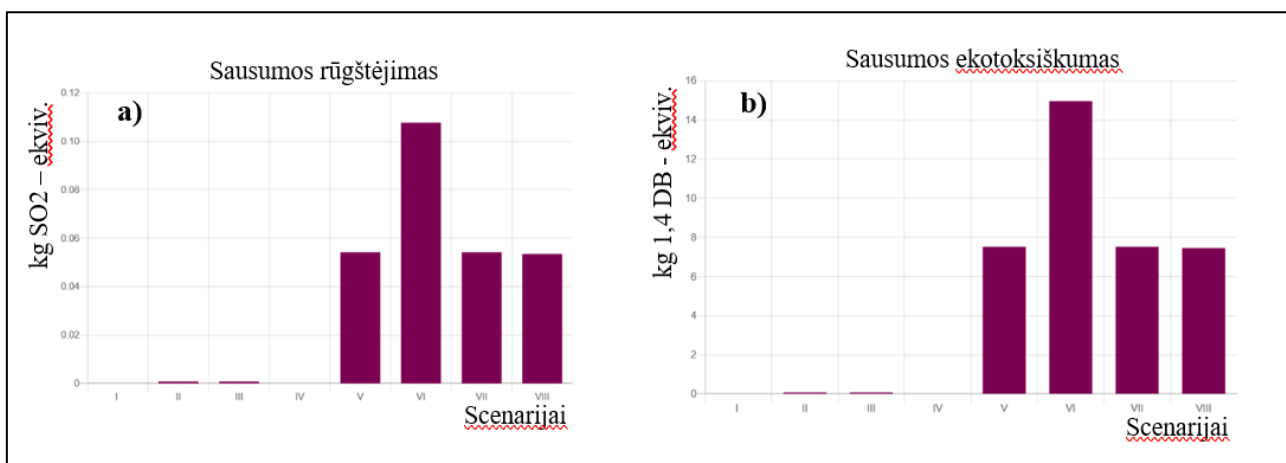
**14 pav.** Grunto valymo būdų palyginimas: a) Ozono formavimasis (žmonių sveikata), kg NO<sub>x</sub> ekv.; b) ozono formavimasis (sausumos ekosistemos), kg NO<sub>x</sub> ekv.; c) Stratosferinio ozono nykimas, kg CFC11 ekv.; d) vandens sunaudojimas, m<sup>3</sup>

Lyginant ozono sluoksnio nykimas (14 pav. c) dalis), kuris matuojamas kg CFC-11 (trichloroflorometano) ekvivalentu, matoma ta pati tendencija: didžiausias poveikis daromas VI scenarijaus, tačiau IV scenarijus neturi jokios įtakos ozono sluoksnio ardymui (skaitinė reikšmė 0). Taip pat ozono sluoksnio saardymo poveikio aplinkai potencialas visais atvejais yra sąlyginai nedidelis.

14 pav. d) dalyje, lyginamas vandens sunaudojimas. Didžiausia reikšmė VI scenarijaus –  $3,09 \cdot 10^{-2}$  m<sup>3</sup>, dvigubai mažesnis poveikis nustatytas V, VII, VIII scenarijuose. II ir III scenarijų poveikis –  $2,6 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>. Scenarijus su kalio permanganatu (IV) jokio poveikio neturėjo (reikšmė 0), o I scenarijus

turėjo labai mažą teigiamą poveikį –  $-4,56 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ . Tai reiškia, kad I scenarijus turi teigiamą poveikį vandens sunaudojimui.

Palyginus galimą grunto valymo scenarijų poveikį sausumos rūgštėjimui (15 pav. a) dalis) ir ekotoksiškumui (15 pav. b) dalis), gavome, tą pačią tendenciją kaip ir prieš tai esančiose kategorijose. Abiejose kategorijose didžiausią poveikį darė VI scenarijus, o mažiausią IV scenarijus. Visų scenarijų poveikis sausumos rūgštėjimo kategorijoje sąlyginai mažas. Sausumo ekotoksiškumo rodiklio tendencija tokia pati kaip ir sausumos rūgštėjimo kategorijos, tačiau skaitinė reikšmė kur kas didesnė.

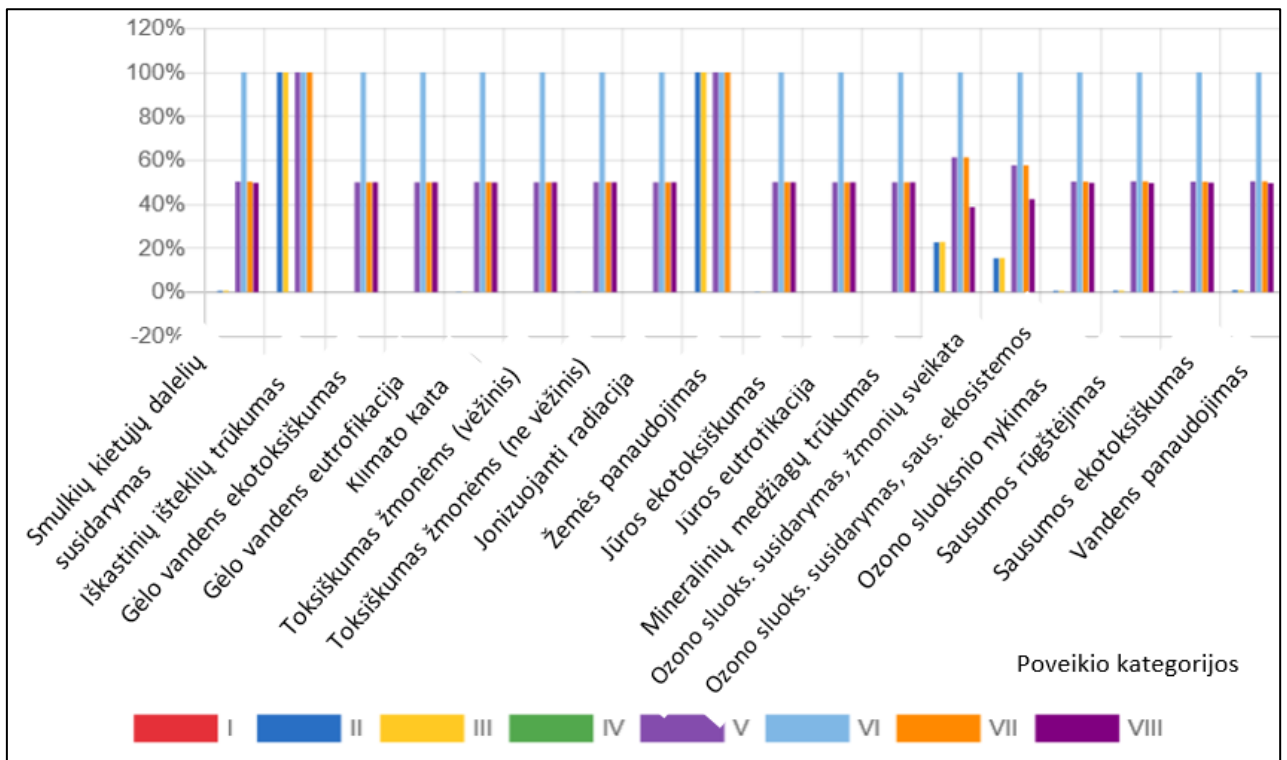


**15 pav.** Grunto valymo būdų palyginimas: a) sausumos rūgštėjimas, kg SO<sub>2</sub> – ekviv., b) sausumos ekotoksiškumas, kg 1,4 DB - ekviv.

Palyginus galimą grunto valymo scenarijų poveikį sausumos rūgštėjimui (15 pav. a) dalis) ir ekotoksiškumui (15 pav. b) dalis), gavome, tą pačią tendenciją kaip ir prieš tai esančiose kategorijose. Abiejose kategorijose didžiausią poveikį darė VI scenarijus, o mažiausią IV scenarijus. Visų scenarijų poveikis sausumos rūgštėjimo kategorijoje sąlyginai mažas. Sausumo ekotoksiškumo rodiklio tendencija tokia pati kaip ir sausumos rūgštėjimo kategorijos, tačiau skaitinė reikšmė kur kas didesnė.

16 paveiksle pavaizduoti visų scenarijų rezultatai visose poveikio kategorijose. Matome, kad didžiausią poveikį visuose poveikio kategorijose turėjo VI scenarijus, kuriame naudojamas modifikuotas Fentono tirpalas. Mažiausią poveikį turėjo IV scenarijus, kuriame naudojamas tik kalio permanganatas. Taip pat IV scenarijus neturėjo jokios įtakos septynioms poveikio aplinkai kategorijoms: iškastinių išteklių trūkumas, gėlo vandens eutrofikacija, klimato šiltėjimas, jonizuojanti radiacija, žemės panaudojimas, stratosferinio ozono nykimas, vandens sunaudojimas.

Lyginant poveikį aplinkai skirtingose scenarijuose, išryškėjo tendencija, kad daugelyje kategorijų didžiausią poveikį darė geležies sulfatas. Todėl geležies sulfato turintys scenarijai (V, VI, VII, VIII), beveik visuose poveikio aplinkai kategorijose (išskyrus iškastinių išteklių trūkumo ir žemės panaudojimo kategorijas) turėjo didžiausias skaitines reikšmes. Mažesnę poveikį sukėlė vandenilio peroksidas (II, III, V, VI, VII scenarijai), bet tam tikrose kategorijose (iškastinių išteklių trūkumas, žemės panaudojimas) jo įtaka buvo didžiausia.



16 pav. Visų potencialaus poveikio aplinkai kategorijų palyginimas

Šio ekologinio vertinimo rezultatų negalima palyginti su kitų mokslininkų tyrimų rezultatais, nes nėra atliktų tyrimų lyginančių bitumu užteršto grunto valymo technologijas. Vertinant lengvesnėmis frakcijomis (dyzelino, benzino) užteršto grunto valymo technologijas, lyginamos tik biologinio valymo technologijos su šalinimu į sąvartynus, grunto valymu panaudojant cheminę oksidaciją ir kt. Tačiau nėra tyrimų, kurie lygintų integruotų biologinių ir cheminių technologijų tarpusavyje, panaudojant skirtingus oksidatorius [21,29,43,52,53,54].

Buvo atliktas tyrimas tam, kad išsiaiškinti, kurie priedai padeda efektyviausiai valyti gruntą nuo bitumo, tuo pačiu metu parenkant mažiausią poveikį aplinkai darantį oksidatorių. Tikslas buvo transformuoti didelės masės naftos produktus į mažesnės molinės masės produktą, kurį galima būtų valyti aplinkai draugišku biologiniu būdu. Tyrimų metu buvo gruntas užteršiamas bitumu ir panaudojant aštuonias technologijas, valomas. Kontroliniame bandinyje, kuriame nebuvo naudojami oksidatoriai, angliavandeniliai, kurių C anglies skaičius mažesnis nei 40, buvo nustatyti tik tai 98 parą, kai mėginiuose, kuriuose buvo naudojami oksidatoriai po 14 parų. Didžiausios angliavandenilių koncentracijos buvo nustatytos bandinyje, kuriame buvo naudojama kalio permanganatas, vandenilio peroksidas su NPK trąšomis ir tik vandenilio peroksidas. Atlikus būvio ciklo vertinimą, pastebėta, kad mažiausią poveikį aplinkai visose poveikio kategorijose taip pat turėjo IV scenarijuje, naudojamas kalio permanganatas. Taip pat IV scenarijuje naudojamas oksidatorius neturėjo jokios įtakos septynioms poveikio aplinkai kategorijoms: iškastinių išteklių trūkumas, gėlo vandens eutrofikacija, klimato šiltėjimas, jonizuojanti radiacija, žemės panaudojimas, stratosferinio ozono nykimas, vandens sunaudojimas. Didžiausias poveikis aplinkai visose poveikio kategorijose pastebėtas VI scenarijuje, kuriame naudojamas modifikuotas Fentono tirpalas, šį poveikį daugiausiai lėmė technologijoje naudojamas geležies sulfatas.

Norint išsiaiškinti, ar mikroorganizmai turėjo įtakos naftos angliavandenilių koncentracijos sumažėjimui, tolimesniuose darbuose reikėtų atlikti mikrobiologinius tyrimus.

Įvertinus naftos koncentracijos tyrimą ir būvio ciklo rezultatus gauta, kad didžiausia naftos koncentracija pastebėta 28 dieną scenarijuje, kuriame naudojamas kalio permanganatas. O atsižvelgiant į būvio ciklo vertinimą, scenarijus su kalio permanganatu taip pat turėjo mažiausią poveikį aplinkai visuose poveikio kategorijose, todėl tai yra aplinkai draugiškiausias metodas.

## Išvados

1. Gruntas yra nuolat tyčia ar netyčia teršiamas antropogeninės veiklos. Pagrindiniai taršos šaltiniai žinoma yra pramonė, žemės ūkis bei autotransportas. Dėl antropogeninio ir kitokio poveikio gruntas praranda savo savybes, šis reiškinys vadinamas. Palyginti su benzinu ir dyzelinas, sunkieji naftos produktai yra sunkiau skaidomi dėl didelio klampumo, mažo judrumo, mažo garavimo ir mažo biologinio skaidomumo. Įprasti valymo būdai sunkiais naftos produktais užterštam gruntui daugiausia susijęs su fiziniais, cheminiais ir biologiniais metodais.
2. Išanalizavus literatūros šaltinius nustatyta, kad dažnai gruntui valyti yra naudojamas biologinis valymas, nes jis yra sąlyginai nebrangus ir gali visiškai išvalyti gruntą nuo naftos produktų. Tačiau vien biologinis būdas neskaido didelės molinės masės angliavandenilių, todėl naudojami integruoti metodai. Vienas populiariausių integruotų metodų yra cheminis-biologinis valymas. Cheminė oksidacija, naudojama cheminiame valyme, skaido didelės molekulinės masės junginius į mažesnius, kuriuos gali apdoroti mikroorganizmai bei suteikia papildomą deguonies kiekį, kuris greitina biologinį skaidymą.
3. Atlikus tyrimus pastebėta, kad naudojant cheminę oksidaciją, visuose scenarijuose buvo aptikta mažesnės molekulinės masės naftos produktų angliavandenilių jau 14 tyrimo dieną, kai kontroliniame bandinyje naftos angliavandeniliai patikti tik 98 tyrimo dieną. Todėl visi naudoti oksidatoriai yra veiksmingi skaidant bitumą ir naudojamos dozės užteko, kad bitumas skiltų ir taptų prieinamas mikroorganizmų skaidymui. Didžiausia angliavandenilių koncentracija pastebėta 28 dieną scenarijuje, kuriame naudojamas kalio permanganatas. Taip pat daugelyje scenarijų naftos angliavandenilių koncentracijos atsiradimas buvo susijęs su pH mažėjimu (gruntas tapo rūgštingesnis).
4. Atlikus būvio ciklo vertinimą pastebėta, kad mažiausią poveikį visose poveikio kategorijose turėjo IV scenarijus, kuriame naudojamas tik kalio permanganatas. Taip pat IV scenarijus neturėjo jokios įtakos septynioms poveikio aplinkai kategorijoms. Didžiausias poveikis aplinkai visose poveikio kategorijose pastebėtas VI scenarijuje, kuriame naudojamas modifikuotas Fentono tirpalas, šį poveikį daugiausiai lėmė technologijoje naudojamas geležies sulfatas.
5. Iš gautų rezultatų galima teigti, kad scenarijus, kuriame naudojamas kalio permanganatas yra efektyvus ir draugiškiausias aplinkai naudotas metodo grunto valymui, nes atlikus chromatografinį tyrimą jame pastebėta didžiausia naftos koncentracija. O atsižvelgiant į būvio ciklo vertinimą, šis scenarijus turėjo mažiausią poveikį aplinkai visuose poveikio kategorijose.

## Literatūros sąrašas

1. ABATENH, E. et al. Open Journal of Environmental Biology The Role of Microorganisms in Bioremediation-A Review. In Open Journal of Environmental Biology. 2017. Vol. 1, p. 38–40.
2. ABDOLLAHI, M. - HOSSEINI, A. Hydrogen Peroxide. In Encyclopedia of Toxicology. 2014.
3. ABDULSALAM, S. et al. Comparison of biostimulation and bioaugmentation for remediation of soil contaminated with spent motor oil. In International Journal of Environmental Science & Technology [interaktyvus]. 2011. Vol. 8, no. 1, p. 187–194. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1007/BF03326208>>.
4. 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.
5. 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.
6. BALTRĖNAS, P.; BUTKUS, D.; OŠKINIS, V.; VASAREVIČIUS, S.; ZIGMONTIENĖ, A. Aplinkos apsauga: vadovėlis. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Vilnius: Technika, 2008. 545 p. ISBN 9789955287926.
7. BRIASSOULIS, D. - MISTRIOTIS, A. Key parameters in testing biodegradation of bio-based materials in soil. In Chemosphere. 2018. Vol. 207.
8. CANDELA, A. et al. Quantification of diffuse and concentrated pollutant loads at the watershed-scale: an Italian case study. In Water Science and Technology [interaktyvus]. 2009. Vol. 59, no. 11, p. 2125–2135. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.2166/wst.2009.882>>.
9. DADRASNIA, A. Remediation of Contaminated Sites. In SHAHSAVARI, N. Sud. [interaktyvus]. Rijeka: IntechOpen, 2013. p. Ch. 4. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.5772/51591>>.
10. DEW, W.A. et al. Biological effects and toxicity of diluted bitumen and its constituents in freshwater systems. In Journal of Applied Toxicology [interaktyvus]. 2015. Vol. 35, no. 11, p. 1219–1227. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1002/jat.3196>>.
11. FILATOV, D.A. et al. Microbiological Oxidation of High Viscosity Bitumen in Soil. In Eurasian Chemico-Technological Journal. 2018. Vol. 20, p. 159.
12. FINGAS, M. Oil Spills and Response. In: Dhanak. Ed. [s.l.]: Springer Handbook of Ocean Engineering. Springer Handbooks. Springer, Cham, 2016. ISBN 978-3-319-16649-0.
13. FINGAS, M. The Basics of Oil Spill Cleanup. 3rd. Ed. [s.l.]: CRC Press, 2012. 286 p. ISBN 1439862478.
14. GAN, S. et al. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In Journal of Hazardous Materials [interaktyvus]. 2009. Vol. 172, no. 2, p. 532–549. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409012473>>.
15. GOEDKOOOP, M. et al. Recipe 2008. In A life. 2009.
16. GOI, A. et al. Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil. In Ozone: Science & Engineering [interaktyvus]. 2006. Vol. 28, no. 1, p. 37–46. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1080/01919510500479130>>.
17. GRIGIŠKIS, S. et al. Užteršto grunto valymo būdai. In [interaktyvus]. 2002. [žiūrėta 2018-05-19]. Prieiga per internetą: <asa.lt>.
18. GUARINO, C. et al. Assessment of three approaches of bioremediation (Natural Attenuation, Landfarming and Bioaugmentation – Assisted Landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil. In Chemosphere [interaktyvus]. 2017. Vol. 170, p. 10–16. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516317118>>.
19. JARA-HERMOSILLA, D. et al. Enzymatic reduction of hydrogen peroxide on Polypogon australis plants grown in a copper mining liquid waste. In South African Journal of Botany [interaktyvus]. 2017. Vol. 109, p. 42–49. Prieiga per internetą:

- <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254629916302472>>.
- 20.KEMMITT, S. et al. pH Regulation of Carbon and Nitrogen Dynamics in Two Agricultural Soils. In *Soil Biology and Biochemistry*. 2006. Vol. 38, p. 898–911.
  - 21.LEMMING, G. et al. Life cycle assessment of soil and groundwater remediation technologies: literature review. In *The International Journal of Life Cycle Assessment* [interaktyvus]. 2009. Vol. 15, no. 1, p. 115. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1007/s11367-009-0129-x>>.
  - 22.LIAO, X. et al. Effect of various chemical oxidation reagents on soil indigenous microbial diversity in remediation of soil contaminated by PAHs. In *Chemosphere* [interaktyvus]. 2019. Vol. 226, p. 483–491. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.126>>.
  - 23.LIM, M.W. et al. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. In *Marine Pollution Bulletin* [interaktyvus]. 2016. Vol. 109, no. 1, p. 14–45. Prieiga per internetą: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.023>>.
  - 24.LU, M. et al. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. In *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2010. Vol. 101, no. 7, p. 2106–2113. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409015016>>.
  - 25.MADISON, B.N. et al. Cold Lake Blend diluted bitumen toxicity to the early development of Japanese medaka. In *Environmental Pollution* [interaktyvus]. 2017. Vol. 225, p. 579–586. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116326975>>.
  - 26.MARGESIN, R. et al. Microbial Activity and Community Composition during Bioremediation of Diesel-Oil-Contaminated Soil: Effects of Hydrocarbon Concentration, Fertilizers, and Incubation Time. In *Microbial Ecology* [interaktyvus]. 2007. Vol. 53, no. 2, p. 259–269. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1007/s00248-006-9136-7>>.
  - 27.MCCARTHY, D.F. *Essentials of soil mechanics and foundations: basic geotechnics*. 7th. Ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2006. ISBN 978-0-13-114560-3.
  - 28.MERKL, N. et al. Assessment Of Tropical Grasses And Legumes For Phytoremediation Of Petroleum-Contaminated Soils. In *Water, Air, and Soil Pollution* [interaktyvus]. 2005. Vol. 165, no. 1, p. 195–209. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1007/s11270-005-4979-y>>.
  - 29.MORAIS, S.A. - DELERUE-MATOS, C. A perspective on LCA application in site remediation services: Critical review of challenges. In *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2010. Vol. 175, no. 1, p. 12–22. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409016793>>.
  - 30.NADZEIKIENĖ, J. *Aplinkos apsaugos inžinerija/Mokomoji knyga*. [s.l.]: Akademija: Aleksandro Stulginskio universitetas, 2012. 122 p. ISBN 978-609-449-017-0.
  - 31.O'BRIEN, P.L. et al. Daytime Surface Energy Fluxes over Soil Material Remediated Using Thermal Desorption. In *Agrosystems, Geosciences & Environment* [interaktyvus]. 2018. Vol. 1, no. 1, p. 180027. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.2134/age2018.08.0027>>.
  - 32.OSZAJCA, M. et al. Mechanistic studies on versatile metal-assisted hydrogen peroxide activation processes for biomedical and environmental incentives. In *Coordination Chemistry Reviews* [interaktyvus]. 2016. Vol. 327–328, p. 143–165. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854516300777>>.
  - 33.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.
  - 34.ROSER, M. Oil Spills. In *Our World in Data* [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-04-20]. Prieiga per internetą: <<https://ourworldindata.org/oil-spills>>.
  - 35.ROY, A. et al. Biostimulation and bioaugmentation of native microbial community accelerated bioremediation of oil refinery sludge. In *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2018. Vol. 253, p. 22–32. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241830004X>>.
  - 36.S, 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.
- 37.SAFEMANMIN Safe management of mining waste and waste facilities sixth framework programme report. In [interaktyvus]. 2007. [žiūrėta 2018-11-03]. Prieiga per internetą: <<http://www.biutec.at/safemanmin/page3.html>>.
- 38.SHARMA, B. et al. Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: A review. In *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. 2018. Vol. 210, p. 10–22. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971731263X>>.
- 39.SHEZI, N; ADJETEY, J. High Aluminium Concentration and Soil Acid Saturation Reduce Germination , Emergence and Seedling Establishment of Groundnut. In *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 2020. Vol. 24, no. 2, p. 3–8.
- 40.SHIN, K.-H. et al. Earthworm toxicity during chemical oxidation of diesel-contaminated sand. In *Environmental Toxicology and Chemistry* [interaktyvus]. 2005. Vol. 24, no. 8, p. 1924–1929. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1897/04-442R.1>>.
- 41.SUÈR, P. et al. LCA for Site Remediation: A Literature Review. In *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* [interaktyvus]. 2004. Vol. 13, no. 4, p. 415–425. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1080/10588330490471304>>.
- 42.TAO, D. Role of Bubble Size in Flotation of Coarse and Fine Particles—A Review. In *Separation Science and Technology* [interaktyvus]. 2005. Vol. 39, no. 4, p. 741–760. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1081/SS-120028444>>.
- 43.TOFFOLETTO, L. et al. LCA of Ex-Situ Bioremediation of Diesel-Contaminated Soil (11 pp). In *The International Journal of Life Cycle Assessment* [interaktyvus]. 2005. Vol. 10, no. 6, p. 406–416. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1065/lca2004.09.180.12>>.
- 44.USMAN, M. et al. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. In *Fuel* [interaktyvus]. 2012. Vol. 96, p. 270–276. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112000294>>.
- 45.USMAN, M. et al. Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation. In *Science of the Total Environment* [interaktyvus]. 2018. Vol. 634, p. 1100–1107. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.092>>.
- 46.WHERRY, F.F. - SCHOR, J.B. World Bank. In *The SAGE Encyclopedia of Economics and Society* [interaktyvus]. 2016. [žiūrėta 2020-04-20]. Prieiga per internetą: <<https://data.worldbank.org/indicator/AG.LND.AGRI.K2?view=chart>>.
- 47.WU, G. et al. Molecular modeling of interactions between heavy crude oil and the soil organic matter coated quartz surface. In *Chemosphere* [interaktyvus]. 2015. Vol. 119, p. 242–249. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514007668>>.
- 48.XU, J. et al. Novel iron bound to soil organic matter catalyzes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to oxidize long-chain alkanes effectively in soil. In *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 2018. Vol. 339, p. 566–574. Prieiga per internetą: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718301499>>.
- 49.YUTING, L. et al. Porous biocarrier-enhanced biodegradation of crude oil contaminated soil. In *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2009. Vol. 63, no. 1, p. 80–87.
- 50.ZABBEY, N. et al. Remediation of contaminated lands in the Niger Delta, Nigeria: Prospects and challenges. In *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 586.
- 51.ZHANHAN, C.-Y.G.A.O.T. [interaktyvus]. Prieiga per internetą: <<http://www.chinarefining.com>>.
- 52.Akambih Tajam, J., Jonsson, A., Froling, M. Small scale in-situ bioremediation of diesel contaminated soil – screening life cycle assessment of environmental performance. Linnaeus ECO-TECH'10. Kalmar, Sweden, November 22-24, 2010. P.9.
- 53.Bolton, A. Comparing Two Remediation Alternatives for Diesel-Contaminated Soil in the Arctic Using Life Cycle Assessment. A thesis submitted to the Graduate Program in Environmental Studies



in conformity with the requirements for the Degree of Master of E.

54.Cadotte, M., Deschenes, L., Samson, R. Selection of a remediation scenario for a diesel-contaminated site using LCA. *Int J Life Cycle Asses* 12. 2007, p. 239-251.

55.Coleman D. C., Crossley D. A. *Fundamentals of soil ecology/Academic press*, 2003. 205 p.

56.Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines. Europos standartas EN ISO 14044:2006 turi Lietuvos standarto statusą. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas 2006.

57.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, ISSN 0043-1354, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00216-0).

58.Hauzchild, M., Z., Rosenbaum, R., K., Olsen, I., S. *Life Cycle Assessmet. Theory and Practice*. Springer. 2018. 1215 p.

59.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.

60.Karaliūnaitė I., Žaliauskienė A., Bergqvist P. A. Odų išdirbimo poveikio aplinkai tyrimai naudojant būvio ciklo vertinimą. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*, Nr.4(22), 2002. – P. 11-17.

61.Lietuvos geologijos tarnyba. Urbanizuotose teritorijose esančių užterštų teritorijų poveikio vertinimas. Galutinė ataskaita. Vilnius: 2015. 64p.

62.Lietuvos geologijos tarnyba. Užterštų teritorijų valymo metodų apžvalga. Ataskaita. Vilnius: 2009. 61p.

63.Lietuvos geologijos tarnybos prie aplinkos ministerijos direktoriaus 2008-06-17 įsakymas, Nr. 1-104 „Dėl ekogeologinių tyrimų reglamento“ patvirtinimo. Valstybės žinios, 2008-06-21, Nr. 71-2759.

64.Lietuvos geologijos tarnybos prie aplinkos ministerijos direktoriaus 2010-12-31 įsakymas, Nr. 1-259 „Dėl savivaldybių dirvožemio ir požeminio vandens monitoringo rekomendacijų“ patvirtinimo. Valstybės žinios, 2011-01-08, Nr. 3-114.

65.Lietuvos respublikos aplinkos ministras 2001-09-21 įsakymas, Nr. 472. „Dėl požeminio vandens apsaugos nuo taršos pavojingomis medžiagomis taisyklių“ patvirtinimo. Valstybės žinios, 2001-09-28, Nr. 83-2906.

66.Lietuvos respublikos aplinkos ministro 2008-04-30 įsakymas Nr. D1-230 „Dėl cheminėmis medžiagomis užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos / apsaugos reikalavimų patvirtinimo“. Valstybės žinios, 2008-05-10, Nr. 53-1987.

67.Lietuvos respublikos aplinkos ministro 2009-11-17 įsakymas Nr. D1-694 „dėl Lietuvos respublikos aplinkos apsaugos normatyvinio dokumento LAND 9-2009 „Naftos produktais užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimai“ patvirtinimo. Valstybės ž.

68.Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2009 m. lapkričio 17 d. įsakymas Nr. D1-694 „ Dėl Lietuvos Respublikos aplinkos apsaugos normatyvinio dokumento LAND 9-2009 „ Naftos produktais užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimai“ patvirtin.

69. 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.

70.Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2007-05-10 įsakymas Nr.V-362 „Dėl Lietuvos higienos normos HN 60:2004 „Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje“ patvirtinimo (Žin., 2004, Nr. V-114).

71.LST EN ISO 16703. Dirvožemio kokybė. Angliavandenilių nuo C10 iki C40 kiekio nustatymas naudojant dujų chromatografiją (ISO 16703:2004).

72.LST EN ISO 17892-2. Geotechniniai tyrinėjimai ir bandymai. Laboratoriniai grunto bandymai. 2 dalis. Tūrinio tankio nustatymas (ISO 17892-2:2014).

- 73.LST EN ISO 17892-4. Geotechniniai tyrinėjimai ir bandymai. Laboratoriniai grunto bandymai. 4 dalis. Granulimetrinės sudėties nustatymas (ISO 17892-4:2016).
- 74.LST ISO 10390. Dirvožemio kokybė. pH nustatymas (ISO 10390:2005).
- 75.National Institute for Public Health and the Environment, Ministry of Health, Welfare and Sport. LCIA: the ReCiPe model. In [interaktyvus]. 2011. [žiūrėta 2019-04-23]. Prieiga per internetą: <<https://www.rivm.nl/en/life-cycle-assessment-lca/recipe>>.
- 76.Radienė, R., Kadūnas, K. Užterštų teritorijų poveikio vertinimo 2008–2015 m. rezultatai. Ietuvos geologijos tarnyba. Galutinė ataskaita. Vilnius: 2015. 64p.
- 77.Radienė, R.; Kadūnas, K. Užterštų teritorijų valymo metodų apžvalga. Ataskaita. Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba. 2009. 61 p.
78. Soil quality. Europos standartas EN ISO 11074:2015 turi Lietuvos standarto statusą. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas 2015.
- 79.Sustainable Development Goals. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-29]. Prieiga per internetą: <<https://sustainabledevelopment.un.org/?menu=1300>>.

## Priedai

### 1 priedas. Eksperimento priežiūros grafikai.

2020 m. Sausio mėnuo																															
Technologinės operacijos/ mėnesio diena	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27*	28	29	30	31
Drėgmės nustatymas																											x				
NP koncentracijos nustatymas																															
pH nustatymas																											x				
Aeravimas																											x			x	
Laistymas																											x			x	

2020 m. Vasario mėnuo																													
Technologinės operacijos/ mėnesio diena	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Drėgmės nustatymas										x							x							x					
NP koncentracijos nustatymas										x							x							x					
pH nustatymas										x							x							x					
Aeravimas			x			x				x			x				x			x				x			x		
Laistymas			x			x				x			x				x			x				x			x		

2020 m. Kovo mėnuo																															
Technologinės operacijos/ mėnesio diena	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Drėgmės nustatymas		x																													
NP koncentracijos nustatymas		x																													
pH nustatymas		x																													
Aeravimas		x			x				x			x				x			x				x				x				x
Laistymas		x			x				x			x				x			x				x				x				x

2020 m. Balandžio mėnuo																															
Technologinės operacijos/ mėnesio diena	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
Drėgmės nustatymas		x									x																				
NP koncentracijos nustatymas		x									x																				
pH nustatymas		x									x																				
Aeravimas		x				x			x		x				x					x				x				x			x
Laistymas		x				x			x		x				x					x				x				x			x

2020 m. Gegužės mėnuo																															
Technologinės operacijos/ mėnesio diena	1	2	3	4*	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Drėgmės nustatymas				x																											
NP koncentracijos nustatymas				x																											
pH nustatymas				x																											
Aeravimas				x																											
Laistymas				x																											

\*Žali langeliai žymi eksperimento pradžią, raudoni – pabaigą.