

## MOGUĆNOST REMEDIJACIJE IZDANI ZAGAĐENE NITRATIMA METODOM IN SITU BIODENITRIFIKACIJE

Dr Dragan KALUĐEROVIĆ  
Advanced Groundwater Technology  
E-mail: advancedgwt@gmail.com  
web strana: www.advancegwt.com  
mobilni: +381-64-23-13-751

### REZIME

Izdani zagađene nitratima ( $\text{NO}_3^-$ ) su veoma česta pojava u celom svetu i može se reći da su nitrati najčešći zagađivači podzemnih voda. Do sada je nekoliko izvorišta u Srbiji zagađeno nitratima iznad zakonski dozvoljenog limita od 50 mg/L i nekoliko desetina hiljada ljudi je moralo da potraži drugi izvor pijaće vode. Razlozi za ovo zagađenje su jasni, poljoprivredna aktivnost i septičke jame uslovljavaju filtraciju nitrata kroz nezasićenu zonu i zagađivanje izdani. Ono što čini nitrata ozbiljnom pretnjom po kvalitet podzemne vode je visoka rastvorljivost nitrata i činjenica da se oni ne adsorbuju na poroznu sredinu. Takođe, u mnogim plitkim izdanima preovlađuju aerobni uslovi pod kojima su nitrati stabilni oblik azota. U većini slučajeva izvorišta u kojima je izmerena koncentracija nitrata preko 50 mg/L se napuštaju. Nekoliko opcija za rešavanje ovog problema postoje ali ni jedno nije zadovoljavajuće. U prirodnim uslovima može doći do odstranjivanja nitrata usled mikrobiološke denitrifikacije ali je ovaj proces spor i u većini slučajeva nije efektivan zbog nedostatka organskog ugljenika koji je potreban za ovaj proces.

U zadnjih nekoliko godina istraživanja pokazuju da emulsifikovano biljno ulje koje se injektuje u izdan može da bude efikasan način remedijacije nitrata. Injektovanjem emulsifikovanog biljnog ulja stvaraju se anaerobni uslovi u izdani i dodaje se veštački izvor ugljenika čime se omogućava biodenitrifikacija. Ova tehnologija se koristi i za odstranjivanje drugih zagađenja kao što su hlorovani rastvarači, kisele rudničke vode i eksplozivi.

**Ključne reči:** nitrati, biodenitrifikacija, biljno ulje, kisele rudničke vode

### 1. UVOD

Kao neposredan povod za pisanje ovog rada bio je problem koji imaju stanovnici Velike Plane čija voda je zagađena nitratima ( $\text{NO}_3^-$ ). Izvorište "Livade" je formirano u aluvionu Velike Morave i sa ovog izvorišta se podzemnom vodom snabdeva grad Velika Plana. Izmerene koncentracije nitrata su oko 70 mg/L u bunarima. Ovakvo stanje uzrokovalo je da grad od 20000 stanovnika ostane bez pijaće vode i da mora da potraži alternativne izvore. Takođe, tokom istraživanja u zadnjih dve godine došlo je do zagađivanja nitratima izvorišta u Svilajncu i Požarevcu. Naravno, problem nitrata u podzemnim vodama nije samo problem kod nas, već je problem izvorišta podzemne vode u celom svetu. U Engleskoj se broj zagađenih izvorišta podzemnih voda nitratima utrostručio između 1970. i 1990. (Hunter 1997) dok je u Francuskoj oko 20 % populacije izloženo povećanim koncentracijama nitrata. Ovi podaci ukazuju da se i kod nas može očekivati povećanje broja izvorišta zagađenih nitratima.

### 2. OSNOVNE POSTAVKE PROBLEMA ZAGAĐENJA PODZEMNE VODE NITRATIMA

Nitrati su najverovatnije glavni zagađivači podzemne vode kako kod nas tako i u svetu. Njihovim unošenjem u organizam u dozama iznad dozvoljenih može doći do ozbiljnih zdravstvenih problema kod ljudi i životinja. Proces koji podležu nitrati u podzemlju su kompleksni i uključuju nekoliko fizičkih i bioloških procesa. Azot (N), kao osnovni sastojak nitrata, u zemljištu i vadoznoj zoni može se naći u četiri glavna oblika:

- Azot ( $\text{N}_2$ )
- Organski azot

- Amonijum jon ( $\text{NH}_4^+$ ) vezan za gline i rastvoren u pornoj vodi
- Nitrat rastvoren u pornoj vodi

Azot je hemijski veoma stabilan i da bi došao u reakciju sa ostalim supstancama potrebna je visoka temperatura (npr. pri električnom pražnjenju u atmosferi). Veći deo azota u zemljištu je u **organskom obliku** i kao takvog biljke ne mogu da ga koriste. Otrprilike polovina organskog azota je u obliku amino kiselina dok je ostali deo u različitim organskim oblicima što još nije sasvim definisano. Samo otrprilike 2-3 % ovog azota se mineralizuje u normalnim uslovima. Neke *gline* mogu da vežu azot u obliku **amonijum jona** između svojih kristalnih jedinica. Na kraju ostaje azot u obliku amonijum jona i **nitratnih jedinjenja** koji su rastvoreni u pornoj vodi. Procenat azota u ovakvom obliku je oko 1-2%, osim u slučaju velikih aplikacija đubriva na površini terena kada dolazi do povećanja ovog procenta. Ovo ima veliki uticaj na zagađenje podzemne vode jer je rastvoreni nitrat veoma mobilan i ne adsorbuje se.

Azot može da se doda zemljištu upotrebom đubriva, kišom (pražnjenjem munja dolazi do reakcije kiseonika ( $\text{O}_2$ ) i azota ( $\text{N}_2$ ) i nastali oksid se rastvara u kiši), infiltracijom ljudskog i životinjskog izmeta i antropogenim uticajem vezanim za fabrike i uskladištenje eksploziva. Pre nego što se transportuje do podzemne vode azot prolazi razne biohemijske transformacije, koje su poznate ka azotni ciklus. Osnovni procesi u azotnom ciklusu su:

- Imobilizacija
- Mineralizacija
- Nitrifikacija
- Denitrifikacija
- Fiksiranje azota

Konverzija azota u neorganskom obliku (poteklog od ostataka uginulih biljaka i životinja) u organski oblik zove se **imobilizacija**. **Mineralizacija** je skup bio transformacija kompleksnih organskih oblika u jednostavniji neorganski oblik – krajnji produkt je amonijum jon. Azot u ovom obliku može da bude metabolisan od strane organizama u zemlji, asimilovan od strane biljaka, adsorbovan od strane minerala gline i oksidovan u nitrat **nitrifikacijom**. Nitrifikacija je biohemijski proces koji se odvija u prisustvu kiseonika ( $\text{O}_2$ ) pri kome se amonijum postepeno pretvara preko nitrata ( $\text{NO}_2^-$ ) u nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). Pored kiseonika ( $\text{O}_2$ ) potrebne su i optimalne vrednosti temperature, sadržaja vode, bakterijske populacije i pH vrednosti. Sledeći

proces koji se odigrava u azotovom ciklusu je **denitrifikacija**. To je biohemijski proces koji se odigrava u anaerobnim uslovima pri čemu se vrši redukcija nitrata u dvoatomni gas azot kao krajnji produkt **što je i osnova procesa biodenitrifikacije**. Neke bakterije imaju mogućnost da pretvore azotni gas iz atmosfere u oblik koji biljke mogu da koriste i ovaj proces se zove **fiksacija**.

Koncentracije nitrata iznad 40 mg/L mogu imati pogubne posledice po zdravlje – u organizmu dolazi do redukcije nitrata u nitrite, znatno reaktivnije jedinjenje koje prodire kroz zidove ćelija u krv gde se kombinuje sa hemoglobinom čime se blokira prenos kiseonika u krvi što može dovesti do smrti. Ovo se posebno odnosi na decu mlađu od 6 godina i zato se ova bolest zove “Baby Blue Syndrome”. Koncentracije slične osmatranim na izvorištu Livade (66-80 mg/L) 1984. godine izazvale su tešku bolest deteta u gradu Laurel u Nebraski, USA. U 1986. godini u Južnoj Dakoti došlo je do smrti deteta koje je pilo vodu sa koncentracijom nitrata od 100 mg/L. Tokom 1982. godine vršena su istraživanja i došlo se do zaključka da je u basenu Big Sioux u Južnoj Dakoti prijavljeno približno 80 slučajeva trovanja nitratima u zadnjih 30 godina. Ovo su samo neki podaci Američke Agencije za Zaštitu Čovekove Sredine (Environmental Protection Agency).

Nažalost, ovo nisu jedine posledice trovanja nitratima – spontani pobačaji su dokumentovani kao posledica trovanja nitratima. Takođe ovo važi i za non-Hodgkin’s lmfoma i stomačni rak. Nitrati izazivaju i druge vrste raka jer se transformišu u nitrite koji se kombinuju sa organskim jedinjenjima i formiraju N-nitroso jedinjenja za koje je dokazano da su kancerogeni. Ekološka studija u Kini 1993. godine ukazuje na vezu između zagađenja nitrata i leukemije.

Takođe, i životinje trpe posledice trovanja nitratima koje u visokim koncentracijama izazivaju smrt a u nižim razne bolesti. Granica dozvoljene koncentracije je veća nego kod ljudi i kreće se blizu 100 mg/L. Eutrofikacija je izazvana povećanim sadržajem nitrata u površinskim vodama.

### 3. TRADICIONALNE METODE REVITALIZACIJE IZDANI ZAGAĐENE NITRATIMA U SVETSKOJ PRAKSI

Sledeće mere se preduzimaju u savremenoj praksi kao mere kojima se rešava zagađenje nitratima:

### 3.1 “No Action” – bez tretiranja tela zagađenja – najčešća metoda

- Bunari izvorišta se produbljuju i time se crpi nezagađena voda sa veće dubine.
- Zagađena voda se meša sa čistom vodom čime se razblažuje i smanjuje koncentracija
- Prelazi se na drugo izvorište

Ova vrsta rešavanja problema ne tretira telo zagađenja koje postaje veće i koncentracije i dalje rastu, izvorište se trajno napušta uz visoku cenu otvaranja drugog izvorišta.

### 3.2 Crpenje vode i njena kasnija upotreba

Voda se crpi i koristi se za zalivanje obradivih površina gde biljke odstranjuju nitrate. Ova metoda ima mnoge nedostatke: visoka cena, značajna planiranja i inženjerski zahvati da bi se iscrpela i transportovala voda do mesta primene, kao i mogućnost ponovnog zagađenja nitratima.

### 3.3 Pumpanje i tretiranje zagađene vode na površini terena

Ove vrste tretmana su veoma skupe i obuhvataju jonsku izmenu, reversnu osmozu i elektrodijalizu. Kapacitet je ograničen, a takođe se opet ne tretira samo zagađenje u podzemnoj vodi i koncentracije nastavljaju da rastu. Pored toga fabrike proizvode i otpadne vode.

*U novije vreme kao alternativa ovim metodama javljaju se metode bio denitrifikacije koje su jeftinije i efikasnije. Principi na kojima funkcionišu ove metode su dugo poznati jedino je primena nova.*

## 4. BIODENITRIFIKACIJA KAO METODA REVITALIZACIJE IZDANI ZAGAĐENE NITRATIMA

Nažalost, na temu biodenitrifikacije kod nas nema nikakvih podataka, tako da se istraživanja literaturnih podataka odnose uglavnom na severno-američke izvore. Biodenitrifikacija je poznata i dokazana na stotinama primera u procesu istraživanja prirodnog prečišćavanja izdani (natural attenuation). U svom radu 1995. Newell je istražio 40 slučajeva zagađenja izdani naftnim ugljovodonicima i došao do zaključka o procesima koji dovode do njihove biorazgradnje. U svim slučajevima došlo je do potrošnje elektron akceptora uključujući i nitrate.

Sušтина procesa biodegradacije naftnih ugljovodonika je da bakterije dobijaju energiju za održavanje ćelija i za proizvodnju novih katalizujući transfer elektrona sa elektron donora na elektron akceptore. Ovo rezultuje oksidacijom elektron donora i redukcijom elektron akceptora. Elektron donori su organska jedinjenja podložna biodegradaciji a elektron akceptori su elementi ili jedinjenja u relativno oksidovanom stanju i uključuju kiseonik (O<sub>2</sub>), nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Fe<sup>3+</sup> gvožđe, sulfat (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) i ugljen dioksid (CO<sub>2</sub>). Rastvoreni kiseonik se prvi koristi kao elektron akceptor i nakon što se on potroši nastaju aneorobni uslovi. Elektron akceptori se troše sledećim redom: nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), gvožđe (Fe<sup>3+</sup>), sulfat (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) i na kraju ugljen dioksid (CO<sub>2</sub>). Detaljni uvid u ove procese dat je u doktorskoj disertaciji D.Kaludjerovića 2008. koja je ujedno i poslužila kao uvod u istraživanje biodenitrifikacije.

Posebno detaljan opis redukcije nitrata izazvane mikroorganizmima dat je u protokolu Wiedemeier 1995. godine, gde se jasno vidi poklapanje tela zagađenja, BTEX-a, i smanjenih koncentracija nitrata. Ovo je takođe primećeno i u API radu iz 1998. godine gde je analizirano oko 600 tela zagađenja naftnih ugljovodonika širom Sjedinjenih Američkih Država.

Rezultati ovih ogromnih istraživanja su jasni, ukoliko je izdan zagađena nitratima, dodavanjem naftnih ugljovodonika u procesu biorazgradnje doći će do smanjenja koncentracija i nestanka nitrata koji se koriste kao elektron akceptori u bakterijskom metabolizmu. Naravno, ovo se u praksi ne sprovodi jer su naftni ugljovodonici takođe zagađivači, ali sam proces daje ideju da je moguće u izdan injektovati organsko jedinjenje, neškodljivo po sredinu, koje će služiti kao elektron donor u procesu biodegradacije. U praksi vezanoj za remedijaciju naftnih ugljovodonika često se ubacuje voda bogata nitratima koja pospešuje biodegradaciju.

### *Izazivanje anaerobne biodegradacije kao načina odstranjivanja nitrata iz podzemne vode*

Populacija bakterija koja se nalazi u izdani i koja je odgovorna za biodegradaciju zahteva izvor ugljenika, elektron donor, elektron akceptor, hranljive materije, odgovarajući raspon temperature (10-40 C°) i pH vrednosti (pH = 6-8). Veoma često organski ugljenik se koristi kao elektron donor. Manipulacijom ovih uslova se pospešuje biodegradacija. Mora se napomenuti, da je na velikom broju primera, vidi prethodni paragraf, pokazano da denitrifikujuće bakterije već postoje u izdanima i da nema potrebe da se injektuju u izdan.

Nedostatak elektron donora, tj. izvora ugljenika limitira mikrobiološku denitrifikaciju u većini slučajeva. U prirodnim uslovima ovaj proces je veoma spor i ne može da smanji visoke koncentracije nitrata u podzemnim vodama.

In situ biodenitrifikacija se zasniva na principu injektiranja (ili formiranja bio reaktivnog zida) organskog supstrata u izdan koji pospešuje rast bakterija, proizvodi anaerobne uslove i samim tim izaziva "trošenje" nitrata i drugih elektron akceptora. Pored nitrata, biodegradaciji u anaerobnim uslovima podložni su i hlorovani eteni, etani, perhlorat, TNT, RDX, radionukleidi i kisele rudničke vode.

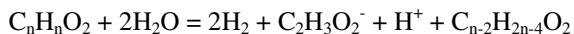
Substance koje se injektiraju u izdan mogu biti **rastvorljive u vodi, čvrsti substrat, viskozne fluidne substance** i biljna ulja u obliku **NAPL** i **emulzija**.

Supstance rastvorljive u vodi se retko koriste zbog visoke cene takvih sistema koji neprekidno moraju da injektuju rastvoreni ugljenik u izdan jer se injektirani ugljenik kreće zajedno sa kretanjem podzemne vode, čvrsti substrati su limitirani na male dubine, dok viskozne substance zahtevaju gustu mrežu injekcionih bušotina zbog velike viskoznosti i dovode do redukcije u koeficijentu filtracije izdani. Takođe, zbog retenzije NAPL biljnog ulja od strane porozne sredine potrebno je injektovati velike količine biljnog ulja.

U trenutnim istraživanjima emulsifikovana biljna ulja pokazuju najviše potencijala za jednostavno i ekonomično izazivanje anaerobnih uslova u izdanima u kojima dolazi do biodegradacije nitrata i drugih, gore pomenutih jedinjenja. US Department of Agriculture (Odsek za poljoprivredu) održava listu GRAS (Generally Recognized as Safe - generalno prepoznate kao sigurne) u kojoj se nalaze materijali odobreni za direktnu ugradnju u hranu. Ova lista uključuje različite masti i ulja kao i biljna ulja<sup>1</sup>.

Masti i ulja su veoma rasprostranjeni u biljnom i životinjskom svetu. Ispitivanjem hemijskog sastava masti i ulja utvrđeno je da su to smeše sastavljene od više jedinjenja sličnih fizičkih osobina. Glavni sastojci tih smeša su estri trohidroksilong *alkohola* glicerola i viših masnih *kiselina* (palmitinske, stearinske, oleinske i drugih). Ti estri se zovu **trigliceridi**. Svi trigliceridi mogu da se anaerobno fermentuju u vodonik i organsku kiselinu kao što je acetat. Anaerobna fermentacije se

verovatno odvija u dve faze gde veze u estru između glicerola i masne kiseline se hidrolizuju oslobađajući masnu kiselinu i glicerol u rastvor. Glicerol se onda pretvara u 1,3-propandiol i naknadno u acetat. Masne kiseline se dalje razlažu *beta*-oksidacijom u formaciju dva molekula vodonika (H<sub>2</sub>), jedan molekul acetata (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>) i originalni molekul kiseline se pojavljuje kao novi derivat kiseline sa dva atoma ugljenika manje (Sawer et.al., 1994):



Naknadnim oksidacijama na *beta* ugljenikovom atomu, dugački lanac masne kiseline se progresivno skraćuje u lance sa kraćim nizom masnih kiselina i acetatsku kiselinu. Četiri vodonikova atoma se oslobađaju iz zasićene masne kiseline za svaku produkovanu kraću acetatsku kiselinu. Nezasićene masne kiseline podležu istom procesu, ali oslobađaju dva atoma vodonika za svaku acetat kiselinu jedinicu.

Acetatska kiselina i vodonik koji su proizvedeni u podzemnoj vodi fermentacijom biljnog (ili jestivog) ulja se koriste u raznim reakcijama. Ukoliko su elektron akceptori kao kiseonik i nitrat prisutni, vodonik i acetatska kiselina se brzo oksiduju u ugljen dioksid i vodu. Kada su ovi elektron akceptori potrošeni drugi mogu da se koriste, kao hlorovani rastvarači ili sulfati.

Biljna ulja se intenzivno mešaju sa vodom, i uz dodatak određenih materija koji održavaju emulziju stabilnom, formiraju emulziju koja se sastoji od malih kapljica (oko 1 μm, red veličine bakterija). Nakon injektiranja, emulzija se zadržava u poroznoj sredini i formira bioreaktivnu zonu bogatu organskim ugljovodonikom. Kretanjem podzemne vode kroz ovu zonu pospešuje se biodenitrifikacija jer biljno ulje tokom vremena otpušta izvor ugljenika za bakterije. Ova zona je stacionarna i traje nekoliko godina nakon jednog injektovanja. U suštini sva biljna (jestiva) ulja se fermentišu u vodonik i acetat usled dejstva mikroorganizama i kada se bira biljno ulje primarni faktor koji treba uzeti u obzir je cena, dostupnost, viskozitet i tačka topljenja. Sojino ulje ima nisku cenu i lako je dostupno tako da se najčešće koristi za biodenitrifikaciju.

Postoji dosta istraživanja u kojima je dokazano da biljna ulja mogu da se koriste kao substrat za biodenitrifikaciju i ona su vršena u labaratorijskim uslovima pod različitim sistemima. Najviše radova na ovu temu su urađeni od strane Hunter-a (1994-2001) za koga se

<sup>1</sup> Jedno vreme se čak i razmišljalo o upotrebi ulja potrošenog u restoranima ali su ta ulja bila zagađena raznim organskim materijama tokom prženja, tako da se odustalo od te ideje.

može reći da je pionir u istraživanju i primeni biljnih ulja za denitrifikaciju. Kao što se može zaključiti iz godina objavljivanja radova ova istraživanja su relativno nova, započeta su pre 10-ak godina. U svom radu iz 2001. godine Hunter je vršio opit na koloni dimenzija 1.1x2.0x0.085m koja je bila napunjena peskom, (iz lokalne izdani) i na čijem je ulazu pesak bio presvučen biljnim uljem. Kroz kolonu je bila pumpana voda sa nitratima koncentracije 88 mg/L kapacitetom 144 l/dan. Jasno je pokazana sposobnost biljnog ulja da izvrši biodenitrifikaciju i smanji koncentracije nitrata ispod nivoa detekcije.

Izlazak iz laboratorije na teren ove tehnologije bio je uslovljen velikim brojem zagađenja u izdanima usled infiltracije hlorovanih rastvarača i perhlorata. Ovo su veoma česti zagađivači u Sjedinjenim Američkim Državama, i to naročito u vojnim bazama. Velike investicije su utrošene na istraživanje remedijacije ovih zagađenja. Kao što je već pomenuto, biljna ulja izazivaju anaerobne uslove u izdanima koji pospešuju rast određene grupe mikroorganizama koji kao elektron akceptore koriste pored nitrata i hlorovane rastvarače i perhlorat.

Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP) je finansirao nekoliko projekata vezanih za injektovanje biljnih ulja u izdan u cilju izazivanja anaerobnih uslova ali su ciljni zagađivači bili hlorovani rastvarači i perhlorati. Do sada je izvedeno preko 100 terenskih injektiranja biljnih ulja i u svakom slučaju su bili efikasni u izazivanju anaerobnih uslova u izdani i odstranjivanju hlorovanih etena. I pored toga što nitrati nisu bili ciljna grupa, u svim slučajevima je došlo i do redukcije nitrata. Kao primer može se uzeti studija u Maryland-u, USA gde je napravljena injekciona zavesa od 10 bušotina na ukupnom rastojanju od 20 m u koje je injektirano biljno ulje i gde je pored perhlorata bio redukovan i nitrat.

Prva terenska primena ove tehnologije sa direktnim ciljem biodenitrifikacije nitrata, koliko je autor upoznat, bila je u Belgiji, 2006. godine, u gradu Bassevelde gde je nakon injektiranja oko 150 kg biljnog ulja koncentracija nitrata od oko 320 mg/L za 3 meseca smanjena na 50 mg/L, a za 6 meseci nitrati su potpuno nestali.

Ovi rezultati su potpuno očekivajući, s obzirom na slična dešavanja u izdanima koji su bili predmet znatno većeg broja istraživanja a koji su bili vezani za naftne ugljovodonike, hlorovane etane i perhlorat.

## ZAKLJUČAK

Nitrati su najčešći zagađivači podzemnih voda i izazivaju velike probleme, uključujući i napuštanje izvorišta. Broj izvorišta zagađenih nitratima se konstantno povećava i dovoljno je pomenuti podatak da je u Engleskoj u periodu od 1970-1990. broj zagađenih izvorišta nitratima tripliran.

Na osnovu brojnih istraživanja biodegradacije naftnih ugljovodonika postalo je jasno da je za biodenitrifikaciju potreban elektron donor koji mora da se veštački ubaci u izdan. Imajući u vidu da su naftni ugljovodonici takođe zagađivači, tražili su se drugi izvori ugljenika koji će biti neškodljivi. Od nekoliko alternativa najveću potencijalnost imaju biljna ulja koja se koriste u ishrani. Pored laboratorijskih ispitivanja u kojim je potvrđena sposobnost biljnih ulja da izazivaju anaerobne uslove i redukuju nitrate ovo je indirektno potvrđeno i na preko 100 terenskih opita injektiranja biljnih ulja u kojima su ciljni zagađivači bili hlorovani rastvarači i perhlorat, a u kojim je kao rezultat anaerobne biodegradacije bio redukovan i nitrat. U Belgiji 2006. godine je urađen terenski pilot test sa barijerom od biljnog ulja od 10 m i u podzemnoj vodi koja je strujala kroz tu barijeru došlo je do smanjenja koncentracija nitrata od 320 mg/L do praktično 0 mg/L.

Istraživanja biodenitrifikacije imaju ogromnu primenu u hidrogeologiji, tehnologija je još u povoju, a uključivanje u razvoj ove tehnologije može doneti veliku praktičnu korist kako kod naših izvorišta tako i širom sveta. Treba imati u vidu da pored nitrata na ovaj način mogu da se odstrane i zagađivači kao hlorovani rastvarači, eksplozivi, kisele rudničke vode.

## LITERATURA

- [1] Hunter, W.J., Follet R.F., Cary G.W., *Use of vegetable oil to remove nitrate from flowing groundwater*. Trans, ASAF 40, 345-353, 1997.
- [2] Hunter, W.J., *Use of vegetable oil in a pilot scale denitrifying barrier*, Journal of Contaminant Hydrology 53, 119-131, 2001.
- [3] Kaluderović D., *Simulation of nitrate movements in variable saturated porous medium*, Water Economy, Yugoslav Society for Dewatering and Irrigation, Belgrade, Yugoslavia, 1998.
- [4] Kaluderović D., *Prirodno prečišćavanje izdani*, Doktorska disertacija, 2008.

- [5] Newell, C., Rifai, H., Wiedemeier, T., Gonzales, M., *Modeling Intrinsic Remediation With Multiple Electron Acceptors: Results From Seven Sites*, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference, Houston, Texas, 1995.
- [6] Newell, C., Connor, J., *Characteristics of Dissolved Petroleum Hydrocarbon Plumes, Results from Four Studies*, American Petroleum Institute, 1998.
- [7] Sawyer, C.N., P.L. McCarty, and G.F. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering*, McGraw-Hill Inc., 1994.
- [8] Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., and Hansen, J.E. *Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater.*, U.S. Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, TX., 1995.

## REMEDIATION OF AQUIFERS CONTAMINATED BY NITRATES, USING IN SITU BIODENITRIFICATION

by

Dr Dragan KALUDJEROVIC  
Advanced Groundwater Technology

### Summary

Contamination of aquifers by nitrates occurs throughout the world, nitrates being apparently among the most common contaminants in general. Several groundwater supply sources in Serbia actually are severely contaminated, with nitrate concentrations above safe levels, 50 mg/L of  $\text{NO}_3$ . As a result, tens of thousands people in the respective regions have lost the sources of safe drinking water. In most cases this contamination originates from agricultural activities and septic systems that leach nitrates along with other contaminants. What makes nitrate a very serious contaminant is that nitrates are highly soluble in water and not easily adsorbed by porous media. Also, in shallow aquifers aerobic conditions prevail and nitrates appear as stable forms of nitrogen. Groundwater sources under nitrate "attack" are in most cases abandoned. Several options exist for the remediation of nitrate contamination. A natural process that removes nitrates from groundwater is microbial - induced denitrification. However, the process is slow

and when an adequate carbon source is lacking, it is not effective in most cases. In recent years, scientists have discovered the effectiveness of emulsified oil compound as a possible means for nitrate removal from groundwater. The theory behind such application is well known and its wide-spread use is promising. Using emulsified oil that is distributed throughout an aquifer produces anaerobic (low oxygen) conditions which favour denitrification and removal of nitrates. This technology has been successfully applied to remove other contaminants as well, as for example chlorinated solvents (industrial chemicals) from groundwater. However, only a few examples are known in which nitrates were specifically and successfully targeted. With certain restrictions, like the proximity of biobarrier to groundwater wells, this technology can be used to remove nitrates before they contaminate the wells.

Keywords: nitrate, biodenitrification, vegetable oil

Redigovano 19.12.2008.