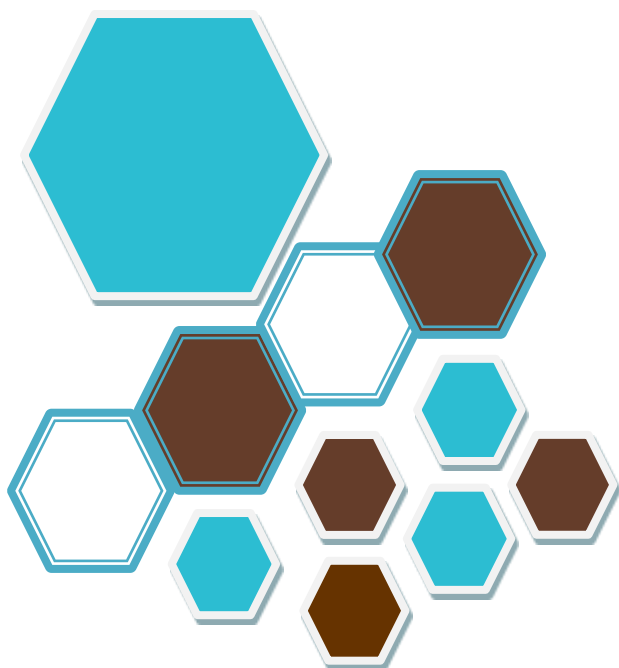




ĚKOMONITOR

MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR

MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SR

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE

MASARYKOVA UNIVERZITA

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

UNIVERZITA PARDUBICE

EPS BIOTECHNOLOGY, S.R.O.

SBORNÍK KONFERENCE

SANAČNÍ TECHNOLOGIE XXI

23. - 25. KVĚTNA 2018

CONGRESS & WELLNESS HOTEL PALCÁT, TÁBOR

Tretiruka  cz
Mediaální partner

SBORNÍK KONFERENCE

SANAČNÍ TECHNOLOGIE XXI

23. - 25. KVĚTNA 2018

CONGRESS & WELLNESS HOTEL PALCÁT, TÁBOR

Tretiruka  **cz**
Mediaální partner

Pořádající organizace:

Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o.
Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III

EPS biotechnology, s.r.o.
V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Studentská 573, 532 10 Pardubice

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta technologie ochrany prostředí
Technická 5, 166 28 Praha 6

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

Technická univerzita v Liberci
Ústav pro nanomateriály,
pokročilé technologie a inovace
Studentská 2, 461 17 Liberec

Masarykova univerzita
Žerotínovo nám. 617/9, 601 77 Brno

Česká zemědělská univerzita v Praze
Kamýcká 129, 165 00 Praha 6

Mediální partner akce:

Tretiruka.cz
28. Pluku 524/25, 101 00 Praha 10

EnviWeb s.r.o.
Březová 6, 637 00 Brno

Předsednictvo konference, programový a organizační výbor

čestný předseda konference
prof. Ing. Milan Pospíšil, CSc., prorektor pro strategie a rozvoj VŠCHT Praha

doc. Ing. Josef Janků, CSc.
předseda programového a organizačního výboru

**Ing. Karel Bláha, CSc., RNDr. Vlasta Jánová, PhD., prof. RNDr. Ivan Holoubek, CSc.,
doc. RNDr. Josef Zeman, CSc., RNDr. Richard Příbyl, Ing. Petr Beneš, Ph.D.,
Ing. Vlastimil Píštěk, Ing. Miroslav Minařík, RNDr. Lubomír Jurkovič, PhD.,
Mgr. Peter Šottník, PhD., Ing. Miloslav Slezák, CSc., Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.,
Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D., Mgr. Martina Vítková, Ph.D., Mgr. Pavel Vančura,
Dr. Ing. Jiří Marek, Ing. Dagmar Bartošová, Mgr. Marián Petrák, PhD.,
Bc. Alena Pecinová, Pavla Hanušová**

Editor sborníku:
Alena Pecinová

Citace sborníku:
Sanační technologie XXI, 23. – 25. května 2018, Tábor, Alena Pecinová (Edit.), str. 144
Remediation technologies XXI, May 23 - 25, 2018, Tábor, Alena Pecinová (Edit.), p. 144

K tisku předáno dne 3. 5. 2018, formát A4, počet výtisků 30, počet stran 144, brož. vydání.
Vytiskla tiskárna Callisto-96 s.r.o., provozovna Pardubice - Semtín
1. vydání

© Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim 2018

ISBN 978-80-88238-07-2

STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE – AKTUÁLNÍ TRENDY

Richard Příbyl

*Ministerstvo životního prostředí ČR, odbor environmentálních rizik a ekologických škod,
Vršovická 65, 100 10 Praha 10, e-mail: richard.pribyl@mzp.cz*

1. Systém řešení starých ekologických zátěží a zdroje financování

Řešení starých ekologických zátěží (zákonná definice neexistuje, nekomplexněji je definována pro potřeby Operačního programu Životní prostředí – **závažná kontaminace podzemních či povrchových vod, zemin nebo stavebních konstrukcí, která znamená významné riziko pro lidské zdraví nebo složky životního prostředí a současně původce kontaminace neexistuje nebo není znám**) začalo být v ČR předmětem celospolečenského zájmu v souvislosti s privatizací bývalých státních podniků a odchodem sovětských vojsk. V rámci rozvoje nové české environmentální legislativy existovaly snahy o vytvoření samostatného zákona o starých ekologických zátěžích a v roce 2002 byl dokonce tento zákon navržen v paragrafovaném znění, na základě výsledků vnějšího připomínkového řízení však již dále rozvíjen nebyl.

Na rozdíl od Slovenské republiky, které se podařilo řešení ekologických zátěží zasadit do zákonného rámce (zákon č. 409/2011 Z. z., o niektorých opatreniach na úseku environmentálnych záťaží a o zmene a doplnení niektorých zákonov), neexistuje v České republice (ČR) jednotný systém řešení ekologických zátěží. Jedinou zákonnou normou, která se blíží slovenské, je zákon č. 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a o její nápravě a o změně některých zákonů. Tento zákon však na rozdíl od slovenské varianty (která je komplexní a zabývá se veškerými ekologickými zátěžemi včetně klasifikace a postupu řešení), řeší spíše zátěže budoucí, včetně prevence a finančního zabezpečení. Proto v ČR dochází k řešení starých ekologických zátěží (dále jen SEZ) s použitím různých mechanismů a finančních zdrojů (Ministerstvo financí, Ministerstvo životního prostředí, Ministerstvo průmyslu a obchodu, Ministerstvo obrany, Ministerstvo zemědělství, Ministerstvo dopravy, krajské úřady). Významným zdrojem financování jsou rovněž finanční prostředky z evropských fondů; v současnosti se jedná především o Operační program Životní prostředí (dále OPŽP). Národní program Životní prostředí (dále jen NPŽP) doplňuje nabídku dotačních titulů ze zdrojů Státního fondu životního prostředí. Nelze pominout ani soukromé zdroje.

Odborným dohledem nad procesem odstraňování SEZ je pověřeno Ministerstvo životního prostředí, které jako odborný garant vydává povinná závazná stanoviska k jednotlivým materiálům zpracovávaným v rámci realizace nápravných opatření, tzn. k analýzám rizik včetně jejich aktualizací, závěrečným zprávám doprůzkumu, prováděcím projektům nápravných opatření včetně jejich dodatků a změn, studiím proveditelnosti, ročním zprávám, stanoviska k uzavření nových ekologických smluv, resp. jejich ukončení atd. Dále se účastní pravidelných kontrolních dnů na jednotlivých zakázkách, výběrových řízení a případně dalších pracovních jednání. Problematikou SEZ je na Ministerstvu životního prostředí pověřeno oddělení sanace odboru environmentálních rizik a ekologických škod. Na adrese http://www.mzp.cz/cz/stare_ekologicke_zateze lze nalézt podrobnější specifikaci činnosti tohoto oddělení.

2. Staré ekologické zátěže související s privatizací

Většina nákladů na odstraňování SEZ je hrazena z prostředků Ministerstva financí podle zákona č. 92/1991 Sb., o podmínkách převodu majetku státu na jiné osoby, ve znění pozdějších předpisů, a zákona č. 171/1991 Sb., o působnosti orgánů České republiky ve věcech převodů majetku státu na jiné osoby a o Fondu národního majetku České republiky, který taxativně určil účely použití majetku Fondu národního majetku, a to konkrétně § 18, který mj. stanoví, že výnosy z privatizace lze v souladu s rozhodnutím vlády použít k úhradě nákladů spojených s odstraňováním škod na životním prostředí způsobených dosavadní činností státních podniků – tzv. Fond privatizace. Toto zákonné ustanovení bylo pak prakticky beze změny přeneseno do § 5 odst. 3 zákona č. 178/2005 Sb., který i nadále umožňuje Ministerstvu financí v souladu s rozhodnutím vlády používat výnosy z privatizace majetku státu k úhradě nákladů spojených s odstraňováním škod na životním prostředí způsobených činností

původních státních podniků. Hlavními dokumenty pro realizaci procesu odstraňování starých ekologických zátěží jsou **usnesení vlády ČR č. 51/2001 a směrnice MŽP a FNM ČR č. 4/2017**.

Staré ekologické zátěže vzniklé před privatizací jsou spojeny především s průmyslovými areály, sklady chemikálií a pohonnými hmotami, skládkami odpadů, lagunami odpadních kalů atd. Na základě uzavřených tzv. ekologických smluv mezi nabyvateli privatizovaného majetku a Ministerstvem financí je stát zavázán financovat odstranění starých ekologických zátěží vzniklých do privatizace až do výše tzv. garance, což je kupní cena privatizovaného majetku. Nápravná opatření zahrnují řadu dílčích kroků jako např. doprůzkum kontaminace, zpracování analýzy rizik, studie proveditelnosti a vlastní sanační práce.

Cíle, resp. rozsah nápravných opatření je definován prostřednictvím odborného materiálu „Analýza rizik“, který je rozhodujícím podkladem pro vydání odpovídajícího rozhodnutí příslušného orgánu státní správy (zpravidla České inspekce životního prostředí), které definuje závazné cílové parametry nápravných opatření (cílové limity, termíny plnění, postsanační monitoring apod.) a některé další podmínky plnění. Jednotlivé podmínky a povinnosti pro orgány státní správy účastníci se procesu nápravy starých ekologických zátěží jsou definovány v již zmíněném usnesení vlády ČR č. 51/2004 a ve směrnici MŽP a FNM ČR č. 4/2017. Přehled uzavřených smluv s výší garance od zahájení sanací v roce 1991 do konce roku 2017 uvádí následující tabulka:

	Ekologické smlouvy	Garance
Celkem od roku 1991	325	175,7 mld. Kč
Ukončeno do 2017	179	34,4 mld. Kč
Aktuální stav - zbývá	146	141,3 mld. Kč
Celkem uhrazeno od roku 1991		61,6 mld. Kč

Z celkového závazku zbývající garance ve výši 141,3 mld. Kč je v uzavřených smlouvách již vázáno 43,7 mld. Kč.

Původní proces odstraňování SEZ souvisejících s privatizací a realizovaný postupně samostatnými zakázkami dle jednotlivých ekologických smluv či lokalit byl (kromě již běžících akcí) na několik let od roku 2008 v podstatě zastaven kvůli projektu „Odstranění některých ekologických zátěží vzniklých před privatizací“ (zkráceně Ekotendr). Až do konce roku 2011 Ministerstvo financí zadávalo nové zakázky pouze na odstraňování tzv. krajně naléhavého stavu, nebo dílčí akce typu supervize, doprůzkumů či eventuálně dodatečných nebo udržovacích prací. Tímto krokem byl proces odstraňování SEZ silně zpomalen a řešení SEZ tak bylo v podstatě odsunuto do dalších let. O vývoji procesu odstraňování SEZ souvisejících s privatizací za uplynulé roky vypovídá následující tabulka finančního plnění z Fondu privatizace:

Rok	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
mld. Kč	4,6	4,7	3,6	5,4	3,5	3,4	3,4	2,3	1,2	0,8	0,7	0,7

Od roku 2015 byla po letech stagnace naplno zahájena etapa zadávání nových zakázek na odstraňování starých ekologických zátěží, které zadává Ministerstvo financí na základě vzájemně odsouhlaseného seznamu priorit pro daný rok. V roce 2015 a 2016 bylo zahájeno, popřípadě i ukončeno, zadání 14 prioritních akcí, od roku 2017 jsme domluveni s MF na realizaci 10 nových akcí ročně včetně dalších cca 20 lokalit v zásobníku priorit pro další roky. Na odstraňování SEZ a rekultivační a revitalizační práce by dle vyjádření Ministerstva financí mělo být opět připraveno na každý rok cca 3,5 mld. Kč.

3. Dotační programy

Od roku 2007 probíhalo čerpání dotací z fondů Evropské unie, konkrétně v rámci **Operačního programu životní prostředí (OPŽP), prioritní osa 4, oblast 4.2 – Odstraňování starých ekologických zátěží**. V tomto programu je možné poskytnout dotaci na provedení průzkumných prací a analýz rizik, na sanaci starých ekologických zátěží a na provedení inventarizace kontaminovaných a potenciálně kontaminovaných míst. Dotace se týkají ovšem kontaminovaných míst, resp. starých ekologických zátěží, na jejichž řešení nejsou určeny žádné jiné finanční prostředky a které splňují definici danou Programovým a implementačním dokumentem OPŽP, a to: 1) původce kontaminace neexistuje nebo není znám a 2) jedná se o závažnou kontaminaci ohrožující zdraví obyvatelstva a složky životního prostředí. Realizace probíhá v tzv. výzvách k přihlašování projektů. V období 2007–2013 byly původně poskytnuty dotace ve výši 7 mld. Kč. Alokace byla snížena na 5,245 mld. Kč přesunem do jiných os, nicméně všechny prostředky byly úspěšně vyčerpány. V **novém programovacím období 2014-2020 pro oblast podpory 3.4 – Dokončit inventarizaci a odstranit ekologické zátěže** máme k dispozici již pouze dotace ve výši 3,16 mld. Kč. V roce 2018 byla také s podporou OPŽP zahájena II. etapa Národní inventarizace kontaminovaných míst (NIKM), která pomůže naplnit stávající databázi Systému evidence kontaminovaných míst (SEKM) aktuálními informacemi a umožní získat ucelenou informaci o počtu a rizikovitosti starých ekologických zátěží na území ČR.

V roce 2015 byl také zahájen nový dotační program hrazený z vlastních zdrojů - **Národní program Životní prostředí (NPŽP)**, který je určen např. pro fyzické osoby, popř. na odstranění a rekultivace černých skládek a řešení starých ekologických zátěží tam, kde kraje, města a obce nedosáhly jejich odstranění všemi dostupnými legálními prostředky. V 1. výzvě v roce 2015 bylo např. uvolněno 100 mil Kč na odstranění a rekultivace černých skládek.

4. Projekty revitalizace a rekultivace území dotčených těžbou nerostných surovin a těžbou ropy

Od roku 2002 probíhá **realizace projektů revitalizací a rekultivací území dotčených těžbou nerostných surovin a těžbou ropy**, na které vláda ČR svými usneseními od roku 2002 postupně vyčlenila 15 mld. Kč pro Ústecký a Karlovarský kraj, 21 mld. Kč pro Moravskoslezský kraj a jižní Moravu a 1,727 mld. Kč pro kladenský region. Žadateli o úhradu a předkladateli projektů jsou:

- těžební a hutní společnosti, které vznikly privatizací bývalých státních podniků,
- státní podniky sanačního charakteru,
- dotčené obce.

V podstatě se sice nejedná přímo o odstraňování ekologických škod, ale o nápravu území po těžbě, nicméně také tyto práce zlepšují kvalitu životního prostředí, pomáhají postiženým regionům revitalizovat tato území a zahrnují práce směřující k obnově a tvorbě:

- lesních porostů a zemědělských pozemků;
- vodních složek krajiny;
- krajinné zeleně a biokoridorů;
- území pro osídlení a využití volného času;
- stavebních pozemků včetně potřebné infrastruktury.

Gestorem projektů je Ministerstvo průmyslu a obchodu, MŽP zde vykonává pouze odborný dozor z hlediska návaznosti projektů na ochranu a nápravu životního prostředí.

5. Evidence a prioritizace starých ekologických zátěží

Pokračování procesu odstraňování SEZ by v budoucím období mělo být zajištěno samostatnými zakázkami dle jednotlivých ekologických smluv či lokalit s tím, že pracovní skupina složená ze zástupců Ministerstva financí, Ministerstva životního prostředí a České inspekce životního prostředí stanoví prioritní akce, kde je nutné zahájit zadání sanačních prací co nejdříve. Výchozím zdrojem při stanovení prioritních akcí je ze strany Ministerstva životního prostředí databáze Systém evidence kontaminovaných míst – SEKM (<http://www.sekm.cz/>), konkrétně lokality s prioritou A, stanovenou dle příslušného metodického pokynu Ministerstva životního prostředí:

PRIORITY	Výrok o lokalitě	Další postup
A3	potvrzeno aktuální neakceptovatelné riziko a šíření kontaminace	nápravné opatření bezodkladně nutné
A2	potvrzena kontaminace nad úroveň legislativou stanovených limitů, šíření kontaminace, nemožnost využívání lokality	nápravné opatření nutné
A1	kontaminace potvrzena, nejsou aktuální rizika, obecný nesoulad se zájmy ochrany životního prostředí	nápravné opatření žádoucí

Dalšími podpůrnými argumenty je připravenost lokality i potřebné dokumentace k zahájení výběrového řízení na dodavatele sanace, neodkladnost pokračování sanací z důvodu možného znehodnocení dosavadních prací, potřeba aktualizace již vyhotovené dokumentace a v neposlední řadě i nutnost navýšení původní garance finančních prostředků na odstranění starých ekologických škod.

Vzhledem k omezeným národním finančním zdrojům je důležitým úkolem také řádná evidence a prioritizace SEZ, což má umožnit dokončení celorepublikového projektu **Národní inventarizace kontaminovaných míst**. Cílem tohoto projektu je podchycení a základní zhodnocení co nejúplnějšího počtu kontaminovaných a potenciálně kontaminovaných lokalit, vytvoření nebo případné aktualizování jejich databázových záznamů a zajištění zpřístupnění a využití záznamů odbornou veřejností, všemi složkami veřejné správy a veřejností. Kompletní celostátní evidence kontaminovaných míst umožní celostátní představu o stavu a rozsahu kontaminovaných míst v České republice a na základě vyhodnocení kategorií priorit u vymapovaných lokalit pak vytvoření plánu pro soustředění finančních prostředků na realizaci nápravných opatření přednostně u prioritních kontaminovaných míst, tzn. na odstraňování starých ekologických zátěží podle míry jejich závažnosti z pohledu ohrožení zdraví lidí a životního prostředí.

FINANCOVÁNÍ EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ - OPŽP A NPŽP

Lukáš Čermák

MŽP OEREŠ, Vršovická 65, 100 10, Praha 10, e-mail: lukas.cermak@mzp.cz

Od počátku roku 2018 probíhá vyjednávání ČR a Evropské komise o dalším programovém období, které plynule naváže na stávající období 2014-2020. V současné době není známa výše možné podpory pro jednotlivé oblasti, nicméně jednou z aktivit navrhovaných MŽP je pokračování stávajícího úspěšného programu odstraňování ekologických zátěží. Souběžně s vyjednáváním o příštím programovém období probíhá administrace programu v rámci současného OPŽP a dále i řešení havarijních stavů na opuštěných lokalitách v rámci NPŽP.

OPŽP 2014-2020

Program OPŽP byl spuštěn na podzim 2015 jako druhý z nových operačních programů a ve většině oblastí navázal na předchozí programové období 2007-2013. V rámci jeho alokace bylo na problematiku SEZ vyčleněno cca 116 mil. € (tj. cca 2,939 mld. Kč), což představovalo zhruba poloviční objem prostředků oproti předchozímu operačnímu období. Vzhledem k velké připravenosti projektů (zejména na lokalitách, na kterých byla v prvním OPŽP realizována AR) byl ze strany resortu ŽP nastaven koncept vyhlášení výzev s pravidelnou půlroční frekvencí. Vzhledem k velké časové náročnosti projektů sanací bylo cílem tohoto opatření alokování 80 % přidělených finančních prostředků na konkrétních projektech od roku 2018. Do této chvíle tak proběhlo celkem pět výzev zaměřených na sanace ekologických zátěží a průzkumy analýzy rizik (SC 3.4.3 a 3.4.2) a dvě výzvy v oblasti 3.4.1. tedy inventarizace kontaminovaných míst, tj. II. etapa projektu NIKM (které bude věnována samostatná přednáška i článek).

Do výzev vypsanych v oblastech SC 3.4.3 a 3.4.2 se přihlásilo celkem 112 projektů, 74 analýz rizika a 38 projektů sanací (viz tab. 1.). Na tyto projekty bylo alokováno celkem 2 893 595 577 Kč, tedy 98,44 % prostředků přidělených oblasti řešení ekologických zátěží. Dalších téměř 115 mil. Kč je pak zazávazkováno na projekt NIKM II a 200 milionů korun na integrované projekty v rámci ITI strategie Ústecko-chomutovské aglomerace. Znamená to, že Specifický cíl 3.4 má v tuto chvíli zavázáno více než zhruba 105 % prostředků přidělených Fondem soudržnosti EU. Lze očekávat, že případné úspory vzniklé nerealizováním některých projektů či jejich úsporami budou dočerpány v rámci poslední aktuálně připravované výzvy, vyhlášené na podzim 2018.

Z výše uvedeného je tedy zřejmé, že pokud nedojde k navýšení prostředků přidělených SC 3.4, bude připravovaná výzva poslední výzvou ve stávajícím OPŽP, tedy přinejmenším do roku 2021. OEREŠ MŽP si je dobře vědom negativních dopadů zastavení průběhu takto úspěšného programu, byť i dočasného, a proto dlouhodobě zdůrazňuje pozitiva programu, která jsou nepřímým výstupem realizace projektů. Mimo omezení rizik vyplývajících z ekologických zátěží se jedná zejména o omezení rozlohy sociálně vyloučených lokalit a s tím spojených negativních projevů, vznik greenfields pro umístění nových průmyslových zón, omezení záboru ZPF ze strany investorů využívajících sanované lokality atd. Tyto synergické efekty řešení závažně kontaminovaných lokalit lze považovat za velmi významné nejen z hlediska ŽP, ale jejich dopady lze v okolí lokality sledovat i v oblasti sociální, kulturní či ekonomické. Dle názoru OEREŠ je mimo zásadního vlivu na kvalitu ŽP při vyjednávání o budoucnosti sanací ekologických zátěží kofinancovaných OPŽP potřeba zdůraznit právě i tato fakta.

Tab. 1:

Projekty SC 3.4 v jednotlivých krajích ČR					
		Analýza rizik		Sanace	
	Kraj	Počet	Příspěvek FS	Počet	Příspěvek FS
1	Středočeský kraj	12	24 349 282,00 Kč	6	353 451 223,00 Kč
2	Královéhradecký kraj	5	5 756 538,00 Kč	5	326 522 941,00 Kč
3	Liberecký kraj	9	13 321 723,00 Kč	5	144 339 266,00 Kč
4	Ústecký kraj	3	2 782 729,00 Kč	0	0,00 Kč
5	Karlovarský kraj	2	1 891 091,00 Kč	0	0,00 Kč
6	Plzeňský kraj	2	1 014 935,00 Kč	3	49 744 484,00 Kč
7	Jihočeský kraj	6	13 920 071,00 Kč	4	139 720 923,00 Kč
8	Kraj Vysočina	8	13 868 583,00 Kč	3	391 713 545,00 Kč
9	Pardubický kraj	8	7 928 597,00 Kč	1	99 271 202,00 Kč
10	Moravskoslezský kraj	4	5 672 494,00 Kč	3	718 459 862,00 Kč
11	Olomoucký kraj	1	1 793 998,00 Kč	2	196 784 959,00 Kč
12	Zlínský kraj	10	16 621 759,00 Kč	0	0,00 Kč
13	Jihomoravský kraj	4	10 675 897,00 Kč	4	186 154 551,00 Kč
14	Hlavní město Praha	0	0,00 Kč	2	167 834 924,00 Kč

NPŽP

Problematika kontaminací je v NPŽP řešena zejména ve vztahu k zabránění vzniku havarijních stavů na lokalitách, kde se nacházejí opuštěné nebezpečné odpady, chemikálie nebo jiné rizikové materiály. Program spuštěný v roce 2015 má roční alokaci 100 milionů korun a každoročně je v rámci něj realizováno 4 až 6 lokalit vyhovujících podmínkám programu.

Tab. 2:

Projekty NPŽP PO 3.3.F v jednotlivých krajích ČR		
	Kraj	Počet řešených lokalit
1	Středočeský kraj	4
2	Liberecký kraj	3
3	Ústecký kraj	4
4	Plzeňský kraj	1
5	Jihočeský kraj	3
6	Pardubický kraj	2
7	Moravskoslezský kraj	1
8	Zlínský kraj	1

Jak je z tabulky 2 patrné, dosud byly „sanační mikrozásahy“ směřovány pouze do několika krajů, přesto, že územní dimenze programu je celorepubliková a je zřejmé, že cílové lokality jsou víceméně rovnoměrně rozprostřeny po území celé ČR. Důvodem je omezená vůle krajů podílet se na kofinancování a případném zpětném vymáhání prostředků, které je však fundamentální součástí filozofie programu. Z řešených 19 lokalit bylo 5 projektových námětů zamítnuto v rámci hodnocení přítomnosti závažných ekologických rizik (většinou se jednalo pouze o klasické černé skládky), 8 projektů již bylo dokončeno a zbývajících 7 je v různé fázi hodnocení či technické realizace.

Zkušenosti MŽP ukazují, že díky programu dochází k výrazným finančním úsporám. A to zejména v případech, kdy vhodně zvolený preventivní zásah předchází výrazně nákladnějšímu projektu v podobě řešení již vzniklého havarijního stavu. Z toho důvodu MŽP předpokládá pokračování tohoto zaběhnutého modelu i v následujících letech.

PROBLEMATIKA ŘEŠENÍ KONTAMINOVANÝCH MÍST JAKO SOUČÁST IMPLEMENTACE MEZINÁRODNÍCH ÚMLUV

Ivan Holoubek

RECETOX MU, Kamenice 753/5, 625 00 Brno, e-mail: holoubek@recetox.muni.cz

CzechGlobe, Bělidla 4a, 603 00 Brno, e-mail: holoubek.i@czechglobe.cz

TOCOEN, s.r.o., Vomáčkova 16, 619 00 Brno, e-mail: tocoen@tocoen.cz

Kontaminace prostředí a živých organismů různými chemickými látkami a jejich směsmi představuje **vysoké a často dlouhodobé riziko pro lidské zdraví a přírodní prostředí**. Je otázkou, zda je tato problematika v ČR dlouhodobě a koncepčně řešena a s jasně definovanými prioritami, zajištěním finančního krytí a vymezeným plánem realizace.

Zdroje těchto látek představují dlouhý seznam možností, tento problém je velmi složitý a komplexní. Hlavní skupiny zdrojů chemického znečištění prostředí jsou v podmínkách ČR:

- **těžba a úprava surovin** – důlní činnost, stará důlní díla, ukládání hlušiny,
- **výroba** (bývalá, současná) – provozní budovy, sklady, výrobky, odpady, kontaminované okolí,
- **použití** – sklady, odpady, znečištěné obaly, místa použití a kontaminované okolí,
- **produkty** - nakládání s produkty, sklady, odpady použitých i nepoužitých produktů,
- **kontaminovaná místa**.

Z těchto četných zdrojů se dostávají do prostředí a živých organismů **velmi často složité a velmi složité směsi chemických látek různých problémových vlastností**. O účincích těchto směsí látek na živé organismy máme přes desetiletí trvající intenzivní výzkum stále relativně omezené informace.

Mezi nejvýznamnější látky kontaminující životní prostředí patří velmi široká paleta látek označovaných jako persistentní organické polutanty (POPS) a řada kovů a jejich sloučenin, především organokovových, mezi kterými je dominujícím problémem rtuť. Kromě řady problémových vlastností a problémů spojených s jejich výrobou, použitím, nespotřebovanými zásobami, odpady a kontaminovanými místy je jim společné také to, že jsou předmětem dvou globálních úmluv – Stockholmské o POPs a Minamatské o rtuti.

Problematika persistentních organických polutantů patří k nejvýznamnějším problémům chemického znečištění prostředí. Souvisí to právě s jejich fyzikálně chemickými a environmentálně chemickými vlastnostmi, kde dominuje především jejich odolnost vůči různým degradačním procesům, ať už přírodním nebo technickým, a z toho plynoucí dlouhá doba setrvání v abiotických i biotických složkách prostředí, velké množství zdrojů. Jsou to látky převážně hydrofobní, ale také tím pádem lipofilní a mají velmi silnou tendenci ke kumulaci ve všech složkách prostředí a živých organismech. Spolu s řadou toxických účinků a silným potenciálem k dálkovému transportu jsou na planetě všudypřítomny a představují dlouhodobý problém.

Persistentní organické polutanty představují širokou paletu chemických látek a jejich směsí, z nichž některé byly vyráběny jako zemědělské chemikálie a záměrně byly vnášeny do prostředí, jiné byly vyráběny jako průmyslové meziprodukty či produkty řady chemických výroby, a poslední skupinou jsou látky vznikající jako vedlejší produkty průmyslových a spalovacích procesů. Původně vyráběné látky byly dlouhodobě intenzivně používány a tak dnes kromě nich samotných představují také závažný problém odpady s těmito látkami nebo kontaminované půdy či sedimenty.

Řešení tohoto problému je předmětem řady mezinárodních úmluv a direktiv EU. Z mezinárodních globálních úmluv je zcela jistě nejvýznamnější Stockholmská úmluva (SÚ) o persistentních organických polutantech, jež vstoupila v platnost v roce 2004. SÚ přijala řadu užitečných nástrojů, z nichž jeden z nejvýznamnějších je tzv. Implementační plán zajišťující postup implementace úmluvy v dané zemi a postup realizace jejich závěrů.

Problémem zůstává celková účinnost opatření této úmluvy, postup realizace ve srovnání s vloženým časem a financemi na dojednání úmluvy.

Důležitým nástrojem implementace SÚ je tzv. Národní implementační plán (NIP). Stojí za zmínku, že první zemí, která ho měla připravený, byla ČR. NIP je pravidelně inovován a aktualizován a jeho součástí je i kapitola Identifikace kontaminovaných míst. Dle článku 6 odst. 1 písm e) Stockholmské úmluvy smluvní strany mají identifikovat místa kontaminovaná POPs a usilovat o jejich remediaci environmentálně šetrným způsobem.

Řada právních předpisů se problematikou kontaminovaných míst zabývá ať už na úrovni EU, nebo ČR. Přímou však neexistuje v ČR žádný předpis, který by tuto problematiku zastřešoval. V EU je základním dokumentem pro ochranu půdy „Tematická strategie pro ochranu půdy“ z roku 2006. Návrh této rámcové směrnice o ochraně půdy však nebyl v roce 2014 schválen a v blízké budoucnosti se nepředpokládá výrazný posun v jednání. Tato směrnice se měla mimo jiné zabývat i povinnými opatřeními k předcházení kontaminace půdy a jejím řešení. Řešení starých ekologických zátěží je tak v kompetenci členských států.

Klíčovým právním předpisem, pomocí kterého se v ČR řeší sanace kontaminovaných míst, je zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). Dle § 42, odst. 4 tento zákon ukládá povinnost provést opatření k nápravě závadného stavu (tj. odstranění zdroje kontaminace) hrozí-li závažné ohrožení nebo znečištění povrchových nebo podzemních vod.

Další související předpisy spadají do oblasti odpadového hospodářství, především vyhláška č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě (prováděcí vyhlášky k zákonu č. 185/2001 Sb., o odpadech, vše v platném znění), včetně nastavení limitů pro PCBs a PAHs.

V oblasti ochrany půd je to především zákon č. 41/2015 Sb., kterým se mění zákon č. 334/1992 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu, ve znění pozdějších předpisů, především jeho prováděcí předpis vyhláška č. 13/1994 Sb. ve znění pozdějších předpisů, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Limitní hodnoty jsou určeny a již používány jako ukazatele pro hodnocení půd. Vedle toho existuje řada metodik, které vypracovalo MŽP pro řešení kontaminovaných míst, tj. k jejich identifikaci, průzkumům lokalit, hodnocení rizik, odstraňování, resp. sanaci – viz http://www.mzp.cz/cz/metodiky_ekologicke_zateze.

NIP konstatuje, že problematika odstraňování starých ekologických zátěží, resp. kontaminovaných míst není řízena centrálně podle jednotné legislativy a je v gescích příslušných resortů. V kompetenci MŽP, resp. odboru environmentálních rizik a ekologických škod je odstraňování starých ekologických zátěží vzniklých pobytem Sovětské armády. Kromě toho se jako odborný garant podílí na procesu odstraňování starých ekologických zátěží vzniklých před privatizací. Nedílnou součástí hlavní činnosti odboru je také metodická a odborná pomoc krajským úřadům, které řeší problematiku odstraňování starých ekologických zátěží pomocí odst. 4, § 42 vodního zákona. Významnou pomocí krajským, ale i dalším úřadům, je v tomto směru Operační program Životní prostředí (OPŽP) a dále i Národní program životní prostředí (NPŽP). V neposlední řadě nelze zapomenout ani na účast zástupců odboru v meziresortních komisích, které řeší revitalizace oblastí zasažených těžbou nerostných surovin. ČR disponuje veřejně přístupnou databází kontaminovaných míst SEKM 2 (systém evidence kontaminovaných míst, www.sekm.cz). Databáze (pod dřívějším názvem SESEZ) byla výstupem projektu MŽP v letech 1996-98 v rámci akce Programu péče o životní prostředí. V roce 2004 byla databáze upravena, aby výstupy odpovídaly požadavkům na informace Evropské agentury pro životní prostředí (EEA). Správcem databáze je MŽP, odbor environmentálních rizik a ekologických škod.

V databázi jsou zaneseny informace k místům kontaminovaným nebo potenciálně kontaminovaným POPs, jejichž identifikace proběhla v letech 2009-10 v rámci projektu „Inventarizace starých ekologických zátěží, resp. kontaminovaných míst s výskytem perzistentních organických znečišťujících látek (POPs)“. Výstupem celého projektu bylo vytvoření souborného informačního materiálu zahrnujícího lokality s výskytem nebo potenciálním výskytem kontaminace POPs (především se jednalo

o PCBs, PAHs a pesticidy) známé ke konci roku 2009. V letech 2009-2010 bylo identifikováno 1010 lokalit kontaminovaných POPs (resp. 1005 lokalit, 5 záznamů bylo odstraněno). Z těchto lokalit v současné době je 639 lokalit nevyhovujících, 277 lokalit vyhovuje a u 89 lokalit došlo ke zlepšení. Dle charakteru dalšího postupu nápravné opatření vyžaduje/nebo je žádoucí pro 200 lokalit, průzkum kontaminace či monitoring vývoje kontaminace je třeba u 551 lokalit, 173 lokalit vyžaduje institucionální kontrolu způsobu využívání lokality a pro zbývajících 81 lokalit není nutný žádný zásah. Po roce 2010 již celoplošná inventarizace míst kontaminovaných POPs neprobíhala, další místa jsou do SEKM 2 ale přidávána (výstupy projektů OPŽP, NPŽ). Po roce 2010 tak bylo přidáno 81 nových lokalit.

V současné době je již evidováno více dalších, nových lokalit, které byly (společně s již evidovanými) realizovány v rámci operačního programu Životní prostředí v letech 2008 až 2015, prioritní osa 4.2. Od roku 2009 do roku 2012 byl rovněž realizován projekt CENIA „Národní inventarizace kontaminovaných míst, I. etapa“ (NIKM I) financovaný z Operačního programu Životní prostředí. Cílem projektu inventarizace bylo zanést do databáze všechny staré ekologické zátěže (cca 7000), resp. kontaminovaná a potenciálně kontaminovaná místa z celé ČR dosud obsažená v různých zdrojích informací (resort, krajské úřady a další zdroje) a doplnit o další lokality zjištěné cíleným plošným mapováním České republiky. V první etapě byly navrhované postupy ověřovány na pilotních územích a byla vytvořena metodika inventarizace. II. plánovaná etapa má využívat GIS analýzy starších leteckých a družicových snímků k hledání dalších potenciálně kontaminovaných míst a jejím cílem je získat informace o nových lokalitách či aktualizovat informace o existujících lokalitách tak, aby mohla být inventarizace dokončena. Dokončení této II. etapy NIKM je možné očekávat k roku 2023. Operační program Životní prostředí obsahuje na období 2014-2020 prioritní osu 3, v níž je specifický cíl 3.4. „Dokončení inventarizace a odstranění starých ekologických zátěží“.

KOMBINOVANÉ SANAČNÍ TECHNOLOGIE JAKO KONKURENCESCHOPNÝ A PRAKTICKY POUŽITELNÝ NÁSTROJ

Petr Beneš, Karel Waska, Jiří Kamas, Ondřej Šnajdar, Miroslav Minařík

EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, eps@epsbiotechnology.cz

Abstrakt

V současné době významných změn na poli zakázek nápravy závažného stavu životního prostředí – sanací, je zapotřebí pružně reagovat na nové výzvy ze strany zadavatele, ekonomického kontextu, časových specifik a v neposlední řadě životního prostředí. Je minulostí situace, kdy kontaminující látky byly jednoduše odstranitelné, časové i finanční dotace byly velmi štědré a k dosažení sanačního cíle tedy stačilo nasazení některé z konvenčních technologií. Lídři na trhu, mezi něž se EPS biotechnology, s.r.o., právem řadí, dnes musí být schopni využívat přístupy inovativní nebo zcela nové, musí být schopni pokročilé koncepty dynamicky upravovat na míru jednotlivým výzvám a pružně reagovat na neočekávatelné změny v rámci remediačních procesů. EPS biotechnology, s.r.o., staví mnohé ze svých přístupů na dnes již odbornou veřejností uznávaných schopnostech a síle biologického činitele, respektive metabolických procesů schopných odstraňovat celou řadu běžných polutantů. Nicméně ani bioremediaci nelze chápat jako jeden vše pokrývající nástroj a je nezbytné ji zasadit do širšího kontextu zájmové lokality v synergii s dalšími intenzifikačními nástroji. Příspěvek prezentuje několik možných cest kombinování pokročilých remediačních přístupů, založených na již zmíněném biologickém činiteli, stejnosměrném elektrickém proudu, oxidačních či redukčních činidlech, případně nanomateriálech a dokumentuje výsledky jejich aplikace v praktickém, popřípadě poloprodučním měřítku. Prezentované kombinované sanační postupy byly nasazeny pro intenzifikaci efektivity aktivních sanačních bran pro odstranění CIU, dále v EX prostředí petrochemického závodu, pro remediaci vysoce zasolených matric kontaminovaných ropnými uhlovodíky a pro sanaci kombinovaného znečištění horninového prostředí provozu galvanovny. Bylo prokázáno, že optimalizací daného kombinovaného přístupu pro daný problém lze stanovených cílů dosáhnout velmi efektivně v racionálním čase a především způsobem šetrným k životnímu prostředí.

Klíčová slova: remediace půdy, bioremediace, kombinované techniky, saturovaná zóna, stejnosměrný proud, oxidace.

1. Testy kombinované technologie pro odstranění ropné kontaminace a salinity z podzemních vod KUWAIT

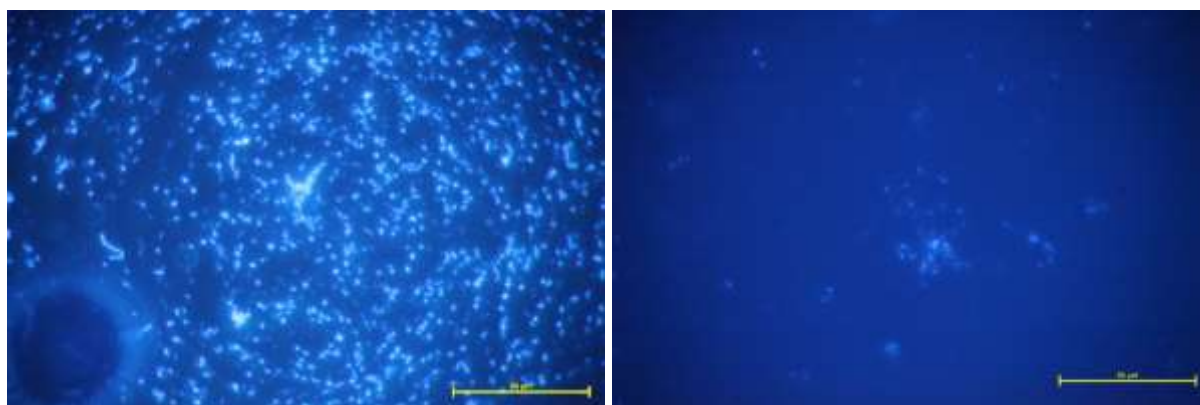
Společnost EPS biotechnology, s.r.o., měla v roce 2017 možnost podílet se v rámci svých mezinárodních aktivit na testování biologických i fyzikálně-chemických technologií remediace ekologických následků války v Zálivu (1990-91), realizovaném pod záštitou organizace UNEP. Ekologické dopady války v Perském zálivu jsou dodnes považovány za jedny z historicky nejzávažnějších ve válečných dějinách lidstva: Součástí strategie „spálené země“ aplikované ze strany ustupujících iráckých jednotek je sabotování více než 700 ropných vrtů i jiné petrolejářské infrastruktury a podminování jejich okolí. Hasební práce trvaly osm měsíců, během nichž denně shořel téměř milion m³ ropy [1]. Celkem bylo spáleno 240 milionů m³ ropy, 3,5 milionu m³ uniklo do terestriálního prostředí a tvoří 300 ropných jezer dosahujících hloubky až 2 m a celkové plochy 49 km² [2], další téměř 2 miliony m³ ropy byly záměrně vypuštěny do Perského zálivu [1]. Toxické zplodiny spalování (popílky a saze) pokrývají 1.722 km², což zhruba představuje 10 % rozlohy Kuvajtu [1].

Společnost EPS biotechnology byla přizvána k testování remediačních technologií v rámci projektu „Groundwater Remediation Pilot Project – Raudhatain & Umm Al-Aish Fresh Water Aquifers PTR & In situ (bio) Remediation (WBS: 265.0.003)“. Parametry a cíle zmíněného projektu shrnuje tabulka 1.

Tab. 1: Parametry a cíle pilotního testu

Parametr	Podmínky <i>in situ</i>	Cíl
TDS	A: $1\,500\text{ mg} \times \text{L}^{-1}$	$< 600\text{ mg} \times \text{L}^{-1}$
	B: $> 3\,000\text{ mg} \times \text{L}^{-1}$	
NEL	A: $0,01\text{ mg} \times \text{L}^{-1}$	$< 0,01\text{ mg} \times \text{L}^{-1}$
	B: $0,35\text{ mg} \times \text{L}^{-1}$	
Zápach	B: $\leq 3\text{ TON}^1$	$\leq 2\text{ TON}^1$
Zbarvení	B: $\leq 15\text{ TCU}^2$	$\leq 10\text{ TCU}^2$
Průtok	Až do $20\text{ L} \times \text{s}^{-1}$	

Pozn.: A = před válkou, B = po válce, ¹ = Threshold Odor Number, ² = True Color Unit



Obr 1: Výsledky kultivace: epifluorescenční mikroskopie bioaugmentace – před (vlevo) a po (vpravo): měřítko = $50\text{ }\mu\text{m}$

Výsledky bioremediace nejprve indikovaly pozitivní kultivační potenciál autochtonních společenstev, následně se však projevil negativní vliv geochemické matrice brakického vzorku podzemní vody poklesem počtu bioaugmentovaných degradačních společenstev, jak je patrné na srovnávacích snímcích obr. 1.

Experimenty ISCO prokázaly nejvyšší účinnost u nasazení MFČ do 5% H_2O_2 s různým obsahem aktivačních a stabilizačních reagentů: oxidace 86 % - 90 % přítomných RU po šesti dnech reakce v geochemickém prostředí modelové mořské vody.

Vzhledem k nedostatečnému množství dodaného vzorku podzemní vody nebylo možno provést kapacitní zkoušky membránové desalinizace. Diskuse odsolování pomocí elektrodialýzy se proto opírá výlučně o návrh dodavatele vycházející ze zkušeností s úpravou mořských a brakických vod.

Experimenty ukázaly, že dodané vzorky zemin (písku) a podzemní vody nejsou vhodným médiem pro realizaci bioremediace bez předchozí úpravy (odsolení, adice nutrientů apod.). Kritickými faktory jsou především nízká aktivita vody a koncentrace nutrientů v pouštní zemině (C, N, P, S limitující vznik biomasy) a dále nízké koncentrace RU v podzemní vodě, kde patrně nedochází k indukci příslušných degradačních enzymů, jejichž produkce je podmíněna vyššími koncentracemi substrátu (minimálně desítky mg/l) [4]. I přes významnou mineralizaci modelové mořské vody ($\text{EC} \approx 3,40\text{ mS/cm}$) nebylo v případě MFČ pozorováno výrazné zhášení reakce přítomnými ionty solí. Nejvýše účinná nasazení MFČ vykazovala schopnost kvantitativní oxidace polutantu v rozmezí 171 - 178 hodin. Vzhledem k nižší mineralizaci vzorku podzemní vody ($\text{EC} \approx 2,99\text{ mS/cm}$) lze předpokládat vyšší účinnost ISCO v reálných podmínkách.

Sanační cíle projektu míří na kvalitu pitné vody, přičemž požadovaný průtok mobilní sanační jednotkou je ekvivalentní kapacitě ČOV menších až středních měst (tabulka 1). Dodavatelem

desalinizační technologie proto byla doporučena elektrodialýzní jednotka RALEX® osazená třemi membránovými moduly.

Při plánovaném konceptu sanace PTR („pump-treat-reinject“) lze diskutované technologie vhodně kombinovat v pořadí ISCO-elektrodialýza-bioremediace. Zpracování tohoto konceptu je v EPS biotechnology, s.r.o., i nadále rozvíjeno.

2. Elektrogeochemická obnova funkce reduktivních reaktivních bariér

Aplikace stejnosměrného proudu do horninového prostředí ovlivňuje elektrogeochemické podmínky, čehož lze využít při procesu obnovy funkce reduktivních reaktivních bariér (RB) určených k pasivnímu způsobu sanace podzemních vod znečištěných chlorovanými uhlovodíky. Železné jádro RB instalované do prostředí před více než 10 lety bylo postihnuto selektivním rozpouštěním na povrchu špon. V místech koroze se vyskytovala konsorcia rekrytalizovaných hydroxidů železa, která způsobila pasivaci povrchu a omezení funkčnosti RB. Aplikací metody došlo v prostředí bariéry ke změně chemismu a přechodu pH a ORP podzemní vody do podmínek umožňujících efektivní průběh dehalogenace.

Pro obnovení a udržení reduktivní dehalogenace v reaktivních branách byl navržen systém elektrochemické podpory spočívající v dotaci stejnosměrného proudu do náplně reaktivní brány a okolního horninového prostředí pomocí systému katod (trvalé) a anod (výměnné), které jsou napájeny stejnosměrným napětím. Sondy na návodní straně reaktivní brány byly realizovány k bázi kolektoru s perforací v prostoru zvodně. V těchto sondách jsou umístěny výměnné ocelové tyče, které slouží jako anoda. Katody tvořené taktéž ocelovými tyčemi byly zaraženy bouracím kladivem přímo do jádra náplně tělesa reaktivních bran. Instalací katod přímo do tělesa brány dochází k vodivému spojení reaktivní náplně, která se stává elektrodou s obrovskou plochou. Proudová hustota předaného elektrického proudu je tak určována vodivostí prostředí, plochou anod a výkonem zdroje stejnosměrného proudu. Průběžně je proto měřen odběr elektrické energie před měničem. V průběhu obměny dochází k postupnému rozpouštění anod, které jsou na základě realizovaného monitoringu pravidelně měněny [8].

Po zahájení metody došlo v relativně krátké době k navození vhodných podmínek v prostředí pro průběh reduktivní dehalogenace (pH, Eh). Účinnost odbourávání CIU se po zahájení zvýšila z původní účinnosti 4 % na 90 – 99 %. Důležitým prvkem doprovázejícím průběh geochemických reakcí je přítomnost sulfát redukujících bakterií, jejichž činností je silně ovlivňován výsledný chemismus podzemních vod.

V rámci monitoringu environmentálních dopadů popisované technologie bylo pomocí kultivačních (počty heterotrofních a degradujících mikroorganismů) i molekulárně mikrobiologických (qPCR) metod sledováno mikrobiální oživení v oblastech hydraulicky před a za reaktivní branou. Konvenční kultivační metody testovaly především počty heterotrofních a degradujících mikroorganismů (počty kolonie-tvořících jednotek na objem vzorku). Molekulárně mikrobiologické metody sledovaly především koncentraci veškeré prokaryontní DNA ve vzorku, jako proxy indikátoru celkového oživení prostředí, přítomnost a kvantitu bakteriální DNA (16S rRNA – PCR primer U16SRT) a dále přítomnost a kvantitu genů kódujících aerobní (PCR primera DEF/G) či anaerobní (PCR primer bssA) biodegradaci. V porovnání s konvenčními mikrobiologickými metodami postrádají metody založené na PCR kultivační zkreslení (fals-pozitivní selekce kultivovatelných druhů reprezentuje jen asi 0,1 % všech mikroorganismů přítomných v environmentálním vzorku [9]).

Cílem monitoringu mikrobiálních společenstev bylo ověření jejich reakce na aplikaci popisované technologie v reálném prostředí a tím i ověření výsledků dosažených v rámci laboratorních testů.

Společný vliv dvou klíčových parametrů, tedy intenzity el. proudu a koncentrace oxidantu, na autochtonní mikrobiální společenstva přítomná v prostředí hydraulicky před a za reaktivní branou byl potvrzen ve shodě s laboratorním ověřením technologie i s výsledky z jiných lokalit. Současně byly pozorovány vzájemně odpovídající trendy ve vývoji sledovaných hodnot mezi metodami konvenční

(kultivace) a molekulární (qPCR) mikrobiologie. Na základě kultivačních testů byla v prostředí za reaktivní bariérou konstatována dormance mikroorganismů degradujících polutant. Jejich potenciál pro znovuoživení tímto výsledkem není nijak zpochybněn, po ukončení aplikací popisované technologie lze očekávat opětovný nárůst jejich aktivity. Setrvalá přítomnost genů kódujících biodegradační enzymy byla v tomto prostředí navíc potvrzena molekulárními metodami.

Práce byla podpořena v rámci projektu TAČR TA04020431 - Pokročilé in situ sanační technologie podporované elektrickým polem.

3. Kombinované sanační technologie pro odstranění kontaminace ftaláty

Lokalita s výskytem masivní kontaminace ftaláty (DEHP – diethylhexylftalát) v zeminách a podzemních vodách se vyskytuje na východním okraji Moravského Berouna, v těsné blízkosti Důlního potoka, který zájmový areál odvodňuje a dále jižně se vlévá do Bystřice, tj. do toku s vodárenským využitím. Vlastní prostor sanace se nachází v místě bývalého skladu organických látek a bývalého stáčiště změkčovadel. Kolektorem podzemní vody jsou plošně omezené fluviální štěrky a tektonicky a zvětráváním porušené skalní horniny kulmského masivu, které v hlubších partiích vykazují puklinovou a v povrchových částech kombinovanou průlinově-puklinovou propustnost. Horniny s kombinovanou propustností mají sníženou propustnost vlivem intenzivního zahlinění.

Vzhledem ke stáří kontaminace (a tím rozsahu sorpce, zvětrání, chemických změn polutantu apod.), geologickým a hydrogeologickým podmínkám na lokalitě kombinuje koncept sanace vymytí předmětného kontaminovaného prostředí roztoky s povrchově aktivní látkou, následované sekvenční chemickou oxidací zaměřenou na vysoké koncentrace ftalátů po aplikaci PAL a v závěrečné fázi pak na destrukci ftalátů v problematických místech v kombinaci s řízenou bioremediací in-situ. Doprovodnými sanačními zákroky po celou dobu sanace in situ jsou ochranné a sanační čerpání a zasakování předčištěných podzemních vod obohacených o polutant degradující mikroorganismy (intenzifikace předčišťování vod biologickou technologií, podpora biologických degradačních procesů na lokalitě) a odtěžba kontaminovaných zemin nesaturované zóny.

Chemická oxidace ftalátů je účinný proces eliminace vysokých koncentrací diethylhexylftalátu z horninového prostředí. Do uvažované koncepce sanace je zařazena ze dvou důvodů. V úvodu jako metoda schopná efektivně odstraňovat vysoké koncentrace ftalátů rozpuštěných ve vodě po aplikaci PAL a v závěrečných fázích jako metoda do tzv. problematických míst, která vyplynou z průběžného monitoringu probíhajících prací. Sanační zásah je koncipován jako dvoufázový. V první fázi bude použita Fentonova oxidace a následovat bude ve druhé fázi aplikace oxidace peroxodisíranem sodným aktivovaným železnatým iontem a peroxidem vodíku. Toto dvoustupňové uspořádání je zvoleno proto, že každé oxidační činidlo kromě vlastní chemické oxidace může působit dalšími podpůrnými činnostmi. Druhá fáze chemické oxidace musí být provedena s časovým odstupem, protože je třeba po redukci koncentrace ftalátů v podzemní vodě dosáhnout vyrovnaní rovnováhy mezi zbytky sorbovaného a rozpuštěného znečištění. Použití peroxodisíranu je s ohledem na odstraňování nižších koncentrací znečištění výhodné v tom, že reakce neprobíhají bouřlivě a peroxodisíran přetrvává v horninovém prostředí dlouhou dobu (až 21 dnů). Aktivace peroxidem vodíku je použita proto, že zaručuje vznik hydroxylových a síranových radikálů, které jsou pro oxidaci ftalátů výhodnější.

Před vlastním zahájením aplikace intenzifikačních metod sanace byl proveden na reálných matricích laboratorní test technologie PAL a ISCO, který jednoznačně prokázal funkčnost zvolené technologie. Aplikací roztoku PAL došlo k 30násobnému zvýšení koncentrace rozpuštěných ftalátů v podzemní vodě ve srovnání s promýváním vodou. Optimalizované uspořádání modifikovaného Fentonova činidla a aktivovaného peroxodisíranu vedlo k celkové mineralizaci přítomného znečištění. Mikrobiologické testování autochtonní mikroflóry na reálné matici z lokality vedlo dále k izolaci účinných kmenů mikroorganismů pro degradaci kontaminace. Konstrukce průtočného bioreaktoru pro dočišťování podzemních vod pak byla koncipována do podmínek optimálních pro rozvoj daného druhu mikroorganismu a mikroorganismů technologie EPS-FT, určené k eliminaci znečištění ftaláty.

4. Likvidace skládek tekutých odpadů Růžodol – kombinace sanačních metod

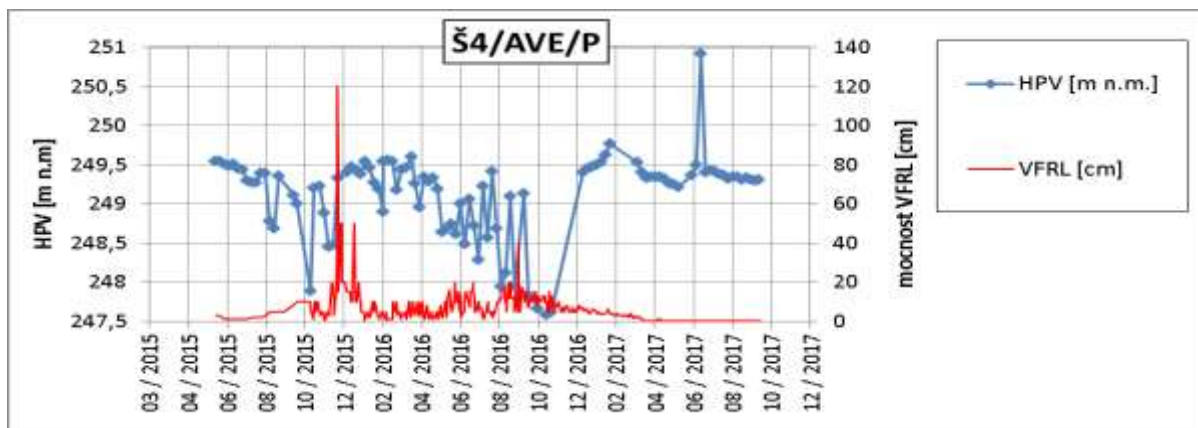
Skládky Růžodol (Litvínov) představují oblast, kam byly nejprve naplaveny Winklerovy nedopalky a poté v nich byly vyhloubeny laguny, do kterých byly ukládány tekuté odpady ze zpracování uhlí a ropy. Nejsevernější laguna byla zčásti zahloubena do zahliněných štěrkopísků. Znečištění šířící se z prostoru skládek a růžodolské výsypky přímo ohrožuje areál místního petrochemického průmyslu. Hydraulicky je proto areál chráněn čerpáním ochranného drénu.

Přítomné znečištění je organického i anorganického původu a kvalitativně přímo souvisí s typem látek původně skládkovaných ve zdrojových oblastech. Dominantními kontaminanty tohoto zdroje znečištění jsou společně s ropnými látkami fenoly, benzen a naftalen. Kontaminanty As a NH_4^+ mají spojitost s přítomnými Winklerovy nedopalky a do nich utrácenými čpavkovými vodami. Zejména u anorganického znečištění se jedná o trvalou zátěž pro životní prostředí.

Ve zdrojové oblasti lagun R3 a R4 byl v rámci I. fáze sanace zbudován drén, který je vyhlouben do kontaminovaných štěrků a spádován směrem zpět k laguně, tak aby při jeho provozu vzniklo rozvodí podzemních vod mezi ochranným drénem petrochemického areálu a zdrojovou oblastí.

Sanační zásah byl s ohledem na relativně krátký čas do ukončení koncipován jako kombinace hydraulické sanace a intenzifikačních metod, které mobilizují VFRL a napomáhají jejímu odlučování z horninového povrchu. Prostředkem pro odstraňování fáze RL z hladiny podzemní vody bylo čerpání v sanačních objektech s následným přečištěním čerpané vody na gravitačních odlučovačích a jejím zpětným zásakem do kolektoru, kterým bylo podporováno účinnější promývání zvodně. Cyklus kombinující nárazové čerpání, promývání sond vodou a aplikace PAL, respektive aplikace ISCO byl v minulosti odzkoušen pilotním pokusem na okraji předmětné lokality. Tento koncept se ukázal jako velmi účinný a efektivní. Jako účinný nástroj se osvědčilo zejména ISCO s využitím Fentonova činidla s různým způsobem jeho modifikace. Chemická reakce měla zásadní vliv na změnu viskozity přítomné fáze a sorpčních vazeb kontaminace.

Aplikace činidel byla na každém objektu řízena individuálně podle lokálních podmínek na základě provozního monitoringu, kterým byl sledován vývoj koncentrace účinných látek v podzemní vodě. Na základě dosavadních výsledků lze konstatovat, že intenzifikační metody měly na lokalitě vzhledem k vysoké viskozitě fáze RL a její nízké mobilitě nenahraditelnou funkci a kromě využití v místech lokálního výskytu VFRL se velmi dobře uplatnily i při závěrečném dočišťování, kde klasické sanační čerpání již nedosahovalo potřebné efektivity. Evidovaný objem odstraněné VFRL pomocí intenzifikačních metod činil za období 2015–2017 téměř 5,5 m³. Reálná hodnota byla zřejmě vyšší, neboť v tomto množství nebyly započteny sběry VFRL z objektů hydraulické sanace, kde se intenzifikační metody používaly spolu se sanačním čerpáním. Příklad monitoringu jednoho z využívaných vrtů je znázorněn na obrázku 2. Celkově bylo z lokality sanačním zásahem odstraněno 32,8 m³ volné fáze ropných látek.



Obr 2: Příklad monitoringu klíčového hydraulického objektu

5. Závěr

Na výše prezentovaných čtyřech příkladech byly ukázány rozmanité možnosti kombinace remediačních postupů, které vedou ke zlepšení stavu životního prostředí. Je však třeba zdůraznit, že takto komplexní propojení postupů, které dosahuje zvýšení efektivity zásahu, není možné realizovat bez předešlého komplexního výzkumu jak jednotlivých dílčích technik, tak jejich kombinace. Takto orientovaný výzkum společnost EPS biotechnology, s.r.o., ve svých komplexně vybavených laboratořích dlouhodobě provádí a následně implementuje do realizační praxe. Výzkum je průběžně realizován buď jako zakázkový, a to v případě konkrétní poptávky, nebo je cílený na konkrétní lokalitu, kde je účelem prací optimalizace sanačního postupu pro konkrétní problém. Bylo prezentováno několik úspěšných možností synergie či kombinace postupů, které jsou prakticky uchopitelné a použitelné pro sanaci reálných kontaminovaných lokalit či řešení jiných environmentálních výzev.

Literatura

- [1] AKBAR S. S. S. A. A. (2011): Remediation of Oil Polluted Groundwater Resources of Northern Kuwait: Challenges and Solutions. The 20th Joint GCC-Japan Environment Symposium. Abu Dhabi, UAE.
- [2] HAMED M. M. (2004): Screening level modeling of long-term impact of petroleum hydrocarbon contamination on fresh groundwater lenses in the Arabian Gulf Region. *Environmental Modeling and Assessment* 9: 253-264.
- [3] AL-SULAIMI J., VISWANATHAN M. N., SZÉKELY F. (1993): Effect of oil pollution on fresh groundwater in Kuwait. *Environmental Geology* 22: 246-256.
- [4] TATE, R. III (2000): *Soil Microbiology*, 2nd Edition. New York: Wiley, pp. 536. ISBN: 978-0-471-31791-3.
- [5] BENEŠ, P., HRABAL, J., NOSEK, J. (2017): Průběžná zpráva projektu TAČR TA04020431 - Pokročilé in situ sanační technologie podporované elektrickým polem za rok 2016.
- [6] KABÁTNÍK, P., KLOZA, R. (2006): Odstranění znečištění půdy a podzemní vody chlorovanými alifatickými uhlovodíky v areálu společnosti Autopal, s.r.o., závod Hluk – 1. etapa. Závěrečná zpráva sanace. AQUATEST a.s., Praha.
- [7] KAMAS, J., MINAŘÍK, M. (2017) ČR Ministerstvo financí: II. etapa sanačních prací ve společnosti VISTEON-AUTOPAL SERVICES, s.r.o. – lokalita Hluk – roční zpráva supervize za rok 2016, EPS biotechnology, s.r.o., Kunovice, 8 stran.
- [8] SOTOLÁŘOVÁ, M., MACHALA, A., VALERIAN, R., VANĚK, J., KOCÁBOVÁ, J. (2016): Provedení služeb při sanaci ekologických škod – II. etapa sanačních prací ve společnosti VISTEON.
- [9] ZENGLER K. 2008: Accessing uncultivated microorganisms: From the environment to organisms and genomes and back, ASM Press, Washington DC, 320 s.

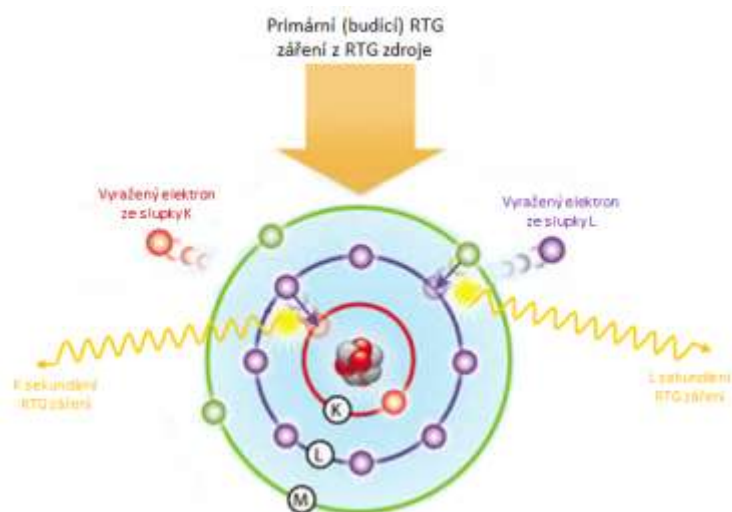
VYUŽITÍ RUČNÍHO SPEKTROMETRU NA BÁZI RENTGENOVÉ FLUORESCENCE PRO ON-SITE STANOVENÍ ROZSAHU KONTAMINACE BĚHEM SANAČNÍCH A PRŮZKUMNÝCH PRACÍ – PRAKTICKÉ APLIKACE

Petr Lacina

GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: lacina@geotest.cz

Úvod

Rentgenové (RTG) záření je známé především pro své diagnostické aplikace v medicíně, avšak jeho využití je základem i mnoha výkonných analytických technik, především těch, které se týkají prvkových analýz. Hojně se využívá tzv. rentgenová fluorescenční (XRF – X-ray fluorescence) spektroskopie za účelem identifikace a kvantifikace prvků v různých látkách a matricích. Rentgenová fluorescence se řadí mezi metody prvkové analýzy (atomová spektrometrie), která je v současné době nedílnou součástí analytických metod nejen v oblasti výzkumu, ale i v mnoha oblastech výrobních procesů. Rentgenová fluorescenční spektrometrie je metoda, jejíž počátky sahají do prvních let 20. století. První komerční prototyp fluorescenčního spektrometru byl vyroben v 50. letech 20. století. Principem metody je interakce rentgenového záření, které emituje rentgenka, se vzorkem a následné měření a vyhodnocování tzv. sekundárního (fluorescenčního) rentgenového záření emitovaného vzorkem (obr. 1).



Obr. 1: Princip rentgenové fluorescence

Analyzovaný vzorek je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým zářením (označované také jako primární nebo budící), čímž dojde k ionizaci atomů prvků obsažených ve vzorku. Během ionizace dochází k „vyražení“ elektronů z vnitřních elektronových orbitalů K nebo L. Atom se stává nestabilním iontem a následuje zaplnění vakantních pozic elektrony z vnějších elektronových orbitalů (L nebo M). Jinými slovy dojde k přesunu elektronu z hladin na vyšší energetické úrovni do nově neobsazeného místa. Tímto procesem dochází ke snížení energetického stavu elektronu a přebytek energie se uvolní v podobě kvanta energie (fotonu) známého jako sekundární rentgenové záření. Energie (E) emitovaného fotonu rentgenového záření je určena rozdílem energií mezi jednotlivými energetickými hladinami, na kterých dochází k přechodu elektronu, a je popsána rovnicí (1):

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626\,176 \cdot 10^{-34}$ J.s), c je rychlost světla a λ je charakteristická vlnová délka fotonu. Z rovnice vyplývá, že toto sekundární záření je charakterizováno určitou vlnovou délkou, která je pro každý prvek specifická. Ozářením vzorku tak vzniká RTG emisní spektrum, ve kterém jsou obsaženy charakteristické čáry každého prvku obsaženého ve vzorku. Každý prvek je charakterizován souborem emisních čar (K, L, M), které mají definovanou energii a intenzitu. Na základě poloh (energií) jednotlivých čar ve vyzářeném spektru je možno určit, jaké prvky jsou

obsažené ve studovaném materiálu, a analýzou intenzit charakteristických čar je možno stanovit rovněž jejich kvantitativní zastoupení. XRF spektrometrie se řadí mezi nedestruktivní metody, tedy nedochází ke zničení analyzovaného vzorku a vzorky nepožadují žádnou nebo jen velmi krátkou dobu své přípravy.

Přenosné XRF spektrometry

Přenosné XRF spektrometry byly vyvinuty především pro potřeby rychlé kontroly kvality různých materiálů, především pak materiálů kovových. Vzhledem k tomu, že se jedná o nedestruktivní metodu, našly tyto přístroje uplatnění i v dalších oblastech jako právě ochrana životního prostředí, geologie, těžební odvětví apod. Obecně se rozlišují dva typy přístrojů na základě způsobu detekce sekundárního záření přicházejícího ze vzorku, a to vlnově disperzní (WD) a energiově disperzní (ED). WD přístroje obsahují tyto součásti: zdroj budícího záření, pohyblivý monochromátor rozkládající sekundární záření a detektor. Naproti tomu ED přístroje neobsahují monochromátor, jsou však vybaveny výkonným detektorem, který je schopen nejenom registrovat dopadající rtg. fotony, ale zároveň určovat jejich energii. V případě WD-XRF spektrometrů tak dochází ke skenování jednotlivých vlnových délek sekundárního záření, které jsou na detektor propuštěny postupně na základě pohybu monochromátoru. Analýza je sice mnohem pomalejší, ale tyto přístroje mají lepší rozlišení a nižší meze detekce (od 50 ppm). ED-XRF spektrometry nemají monochromátor a sekundární záření je tak načteno najednou. Funkci monochromátoru pak tvoří proporcionální detektor, který je schopen rozlišit nejen počet fotonů, ale i jejich energii. ED-XRF spektrometry mají sice horší rozlišení a vyšší limity detekce, avšak neobsahují žádné pohyblivé části a dochází k rychlému načtení sekundárního záření. Z pohledu terénního využití je proto zřejmé, že větší uplatnění nacházejí právě ED-XRF spektrometry.

ED-XRF spektrometry prošly v posledních letech řadou významných inovací, miniaturizací a vylepšením analytické výkonnosti. Spektrometry a analyzátory ED-XRF v dnešní době dělíme na ruční, stolní a laboratorní. Liší se jak rozsahem analyzovaných prvků, tak citlivostí, výkonností a možnostmi kalibrací. Metoda je nedestruktivní a spolehlivá, nevyžaduje žádnou nebo jen velice malou přípravu vzorků a je vhodná pro pevné, kapalné a sypké skupenství vzorků. ED-XRF spektrometry jsou schopny v krátkém časovém intervalu řádu minut stanovit širokou škálu prvků v měřeném vzorku. ED-XRF spektrometr Delta Premium (obr. 2) od kanadské firmy Innov-X byl na případových lokalitách, které jsou uvedeny dále, využit pro on-site stanovení rozsahu kontaminace na základě prvkového zastoupení v kontaminovaných zeminách a odpadech. Nastavením vhodného módu dokáže během 2 minut v měřeném místě stanovit následující škálu chemických prvků P, S, K, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb, Bi, Th, U (dále pak také Al, Mg, Si) v širokém dynamickém rozmezí v koncentracích od úrovně ppm až do prakticky 100 % hmotnosti. V rámci akreditačního procesu bylo zjištěno, že nejistota stanovení přístroje se pohybuje v rozmezí od 25 % do 50 % v závislosti na úpravě vzorku. Je zřejmé, že měřením v terénních podmínkách se bude tato nejistota měnit mnohem výrazněji, avšak účelem terénních měření je především porovnání s požadovými vzorky.

Popis a praktické využití ED-XRF spektrometru

Analýzátor DELTA je kompaktní ruční přístroj bez pohyblivých součástí, uživatelsky zcela přizpůsobený pro práci v terénu. Sestává ze tří hlavních komponent: rentgenka (zdroj primárního RTG záření – ionizace, excitace), detektor (detekce sekundárního záření) a výpočetní jednotka (zpracování signálu). Rentgenka i detektor jsou společně umístěny v části přístroje označované jako sonda (obr. 2). Sonda obsahuje analytické okénko, kterým prochází jak budící rentgenové záření, tak i sekundární záření emitované vzorkem zpět do detektoru. Analytické okénko je kryto polypropylenovou fólií, která neabsorbuje rentgenové záření. Sonda přístroje je přiložena ke vzorku tak, aby analytické okénko těsně přiléhalo k analyzované části pevné matrice. Po zmáčknutí spouště dochází k ozáření vzorku vysokoenergetickým primárním rentgenovým zářením generovaným rentgenkou a současně k detekci sekundárního záření, které je emitováno vzorkem při deexcitaci přítomných atomů prvků, detektorem. Signál z detektoru je okamžitě zpracován a kvantifikován ve výpočetní jednotce. Výsledkem je pak výsledná hodnota zobrazená na displeji.

Vzhledem k tomu, že jde o nedestruktivní metodu a snadno přenosný přístroj, nachází široké uplatnění v mnoha oblastech – může být použit pro stanovení obsahu těžkých kovů v zeminách, kalech, sedimentech, stanovení rozsahu kontaminace u starých ekologických zátěží, při charakterizaci odpadů na základě prvkového zastoupení, identifikaci neznámých práškových materiálů, stanovení kontaminace stavebních sutí, při řízení technologických procesů a sledování kvality výrobků, při průzkumu ložisek rudy a v mnoha dalších oblastech.

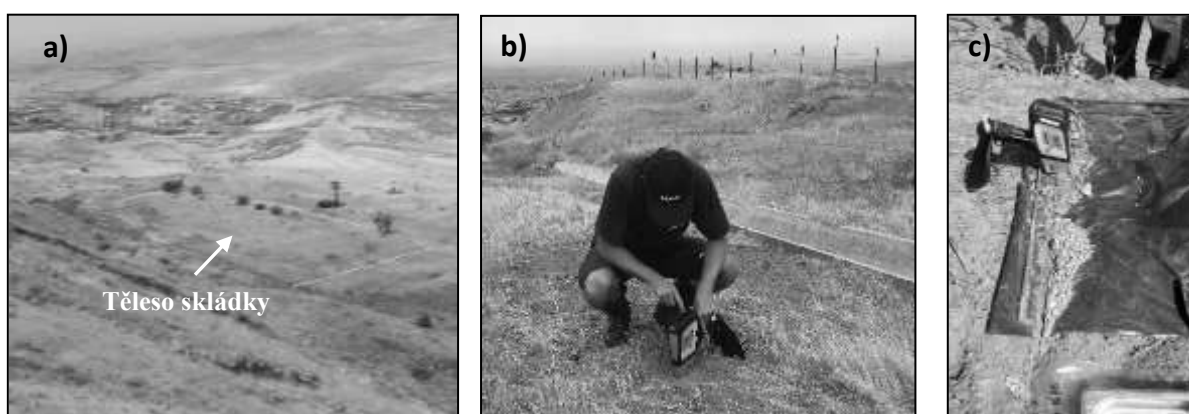


Obr. 2: ED-XRF spektrometr DELTA

Praktické aplikace v environmentální oblasti

Skládka organochlorových pesticidů Nubarashen – Arménie

Lokalita poblíž hlavního města Yerevan v oblasti Erebuni (obr. 3a). Jednalo se o zastaralou a jen minimálně zabezpečenou podpovrchovou skládku z 80. let minulého století s obsahem cca 600 m³ čistých organochlorových pesticidů (OCP) včetně vysoce kontaminované okolní zeminy. V minulosti došlo k nelegálnímu otevření skládky a rozšíření kontaminace na povrch a do blízkého okolí skládky. V létě 2017 byl proveden doprůzkum lokality, jehož cílem bylo přesně lokalizovat umístění čistých OCP a stanovit aktuální rozsah kontaminace. Na základě výsledků pak byl navržen technologický proces odstranění staré ekologické zátěže a dekontaminace oblasti. Součástí doprůzkumu bylo mj. stanovit rozsah povrchové kontaminace pomocí přenosného prvkového analyzátoru DELTA Premium (obr. 3b). Vzhledem k tomu, že se jednalo o chlorované organické látky, byla během měření pozornost věnována především prvku Cl a dále prvkům S, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg a As, které byly rovněž ve velké míře detekovány v čistých pesticidech odebraných ze skládky (obr. 3c). Za tímto účelem byla realizována síť cca 200 měřených bodů v areálu skládky i jejím blízkém okolí (obr. 4). Na základě detekce a míry zastoupení vybraných prvků byl následně stanoven rozsah povrchové kontaminace (obr. 5) a určena místa pro odběr vzorků zeminy na laboratorní stanovení.



Obr. 3: a) lokalita – těleso skládky a blízké okolí; b) průzkum povrchové kontaminace; c) měření čistých pesticidů z tělesa skládky



Obr. 4: Letecký snímek lokality s vyznačenou sítí měřených bodů



Obr. 5: Výsledek průzkumu – odhad rozsahu a úrovně povrchové kontaminace v okolí skládky organochlorových pesticidů na základě výsledků naměřených ED-XRF spektrometrem DELTA

Sanace bývalé chromovny

Jednalo se o lokalitu starého automobilového závodu, na jejímž území se nacházel objekt bývalé chromovny (obr. 6). Budova chromovny byla silně kontaminována Cr^{6+} , což bylo patrné i na jejích zdech, kde byly pozorovány žluté výkvěty solí Cr^{6+} (obr. 7). Vzhledem k tomu, že budova byla ve značně zchátralém stavu, docházelo vlivem srážek k dlouhodobé výrazné kontaminaci jak horninového podloží nacházejícího se pod chromovnou a v jejím blízkém okolí, tak i saturované zóny v hloubce cca 20 m. V nejvíce kontaminovaných místech pod objektem byly detekovány koncentrace v řádu až jednotek g/kg, z čehož převážnou většinu tvořil Cr^{6+} . Návrh sanačních opatření na této lokalitě zahrnoval mj. odtěžbu nejvíce kontaminovaných vrstev zeminy a následné vytvoření nepropustné jílové bariéry, po které následovala in-situ sanace saturované zóny. Vzhledem k tomu, že

se s odtěženou zeminou nakládalo jako s nebezpečným odpadem, bylo z ekonomických důvodů přikročeno k řízené odtěžbě (obr. 8), tj. operativnímu sledování míry kontaminace, na jehož základě byla činnost efektivně řízena. Právě pro tyto účely byl použit ED-XRF spektrometr DELTA, jehož pomocí bylo možné přímo během bagrovacích prací průběžně provádět sít' bodových měření s primárním zaměřením na Cr. Limit pro odtěžbu byl stanoven 1000 ppm. Na základě získaných výsledků pak byla přímo v terénu odtěžba koordinována a řízena.



Obr. 6: Objekt bývalé chromovny – demolice



Obr. 7: Kontaminace Cr⁶⁺ na zdech objektu



Obr. 8: Odtěžba silně kontaminovaných vrstev zeminy řízená s využitím ED-XRF spektrometru Delta

Průmyslové a komunální skládky – průzkum a detekce odpadů

Dalšími oblastmi, kde byl ED-XRF spektrometr úspěšně využit, byly skládky průmyslových a komunálních odpadů (obr. 9 a 10). Na těchto lokalitách sloužil spektrometr pro detekci a lokalizaci odpadů uložených na skládkách. V takovýchto případech se provádí sít' bodových měření na vrtných jádrech v celé jejich délce a na základě prvkového zastoupení lze v porovnání s pozadřovými vzorky do určité míry lokalizovat vrstvy s odpady nebo vrstvy, které jsou odpady ovlivněny (výluhy apod.).



Obr. 9: Měření vrtných jader ze skládky komunálních odpadů



Obr. 10: Průzkum na skládce průmyslových odpadů (detekce odpadů)

Závěr

Ruční ED-XRF spektrometry, které jsou během krátké doby schopné stanovit širokou škálu převážně těžkých kovů, mohou být výborným nástrojem pro předběžný nebo doplňkový monitoring kontaminovaných míst. Díky mobilitě je možné provádět průzkum přímo v terénu a v reálném čase. Získaná data tak mají v daném místě a daném čase mnohem vyšší vypovídací hodnotu než při transportu vzorků do laboratorů a jejich následné laboratorní analýze, kde může za určitých okolností docházet ke zkreslení výsledků. Mobilita a rychlý zisk dat jsou však vykoupeny určitými limitacemi, z nichž nejvýznamnější jsou relativně vysoké detekční limity a fakt, že výsledky nelze brát vždy jako absolutní. Nicméně z pohledu komparativního vyhodnocení a možnosti rychle získávat relevantní data přímo v terénu a v reálném čase jsou ED-XRF spektrometry velmi silným nástrojem pro realizaci průzkumu a stanovení rozsahu kontaminace. V tomto článku bylo uvedeno pouze několik praktických aplikací, avšak je zřejmé, že potenciál využití těchto přístrojů je mnohem širší, a to nejen v oblasti ekologie. Kromě kontroly kvality různých materiálů a detekce odpadů má tento přístroj významný potenciál využití i v oblastech těžebního průmyslu, geochemie, geologických průzkumů apod. Ačkoliv je manipulace a měření s přístrojem uživatelsky poměrně nenáročný proces, jsou velmi důležitým aspektem zkušenosti, znalosti a rozlišovací schopnosti operátorů, kteří získaná data interpretují a rozhodují o jejich relevanci ve vztahu ke konkrétním odvětvím a aplikačním oblastem.

Literatura

- [1] BARTOŇ, J., LACINA, P. (2015): Využití přenosného analyzátoru prvků na bázi rentgenové fluorescence pro detekci kontaminace ve skládce komunálních a průmyslových odpadů. In Sanační technologie XVIII – sborník příspěvků, 19. -21. 5. 2015, Uherské hradiště. Jiří Burkhard, Olga Halousková (Edit.) str. 120-121.

- [2] MESTEK, O. (2010): Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru (pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF). VŠCHT, Praha.
- [3] MIKITA, S., LACINA, P., BARTOŇ, J. (2017): Environmentální zátěž znečištěná chromem – příklad in-situ. In konference Znečištěné územia - zborník prednášok, 16. -18. 10. 2017, Štrbské pleso. SAŽP. Str. 67-80.
- [4] URBÁNEK, B., BARSON, P., LACINA, P., PAZDÍEK, O., ČERNÝ, M. (2017): Detailed Design, Technical Definition of Works, and Supporting Assessments/Studies required for the Removal of POPs Pesticides and Recovery of Associated Contaminated Soil along with Site Cleanup, Stabilization, Containment, and Monitoring applied to the Nubarashen Burial Site (Yerevan, Armenia) – Final Report of the project; GEOTest, a.s., Brno.
- [5] Rentgenové spektrometry ED-XRF – princip (dostupné z: <https://www.bas.cz/rentgenove-spektrometry/xrf-rentgenove-spektrometry.php>).
- [6] DELTA Mining and Geochemistry Handheld XRF Analyzer (dostupné z: https://innovx.ca/DELTA_MINING_GEOCHEM.html).

TEPELNĚ PODPOROVANÁ ANAEROBNÍ BIOREMEDIACE CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ V PODZEMNÍ VODĚ – POZNATKY Z POLOPROVOZNÍCH ZKOUŠEK

**Jan Němeček¹, Vladislav Knytl², Petra Najmanová², Tomáš Pluhář³, Magda Nechanická³,
Petr Pokorný¹**

¹ENACON s.r.o., Krčská 16/23, 140 00 Praha 4; e-mail: nemecek@enacon.cz

²DEKONTA, a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy

³Technická univerzita v Liberci, CXI, Studentská 2, 461 17 Liberec

Souhrn

Prezentovaný výzkum byl zaměřen na zvýšení efektivity *in-situ* anaerobní bioremediace konkrétně optimalizací teplotních poměrů, ve kterých dochází k maximálním rychlostem biodegradace a zároveň zlepšené dostupnosti kontaminantu pro mikroorganismy. Po sérii laboratorních zkoušek, které měly za cíl určit teplotní optimum pro biologický rozklad CIU, byla tepelně podporovaná bioremediace CIU testována v poloprovozním měřítku na dvou reálně kontaminovaných lokalitách.

V obou případech byly ohřev horninového prostředí a distribuce fermentujícího substrátu prováděny cirkulací - podzemní voda byla jímána čerpacím vrtem, následně přehřívána solárním absorbérem, dohřívána v jednotce elektrického ohřevu a zasáknuta zpět do horninového prostředí vsakovacím vrtem. Monitorovány byly fyzikální, chemické a mikrobiologické parametry podzemní vody.

Cirkulačním ohřevem se teplo dobře šířilo propustnými vrstvami, ve kterých bylo dosaženo optimální teploty pro metabolické procesy halofermentárních bakterií (20 - 30 °C). Během cca 3 měsíců došlo k výrazné dechloraci CIU z TCE na níže chlorované etheny a dále až na nechlorované a netoxické ethen a ethan. Zjištěné rychlosti rozkladu CIU indikují vysoký potenciál pro uplatnění této technologie v sanační praxi. Při využití solární energie (při poloprovozních zkouškách pokryla cca 40 % celkové spotřeby energie na ohřev) je tato metoda i velmi ekonomická a ve srovnání s chemickými nebo fyzikálními metodami environmentálně šetrná.

Klíčová slova: *in-situ* anaerobní bioremediace, sanační technologie, chlorované uhlovodíky.

Úvod

Chlorované uhlovodíky (CIU) stále patří k nejčastějším polutantům horninového prostředí. Ani po desítkách let nejsou v České republice ani v zahraničí uspokojivě odstraněna všechna rizika vyplývající ze znečištění těmito polutanty. *In-situ* anaerobní bioremediace je účinná a ekonomicky úsporná sanační technologie, avšak nevýhodou může být relativně delší doba nutná k dosažení cílových limitů sanace daná rychlostí biodegradčních procesů. Proto byl prezentovaný výzkum zaměřen na zvýšení efektivity *in-situ* anaerobní bioremediace konkrétně optimalizací teplotních poměrů, ve kterých dochází k maximálním rychlostem biodegradace a zároveň zlepšené dostupnosti kontaminantu pro mikroorganismy. V první etapě výzkumného projektu bylo laboratorními zkouškami určeno teplotní optimum pro biologický rozklad CIU [1], následně byla tepelně podporovaná bioremediace CIU testována v poloprovozním měřítku na dvou reálně kontaminovaných lokalitách.

Metodika poloprovozních zkoušek

Poloprovozní zkoušky byly provedeny na dvou lokalitách se složitými hydrogeologickými poměry. Na **lokalitě 1** je hydrogeologický systém tvořen třemi kolektory podzemní vody – svrchním - tvořeným kvartérními písčito-jílovitými hlínami, středním - tvořeným písčitým eluvem a spodním - vyvinutým v puklinovém systému podložní žuly. Testovaná sanační technologie byla cílena na střední a spodní kolektor, v kterých se vyskytuje znečištění podzemních vod o sumární koncentraci CIU v řádu tisíců µg/l. Ohřev horninového prostředí a distribuce fermentujícího substrátu (syrovátky) byly prováděny cirkulací - podzemní voda byla jímána čerpacím vrtem HV-64 v množství 0,13 l/s, byla přehřívána solárním absorbérem, dohřívána na teplotu 35 – 45 °C v jednotce elektrického ohřevu a zasáknuta zpět do horninového prostředí vsakovacím vrtem IN-1, situovaným proti směru přirozeného proudění podzemních vod (viz schéma na obr. 1). Periodicky byla do vsakovacího vrtu aplikována i syrovátka

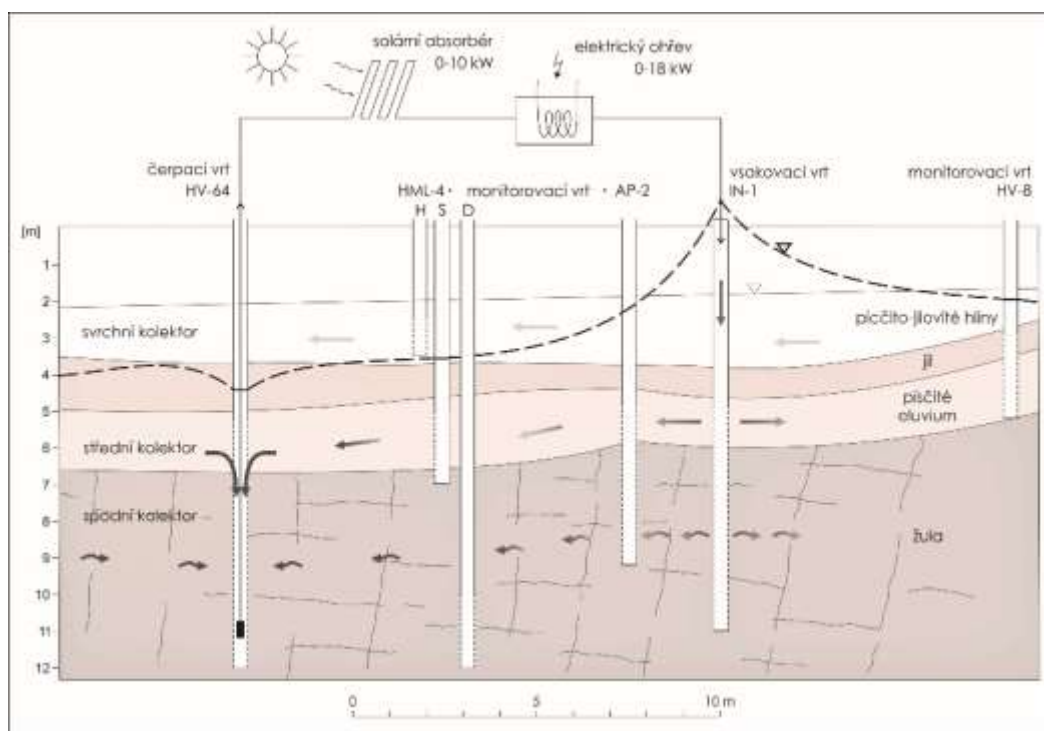
(celkem 5,2 m³). Syrovátka byla rovněž aplikována do referenčního vrtu HV-53D, jehož okolí ohříváno nebylo.

Na **lokality 2** lze hydrogeologický systém rozdělit na 3 horizonty, které jsou ve své vzájemné hydraulické spojitosti. Svrchní horizont je tvořen zvodněnými dobře propustnými kvartérními fluviálními štěrkopísky. izont je vyvinut v neogenních písčitých jílech. Z pohledu relativní propustnosti se jedná spíše o bazální poloizolátor svrchního horizontu. Spodní horizont je vázán na neogenní jílovité písky, které tvoří podloží písčitých jílů. Pod touto vrstvou se v místě poloprovozní zkoušky nachází cca 5 m mocná poloha neogenních jílů, která tvoří bázi spodního horizontu. Propustnost prostředního a spodního horizontu je výrazně nižší než propustnost horizontu svrchního.

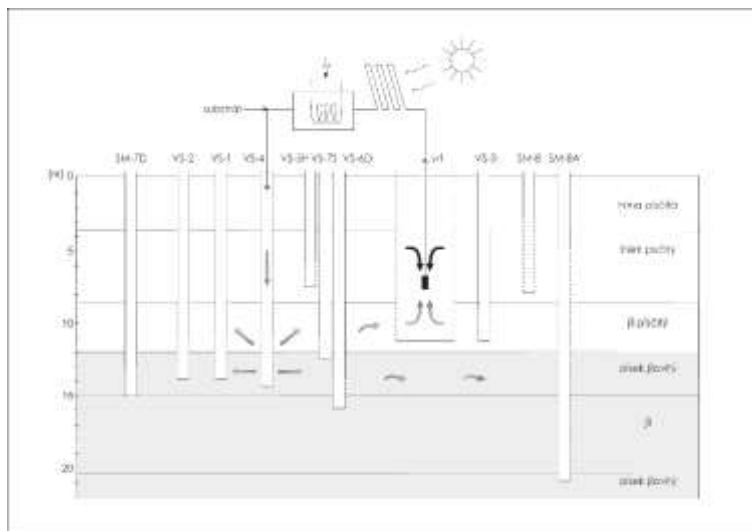
Lokalita 2 se vyznačuje vysokou mírou znečištění CIU. Sumární koncentrace CIU se pohybuje v řádu tisíců až stovek tisíc µg/l, přičemž vyšší koncentrace indikující přítomnost volné fáze se váží na prostřední a spodní horizont.

Ohřev horninového prostředí a distribuce fermentujícího substrátu byly na lokalitě 2 prováděny obdobně jako na lokalitě 1 - podzemní voda byla jímána ve studni vystrojené do prvního a druhého horizontu v průměrném množství 0,07 l/s, byla přehřívána solárním absorberem, dohřáta na teplotu 30 – 35 °C v jednotce elektrického ohřevu a zasáknuta zpět do horninového prostředí vsakovacím vrtem VS-4, vystrojeném do prostředního a spodního horizontu (viz obr. 2). Do vrtu VS-4 byla periodicky dávkována syrovátka (celkem 3,6 m³). Na lokalitě 2 byla syrovátka nadávkována rovněž do referenčního vrtu SM-7D situovaného mimo oblast ohřevu.

Cirkulace podzemních vod s ohřevem a periodickým dávkováním trvala na obou lokalitách 3 měsíce, monitoring pokračoval další 2 měsíce po jejím ukončení. Monitorovány byly fyzikální a chemické parametry podzemní vody. Rovněž byly prováděny mikrobiální analýzy.



Obr. 1: Hydrogeologický řez a schéma poloprovozního systému – lokalita 1



Obr. 2: Hydrogeologický řez a schéma poloprovozního systému – lokalita 2 (rozmístění vrtů neodpovídá skutečnosti)

Výsledky poloprovozních zkoušek

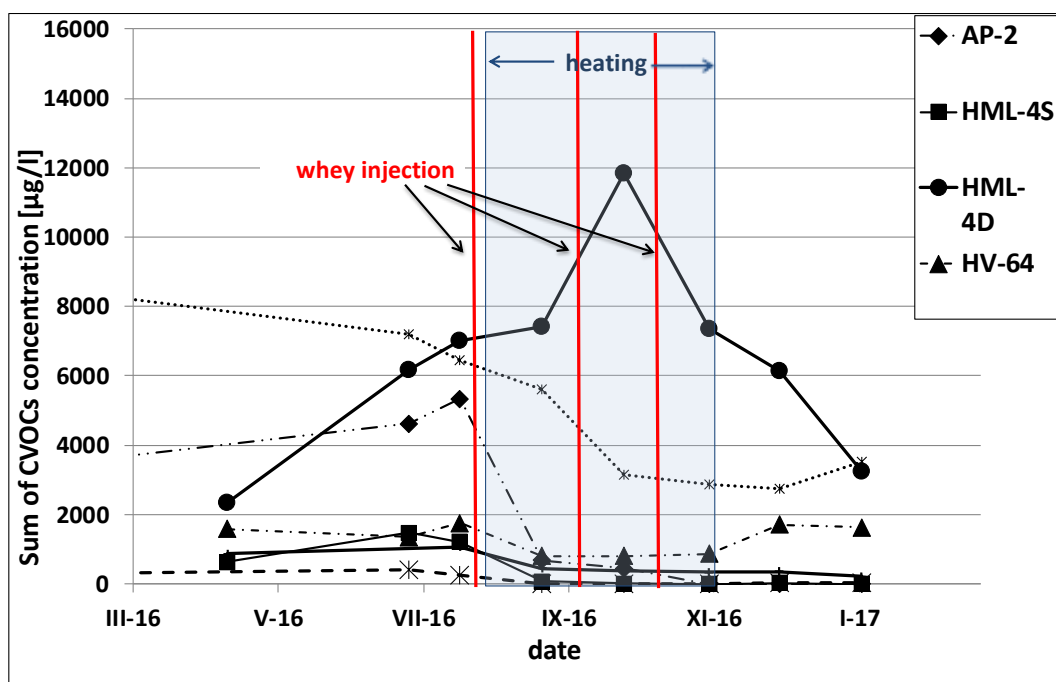
Lokalita 1

Před zahájením zkoušky byla teplota podzemní vody 12 až 13 °C. Cirkulačním ohřevem se teplo velmi dobře šířilo ve vrstvě zvodněného eluvia, ve které bylo dosaženo optimální teploty pro metabolické procesy halo-respiračních bakterií (20 - 30 °C). V podložní žule se díky nižší propustnosti, velké heterogenitě a anizotropii prostředí teplo šířilo pomaleji a teplota dosáhla rozmezí 17 - 21 °C.

Ještě výraznější rozdíly byly pozorovány v distribuci aplikovaného substrátu (syrovátky) v horninovém prostředí. Nejintenzivnější distribuce substrátu byla pozorována ve vrstvě eluvia, v podložní žule bylo šíření substrátu velmi pomalé a ve většině hlubokých vrtů nebyl přítok substrátu detekován.

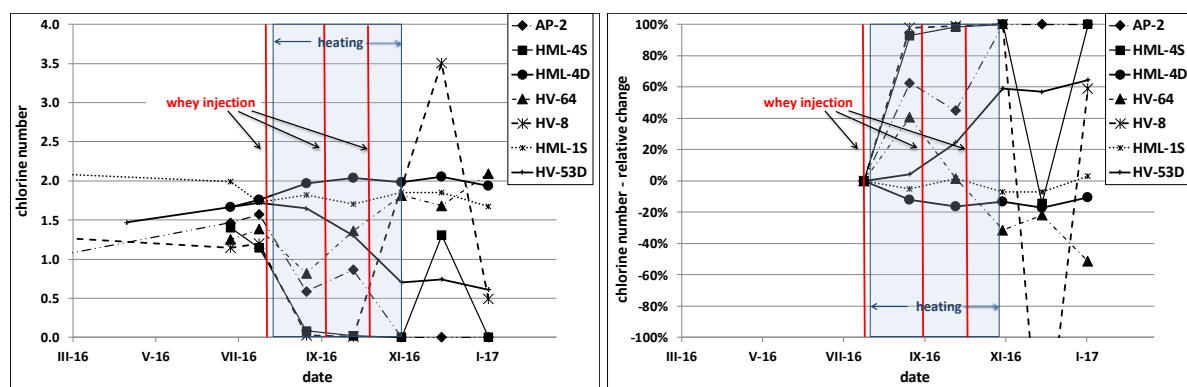
Distribuce substrátu se projevila ve změně celé řady sledovaných parametrů (Eh, obsah Fe, Mn, dusičnanů, síranů, methanu) detekujících posun do redukčních poměrů zvodně optimálních pro biologickou reduktivní dechloraci CIU.

Biologickou reduktivní dechlorací došlo během cca 3 měsíců k výrazné dechloraci CIU z TCE na níže chlorované etheny a dále až na nechlorované a netoxické ethen a ethan. Největší a nejrychlejší pokles koncentrace CIU byl pozorován v podzemní vodě vrtů AP-2, HML-4S a HV-8 nejvíce ovlivněných aplikovaným substrátem a teplotou. Již 34. den zkoušky byl v podzemní vodě pozorován pokles celkového obsahu CIU o 87 % až 96 %. 103. den zkoušky (na konci období ohřevu) byly v těchto vrtech obsahy CIU pod mezí laboratorní stanovitelnosti (nevýrazný nárůst v úrovni prvních desítek µg/l byl pozorován po ukončení cirkulace a ohřevu u vrtu HV-8 a dočasně také u vrtu HML-4S). Prokazatelný pokles celkového obsahu CIU byl pozorován i u čerpacího vrtu HV-64. V případě čerpacího vrtu HV-64 se celkový pokles po 34. dni zkoušky zastavil na 50 % původního celkového obsahu, podle vývoje chemismu pravděpodobně vlivem změny podílu jednotlivých přítoků podzemní vody do vrtu. U vrtu HML-4D, který byl ovlivněn teplotně, nikoliv však substrátem, byl pozorován nejdříve nárůst celkového obsahu CIU vlivem vývoje koncentrace TCE, zřejmě jako projev desorpce vyvolané teplotou. V druhé polovině obsah CIU opět klesl na přibližně původní úroveň. Je tedy zřejmé, že samotné teplo (bez přítomnosti fermentujícího substrátu) významně biodegradaci CIU nestimuluje.



Obr. 3: Celková koncentrace CIU v podzemní vodě – lokalita 1

Míru dechlorace CIU z matečných PCE a TCE přes níže chlorované etheny až na nechlorovaný ethen lze vyjádřit chlorovým číslem, které je definováno jako vážený průměr počtu atomů v molekule ethenu [2]. Vývoj chlorového čísla před a v průběhu poloprovozní zkoušky je znázorněn na obr. 4 (vlevo). Na obr. 4 (vpravo) je znázorněn relativní pokles chlorového čísla oproti stavu před zahájením aplikací substrátu a ohřevu.



Obr. 4: Chlorové číslo v podzemní vodě (vlevo). Relativní změna chlorového čísla (vpravo)

Po první aplikaci substrátu a zahájení ohřevu došlo k okamžitému poklesu chlorového čísla v podzemní vodě vrtů, které byly teplotou a substrátem ovlivněny a u kterých byl pozorován největší pokles sumární koncentrace CIU: AP-2, HV-8, HML-4S a HV-8. Je tedy zřejmé, že pokles koncentrace byl způsoben primárně sekvenční biologickou reduktivní dechlorací, a nikoliv abiotickou redukcí nebo fyzikálními procesy. Pokles chlorového čísla v referenčním vrtu HV-53D byl pozvolnější. Prudký nárůst chlorového čísla v podzemní vodě vrtů HV-8 a HML-4S je odrazem residuálního obsahu PCE 132. den zkoušky. Ve vrtech HML-1S a HV-64 nebyl poklesový trend celkové koncentrace CIU doprovázen prokazatelným poklesem chlorového čísla. U vrtu HV-64 došlo po prvním měsíci zkoušky k opětovnému nárůstu chlorového čísla i přes vyrovnaný průběh celkového obsahu CIU. Důvodem je pravděpodobně nárůst podílu přítoku vody hlubšího oběhu neovlivněného aplikací substrátu.

Z vývoje celkového obsahu CIU v podzemní vodě byla odhadnuta rychlost rozkladu CIU s využitím kinetiky prvního řádu. Vypočtené rozpadová konstanta a poločas rozpadu pro jednotlivé vrty ovlivněné substrátem a teplotou (AP-2, HML-1S, HML-4S, HV-8) a pro referenční vrt HV-53D, do kterého byl aplikován substrát, horninové prostředí však nebylo ohříváno, jsou uvedeny v tabulce 1.

Ve vrtech AP-2, HML-4S, HV-8, které jsou výrazně ovlivněny teplotou a substrátem byla rychlost rozkladu CIU nejvyšší ($t_{1/2} = 5$ až 6 dní). Vrt HML-1S, jehož otevřená část výstroje zasahuje do eluvia i do podložní zvětralé žuly, vykázal rychlost rozkladu CIU výrazně nižší ($t_{1/2} = 77$ dní), stejně tak referenční vrt HV-53D ($t_{1/2} = 69$ dní), do kterého byl aplikován substrát, ale prostředí nebylo ohříváno. To indikuje, že dobrá distribuce tepla a fermentačního substrátu v kontaminovaném horninovém prostředí vede k akceleraci procesu rozkladu CIU.

Tab. 1: Rychlost rozkladu CIU ve vybraných vrtech lokality 1

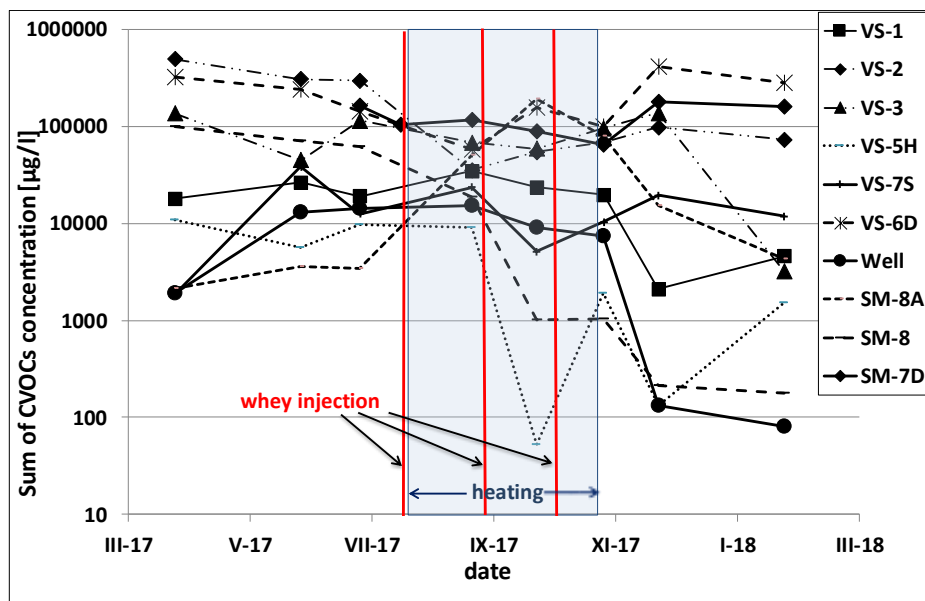
vrt	rozpadová konstanta - k (den ⁻¹)	poločas rozpadu – $t_{1/2}$ (den)	hodnota spolehlivosti R^2 (-)
AP-2	0,137	5	0,74
HML-1S	0,009	77	0,91
HV-8	0,113	6	0,92
HML-4S	0,129	5	0,89
HV-53D	0,01	69	0,78

Lokalita 2

Počáteční teplota podzemní vody byla 13 °C. Teplo se šířilo radiálně od injektážního vrtu VS-4. Optimální teplotní rozmezí pro metabolické procesy dechloračních bakterií (20 – 30 °C) bylo v blízkosti injektážního vrtu VS-4 dosaženo ve všech 3 horizontech. Ve větší vzdálenosti (>3m) byla optimální teplota dosažena ve vrtech vystrojených alespoň částečně do svrchního horizontu tvořeného štěrkopísky.

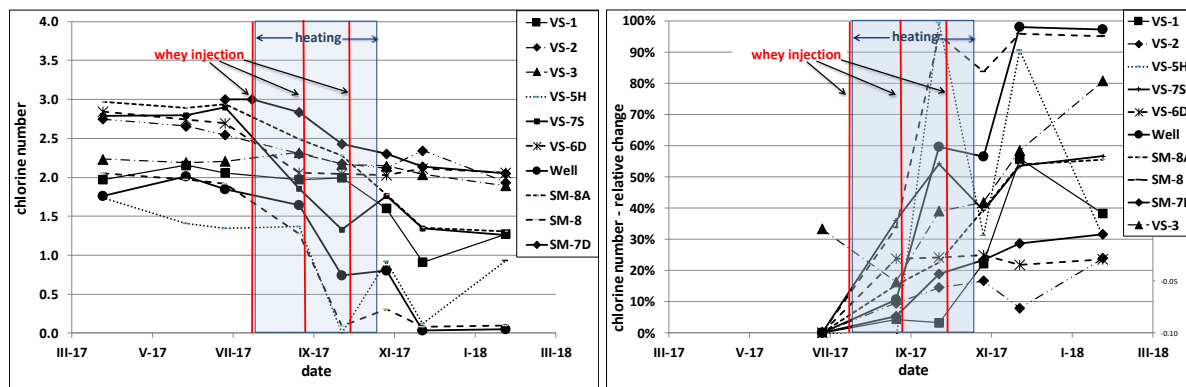
Distribuce substrátu v horninovém prostředí probíhala nerovnoměrně z důvodu značné heterogenity propustnosti. Výrazně (>80 mg/l) byla substrátem ovlivněna podzemní voda objektů SM-7D (referenční vrt, do kterého byla syrovátka aplikována přímo) VS-5H, SM-8A, SM-8 a studna (obr. 2). Vyjma vrtu SM-7D se vesměs jedná o objekty s otevřenou částí výstroje zasahující do propustných štěrkopísků (svrchní horizont). Výrazně menší nárůst koncentrace TOC byl pozorován u vrtů VS-1, VS-3 a VS-7S vystrojených do 2. a/nebo 3. vrstvy.

U monitorovaných objektů, u kterých byl pozorován největší nárůst teploty a TOC (studna, VS-5H, SM-8), došlo i k výraznému poklesu celkového obsahu CIU. 100. den zkoušky (na konci období ohřevu) byl pokles obsahu CIU o 48 až 98 %. V případě referenčního vrtu SM-7D došlo za stejné období k poklesu o 60 %. Ve vrtu SM-8A došlo k výraznému nárůstu celkového obsahu CIU v důsledku nárůstu matečného TCE (pravděpodobně rozpuštěním a desorpce substrátem a jeho metabolity a/nebo změnou proudění podzemní vody ve vrtu vyvolanou cirkulačním ohřevem) a extrémního nárůstu koncentrace metabolitů: cis-1,2-DCE a VC. Tento efekt je patrný i na jiných lokalitách s vysokou intenzitou znečištění a heterogenitou prostředí.



Obr. 5: Celková koncentrace CIU v podzemní vodě – lokalita 2

Vývoj chlorového čísla před a v průběhu poloprovozní zkoušky je znázorněn na obr. 6 (vlevo). Na obr. 6 (vpravo) je znázorněn relativní pokles chlorového čísla oproti stavu před zahájením aplikací substrátu a ohřevu. V průběhu aplikací substrátu a ohřevu došlo k nejvýraznějšímu poklesu chlorového čísla (o více než 50 %) u objektů VS-5H, SM-8, studna a VS-7S. Jedná se o objekty, u kterých byla dosažena optimální teplota (20 – 30 °C) a které byly výrazně ovlivněny substrátem (vyjma vrtu VS-7S). Pokles chlorového čísla o 20 až 50 % byl pozorován u vrtů SM-8A, VS-1, VS-6D a ref. vrtu SM-7D. Jedná se o hluboké vrty zasahující perforací do spodního horizontu, u kterých nebyla dosažena optimální teplota (SM-8A, VS-1 a referenční vrt SM-7D) a/nebo které nebyly optimálně ovlivněny substrátem (VS-6D, VS-1). Pokles chlorového čísla menší než 20 % byl zjištěn u vrtů VS-2 a VS-3. Jedná se o vrty málo (VS-3) nebo vůbec neovlivněné substrátem, v případě vrtu VS-2 ani teplotou.



Obr. 6: Chlorové číslo v podzemní vodě (vlevo). Relativní změna chlorového čísla (vpravo)

Z vývoje celkového obsahu CIU v podzemní vodě byla odhadnuta rychlost rozkladu CIU s využitím kinetiky prvního řádu. Vypočtená rozpadová konstanta a poločas rozpadu pro jednotlivé vrty ovlivněné různou měrou substrátem a teplotou (VS-5H, VS-7S, studna a SM-8) a pro referenční vrt VS-7D, jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2: Rychlost rozkladu CIU ve vybraných vrtech lokality 2

Vrt	rozpadová konstanta - k (d ⁻¹)	poločas rozpadu – t _{1/2} (d)	hodnota spolehlivosti R ² (-)
VS-5H	0,026	58	0,17
VS-7S	0,0002	3450	0,001
SM-8	0,031	22	0,88
Studna	0,029	24	0,74
SM-7D	0,008*	87*	0,98*

*- vyhodnoceno jen z poklesové části křivky koncentrace

Ve studni a vrtu SM-8, které byly výrazně ovlivněny teplotou a substrátem, byla rychlost rozkladu CIU nejvyšší (t_{1/2} = 18 až 27 dní). Vrt VS-7S vykázal poločas rozpadu (3450 dní), u něj však nedošlo k průniku substrátu v dostatečné míře a akumulace (nárůst koncentrace) metabolitů rozkladu měla vliv na vypočtenou hodnotu poločasu rozpadu pro CIU. Pro referenční vrt SM-7D byla vypočtena hodnota poločasu (87 dní) z poklesové části křivky koncentrace. U tohoto vrtu však v závěru poloprovozní zkoušky došlo k nárůstu sumární koncentrace CIU nad výchozí úroveň. Díky velké variabilitě dat jsou vypočtené hodnoty pro některé vrty zatíženy nízkou hodnotou spolehlivosti.

Závěr

Z výsledků poloprovozních testů na obou lokalitách vyplývá, že zvýšení teploty z 12 – 13 °C na 20 – 30 °C spolu s dodáním syrovátky jako fermentačního substrátu vedlo k urychlení biologického rozkladu CIU. Zjištěná rychlost rozkladu CIU (poločasy rozpadu v řádu dní až prvních desítek dní) indikuje vysoký potenciál pro uplatnění této technologie v sanační praxi. Podmínkou úspěšné aplikace této inovativní technologie je správný návrh systému ohřevu zvodněného prostředí a distribuce fermentačního substrátu v konkrétních hydrogeologických podmínkách. V horninovém prostředí s dostatečnou propustností je cirkulační systém optimálním způsobem ohřevu a distribuce substrátu. Účinnost technologie je, obdobně jako u jiných *in-situ* technologií, ovlivněna heterogenitou horninového prostředí a přítomností polutantu ve formě volné fáze.

Při využití solární energie (při poloprovozních zkouškách pokryla cca 40 % celkové spotřeby energie na ohřev) nebo odpadního tepla je tato metoda i velmi ekonomická a ve srovnání s chemickými nebo fyzikálními metodami environmentálně šetrná.

Poděkování

Předmětná technologie je vyvíjena a testována v rámci výzkumného projektu č. TH01031225. Projekt je řešen za podpory Technologické agentury České republiky v rámci programu EPSILON.

Literatura

- [1] NAJMANOVÁ, P., KNYTL, V., STEINOVÁ, J., MACHÁČKOVÁ, J., NĚMEČEK, J. (2016): Tepelně podporovaná anaerobní biodegradace chlorovaných ethylenů v podzemní vodě - poznatky z laboratorních testů. Sborník konference Sanační technologie XIX, 18. - 20. května 2016 (Petráková Kánská – editor), str. 94-97, ISBN 978-80-86832-92-0, Třeboň, Česká republika.
- [2] BEWLEY, R., HICK, P., RAWCLIFFE, A. (2015): Meeting the challenges for bioremediation of chlorinated solvents at operational sites: a comparison of case studies. Proceeding of the 13th International UFZ-Deltarex Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources. 9-12 June 2015. Copenhagen. Denmark.

ODSTRANĚNÍ KOVŮ Z DŮLNÍCH VOD BIOLOGICKOU METODOU

Miloslav Slezák, Jiří Palarčík

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail: miloslav.slezak@upce.cz

Důlní vody

Dle zákona č. 44/1988 Sb., o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon), jsou důlními vodami všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových důlních prostorů bez ohledu na to, zda se tak stalo průsakem nebo gravitací z nadloží, podloží nebo boku nebo prostým vtékáním srážkové vody. Při tom důlními prostorami jsou všechna důlní díla a dále vyrubané, zavalené nebo založené prostory v hlubinných dolech, prostory po vytěžení ložiska v lomu, hliništi nebo po těžbě štěrku a písků z vody. Mnohotvárnost forem důlních vod je pravou příčinou problémů s vytvořením jednoduché definice, která by jednoznačně vystupovala v báňské, vodohospodářské, odpadové i environmentální legislativě. Důsledkem uváděné specifické tvorby důlních vod vzniká v jejich hodnocení problém nejen mezirezortní, ale také problém interdisciplinární, například mezi přírodními vědami a technickými (báňskými) vědami.

Horní zákon definuje nakládání s důlními vodami během aktivní fáze báňské činnosti. Tato činnost se dotýká jak horního, tak i vodního zákona - včetně z nich vyplývající další legislativy. Právně zůstává nedořešeno postavení důlních vod v době po ukončení hornické činnosti, tj. po ukončení likvidace dolu, lomu, popř. hliniště. Je zřejmé, že i v tomto období zůstávají důlní vody důlními vodami, protože § 40 odst. 1 horního zákona sice jejich existenci na hornickou činnost váže, ale časově neomezuje. Avšak žádné ustanovení horního zákona se přímo nedotýká problému volného vytékání (nikoli řízeného vypouštění, popř. čerpání) důlních vod ze starých důlních děl po zániku těžební organizace.

Srážení těžkých kovů

Přednáška se zabývá vodami vytékajícími z rudných děl, starých i provozovaných. Z pohledu životního prostředí jsou v nich hlavními kontaminujícími látkami těžké kovy. Jako vhodné postupy k jejich odstranění se používají metody srážecí. Kationty většiny kovů vytvářejí málo rozpustné sloučeniny s těmito látkami:

- a) hydroxidy,
- b) uhličitany,
- c) fosforečnany,
- d) sulfidy (nevznikají sulfidy chromu a hliníku),
- e) TMT-15 (trojsodná sůl trimerkapto s-triazinu), vhodné hlavně pro Ni a Hg.

V praxi se používají hlavně postupy srážení ve formě hydroxidů a sulfidů. Výhodou srážení iontů kovů ve formě sulfidů je mnohem menší rozpustnost ve srovnání s hydroxidy. Pro srážení sulfidů těžkých kovů se používá sulfid sodný. Jeho aplikace však vyvolává řadu problémů spojených s nutností pracovat s přebytkem sulfidu sodného, aby bylo srážení dokonalé. Přítomnost sulfidových iontů ve vodě po odstranění nerozpustných sulfidů těžkých kovů je také nežádoucí. Je nutné je odstraňovat oxidací peroxidem vodíku nebo levněji srážením železitou nebo železnatou solí jako sulfidy železa. Většinou již nevádí přítomnost zbytkových koncentrací Fe^{2+} nebo Fe^{3+} , které se přidají v přebytku a pak se hydrolýzou vyloučí a oddělí jako hydroxid, který již není ve vodě tak škodlivý.

Mikrobiální tvorba sulfidů

Sulfidy však vznikají i mikrobiální redukcí síranů. Mikroorganismy se zapojují do podstatné části známých reakčních procesů, včetně ovlivňování rozpustnosti některých látek. Jejich metabolické produkty se často stávají srážecími činidly pro řadu iontů na straně jedné a na straně druhé mohou výrazně ovlivňovat naopak převod řady látek z fáze pevné do rozpuštěné podoby. Není výjimkou, že se oba uvedené směry různě kombinují a doplňují, neboť uvolnění konkrétních látek z pevné fáze může znamenat vytvoření unikátní směsi nových srážedel. Jako konkrétní případ lze uvést například hydratované železité ionty, sulfan, sloučeniny síry v různých oxidačních stavech apod.

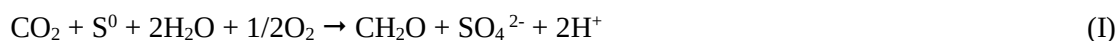
Nejznámějšími existujícími příklady procesů, jimiž je možné srážením imobilizovat řadu toxických kovů, jsou děje spojené s biologickou redukcí síranů, při nichž vznikají širokospektrální srážedla – ionty S^{2-} . Technickou překážkou pak může být podmínka absence kyslíku v prostředí mikroorganismů, které tyto procesy realizují. Jedná se především o sulfát redukující bakterie, které jsou ve velké většině anaerobní. Tyto bakterie produkují ionty S^{2-} , které následně reagují s přítomnými ionty kovů na příslušné sulfidy, většinou nerozpustné ve vodě. Toxický vliv těžkých kovů je tak eliminován.

Zachycení iontů kovů ze znečištěných vod biologickou imobilizací

Popisované technické řešení se týká zařízení pro zachycení iontů kovů biologickou (lithotrofní) imobilizací při nízkonákladovém čištění odpadních vod. Jeho podstata je založena na kombinovatelnosti tří modulů (kolon) se specifickými funkcemi. Činný objem modulů je vyplněn konkrétními náplněmi, které slouží zároveň jako aktivní prvek v imobilizačních procesech, tak také jako nosič mikrobiální biomasy v podobě jejího biofilmu. První modul slouží především k vytvoření optimálních podmínek pro růst síru oxidujících bakterií, např. z rodu *Thiobacillus*. Do modulu je přiváděn roztok živin obsahující např. dusičnany, fosforečnany a hydrogenuhličitanu a stopové prvky. Z prvního modulu kapalina přechází do druhého modulu, kde je v anaerobním prostředí udržováno konsorcium sulfát redukujících bakterií a může být regulováno pH. Třetí modul slouží ke srážení kovů ze znečištěných vod přiváděných současně se směsí srážedel z druhého modulu, přičemž u směsi srážedel z druhého modulu může být na výtok upravováno pH. pH celého systému může být upravováno i vhodnou změnou pH vody určené k čištění.

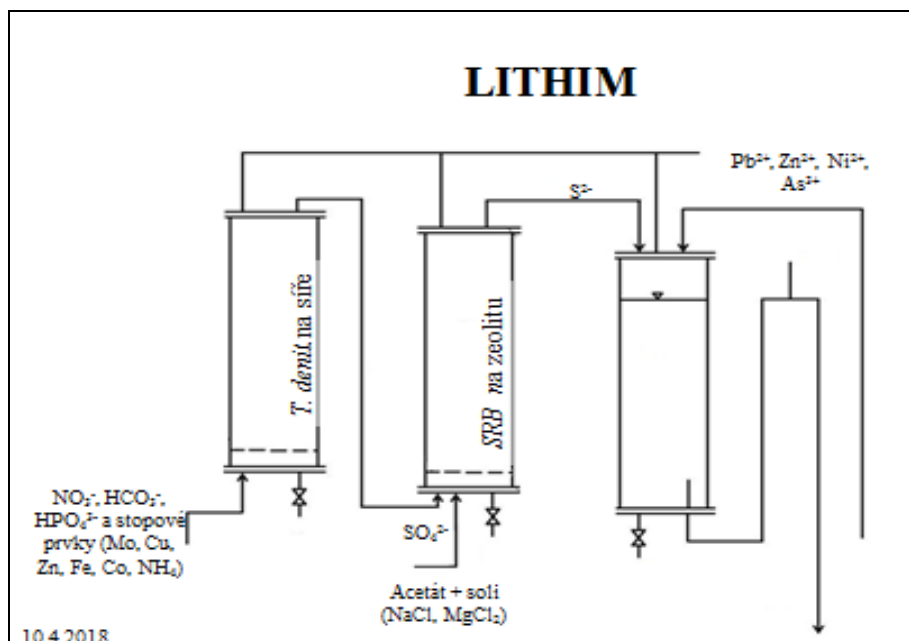
Konkrétně zařízení obsahuje sirný modul, sulfidový modul a imobilizační modul. Sirný modul je naplněn náplní s obsahem granulované síry, pokryté ukotvenými síru oxidujícími bakteriemi (např. *Thiobacillus denitrificans*) produkujícími síranové anionty. Z modulu odtéká roztok síranových aniontů, ústící do druhého, sulfidového, modulu. Ten je naplněn inertní náplní s ukotvenými sulfát redukujícími bakteriemi. Náplň například může být z drceného zeolitu nebo ze slinutého skla ve formě velikostně tříděné drti. Roztok sulfidových aniontů přepadá do imobilizačního modulu, který je bez náplně.

Náplň sirného modulu je pokryta bakteriálním biofilmem síru oxidujících bakterií, např. *Thiobacillus denitrificans*. Bakterie jsou vyživovány roztokem živin. Produkty metabolismu síru oxidujících bakterií, zejména sírany, jsou odváděny do sulfidového modulu. Síru oxidující bakterie oxidují elementární síru podle rovnice (I):



Náplň sulfidového modulu je pokryta bakteriálním biofilmem sulfát redukujících bakterií, které jsou živěny roztokem síranových aniontů, přicházejícím spolu s dalšími případnými produkty metabolismu síru oxidujících bakterií ze sirného modulu. Sulfát redukující bakterie v sulfidovém modulu, zejména kmeny *Desulfobacter hydrogenophilus*, *Desulfovibrio desulfuricans* a *Desulfovibrio vulgaris* přeměňují sírany zejména na sulfidy. Produkty metabolismu sulfát redukujících bakterií jsou odváděny do imobilizačního modulu. pH roztoku síranových aniontů ze sirného modulu je obvykle v rozmezí přibližně od 5,5 do 7,5, přičemž výstup ze sulfidového modulu má hodnotu pH obvykle vyšší, v rozmezí přibližně od 6,0 do 8,0. Odvod kalu a sraženin je umístěn u dna imobilizačního modulu.

Zařízení, nazvané LITHIM, je vhodné pro čištění zejména důlních či obecně průmyslových odpadních vod znečištěných kovovými ionty, jejichž sulfidy jsou ve vodě nerozpustné. Jedná se zejména o ionty kovů vybraných ze skupiny obsahující Pb, Zn, Ni, Cr, As, Cd, Cu, Hg a Ag. Činnost zařízení byla ověřována na kontinuální aparatuře s objemem kolon 3 x 9 litrů, a to s vodami modelovými a i s reálnou odpadní vodou z Voznickej odvodňovací štolne (VOŠ) z oblasti banskoštiavnického rudného revíru, u které je zásadní obsah zinku.



Obr. 1: Schéma zařízení LITHIM

Příklady výsledků

Srážení olova Pb^{2+}

Vstup 45,16 mg/l, nátok 0,64 l/h, výstup 0,10 mg/l, účinnost 99,7 %, rentgenografickou analýzou zjištěno, že vzniká směs PbS , $PbSO_4$, $Pb(OH)_2$.

Srážení zinku Zn^{2+}

Vstup 50,82 mg/l, 0,62 l/h, výstup 3,7 mg/l, účinnost 85 %, rentgenografickou analýzou zjištěno, že vzniká směs ZnS a $CaCO_3$.

Srážení niklu Ni^{2+}

Vstup 42,73 mg/l, 0,71 l/h, výstup 9,6 mg/l, účinnost 60 %, vzniká NiS .

Směsný vzorek Pb^{2+} , Zn^{2+} a Ni^{2+}

Vstup 8,77/19,38/19,01 mg/l, 0,60 l/h, výstup 0,049/0,053/4,79 mg/l, účinnost 99,4/99,7/74,8 %.

Reálná voda z VOŠ

Sledováno srážení zinku Zn^{2+} , vstup 1,65 mg/l, 0,60 l/h, výstup 0,039 mg/l, účinnost 97,6 %, vzniká směs ZnS a $CaCO_3$. Splněn limit pro povrchové vody, který je dle Nariadenia vlády SR č. 210/2010 Z.z. pro Zn 0,077 mg/l.

Srážení arsenu As^{3+}

Vstup 4,78 mg/l, 0,5 l/h, výstup 0,21 mg/l, účinnost 91,0 %, účinnost je silně závislá na pH.

Na aparaturu je udělen užitný vzor č. UV 29821, na technologický postup je podána přihláška vynálezu č. PP50047-2017.

Práce vznikla za podpory projektu TAČR č. TA04020258.

Literatura

- [1] GRMELA A., BLAŽKO A. (2004): Důlní vody a jejich začlenění v legislativě České republiky. <http://slon.diamo.cz/hpvt/2004/Z/Z06.htm>

GEOCHEMICKÝ MODEL VÝVOJE ZMĚN CHEMISMU PODZEMNÍ VODY PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ ŠESTIMOCNÉHO CHROMU POMOCÍ PŮSOBNÍ STEJNOSMĚRNÉHO ELEKTRICKÉHO POLE V PROSTŘEDÍ REAKTIVNÍ KOLONY VYPLNĚNÉ ŽELEZNÝMI PILINAMI

Vendula Ambrožová¹, Jaroslav Hrabal¹, Jaroslav Nosek²

¹MEGA a.s., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, e-mail: vendula.ambrozova@mega.cz,
jaroslav.hrabal@mega.cz

²TU v Liberci, Studentská 1402/2, 460 01 Liberec, e-mail: jaroslav.nosek1@tul.cz

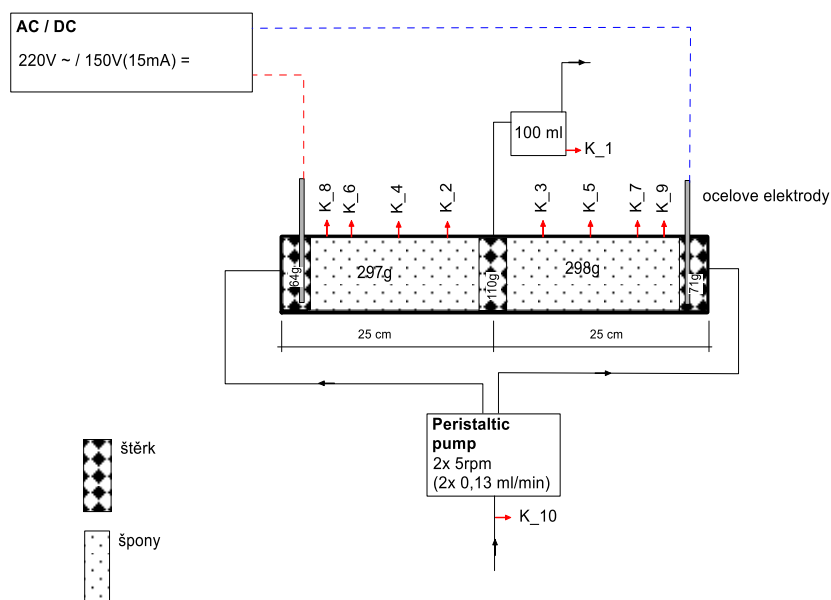
Abstrakt

V příspěvku jsou prezentovány výsledky z pilotního laboratorního experimentu, který studoval vliv působení stejnosměrného elektrického pole na odstranění šestimocného chromu ze saturované zóny horninového prostředí. Experiment probíhal v prostředí průtočné reakční kolony vyplněné železnými pilinami. Byl studován vliv náplně kolony na množství odstraněného chromu z podzemní vody bez zapojeného elektrického proudu a změny ve vývoji chemismu po jeho zapojení. Výsledná data byla vyhodnocena pomocí geochemického modelovacího programu The Geochemist Workbench.

Průběh experimentu

Laboratorní experiment K05 probíhal od 7. 3. do 8. 3. 2017. Běžel 24 hodin bez zapojeného elektrického proudu a následně byl do kolony na dalších 24 hodin zapojen stejnosměrný elektrický proud. Proběhla čtyři kola monitoringu – dvě bez proudu a dvě s proudem.

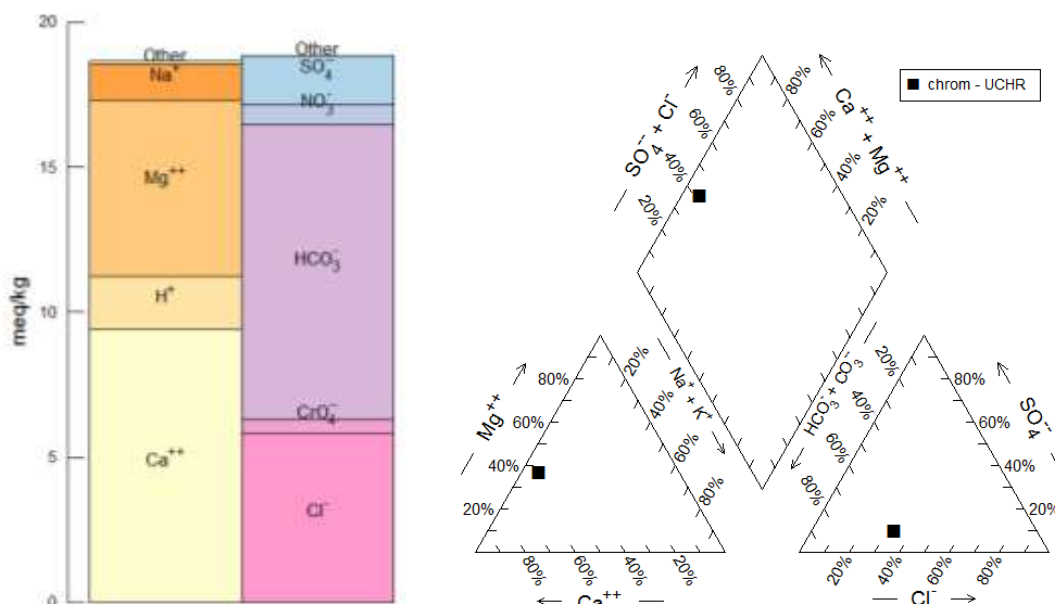
Reaktivní kolona (obr. 1) byla vyplněna směsí písku a železných pilin. Rychlost proudění vody byla 1 m za den. Teplota odpovídala laboratornímu prostředí 20 °C. Kolona obsahovala osm odběrných portů – 4 pro anodový (K_8, K_6, K_4 a K_2) a 4 pro katodový prostor (K_9, K_7, K_5 a K_3), pomocí kterých bylo monitorováno pH, ORP, konduktivita a koncentrace šestimocného chromu. Voda vstupovala do kolony synchronně dvěma porty K_10 z obou vnějších stran a vystupovala středem kolony z portu K_1.



Obr. 1: Schéma kolony

Chemické složení vstupní vody

Podklad pro vytvoření geochemického modelu tvořil úplný chemický rozbor vstupní vody z průmyslové lokality kontaminované šestimocným chromem. Z hydrochemického hlediska se jedná o Ca-HCO₃ podzemní vodu s vysokým podílem Mg a Cl složky a s malým podílem ostatních složek (obr. 2). Dle Piperova diagramu se z genetického hlediska jedná o mělké čerstvé podzemní vody [4]. Studovaný vzorek měl konduktivitu 155 mS/m, což odpovídá antropogenně ovlivněné průmyslové vodě. pH vody bylo 7,19 a Eh 400 mV.



Obr. 2: Chemické složení vstupní vody

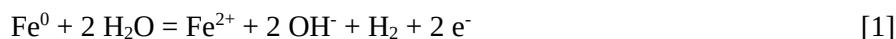
Geochemický model prostředí

Geochemický model byl konstruován v programu The Geochemist's Workbench v. 11, v balíčcích Act2, React a GSS v databázi thermo [2]. Byly vypočítány aktivity jednotlivých specií a pro tyto aktivity byly sestaveny distribuční a stabilitní diagramy. Do stabilitních diagramů byly následně vyneseny hodnoty pH a Eh, které byly naměřeny v průběhu laboratorního experimentu. Působení elektrického proudu na studované prostředí bylo simulováno dotací H⁺ a e⁻ do systému. Celkem bylo pracováno se čtyřmi geochemickými modely (vstup do kolony bez proudu, průběh experimentu v koloně bez proudu, vstup do kolony s proudem a průběh experimentu v koloně s proudem), ze kterých byly vytvořeny stabilitní diagramy pro všechny složky v systému.

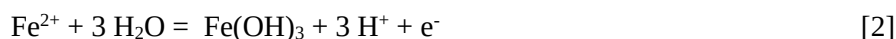
Výsledky

V důsledku toho, že nebylo z technických důvodů reálné provést chemický rozbor vody na výstupu z kolony (malé množství analytu), nebylo možné vytvořit geochemické modely na základě chemického rozboru vody z výstupu. Reakční cesta průběhu experimentu byla proto kontrolována na základě laboratorních Eh, pH, měření konduktivity a analýz Cr⁶⁺, které byly vyneseny v polích stabilitních diagramů a přesně odpovídaly fyzikálně-chemickým vlastnostem systému v průběhu experimentu. Výsledky modelování byly před závěrečnou interpretací porovnány s ověřenými informacemi dostupnými v literatuře [1,3,5].

V koloně docházelo ke korozi Fe⁰, které bylo následně využíváno jako redukční činidlo podle rovnice



a následně



to uvolnilo dostatečné množství elektronů, aby se mohl Cr⁶⁺ redukovat na Cr³⁺ podle rovnice



respektive



- Kolona bez proudu

Vynesením laboratorně naměřených dat do pole stabilitního diagramu bylo prokázáno, že v systému dochází k redukci Cr⁶⁺ na Cr³⁺ nezávisle na pH systému. Ze snižování konduktivity roztoku během

prostupu vody kolonou (obr. 3) lze usuzovat, že vzájemnou interakcí rozpuštěných ionů s obsahem kolony docházelo ke srážení krystalické fáze. V prvním kole monitoringu došlo k úplnému odstranění šestimocného chromu, což bylo možné pozorovat na odběrových portech 2 a 3. V následném kole již k úplnému odstranění chromu z roztoku nedošlo. Lze předpokládat, že z roztoku nebyl odstraněn všechny šestimocný chrom z důvodu vyčerpání redukční kapacity výplně kolony, respektive pasivace povrchu železných pilin vysráženou minerální fází a omezení rozpouštění Fe ionů. Každý následný experiment v tomto uspořádání by vedl k horším výsledkům.

K05/1	pH	Eh	konduktivita	Cr ^{VI}		K05/2	pH	Eh	konduktivita	Cr ^{VI}
	–	[mV]	[μS/cm]	[mg/l]			–	[mV]	[μS/cm]	[mg/l]
K05/1 -10	7.42	346.6	1471	12.70	vstup	K05/2 -10	7.42	347	1471	12.70
K05/1 -8	7.45	300.1	1451	9.39		K05/2 -8	7.44	308.8	1457	10.46
K05/1 -6	7.44	257.6	1450	7.79		K05/2 -6	7.44	255.4	1440	8.96
K05/1 -4	7.48	176.4	1414	2.24		K05/2 -4	7.48	211.8	1435	5.76
K05/1 -2	7.37	134.5	1387	0.00		K05/2 -2	7.52	163.6	1423	3.68
K05/1 -1	7.15	128.9	1452	1.39	výstup	K05/2 -1	7.31	231.8	1426	2.56
K05/1 -3	7.32	169	1378	0.00		K05/2 -3	7.53	177	1409	1.87
K05/1 -5	7.49	164	1405	2.35		K05/2 -5	7.48	117.5	1430	4.48
K05/1 -7	7.51	222	1423	5.76		K05/2 -7	7.49	240.7	1434	7.58
K05/1 -9	7.51	269.1	1433	7.04		K05/2 -9	7.50	253.3	1432	8.54
K05/1 -10	7.42	346.6	1471	12.70	vstup	K05/2 -10	7.42	347	1471	12.70

Obr. 3: Výsledky kolonového experimentu K05/1,2 bez zapojeného elektrického proudu

- Kolona s proudem

Na základě výsledků měření fyzikálně-chemických vlastností, je vývoj v koloně podobný kolům bez zapojeného proudu. Na rozdíl od fyzikálně-chemických vlastností byl ovšem ve studovaném prostředí během obou částí experimentu zásadní rozdíl v koncentraci šestimocného chromu (obr. 4). K velkým rozdílům docházelo i při porovnání efektivity redukce Cr⁶⁺ v anodové a katodové části kolony.

K05/3	pH	Eh	konduktivita	Cr ^{VI}		K05/4	pH	Eh	konduktivita	Cr ^{VI}
	–	[mV]	[μS/cm]	[mg/l]			–	[mV]	[μS/cm]	[mg/l]
K05/3 -10	7,48	414,1	1463	12,70	vstup	K05/4 -10	7,53	371,4	1428	12,70
K05/3 -8	7,24	-61,7	1291	0,00		K05/4 -8	7,29	-72,9	1341	0,00
K05/3 -6	7,34	-50,8	1295	0,00		K05/4 -6	7,52	26,4	1345	1,60
K05/3 -4	7,43	-65,2	1309	0,00		K05/4 -4	7,43	-37	1340	0,91
K05/3 -2	6,90	-106,8	1344	0,00		K05/4 -2	7,11	-84	1339	0,00
K05/3 -1	6,99	-126,3	1321	0,00	výstup	K05/4 -1	7,01	-102,2	1307	0,00
K05/3 -3	7,73	-85,5	1327	1,33		K05/4 -3	7,53	-82,1	1360	3,20
K05/3 -5	7,55	47,5	1374	4,80		K05/4 -5	7,50	36,1	1416	6,30
K05/3 -7	7,41	137,1	1425	7,26		K05/4 -7	7,51	122	1440	8,22
K05/3 -9	7,40	175,8	1399	8,75		K05/4 -9	7,47	133,4	1422	9,18
K05/3 -10	7,48	414,1	1463	12,70	vstup	K05/4 -10	7,53	371,4	1428	12,70

Obr. 4: Výsledky kolonového experimentu K05/3,4 se zapojeným elektrickým proudem

Ze stabilitních diagramů na obrázku 5 vyplývá, že ihned po spuštění experimentu bylo dosaženo redukce Cr⁶⁺ (specie CrO₄²⁻) na Cr³⁺ (specie Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃) a stabilita Cr v systému byla určována rovnováhou mezi Cr(OH)₂⁺ a Cr(OH)₃ podle rovnice



Stabilita celého systému byla určována rovnováhou mezi Cr₂O₃ a hydroxidy železa, na které se trojmocný chrom pravděpodobně sorboval nebo v roztoku tvořil nerozpustné koloidní hydroxidy. Tento proces není možné v GWB zachytit. Minerál FeCr₂O₄, který nabízí GWB jako vhodnou krystalickou fází (podle rovnice 6), je chromit, který vzniká primárně v magmatitech, nicméně při oxidaci nanoželeza

byl prokázán výskyt magnetitu, který má s chromitem identickou krystalografickou strukturu. Je tedy možné připustit i vstupování Cr^{3+} do mřížky magnetitu, kde může zastupovat Fe^{3+} .



- Katodový prostor

Co se týče fyzikálně-chemických parametrů i výsledků postupného odstraňování Cr^{6+} z prostředí se katodový prostor do značné míry podobal koloně bez zapojeného proudu. Docházelo k postupnému snižování množství chromu v koloně směrem k výstupu, a také byl v prvním kole úbytek Cr^{6+} větší než v kole druhém. Eh systému se na rozdíl od K05/1 a K05/2 posouvalo do redukčnější oblasti, pH se zásadně neměnilo (obr. 5). Šestimocného chromu bylo při prvním monitoringu odstraněno více než při monitoringu bez proudu. V katodovém prostoru docházelo k omezenému rozpouštění železných pilin z důvodu katodové ochrany částic. Docházelo zde k rozkladu vody podle rovnice



Při tomto procesu byly z prostředí částečně odebírány elektrony, ale přesto docházelo ke snižování redoxního potenciálu. Přebytek volných elektronů dotovaných zapojením stejnosměrného proudu zamezil korozi Fe^0 na Fe^{2+} a to vedlo k nedostatečné redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} .

- Anodový prostor

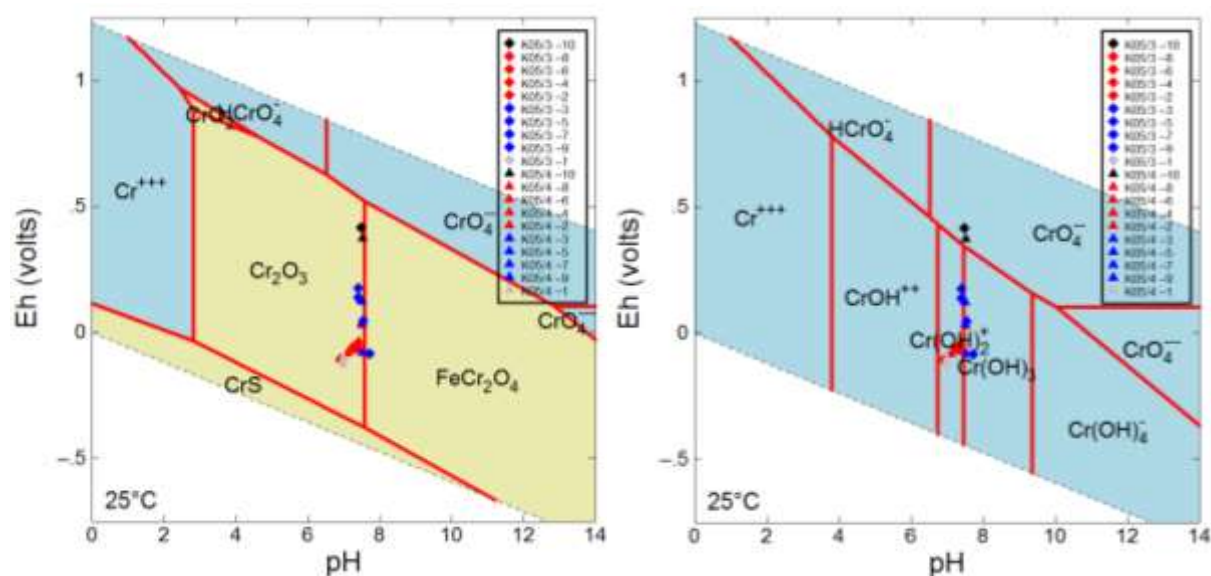
V anodovém prostoru došlo k výraznějšímu poklesu pH i Eh než ve všech předchozích případech. K poklesu pH došlo v důsledku oxidace vody podle rovnice



Tento proces přispívá k aerobní korozi náplně kolony a k uvolňování většího množství Fe^{2+} do roztoku podle rovnice



K následnému snížení redoxního potenciálu v prostoru anodové části kolony došlo na základě uvolnění vysokého množství Fe^{2+} do roztoku, které současně sloužilo, společně s volnými e^- , jako činidlo pro redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} .



Obr. 5: Stabilitní pH-Eh diagram pro sloučeniny chromu s vynesnými body z laboratorních měření z K05/3 a K05/4 (A): voda na vstupu do kolony; (B): obrázek A s odkrytou krystalickou fází

V anodovém prostoru došlo k mírnému posunu pH. Bez úplného chemického rozboru výstupní vody nebylo možné určit, zda to bylo způsobeno pouze změnami v důsledku působení elektrického proudu a tudíž, zda linie, která určuje stabilitu Cr v systému rovnováhou mezi Cr_2O_3 a FeCr_2O_4 , by se posunula na bod výstupu vody z kolony, nebo zda by došlo ke změně v poli diagramu.

Závěr

Princip geochemických reakcí v koloně bez proudu spočíval v postupném rozpouštění elementárního železa a v jeho oxidaci na trojmocné železo. Po vyčerpání kyslíku a dalších oxidovaných látek byl jako oxidant využitý Cr^{6+} . Interakcí s vodou došlo k uvolňování redukující látky z náplně kolony, kde bylo hlavním redukčním činidlem Fe^{2+} . V průběhu experimentu došlo k pasivaci povrchu Fe pilin vysráženými minerály. S dalším provozováním kolony klesala účinnost reaktivní náplně. Relativně vysoká rychlost pasivace reakční náplně je hlavním omezujícím faktorem nasazení reaktivních bran v praxi.

Princip geochemických reakcí v koloně se stejnosměrným proudem spočíval v potlačení výše uvedeného efektu v katodové části z důvodu protekce rozpouštění Fe. Nebylo zde dosaženo stejného množství zredukovaného chromu jako v koloně bez proudu, jelikož Fe neinteraguje s okolním prostředím v důsledku katodové ochrany částic. Efektivita reakce Cr^{6+} s elektrony dotovanými elektrickým polem je ekvivalentní částečně pasivované reaktivní náplni. V anodové části byl naopak efekt redukce Cr^{6+} výrazně urychlený zvýšenou aerobní korozi náplně kolony podporovanou oxidací vody, uvolňováním e^- do prostředí a také rozpouštěním elektrody. Zvýšený obsah rozpuštěného Fe^{2+} ve svém důsledku vedl při jeho další oxidaci k prohloubení redukčních podmínek v anodové části kolony a k rychlejší redukci Cr^{6+} na nerozpustné sloučeniny. Primárním geochemickým procesem moderujícím redukci Cr^{6+} je tak oxidace Fe^{2+} ionu. Elektrochemická podpora reaktivních bran se tak jeví jako vysoce perspektivní metoda optimalizace provozu reaktivních bariér.

Po skončení experimentu nebyla analyzována výplň kolony, nelze tedy s jistotou říci, v jaké formě se v prostředí kolony vyskytoval chrom po jeho redukci na trojmocný. Dle registru znečišťování [3] se Cr^{3+} silně váže na záporně nabitě půdní částice, proto jen malá část proniká z půdy do podzemních vod. Ve vodě se většina Cr^{3+} váže na částice nečistot (nerozpuštěných látek) a spolu s nimi klesá ke dnu, velká část nenasorbovaného Cr^{3+} tvoří nerozpustné koloidní hydroxidy. V prostředí kolony se elektrony uvolňovaly jak při samotné korozi Fe, tak při vzniku hydroxidu železitého $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Převážná část Cr^{3+} se tak ve vodě mohla vázat na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a část nenasorbovaného Cr^{3+} mohla tvořit nerozpustné koloidní hydroxidy, které nebyl geochemický model schopen zohlednit.

Pokud by byla uvažována stabilnější krystalická fáze, je zde teoretická možnost vzniku

- hydroxidů Fe a Cr, s finální minerální fází goetit (FeOOH) – gyaninit (CrOOH). Jedná se o izomorfní minerály, kde Cr^{3+} může ve struktuře nahrazovat Fe^{3+}
- podvojně oxidy Mg, Fe a Cr. V případě vzniku magnetitu ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) je možné uvažovat o koprecipitaci Cr do jeho struktury a vzniku až chromitu $\text{FeCr}_2^{3+}\text{O}_4$. Jedná se sice o spinelidy, které vznikají primárně v magmatitech, nicméně při oxidaci nanoželeza byl výskyt magnetitu prokázán. Je tedy možno připustit i přestup Cr do mřížky magnetitu
- $\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_3$ (chromová zeleň), ve vodě je za neutrálního pH nerozpustný. Průmyslově se vyrábí redukcí oxidu chromového.

Použití stejnosměrného elektrického proudu v kombinaci se železnými pilinami se prokázalo jako velmi účinná metoda odstranění šestimocného chromu z podzemní vody.

Poděkování

Tato práce je realizována za podpory prostředků Technologické agentury České republiky, v rámci projektu TE01020218 „Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd“.

Literatura

- [1] BARTHELMY, D. (2017): Mineral Species containing Chromium. Mineralogy database [online]. [cit. 2017-08-22]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>.
- [2] BETHKE, C., M., (2008): Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling, Cambridge University Press, Cambridge.
- [3] CENIA a Ministerstvo životního prostředí (2017): Integrovaný registr znečišťování - Chrom a sloučeniny (jako Cr) [online]. [cit. 2017-08-22]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/60>.
- [4] PAČES, T. (1982): Základy geochemie vod. 1. vydání. Academia, Praha.
- [5] STRUNZ, H. (1978): Mineralogische Tabelle. Eine Klassifizierung der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage. Mit einer Einführung in die Kristallchemie. 7. vydání. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, Leipzig.

NÁVRH IN SITU SANACE PRO LOKALITU ZNEČIŠTĚNOU CHROMEM

Slavomír Mikita, Petr Lacina, Jan Bartoň

GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: mikita@geotest.cz

Klíčová slova: chrom, kontaminace, zemina, podzemní voda, analýza rizika, sanace.

Úvod

Zájmová lokalita se nachází v Jihomoravském kraji, v okrese Brno-město, v katastrálním území Líšeň, v jeho jihozápadní části. Konkrétně se jedná o bývalou chromovnu v historickém výrobním areálu Zetor mezi Stránskou skálou a Bílou horou (obr. 1). V areálu vždy dominovala především strojírenská výroba. Zájmové území v současnosti patří mezi oblasti typu brownfield, což je termín označující opuštěná území s rozpadajícími se obytnými budovami, nevyužitými dopravními stavbami a nefunkčními průmyslovými objekty. Podle platné územně plánovací dokumentace se i nadále v prostoru předmětné lokality předpokládá průmyslové využití – jedná se o plochy výroby a skladování.

Chromovna byla součástí většího souhalí tvořeného halami ozn. od severu k jihu jako hala č. 2 (automatárna), hala č. 22 (kalírna) a hala č. 3 (nářaďovna). V chromovně se prováděno galvanické pokovování nástrojů od roku 1950.

Na zdech objektu se od 90. let začaly objevovat mohutné výkvěty chromových solí (obr. 2). V průběhu let 2015 až 2016 bylo souhalí v okolí chromovny strženo. Z důvodu omezení migrace kontaminace do horninového prostředí bylo zachováno torzo chromovny, která byla součástí haly č. 22 (kalírna).

Z dřívějších průzkumných prací byly pro předmětnou lokalitu nejdůležitější poznatky o kontaminaci získány účelovým průzkumem lokality s doplněním ekologického auditu (Lánik, 1994), subjektem Geos Brno, který na lokalitě prováděl sanační práce v oblasti skladu olejů (Minol a Konečný, 1997), ze studie společnosti Aquaprotec, s.r.o., zabývající se ochranou podzemních vod na území areálu (Kuchovský a Pelikán, 1997), z výsledků průzkumných prací provedených firmou HYDROSAN (Merta a Mertová, 2003), při průzkumu míry kontaminace a analýzy rizika provedeném spol. GEOtest v r. 2006 (Čáslavský a Wohlgemuthová, 2006) a v r. 2015 (Dvořák a Barson, 2015) a během prací v rámci výzkumného projektu TAČR s názvem pod akronymem Nanobiowat v průběhu roku 2016.

Cílem prováděného geologického průzkumu na lokalitě bylo získání podkladů pro vypracování aktualizované analýzy rizika, ověření kontaminace horninového prostředí a podzemní vody a na základě výsledků pak navrhnout efektivní sanační řešení.

Metodika a výsledky průzkumu s analýzou rizika

Na lokalitě realizovány následující práce:

- vrtné práce – 5 hydrogeologických vrtů s hloubkou do zastižení povrchu nepropustného neogenního podloží, nevystrojené sondy pro účely posouzení plochy po demolici výrobních hal (pod úroveň navozené zeminy i bývalých podlah),
- vzorkovací práce (zeminy, voda) – vzorky zeminy byly ve dvou vrtech odebrány intervalově s cílem specifikovat prostupnost chromu v horninovém prostředí s hloubkou,
- laboratorní práce – v zeminách i v podzemní vodě byly analyzovány ukazovatele: $\text{Cr}_{\text{celk.}}$, Cr^{6+} , As, Pb, Zn, ClU, $\text{C}_{10}\text{--C}_{40}$, PAU a TOC,
- geodetické práce.

Při zpracování analýzy rizik bylo postupováno dle norem a právních předpisů, které jsou platné a závazné pro dané činnosti:

- Zákon č. 62/1988 Sb., o geologických pracích (v platném znění), § 2, odst. 1, písm. g) zjišťování a odstraňování antropogenního znečištění v horninovém prostředí. Jedná se o etapu doplňkového průzkumu a aktualizace analýzy rizika.
- Průzkumné práce byly provedeny v souladu s vyhláškami MŽP č. 368/2004 Sb., o geologické dokumentaci, a č. 369/2004 Sb., o projektování, provádění a vyhodnocování geologických prací.

Jejich realizace je v souladu s „Metodickým pokynem č. 13“ pro průzkum kontaminovaného území (Věstník MŽP 2005, částka 9, s. 42–76) – kategorie B.

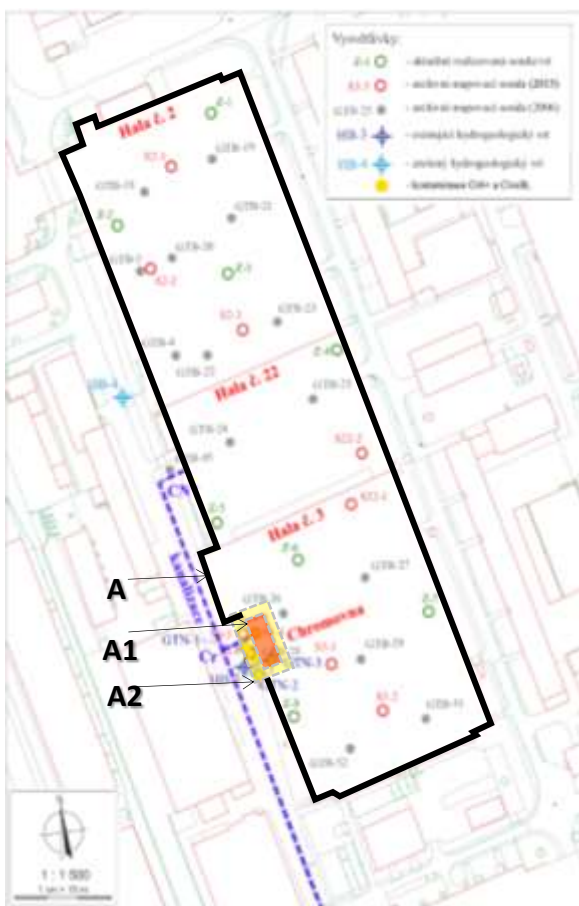
- Samotný postup zpracování aktualizace analýzy rizik byl proveden podle „Metodického pokynu č. 1 Ministerstva životního prostředí pro analýzu rizik kontaminovaného území“ z ledna 2011.
- Vzorovací práce byly realizovány v souladu s metodickým pokynem MŽP „Vzorovací práce v sanační geologii“ z roku 2007.

V rámci průzkumu pro účely aktualizace analýzy rizika byly zjištěny tyto skutečnosti:

- *Kontaminace zemin uhlovodíky C10-C40* v koncentracích indikujících znečištění nebyly v minulosti ani aktuálně zjištěny.
- *Kontaminace zemin látkami typu PAU* v koncentracích indikujících znečištění byla v minulosti i aktuálně zjištěna jako lokální znečištění, a to zejména benzo(a)pyrenem, benzo(a)anthracenem, benzo(b)fluoranthénem a indenopyrenem v prostoru hal č. 2 a 22 a v prostoru a okolí chromovny. Tyto látky vznikají při spalovacích procesech uhlovodíků, ale jsou také přirozenou součástí zejména tzv. těžších uhlovodíků (motorová nafta, dehet, asphalt apod.), které byly ve výrobě používány. Celkové množství sumy dominantních PAU je na celé zájmové ploše cca 2,7 ha max. 1 t.
- *Kontaminace zemin As a Pb* nebyla zjištěna v takových koncentracích, které by ve smyslu metodického pokynu MŽP z r. 2013 (Indikátory znečištění) indikovaly významné znečištění.
- *Kontaminace zemin šestimocným a celkovým chromem* byla ověřena pod chromovnou a v jejím nedalekém okolí. Odhad celkového množství Cr^{6+} v zeminách je okolo 2 t, přičemž 1,99 t je přítomno v oblasti ozn. jako A1 (přímé podloží chromovny) a zbytek v oblasti ozn. A2 (okolí chromovny) (obr. 3). V zeminách saturované zóny mimo tyto oblasti je chrom přítomen pouze v trojmocné formě.
- V podzemní vodě byla zaznamenána přítomnost PCE pouze v jednom vrtu vzdáleném od areálu cca 300 m ve směru proudění. Míra této kontaminace nepřekračuje hodnotu indikátoru znečištění markantně a rizika jejího šíření byla již řešena v rámci AAR z roku 2006. *Závažnou kontaminaci podzemní vody představuje přítomnost šestimocného chromu v podloží a okolí chromovny*, jehož koncentrace překračovaly indikátory znečištění mnohonásobně. Šestimocný chrom byl přítomen pouze ve vrtech v blízkosti chromovny. Dále od zdroje znečištění byl průzkumem ověřen pouze trojmocný chrom.

Šíření kontaminantů v nesaturované zóně se ve většině případů uskutečňuje infiltrací atmosférických srážek do míst, kde se tyto látky nacházejí, jejich rozpuštěním a následnou migrací v rozpuštěné formě směrem k hladině podzemní vody. V současnosti již vzhledem k uzavření výroby nehrozí další úniky nebezpečných látek, nicméně se současně přítomné kontaminanty v horninovém prostředí mohou dále gravitačně pohybovat směrem k hladině podzemní vody. To platí především o Cr^{6+} , který je ve vodě vysoce rozpustný, nicméně se poměrně rychle redukuje na Cr^{3+} , který velmi rychle hydrolyzuje za vzniku velmi špatně rozpustných sloučenin.

Šíření kontaminantů v saturované zóně se týká zejména chromu, v oblasti bývalé chromovny dominuje šestimocný chrom a dále od zdroje znečištění pak trojmocný chrom. Zvýšené koncentrace Cr^{3+} jsou v současné době detekovány cca 700 m od zdroje znečištění. V podzemní vodě, cca 300 m od zdroje, byly ověřeny mírně zvýšené koncentrace látek PCE. U Cr^{6+} ani u PCE nebylo v těchto okrajových místech evidováno překročení hodnot indikátorů znečištění. Kontaminace PCE byla nízká, ale byla nalezena ve všech vzorkovaných vrtech, což je důkaz o hydraulické spojitosti všech vzorkovaných vrtů, zejména pak přetoku podzemní vody z kvartérního do terciárního kolektoru a tím ohrožení značné zásobnosti podzemní vody. Rychlost migrace kontaminantů s podzemní vodou je primárně ovlivňována advekcí. Reálnou rychlost šíření kontaminace však ovlivňuje řada parametrů, jako je sorpce, oxidačně-redukční podmínky, rozpad, disperze, retardace apod. Konkrétně v případě migrace Cr s podzemní vodou hraje významný vliv pH a redox potenciál vody, který ovlivňuje stabilitu jednotlivých forem Cr. Šestimocný chrom, který je za normálních podmínek vysoce rozpustný, je již ve slabě kyselém prostředí (které na lokalitě převládá) nestabilní. V kyselých podmínkách je stabilní pouze při velmi vysokých hodnotách redox potenciálu (nad 500 mV). V reálných podmínkách, které na lokalitě panují, se velice rychle redukuje na Cr^{3+} , který se hydrolyzuje na hydroxid chromitý, který je za běžných podmínek ve vodě nerozpustný. V souvislosti s jinými potenciálními, dosud neidentifikovanými zdroji znečištění, které se mohou v areálu bývalého průmyslového areálu nacházet, mohou vyplývat určité nejistoty, zejména pokud jde o původ znečištění v oblasti jižně od zdroje znečištění.



Obr. 3: Zájmové území s rozdělením kontaminovaných zón



Obr. 1: Torzo bývalé chromovny



Obr. 2: Výkvěty Cr-solí na stěnách chromovny

V rámci procesu hodnocení rizika byl zjištěn vysoký koeficient nebezpečnosti pro:

- pracovníky, kteří by prováděli demoliční práce objektu chromovny, a to v případě nepoužití ochranných pomůcek (rukavice, respirátor apod.),
- pro dospělé i dětské rezidenty v rámci hypotetického scénáře občanské zástavby. Tím je potvrzena nemožnost použití předmětné oblasti pro obytné účely v současném stavu.

Nápravná opatření

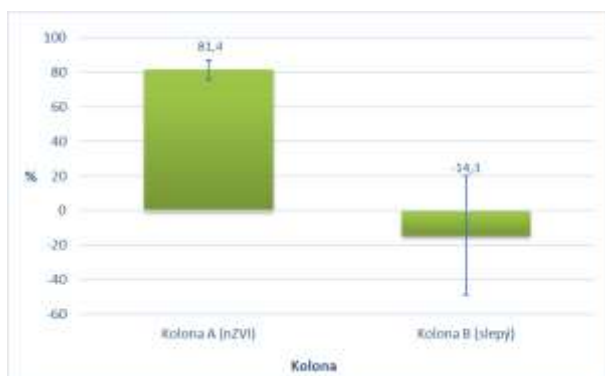
V současnosti již vzhledem k uzavření výroby nehrozí další úniky nebezpečných látek, nicméně se současně přítomné kontaminanty v horninovém prostředí mohou dále gravitačně pohybovat směrem k hladině podzemní vody. I přesto, že zájmové území má charakter brownfieldu, je z hlediska dlouhodobé ochrany životního prostředí v širší oblasti vhodné zamezit dalšímu průniku kontaminace do horninového prostředí a minimalizovat míru a rozsah kontaminace podzemní vody šestimocným chromem v okolí chromovny.

Nápravná opatření vedoucí k dosažení sanačních cílů pozůstávají z následujících kroků: 1. demolice chromovny, 2. odstranění vrstvy kontaminované zeminy pod budovou chromovny, 3. izolace dna výkopu a zasypání výkopu do úrovně terénu, čištění podzemní vody pomocí pasivní nebo navíc aktivní sanační technologie; a) pasivní přístup – vytvoření reakční bariéry k redukci kontaminace (in-situ), b) aktivní přístup – cirkulační sanační čerpání kontaminované podzemní vody a její čištění, 4. monitorování účinnosti sanace podzemní vody.

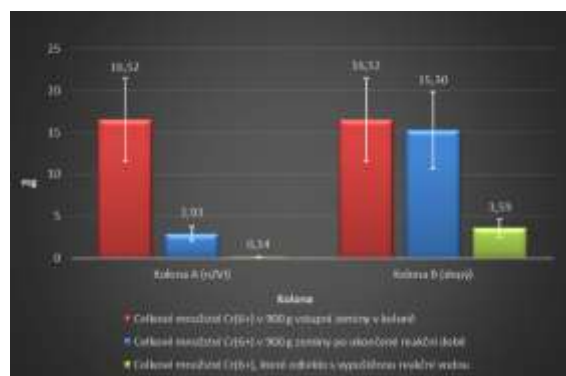
Vzhledem k navrhované sanaci byly prováděny laboratorní experimenty. Účelem laboratorních testů bylo zjistit účinnost nanočástic nulamocného železa (nano zero-valent iron – nZVI) při redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} a jeho stabilizaci v horninovém prostředí. Za tímto účelem byl realizován kolonový test, kdy dvojice uzavíratelných skleněných kolon (výška 40 cm, průměr 5 cm) byla naplněna cca 900 g zeminy z dané lokality kontaminované Cr^{6+} . Obě kolony byly poté uzavřeny a zavodněny kohoutkovou vodou. Po cca 24 hodinách byla zahájena *1. fáze experimentu*, kdy do jedné z takto připravených kolon (kolona A)

bylo nadávkováno cca 50 ml vodné suspenze nZVI o koncentraci cca 5 g nZVI/l. Suspenze byla naaplikována do různých výškových úrovní pomocí skleněné pipety. Kolona tak měla simulovat saturovanou zónu horninového prostředí. Druhá kolona (kolona B) sloužila jako slepý pokus, kde nedošlo k aplikaci suspenze, ale pouze k naplnění 50 ml čisté vody. Kolony se nechaly stát po dobu 22 dnů. Po této době byla přebytečná voda z obou kolon odpuštěna a analyzována. Následně byla zahájena 2. fáze experimentu, kdy zemina z kolony, kde bylo aplikováno nZVI, byla vysušena, rozdělena na 4 stejné hmotnostní podíly a každý z nich byl promyt 200 ml různě upravené vody: 1) kohoutková voda bez úpravy (označeno jako A1), 2) kohoutková voda s upraveným pH (3,5) (označeno jako A2), 3) kohoutková voda s přídavkem 1 ml H₂O₂ (35 %) (označeno jako A3), 4) kohoutková voda s upraveným pH (3,0) + přídavek 1 ml H₂O₂ (35 %) (označeno jako A4). Účelem této fáze experimentu bylo zjistit podmínky, při kterých může dojít ke zpětné oxidaci Cr³⁺ na Cr⁶⁺ a desorpci zpět do vodné fáze. Jinými slovy byla sledována míra stability zredukované formy v horninovém prostředí.

Během obou fází experimentu byly průběžně prováděny analýzy jak zeminy, tak reakčních i promývacích vod. Na základě výsledků bylo zjištěno, že nZVI zredukovalo Cr⁶⁺ přítomný v zemině až z 81,4 % (v koloně A), zatímco během slepého pokusu nebyla pozorována žádná redukce přítomného Cr⁶⁺ (graf 1). Současně bylo pozorováno, že v případě kolony A (s obsahem nZVI) nebyl detekován téměř žádný Cr⁶⁺ v odpuštěné vodě během 1. fáze experimentu (graf 2), což opět svědčí o tom, že došlo k redukci chromu a jeho sorpci v horninovém prostředí.

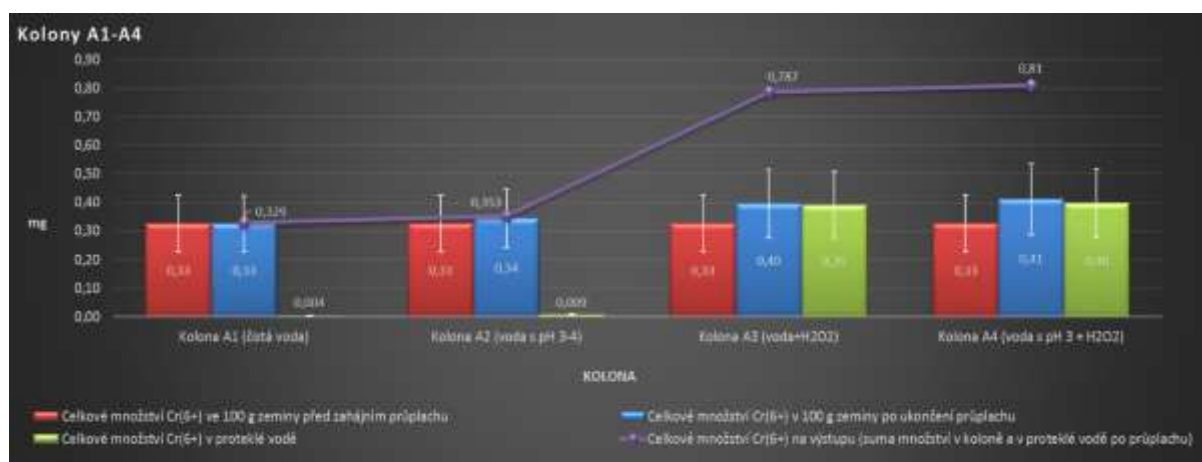


Graf 1: Účinnost přeměny (redukce) Cr⁶⁺ na Cr³⁺ během 1. fáze experimentu



Graf 2: Celkové množství Cr⁶⁺ obsažené v zemině jednotlivých kolon před zahájením a po ukončení 1. fáze experimentu a ve vypuštěné reakční vodě

V případě, kdy zemina s redukováným a nasorbovaným chromem byla proplachována pouze čistou a kyselou vodou, nedošlo téměř k žádnému výplachu Cr⁶⁺ ani k nárůstu jeho koncentrace v zemině, tedy ke zpětné oxidaci z Cr³⁺ na Cr⁶⁺. Změna byla pozorovatelná až v případech, kdy bylo v průplachové vodě přítomno oxidační činidlo. Po průtoku vody s obsahem oxidačního činidla došlo k nárůstu obsahu Cr⁶⁺ jak v zemině, tak i v proteklé vodě. Konečný stav tedy znamenal vyšší koncentrace Cr⁶⁺ než na počátku (graf 3). Z toho je patrné, že téměř výhradně se s vodou uvolňuje Cr⁶⁺. Lze tedy usoudit, že čistá ani okyselená voda nebudou mít výrazný vliv na zpětnou oxidaci redukované formy chromu a její uvolnění z horninového prostředí, avšak přítomnost oxidačního činidla již ano.



Graf 3: Celkové množství Cr^{6+} obsažené jak v zemině před zahájením a po ukončení průplachu, tak i v proteklé vodě v závislosti na typu upravené průplachové vody; testy se zeminou z kolony A (nZVI)

Aby došlo k porušení stability a uvolnění chromu z horninového prostředí, musí dojít k jeho oxidaci, která však nastává až za přítomnosti silných oxidačních činidel. Maximálně mohou nastat změny v hodnotách pH, avšak ty na zpětnou oxidaci chromu nemají vliv, jak bylo v testech prokázáno. Navíc při aplikaci nZVI budou hrát významnou roli rovněž hydratované oxidy železa (vznikající postupnou oxidací nZVI), které jsou schopné díky svému kladnému náboji sorbovat i šestimocný chrom v podobě aniontů v kyselém prostředí.

Závěr

V zájmovém území byla zhodnocena míra a rozšíření znečištění v horninovém prostředí. Původ některých kontaminantů může souviset se šířením znečištění z jiných částí průmyslového areálu (např. PCE). Oblast chromovny se prokázala jako jednoznačný zdroj znečištění chromu v nesaturované i saturované zóně horninového prostředí. Na základě hodnocení rizika bylo navrženo zamezit dalšímu průniku kontaminace do životního prostředí a minimalizovat míru a rozsah kontaminace podzemní vody šestimocným chromem v okolí chromovny. Navrhované sanační řešení vychází z poznatků o šíření chromu v zájmovém území, kdy oxidací vody se Cr^{6+} redukuje na Cr^{3+} , přičemž dochází k jeho sorpci v horninovém prostředí. Pomocí série kolonových testů v laboratoři bylo prokázáno, že aplikace nZVI na redukci Cr^{6+} a jeho stabilizaci v horninovém prostředí se jeví jako velmi efektivní přístup k řešení problematiky na dané lokalitě.

Literatura

- [1] ČASLAVSKÝ, M., WOHLGEMUTHOVÁ, H. 2006: Brno – Zetor, aktualizace analýzy rizik. GEOTest Brno, a.s.
- [2] DVOŘÁK, V., BARSON, P. 2015: Průzkum míry kontaminace v prostoru hal č. 2, 22 a 3. GEOTest, a.s.
- [3] KUCHOVSKÝ, T., PELIKÁN, V. 1997: Zpráva o ochraně podzemních vod na území areálu a.s. Zetor za rok 1997.
- [4] LÁNÍK, I. 1994: Účelový průzkum a doplněk ekologického auditu. GEOTest Brno, a.s.
- [5] MERTA, S., MERTOVÁ, J. 2003: Závěrečná zpráva o výsledcích průzkumných prací provedených v areálu firmy Zetor, a.s. (u objektu číslo 2). Ing. Stanislav Merta – HYDROSAN.
- [7] MINOL, V., KONEČNÝ, F. 1997: Brno – Zetor, sklad olejů – sanační práce. Geos Brno
- [8] KUCHOVSKÝ, T., PELIKÁN, V. 1997: Zpráva o ochraně podzemních vod na území areálu a. s. Zetor za rok 1997. Aquaprotec, s. r. o.

ŘÍZENÍ SANACE LAGUN OSTRAMO V OSTRAVĚ NA ZÁKLADĚ MONITORINGU OVZDUŠÍ

Roman Jerie¹, Lucie Hellebrandová², David Kiča²

¹⁾AVE CZ odpadové hospodářství s.r.o., Pražská 38a, 102 00 Praha 10, e-mail: roman.jerie@ave.cz

²⁾Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Partyzánské náměstí 7, 702 00 Ostrava

Společnost AVE CZ odpadové hospodářství s.r.o. (dále též „AVE CZ“) je realizátorem veřejné zakázky s názvem „Nápravná opatření – Laguny Ostramo, nadbilanční kaly, 1. realizační etapa“ (dále též „NOLO“). Zahájení prací v Ostravě předcházelo dlouhý legislativní proces. Již pro výběrové řízení musely být jako součást nabídky předloženy tzv. Realizační projekt a Oznámení EIA včetně kladného stanoviska MŽP k tomuto projektu. Stanovisko MŽP bylo vydáno v září roku 2015. Byl to první krok, který byl nezbytný k pokračování sanace lagun Ostramo. Ta byla přerušena koncem roku 2011 a znovuzahájena až o 6 let později, v roce 2017.

Předmětem zakázky je odtěžení, vymístění a odstranění/využití tzv. nadbilančních kalů v množství cca 90.000 t. Nadbilančními kaly jsou myšleny kaly uložené v poslední z lagun R3, včetně zbytku závápněných kalů, které na lokalitě zůstaly po předchozím zhotoviteli. Na rozdíl od dřívějšího řešení, kdy z kalů byl úpravou získáván výrobek, základním požadavkem pro odstranění nadbilančních kalů bylo, aby po celou dobu manipulace s nimi na ně bylo pohlíženo jako na odpad ve smyslu zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech.

Jak rozdělujeme nadbilanční kaly?

Jak vyplývá ze schváleného prováděcího projektu, nadbilanční kaly jsou rozděleny na 4 druhy odpadu, které se vzájemně liší místem uložení, původem vzniku odpadu a jeho vlastnostmi a dalším nakládáním. Jedná se o 4 katalogová čísla odpadu, a to 191101 N, 191102 N, 190304 N a 170503 N vstupující do zařízení NOLO.

Technické řešení zakázky je rozděleno do tří na sebe navazujících technologických celků:

- **Technologický celek I** zahrnuje první část nakládání se surovými kaly, tj. jejich odtěžbu z lagun R3 a přemístění do závápnovacích jímek. Zároveň tento technologický celek zahrnuje selektivní odtěžbu odpadů a jejich přímou distribuci na koncové zařízení za účelem jejich využití/odstranění.
- **Technologický celek II** řeší předúpravu surových kalů v závápnovacích jímkách a dále pak mechanickou úpravu závápněných kalů včetně manipulace s nimi.
- **Technologický celek III** obsahuje nakládku odpadů (finálně upravených závápněných kalů a dalších odpadů) do přepravních mechanismů. Dále je zde řešen způsob transportu odpadu na koncové zařízení, kde bude odpad odstraněn/využit v souladu s platnou odpadovou legislativou.

Práce na lagunách v Ostravě byly zahájeny 1. 11. 2017 po rok a půl trvajícím procesu, který zahrnoval:

- zpracování dokumentace o vlivu stavby na životní prostředí a zajištění procesu EIA dle zákona č. 100/2001 Sb. v platném znění a získání Závazného stanoviska MŽP k posouzení vlivů provedení záměru na životní prostředí,
- získání integrovaného povolení (dále též „IP“),
- vypracování a schválení Prováděcího projektu.

Jak odstraňujeme nadbilanční kaly?

Sanace ostravských lagun je jednou z největších a nejsledovanějších sanací na území České republiky. V poslední laguně R3 jsou nadbilanční kaly zastoupeny zejména kyselými dehty a upotřebenými filtračními hlinkami. Zatímco v případě kyselých dehtů se jedná o odpad obsahující zejména organické fáze ropného destilátu a je třeba ho pro následné odstranění/využití nejprve na místě upravit, upotřebené filtrační hlinky jsou adsorbentem anorganického původu, základní složkou hlínky je hlinitokřemičitan vápenatý, který je kontaminován ropnými látkami z procesu rafinace olejů, a pro transport k odstranění se upravovat nemusí.

Upravené surové kaly jsou odstraňovány zplyňováním v uhelných generátorech v tlakové plynárně. Součástí tohoto zařízení je generátorová stanice na zplyňování paliv, jako je hnědé uhlí nebo směs hnědého uhlí a odpadů. Generátorová stanice má bezvýduchové generátory, ve kterých se tlakově zplyňuje uhlí, případně jiné tuhé nebo kapalné palivo. V generátorech je možno alternativně tlakově zplyňovat uhlí také za přídavku omezeného množství tuhých nebo kapalných odpadů. Výsledný produkt je čištěn a z celé technologie vystupuje energoplyn, který je používán jako ušlechtilé plynné palivo k výrobě tepla a elektrické energie. Bezesporu se jedná o nejlepší dostupnou technologii na území ČR pro odstranění takového druhu nebezpečného odpadu. V případě hlinek jde na rozdíl od surových kalů (kyselých dehtů) o odpad, který je možné odstranit stabilizací na skládce nebezpečného odpadu.

V integrovaném povolení zařízení NOLO (území ostravských lagun) jsou zakotveny přísné podmínky, které je při těžbě, úpravě a následně manipulaci s upravenými kaly nutno dodržovat. Laguny se nacházejí v bezprostřední blízkosti obytné zástavby (jedná se o 4 městské části Ostravy), sanace probíhá v otevřeném prostoru a neobejde se bez nepříjemných doprovodných jevů, kterými jsou emise do ovzduší včetně nepříjemného zápachu zaznamenávaného v okolí. K minimalizaci těchto vlivů byl v rámci posuzování vlivů na životní prostředí navržen monitorovací systém a na základě odborných posudků stanoveny koncentrační limity znečišťujících látek v ovzduší, které nesmí být překračovány. Jedná se o první sanaci, která má stanovena takto přísná pravidla pro provádění prací z hlediska jejich dopadů na ovzduší. Sanační práce musí být a jsou řízeny na základě monitoringu ovzduší.

Ve skutečnosti řídí AVE CZ sanační práce na základě monitoringu prováděného Zdravotním ústavem se sídlem v Ostravě. Kvalitu volného ovzduší v areálu i v jeho širším okolí nepřetržitě sleduje sofistikovaný monitorovací systém tvořený 10 automatickými měřicími stanicemi rozmístěnými ve dvou monitorovacích okruzích:

- **Vnitřní monitorovací okruh**
 - tvoří ho 7 měřicích stanic rozmístěných přímo v areálu LAGUN OSTRAMO nebo v jeho nejbližším okolí, kde každá z těchto stanic nepřetržitě monitoruje koncentraci SO₂
- **Vnější monitorovací okruh**
 - tvoří ho 3 měřicí stanice rozmístěné mezi obytnou zástavbou v městských částech Ostrava-Fifejdy, Ostrava-Mariánské Hory a Ostrava-Přívov
 - na všech třech stanicích je nepřetržitě monitorována koncentrace SO₂ a meteoparametry (rychlost a směr proudění, teplota, tlak, rel. vlhkost)
 - měřicí stanice Ostrava-Fifejdy, která je umístěná nejbližší areálu LAGUN má z titulu IPPC rozšířen rozsah monitoringu o sledování koncentrace H₂S a PM₁₀

Limitní koncentrace sledovaných parametrů, při jejichž překročení dochází k přerušení definovaných prací, jsou uvedeny v následujících tabulkách.

1. Vnitřní monitorovací okruh

místo měření	veličina	četnost měření	interval měření	limitní koncentrace*)
měřicí body okolo lagun**)	H ₂ S	3x denně	min. odstup 2 hod.	1 500 µg/m ³
	SO ₂	kontinuálně	průměr/1 hod	1 200 µg/m ³

*) limitní koncentrací je míněna zjištěná koncentrace pro zastavení prací, specifikovaná v integrovaném povolení

**) umístění měřicích bodů vyplývá z IP

2. Vnější monitorovací okruh

místo měření	veličina	četnost měření	interval měření	limitní koncentrace ^{*)}
Fifejdy	H ₂ S	kontinuálně	průměr/1 hod.	150 µg/m ³ ^{**)}
	PM ₁₀	kontinuálně	průměr/1 hod.	150 µg/m ³ ^{**)}
Fifejdy Mariánské Hory Přívaz	SO ₂	kontinuálně	průměr/1 hod.	350 µg/m ³ ^{**)} 125 µg/m ³ ^{***)}

^{*)} limitní koncentrací je míněna zjištěná koncentrace pro zastavení prací, specifikovaná v integrovaném povolení

^{**)} v hodinovém průměru kontinuálního měření

^{***)} ve 3 po sobě následujících hodinových průměrech

Práce je možné opětovně zahájit v případě, že bude měřením potvrzeno podkročení limitní koncentrace v hodinovém průměru a současně bude podkročení limitní hodnoty potvrzeno jedním, příp. dvěma následujícími podlimitními hodinovými průměry (*tedy hodnot, na jejichž základě byly práce zastaveny*).

Z titulu platného IP jsou okamžitá data z monitoringu 1x za hodinu automaticky vyhodnocována a v případě, že některá z hodinových koncentrací překročí stanovené limity, systém automaticky odešle varovné SMS zprávy, kterými se následně řídí vedoucí provozu NOLO a okamžitě zastavuje nebo opět spouští sanační práce. Tímto způsobem je aktivně ovlivňováno i množství emisí, které se z areálu lagun během sanace dostávají do jednotlivých městských částí Ostravy.

Tento způsob řízení sanačních prací má v praxi i svá negativa:

- za dobu, po kterou jsou jím sanační práce přímo řízeny, systém s cílem aktivně snížit emise produkované v areálu v konečném důsledku sanační práce vysokou měrou zpomalil:
 - kvůli překročením limitů koncentrace SO₂ nedovolil pokračovat v sanaci
 - příkaz k přerušení činnosti běžně přicházel již po 1 hod. od zahájení aplikace CaO
 - k povolení činnosti pak došlo až po 3 až 4 hodinách, tj. po době, kterou předepisují pravidla platného IP
 - běžně se tak stávalo, že činnost probíhala jen 2 hodiny z pracovní doby, tj. 6:00 až 7:00, a pak 16:00 až 17:00
 - za období 1. 11. 2017 – 31. 3. 2018 systém takto aktivně zastavil práce v areálu z důvodu překročení limitních koncentrací SO₂ celkem 122krát (86krát ve vnitřním a 36krát ve vnějším monitorovacím okruhu).
- při určitých rozptylových podmínkách systém nedokázal zabránit v šíření emisí z areálu do městských částí Ostravy v okolí areálu:
 - při typicky zimním SV proudění, kdy vítr nemá dostatečnou sílu (cca 1 až 2 m/s), v kombinaci s teplotami pod bodem mrazu běžně docházelo k tomu, že horké emise z exotermické reakce kalů s páleným vápnem (CaO) rychle vystoupaly do výšky, která byla dostatečná na to, aby zvýšené koncentrace SO₂ nebyly zachyceny žádnou z měřicích stanic vnitřního monitorovacího okruhu. SV vítr emise v koncentrované formě pomalu z areálu odnesl směrem k obytné zástavbě v Mariánských Horách a Hulvákách. Během této své cesty byly emise vlivem nízkých teplot zchlazeny a v koncentrované podobě se následně snesly mezi obytnou zástavbu. A setrvaly tam i několik hodin, neboť slabý SV vítr, který mezi panelovými domy ještě více zeslábnul, je nebyl schopen aktivně rozptylovat.
 - speciálním případem byl pak 15. únor 2018. V tento den se vápnilo a zároveň během dne nastala změna proudění. Emise nebyly vnitřním okruhem zachyceny a sanační práce probíhaly většinu pracovní doby. SV vítr nejprve zeslábl a pak se změnil na JZ. V praxi to znamenalo, že dopoledne byly emise z areálu unášeny slabým větrem směrem na obytné části Mariánské Hory a Hulváky a dále do Poruby. Ve 13:00 se směr proudění začal pomalu měnit – proudění sláblo, střídaly se směry SV, S a JZ. Emise prakticky v nezměněné podobě zůstávaly v obytných částech města a dusily obyvatelstvo. V 17:00 se směr větru otočil a začal emise hnát z Poruby zpět na Mariánské

Hory, Fifejdy a Přívoz. Monitorovací systém na to reagoval registrováním zvýšených koncentrací nejprve v Mariánských Horách, pak ranní emise znovu prošly areálem, kde byly i přes zastavenou činnost posíleny, a následně je registrovala měřicí stanice Fifejdy. Ve večerních hodinách pak všechna tato emisní zátěž dorazila do Přívozu. Večer vítr typicky zeslábnul a stanice v Přívoze hlásila překročení limitní koncentrace $350 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ SO_2 trvající více než 4 po sobě jdoucí hodinové průměry.

Další povinností vyplývající z IP je sledovat vývoj a předpovědi meteorologické situace a v návaznosti na to přijmout preventivní opatření k omezení rizik překračování limitních koncentrací pro znečišťující látky sulfan (H_2S), oxid siřičitý (SO_2) a tuhé znečišťující látky frakce PM_{10} (PM_{10}), jako jsou např. omezení prací po dobu trvání nepříznivé situace, plánovité upřednostnění činností nezatěžujících kvalitu ovzduší apod. V případě, byl-li provoz zařízení ukončen na základě předpovědi nepříznivé meteorologické situace, lze opětovně zahájit práce, pokud bude předpověď potvrzeno ukončení této nepříznivé situace.

Dle podmínek IP jsou nedílnou součástí celého monitoringu ještě doplňková měření, která se konají v pravidelných intervalech 60 dní. Za dobu provádění sanačních prací se tato měření realizovala již 3x (v prosinci, únoru a dubnu). Jejich obsah je dán a jedná se o měření emisí v blízkosti lagun, které provádí autorizovaná emisní skupina. Odběr a následné stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (dále PAU), těkavých organických látek (dále VOC) a chlorovaných uhlovodíků (CIU) na měřicí stanici v Ostravě Fifejdách provádí ZÚ Ostrava. Společným znakem těchto měření je, že probíhají vždy souběžně. Umožňuje nám to sledovat, v jakých koncentracích se uvedené škodliviny vyskytují u zdroje a následně v obytné zástavbě. Díky tomu, že ZÚ Ostrava provádí měření kvality ovzduší na území Ostravy již dlouhodobě, je možné data porovnat s obdobím, kdy sanační práce neprobíhaly, a stanovit míru ovlivnění.

V každém ročním období je také na 6 vytipovaných místech provedeno měření pachových látek dynamickou olfaktometrií. Měření v podstatě probíhá tak, že je vzorek vzduchu nasáván odběrovým válcem s čerpadlem do nalophanového vaku[®], který je následně vyhodnocován v laboratoři skupinou „čičačů“ na přístroji zvaném olfaktometr. Výsledek se pak vyjadřuje v pachových jednotkách nebo decibelech. Máme za sebou již dvě tato měření - zimní a jarní. Zimní měření neprokázalo vliv na občany přilehlých městských částí, jarní měření se zatím vyhodnocuje. Je potřeba zdůraznit, že přítomnost zápachu v ovzduší přímo závisí na meteorologické situaci, kterou my dopředu nemůžeme předvídat, a má vliv na výsledek. Získané výsledky se nedají porovnat s žádnými zákonnými limity, ty byly zrušeny v roce 2009, ale vzhledem k tomu, že se měření koná několikrát v průběhu roku, lze předpokládat, že také přinese nějaké informace. Vzhledem k tomu, že obě doplňková měření, jak pachy, tak emisně-imisní měření, podléhají povinnosti nahlášení 5 pracovních dní předem na Českou inspekci životního prostředí, podílí se tento kontrolní orgán na výběru míst a je i při těchto měřeních přítomen na lagunách.

Kromě měření vnějšího ovzduší proběhlo také měření ovzduší pracovního neboli ovzduší, ve kterém přímo pracují lidé obsluhující stroje, frézy, nakladače a bagry. Díky těmto měřením se ukázalo, že bylo zapotřebí pracovníkům zlepšit jejich podmínky a všechny kabiny byly dodatečně vybaveny přetlakovým zařízením tak, aby se k pracovníkům během vykonávaných činností nedostávaly plynné produkty, které vznikají během sanačních prací.

Lze s určitostí říci, že monitoring a měření probíhá za mnohem přísnějších podmínek, než tomu bylo během předchozích sanačních prací. Přesto se neustále nedaří zmírnit negativní dopady, hlavně pachové, na obyvatelstvo přilehlých městských částí.

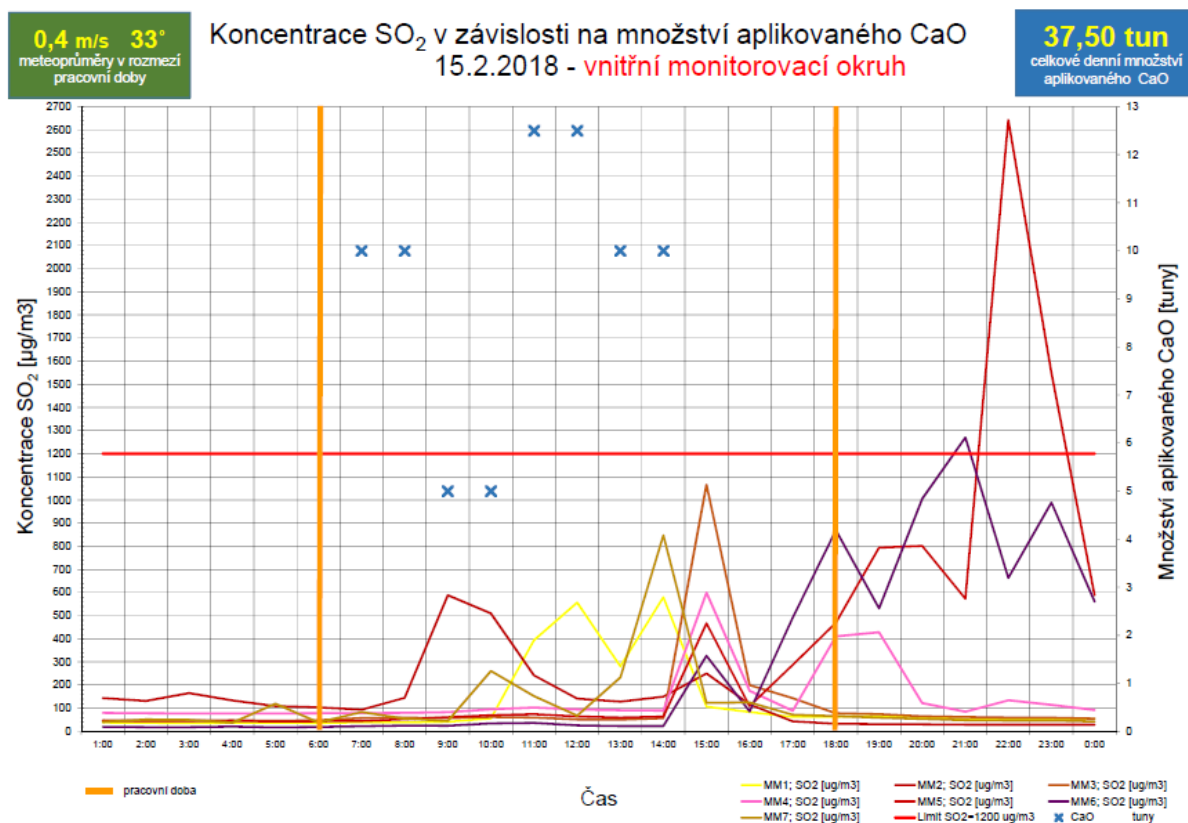
Ve snaze ošetřit nepříznivé dopady sanačních prací jsme se zabývali otázkou, jak do systému řízení sanace zakomponovat aktivní vyhodnocování meteo-informací (rychlost a směr větru). Problematika takového vyhodnocování je velmi složitá. Přesto je stále předmětem našeho zájmu.

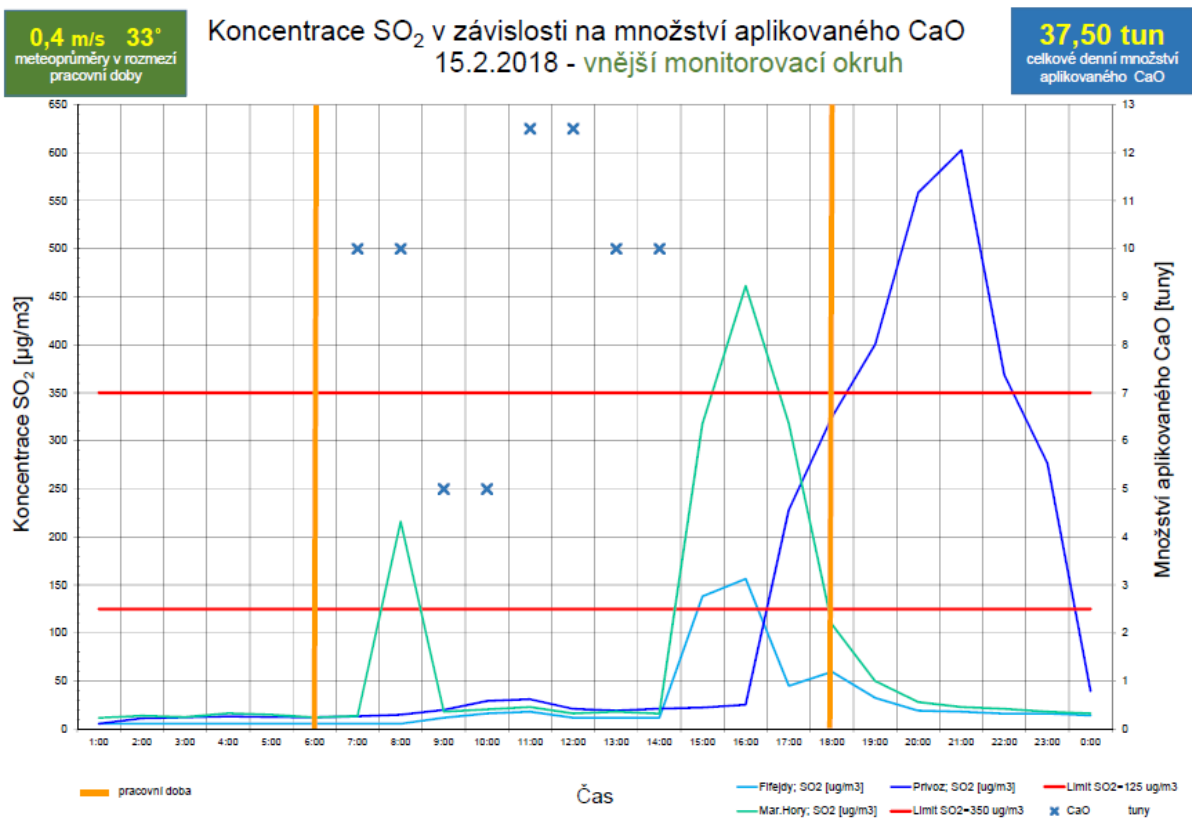
V dubnu 2018 byla zahájena zkouška využití technologie na neutralizaci zápachu a SO_2 . Použitou technologií je dělo Supra Ideal Envr umístěné na traktoru, kterým je rozprašován roztok neutralizační

směsi vody a aktivní látky AIRHITONE A4S2 FLR P. Mobilní neutralizační zařízení bude zkoušeno v provozu při těžbě kalu z laguny R3 a při úpravě zapravením CaO do surového kalu v závěpňovacích jímkách. Mobilní dělo bude přesouváno podle potřeby k místu, které bude v dané době největším zdrojem uvolňování SO₂ a pachových látek.

Očekávaným přínosem by mělo být snížení vynucených přestávek v provádění sanačních prací v důsledku překračování stanovených limitů pro SO₂ a omezení či přímo odstranění nepříjemného zápachu, který práce doprovází a obtěžuje obyvatele v přilehlých částech Ostravy. Projevy a účinnost nasazené technologie budou sledovány na vnějším i vnitřním okruhu monitorovacího systému. Testování bude vyhodnoceno v průběhu května 2018.

Ukázka zpracování dat pro účely hodnocení vlivu sanačních prací na ovzduší (speciální případ popsáný v textu)





Literatura

- [1] ŠTANCL L. (2016): Nápravná opatření – Laguny Ostramo, nadbilanční kaly 1. realizační etapa – Dokumentace EIA, AZ GEO, s.r.o.
- [2] JERIE R. (2017): Prováděcí projekt nápravných opatření – laguny OSTRAMO, nadbilanční kaly, 1. realizační etapa. Realizační projektová dokumentace sanačního zásahu. AVE CZ odpadové hospodářství, s.r.o.
- [3] Integrované povolení zařízení Nápravná opatření – Laguny Ostramo MSK 154420/2008 ze dne 27. 2. 2009 ve znění pozdějších změn. Krajský úřad Moravskoslezského kraje.
- [4] ČSN EN 13725 Kvalita ovzduší - Stanovení koncentrace pachových látek dynamickou olfaktometrií.

KONTAMINACE BAROKNÍHO DIVADLA NA ZÁMKU V ČESKÉM KRUMLOVĚ ORGANOCHLOROVÝMI A ORGANOCÍNICÍTÝMI PESTICIDY A JEJÍ ŘEŠENÍ

Ivan Holoubek^{1,2,3}, Petra Příbylová¹, Roman Prokeš¹, Pavel Slavko⁴

¹⁾Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, RECETOX, Masarykova Univerzita,
Kamenice 753/5, 625 00 Brno, e-mail: holoubek@recetox.muni.cz

²⁾Centrum pro výzkum globální změny, CzechGlobe, AV ČR, Bělidla 4a, 602 00 Brno

³⁾TOCOEN, s.r.o., Vomáčkova 16, 619 00 Brno

⁴⁾Státní hrad a zámek Český Krumlov. Zámek čp. 59, 381 01 Český Krumlov

Úvod

V letech 1965-1985 byly na ochranu dřevěných konstrukcí v prostorách barokního divadla masivně a často i opakovaně používány nejrůznější přípravky s fungicidním, insekticidním a konzervačním účinkem. Jejich přehled nemusí být úplný z důvodu nekompletní dokumentace k zásahům provedeným především v šedesátých a sedmdesátých letech (Byss, 2002). Také aplikace těchto přípravků nebyla vždy provedena správně, často byla prováděna nerovnoměrně, na prachovou vrstvu usazenou na horizontálních plochách a podobně. Mnohé použité účinné látky jsou v prostředí vysoce persistentní a v dřevěných konstrukcích i ve vnitřní atmosféře divadla přetrvávají dodnes.

Po roce 1980 je zdokumentováno použití Pentalidolu, Lastanoxu Q a T20. Pentalidol je kombinovaný insekticidní a fungicidní přípravek pro ošetření dřeva všeho druhu, konstrukcí, nábytku, podlah a krovů proti dřevokaznému hmyzu, dřevokazným houbám a různým druhům plísní. Byl vyráběn ve formě roztoku ve Spolaně Neratovice. Jako surovina pro jeho výrobu sloužilo DDT, účinnými složkami dále byly pentachlorfenol (5 %) a lindan (0,1 %). Jeho výroba byla ukončena mezi lety 1978-83. Lastanox je pesticidní a fungicidní přípravek pro ochranu dřeva, který byl vyráběn v Lachemě Brno (používaná typová označení: T, T 20, Q, F, D, Myko-lastanox F). Jako účinnou látku obsahoval bis(tri-n-butylcín)oxid - TBTO. Pro značnou toxicitu, nízkou rozpustnost ve vodě a časté nevhodné použití byla jeho produkce ukončena, v ČR byl na trhu do roku 1998 (Kizlink, 2003).

Charakteristika problému

Každoroční pravidelné odběry ovzduší prováděné v letech 2001-2006 umožňovaly charakterizovat možný transport škodlivin mezi jednotlivými prostory barokního divadla. Ovzduší je rovněž tou složkou prostředí divadla, která je v přímém kontaktu s osobami nacházejícími se uvnitř a má značný vliv na jejich vnímání tohoto unikátního prostoru.

Odběry tuhých matric (zejména dřeva) z různých prostor divadla sloužily k identifikaci a lepšímu poznání možných sekundárních zdrojů sledovaných škodlivin. Byly odebrány vzorky z povrchové vrstvy trámů v dolní mašinerii, nad jevištěm a v horním provazišti, což umožnilo kvantifikaci míry znečištění v těchto (relativně málo zatížených) prostorech. Dále byly opakovaně odebírány vzorky povrchové vrstvy krokví a prken střešní konstrukce, v roce 2005 byly zkoumány i vzorky omítky z prostoru půdy. V roce 2006 se práce zaměřily na vzorky ze zkušebně dekontaminovaných a ošetřených trámů na půdě divadla. Cílem bylo nejen posouzení účinnosti použitých postupů čištění, ale především sledování míry opakované kontaminace vzhledem ke znečištění ovzduší v prostorech půdy. To bylo z hlediska probíhající přípravy dalších sanačních prací v barokním divadle nezbytné (obr. 1).

Půdní prostor byl v roce 2003 zkušebně pokryt fólií a v roce 2005 trvalou dvouvrstvou fólií a od té doby se v prostoru neuskutečnily žádné dekontaminační experimenty. Docházelo tedy k téměř dvanáctiletému volnému spadu částic dřeva z kontaminovaných trámů okrovu. Tento volný spad byl v roce 2017 dvakrát odebrán a analyzován spolu s pilinami uloženými v pytlech na půdě.

Cílem studie v roce 2017 bylo porovnání výsledků měření chemického znečištění prováděných v prostorech barokního divadla na zámku Český Krumlov v letech 2001 až 2016 s měřeními prováděnými ve dvou kampaních v roce 2017. Cílem tohoto srovnání je posoudit aktuální stav a vývoj tohoto znečištění ve sledovaném období i s přihlédnutím k již provedeným dílčím sanačním zásahům.

Měření v roce 2017 byla realizována ve dvou kampaních, a to v červenci a prosinci. Červenec reprezentoval teplejší období, kdy platí, že se uvedené látky do ovzduší dostávají vytěkáním z kontaminovaných složek prostředí, kontaminovaných budov, skládek apod. a kdy také je vyšší četnost návštěv v prostorách barokního divadla a tedy vyšší proudění v těchto prostorách. Prosinec reprezentoval období chladné s nižším výparem a období, kdy je prostor divadla v podstatě uzavřen.

V odebraných vzorcích byly stanoveny obsahy organochlorových pesticidů – lindanu a dalších hexachlorcyklohexanů (HCHs), DDT a jeho metabolitů DDD, DDE (DDTs), hexachlorbenzenu (HCB) (2001 – 2017) a organocínicích látek – tributylcín a jeho metabolity (2001 – 2006).

Odběry vzorků

V průběhu let 2001-2017 byly odebrány vzorky ovzduší ve vnitřních prostorách barokního divadla a vzorky tuhých materiálů, především oškrabů dřevěných konstrukcí a prachu. Pro analýzu POPs i organocínicích látek byly použity vzorky povrchové vrstvy (oškrab; hloubka odběru do 1 mm). Cílem bylo zejména prověření možnosti opakované kontaminace povrchu trámů (krokví), vzhledem ke znečištění ovzduší v prostorách půdy.

Vzorky vnitřního ovzduší byly odebrány s využitím metod aktivního vzorování (2001-2006) a pasivního vzorkování (2017). Aktivní vzorkovací kampaně proběhly v letech 2001-2006 diskontinuální metodou odběru, kdy je vzorkovaný vzduch hnán pomocí čerpadla přes vhodný typ filtru nebo soustavu filtrů, kde dochází k zachytu škodlivin. S ohledem na cíle měření byly aktivní odběry volného ovzduší provedeny akreditovanou metodou podle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005. Vzorkování bylo realizováno pomocí vysokoobjemového vzorkovače Digitel DH77 s odběrovou hlavici PM10 (Digitel, Švýcarsko) podle platného standardního operačního postupu vycházejícího z českých technických norem ČSN EN 12341:2000, ČSN EN 14902:2006 a technické normy ISO 12884:2000, jež byly implementovány pro potřeby Masarykovy univerzity, RECETOX: Laboratoří stopové analýzy.

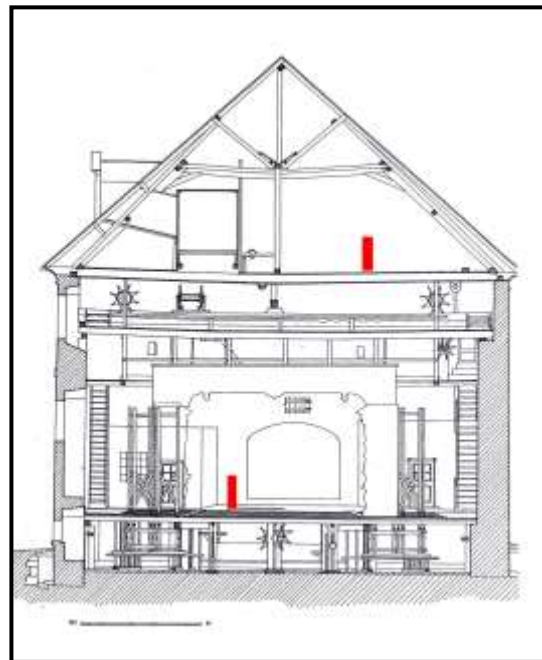
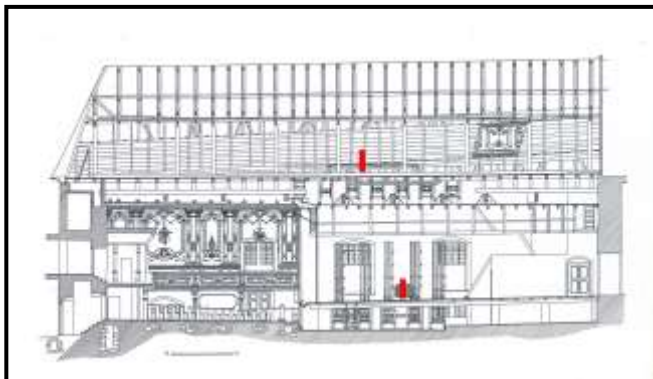
Aktivní vzorkování ovzduší bylo v letech 2001-2006 prováděno paralelně na dvou odběrových místech, na jevišti a na půdě divadla (obr. 2-5).



Obr. 1: Zřetelně viditelný rozdíl mezi zkušebně dekontaminovanými a ošetřenými trámy a neočištěnými trámy s bělavou povrchovou vrstvou na půdě barokního divadla

Pasivní vzorkování ovzduší je jednoduchou metodou odběru ovzduší pro stanovení různých typů atmosférických polutantů, včetně persistentních organických látek. Metoda je semikvantitativní, využitelná hlavně pro vzorkování látek přítomných v plynné fázi, ale je využitelná pro sledování časových a prostorových trendů hladin těchto látek v ovzduší, a to jak volném, tedy vnějším, tak vnitřním.

Metoda pasivního odběru byla v roce 2017 využita pro odběr vzorků na celkem deseti lokalitách uvnitř divadla (jeviště, horní provaziště a půda) ve dvou odběrových 28denních kampaních. Kampaně se uskutečnily v červenci a prosinci z výše uvedených důvodů.



Obr. 2 a 3: Podélný a příčný řez budovou barokního divadla na zámku Český Krumlov s vyznačeným umístěním zařízení pro aktivní odběry ovzduší

Při vzorkování organocínicích látek nízkoobjemovými čerpadly M 401 se vycházelo z metodiky NIOSH. Pro záchyt byly použity křemenné filtry (tuhá fáze), za nimiž byly zařazeny sorpční trubičky plněné XAD-2 (plynná fáze). S použitou metodikou souvisela i délka vzorkování, v tomto případě rovněž kolem 12 hodin.

V průběhu vzorkování ovzduší byly dále sledovány teplota a vlhkost vzduchu v prostorách barokního divadla. Jde o faktory ovlivňující intenzitu sekundárních emisí škodlivin. Oba tyto parametry jsou v budově divadla monitorovány trvale.



Obr. 4: Zařízení pro odběry ovzduší umístěné na jevišti barokního divadla

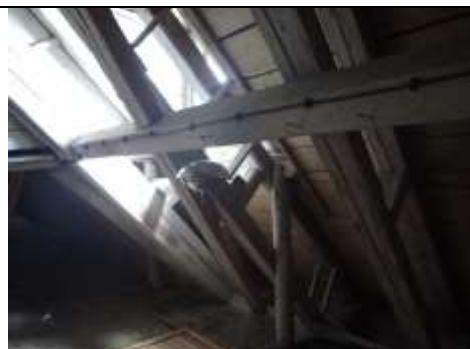


Obr. 5: Zařízení pro odběry ovzduší umístěné na půdě barokního divadla

Na obrázcích 6 a 7 je uvedena část lokalizace pasivních vzorkovačů v půdním prostoru barokního divadla.



Obr. 6: Vzorkovač umístěný v severní části půdního prostoru divadla v blízkosti vstupu



Obr. 7: Vzorkovač umístěný souběžně se vzorkovačem na jižní straně oddělené části půdy

Analytické zpracování vzorků

Chemické analýzy v letech 2001 až 2006 byly prováděny v laboratořích Centra RECETOX, PřF MU Brno (OCPs) za použití standardních postupů a VŠCHT Praha (organociničitě sloučeniny):

- RECETOX - Analýzy PCBs a OCPs (se zaměřením na HCH, DDT a jeho metabolity) - 6 vzorků ovzduší (prašný aerosol + plynná fáze) a 2 vzorky tuhých matric (oškrab z ošetřených trámů) za použití plynového chromatografu HP 6890 s hmotnostním spektrometrem HP 5972 (GC-MS). MS analýza byla prováděna v SIM módu s použitím externího standardu.
- Ústav analytické chemie, VŠCHT Praha - analýzy organociničitých látek (se zaměřením na tributyleín a jeho metabolity) - 8 vzorků ovzduší (prašný aerosol + plynná fáze) a 2 vzorky tuhých matric (oškrab z ošetřených trámů).

Derivatizované vzorky byly podrobeny mikroextrakci tuhou fází (SPME) a poté dávkovány do plynového chromatografu. Bylo používáno křemenné vlákno Supelco pokryté 100 μm vrstvou polydimethylsiloxanu (PDMS). Plynově chromatografická analýza s hmotnostně spektrometrickou detekcí byla prováděna na přístroji Hewlett Packard GC HP 5890 s kvadrupólovým MS detektorem HP 5971A (EI 70 eV) na chromatografické koloně BPX5 (25 m x 0,22 mm, 0,25 μm).

Stanovení organociničitých sloučenin nebylo realizováno v roce 2017.

Analýzy vzorků pro stanovení vybraných organických polutantů byly v roce 2017 provedeny v akreditovaných laboratořích Masarykovy univerzity, RECETOX: Laboratoře stopové analýzy, zkušební laboratoř č. 1666 splňující požadavky podle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005. Stanovení koncentrací vybraných polutantů proběhlo podle platných standardních operačních postupů metodou vysokorozlišovací plynové chromatografie s vysokorozlišovací hmotnostní detekcí (HRGC-HRMS) nebo pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS) v závislosti na typu polutantů.

Výsledky analýz a vyhodnocení

Ovzduší

Výsledky analýz vybraných persistentních organických polutantů a organociničitých látek ve vzorcích ovzduší za období 2001-2006 byly prezentovány v dílčích zprávách za roky 2001, 2003, 2004, 2005 a 2006, kde bylo také prezentováno zhodnocení celého období 2001-2006 (Kohoutek et al, 2001, 2003, 2004, 2005, 2006). Výsledky z roku 2017 byly prezentovány ve zprávě v roce 2018 (Holoubek et al., 2018).

Naměřené koncentrace DDT ve vzorcích ovzduší z půdy barokního divadla se v letech 2001 až 2006 pohybovaly mezi 1,2 a 25,0 ng m^{-3} (průměr 9,3; medián 3,2 ng m^{-3}). Koncentrace DDE (nejvýznamnější metabolit DDT) se zde ve stejném období pohybovaly mezi 8,1 a 186,7 ng m^{-3} (průměr 70,6; medián 58,2 ng m^{-3}). Výrazně tak převyšovaly hodnoty nalezené na jevišti divadla (DDT: 1,1 až 9,3 ng m^{-3} ; průměr 3,3; medián 2,3 ng m^{-3} ; DDE: 4,7 až 25,8 ng m^{-3} ; průměr 14,1;

medián 12,2 ng m⁻³). V prostorách půdy tedy zřejmě byla aplikace přípravků na bázi DDT nejintenzivnější.

Koncentrace DDT a DDE na jevišti i na půdě divadla byly poměrně stálé, s poklesem v roce 2006. Hodnoty DDT byly nižší a vesměs nepřesahovaly 25% koncentraci metabolitu DDE. To potvrzuje předpoklad, že se jedná o pozůstatek dřívější aplikace přípravků na bázi DDT.

Nalezené koncentrace lindanu v letech 2001–2006 kolísaly, pohybovaly se v rozmezí 5,2 až 56,1 ng m⁻³ na jevišti (průměr 23,3; medián 23,9 ng m⁻³) a 2,6 až 32,0 ng m⁻³ na půdě divadla (průměr 11,3; medián 5,2 ng m⁻³). Významnější koncentrace γ -HCH byly nalezeny na jevišti divadla. Příčinou může být buď jeho vyšší těkavost a tedy rychlejší vymizení na půdě vlivem vyšších teplot v letním období, nebo pravděpodobněji použití většího množství látek na bázi lindanu ve vnitřních prostorách divadla (tuto hypotézu potvrzují i analýzy vzorků dřeva z vnitřních prostor barokního divadla).

V roce 2017 byly stanovené koncentrace DDT ve vzorcích půdního vzduchu 0,8 – 3,3 ng m⁻³ v letním období a 0,4 – 0,6 ng m⁻³ v zimním období. I v tomto roce byly detekovány vyšší koncentrace degradačního produktu DDE, a to mezi 11,9 – 36,0 ng m⁻³ v létě a 1,9 – 3,7 ng m⁻³ v zimě.

V prostorách jeviště byly v roce 2017 detekovány hodnoty DDT v letním období 1,6 – 3,1 ng m⁻³ a v zimním 0,6 ng m⁻³ a DDE v letním období 5,2 – 10,2 ng m⁻³ a v zimním 0,9 – 1,5 ng m⁻³. Letní koncentrace jsou prakticky stejné jako v roce 2006, zimní koncentrace z roku 2017 jsou o řád nižší než koncentrace stanovené v létě.

V případě γ -HCH se pohybovaly stanovené koncentrace v prostorách půdy v letním období v rozmezí 2,0 – 6,3 ng m⁻³ a v zimním v rozmezí 0,4 – 0,6 ng m⁻³. Pokud jde o hodnoty stanovení, v prostorách jeviště se pohybovaly stanovené koncentrace v letním období v rozmezí 3,7 – 6,30 ng m⁻³ a v zimním byly 0,6 ng m⁻³.

To opět potvrzuje intenzivní vytěkávání v teplejším letním období ve srovnání s obdobím zimním, o čemž svědčí řádové rozdíly mezi odběrovými obdobími. DDT koncentrace byla zhruba 10 % nalezených koncentrací DDE. Detekované koncentrace v půdním ovzduší byly u hlavních sledovaných látek (γ -HCH, DDT, DDE) vyšší, což potvrzuje vypařování z prашné vrstvy na fólii pokrývající podlahu půdy.

Naměřené hodnoty sumy organocínitých sloučenin na půdě divadla se v letech 2001 až 2006 pohybovaly mezi 1,01 a 10,37 $\mu\text{g Sn}_{\text{org}}$ m⁻³ prosátého vzduchu (průměr 5,18; medián 4,89 $\mu\text{g Sn}_{\text{org}}$ m⁻³). V prostorách jeviště byly nalezeny hodnoty v rozmezí 0,59 až 3,90 $\mu\text{g Sn}_{\text{org}}$ m⁻³ (průměr 1,55; medián 1,11 $\mu\text{g Sn}_{\text{org}}$ m⁻³). Při porovnání naměřených hodnot s přípustným expozičním limitem (PEL) dle §14 nařízení vlády č. 178/2001 Sb. je možno konstatovat, že naměřené koncentrace organocínitých sloučenin v ovzduší limit nepřekračují.

Z výsledků chemických analýz je dále patrné, že převážná část znečištění ovzduší byla ve formě tributylcínitých sloučenin. Bu₃SnX představuje 70 až 95 % nalezeného obsahu Sn_{org}, zatímco méně alkylované (tedy výsehalogenované) sloučeniny byly zastoupeny podstatně méně. To souvisí jak s přítomností tributylcínitých látek v přípravku Lastanox, jehož použití je předpokládaným primárním zdrojem kontaminace, tak s výrazně nižší těkavostí výsehalogenovaných sloučenin. Jejich význam pro znečištění ovzduší je tedy minimální i v případě jeviště, kde byl nalezen mimořádně vysoký obsah BuSnX₃ v oškrabu z trámů.

Odběrové kampaně v roce 2017 – v červenci a prosinci byly realizovány použitím pasivní metody odběru vzorků na vybraných lokalitách barokního divadla – jeviště, dolní provaziště a půda. Design odběrových kampaní byl navržen tak, aby pokryl dvě teplotně odlišná období – vrchol teplého, letního období, kdy dochází k intenzivnímu vytěkávání těkavějších látek ze skupiny organochlorových pesticidů z kontaminovaných složek prostředí, kontaminovaných budov, skládek. To je obzvláště významné při kontaminaci vnitřních prostor veřejných budov. Druhý aspekt navrženého designu respektoval možné proudění vzduchu uvnitř prostor barokního divadla – tedy vrchol turistické sezony,

kdy se vnitřní prostory divadla častěji provzdušňují díky vstupujícím a odcházejícím návštěvám, a ustálené podmínky poturistické sezony. Tedy v teplejším období předpokládáme intenzivnější vytěkávání sledovaných látek z kontaminovaných dřevěných konstrukcí půdního prostoru a současně zvýšenou cirkulaci vzduchu v prostorách budovy umožňující rozšíření kontaminace.

Pokud jde o jeviště i půdní prostory, byly při srovnání detekovaných množství sledovaných látek během teplotně srovnatelných měsíců – srpen 2006 a červenec 2017, tedy v časovém rozmezí 11 let mezi měřeními, nalezeny prakticky totožné koncentrační hladiny. Pokud jde o chladnější období roku 2017 – tedy prosincovou kampaň, všechny sledované látky byly detekovány v koncentracích o řád nižších.

To tedy potvrdilo výchozí hypotézu – napuštěné trámy střešní konstrukce jsou stále zdrojem kontaminace vnitřních prostor barokního divadla. Ani po 11 letech se situace nezměnila a koncentrace v letních maximech jsou stále prakticky totožné. To potvrzuje tento zdroj kontaminace a nutnost jeho odstranění. Hladiny sledovaných látek detekované v provazišti a na jevišti potvrzují trvalé šíření kontaminace vnitřními prostory a možný zdroj inhalační expozice osob přítomných v prostorách po delší dobu.

Tuhé materiály

Odběry na půdě divadla v letech 2003 až 2006 prokázaly řádově vyšší koncentraci sumy DDT (9 587 - 43 730 ng g⁻¹) v povrchové vrstvě trámů (krokví), která v roce 2001 samostatně analyzována nebyla. Takřka o řád nižší hodnoty sumy DDT byly nalezeny v povrchové vrstvě prken stropu mezi krokvemi (2 265 - 6 139 ng g⁻¹), i když i tento materiál lze považovat za silně znečištěný. Výrazný efekt odstranění bělavé povrchové vrstvy krokví potvrdily i významně nižší koncentrace sumy DDT u vzorků odebraných v letech 2005 a 2006 ze zkušebně očištěných a ošetřených trámů (213 - 923 ng g⁻¹), což jsou hodnoty o dva řády (100x) nižší a zhruba srovnatelné s kontaminací jejich vnitřní vrstvy.

Na základě výše uvedených výsledků měření lze konstatovat, že situace v prostorách barokního divadla na zámku Český Krumlov je relativně stabilizovaná. Nejsilněji kontaminovaným materiálem je bělavá vrstva na povrchu trámových konstrukcí na půdě divadla. Tato vrstva je také hlavním zdrojem sekundární kontaminace prostor divadla, a to dvěma základními mechanismy. Významnějším z nich je sprásování jemných částeczek z povrchu trámů a jejich rozptylování do dalších prostor budovy (existenci tohoto jevu potvrzují obrázky 8-10). Menší roli hraje i vytěkávání škodlivin z povrchové vrstvy a jejich následný rozptyl (zejména při zvýšení teploty v prostorách půdy v letním období). Tyto poznatky byly potvrzeny výsledky analýz ovzduší i tuhých matric z půdy barokního divadla.

Závěr

Na základě výše uvedených výsledků měření z let 2001 až 2016 a 2017 lze konstatovat, že situace v prostorách barokního divadla na zámku Český Krumlov je relativně stabilizovaná.

Po odstranění nepůvodních kontaminovaných vrstev mezi půdou a horním provazištěm (prkenného záklopu, tepelné izolace a asfaltové lepenky) v zimním období 2002/2003 bylo zapotřebí zabránit možnému transportu jemných prachových částic s vysokou koncentrací škodlivin (především organocínicích látek, DDT a jeho metabolitů) uvolňovaných z povrchu krokví z půdy do vnitřních prostor divadla. Podlaha půdy proto byla dle možností vyložena plastovou fólií. Toto opatření je však nutno chápat pouze jako dočasné, krátkodobé řešení, které neodstraňuje vlastní příčinu kontaminace ovzduší v barokním divadle.

Nejsilněji kontaminovaným materiálem je bělavá vrstva na povrchu trámových konstrukcí na půdě divadla. Tato vrstva je také hlavním zdrojem sekundární kontaminace prostor divadla, a to dvěma základními mechanismy. Významnějším z nich je sprásování jemných částeczek z povrchu trámů a jejich rozptylování do dalších prostor budovy. Menší roli hraje i vytěkávání škodlivin z povrchové vrstvy a jejich následný rozptyl (zejména při zvýšení teploty v prostorách půdy v letním období). Tyto poznatky byly potvrzeny výsledky analýz ovzduší i tuhých matric z půdy barokního divadla.

Ze zjištěných hodnot vyplývalo, že kontaminace ovzduší půdy barokního divadla organocínicími

látkami je výrazně vyšší než kontaminace ovzduší jeviště. Tato skutečnost úzce souvisí s vysokým obsahem tributylcínitých sloučenin detekovaných ve vzorcích dřeva z krokví a dalších trámových konstrukcí na půdě divadla a s existencí silně kontaminované bělavé sprašující vrstvy na jejich povrchu. Ta byla hlavním zdrojem prachových částic s vysokým obsahem organocínitých škodlivin a její odstranění je nutným předpokladem k eliminaci současných hlavních zdrojů znečištění ovzduší ve vnitřních prostorách divadla.

Stejně jako ve vnitřním ovzduší barokního divadla i v odebraných vzorcích tuhých materiálů (především dřeva) byly nejvýznamnějšími nalezenými škodlivinami organocínité sloučeniny, γ -HCH, DDT a DDE. To bylo dáno tím, že povrchová vrstva dřevěných konstrukcí byla zdrojem sekundárních emisí těchto látek do ovzduší divadla.

Z výsledků vyplývá, že DDT, resp. jeho metabolitem DDE, je nejsilněji kontaminována povrchová vrstva trámů krokví, tedy prostory půdy. Naproti tomu vyšší koncentrace lindanu (γ -HCH) byly nalezeny v povrchové vrstvě trámů ve vnitřních prostorách divadla (dolní mašinerie, nad jevištěm, horní provaziště). Tato distribuce odpovídá předpokladu, že škodliviny byly do prostoru vneseny v dřívějších letech při zásazích proti dřevomorce a dalším škůdcům. Povrchová vrstva dřevěných konstrukcí byla ošetřena postřikem, přičemž se zdá, že prostředky na bázi DDT byly aplikovány především na krov a přípravky obsahující lindan spíše na trámy a dřevěné konstrukce na jevišti a v provazišti.

Za prioritní krok v procesu sanace barokního divadla je tedy nadále nutno považovat úplné odstranění bělavé sprašující vrstvy z povrchu trámových konstrukcí na půdě divadla. Před vlastní realizací tohoto procesu bude nutné provést kontrolu a doplnění již existujícího utěsnění půdního prostoru tak, aby při provádění prací bylo minimalizováno riziko kontaminace dalších prostor zvýšenou prašností s vysokým obsahem škodlivin. Po celou dobu trvání sanačních prací bude rovněž vhodné provádět nucené odvětrávání prostoru půdy a filtraci odsávaného vzduchu. Vlastní práce by měli provádět proškolení odborní pracovníci vybavení příslušnými ochrannými pomůckami (rukavicemi, brýlemi a zejména respirátory). Vhodné by bylo i odstranění kontaminovaných omítek a nové omítnutí štitových zdí v prostorách půdy, které by mělo být realizováno v rámci hrubých sanačních prací.

Literatura

- [1] BYSS, M. (2002): Toxikologická rizika v barokním divadle na zámku v Českém Krumlově. Biologická fakulta, Jihočeská univerzita, České Budějovice. Diplomová práce, 75 s.
- [2] ČUPR, P., PROKEŠ, R., PŘIBYLOVÁ, P., CHROPEŇOVÁ, M., VANKOVÁ, L., KALINA, J., ŠEBKOVÁ, K., HOLOUBEK, I., KLÁNOVÁ, J.: Pasivní vzorkování volného ovzduší – certifikovaná metodika (Nmet). Masarykova univerzita, RECETOX. RECETOX-TOCOEN REPORT No. 547, říjen 2015.
- [3] HOLOUBEK, I., PŘIBYLOVÁ, P., PROKEŠ, R.: Vývoj znečištění vnitřních prostor barokního divadla v Českém Krumlově v letech 2001 – 2017, Masarykova univerzita, RECETOX REPORT No. 646, únor 2018.
- [4] KIZLINK, J. (2003): Inovace chemických ochranných prostředků na dřevo na bázi organických sloučenin. CHEMagazín 2003; XIII(5): 20-22.
- [5] KOHOUTEK, J., HOLOUBEK, I., KLÁNOVÁ, J., ZACHAŘ, P. (2006): Vývoj znečištění vnitřních prostor barokního divadla v Českém Krumlově v letech 2001-2006. TOCOEN, s.r.o. Brno. TOCOEN REPORT No. 312, prosinec 2006, 34 s. + přílohy.
- [6] KOHOUTEK, J., HOLOUBEK, I., KLÁNOVÁ, J., TRÍSKA, J., ZACHAŘ, P. (2005): Vývoj znečištění vnitřních prostor barokního divadla v Českém Krumlově v letech 2001-2005. TOCOEN, s.r.o. Brno. TOCOEN REPORT No. 290, prosinec 2005, 20 s. + přílohy.
- [7] KOHOUTEK, J., HOLOUBEK, I., KLÁNOVÁ, J., TRÍSKA, J., ZACHAŘ, P. (2004): Vývoj znečištění vnitřních prostor barokního divadla v Českém Krumlově chemickými látkami. TOCOEN, s.r.o. Brno. TOCOEN REPORT No. 272, prosinec 2004, 23 s. + přílohy.
- [8] KOHOUTEK, J., HOLOUBEK, I., KLÁNOVÁ, J., TRÍSKA, J., ZACHAŘ, P. (2003): Znečištění vnitřních prostor barokního divadla v Českém Krumlově chemickými látkami. TOCOEN, s.r.o. Brno. TOCOEN REPORT No. 258, prosinec 2003, 19 s. + přílohy.

PROBLEMATIKA VARIABILITY PROSTŘEDÍ

Jiří Slouka

Nýdecká 442, 199 00 Praha 9 - Letňany, e-mail: geoslouka@seznam.cz

Abstrakt

Při určování obtížnosti sanace je rozhodující propustnost zemin a hornin, variabilita prostředí a zpravidla i antropogenní faktory. Zatímco propustnost se dá vyčíslit a antropogenní faktory alespoň klasifikovat, v případě variability dosud chybí exaktní metodika určování. Bývá zatížena i subjektivním pohledem. Zároveň mohou existovat různá kritéria určení, především rozměrové a druhové. Jsou diskutovány potenciální možnosti vyčíslení variability, zejména hydrogeologické: podle směrodatné odchylky indexu transmisivity a podle průměrného počtu tříd propustnosti ve zvolené prostorové, eventuálně plošné jednotce, a to z pohledu možností i nedostatků metodiky. Dále je uvažována i variabilita geochemických faktorů a složení kontaminantu.

1. Základní nástin problému

Při predikativním určování obtížnosti sanačního zásahu je nutná především znalost tří základních okruhů faktorů: propustnosti zemin a hornin, variability geologického, resp. hydrogeologického prostředí a v převážné většině případů i přítomnosti antropogenních zásahů do prostředí. Zatímco ovšem propustnost je dobře vyčíslitelná a antropogenní faktory alespoň klasifikovatelné¹, pak specifikace variability prostředí zůstává nedořešená. Je proto vhodné, diskutovat o některých možnostech jejího vyčíslení.

K celé problematice je ovšem nutno od počátku přistupovat kriticky, neboť všechny níže nastíněné možnosti mají sice některá pozitiva, ale i výrazná negativa, často patrná na první pohled.

Především je nutné si ujasnit již samotný pojem variability. Vnímáme-li prostorové vazby staticky, pak je možno použít i termín *inhomogenita* [2], popř. *heterogenita prostředí* [3]. Ve vztahu k proudění podzemní vody lze hovořit o *anisotropii prostředí* [4]. Nejde však o jednoznačná synonyma: zatímco inhomogenita či heterogenita vyjadřuje čistě prostorové vztahy, pak *variabilita* v sobě obsahuje i časovou složku, tedy vývoj.

Každopádně je zřejmé, že jedno ze základních kritérií určení variability je kritérium *rozměrové*. Podle něj lze rozlišit kategorie

- prostorovou,
- prostorovou v časovém řezu,
- vývojovou.

Deskripce vývojové variability je pochopitelně nejobtížnější, pokud vůbec reálná. Zvláště, když si uvědomíme, že tento vývoj může být i zdánlivě či skutečně chaotický.

Další základní kritérium je ovšem *druhové*. Zde je možno rozlišit především variabilitu *petrografickou* (tzn. druhy a složení zemin a hornin), *hydrogeologickou* (rozdíly v propustnosti, transmisivitě, vydatnostech atd.) *geochemickou* (fyzikálně-chemické parametry, obsahy prvků) a *kontaminační* (proměnlivost kvantity i složení kontaminantu). Variabilita prostředí podléhajícího sanačnímu procesu pak je výslednicí všech uvedených, včetně vývojového aspektu.

2. Možnosti vyčíslení petrografické variability

Zdánlivě jde o nejjednodušší určení, tedy o prostý či průměrný počet typů zemin a hornin v daném geologickém profilu nebo vymezeném prostoru. Můžeme je pracovním definovat jako *průměrný počet zastižených hornin (zemín) na jednotku objemu kontaminované zóny*.

Podstatnou výhodou je, že petrografický profil je z převážné většiny neměnný, odpadá tedy časová složka. Výjimkou jsou živelní katastrofy ve sledovaném území (např. povodně mohou podstatně

ovlivnit profil kvartérních sedimentů) a pochopitelně i významné antropogenní zásahy.

Je však nutno mít na paměti, že petrografický popis může být značně subjektivní, ovlivněný erudicí i zvyklostmi dokumentujícího geologa. Podmínkou věrohodného vyčíslení je také stejnorodost dokumentačních bodů, tzn. například, že všechny vrty musí být stejně hluboké nebo alespoň dokumentované do shodné hloubky.

Otázkou je i podrobnost takové kvantifikace. V ideálním případě je vhodné provést granulometrický rozbor zemin, nejlépe v co nejmenších hloubkových intervalech, to však bývá technicky a finančně nereálné. Dalším zásadním problémem je samozřejmě již sama hustota a rozmístění dokumentačních bodů. Avšak asi nejproblematictější je volba prostorové jednotky: např. pro 100 m³ za předpokladu hloubky do 10 m jde stále o dělení příliš podrobné až neúčelné, zatímco naopak pro 1000 m³ při menší hloubce dokumentovaných vrtů (např. do 10 m a méně) je již zavádějící.

3. Možnosti vyčíslení hydrogeologické variability

V domácí literatuře je k dispozici stanovení hydrogeologické variability dle Krásného (1986) na základě směrodatné odchylky indexu transmisivity [5], jak je uvedeno níže v tab. 1. Toto dělení je sice exaktní, avšak pro sanační praxi obvykle málo použitelné až problematické, vhodné je spíše pro posuzování velkých hydrogeologických celků dokumentovaných množstvím vrtů. Na relativně malých lokalitách, jakými sanované prostory zpravidla jsou, takové stanovení v některých případech ani není objektivně proveditelné.

Tab. 1: Stanovení variability prostředí na základě směrodatné odchylky indexu transmisivity (podle Krásného, 1986)

Směrodatná odchylka indexu transmisivity Y	Třída variability transmisivity	Označení variability transmisivity	Označení heterogenity prostředí
< 0,2	a	nevýznamná	homogenní
0,2 – 0,4	b	malá	mírně heterogenní
0,4 – 0,6	c	mírná	dosti heterogenní
0,6 – 0,8	d	velká	značně heterogenní
0,8 – 1,0	e	velmi velká	velmi heterogenní
>1,0	f	mimořádně velká	mimořádně heterogenní

Pro sanační praxi se jako vhodná jeví naopak hodnota *průměrného počtu tříd propustnosti na objemovou jednotku sanovaného prostoru*. Třídy propustnosti mohou být zvoleny podle Jetelovy klasifikace [6], u nás všeobecně používané. Objektivně nejsprávnější by sice bylo vztahení pouze na objemovou jednotku kontaminované zóny, zde však jsou zvýšené nároky na přesnost dokumentace a výpočet je obtížnější. Protože jde zpravidla o desetinné číslo (kromě hodnoty 1,0, která vyjadřuje v podstatě nulovou variabilitu), je možno stanovit *kvocient variability*, daný jeho převrácenou hodnotou. Jinou možností převedení na $n \geq 1,0$ by byla získaná hodnota vynásobená číslem 100. Zde však, jak se zdá, jde spíše o otázku konvence. Kromě toho, ne vždy ani při násobení stem nelze dojít k hodnotě vyšší než 1 (viz tabulku 2).

V jistém směru jde o jednoduchou metodu: třídy propustnosti v jednotlivých dokumentačních objektech (zpravidla ve vrtech) bývají určeny již v raných fázích průzkumu a výpočet průměrné hodnoty se zdá být bez problémů. Přesto jsou zde některá nemalá úskalí.

V první řadě je to opět *volba prostorové jednotky*, obdobně jako v případě petrografické variability. Nabízí se 1000 m³ jako jednoznačná a přehledná hodnota. Představíme-li si ovšem tento objem jako skutečnou krychli o hraně 10 m reálně umístěnou v sanovaném terénu, pak hloubka 10 m je obvykle přiměřená, většinou přibližně odpovídající hloubce vrtů zastihujících bázi kvartérní zvodně. Naopak čtverec o hraně 10 m v ploše povrchu terénu jen zřídka odpovídá reálné hustotě vrtů a jde tedy z plošného hlediska o jednotku silně předimenzovanou. Je možno uvažovat např. o ploše 100 x 100 m, která je však naopak příliš velká, a při reálné hloubce 10 m by šlo již o 1 mil. m³. Je opět otázka, zda

taková jednotka již není zavádějící.

Dalším, ačkoli zdánlivě podružným problémem je i výpočet průměru. Nejjednodušší a v reálných podmínkách nejpoužitelnější je samozřejmě aritmetický průměr – základní metodickou otázkou však je, zda je vždy opravdu vhodný. Zůstává předmětem diskuse, kdy a za jakých okolností použít např. medián, klouzavý průměr, případně i geometrický průměr.

Určitý reálný pohled na věc nabízí i možnost abstrahovat hloubkovou úroveň a kvantifikaci variability vztáhnout *pouze na jednotku plochy* sanovaného území. Zde jako jednotková přichází v úvahu výše zmíněná plocha 10.000 m² (100 x 100 m), tedy značně rozsáhlá. Z přísně exaktního hlediska jde sice o poněkud pochybnou metodu (což ukazují i velmi odlišné výsledné hodnoty, viz následující tabulku), avšak lze si představit její vhodné „ryze pracovní“ využití v praxi – zejména z výše uvedeného důvodu obtížné volby prostorové jednotky.

Porovnáním výše nastíněných metod získáme různorodé možnosti vyčíslení variability, které navzájem nejsou ekvivalentní. Neodpovídají ani ekvivalentnímu vyčíslení petrografické variability, což je ovšem logické, neboť petrografický profil jen zřídka odpovídá shodnému počtu tříd propustnosti. Příklad takové různorodosti v možnostech vyčíslení variability pro modelový počet 5 vrtů o shodné hloubce 8 m rozmístěných v celkové ploše 220 x 150 m, tj. 33.000 m² (odpovídající zhruba běžné rozloze středně velkého sanovaného prostoru) je uveden v následující tabulce.

Tab. 2: Porovnání navržených možností kvantifikace variability prostředí podle petrografického profilu a tříd propustnosti na příkladu modelového území o ploše 33.000 m² dokumentovaného pěti vrtů o hloubce 8 m

Vrt	Zastiženo hornin	Zastiž. tř. propustnosti	Petrografie		Propustnost		
			Prům. na vrt (n)	Prům. na 10 ³ m ³	Prům. na vrt (n)	Prům. na 10 ³ m ³	Prům. na 100 ² m ²
1	6	2	7,6	0,1152	3,0	0,0056	0,2727
2	13	2		n.100 =		n.100 =	n.100 =
3	4	4		11,5		0,6	27,2
4	8	3		1/n =		1/n =	1/n =
5	7	4		8,7		1,7	3,7

Jak je patrné, jednoznačnou a všeobecně platnou kvantifikaci variability v podstatě nelze provést a její případné závazné stanovení by opět bylo pouze otázkou konvence. Zároveň je nutno mít vždy na paměti *měřitkový efekt*³, tzn. to, že tytéž hodnoty vztažené na velkou plochu mohou znamenat pouze nízkou variabilitu, zatímco v malé ploše jde o variabilitu vysokou.

4. Možnosti vyčíslení geochemické variability

V tomto případě je vyjádření jediným koeficientem nejen obdobně problematické, ale zpravidla i málo účelné; sloužilo by pouze pro zařazení a porovnávání různých prostorových nebo časových celků. Problémem je i množství sledovaných faktorů: pH, ORP, konduktivita, CHSK, TOC, koncentrace prvků apod. Jejich hodnoty opět nejsou souměřitelné a je otázka, zda variabilitu posuzovat podle každé zvlášť (kde mohou vzniknout velmi rozdílné výsledky!), podle jedné dominantní veličiny, či zda vytvořit jakýsi univerzální průměr, případně jakým co nejobektivnějším způsobem jej získat.

Výhodou je, že geochemickou variabilitu lze alespoň v plošném průmětu vyjádřit graficky pomocí izolinií. Pak by se samozřejmě jako vhodná kvantifikace nabízela např. průměrná hustota izolinií na jednotku plochy. Problémem však opět zůstává volba plošné jednotky i jednotkové hodnoty izolinií, tedy stupně jejich jemnosti.

Samostatnou kapitolu představuje *variabilita složení kontaminantu*. Týká se především chlorovaných ethenů, ale např. i BTEX a toxických kovů. Zde ještě více vystupuje do popředí nejen hledisko prostorové, ale i časové, obvykle vývoj v průběhu sanace nebo postsanačního monitoringu. Zde je

jednočíselná kvantifikace nejen bezúčelná, ale s ohledem na uvedené faktory i neproveditelná. Vyjádření variability zde vždy musí být komplexní, postavené na celkovém přehledu stavu a vývoje složení sledovaného kontaminantu.

5. Souhrn a diskuse

Jednoduchých možností kvantifikace jak petrografické, tak hydrogeologické variability tedy existuje několik, žádná z nich však není přijatelná univerzálně. Všechny mají své výhody, spočívající především ve snadném „terénním“ využití. Naopak jsou zatíženy výraznými nevýhodami, z nichž na prvním místě je nutno uvést problém volby jednotek.

Pro praxi relativně nejvýhodnější se jeví hodnoty vycházející z aritmetického průměru počtu tříd propustnosti na tisíc metrů krychlových. I ty ovšem předpokládají vysokou prozkoumanost lokality a také zde funguje měřítkový efekt.

Žádnou z nastíněných metod výpočtu variability tedy nelze za daného stavu znalostí jednoznačně preferovat. Pokud by některá i přes uvedené nedostatky mohla být obecně přijata, jednalo by se výhradně o otázku dohody.

Pro pracovní účely je tudíž optimální například stanovení zvýšené až vysoké variability podle následujících kritérií [1]:

- přítomnost nejméně dvou různých typů zemin nebo hornin zásadně odlišného zrnitostního složení nebo odlišného chemismu, bez možnosti stanovení ostrého nebo jednoznačného rozhraní mezi těmito typy,
- propustnost zemin a hornin pohybující se v rozsahu nejméně tří tříd propustnosti v rámci téže lokality,
- dtto v rozsahu dvou tříd propustnosti, pokud mezi nimi nelze stanovit jednoznačné rozhraní (zvláště pokud jde o třídy propustnosti IV a vyšší),
- přítomnost nejméně dvou typů zemin a hornin odlišných chemických nebo fyzikálně-chemických vlastností v jednom geologickém profilu, zejména v mocnosti zvodně nebo kontaminačního mraku,
- skokové změny prostředí, např. na zlomových liniích,
- různorodost reaktivity horninového nebo hydrogeologického prostředí v rámci téže lokality, prokázaná nejlépe laboratorními testy.

Skutečně univerzální je pouze verbální klasifikace, nejlépe v tradičním pětistupňovém dělení: velmi nízká – nízká – střední – vysoká – velmi vysoká. To už je ovšem samo o sobě určité zatřídění, které by se správně mělo opírat právě o číselné limity. Kromě toho je tím víc zatíženo subjektivním pohledem.

Literatura

- [1] SLOUKA J., BENEŠ P. (2016): Základy remediace kontaminovaného půdního prostředí, Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim. ISBN: 987-80-86832-97-5.
- [2] ŠRÁČEK O., DATEL, J., MLS, J. (2000): Kontaminační hydrogeologie. Universita Karlova, Praha.
- [3] KRÁSNÝ J. et al. (2012): Podzemní vody České republiky. Česká geologická služba, Praha. ISBN: 978-80-7075-797-0.
- [4] HYNIE O. (1961): Hydrogeologie ČSSR I: Prosté vody. ČSAV, Praha.
- [5] KRÁSNÝ J. (1986): Klasifikace transmisivity a její použití. Geologický průzkum, 28, 6, 177–179, Praha.
- [6] JETEL J. (1982): Určování hydraulických parametrů hornin hydrodynamickými zkouškami ve vrtech. Knihovna ÚÚG, Praha, sv. 58.

VYUŽITÍ HETEROGENNÍ FOTOKATALÝZY PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD OBSAHUJÍCÍCH AZOBARVIVA – TECHNICKÉ A EKONOMICKÉ PŘEKÁŽKY

THE USE OF HETEROGENOUS PHOTOCATALYSIS FOR WASTEWATERS CONTAINING AZODYE – TECHNOLOGICAL AND ECONOMICAL LIMITATIONS

Marek Smolný, Kristýna Süssová, Jiří Čákl

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail: marek.smolny@upce.cz
Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic, e-mail: marek.smolny@upce.cz

Abstrakt

Příspěvek se zabývá experimentálním ověřením možnosti použití heterogenní fotokatalýzy v systému UV/TiO₂ pro zpracování odpadních vod obsahujících nízké koncentrace azo-barviv. Stručně je popsán princip heterogenní fotokatalýzy a vliv několika základních faktorů jako je pH, typ a koncentrace katalyzátoru, koncentrace azobarviva a dalších znečišťujících anorganických látek na rychlost snížení absorbance odpadní vody ve viditelném spektru. Pro modelovou odpadní vodu je pak provedena optimalizace provozních nákladů (na základě doby ozařování, množství katalyzátoru, hodnoty pH a množství přidaného peroxidu vodíku). Výsledky modelových experimentů a výpočtů ukázaly, že pečlivý výběr katalyzátoru a úprava pH jsou jedinými rentabilními způsoby urychlení a zlevnění procesu degradace odpadní vody s obsahem azobarviva.

Abstract

The contribution deals with the experimental verification of the possibility of using UV/TiO₂ heterogeneous photocatalysis for the treatment of wastewaters containing low concentrations of azo dyes. The principle of heterogeneous photocatalysis is described and the influence of several basic factors such as pH, type and concentration of catalyst, the concentration of azo dye and hydrogen peroxide on the reaction rate is discussed. The degradation of model wastewater is then optimized for operating costs (based on the irradiation time, the type and amount of catalyst, the pH value and the amount of added hydrogen peroxide). The results of model experiments and calculations have shown that careful catalyst selection and pH adjustment are the only cost-effective ways of accelerating and lowering the price of the azo dye wastewater degradation process.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, cost analysis.

Úvod

Heterogenní fotokatalýza patří mezi takzvané pokročilé oxidační procesy, které využívají pro destrukci znečišťujících organických (a do jisté míry i anorganických) látek oxidaci, například pomocí hydroxylového radikálu [1]. Tento proces využívá pevný fotokatalyzátor, nejčastěji oxid titaničitý, který je buď dispergován ve zpracovávané kapalině, nebo je umístěn v nehybné vrstvě, kterou kapalina protéká. Druhou komponentou tohoto procesu jsou vysokoenergetické fotony o dostatečné energii. Pro TiO₂ katalyzátor anatasového typu je to například energie vyšší než 3,2 eV, tj. UV záření o vlnové délce menší než 380 nm. Při interakci těchto fotonů s elektronem vyskytujícím se v molekule polovodiče (konkrétně v její valenční vrstvě) může dojít k jeho excitaci až do vodivostního pásu. Po této excitaci zůstává ve valenčním pásu kladně nabitá „elektronová díra“, která má vysokou afinitu vůči elektronům, a tudíž vysokou oxidační schopnost. Může tak oxidovat látky přítomné ve zpracovávaném roztoku buď přímo, anebo v kombinaci s vhodným elektron donorem, který se nachází v roztoku v přebytku (např. voda) a vytvářet intermediáty – hydroxylové radikály. Tyto radikály pak dále zprostředkovaně oxidují látky přítomné v odpadní vodě. Nicméně tyto radikály (a vlastně i elektronové díry) mají extrémně nízkou životnost a rekombinují se. K žádoucím interakcím tedy dochází pouze s látkami, které se vyskytují blízko místa jejich vzniku, tedy povrchu částice katalyzátoru, nebo jsou ideálně na povrchu katalyzátoru adsorbované.

Studiem výše uvedených procesů při zpracování odpadních vod obsahujících barviva se zabývala celá řada prací [2-10]. Ukazuje se, že procesy mohou být ovlivňovány zejména použitým zdrojem UV záření, typem a koncentrací přidaného katalyzátoru a hodnotou pH nebo přidavkem peroxidu vodíku do reakční směsi.

Hodnota pH zpracovávaného roztoku je velmi významná, neboť ovlivňuje například zeta potenciál disperzních systémů, tedy i disperze katalyzátoru v odpadní vodě. V disperzních systémech se na rozhraní pevné částice a okolní tekutiny tvoří elektrická dvojvrstva protiontů s tím, že snadno měřitelný elektrochemický potenciál na rozhraní (v tzv. rovině kluzu) se nazývá zeta potenciál. Podle jeho hodnoty můžeme odhadovat stabilitu disperze a chování katalyzátoru vůči látkám přítomným v roztoku. V případě vysokého zeta potenciálu (většího než ± 30 mV) panují mezi částicemi odpudivé síly a disperze je stabilní. V případě zeta potenciálu nižšího (od -30 do + 30 mV) přechází disperze do nestabilního stavu, odpudivé síly mezi částicemi nejsou již tak silné a částice se shlukují do větších celků. To může vést ke zvětšení velikosti částic ve formě aglomerátů a jejich případné sedimentaci, či zmenšování aktivního katalytického povrchu. Hodnota pH, při které je zeta potenciál systému roven nule, se nazývá isoelektrický bod. Tento bod je důležitý nejen z hlediska stability systému, ale i proto, že odděluje oblasti kladného a negativního zeta potenciálu. Hodnota zeta potenciálu totiž ovlivňuje nejen interakce mezi jednotlivými částicemi katalyzátoru, ale i interakce s látkami přítomnými ve zpracovávaném roztoku. Podle charakteru barviva, tj. anionické (například methylovaný), nebo kationické (např. methylenová modř), je pak výhodné provádět heterogenní fotokatalytickou oxidaci v té oblasti pH, ve které je největší interakce mezi molekulou barviva a částicí katalyzátoru. Tedy pro anionická barviva v kyselé, a pro kationická barviva naopak v alkalické oblasti.

Druh a množství katalyzátoru ovlivňují charakter degradační reakce komplikovaným způsobem. Zvýšením koncentrace katalyzátoru je na jedné straně možné zvýšit produkci elektronových děr (a tudíž i množství hydroxylových radikálů), ale jen do určité limitní koncentrace, při které jsou již všechna aktivní místa katalyzátoru využita. Navíc při vyšších koncentracích katalyzátoru se snižuje průchod záření disperzním prostředím, a tedy i dostupnost záření k jednotlivým částicím katalyzátoru. V poslední době byla syntetizována řada „nano“ katalytických materiálů, které se vyznačují velkou aktivní plochou, a tudíž obvykle i zvýšenou katalytickou účinností. Problémem však zůstává jejich tendence ke shlukování za určitých reakčních podmínek, komplikace při jejich odstraňování z reakční směsi a v neposlední řadě i jejich vyšší cena.

Pokročilé oxidační procesy jsou často intenzifikovány přidavkem peroxidu vodíku do reakční směsi [1]. Pokud je vlnová délka UV záření menší než 280 nm, může docházet k fotolýze peroxidu vodíku a homolytickému štěpení peroxidové vazby za vzniku dvou molárních ekvivalentů hydroxylových radikálů [11]. Přidavkem peroxidu vodíku též dochází ke zvýšení koncentrace kyslíku na povrchu katalyzátoru, a to díky rozpadu H_2O_2 na vodu a kyslík. Peroxid vodíku také může působit jako elektronový „scavenger“ snižující rychlost rekombinace hydroxylových radikálů a sám vytvářející superoxidové radikály [12].

Heterogenní fotokatalýza a její využití při čištění odpadních vod je v současné době studována velmi intenzivně. Například v roce 1980 bylo v impaktovaných časopisech (Primo Univerzita Pardubice) publikováno 943 příspěvků s klíčovým slovem „heterogeneous photocatalysis“, v roce 1990 to bylo 1758 příspěvků, od roku 2000 do roku 2013 je to přibližně 5000 příspěvků ročně s maximem v roce 2010 (6352 příspěvků), poté dochází k poklesu publikovaných prací tak, že v roce 2017 to bylo necelých 2000 příspěvků. Jedná především o výsledky základního výzkumu, v poslední době doplněné pilotním ověřením. Průmyslové realizace se vyskytují zřídka. Jedním z důvodů je i vysoká cena tohoto procesu, a to jak z pohledu investic (CAPEX), tak i provozních nákladů (OPEX). Nejčastěji studované procesy a zařízení můžeme rozdělit do dvou základních kategorií, a to na zařízení, která využívají jako zdroj UV záření pouze sluneční svit, a ta, která využívají ultrafialové záření dodané vnějším zdrojem. První kategorie pilotních zařízení je početnější, a to s cílem eliminovat náklady na pořízení a provoz zdroje UV záření. Vyšší intenzitu záření ve fotoreaktoru lze například docílit pomocí vhodného tvaru kolektoru slunečního záření. Je samozřejmé, že pro dosažení této vysoké intenzity je nutné, aby se tato zařízení nacházela v lokalitách s vysokou četností slunečních dnů, a proto je najdeme zejména v zemích blízkých

rovníku [13]. Zařízení využívající vnější zdroje UV záření jsou studována především v laboratorním měřítku. Přitom je využíváno široké spektrum zdrojů UV záření počínaje vakuovými VUV zdroji (100-200 nm), přes VU-C (200-280 nm) a VU-B (280-315nm) zdroje až po VU-A (315-380 nm) zdroje záření. Přehled nejčastěji používaných zdrojů je uveden např. v literatuře [14]. V poslední době se začínají v této oblasti využívat i LED zdroje UV záření, které mají v porovnání s klasickými rtuťovými výbojkami několik výhod. Patří k nim zejména úzký rozsah vlnových délek emitovaného záření, vyšší účinnost (díky nižšímu zahřívání), delší životnost a to, že neprodukují při svém provozu ozón. Nicméně jejich stávající pořizovací náklady jsou vyšší a obvykle vyzařují pouze v UV-A oblasti.

Proto se v této práci zaměřujeme na technicko-ekonomickou optimalizaci provozních nákladů při fotokatalytické degradaci modelového azobarviva (na základě doby ozařování, typu a množství katalyzátoru, hodnoty pH a množství přidaného peroxidu vodíku) při použití UV-A LED zdroje záření. Výsledky jsou diskutovány s ohledem na cenu zpracování jednotkového množství těchto odpadních vod.

Metodika

Při všech experimentech byla jako modelové barvivo použita ostazinová červeň HB (Reactive red 24:1, Synthesia, ČR) o koncentraci 50 mg/l. Toto azobarvivo vykazuje anionické vlastnosti. Jako katalyzátor byly použity dva druhy oxidu titaničitého. První pod označením Aeroxide P25 dodává firma Evonik Industries AG (Německo). Jedná se o materiál s velikostí primárních částic 21 nm, specifickým povrchem (BET) $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ a isoelektrickým bodem IEP 6,7. Tento katalyzátor skládající se z 80 % hmotnosti z anatasové formy a z 20 % z rutilové formy TiO_2 vykazuje vysokou fotokatalytickou aktivitu a je v současné době standardem pro experimentální studium fotokatalýzy. Pro srovnání byl použit i mikrokrytalický oxid titaničitý anatasového typu s označením AV-01 dodávaný společností Precheza se střední velikostí primárních částic 0,6 μm , BET $11 \text{ m}^2/\text{g}$ a IEP 3,9. Experimenty byly prováděny při koncentracích katalyzátoru v rozmezí 0 až 5000 mg/L.

Vsádkový fotoreaktor o objemu 250 ml byl vybaven kontinuálním mícháním. Jako zdroj ultrafialového záření sloužil LED modul (CBM-120) od Luminus Devices (USA). Tento modul obsahuje 12 LED diod emitujících UVA záření v úzkém rozmezí vlnových délek (výrobce udává $365 \pm 10 \text{ nm}$), o celkovém zářivém toku 8,5 W. Po vmíchání pevného katalyzátoru do modelové vody s barvivem byla disperze ponechána 30 min v temnu, aby došlo k ustanovení adsorpční rovnováhy. Při experimentech sledujících vliv pH byla používána disperze o koncentraci katalyzátoru 1 g/l. Hodnota pH byla upravována pomocí roztoků kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu sodného. Peroxid vodíku byl do reakční směsi přidáván těsně před zapnutím zdroje UV záření. Pro analýzy vzorků reakční směsi byl použit spektrofotometr DR 6000 od firmy Hach Lange (USA). Vzorky byly periodicky odebírány v průběhu celého experimentu, katalyzátor byl odstraněn sedimentací a následným odstředěním při 10.000 otáčkách za minutu po dobu 10 minut (Eppendorf, Německo). Koncentrace barviva ve vzorcích byla stanovena z kalibrační přímky závislosti absorpance při vlnové délce absorpčního maxima na koncentraci.

U fotokatalytické reakce byl předpokládán průběh reakční kinetiky (pseudo)prvního řádu ve tvaru

$$[\text{Dye}] = [\text{Dye}]_0 e^{-kt}, \quad (1)$$

kde $[\text{Dye}]$ je okamžitá koncentrace barviva, $[\text{Dye}]_0$ je počáteční koncentrace barviva, k je rychlostní konstanta a t je čas. Pomocí minimalizace sumy čtverců odchylek experimentálních a vypočtených hodnot byla určena hodnota odpovídajících rychlostních konstant.

Pro jednotlivé parametry (koncentrace katalyzátoru, pH a přídavek peroxidu vodíku) byl určen cíl – snížení počáteční koncentrace barviva o jeden řád (tj. o 90 %) a stanovena nákladová funkce, jako kombinace dílčích nákladových funkcí následujícím způsobem: (a) pro proměnnou koncentraci katalyzátoru to byla cena katalyzátoru (za předpokladu jeho separace a následné 95% recyklace) a cena elektrické energie; s měnícím se množstvím katalyzátoru se mění rychlostní konstanta a tudíž i doba potřebná pro odstranění požadovaného množství barviva ve vsádkovém uspořádání, (b) pro peroxid vodíku to bylo množství přidaného peroxidu vodíku a cena elektrické energie a (c) pro proměnné pH (při konstantním množství katalyzátoru) kyseliny chlorovodíkové a cena elektrické energie. Námi

studovaná modelová odpadní voda vykazovala velmi nízkou neutralizační kapacitu, proto byl studován „worst case“ scénář, tj. s odpadní vodou mající 20x vyšší neutralizační kapacitu.

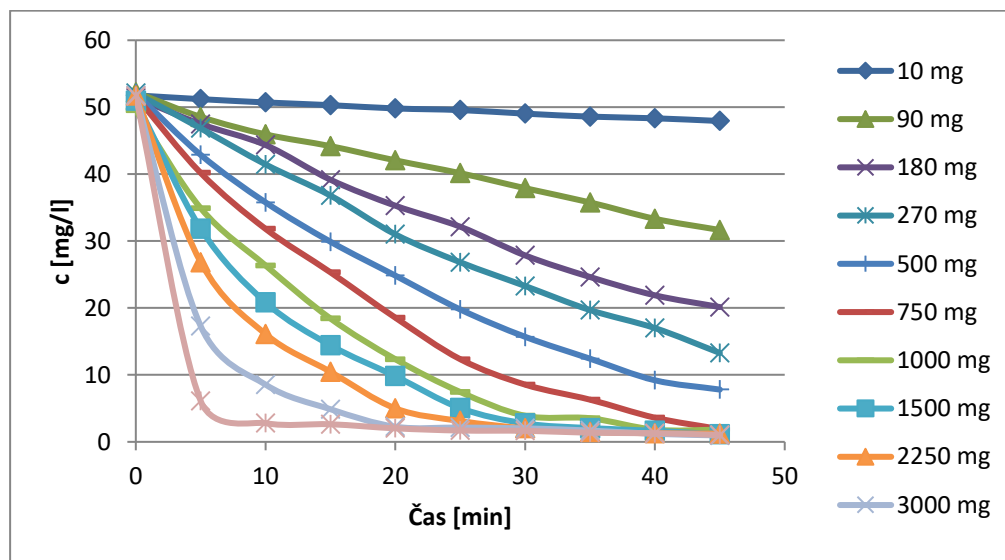
Z experimentálně stanovených rychlostních konstant pak byla vypočítána reakční doba t potřebná pro splnění této podmínky ze vztahu

$$t = -\frac{\ln 0,1}{k}, \quad (2)$$

Porovnáním obchodních nabídek a rešerší literatury [15] byla vybrána střední cena oxidu titaničitýho „P25“ 120 eur za kilogram (cca 3 Kč/g), 0,28 Kč/g oxidu titaničitýho AV01, 30 Kč/l technické kyseliny chlorovodíkové, a 170 Kč/l 30 % peroxidu vodíku.

Výsledky a diskuse

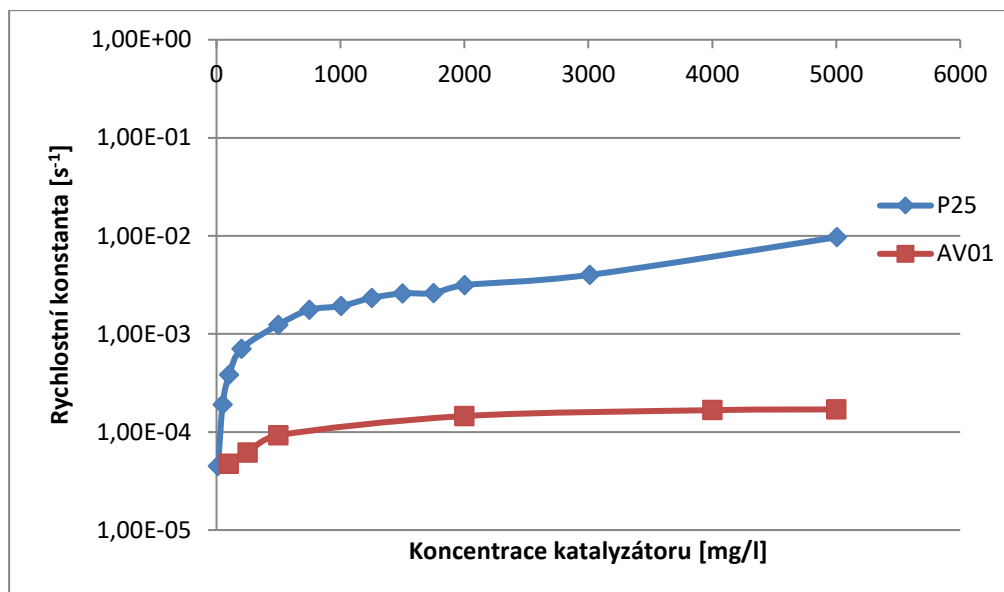
Na obrázku 1 je znázorněna časová závislost okamžité koncentrace barviva v reakční směsi pro disperze s různou koncentrací katalyzátoru P25.



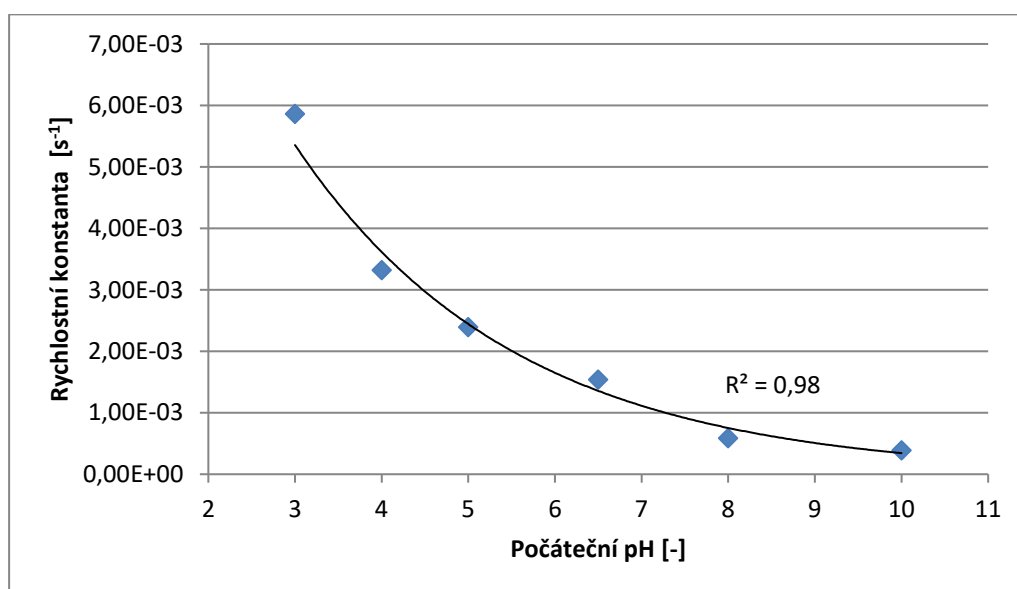
Obr. 1: Pokles okamžité koncentrace modelového barviva pro různé koncentrace katalyzátoru P25 v experimentálním reaktoru

Je patrné, že ve studovaném rozmezí je s rostoucím množstvím katalyzátoru pokles koncentrace barviva rychlejší. Toto můžeme pozorovat i v závislosti rychlostní konstanty (pro reakci pseudo prvního řádu) na koncentraci katalyzátoru uvedené na obrázku 2.

Z tohoto obrázku je však zřejmé, že rychlostní konstanty pro mikrostrukturní katalyzátor – AV01 dosahují jednak nižších hodnot a jednak se ukazuje, že po překročení určité limitní hodnoty (zde cca 2000 mg/l) se nárůst rychlostní konstanty se stoupající koncentrací katalyzátoru výrazně zpomaluje, až konstanta nabývá neměnné hodnoty. Závislost rychlostní konstanty na hodnotě pH zpracovávaného roztoku je pro katalyzátor P25 zřejmá z obrázku 3. Je zde jasně patrný pokles rychlosti reakce se zvyšujícím se pH. Tento jev je pravděpodobně spojen se sníženou interakcí záporně nabitého povrchu katalyzátoru a obdobně nabitého aniontového barviva. Na obrázku 4 je vyobrazena pro stejný katalyzátor závislost rychlostní konstanty na počátečním přídavku peroxidu vodíku. Je zde jasně patrný strmý nárůst rychlostní konstanty, který ale pro koncentraci peroxidu vyšší než 5 mmol/l ustává a rychlostní konstanta se dále nemění.

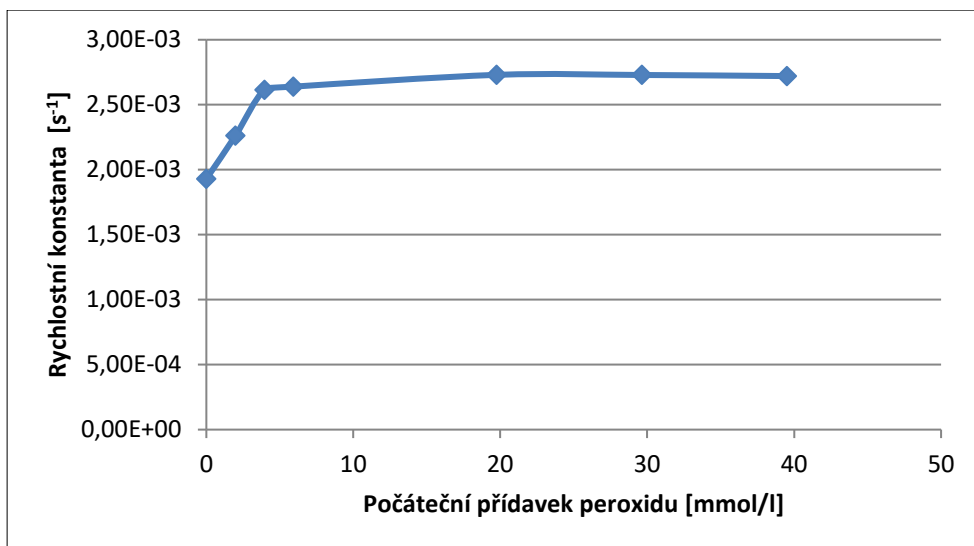


Obr. 2: Závislost hodnot rychlostní konstanty reakce prvního řádu na koncentraci TiO_2 katalyzátorů – P25 a AV01, počáteční koncentrace barviva 50 mg/l

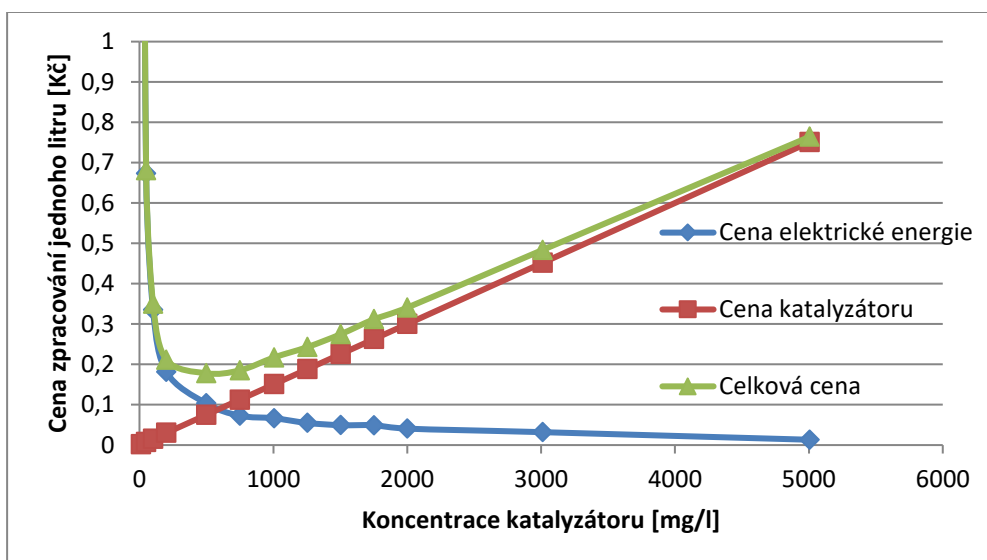


Obr. 3: Závislost rychlostní konstanty na hodnotě počátečního pH (koncentrace katalyzátoru P25 1000 mg/l)

Závěry znázorněné na obrázcích 1 až 4 popisují technologická procesní optima, při kterých nezohledňujeme ekonomiku procesu. Pro uplatnění této (a jakékoliv jiné) technologie v průmyslovém měřítku je nutné přihlédnout i k ekonomické (a legislativní) stránce studovaného procesu. V dalším textu se omezujeme pouze na vyčíslení základních provozních nákladů, tj. nebereme v úvahu provozní náklady, které například souvisejí se mzdami obsluhy nebo s údržbou nezbytných investic. Na obrázku 5 je znázorněna nákladová funkce, kde je proměnnou veličinou koncentrace katalyzátoru P25. V tomto grafu je jasně patrné minimum, vyskytující se v oblasti koncentrace katalyzátoru kolem 750 mg/l. Pro nižší koncentrace katalyzátoru jednoznačně převažuje cena elektrické energie. To je způsobeno prodloužením reakční doby a tedy i doby osvětlení při nízkých koncentracích katalyzátoru. Při vyšších koncentracích katalyzátoru již začíná být dominantním nákladem jeho cena, a to i při předpokladu jeho 95% recirkulace. Dostáváme se tak do situace, kdy je finančně výhodnější provozovat celý proces v technologicky suboptimálních podmínkách, které jsou ale optimální ekonomicky.



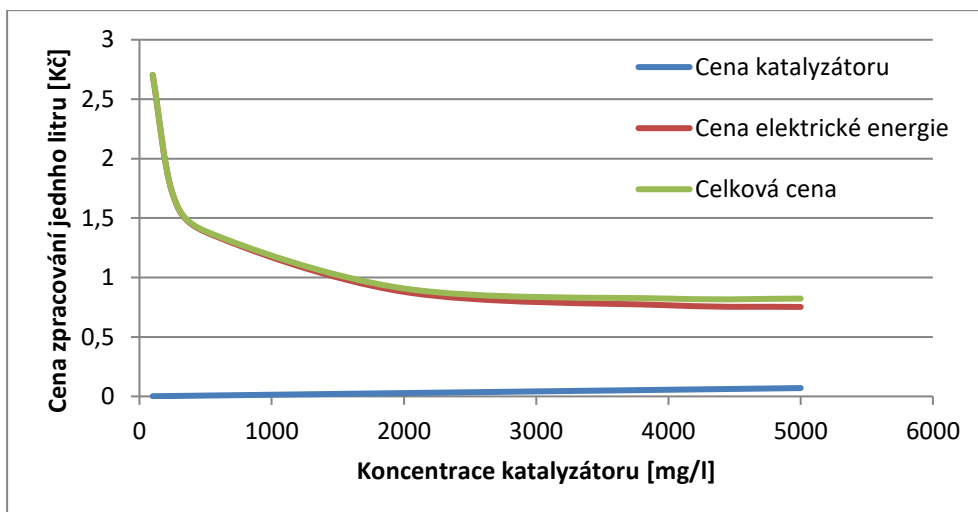
Obr. 4: Závislost rychlostní konstanty na počátečním přídavku peroxidu vodíku, koncentrace katalyzátoru P25 1000 mg/l



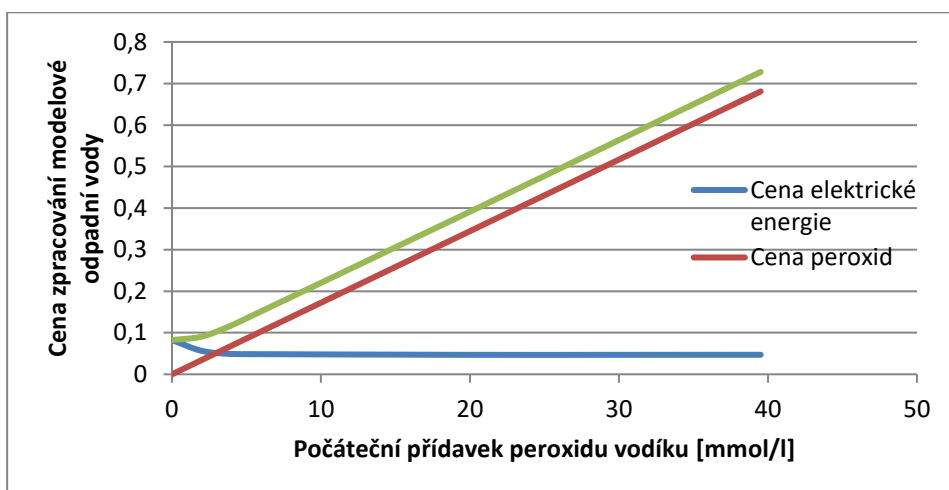
Obr. 5: Nákladová funkce zpracování jednoho litru modelové odpadní vody pro různé koncentrace katalyzátoru P25

Při použití mnohem levnějšího mikrostrukturního katalyzátoru – AV01 je složení celkových nákladů zcela jiné, jak již bylo patrné ze závislosti hodnot rychlostních konstant (viz obrázek 2). Tento katalyzátor má mnohem nižší aktivitu, což se projeví v delší době procesu a následně ve vyšší spotřebě elektrické energie a mnohem vyšších celkových nákladech. To je ilustrováno na obrázku 6, ze kterého je i patrný zanedbatelný vliv ceny katalyzátoru na efektivitu celého procesu.

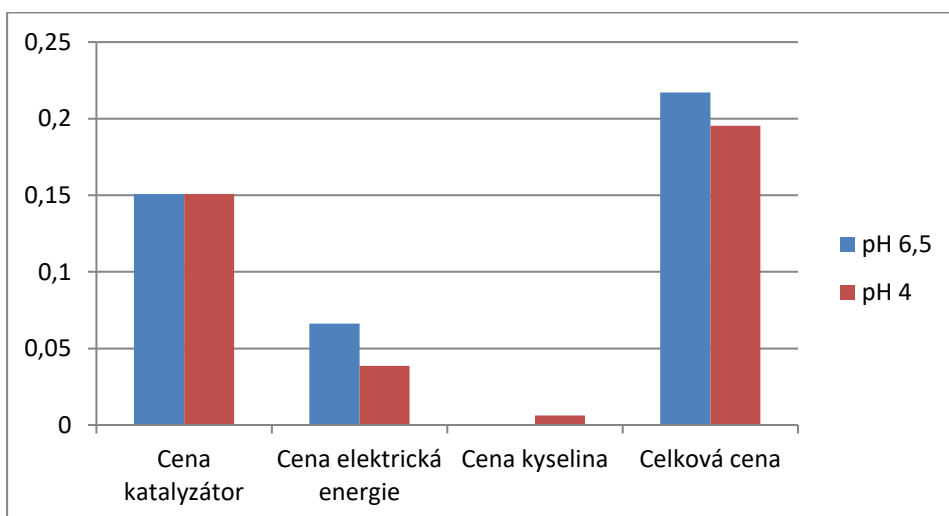
Podobně můžeme vidět na obrázku 7 průběh nákladové funkce pro různé počáteční přídavky peroxidu vodíku (při použití katalyzátoru P25). Přestože pro zvýšení rychlostní konstanty je nutný jen velmi malý přídavek peroxidu (<10 mmol/l), o ceně cca 0,017 Kč/mmol, analýzou provozních nákladů zjistíme, že i tato, na první pohled zanedbatelná částka, není ekonomicky rentabilní, tj. zkrácení fotokatalytického procesu není tak výrazné, aby úspora elektrické energie překročila nárůst nákladů na pořízení peroxidu vodíku. Opět se dostáváme do stavu, ve kterém je výhodnější proces provozovat za zdánlivě technologicky horších podmínek, které jsou ale ekonomicky výhodnější.



Obr. 6: Nákladová funkce zpracování jednoho litru modelové odpadní vody pro různé koncentrace katalyzátoru AV01



Obr. 7: Nákladová funkce pro různé počáteční přídavky peroxidu vodíku, koncentrace katalyzátoru P25 1000 mg/l



Obr. 8: Rozklad nákladů pro dvě různé hodnoty pH, koncentrace katalyzátoru P25 1000 mg/l

Změnou pH zpracovávaného roztoku z 6,5 na 4 dochází ke strmému nárůstu rychlostní konstanty. Dojde tak i ke snížení reakčního času z 1500 sekund na 700 sekund. Toto zkrácení s sebou přináší tak výraznou úsporu elektrické energie, že i přes nový náklad, tj. pořizovací cenu kyseliny, je tento postup výhodnější. To můžeme vidět na obrázku 8.

Závěr

Přestože je proces heterogenní fotokatalýzy ovlivněn mnoha parametry a je ho možné urychlit například změnou množství katalyzátoru nebo přidávkem peroxidu vodíku, je nutné zhodnotit, zda je přínos těchto úprav takový, aby došlo ke snížení provozních nákladů. Tento aspekt je obvykle při výzkumu zanedbáván, ale pro scale up a průmyslové aplikace hraje rozhodující roli. Výsledky modelových experimentů a výpočtů ukázaly, že pečlivý výběr katalyzátoru a úprava pH jsou jedinými rentabilními způsoby urychlení a zlevnění procesu degradace odpadní vody s obsahem azobarviva. Pro koncentraci katalyzátoru existuje optimum, ve kterém sice nedochází k nejrychlejšímu odbarvení, ale celkové náklady jsou minimální. Přídavek peroxidu vodíku sice celý proces urychluje, ale náklady na jeho pořízení překračují úsporu, kterou toto urychlení přinese.

Literatura

- [1] M. I. STEFAN (2017): Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications. The international water association.
- [2] J. GRZECHULSKA-DAMSZEL, M. TOMASZEWSKA, A. W. MORAWSKI: Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes. *Desalination* 241 (2009) 118-126.
- [3] L. A. PEREZ-ESTRADA, M. I. MALDONADO, W. GERNJAK, A. AGUERA, A. R. FERNANDEZ-ALBA, M. M. BALLESTEROS, S. MALATO: Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 1–15.
- [4] C. GUILLARD, J. DISDIER, C. MONNET, J. DUSSAUD, S. MALATO, J. BLANCO, M. I. MALDONADO, J. M. HERRMANN: *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 319–332.
- [5] M. G. ALALMA, A. TAWFIKA, S. OOKAWARAB: Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs. *Journal of Water Process Engineering* 8 (2015) 55-63.
- [6] S. MALATO, J. BLANCO, M. I. MALDONADO, I. OLLER, W. GERNJAK, L. PÉREZ-ESTRADA: Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 440–446.
- [7] S. MALATO, J. BLANCO, C. RICHTER, D. CURCÓ, J. GIMENEZ: Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 157–164.
- [8] P. FERNANDEZ, J. BLANCO, C. SICHEL, S. MALATO: Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catal. Today* 101 (2005) 345–352.
- [9] S. MALATO, J. BLANCO, M. I. MALDONADO, P. FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, W. GERNJAK, I. OLLER: Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. *Chemosphere* 58 (2005) 391–398.
- [10] T. F. C. SILVA, M. E. F. SILVA, A. C. CUNHA-QUEDA, A. FONSECA, I. SARAIVA, R. A. R. BOAVENTURA, V. J. P. VILAR: Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 850–866.
- [11] E. SOGAARD (2014): *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*. Elsevier.
- [12] COLMENARES, J. CARLOS, X. YI-JUN (Eds.). (2016): *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*. Springer.
- [13] S. MALATO, M. I. MALDONADO, P. FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, I. OLLER, I. POLO, R. SÁNCHEZ-MORENO: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 15-23.
- [14] THOMAS OPPENLANDER. (2003): *Photochemical purification of water and air*. Wiley-VCH.
- [15] S. VERBRUGGEN, T. TYTGAT, S. VAN PASSEL, J. A. MARTENS, S. LENAERTS: Cost-effectiveness analysis to assess commercial TiO₂ photocatalyst for acetaldehyde degradation in air. *Chemical Papers* 68 (2014) 1273-1278.

TECHNICKÉ ASPEKTY SANACE STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE MILEVSKO (ODSTRANĚNÍ SKLÁDKY S OBSAHEM ZEMIN KONTAMINOVANÝCH PCB)

Roman Hadacz, Petr Lacina

GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: hadacz@gmail.com

Úvod

Zájmové území je lokalizováno při východním okraji silnice č. 105 Milevsko – Sedlčany, severně od města Milevsko (obr. 1). Při provozu obalovny docházelo ke kontaminaci zemin nesaturované zóny a následně povrchové a podzemní vody především ropnými látkami (mazut, později lehkými topnými oleji LTO), které sloužily k ohřevu směsí, a polychlorovanými bifenylly (PCB), které byly používány jako teplonosné médium (Delotherm).

Částečná sanace lokality již byla provedena v roce 1994. Nedošlo však k úplnému odstranění kontaminace povrchových a podzemních vod. V roce 2003 došlo k bezodkladným opatřením a byla vytvořena deponie zemin kontaminovaných PCB a polyaromatickými uhlovodíky (PAU). Usnesením vlády ČR č. 939 ze dne 11. 12. 2013 bylo státnímu podniku DIAMO uloženo zajištění zpracování aktualizované zpracování analýzy rizik (AAR). Na základě výsledku AAR byla předložena žádost Ministerstvu životního prostředí (MŽP). Dne 27. 5. 2014 bylo MŽP vydáno pod č. 37161/ENV/14 závazné stanovisko k realizaci nápravných opatření v prostoru bývalé obalovny. Cílové limity jsou uvedeny v tabulce 1.



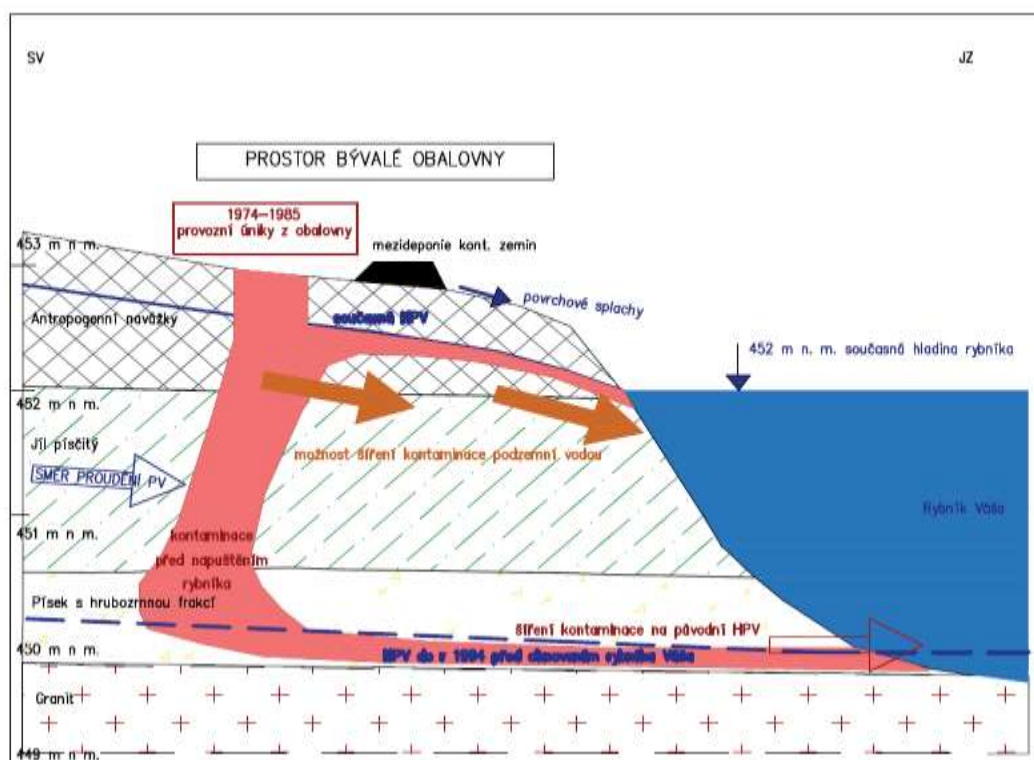
Obr. 1: Situace širších vztahů (zdroj: <http://geoportal.cuzk.cz/geoprohlizec/>)

Provedeným průzkumem byla ověřena ohniska znečištění v areálu bývalé obalovny a zjištěna neakceptovatelná reziduální kontaminace nesaturované zóny, která prokazatelně vede k negativnímu ovlivnění souvisejících ekosystémů. Model šíření znečištění je na obr. 2.

Tab. 1: Cílové parametry sanace dle závazného stanoviska MŽP č. j.69321/ENV15

Polutant	Koncentrace v podzemní vodě (µg/l)	Koncentrace v zemině (mg/kg)
Suma PCB (7 kongenerů)	2,18	1,2
PAU:		
Pyren	7,47	-
Benzo(a)antracen	9,33	25,7
Chrysen	31,11	-
Benzo(b)fluoranten	9,33	51
Benzo(k)fluoranten	9,33	-
Benzo(a)pyren	15,56	44,2
Indeno(1,2,3,-c,d)pyren	0,62	72,4

V roce 2016 bylo uskutečněno výběrové řízení na dodavatele prací se souvisejícím projektem „Sanace území v areálu bývalé obalovny živichných směsí v Milevsku“. Vítězným dodavatelem bylo „Sdružení FCC-GEOtest-Sanace obalovny Milevsko“.



Obr. 2: Koncepční model šíření znečištění (zdroj: aktualizovaná analýza rizik 2014)

Metodika a realizace

Rozsah provedených prací

- Vstupní monitoring podzemních a povrchových vod a dnových sedimentů.
- Sanační technologie.
- Ověření rozsahu těžebních prací v prostoru výkopů č. 1 – 4 a sarkofágu.
- Monitoring při identifikaci volně ložených odpadů v sektoru C.
- Těžba nadlimitně kontaminovaných zemin v prostoru výkopů č. 1 – 4.
- Ochranné sanační čerpání podzemních vod.
- Vybudování jímacích objektů.

- Závoz výkopů.
- Monitoring v průběhu sanačních prací.
- Bilance odstraňovaného množství kontaminantů od zahájení sanace.
- Postupné rozebírání sarkofágu pomocí techniky a nakládání přímo na automobily dle výsledků laboratorních rozborů a dle uvažovaného koncového zařízení pro odstranění odpadů.
- Po ukončení těžby nadlimitně kontaminovaných zemin a prokázání splnění cílových limitů sanace formou koncového monitoringu stěn a dna výkopů bude přistoupeno ke zpětnému závozu výkopů.
- Terénní úpravy budou zakončeny obnovením zpevněných ploch (asfaltových povrchů) v místech realizovaných sanačních výkopů.
- V případě prokázání překročení cílových limitů sanace podzemních vod bude navazovat sanační čerpání z vybraných hydrogeologických objektů.

Před započítím sanačních prací byl proveden plošný monitoring kvality podzemních vod ze všech stávajících monitorovacích objektů. Byl také proveden monitoring povrchových vod a dnových sedimentů.

Sanační stanice

V průběhu sanačního zásahu, který spočíval v odvezení kontaminovaných zemin na zabezpečenou skládku, byla vytvořena a zapojena síť hydrogeologických vrtů a nově vytvořených jímacích objektů (osazeny čerpadly) ze stavebních jam tak, aby docházelo k efektivnímu zčerpání podzemních vod v dočasně vytvořených stavebních jámách. Všechny jímané objekty byly potrubím svedeny do sanační stanice pro zabránění zvýšené migrace kontaminantů, ke které by jinak mohlo dojít v důsledku zemních prací.

Jímaná podzemní voda je v sanační stanici dekontaminována výhradně fyzikálními postupy (bez použití chemických metod čištění). Pro účinnost absorpce organických látek jsou čerpané vody nejdříve zbaveny maximálního množství nerozpuštěných látek (kalu, suspendovaných částic). Dále je použit fibroilový sorbent pro zachycení maximálního množství rozpuštěných PAU a částečně PCB. Dočištění vody od zbytkových koncentrací PCB je zajištěno v kolonách naplněných nanouhlikem. Během předchozích laboratorních srovnání nanouhlika a granulovaného aktivního uhlí bylo zjištěno, že nanouhlik vykazuje výrazně vyšší účinnost při odstraňování PCB z vody a současně nižší míru jejich zpětného uvolnění do vodního prostředí. Mimo to se jedná o materiál s nižší hustotou a při vyšší sorpční kapacitě je celková spotřeba tohoto sorbentu nižší než v případě aktivního uhlí.

Po dekontaminaci jsou přečištěné podzemní vody zpětně zasakovány do horninového prostředí.

Ověření rozsahu sanačních prací a odvoz odpadu

Součástí sanačních prací bylo v jihovýchodní části areálu vymýcení náletových dřevin na ploše cca 2 800 m². Tato část byla označena jako sektor „C“. V tomto sektoru byly odebrány vzorky z demolice původní stavby obalovny a stávající betonové reliktů či hromady sutě. Celkem bylo vzorkováno 16 míst pro analýzy. Sektor „C“ je volná plocha na obrázku 3.

V rámci ověření sanačních limitů byla ovzorkována deponie zemin z bezodkladných opatření (vybudována v roce 2003). Celkem tedy bylo realizováno 581 m závrťů, odebráno 490 dílčích vzorků, z nich bylo připraveno 120 vzorků k analýze. Analýzou byla zjištěna kontaminace v rozmezí 1,2–50 mg/kg u 114 kontaminovaných vzorků zemin. Tyto zeminy byly odvezeny na skládku nebezpečného odpadu. U šesti vzorků byla zjištěna kontaminace nad 50 mg/kg, tyto zeminy byly odvezeny na termickou likvidaci.

Aktualizovanou analýzou rizik byly vytipovány čtyři výkopy s možnou nadlimitní (nad 1,2 mg/kg) kontaminací PCB a PAU (viz tabulka 1). Pro ověření odtěžby bylo ovzorkováno 191 vrtů ve dvou horizontech, a to v hloubkách 0,0–1,5 m a 1,5–3 m. Pod deponií kontaminovaných zemin byly odvrty uskutečněny až po jejím odvezení.

Vzhledem k velkému množství stanovených analýz bylo v průběhu ověřovacích prací přistoupeno k alternativnímu způsobu určení míry kontaminace, aby došlo k zefektivnění procesu odtěžby kontaminovaných zemin – tzv. operativní monitoring. Jednotlivé úseky výkopových prací bylo třeba naplánovat v předstihu tak, aby nedocházelo k velkému prodlení strojní mechanizace. Důležitá byla i informace, zda koncentrace kontaminace PCB v zemině není nad 50 mg/kg (příprava pro spalovnu).

Vzhledem k proměnlivé koncentraci PCB byla důležitá informace pro analytické laboratoře o předběžném množství kontaminantu, toto sdělení vedlo i k úspoře délky laboratorního stanovení. Podrobná metodika operativního monitoringu je uvedena v následující kapitole.

Z množství odebraných vzorků ve čtyřech výkopech vyšlo 89 analýz kontaminovaných zemin.

V průběhu sanačních prací byla jednou měsíčně monitorována síť vrtů a jímacích objektů. Dále byly monitorovány povrchové vody Milevského potoka před vstupem do areálu, v místě výstupu zatrubněné bezejmenné vodoteče pod areálem, v místě vyústění Milevského potoka do rybníka Váša a na hrázi jmenovaného rybníka. Ve čtyřech místech vně areálu byly odebrány dnové sedimenty Milevského potoka a rybníku Váša.

Operativní monitoring v průběhu sanace

Účelem operativního monitoringu v průběhu sanace bylo v krátkém časovém úseku získat dostatečně relevantní data o úrovni kontaminace zemin. Výsledky měly nejen ověřit informace o kontaminovaných místech z předchozího průzkumu, ale především měly sloužit pro koordinovaný proces odtěžby kontaminované zeminy. Díky získaným výsledkům z terénního měření mohlo být přímo na místě rozhodnuto, které oblasti mají být odtěženy a zda se jedná o zeminu, která má být uložena na skládce nebezpečných odpadů, či odvezena přímo do spalovny. Celý proces operativního monitoringu spočíval ve dvou krocích. V první fázi byla vždy realizována síť měření pomocí přenosného spektrometru na bázi rentgenové fluorescence (ED-XRF spektrometr) se zaměřením na prvek Cl, jehož přítomnost detekovala přítomnost chlorovaných organických látek. Tímto krokem byla provedena předběžná lokace kontaminovaných míst. Z těchto oblastí pak v druhém kroku následoval odběr vzorků zeminy, jejich důkladná homogenizace a terénní analýza pomocí imunochemické metody ELISA se zaměřením na kongener PCB 28, který tvořil majoritní složku celkové kontaminace PCB. Spojením těchto dvou metod bylo možno do několika hodin získat dostatečně relevantní data pro to, aby mohla být přímo na místě řízena odtěžba kontaminované zeminy.

Výsledky

Mezideponie kontaminovaných zemin z předchozích omezených sanačních zásahů byla postupně rozebírána pomocí techniky a nakládána přímo na automobily dle výsledků laboratorních rozborů a dle uvažovaného koncového zařízení pro odstranění odpadů. Uložené odpady tak byly postupně odváženy ke konečnému odstranění. Celkem bylo odvezeno 9 208,07 t kontaminovaných zemin.

Na základě výsledků předběžných terénních a posléze laboratorních analýz pro ověření rozsahu těžebních prací ve vztahu ke splnění cílových limitů sanace byl vymezen přesný plošný rozsah těžebních prací. Bylo provedeno odtěžení zemin kontaminovaných nad úroveň cílových limitů ve výkopu č. 1 a č. 2 a částečně ve výkopu č. 3 a č. 4. Na situaci obr. 3 vidíme červeně vyznačený rozsah kontaminace a odtěžby.

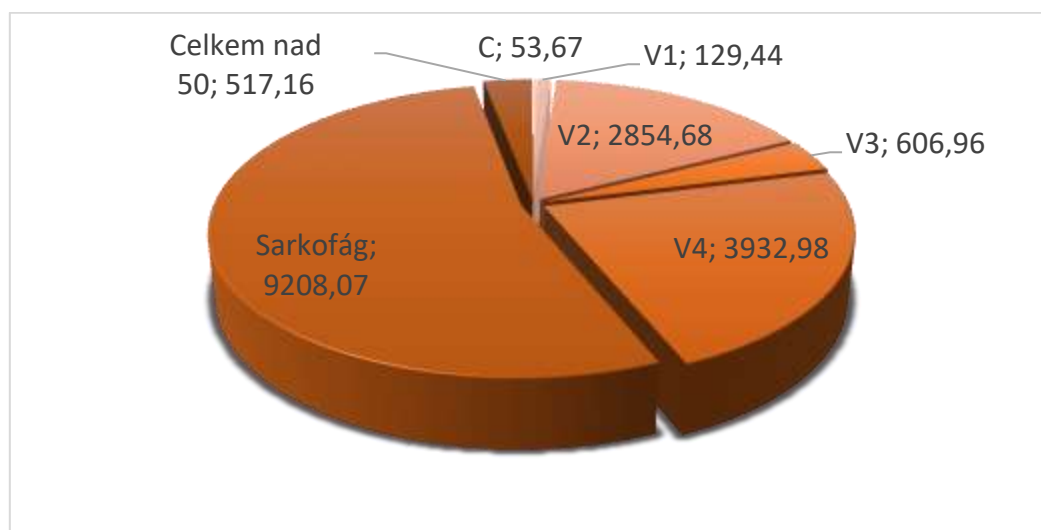
Po ukončení těžby nadlimitně kontaminovaných zemin a prokázání splnění cílových limitů sanace formou koncového monitoringu stěn a dna výkopů bylo přistoupeno ke zpětnému závozu výkopů V1, V2, V4. K závozu jsou jednak využity podlimitně kontaminované materiály vzniklé v rámci sanace (upravená betonová drť, podlimitně kontaminované zeminy) a dále externě dodaný inertní materiál.



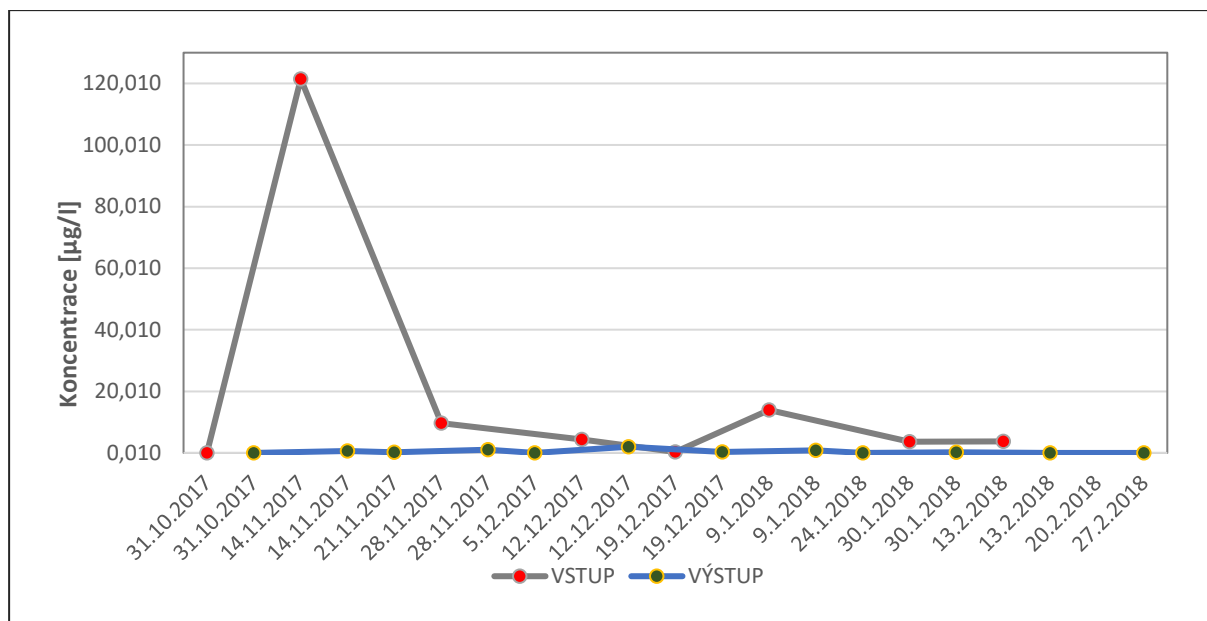
Obr. 3: Rozsah prací ve výkopech č. 1–4

Celkové dosavadní odstranění kontaminovaných zemín je uvedeno v přehledném grafu 1. V současné době probíhá dotěžba výkopu č. 3 a 4. Z výkopu č. 1 bylo odvezeno 129,44 t kontaminovaných zemín, z výkopu č. 2 bylo odvezeno 2 854,68 t kontaminovaných zemín, převážně PCB, na skládku skupiny S-NO. Ze sektoru „C“ bylo odvezeno 630 t odpadů na solidifikaci a 7,24 t bylo odvezeno do spalovny (s výsledky nad 50 mg/kg).

V průběhu sanačních prací bylo sanační stanicí dekontaminováno přes 5 tis. m³ podzemní vody. Výsledky monitoringu jsou znázorněny v grafu 2. Všechny vzorky odebrané na výstup splňovaly cílové parametry sanace (2,18 µg/l). Při porovnání výsledků ze vstupu a výstupu z dekontaminační stanice lze konstatovat, že sanační stanice byla navržena efektivně a voda vytékající z ní splňuje požadavky cílových parametrů sanace.



Graf 1: Balance odvezených kontaminovaných zemín



Graf 2: Vody na vstupu a výstupu ze sanační stanice – výsledky analýz sumy PCB

Závěr

- Stavební i sanační čerpání stále probíhá.
- Při pravidelném monitoringu podzemních vod byly zjištěny nadlimitní koncentrace PCB ve vodách v otevřeném výkopu č. 4 a v jímacím objektu již zavezeného výkopu č. 2.
- Při ověřování splnění sanačních limitů byly zjištěny ve výkopu pod sarkofágem nadlimitní zeminy, které musí být odstraněny, a bude odebrán další vzorek zeminy pro koncové prokázání cílových parametrů sanace.
- Po odstranění zbytkové kontaminace v zeminách budou navraceny asfaltové plochy do původního stavu.
- V prostoru, kde byly vykáčeny nálety, bude rozptýlena štěrka z těchto dřevin.
- Po prokázání podlimitních vzorků podzemních vod z monitorovacích objektů bude rozebrána sanační stanice, sanační čerpání bude ukončeno a nové vrty zlikvidovány.
- Lokalita bude předána zpět jejich vlastníkům pro lepší využití území.

Literatura

- [1] LINHARTOVÁ, JITKA. Aktualizace analýzy rizika: pro areál společnosti STRABAG, a.s. v Milevsku. 1. KAP, spol. s r.o., Plzeň, 2000.
- [2] ČERNÝ, IVO. Aktualizovaná analýza rizik pro areál bývalé obalovny. VODNÍ ZDROJE, a.s., Praha, 2014.
- [3] BIČOVSKÝ, KAREL. Sanace areálu bývalé obalovny živičných směsí v Milevsku: Studie proveditelnosti. CZ BIJO a.s., Praha, 2014.
- [4] Závazné stanovisko MŽP k žádosti OPŽP, prioritní osa 3, specifický cíl 3.4: Odbor environmentálních rizik a ekologických škod vydává stanovisko k žádosti státního podniku DIAMO, která se týká posouzení záměru realizace projektu „Sanace území bývalé obalovny živičných směsí v Milevsku“, Alfa System s.r.o., březen 2015. In: Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2015, ročník 15, 69321/ENV/15.
- [5] BARTOŇ, JAN. Sanace území v areálu bývalé obalovny živičných směsí v Milevsku: Realizační projekt geologických prací. GEOTest, a.s., Brno, 2017.

SANÁCIA ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE LEŠŤ (VOJENSKÝ OBVOD) – GARÁŽOVÉ DVORY (SLOVENSKO)

Pavol Tupý, Jaroslav Schwarz

*ENVIGEO, a. s., Kynceľová 2, 974 11 Banská Bystrica, Slovenská republika,
e-mail: schwarz@envigeo.sk*

Sanácia lokality Garážové dvory, nachádzajúcej sa vo vojenskom výcvikovom priestore Lešť, kde od r. 1968 do júna 1991 bola dočasne dislokovaná Sovietska armáda, sa vykonala v rámci projektu „Sanácia environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ [10], realizovaného s finančnou podporou Európskej únie v rámci Operačného programu Životné prostredie. Realizačná fáza tohto environmentálneho programu (2014 – 2015) zahŕňala prieskum pravdepodobných environmentálnych záťaží na 31 prioritných lokalitách, prieskum environmentálnych záťaží na 23 prioritných lokalitách a sanáciu 19 environmentálnych záťaží. Sanáciu environmentálnych záťaží obstarávali jednotlivé rezorty. Ministerstvo životného prostredia SR obstarávalo v danom programovom období sanáciu celkom 13 lokalít v celkovej hodnote 34.960.000 €. Ministerstvo obrany SR obstarávalo sanáciu celkom 6 lokalít v celkovej hodnote 11.380.000 €, napospol išlo o miesta bývalej dislokácie Sovietskej armády.

Sanáciu lokality Garážové dvory realizovala skupina dodávateľov EBA, s.r.o., Bratislava a ENVIGEO, a.s., Banská Bystrica v období XI/20014 – XII/2015. Zodpovedným riešiteľom geologickej úlohy bol RNDr. Pavol Tupý, riešiteľom za lokalitu RNDr. Jaroslav Schwarz. Náklady na sanáciu dosiahli 1.374.000 € (suma bez DPH).

Vojenský výcvikový priestor Lešť je rozsiahla plocha zaberajúca 6 pôvodných katastrálnych území vysídlených obcí, nachádzajúca sa na strednom Slovensku, v okrese Zvolen. V čase odchodu Sovietskej armády bolo v rámci VVP Lešť vyčlenených 18 čiastkových lokalít, zastúpených ubytovňami, kuchyňou a kotolňou (Hlavný tábor), odstavnými plochami, umývacími mostíkmi a garážami (Garážové dvory), skládkami odpadu, skladmi PHM, satelitnými táboriskami, tankodrómom, viacerými strelicami, chemickým cvičiskom, vododrómom, hospodárskymi dvormi a podobne.

Sanácie na lokalite Lešť sa začala ešte ku koncu pobytu Sovietskej armády v r. 1988, a to odstránením niektorých objektov – najmä amortizovaných čerpacích staníc a nádrží PHM [1,2]. Sanácie pokračovali aj po odchode Sovietskej armády, najmä v r. 1993, a to odstraňovaním zdevastovaných stavebných objektov, umývacích mostíkov, skladov olejov a mazív, čerpacích staníc PHM a podobne, čo bolo spojené aj s dekontamináciou výkopových zemín a od r. 1994 aj sanáciou podzemných vôd (IGHP Žilina, neskôr INGEO Žilina a Vojenské stavby Bratislava - [4,5,6,7]. Práce pokračovali so striedavou intenzitou, ktorá závisela od dostupných finančných prostriedkov v rezorte Ministerstva obrany SR, do r. 2001, kedy boli prerušené.

V r. 2002 sa vykonal celoštátny skrining lokalít znečistených pobytom Sovietskej armády realizovaný SAŽP Banská Bystrica [3], zahrnujúci odber overovacej série vzoriek zemín a podzemnej vody a vypracovanie analýzy rizika. Táto bola podkladom pre zaradenie VVP Lešť a jeho čiastkových lokalít Hlavný tábor a Garážové dvory do Registra environmentálnych záťaží [12] a následne do programového dokumentu „Štátny program sanácie environmentálnych záťaží na roky 2010 – 2015“ [11] s vysokou prioritou riešenia a do realizačnej fázy formou zaistenia finančných prostriedkov z fondov EÚ a verejného obstarávania.

Sanačné práce vychádzali z prieskumu (označeného ako etapa aktualizácie analýzy rizika – tzv. etapa AAR), pozostávajúceho z 270 prieskumných sond s trojúrovňovým odberom vzoriek zemín (0,5 – 1,5 m, 2,5 – 3,5 m, 4,0 – 5,0 m), 105 hydrogeologických vrtov hĺbky 7 metrov a 11 hydrogeologických vrtov hĺbky 20 metrov (spolu 116 hydrogeologických vrtov). Práce sa sústredili na 9 plôch s predpokladaným, alebo indikovaným znečistením.

Rozsah laboratórnych skúšok bol zameraný na znečistenie ropnými uhl'ovodíkmi (nepolárne extrahovateľné látky – NEL IR a NEL UV, C₁₀ – C₄₀, polycyklické aromatické uhl'ovodíky, vo vodách aj alifatické chl'orované uhl'ovodíky a aromatické uhl'ovodíky – BTEX) a ťažké kovy.



Obr. 1: Realizácia prieskumných sond vzorkovacou súpravou (®Geoprobe) v predsanačnej etape (foto J. Schwarz, január 2015)

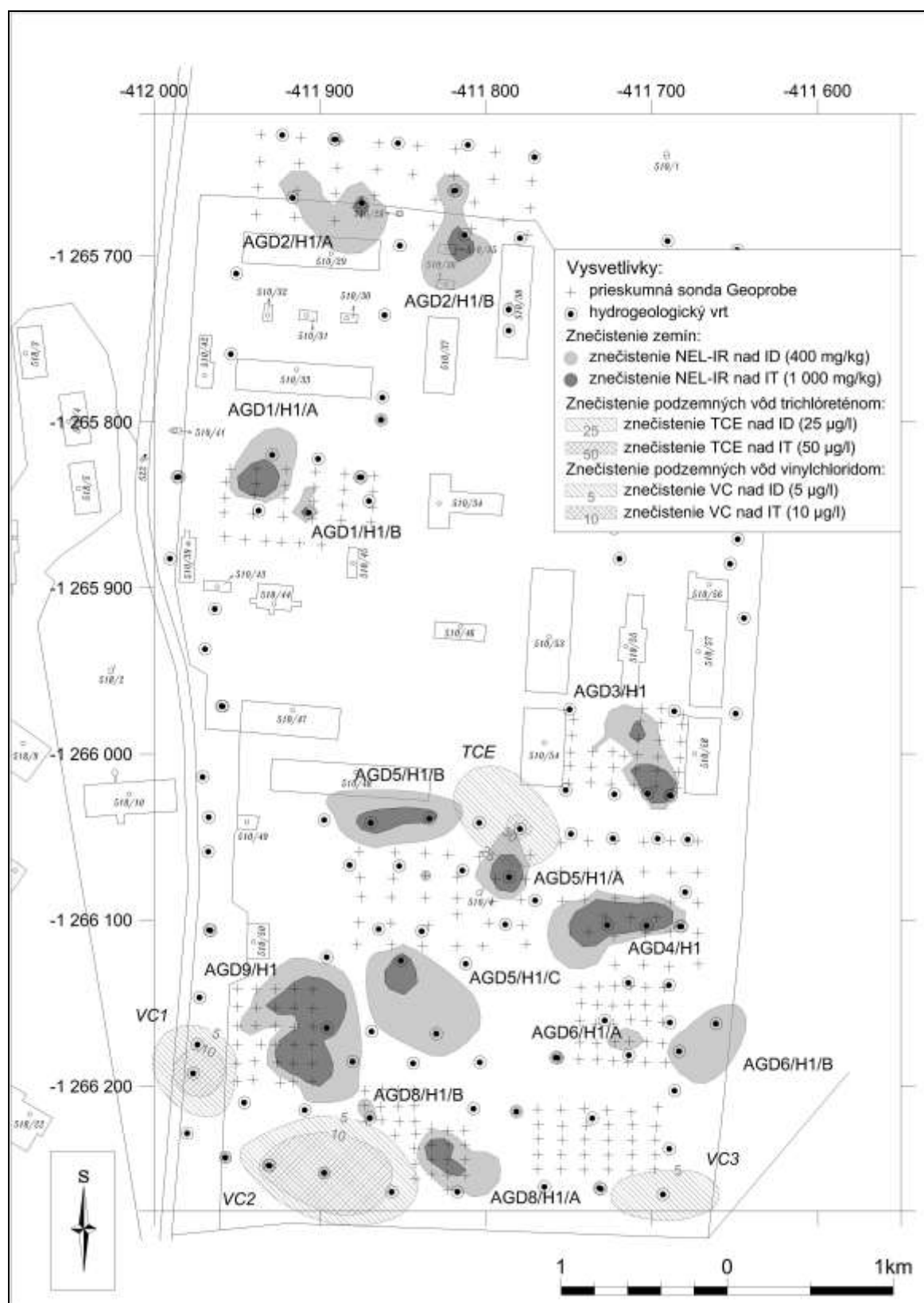
Zeminy v hodnotenom území boli v súlade s východiskovými predpokladmi dominantne znečistené uhl'ovodíkmi ropného pôvodu, najmä pohonnými hmotami (nafta, benzín), charakterizovanými ukazovateľom NEL. Nadlimitné znečistenie bolo preukázané na 8 z 9 skúmaných plôch (označených ako AGD-1 až AGD-9). Okrem znečisťujúcich látok ropného pôvodu pochádzajúcich z PHM bolo identifikované už len jedno bodové znečistenie olovom (Pb).

Tab. 1: Priemerné a maximálne obsahy NEL-IR vo vzorkách zemín (810 vzoriek) zistených v predsanačnom prieskume (tzv. etapa aktualizácie analýzy rizika – AAR)

	Hĺbková úroveň 1 (0,5 – 1,5 m p. t.)	Hĺbková úroveň 2 (2,5 – 3,5 m p.t.)	Hĺbková úroveň 3 (4,0 – 5,0 m p.t.)
Ukazovateľ	Priemerné obsahy [mg/kg]		
NEL-IR	348,2	167,7	71,0
	Maximálne obsahy [mg/kg]		
NEL-IR	9 780,0	3 290,0	3 820,0

Dôležitým fenoménom zisteným na lokalite bolo, že znečisťujúce látky obsiahnuté v zeminách neprechádzajú do podzemnej vody a ani sa ňou nešíria. To potvrdil odber vzoriek podzemnej vody z hydrogeologických vrtov (116 vrtov), v ktorých v žiadnej nebol nadlimitný obsah NEL-IR.

Znečistenie podzemných vôd bolo identifikované v 5 zo 116 vrtov, znečisťujúcou látkou boli alifatické chl'orované uhl'ovodíky v 5 vzorkách, a to vinylchlorid (4 vzorky s obsahom 6,9 – 32,1 µg/l) a trichlórétén (1 vzorka – 63,3 µg/l).



Vysvetlivky: AGDN/HN/N– označenie čiastkovej plochy znečistenia zemín / hĺbková úroveň / poradie, TCE, VC1, VC2, VC3 – plochy znečistenia podzemnej vody chlórovanými eténmi (TCE – trichlóretén, VC – vinylchlorid)

Obr. 3: Znečistenie zemín (hlbková úroveň 0,5 – 1,5 m) a podzemných vôd pred začiatkom sanácie na lokalite Lešť – Garážové dvory

Predsanačný prieskum bol vyhodnotený čiastkovou záverečnou správou s aktualizáciou analýzy rizika [8]. Analýza rizika preukázala prítomnosť environmentálneho rizika zo znečistenia zemín v biologickej kontaktnej zóne, ktoré je možné eliminovať znížením celkovej plochy znečistených zemín a znížením koncentrácie znečisťujúcich látok v týchto plochách (11.100 m² nad úrovňou ID₀ limitu pre NEL = 400 mg/kg a 5.800 m² nad úrovňou IT limitu pre NEL = 1000 mg/kg). Zároveň preukázala prítomnosť rizika zo šírenia sa znečistenia podzemnými vodami zo 4 plôch znečistených vinylchloridom a trichlóreténom.

Sanačné práce sa vykonávali v rozsahu:

- asanácia vybraných objektov (3 umývacie mostíky),
- sanácia znečistených zemín ex-situ (na čiastkovej ploche AGD-9),
- sanácia znečistených zemín (5 čiastkových plôch) a podzemných vôd (4 čiastkové plochy) in-situ.

Sanáciou ex-situ sa zneškodnilo 50 m³ znečistenej zeminy z podlažia umývacích mostíkov a 700 m³ znečistenej zeminy z čiastkovej lokality AGD-9. Sanáciou ex-situ sa dosiahlo rýchle a definitívne riešenie časti problému, z hľadiska plochy však bola ošetrová len malá časť znečisteného územia (400 m², alebo 6,9 % z celkovej plochy znečistenia zemín 5.768,6 m²). Zvyšok znečistených zemín bolo preto potrebné sanovať metódami in-situ.

Používané boli nasledovné metódy sanácie zemín in-situ:

- **vymývanie + biotransformácia** - vymývanie spočíva v uvoľňovaní ropného znečistenia zo zemín detergentom vo vodnom roztoku gravitačnou infiltráciou alebo tlakovou inekciou v kombinácii s biotransformáciou. Ako detergent bol použitý produkt NPAL SA06, biologicky odbúrateľný nepenivý detergent na báze alkoholu. Biotransformácia spočíva v sprostredkovaní enzymatickej štiepiacej reakcie dodávaným extraktom živočíšnych enzýmov, s následkom rozkladu uhlíkových reťazcov na reťazce s menším počtom uhlíkov až na konečný oxid uhličitý (CO₂) a vodu (H₂O). Používali sme produkt ENZYMMIX, dodávaný sp. Nucleus SK, s.r.o., Banská Bystrica. Ide o zmes prírodných nebakteriálnych enzýmov získaných z tiel dážďoviek *Berzilia coeruleans*. Je to hnedočervený roztok zemitého zápachu, biodegradovateľný. Kombinácia týchto metód sa aplikovala na čiastkových plochách AGD-1, AGD-4 a AGD-8;
- **podporovaná biosanácia** - biostimuláciou autochtónnych mikroorganizmov prídavkom živín, podporujúcich vývoj a expresiu degradačnej schopnosti mikroorganizmov. Samotná biosanácia spočívala v dotovaní drenážnej vrstvy vodou s prídavkom živín – v našom prípade bolo použité tekuté hnojivo NPKmikro SEDOS 12-10-11,6 (výrobca SEDOS, s.r.o., Krakovy). Metóda sa aplikovala na dočistenie čiastkovej plochy AGD-9;
- **prevzdušňovanie prekopávaním** – podporná metóda pri znečistení plytkých horizontov s nízkymi koncentraciami znečisťujúcich uhlíkov. Ide vlastne o skyprenie a prevzdušnenie prípoверхovej časti zemín. Metóda sa aplikovala na čiastkovej ploche AGD-6 a AGD-9.

Pri vymývaní sa znečisťujúce látky ropného pôvodu uvoľňujú zo zemín do podzemnej vody. Preto bola sanácia zemín in-situ na plochách AGD spojená so sanáciou podzemných vôd in-situ. Ide tu teda o spojenie metód vymývania a **sanačného čerpania a čistenia podzemnej vody**. Podzemná voda sa čerpala zo sanačných vrtov, situovaných medzi zavodňovacími drénmi a aplikačnými sondami. Čistenie sa vykonávalo na vrstvených filtroch (fibroil®, aktívne uhlie) v sanačných kontajneroch a vyčistená podzemná voda sa opätovne používala na prípravu umývacích roztokov. Takýmto spôsobom sa vykonávala sanácia na čiastkových lokalitách AGD-1, AGD-4, AGD-6, AGD-8 a AGD-9.



Obr. 3: Sanačná technológia na čiastkovej ploche AGD-9 (foto J. Schwarz, september 2015)

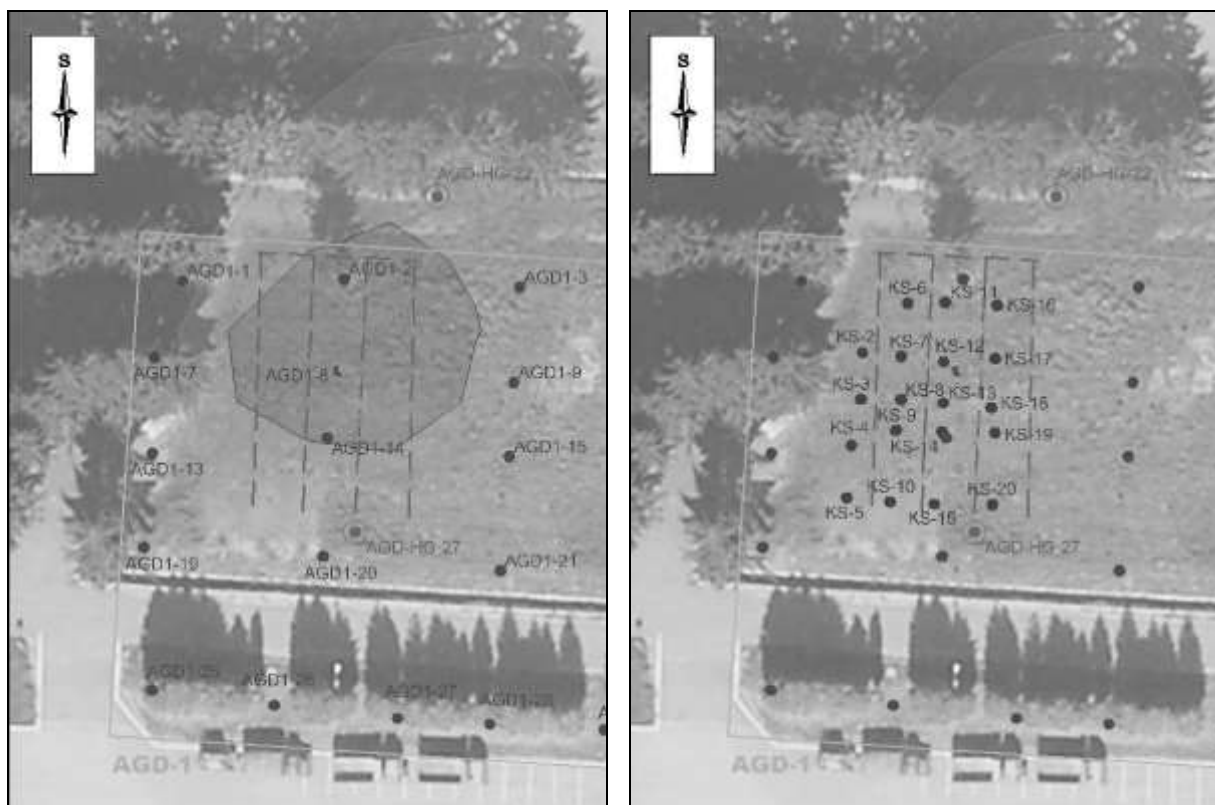
Štyri menšie kontaminačné mraky (TCE, VC1, VC2 a VC3) alifatických chlórovaných uhlíkov (trichlóretén a jeho degradačný produkt vinylchlorid) boli sanované nasledovnými metódami in-situ:

- **chemická oxidácia in-situ (ISCO)** – sa aplikovala v centrálnych častiach mrakov znečistenia chlórovanými uhlíkmi (trichlóretén – TCE, vinylchlorid – VC), v miestach predpokladaných sekundárnych zdrojov znečistenia. Princípom sanácie ISCO je nasýtenie horninového prostredia dostatočným množstvom oxidačného činidla tak, aby postupne dochádzalo k degradácii daného kontaminantu. Ako oxidačné činidlo sme na lokalite Lešť použili manganistan draselný. S vodou sme ho miešali v pomere 2 kg KMnO_4 na 1 m^3 vody. Realizovali sa opakované dávky v 2-týždňových intervaloch.
- **podporovaná prirodzená atenuácia** – pri tejto metóde sa technickými prostriedkami do prostredia aplikuje donor elektrónov (*HRC - Hydrogene Release Compound*), urýchľujúci procesy prirodzenej atenuácie (degradácie znečisťujúcej látky v horninovom prostredí). Aj keď ide o prirodzený proces, v prírodných podmienkach prebieha veľmi pomaly, a preto cieľom podporovanej prirodzenej atenuácie je tento proces urýchliť (tzv reduktívna dechlorácia). Ako donor elektrónov na lokalite Lešť - Garážové dvory sme použili kyselinu mliečnu. Išlo o komerčný produkt sp. GALACID (Brusel, Belgicko) s označením LAIDI80. Je to 80% kyselina mliečna ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), získaná prírodnou fermentáciou z cukru. Je priehľadná, so slabým maslovým zápachom. Pre aplikáciu do vrtov sme ju riedili s vodou v pomere 1 : 1 pre zlepšenie jej viskozity.

Pri aplikácii metód sanácie podzemnej vody in-situ sme dôsledne dbali, aby sféra dosahu aplikačných roztokov ISCO nebola neutralizovaná HRC. Podporovaná prirodzená atenuácia sa vykonávala v okrajových častiach a na „chvoste“ mraku znečistenia, s nižšími obsahmi chlórovaných eténov okolo limitu ID (indikačné kritérium podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7 - [13]).

V priebehu sanácie podzemnej vody in-situ boli použité sanačné metódy doplnené o prevzdušňovanie podzemnej vody na stripovacej veži (*stripping*). Takýmto spôsobom sa dočisťovali podzemné vody čerpané na čiastkových lokalitách VC1, VC2 a VC3.

Splnenie cieľov sanácie sa preukazovalo realizáciou celkom 90 kontrolných sond s odberom 2-úrovňových vzoriek zemín (180 kontrolných vzoriek) na zeminy a odberom 24 vzoriek podzemnej vody z monitorovacej siete vrtov na podzemné vody. Požiadavka na účinnosť sanácie bola dosiahnuť podlimitné obsahy látok ropného pôvodu (ako NEL-IR) minimálne v 90 % kontrolných vzoriek zemín. Cieľová hodnota sanácia bola stanovená pre každú čiastkovú plochu zvlášť (v rozmedzí 350 – 400 mg/kg NEL-IR).



Vysvetlivky: AGD1-N prieskumné sondy na zeminy, ADG-HG-N hydrogeologické vrtý, KS-N kontrolné sondy na účinnosť sanácie (posanačný prieskum), vyplnené polygóny – plochy znečistenia NEL-IR nad IT (tmavšie) a nad ID (svetlejšie), prerušované línie – zavodňovacie drény vymývania zemín

Obr. 4: Ukážka vyhodnotenia účinnosti sanácie na čiastkovej ploche AGD-1 – stav pred začatím sanácie a po jej ukončení

Sanačnými prácami [9] sa podarilo znížiť rozsah plochy zemín znečistených ropnými látkami v prípoверхovej zóne (biologickej kontaktnej zóne) z pôvodných vyše 5.000 m² na súčasných menej ako 2.500 m², čím boli odstránené environmentálne riziká. Na území pretrvávajú znečistenie zemín ropnými látkami, predovšetkým v hlbších úrovniach (pod 2,5 m p. t.), je však v rozsahu, keď nepredstavuje environmentálne riziko.

Pre podzemné vody bola stanovená cieľová hodnota sanácie 0,05 µg/l trichlóreténu a 0,01 µg/l vinylchloridu. Z 24 kontrolných odberov nebola cieľová hodnota sanácie prekročená.

Na lokalite po skončení sanácie pokračuje posanačné monitorovanie kvality podzemnej vody v stanovenej sieti monitorovacích vrtov zhruba v polročných intervaloch.

Literatúra

- [1] AUXT A., ŠUCHOVÁ M. (1988): Lešť – Garážové dvory – sanácia zemín, HES-COMGEO, spol. s r.o., Banská Bystrica, 6 s.
- [2] AUXT A., GÁLISOVÁ M. (1991): Lešť – prieskum znečistenia SA. Podrobný prieskum, INGEO, š.p., Žilina, 163 s.
- [3] BEBEJ J., MATIOVÁ Z. in Paluchová K. a kol. (2002): Realizácia geologických, sanačných a monitorovacích prác na územiach poškodených činnosťou Sovietskej armády. Čiastková úloha Lešť – riziková analýza. Archív SAŽP.
- [4] DRAHOŠ M. (1996): Ročná správa z priebehu sanačno-prieskumných prác vykonávaných vo VVP Lešť v roku 1995. Vojské stavby Bratislava, š.p., Bratislava, 63 s.
- [5] DRAHOŠ M., DRAHOŠOVÁ M., AUXT A. (1999): Predbežná správa z priebehu sanačno-prieskumných prác vykonávaných vo VVP Lešť v roku 1998. Vojské stavby Bratislava, š.p., Bratislava, 156 s.
- [6] DRAHOŠ M., DRAHOŠOVÁ M., AUXT A. (2001): Situačná správa z priebehu sanačno – prieskumných prác vykonávaných vo VVP Lešť v roku 2000. Vojské stavby Bratislava, š.p., Bratislava, 47 s.
- [7] OSTROVSKÝ I. (1996): Analýza zemín a vyhodnotenie stupňa ich kontaminácie vybranými organickými látkami na lokalite VVP Lešť – garážový priestor. PEDOHYG – RNDr. Anton Mocik, CSc., Bratislava, 38 s.
- [8] TUPÝ P., SCHWARZ J. (2015): Sanácia environmentálnej záťaže ZV (002) / Lešť (vojenský obvod) – Garážové dvory (SK/EZ/ZV/1123). Čiastková záverečná správa s aktualizáciou analýzy rizika. ENVIGEO, a.s., Banská Bystrica.
- [9] TUPÝ P., SCHWARZ J. (2015): Sanácia environmentálnej záťaže ZV (002) / Lešť (vojenský obvod) – Garážové dvory (SK/EZ/ZV/1123). Záverečná správa s posanačnou analýzou rizika. ENVIGEO, a.s., Banská Bystrica.
- [10] <http://www.minzp.sk/sekcie/temy-oblasti/geologia/sanacia-environmentalnych-zatazi-vybranych-lokalitach-slovenskej-republiky/>.
- [11] <https://www.minzp.sk/files/skody-a-havarie/enviro-zataze/statny-program-sanacie.pdf>.
- [12] <https://envirozataze.enviroportal.sk/>.
- [13] http://www.minzp.sk/files/sekcia-geologie-prirodných-zdrojov/ar_smernica_final.pdf.

SANAČNÍ OPATŘENÍ PRO ZABRÁNĚNÍ MIGRACE TERMICKÉHO PROCESU

Jiří Hájovský

SG Geoinženýring, s.r.o., 28. října 150, 702 00 Ostrava, e-mail: jhajovsky@seznam.cz

Anotace

Na ploše starého úložného místa těžebního odpadu – důlního odvalu nacházejícího se v Ostravě se připravovala výstavba rozsáhlého stavebního objektu. Jeho podloží je tvořeno důlní hlušinou zasaženou termickými procesy. Tento byl speciální inertizační injektáží utlumen, a to pouze v části prostoru pod půdorysem budoucí stavby. V okolním prostoru však termické procesy pokračují. Pro ochranu nové stavby před migrací termických dějů byla navržena tzv. izolační bariéra. Jejím principem bylo vyhloubení příkopu v blízkosti stavby a jeho zaplnění inertním materiálem. Cílem je zabránit případnému postupu termického procesu do nechráněného prostoru stavby.

1. Úvod

Ve vnitřním prostoru bývalého úložného místa těžebního odpadu (důlního odvalu) Hedvika situovaného v obci Ostrava – Radvanice se dlouhodobě odehrávají termické procesy, a to na několika samostatných místech, s různou intenzitou a nepravidelným časovým průběhem. Část plochy uvedeného důlního odvalu je ve vlastnictví společnosti Canis Safety, a.s. Ve IV. čtvrtletí 2017 byla na této ploše zahájena výstavba stavebního objektu. Pro upřesnění geologické skladby podloží v místech výstavby byl uskutečněn geologický doprůzkum. Bylo zjištěno, že pod plochou nové budovy se nachází důlní hlušina, která je zasažena termickými procesy. Termickým monitoringem byly zjištěny teploty v rozmezí 70 – 200 °C, a to v hloubkové úrovni 3 m pod povrchem. Tyto termické procesy jsou následkem skutečnosti, že zde deponovaná důlní hlušina obsahuje různá % zbytkové uhelné substance, která je vysoce rizikovým faktorem pro vznik a následný průběh podzemních termických dějů.

V rámci stavebních prací byla odstraněna svrchní vrstva terénu, která tvořila určitý druh izolace před pronikáním vzdušného kyslíku do hloubi důlního odvalu. Po jejím odstranění došlo k výraznému nárůstu intenzity termických procesů, a to až na úroveň 620 °C. Uvedená situace byla vyhodnocena jako havarijní stav při výstavbě nového stavebního objektu.

2. Sanace podloží budoucího stavebního objektu

Projekt výstavby předpokládal založení objektu na štěrkových pilotách o průměru 600 mm. K tomuto rozhodnutí byl investor přinucen nestabilními poměry důlní hlušiny zasažené termickými procesy. Vzhledem k existenci vysokých teplot a jejich rozsahu bylo nutno ještě před vytvářením pilot realizovat potřebné sanační opatření s cílem omezit vnitřní teplotu důlní hlušiny na úroveň cca 70 °C. Vyšší teploty by ohrožovaly strojní zařízení pro realizaci pilot. Výše uvedeného bylo docíleno kombinací prochlazování prostředí vodou a následnou inertizační injektáží. V místech s extrémní teplotou (620 °C) byla důlní hlušina odtěžena a nahrazena inertním materiálem. Uvedeným opatřením se docílilo snížení teploty na požadovanou úroveň a tím umožnění vytvoření pilot bez význačnějších technických problémů. Následně byla položena základová betonová deska a realizována samotná stavba. Pohled na výstavbu objektu je uveden na obr. 1.

3. Ochrana stavebního objektu před migrací termických procesů

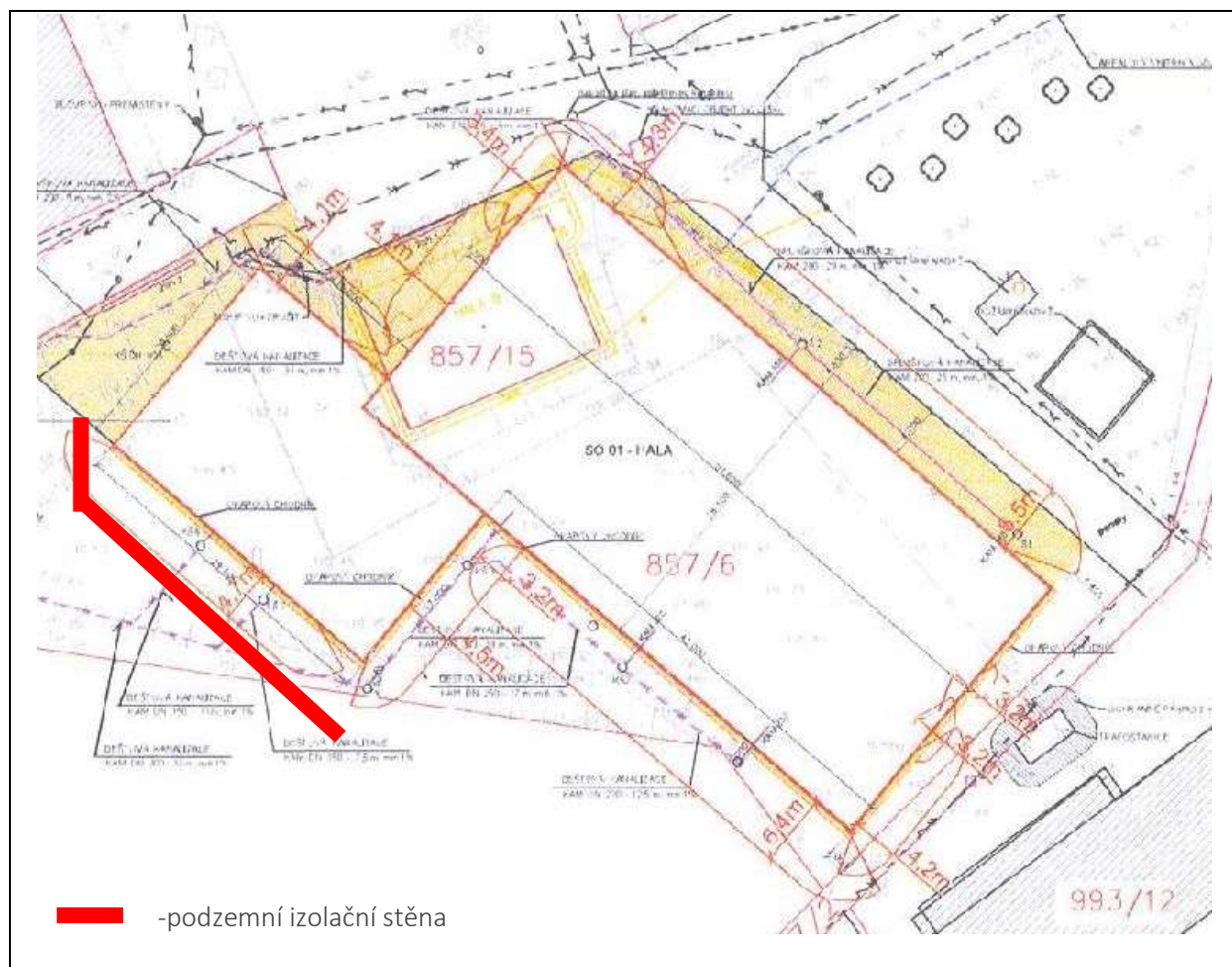
Jak bylo uvedeno v předchozím textu, prostor hlušiny pod půdorysem stavby, ale i v bezprostředním okolí byl zasažen termickými procesy. Uvedené sanační opatření popsané v předchozí kapitole řešilo sanaci pod půdorysem stavby. V okolí však termické procesy nebyly utlumeny. Je zde reálné riziko, že v budoucnu dojde ke zvýšení intenzity těchto procesů a může dojít k jejich migraci směrem pod základy stavby.

Pro posouzení výše uvedeného rizika se uskutečnilo ve vytýčených místech měření povrchových teplot. Byly zjištěny teploty okolo 40 °C. Uvedené teploty spolu s výstupem par a plynů v bezprostředním okolí stavby indikovaly nesanovaný termický proces.



Obr. 1: Provozní budova byla nově vybudována na termicky aktivním podloží

Hodnoty získané monitoringem a intenzivní výstupy plynů a par byly vyhodnoceny specialisty společnosti SG Geoinženýring, s.r.o., jako varovný stav. Bylo doporučeno vytvoření izolační bariéry chránící podloží nové stavby. Uvedená bariéra má chránit západní okraj podloží – její situování je uvedeno na obr. 2.



Obr. 2: Situování podzemní izolační stěny v okolí nového objektu

Parametry izolační bariéry

délka bariéry na západní straně	35 m
hloubka bariéry	2,5 m
šířka bariéry	1 - 1,5 m
výplň	elektrárenský popílek v kombinaci s inertní důlní hlušinou

Samotná bariéra na západní straně objektu byla vytvořena v lednu 2018. Postup výstavby je dokumentován technickým popisem na obr. 3 - 5.



Obr. 3: Výkop pro izolační stěnu, odvoz hlušiny na skládku



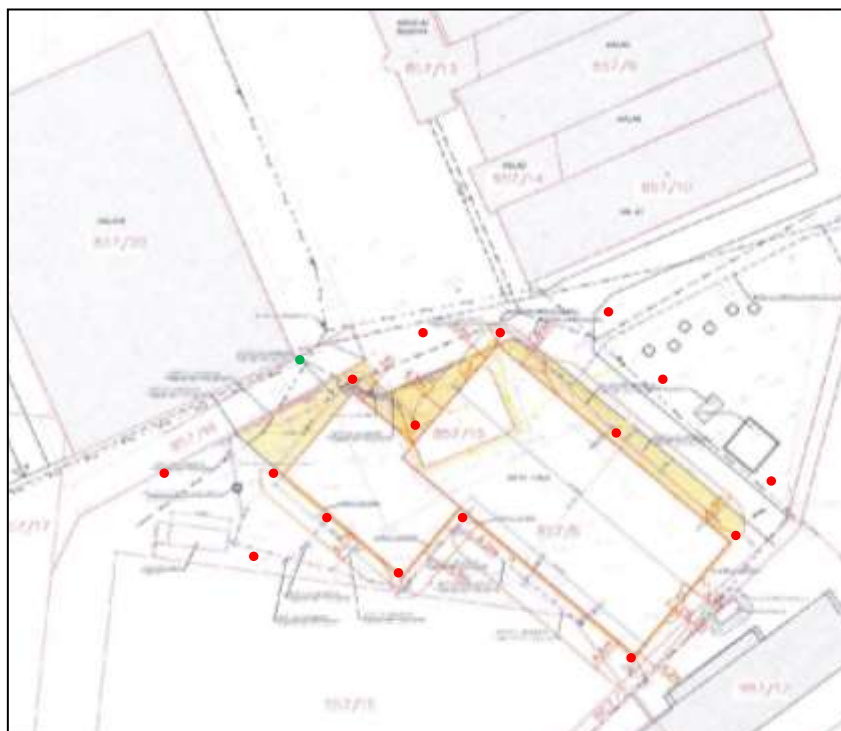
Obr. 4: Zalévání výkopu popílkem a promíchávání s inertní důlní hlušinou



Obr. 5: Celkový pohled na dokončenou izolační stěnu

4. Návazný termický monitoring

Specialisté společnosti SG Geoinženýring, s.r.o., doporučili sledování teplot v níže uvedených termických sondách, a to v intervalu 1x za 2 týdny, přičemž zjištěné hodnoty se budou průběžně vyhodnocovat z hlediska dosažení varovných nebo kritických stavů. Na základě uvedeného doporučení byly v určených místech instalovány ocelové sondy do hloubky 6 m pro umožnění měření teplot v hloubi důlního odvalu. Rozmístění sond je uvedeno na obr. 6.



Obr. 6: Situování termometrických sond v okolí výstavby nového objektu

Uskutečnilo se opakované měření teplot. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1

sonda č.	hloubka měření (m)	13.2. 2018	20.2. 2018	5.3. 2018	3.4. 2018
1	3	22	13	14	15
	6	25	24	22	22
2	3	48	29	52	78
	6	50	66	78	94
3	3	127	100	99	100
	6	165	102	98	101
4	3	195	208	224	251
	6	159	165	176	206
5	3	78	54	50	71
	6	94	124	126	100
6	3	27	22	16	25
	6	36	33	34	36
7	3	41	34	35	42
	6	48	47	47	43
8	3	58	77	86	125
	6	49	50	46	49
9	3	35	28	43	44
	6	27	27	29	31
10	3	21	17	13	13
	6	27	21	17	14
11	3	12	11	10	9
	6	13	13	12	12
12	3	14	13	11	11
	6	15	14	13	12
13	3	15	14	11	13
	6	17	15	14	15
14	3	50	49	51	99
	6	52	51	53	101

Z vyhodnocení naměřených teplot je zřejmé, že jejich časový vývoj je nepravidelný. Na 3 sondách byly naměřeny nárůsty teplot, a to až o 67 °C. Jedná se zejména o sondy č. 2 a 8, které jsou v bezprostřední blízkosti obrysu stavby. Při pokračujícím nárůstu bude nutno přistoupit k návazným sanačním opatřením.

5. Závěr

V předkládané zprávě se uvádí způsob ochrany stavebního objektu na základě zjištěných varovných a kritických hodnot teplot ve vnitřním prostoru důlního odvalu, na kterém je postavena předmětná budova. Na základě vyhodnocení konkrétní situace byla navržena ochrana nové stavby vytvořením izolační bariéry. Dále byla navržena realizace dlouhodobého termického monitoringu, na jehož základě

se situace průběžně vyhodnocuje. Ve 3 sondách došlo v průběhu cca 2 měsíců k nárůstu teplot. V případě pokračování nárůstu teplot a dosažení varovných stavů budou navržena další sanační opatření.

Literatura

- [1] HÁJOVSKÝ J. (2018): Ochrana stavebního objektu před migrací termických procesů, Dokumentace skutečného provedení, Ostrava.

AMIIGA – PROJEKT INTERREG STŘEDNÍ EVROPA: VÝSTUPY Z 1. POLOVINY ŘEŠENÍ PROJEKTU

**Pavel Hrabák, Vojtěch Antoš, Magda Nechanická, Denisa Vlková, Jana Steinová,
Jaroslav Nosek, Stanislaw Waclawek, Miroslav Černík**

Technická univerzita v Liberci, CXI, Studentská 2, 461 17 Liberec, e-mail: pavel.hrabak@tul.cz

Úvod

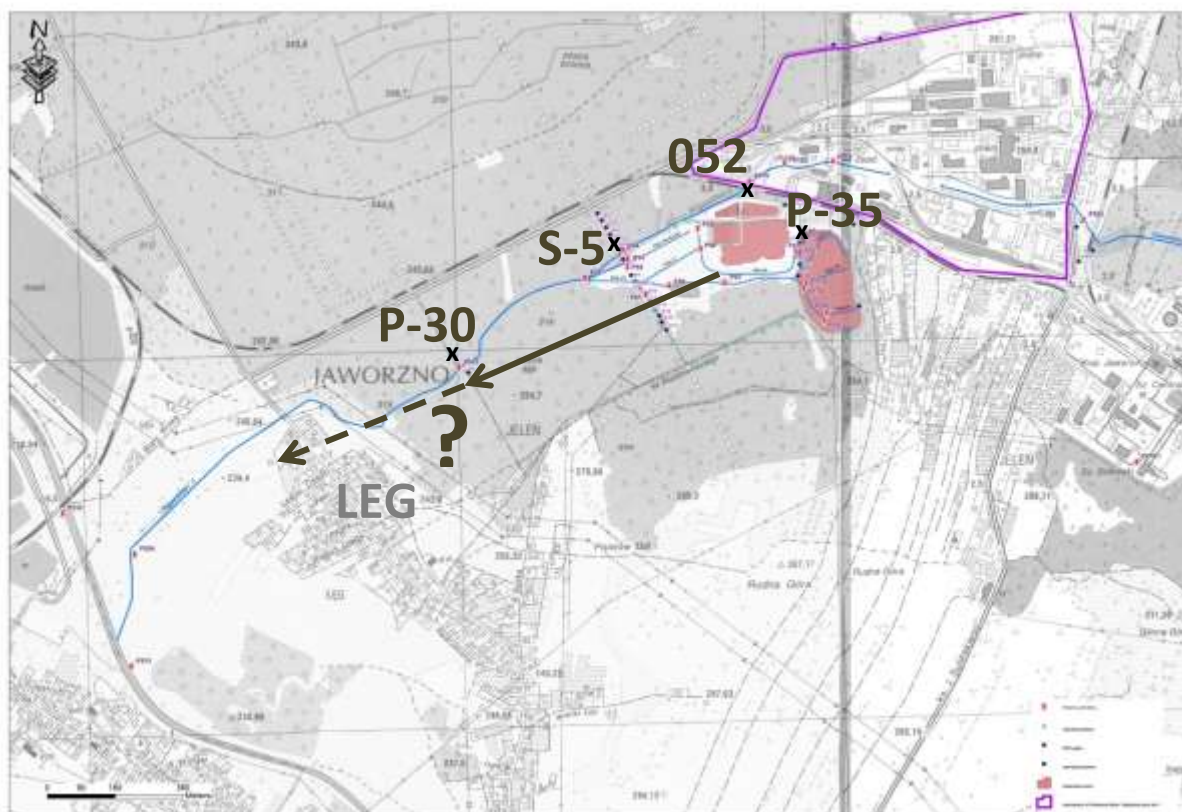
Projekt AMIIGA sdružuje celkem 12 partnerských organizací ze středoevropských států – Polsko, Německo, ČR, Itálie, Chorvatsko a Slovinsko. Cílem projektu je pomocí koordinované spolupráce přispět ke zlepšení kvality podzemní vody ve střední Evropě. Celkem na 7 projektových lokalitách s různorodou zátěží podzemních vod jsou připraveny průzkumné, pilotní, výpočetní a informatické práce směřující k hlavnímu projektovému cíli: vypracovat detailní plán managementu (MP – management plan) pro každou z nich. Společným rysem projektových lokalit je poloha ve funkčním městském celku (tzv. FUA – functional urban areas). Projekt integruje nástroje managementu podzemních vod a pomocí workshopů pomáhá expertům z partnerských organizací s jejich aplikací na místně specifické podmínky. Významně tak přispívá k optimálnímu výběru řešení pro pilotní FUA. Mezi dosud ne zcela běžnými nástroji, jejichž využití u všech projektových partnerů projekt podporuje, jsou analýza stabilních izotopů uhlíku (CSIA – carbon stable isotopes analysis) polutantů, jejich metabolitů a transformačních produktů, nástroje molekulární mikrobiologie (MBT – molecular biology tools), phytoscreening, moderní metody in-situ průzkumu kontaminace (MIP – membrane interface probe) a aplikace substrátů přímým vtláčením, dále vytvoření jednotného formátu cloudového GIS, tvorba nových interpretačních softwarů a zpracování a validace pokročilých modelů proudění. Výrazným projektovým rysem je také zapojení veřejnosti – v jednotlivých fázích přípravy MP jsou organizovány workshopy dedikované diskusím s širokou veřejností. Projekt AMIIGA je právě v polovině svého trvání (1.2017 – 12.2019), jeho celkový rozpočet je 2,9 mil. €. V příspěvku vybíráme pilotní lokalitu polských partnerů (město Jaworzno a GIG, Glowny Institut Gornictwa, Katowice) a ilustrujeme na jejím případě, jakým způsobem moderní analytické metody pomáhají s formulací cílů MP.



Obr. 1: Evropské lokality s HCH zátěží (zdroj: [1])

Funkční městský celek (FUA) Jaworzno je zatížen přítomností pohřbené skládky toxických odpadů, která vznikla v 60. letech minulého století u chemičky ORGANIKA AZOT, a to zavlážením všech výrobních odpadů do sousední vytěžené pískovny. Celkové množství uložených odpadů je odhadováno na > 100.000 tun, přičemž chemicky se jedná především o balastní izomery hexachlorcyklohexanů (HCH), další organochlorované pesticidní látky (mj. aldrin, endosulfan a DDT), odpadní rozpouštědla a kyanidy. S touto bilancí patří Jaworzno mezi hot-spoty celosvětového významu. Jaworzno bývá často označováno za dominantního původce kontaminace vody, sedimentů a celého potravního řetězce HCH

v Baltském moři. Šíření kontaminace povrchovými vodami (Wawolnica → Przemsza → Wisla → Balt) bylo výrazně omezeno díky projektu FOKS (2009-2011), kdy proběhly na lokalitě terénní úpravy, vybudování sběrných drenů srážkových vod a instalace jednotky filtrace drenážních vod na aktivním uhlí. O šíření kontaminačního mraku ze zdrojové zóny po směru proudění podzemních vod existuje jen omezené množství dat, dané omezenou sítí monitorovacích vrtů (viz obr. 2). Ve zdrojové zóně mají hydrogeologické objekty sumární koncentrace HCH na úrovni tisíců $\mu\text{g/l}$ (a 10-40x více jejich transformačních produktů). U řady vrtů S (např. S-5) jsou koncentrace HCH na desítkách $\mu\text{g/l}$ (a 5-10x vyšší pro jejich transformační produkty). Poslední vrt ležící cca 600 m po směru proudění podzemní vody od zdrojové zóny (P-30) má sumární koncentraci HCH 4,2 $\mu\text{g/l}$ (a 4x více transformačních produktů).

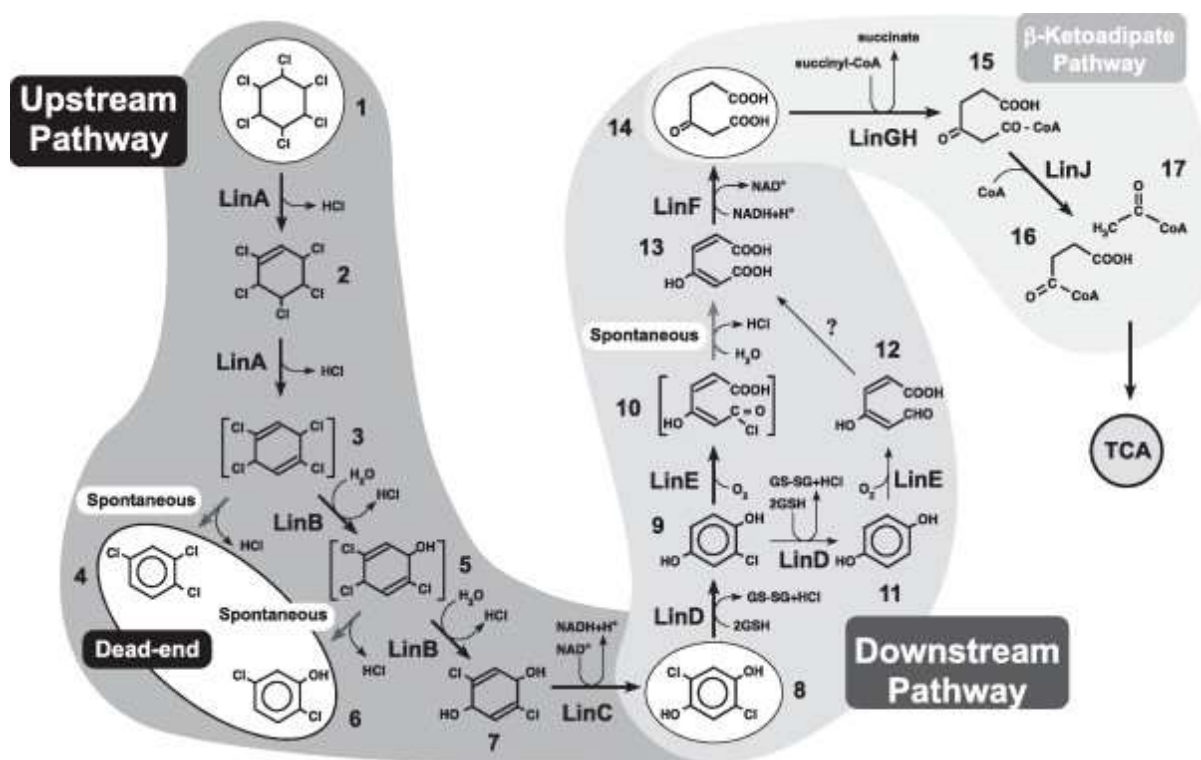


Obr. 2: Situace na zájmové lokalitě s vyznačením zdrojové zóny (plná šipka ukazuje prokázané a přerušovaná potenciální šíření kontaminace HCH v podzemní vodě). P-35 – nejkontaminovanější vrt, 052 – nejkontaminovanější dřevina

Naše dřívější práce se věnovala příjmu a akumulaci HCH dřevinami [2]. Pozdější, dosud nepublikovaná data ukázala korelaci mezi koncentrací HCH v podzemní vodě a v dřevní biomase. Na lokalitě Jaworzno jsou podmínky pro využití dřevní biomasy pro indikaci kontaminace podzemní vody HCH ideální: Kontaminační mrak HCH se šíří pod nivou potoka Wawolnica, která je (až na aktuální mýtiny) porostlá lesními dřevinami. Stromy představují ve vegetačním období svého druhu levné aktivní sorpční vzorkovače se současnou „vaporizační“ funkcí (1 vzrostlý jedinec olše v letním období odpaří až desítky m^3 vody denně). Proto bylo jako jeden z cílů projektu AMIIGA naplánováno plošné mapování (phytoscreening) obsahu HCH v prostoru podél potoka Wawolnica až k jeho soutoku s řekou Przemsza. Cílem mapování bylo ověřit relaci mezi kontaminací v oblastech pokrytých hydrogeologickými vrty a pokusit se o extrapolaci na oblast, kde kontaminace podzemní vody známa není. Zejména šlo o potvrzení nebo vyloučení možnosti dosahu kontaminace v podzemní vodě do místní zástavby v části Leg. Hladina podzemní vody je v celém zájmovém území do 1 m p. t.

Hlavním cílem projektu AMIIGA na lokalitě Jaworzno je vybudování pilotního bioreaktivního systému bariéra-brána. Tento systém má později v plnoprovozním měřítku chránit potok Wawolnica před

břehovou infiltrací skládkových výluhů. Brána bude koncipována jako řada aerovaných širokoprofilových studní plněných rašelinou a obohacovaných mikrobiálním inokulem. Na lokalitě byl proto ověřen potenciál autochtonní mikrobiální komunity k aerobní degradaci HCH. K tomuto účelu byly využity nástroje molekulární mikrobiologie, konkrétně real-time PCR. V aerobní transformační cestě HCH figuruje několik enzymů se známým DNA kódováním. Monitoringem funkčních genů lze alespoň relativně kvantifikovat četnost funkčních genů v mikrobiální komunitě. Sledovány byly funkční geny pro enzymy aerobní transformace HCH (obr. 3). NGS sekvenace pomocí 16S RNA, která je dosud ve zpracování, by měla přinést více informací o bakteriální diverzitě. Umožní tak detailní průzkum čeledí *Sphingomonadaceae* a *Pseudomonadaceae*, které jsou nejčastějšími nositeli výše zmíněných funkčních genů. Bude možné se také poohlédnout po fylogeneticky nejbližších příbuzných mikroorganismu *Sphingobium czechense*, který byl popsán ve Spolaně Neratovice [3], tj. na české HCH kontaminované lokalitě.



Obr. 3: Aerobní transformační cesta γ -HCH popsaná pro *Sphingobium japonicum* UT26. Transformační produkty: **1:** γ -hexachlorcyklohexan (γ -HCH); **2:** γ -pentachlorocyclohexene; **3:** 1,3,4,6-tetrachloro-1,4-cyklohexadiene; **4:** 1,2,4-trichlorbenzen; **5:** 2,4,5-trichlor-2,5-cyklohexadiene-1-ol; **6:** 2,5-dichlorphenol; **7:** 2,5-dichloro-2,5-cyklohexadiene-1,4-diol; **8:** 2,5-dichlorhydrochinone; **9:** chlorhydrochinone; **10:** acylchlorid; **11:** hydrochinone; **12:** γ -semialdehyd k. hydroxymukonové; **13:** maleylacetát; **14:** β -ketoamid; **15:** 3-oxoadipyl-CoA; **16:** succinyl-CoA; **17:** acetyl-CoA. **TCA:** citrátový cyklus. Převzato z Nagata et al. 2011.

Pro lokalitu Jaworzno jsou u italských partnerů projektu AMIIGA ve zpracování také vzorky vody a dřevin pro CSIA. Od výsledků se očekává přínos pro odlišení různých ohnisek ve zdrojové zóně a také určení transformační cesty (biotická/abiotická) konkrétního produktu.

Jen v přímém vztahu k HCH je na lokalitě monitorováno 42 konkrétních transformačních produktů vznikajících transformací aerobní, anaerobní nebo postupně oběma výše uvedenými. Přesto není analytické pokrytí kompletní, nejsou např. měřeny chlorované hydrochinony. Není tak možné provést stechiometrickou bilanci nebo kalkulovat chlorové číslo. Anaerobní transformací HCH vznikají jako koncové produkty těkavé látky benzen a chlorbenzen.

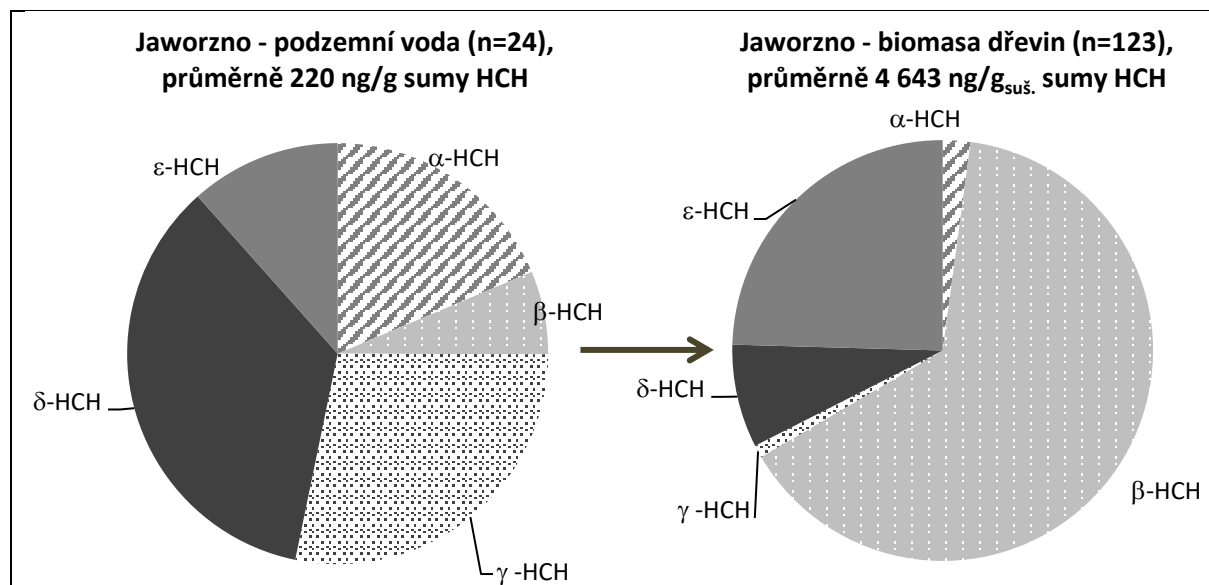
Metodika

Pro plošné mapování kontaminace dřevin HCH byla vyvinuta vlastní odběrová metodika. Zatímco s přírůstkovým vrtákem by vzorkování (123 vzorků celkem) trvalo několik týdnů, s využitím aku-vrtaček a 30 kusů vrtáků byla akce proveditelná za 2 dny. V terénu vzorkování obstaraly dvě 3členné skupiny s potřebným vybavením: metrem (změření obvodu kmenu ve výšce 130 cm nad terénem), aku-vrtačkou a vrtáky, GPS zaměřovačem, fotoaparátem, reflexní páskou k označení stromu, přenosným boxem se suchým ledem, PP pytlíky na vzorky a permanentním popisovačem. Vzorky byly ukládány bez rozlišení stáří dřeva z celé odběrové hloubky 0-10 cm. Tímto způsobem bylo průměrně odebráno okolo 1 g vzorku. V laboratoři byly vzorky rozmrazeny a zpracovány extrakcí do směsi aceton:hexan 1:1 a po přidavku interních deuterovaných standardů nastříkány do GC-MS/MS. Vyhodnocené koncentrace byly posléze korigovány na sušinu dřevní biomasy (~80-90 %). Ve stejném období (červen, 2017) odebrala třetí vzorkařská skupina podzemní vodu ze všech přístupných monitorovacích vrtů (24 vzorků, dynamický odběr do ustálení fyz.-chem. parametrů). Výsledková část ukazuje mapy izolinií sumy HCH zkonstruované pro podzemní vodu a biomasu dřevin. Kvůli nerovnoměrnému druhovému složení dřevin nebylo možné pokrýt celý zájmový prostor jedním druhem. Ze 123 vzorků bylo nejvíce bříz (47), borovic (26), osik (18), olší (12) a dubů (11), dále pak lípy (2), javor (1) a jasan (1). K pěti nejčtenějších druhů byly ovzorkovány referenční (čistě) stromy ve vzdálenosti cca 15 km od lokality. Odběry dřevin probíhaly od míst s jejich předpokládanou nejnižší kontaminací. Duplicitní část vzorků podzemních vod byla po zafixování azidem sodným využita pro MBT: Filtrační koláč ze vzorků byl zpracován DNA izolačním kitem (Fast DNA Spin Kit for soil). Pomocí qPCR byla hledána četnost genů pro enzymy linA, linB, linBRT a linD.

Výsledky

Funkční geny pro linA – linD byly ve velkém množství nalezeny ve zdrojové zóně (vrt P35). U vrtů řady S byly funkční geny linA – linD na hranici detekovatelnosti. Kultivace inokula pro bioreaktivní bránu by tedy měla být prováděna s konzorciem ze zdrojové zóny. Relativní kvantifikace byla provedena vůči nultému kolu vzorkování v prosinci roku 2016. Sezónní změna zima 2016/léto 2017 byla spíše směrem do nižších četností funkčních genů v letním období.

Kvantifikovatelné obsahy HCH byly nalezeny ve všech vzorcích podzemních vod a v polovině vzorků dřevin. Obr. 4 ukazuje procentuální zastoupení jednotlivých izomerů HCH v podzemní vodě a v biomase dřevin – jedná se o průměrné hodnoty. Zatímco v podzemní vodě dominují izomery γ a δ , v biomase dřevin jsou to isomery β a ϵ . Biokoncentrační faktor je přitom v průměru cca 20.

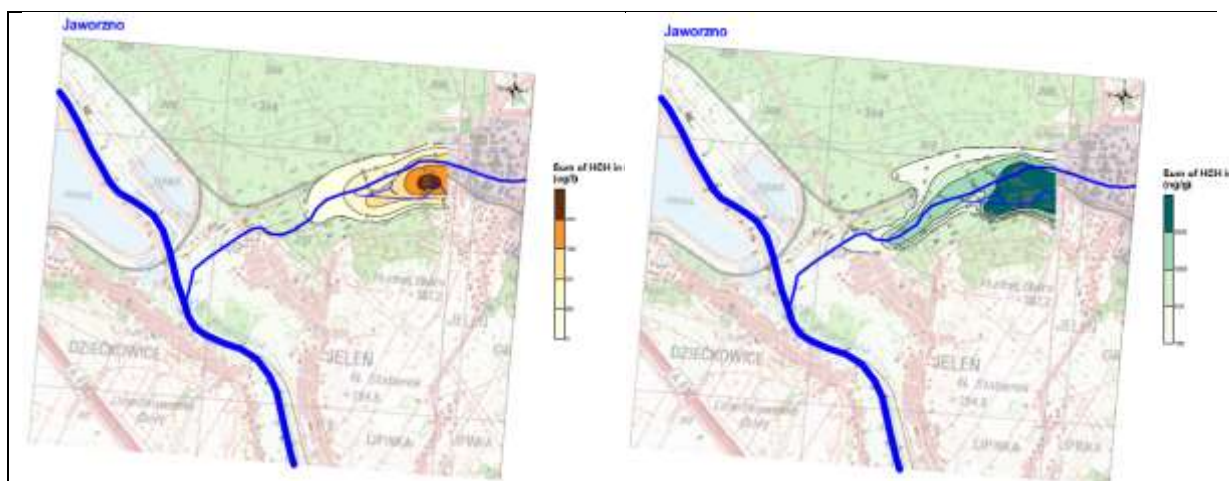


Obr. 4: Průměrné zastoupení jednotlivých izomerů HCH na jejich sumě: podzemní voda (vlevo) a biomasa dřevin (vpravo, průměr pouze z pozitivních vzorků)

Absolutně nejvyšší sumární koncentrace HCH byla zjištěna ve vrtu P-35 (516 ng/g) a ve vzorku 052 (bříza, 49 621 ng/g_{suš.}).

V biomase dřevin bylo nalezeno jen minimum transformačních produktů HCH (tri- a tetrachlorbenzeny, ClB), a to v 6 ze 123 vzorků. Vezmeme-li v potaz, že jejich koncentrace v podzemní vodě jsou o řád nebo o dva vyšší, než koncentrace HCH, musí být jejich stabilita v biomase dřevin dramaticky menší, než stabilita HCH. Druhým možným vysvětlením by byla situace, kdy jsou ClB dřevinami jen omezeně přijímány a současně nevznikají metabolismem HCH v dřevinách. Chlorfenoly ani další organochlorované pesticidy nebyly v biomase dřevin nalezeny nad úrovní LOD.

Obr. 5 ukazuje srovnání map izolinií sumy HCH v podzemní vodě a v biomase dřevin. Paušálně lze konstatovat, že maximální koncentrace v dřevinách prostorově odpovídají maximum (zdrojové zóně) v podzemní vodě a zkonstruovaná mapa izolinií pro dřeviny kopíruje šíření kontaminace v úzkém pruhu podél potoka Wawolnica. Na severním okraji kontaminačního mraku dřevin se nepodařil původní záměr – vzorkovat až do HCH-nedotčeného území. Je ale otázkou, jestli nalezené nízké koncentrace HCH v dřevinách pocházejí z podzemní vody, nebo spíše z povrchové kontaminace HCH zanesené do těchto míst ve formě jemného prachu během transportu balastních HCH do bývalé pískovny.



Obr. 5: Porovnání map izolinií sumární kontaminace HCH: podzemní voda (vlevo), biomasa dřevin (vpravo)

Co se týče potenciálního rozšiřování kontaminačního mraku (v podzemní vodě) jihozápadním směrem až do místní části Leg, výsledky mapování dřevin jsou nejednoznačné. Jednoznačně ukazují průnik znečištění za úroveň posledního monitorovacího vrtu P-30, bezprostřední ohrožení vegetace v obytné zástavbě ale neindikují. Na druhou stranu by v této oblasti bylo vhodné odebrat maximum vzorků dřevin a mapu zde aktualizovat.

Závěr

Projekt AMIIGA podporuje aplikaci moderních průzkumných a sanačních metod. Na lokalitě Jaworzno byl díky projektu AMIIGA potvrzen příjem HCH listnatými stromy (olše, osika, bříza, a dub) a v omezenější míře také borovicemi. Proto by měla být aktualizována metodika pro phytoscreening [8], která HCH pokládá za nevhodné polutanty pro phytoscreening. Podobně jako na lokalitě Hájek [2] byl potvrzen posun izomerního „fingerprintu“ mezi podzemní vodou a dřevinami. Otázka příčiny zjištěného stavu zůstává dosud nezodpovězená. Může jít buď o selektivní příjem izomerů β a ϵ nebo o rychlejší transformaci (ev. také transizomerizaci) izomerů γ a δ . Tento mechanismus, stejně jako otázku homogenity zdrojů HCH by mohly pomoci objasnit analýzy stabilních izotopů uhlíku. K detailnímu pochopení mechanismů příjmu HCH dřevinami bude nutné věnovat pozornost experimentům

s přidáváním HCH k semenáčkům, ke studiu vrtných jader z dřevin a dále studiu sezónních změn v koncentracích HCH v dřevinách.

Výsledky mapování dřevin na lokalitě Jaworzno indikují postup kontaminace podzemní vody za poslední monitorovaný vrt a na jejich základě bude navrženo umístění nových monitorovacích objektů.

Poděkování

Autoři příspěvku děkují projektu CJ32 AMIIGA, Interreg Central Europe. Děkují také kolegům, kteří se zapojili do vzorkovací kampaně. Poděkování za inspiraci pro využití phytoscreeningu v případě HCH patří RNDr. Jiřině Macháčkové.

Literatura

- [1] SCHONARD M. (2016) Lindan in the EU. Study for the Peti committee. European parliament.
- [2] ANTOŠ V., HRABÁK P., MACHÁČKOVÁ J., ŠUPÍKOVÁ I., POLÁCH L., ČERNÍK M., KVAPIL P., Akumulace hexachlorocyklohexanů v biomase *Alnus glutinosa*.
- [3] NIHARIKA N., MOSKALIKOVA H., KAUR J., KHAN F., SEDLACKOVA M., HAMPL A., DAMBORSKÝ J., PROKOP Z., LAL R. (2013): *Sphingobium czechense* sp. nov., isolated from a hexachlorocyclohexane dump site, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 63, 723-728.
- [4] LIMMER M. A., BALOUET J.-C., KARG F., VROBLESKY D. A., BURKEN J. G. (2011): Phytoscreening for Chlorinated Solvents Using Rapid in Vitro SPME Sampling: Application to Urban Plume in Verl, Germany, Enviro. Sci. Technol. 45, 8276-8282.
- [5] SOREK A., ATZMON N., DAHAN O., GERSTL Z., KUSHISIN L., LAOR Y., MINGELGRIN U., NASSER A., RONEN D., TSECHANSKY L., WEISBROD N., GRABER E. R. (2008): „Phytoscreening“: The Use of Trees for Discovering Subsurface Contamination by VOCs, Enviro. Sci. Technol. 42, 536-542.
- [6] LARSEN M., BURKEN J., MACHÁČKOVÁ J., KARLSON G. U., TRAPP S. (2008): Using Tree Core Samples to Monitor Natural Attenuation and Plume Distribution After a PCE Spill, Enviro. Sci. Technol. 42, 1711-1717.
- [7] NAMIEŠNIK J., ZYGMUNT B. (2003): Preparation of Samples of Plant Material for Chromatographic Analysis, Journal of Chromatographic Science, 41, 109-116.
- [8] HOLM O., ROTARD W., TRAPP S., DÉSI R., Guide to phytoscreening, Helmholtz Centre for Environmental Research GmBH – UFZ.

PRŮBĚŽNÝ STAV SBĚRU INDICIÍ KONTAMINOVANÝCH MÍST METODAMI DPZ V ZAHÁJENÉM PROJEKTU NIKM 2. ETAPA

Zdeněk Suchánek, Jaroslav Řeřicha

CENIA, česká informační agentura životního prostředí, Vršovická 1442/65, 100 10 Praha 10

Souhrn

V prvním roce realizace projektu 2. etapa Národní inventarizace kontaminovaných míst (NIKM 2) (2018-2021) je silami CENIA řešena úloha interpretace indicií kontaminovaných míst pomocí dálkového průzkumu Země (DPZ). Metodikou vyvinutou v 1. etapě NIKM celkem 12 specialistů CENIA systematicky prochází území ČR (v členění dle obcí s rozšířenou působností - ORP) a interpretací rastrových podkladů (ortofotomapy, topografické mapy, digitální model reliéfu - DMR5 atd.) zaznamenává indicie kontaminovaných a potenciálně kontaminovaných míst. Prvním krokem po zahájení projektu v lednu 2018 bylo doplnění znalostní báze projevů zájmových objektů a upřesnění jejich typologie (14 typů indicií) v podobě interpretačního klíče (manuálu). Úloha je řešena v prostředí sw nástroje QGIS (freeware). Pro celý tým byla vytvořena jednotná interaktivní mapová kompozice s možností doplnění dalšími kartografickými zobrazeními dle aktuální a individuální potřeby. Řízení úlohy zahrnuje monitorování průběhu prací, iteraci metodických poznatků pro usměrňování dalších fází prací a průběžný monitoring a statistiku výsledků interpretace. Na základě již provedených interpretačních prací na ploše cca 6000 km² v 19 ORP (z toho 3 zpracované pouze z části) jsou porovnány parametry (typy a počty) indicií s poznatky z 1. etapy NIKM a získána data pro usměrnění výkonů a kvality práce hodnotitelů v dalším pokračování interpretačních prací.

Projekt inventarizace kontaminovaných míst

V programovém dokumentu pro OPŽP 2015-2020 [1] je inventarizační aktivita zapsána v Prioritní ose 3 (Odpady a materiálové toky, ekologické zátěže a rizika, specifický cíl 3.4 (Dokončit inventarizaci a odstranit ekologické zátěže).

Projekt 2. etapy Národní inventarizace kontaminovaných míst [2,3] je zaměřen na inventarizaci a vyhodnocení informací o kontaminovaných místech na celém území ČR. Výstupem inventarizace bude naplněná databáze kontaminovaných míst, v níž bude mít každá lokalita záznam s prioritou. Cílem je co nejúplnější podchycení a základní zhodnocení kontaminovaných a potenciálně kontaminovaných míst na území celého státu.

Projekt je spolufinancován z fondů Evropské unie <http://europa.eu>, jmenovitě z Fondu soudržnosti, v rámci Operačního programu Životní prostředí (oblast podpory 4.2. - Odstraňování starých ekologických zátěží) - www.opzp.cz. Na základě žádosti o podporu/spolufinancování projektu podané do výzvy OPŽP č. 77 (PO3, SC 3.4) [4] byl po posouzení SFŽP projekt v prosinci 2017 zaregistrován v programu 11531 – Operační program Životní prostředí 2014-2020 pod registračním číslem CZ.05.3.24/0.0/0.0/17_077/0005853.

Druhá etapa projektu NIKM má celkový rozpočet cca 135 mil. Kč. Příspěvek EU (Fond soudržnosti) činí cca 115 mil. Kč.

Projektová úloha Podpora inventarizace metodami DPZ a mapovými službami

Tuto úlohu s hlavními aktivitami v období leden 2018 - duben 2019 zajišťuje CENIA vlastními silami. Metodika inventarizace zahrnuje analýzu rastrových podkladů (letecké ortofotomapy a satelitní data). Mapovací týmy dodavatele plošné inventarizace budou mít v rámci dílčích datových zdrojů k dispozici datovou vrstvu obsahující základní informace týkající se typu identifikovaných zájmových objektů - indicií. Tato vrstva pak bude podkladem pro následné terénní šetření. Metodiky [5,6,7,9,10] vyvinuté v rámci 1. etapy NIKM a prakticky ověřené v testovacích územích jsou aplikovány na území celé České republiky (s výjimkou vojenských cvičkových prostorů - VVP). Práce zahrnují podúkolový resp. fáze:

- Identifikace potenciálně kontaminovaných míst a podpora rastrové platformy
- Identifikace a interpretace zájmových objektů do stavu indicií /podezřelých lokalit
- Geografická podpora terénních prací a průběžná konzultační podpora terénních týmů
- Správa a expedice souborů indicií (souhrnně a po okresech) dodavateli inventarizačních prací
- Zpracování výsledků inventarizace pro veřejný informační systém

Doplňená znalostní báze projevů zájmových objektů a upřesnění jejich typologie

Znalostní bázi projevů zájmových objektů a upřesnění jejich typologie (14 typů indicií) jsme zahrnuli do metodické pomůcky - interpretačního klíče (manuálu). Oproti škále typů objektů (indicií) z 1. etapy NIKM byly doplněny další tři typy – viz tabulka 1.

Tab. 1: Typy zájmových objektů pro vyhodnocení rastrových dat v 1. a 2. etapě NIKM

kód	typ objektu (2. etapa NIKM)	kód	typ objektu (1. etapa NIKM) [5]
a	průmyslový areál s vlivem na ŽP	a	průmyslový areál s vlivem na ŽP
b	brownfield průmyslový		nepoužito
c	černá skládka	c	černá skládka
h	hnojiště	h	hnojiště
j	silážní jáma	j	silážní jáma
l	opuštěný lom	l	opuštěný lom
o	opuštěný objekt	o	opuštěný objekt
p	podezření na černou skládku	p	podezření na černou skládku
s	objekty SEKM s novou indicií	s	objekty SEKM s novou indicií
v	vrakoviště	v	vrakoviště
z	opuštěný zemědělský objekt - zemědělský brownfield	z	opuštěný zemědělský objekt
n	neurčeno, jiný typ	n	neurčeno
t	tovární skládka v areálu podniku		nepoužito
r	objekt indikovaný reliéfem (DMR5)		nepoužito

Jednotná interaktivní mapová kompozice v QGIS

Standardizované prostředí mapové kompozice v prostředí programu QGIS je jedním z nástrojů, které mají za cíl

- zajištění komfortního pracovního prostředí pro členy týmu,
- vytvořit sjednocující prvek zajišťující co možná nejlepší unifikaci a vzájemnou srovnatelnost výsledků práce všech členů týmu,
- podporu managementu prací a analýz výsledků v jednotném prostředí včetně možností veřejné prezentace.

Mapová kompozice zahrnuje portfolio základních a pomocných podkladů využívaných k vyhledávání indicií. Patří sem zejména:

1. aktuální letecká fotomapa ČÚZK (fundamentální podklad)
2. starší letecké fotomapy ČÚZK (srovnávací analýza objektů a jejich vývoje v čase)
3. historická fotomapa (historické objekty s významovým přesahem do současnosti)
4. mapová část SEKM 2 a související údaje (identifikace již podchycených zájmových objektů)
5. základní mapy ČÚZK (tematické a prostorové informace)
6. vojenské mapy z veřejně dostupné edice (doplňkové informace)
7. digitální model reliéfu DMR 5G poskytovaný ČÚZK a jeho deriváty (osvětlení, sklon svahu, orientace svahu – identifikace zejm. překrytých skládek a zaniklých objektů s využitím morfologických příznaků na zemském povrchu)
8. mapové služby ČGS (především riziková úložiště)
9. územní členění (v souvislosti s postupem prací po územních jednotkách s důrazem na ORP)
10. území se zvláštním režimem (VVP, testovací území z 1. etapy NIKM)
11. další doplňkové vrstvy

Pracovní postupy při interpretaci jsou nyní interně standardizovány. Jejich jednotné využívání je zajištěno proškolením a trvalou metodickou podporou všem členům hodnotitelského týmu.

Plán a postup interpretačních prací DPZ

Práce byly zahájeny na počátku roku 2018. V lednu a únoru proběhla přípravná fáze, která zahrnuje aktualizaci a optimalizaci metodiky interpretace indicií v rastrových podkladech, proškolení pracovního týmu a vypracování metodických instrukcí (interpretační klíč). Počínaje 1. 3. 2018 se rozběhly práce na interpretaci a od 10. 4. 2018 začaly první revize v již primárně zmapovaných ORP.

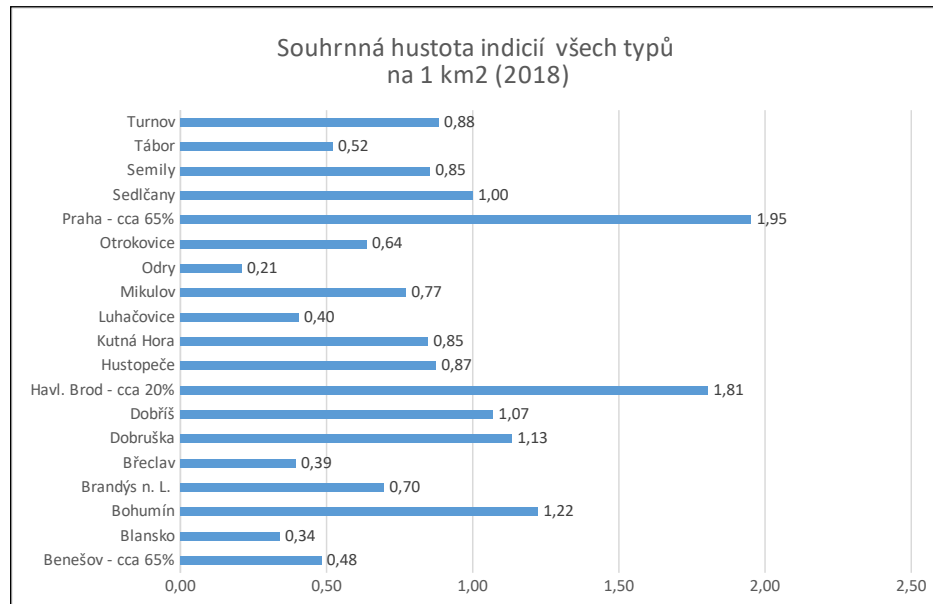
Vzhledem k rozsáhlosti úkolu celoplošného zmapování indicií kontaminovaných míst a vazbě následných terénních prací na projednání podezření na kontaminovaná místa s orgány veřejné správy, bylo nutno území ČR rozdělit s ohledem na organizaci pozdějších prací na vhodné plošné jednotky.

Ideální mapovací jednotkou se ukázalo být území ORP. Tyto územní jednotky jsou sice velmi rozdílné co do velikosti (nejmenší ORP má necelých 45 km², zatímco největší více než 1242 km²), jejich počet (206) však umožňuje dostatečně přesně rozdělit úkoly mezi členy týmu podle jejich úvazků a rozlohy konkrétních ORP. Tímto způsobem je zajištěno rovnoměrné pracovní zatížení osazenstva po celou dobu interpretačních prací. Podobným způsobem bylo přistoupeno i k rozdělení práce mezi revizní vyhodnocovatele, kteří pracují v užším revizním týmu (4 osoby).

Pracovní normy jsou upraveny tak, aby celý úkol interpretace indicií z fotomap byl s malou rezervou (na editaci a export dat) ukončen ke stanovenému termínu 30. dubna 2019.

Statistické charakteristiky získaných informací k 10. 4. 2018

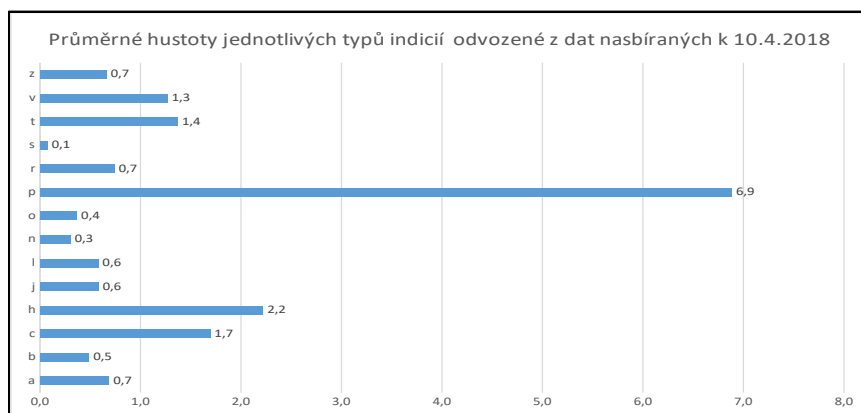
Dosavadním zpracováním (k datu uzávěrky tohoto příspěvku) bylo zmapováno 5966 km² (tj. 7,65 %) území ČR se 4548 záznamy indicií. V souhrnných údajích lze pozorovat poměrně rozdílnou úroveň v plošné hustotě nalezených indicií, jak ukazuje graf 1.



Graf 1: Porovnání počtu indicií v jednotlivých ORP

Z tohoto grafu již lze předběžně usuzovat na rozdílné úrovně celkové kontaminační zátěže jednotlivých ORP. Analýza dat DPZ z 1. etapy NIKM ukázala na další významné faktory ovlivňující počet a typy identifikovaných indicií – na geografické podmínky, hustotu osídlení a ekonomické aktivity provozované v dané oblasti. V současné fázi zahájení prací může počet indicií rovněž ovlivňovat nestabilizovaný individuální, resp. subjektivní pohled interpretátora, což bude v dalších fázích minimalizováno druhým, revizním stupněm vyhodnocování a zpětnou vazbou získanou metodickými konzultacemi v projektovém týmu.

Graf 2 znázorňuje podíly jednotlivých typů indicií v celém doposud vyhodnoceném území. Pro lepší názornost byl jako jednotka zvolen počet výskytů daného typu na 100 km², neboť tento údaj lze pohodlně porovnat s velikostí ORP (situace v konkrétní oblasti se ovšem může velmi výrazně lišit od těchto průměrných hodnot).



Graf 2: Průměrné zastoupení typů indicií v ploše 10x 10 km

Vyhodnotili jsme také vzájemný poměr jednotlivých typů indicií na území s průměrnou úrovní zátěže. V souhrnu dostaneme 0,179 indicie na 1 km² resp. 17,9 indicie na 100 km² (vztaženo pouze na území vyhodnocené do 10. dubna 2018). Vliv charakteristik zpracovaných území bude evidentně významný, neboť tato území (ORP) nebyla vybírána podle své „průměrnosti“ jako v testovací 1. etapě NIKM, ale mozaikovitě po celém území (ORP byla jednotlivým hodnotitelům přidělena v různých částech ČR a to s ohledem na dostatečnou pestrost typů území, aby nevznikl „specializační“ přístup – ten dělá jen hory, jiný jen průmyslové regiony atd.).

Srovnání s výchozími údaji z testovacích území

Ověřování metodiky v letech 2010-2012 (1. etapa NIKM) proběhlo ve třech testovacích územích (čtverce 50x 50 km) na celkem 9,4 % území ČR.

Typy zájmových objektů a celkové počty objektů zjištěných při vyhodnocovacích pracích v testovacích územích v rámci 1. etapy NIKM jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2: Typy zájmových objektů a jejich počty zjištěné v testovacích územích 1. etapy NIKM [8]

typ objektu	kód	počet objektů	%	typ objektu	kód	počet objektů	%
průmyslový areál s vlivem na ŽP	a	17	0,3	podezření na černou skládku	p	4300	65,4
černá skládka	c	1	0,0	skládky SEKM	s	28	0,4
hnojště	h	1283	19,5	vrakoviště	v	44	0,7
silážní jáma	j	523	8,0	opuštěný zemědělský objekt	z	20	0,3
opuštěný lom	l	46	0,7	neurčeno	n	10	0,2
opuštěný objekt	o	299	4,6	celkem		6571	100

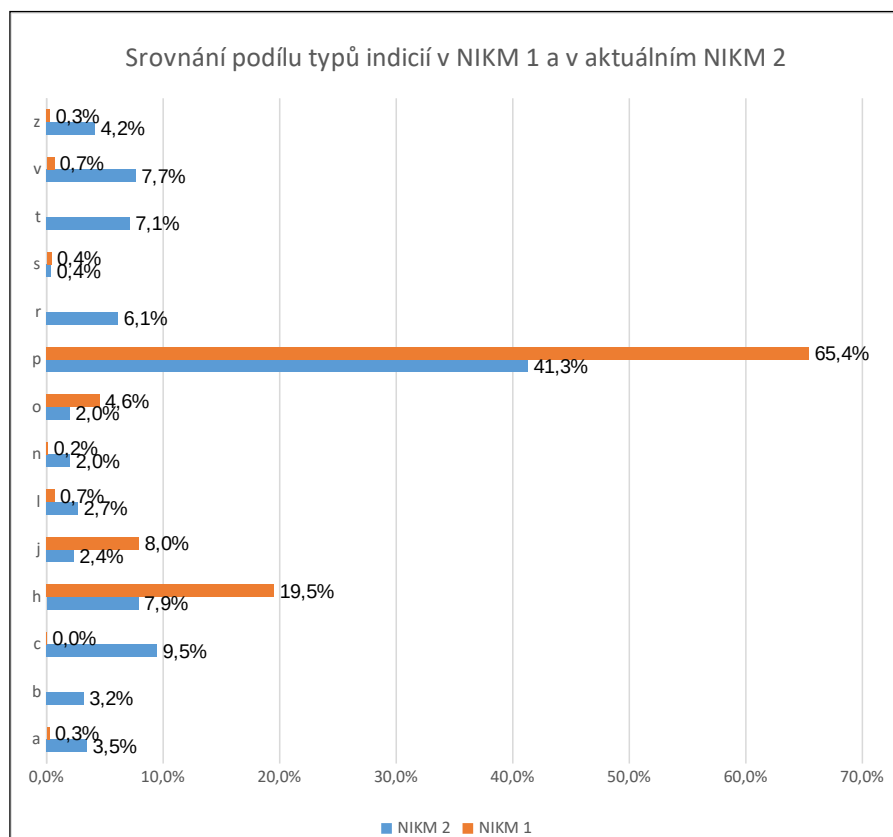
Jak jsme již uvedli v tabulce 1, pro jemnější odlišení některých jevů byly ve 2. etapě NIKM přidány 3 nové typy indicií:

- b průmyslový brownfield – původně nebylo rozlišováno mezi brownfieldem v průmyslové oblasti a v obytné zástavbě;
- t tovární skládka – na základě zkušeností z 1. etapy NIKM byly odlišeny časté závažně rizikové skládky průmyslových odpadů v blízkosti areálů podniků;
- r reliéfní anomálie – díky nově zpřístupněnému produktu DMR 5G od ČÚZK je nyní možno analyzovat morfologii mapovaného území (i v zalesněných oblastech) a mezi nalezenými anomáliemi hledat především skládky většího rozsahu.

Pro sledování rozdílů v počtech zjištěných indicií po upřesnění typů indicií (rozšíření o 3) a použití řady dalších podkladů v mapové kompozici v prostředí QGIS jsme zvolili přibližně stejné soubory charakterizované níže:

- 1. etapa (indicie v testovacích územích): 7397 km² (tj. 9,4 %) území ČR se 6571 záznamy indicií;
- 2. etapa (zahajovací fáze prací DPZ): 5966 km² (tj. 7,65 %) území ČR se 4548 záznamy indicií.

Graf 3 porovnává typologické zastoupení indicií v 1. etapě NIKM a ve 2. etapě NIKM po přidání dalších tří typů indicií. Údaje jsou uváděny v procentních podílech z celku.



Graf 3: Podíl zastoupení typů indicií podle dat z 1. etapy NIKM a začátku 2. etapy NIKM (indicie typu *b*, *r* a *t* se vyskytují pouze v datech z roku 2018)

Hlavní změnou je početnější zastoupení některých typů indicií, které byly v 1. etapě NIKM detekovány sporadicky (*z*, *v*, *t*, *r*, *n*, *l*, *c*, *b*, *a*). Dalším rozdílem je snížený počet indicií typu *p* na cca 2/3 počtu v 1. etapě NIKM, typu *h* na cca 1/2, typu *j* na cca 1/3 a typu *o* na cca 1/2.

Závěr

Na základě zkušeností z 1. etapy NIKM byly upraveny přístupy pro vyhledávání indicií možné povrchové kontaminace metodou interpretace leteckých fotomap. Jemnější odlišení některých typů zájmových objektů a zařazení nových mapových podkladů má za cíl vytvořit kvalitnější a informačně bohatší podklad pro terénní šetření. Vytvoření kvalitního programového a datového prostředí pro práci vyhodnocovatelů považujeme za nezbytné pro zvládnutí předběžné geografické přípravy 2. etapy NIKM. Oproti výsledkům interpretace indicií v testovacích územích 1. etapy NIKM se zvýšily počty indicií u většiny dříve sporadicky zjišťovaných typů indicií.

Projekt je spolufinancován z fondů Evropské unie - z Fondu soudržnosti v rámci Operačního programu Životní prostředí (oblast podpory 4.2. - Odstraňování starých ekologických zátěží).

Literatura

- [1] MŽP (2015): Operační program Životní prostředí 2014-2020. Verze 8. 2. 4. 2015, Ministerstvo životního prostředí, Praha, s. 1-259. http://www.opzp.cz/soubor-ke-stazeni/54/16200-8_verze_opzp_2014_2020.pdf.
- [2] SUCHÁNEK Z. (2016): Projekt inventarizace kontaminovaných míst k realizaci v rámci OPŽP 2014-2020. Sborník konference Sanační technologie XIX, Třeboň. Vodní zdroje Ekomonitor. ISBN 978-80-86832-92-0, Chrudim, s. 98-100.
- [3] SUCHÁNEK Z. (2017): 2. etapa národní inventarizace kontaminovaných míst. Projektová dokumentace pro OPŽP, manuskript, CENIA, česká agentura životního prostředí, říjen 2017, Praha, s. 1-126.
- [4] MŽP (2017): 77. výzva Ministerstva životního prostředí k podávání žádostí o poskytnutí podpory v rámci „Operačního programu Životní prostředí 2014-2020“ podporovaných z Fondu soudržnosti. PO3, SC 3.4, průběžná výzva. <http://www.opzp.cz/vyzvy/77-vyzva>.
- [5] DOUBRAVA P., JIRÁSKOVÁ L., PETRUCHOVÁ J., ROUŠAROVÁ Š., ŘEŘIČA J., SUCHÁNEK Z. (2011): Metody dálkového průzkumu v projektu Národní inventarizace kontaminovaných míst. CENIA, česká informační agentura životního prostředí, ISBN: 978-80-85087-91-8, Praha, s. 1-94.
- [6] SUCHÁNEK Z. (2013): Contaminated Sites Inventory Project in the Czech Republic - Methodology Outlines. International Conference Contaminated Sites Bratislava 2013. Slovenská agentúra životného prostredia, ISBN 978-80-88833-59-8, Banská Bystrica, s. 27-33.
- [7] SUCHÁNEK Z., ŘEŘIČA J. (2016): Update of the methodology for raster data interpretation (remote sensing) for detecting clues of contamination within the contaminated sites inventory project. Proceedings of International Conference Contaminated Sites 2016, Bratislava, s. 69-74.
- [8] SUCHÁNEK Z. a kol. (2013): I. etapa národní inventarizace kontaminovaných míst (akce OPŽP CZ.1.02/4.2.00/08.0268), Závěrečná zpráva. Manuskript, listopad 2013, Praha, CENIA, s. 1-50. http://www.cenia.cz/www/sites/default/files/Zaverecna_zprava_projektu_NIKM_I_2013.pdf.
- [9] SUCHÁNEK, Z., ŘEŘIČA, J., DOUBRAVA P., ROUŠAROVÁ, Š. (2010): Raster Platform within NIKM Project - State and Outlook. Contaminated Sites Bratislava 2010, Conference Proceedings. Volume 1: Scientific Articles, ISBN 978-80-969958-5-1, s. 116 – 123.
- [10] DOUBRAVA P., SUCHÁNEK, Z., ROUŠAROVÁ, Š., ŘEŘIČA, J. (2010): Možnosti využití historické ortofotomapy pro vizuální interpretaci současné ortofotomapy v rámci metodické fáze přípravy terénních prací projektu Národní inventarizace kontaminovaných míst (NIKM). Sborník konference Sanační technologie XIII. Třeboň: Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-51-7, s. 17-22.

ZABEZPEČENIE MONITOROVANIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ NA SLOVENSKU V RÁMCI OPERAČNÉHO PROGRAMU KVALITA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Igor Slaninka, Jozef Kordík

*Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava,
e-mail:igor.slaninka@geology.sk*

Úvod

Environmentálne záťaže predstavujú dlhodobý a závažný problém pre kvalitu životného prostredia Slovenskej republiky. V minulosti vznikali najmä pri neodbornej manipulácii s nebezpečnými látkami, ktoré sa priamo alebo nepriamo dostávali do jednotlivých zložiek životného prostredia a dlhodobo ich kontaminovali, resp. stále kontaminujú. V príspevku je prezentovaná geologická úloha „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska“ (ďalej aj ako ZMEZ1), ktorú realizuje od októbra 2016 Štátny geologický ústav Dionýza Štúra. Geologická úloha ZMEZ1 bola navrhnutá a realizovaná na základe výzvy na predkladanie žiadostí o nenávratný finančný príspevok Operačného programu Kvalita životného prostredia (kód výzvy OPKZP-PO1-SC142-2015-4, zverejnenej 11.9.2015), Prioritná os 1 Udržiateľné využívanie prírodných zdrojov prostredníctvom rozvoja environmentálnej infraštruktúry, Špecifický cieľ: 1.4.2 Zabezpečenie sanácie environmentálnych záťaží v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou). Riešením geologickej úlohy ZMEZ1 sa naplňajú programové ciele vlády Slovenskej republiky, ktoré sú definované v dokumente Štátny program sanácie environmentálnych záťaží 2016-2021 a nadväzuje na výsledky úloh MŽP SR a ŠGÚDŠ, ktoré boli na Slovensku riešené v rokoch 2012-2015 v rámci Operačného programu Životné prostredie. Realizované činnosti sú v súlade so štandardnými postupmi uplatňovanými v krajinách EÚ a v súlade s Rámcovou smernicou o vodách, resp. s dcérskou smernicou o ochrane podzemných vôd, ktoré predstavujú základný právny rámec pre realizáciu úlohy. V príspevku je uvedená základná informácia o geologickej úlohe, ako aj niektoré vybrané výsledky z aktuálne prebiehajúcich prác.

Základné informácie o realizácii ZMEZ1

Hlavným cieľom geologickej úlohy je zabezpečenie monitorovania vybraných environmentálnych záťaží na Slovensku. Cieľ geologickej úlohy sa naplňa realizáciou rôznych druhov geologických prác, sú to predovšetkým:

- prípravné práce a návrh, resp. upresnenie programu monitorovania,
- odbery vzoriek, terénne merania a laboratórne práce,
- účelové dobudovanie monitorovacej siete (realizácia monitorovacích vrtov na vybraných lokalitách),
- aktualizácia situačných modelov jednotlivých lokalít na základe nových výsledkov,
- aktualizácia programov monitorovania na základe predchádzajúcich výsledkov monitorovania,
- priebežné vyhodnocovanie a záverečné vyhodnotenie výsledkov monitorovania.

V rámci riešenia geologickej úlohy sa realizujú monitorovacie práce zamerané na znečistené územia, realizujú sa najmä terénne merania a odbery vzoriek, predovšetkým podzemných a povrchových vôd a účelovo aj pevných materiálov (zemín/hornín, pôd, riečnych sedimentov), na analytické spracovanie. Monitorovacie práce prebiehajú na 83 lokalitách environmentálnych záťaží rozmiestnených prakticky vo všetkých častiach územia Slovenska. Kompletný zoznam monitorovaných lokalít je možné nájsť na stránke ŠGÚDŠ (link: <http://www.geology.sk/new/sk/node/1666>). Prehľadná lokalizácia monitorovaných území je zobrazená na obrázku 1.

Realizované práce na monitorovaných lokalitách

A. Prípravné práce a návrh, resp. upresnenie východiskového programu monitorovania - v rámci prípravných prác sa realizujú práce vedúce k zhromaždeniu, triedeniu a interpretácii geologických, prírodných relevantných informácií vo vzťahu k predmetným EZ. Rešeršné práce sa sústreďujú predovšetkým na získanie a doplnenie odborných geologických informácií získaných z archívu oddelenia Geofondu ŠGÚDŠ, geologického informačného systému ŠGÚDŠ (GEOIS), mapového servera ŠGÚDŠ,

enviroportálu SAŽP atď. Pre potreby monitorovania sa uskutočňujú najmä:

- kontrola existujúcich pozorovacích vrtov/objektov (technický stav), príp. iných monitorovacích prvkov, ktoré môžu priniesť dôležitú informáciu pri realizácii monitorovacích prác,
- fotodokumentácia v oblasti EZ,
- terénne merania (vodivosť, pH, teplota vody, hladina podzemnej vody).

Na základe vyššie získaných informácií sa vytvára, resp. aktualizuje program monitorovania pre každú lokalitu a dopĺňa sa informačný systém monitorovania environmentálnych záťaží (IS MEZ).

B. Odbery vzoriek, terénne merania a laboratórne práce - podstatnú časť monitorovacích prác tvoria terénne merania, odbery vzoriek prírodných vôd a následné laboratórne práce. Ich hlavným cieľom je získať kvalitatívne údaje o charaktere a rozsahu znečistenia a o jeho vývoji v čase. Účelovo sa realizujú aj odbery vzoriek pevných, či plyných zložiek na stanovenie fyzikálno-chemických ukazovateľov. vo vybraných prípadoch sa realizujú aj izotopové analýzy vôd. V takom prípade sa stanovuje izotopové zloženie kyslíka a vodíka vody, síry (síran, prípadne sulfid) a izotopov dusíka a kyslíka z dusičnanov, prípadne amónnych iónov.

C. Účelové dobudovanie monitorovacej siete (na vybraných lokalitách) - vrtné práce a zabudovanie monitorovacích vrtov je plánované realizovať v druhom a treťom kvartáli roku 2018. Charakter a rozsah realizovaných vrtných prác vychádza z doteraz získaných výsledkov z lokalít. Plánuje sa realizácia 20-tich vrtov so sumárnou metrážou 300 bm. Priemerná hĺbka vrtu bude 15 metrov.

D. Aktualizácia situačných modelov jednotlivých lokalít na základe nových výsledkov - vývoj (aktualizácia) situačných modelov je dôležitou súčasťou riešenia geologickej úlohy. Aktualizácia situačných modelov sa realizuje priebežne na základe novo získaných výsledkov.

E. Aktualizácia programov monitorovania na základe predchádzajúcich výsledkov monitorovania - program monitorovania sa priebežne vyhodnocuje a predpokladá sa prvá rozsiahlejšia aktualizácia (optimalizácia) na všetkých lokalitách EZ na základe získaných dvojročných výsledkov.

F. Priebežné vyhodnocovanie a záverečné vyhodnotenie výsledkov monitorovania - získané poznatky sa priebežne spracovávajú formou ročných správ z monitorovania environmentálnych záťaží. V ročných správach sa prezentujú výsledky monitorovacích prác získané v priebehu daného roka: odbery vzoriek podzemných a povrchových vôd, terénne merania, výsledky laboratórnych rozborov a stručná interpretácia výsledkov. Na základe dostupných údajov o geologickej stavbe a hydrogeologických pomeroch sa na najvýznamnejších vybraných lokalitách EZ vytvárajú lokálne geologické a hydrogeologické modely. Z modelu prúdenia podzemných vôd sa vychádza aj pri geochemickom modelovaní osudu a transportu znečisťujúcich látok v prostredí, ktorý poskytne nástroj pre hodnotenie kontaminačných problémov. Cieľom záverečného spracovania výsledkov (formou finálnej záverečnej správy) bude najmä spracovanie rozsahu a časového vývoja znečistenia, zhodnotenie miery ohrozenia receptorov, ktoré sú v dosahu šírenia znečistenia, a posúdenie potreby ďalších opatrení na lokalite EZ v nadväznosti na výsledky monitorovania.

Program monitorovania

V rámci projektu ZMEZ1 sa v roku 2018 aktuálne monitoruje 681 monitorovacích objektov pre prírodné vody, z toho je 52 objektov povrchových vôd, 629 objektov pre sledovanie podzemných vôd. Z hľadiska počtu odoberaných vzoriek a terénnych meraní je to ročne viac ako 1550 analýz a meraní. Na vzorkách sa realizuje množstvo analytických stanovení z anorganických aj organických ukazovateľov. Medzi najčastejšie analyzované ukazovatele patria najmä: skupinové stanovenia ropných látok (C₁₀-C₄₀); prchavé chlórované alifatické uhlíkovodíky; stopové prvky (As, Cr, Zn, Sb); TOC, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, a BTEX. Všetky vzorky sú analyzované v akreditovaných laboratóriách Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra, GAL v Spišskej Novej Vsi. Frekvencia monitorovania jednotlivých konkrétnych objektov závisí od charakteru a intenzity znečistenia horninového prostredia lokality, ako aj celkovej situácie na lokalite. Za rok sa odoberá v najčastejšej frekvencii 2 až 4 x ročne. Vo výnimočných

prípadoch však frekvencia sledovania vybraných parametrov môže byť aj na mesačnej báze.



Obr. 1: Prehľadná lokalizácia monitorovaných území v rámci projektu ZMEZ1

Informačný systém MEZ (IS MEZ)

Dôležitou súčasťou a výzvou pri riešení prezentovanej geologickej úlohy je vzhľadom na enormné množstvá spracovávaných údajov systematické ukladanie a procesing získaných geologických informácií. Na tieto účely bol vypracovaný systém jednotného pracovného databázového serveru IS MEZ, ktorý umožňuje na jednej strane plánovanie monitorovacích prác, ako aj ukladanie, základné vyhodnotenie, vizualizáciu a archiváciu monitoringom získaných výsledkov. V princípe (podľa typu dát) je tento server rozdelený na dve časti, a to na:

- textový a dátový server – ktorý slúži na ukladanie všeobecných informácií rôznych formátov získaných v rámci projektu, najmä na ukladanie „klasických“ súborov (textové súbory, grafické súbory, inštalčné programy, atď.) do štruktúry adresárov,
- databázový a GIS server – ktorý slúži na spravovanie databázových a GIS formátov v presne definovanej štruktúrovanej online forme

IS MEZ je budovaný centrálne, na projektovom databázovom serveri. Technickou platformou databázy je relačný databázový systém PostgreSQL 9.3 / PostGIS 2.1. Prístup do IS MEZ je možný viacerými spôsobmi, a to cez web rozhranie, príp. cez užívateľské rozhrania v PC jednotlivých užívateľov. Zaujímavou vizualizačnou a prezentačnou platformou je web rozhranie s interným názvom „MEZonátor“, ktoré umožňuje aj GIS prezentáciu údajov z IS MEZ.

Predbežné vybrané výsledky monitorovania

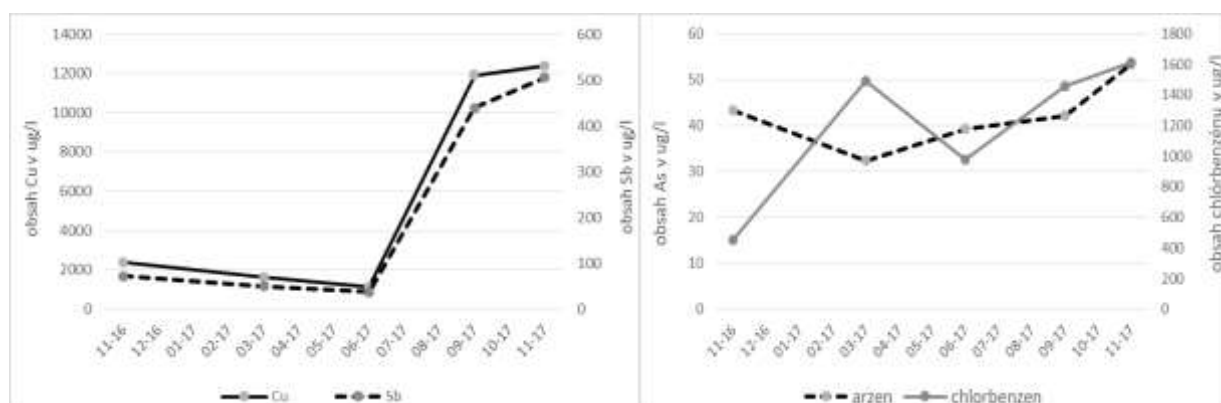
Za doterajšie obdobie trvania projektu sa získalo množstvo analytických údajov o kvalite prírodných vôd. Časť výsledkov je štatisticky zhodnotená v tabuľke 1.

Tab. 1: Prehľad základných štatistických výsledkov o chemickom zložení vody – projekt ZMEZ1

ukazovateľ	jednotka	počet stanovení	priemer	medián	minimum	maximum
F ⁻	mg/l	172	0.37	0.05	0.05	8.4
Cl ⁻	mg/l	1144	76.79	31.45	0.5	5674
As	ug/l	1165	18.77	1.4	0.25	1310
Sb	ug/l	1162	11.48	0.5	0.25	2200
Cr	ug/l	1171	84.7	1	1	22751
Cd	ug/l	1166	13.88	0.05	0.05	6018
Cu	ug/l	1171	98.87	1	1	14600
Ni	ug/l	1171	58.21	1	1	10800
Pb	ug/l	1166	1.95	0.25	0.25	372
Hg	ug/l	485	0.24	0.05	0.05	21
TOC	mg/l	1065	6.46	2.1	0.05	395
C ₁₀ -C ₄₀	mg/l	1543	4.59	0.01	0.01	5182
chloretén	ug/l	905	13.15	0.1	0.1	5186
cis1,2-DCE	ug/l	920	83.61	0.1	0.1	34190
trans1,2-DCE	ug/l	920	0.8	0.1	0.1	121
TCE	ug/l	920	426.97	0.1	0.1	85200
PCE	ug/l	920	149.51	1.05	0.1	12506
chlorbenzen	ug/l	515	37.7	0.1	0.1	4685
benzen	ug/l	578	15.34	0.1	0.1	2175
etylbenzen	ug/l	578	2.93	0.1	0.1	407
toluen	ug/l	578	1.8	0.1	0.1	220
styren	ug/l	578	0.11	0.1	0.1	3.7
xylén	ug/l	578	10.11	0.1	0.1	1023
acenaftén	ug/l	514	0.088	0.015	0.015	10
antracén	ug/l	514	0.006	0.0015	0.0015	0.324
dibenzo(a,h)antracén	ug/l	514	0.023	0.015	0.015	3.42
benzo(a)pyrén	ug/l	514	0.146	0.0025	0.0025	58.5
benzo(b)fluorantén	ug/l	514	0.064	0.015	0.015	12.4
benzo(g,h,i)perylén	ug/l	514	0.061	0.015	0.015	16.1
benzo(k)fluorantén	ug/l	514	0.055	0.015	0.015	18.5
fenantren	ug/l	514	0.544	0.011	0.0015	239
fluoranten	ug/l	514	0.1	0.0015	0.0015	34.4
fluoren	ug/l	514	0.118	0.0075	0.0075	8.29
chryzen	ug/l	514	0.256	0.0015	0.0015	114
indeno(1,2,3-c,d)pyrén	ug/l	514	0.038	0.015	0.015	9.89
naftalen	ug/l	514	0.232	0.015	0.015	13.7
pyren	ug/l	514	0.277	0.003	0.003	126
acenaftylen	ug/l	514	0.022	0.015	0.015	0.83
benzo-a-antracén	ug/l	514	0.276	0.0015	0.0015	132
atrazin	ug/l	52	0.09	0.01	0.01	1.5
simazin	ug/l	52	0.01	0.01	0.01	0.07
desetylatrazin	ug/l	52	0.02	0.01	0.01	0.29
propazin	ug/l	52	0.05	0.01	0.01	1.39
terbutylazin	ug/l	52	0.03	0.01	0.01	0.64
sebutylazin	ug/l	52	0.03	0.01	0.01	0.25
prometryn	ug/l	52	33.15	0.11	0.01	1492
terbutryn	ug/l	52	0.05	0.01	0.01	1.28

Z tabuľky 1 vidno, že hodnoty obsahov stanovovaných ukazovateľov sú výrazne premenlivé, čo vyplýva z charakteru kontaminácie na jednotlivých lokalitách, a daný fakt sa odzrkadľuje na hodnotách aritmetického priemeru, mediánu, minima a maxima. Hodnoty maxima sú pri niektorých ukazovateľoch extrémne vysoké: napr. Cr, Cd, Cu, Ni, cis1,2-DCE, TCE, PCE, xylény atď. Z monitorovaných lokalít sú kontamináciou zaťažené viaceré. Spomedzi nich je možné uviesť napr.:

- Lok. č. 314 Kropachy – Kovohuty (SK/EZ/SN/897): kde bola zistená a stále pretrvávajúca výrazná kontaminácia podzemných vôd najmä ťažkými kovmi (Ni, Cu, As, Sb, Co, Zn, Hg). Príklad premenlivého časového vývoja obsahu Cu a Sb vo vrte VN314-17 je prezentovaný na obrázku 2. Kontaminácia je spôsobená antropogénou činnosťou na lokalite.
- Lok. č. 298 Prešov – Solivary: niektoré monitorovacie objekty lokality sú zaťažené vysokými obsahmi chloridov, čo je dôsledok aktivít spojených s ťažbou soli v oblasti.
- Lok. č. 33 Kysucké Nové Mesto - NN Slovakia: na lokalite pretrvávajú zvýšené obsahy ropných látok, reprezentované hodnotami C₁₀-C₄₀ a zároveň bola lokálne identifikovaná voľná ropná fáza rádovo až v desiatkach centimetrov. V menšej miere su lokálne prítomné aj PAU a chlórované uhľovodíky.
- Lok. č. 35 Zlaté Moravce: areál bývalého závodu CALEX a široké okolie je veľmi výrazne zaťažené zvýšenými obsahmi chlórovaných alifatických uhľovodíkov. Na lokalite sa pripravuje sanácia.
- Lok. č. 203 Bratislava – Vrakuňa, skládka CHZJD: na území bývalej skládky sú podzemné vody a horninové prostredie kontaminované viacerými znečisťujúcimi látkami, spomedzi ktorých je možné spomenúť najmä pesticídy, BTEX, chlórované alifatické uhľovodíky atď. Niektoré kontaminanty (najmä triazínové pesticídy) boli viacnásobne identifikované aj vo väčších vzdialenostiach od skládky. Lokalita je aktuálne pripravovaná na sanáciu.



Obr. 2 vľavo: - príklad časového vývoja obsahu Cu a Sb vo vrte VN314-17 – lokalita Kropachy - Kovohuty; **vpravo:** - príklad časového vývoja obsahu As a chlórbenzenu vo vrte VN203-2 – lokalita Bratislava, Vrakuňa skládka CHZJD

Záver

V rámci projektu ZMEZ1 sa systematicky monitoruje 83 lokalít. Monitoring a spracovávanie výsledkov bude prebiehať podľa aktualizovaného programu monitorovania až do konca roku 2021. Monitoringom sa zistilo, resp. potvrdilo viacero výrazne kontaminovaných lokalít. Výsledky monitoringu sú dôležitým podkladom pre hodnotenie vývoja znečistenia na jednotlivých lokalitách a predstavujú odborný podklad pre rozhodovanie o vhodnosti nápravných opatrení v prípade zistenia významného znečistenia. Na sanovaných lokalitách sa posačným monitoringom overuje efektívnosť a účinnosť sanačných opatrení.

VYBRANÉ PRŮZKUMY A SANACE SEZ FINANCOVANÉ MF ČR

Ilona Mičánková, Marcela Hruzová, Květoslav Vlk, Radka Fürychová, Klára Bigazová,
Zdeněk Košar, Jiří Čáp

*Ministerstvo financí ČR – odbor 45 – Realizace ekologických závazků vzniklých při privatizaci,
Letenská 15, 118 10 Praha 1, e-mail: ilona.micankova@mfc.cz*

Ministerstvo financí ČR v současné době řeší větší počet projektů a celkově zefektivnilo přístup státu v odstraňování škod způsobených starými ekologickými zátěžemi.

Závazky programu ekologie jsou v celkové hodnotě 173,3 mld. Kč, z toho:

- **141,3 mld. Kč** představuje součet všech garancí účinných ekologických smluv, přičemž je z této částky ve smlouvách na realizaci vázáno **43,7 mld. Kč** a na zbývající (smluvně nevázané) závazky připadá **97,6 mld. Kč**,
- **32 mld. Kč** představuje garance ekologické smlouvy s DIAMO, státní podnik, o. z. Těžba a úprava uranu, z toho bylo dosud vyčerpáno 8,1 mld. Kč.

Ministerstvo financí ČR má v souladu se zákonem č. 134/2016 Sb., o zadávání veřejných zakázek, vytvořen systém zadávání a realizace ekologických zakázek. Podle věcného charakteru zakázky využívá též meziresortní směrnice Ministerstva financí a Ministerstva životního prostředí nebo Ministerstva průmyslu a obchodu. Ministerstvo financí uzavírá v rámci ekologických smluv vzniklých před privatizací nebo v rámci nápravy ekologických škod způsobených těžbou nerostů a revitalizace jednotlivé realizační smlouvy k plnění ekologických závazků.

V roce 2017 pokračovalo na Ministerstvu financí 13 zadávacích řízení započatých v roce 2016. Zahájeno bylo dalších 22 zadávacích řízení, z toho v 16 případech budou probíhat další kroky k zadání zakázky i v roce 2018. **Celkem bylo v roce 2017 uzavřeno 18 realizačních smluv (vyjma zakázek malého rozsahu) v souhrnné výši 962.605.412 Kč bez DPH.** Kromě výše zmíněných veřejných zakázek **zadalo MF v roce 2017 dalších celkem 162 ekologických veřejných zakázek malého rozsahu**, tj. s jednotlivým plněním do 2 mil. Kč bez DPH, a do 6 mil. Kč bez DPH, jedná-li se o stavební práce:

- 138 ekologických veřejných zakázek k uzavřeným ekologickým smlouvám,
- 15 ekologických veřejných zakázek pro Moravskoslezský a Jihomoravský kraj,
- 7 ekologických veřejných zakázek pro Ústecký a Karlovarský kraj,
- 2 obecné veřejné zakázky.

Tento příspěvek se zabývá vybranými lokalitami, jejichž řešení eliminovalo zdravotní či environmentální rizika vyplývající z přítomnosti nebezpečných látek v prostředí. Tyto příklady poukazují na to, jak široké spektrum sofistikovaných sanačních metod se při řešení starých ekologických zátěží na území České republiky v současnosti využívá.

Ekologická smlouva č. 219/01 společnost VUAB Pharma a.s.

Zhotovitel: DEKONTA, a.s.

Doba realizace: 2012-2019

Náklady: 21 489 907,00 Kč s DPH

Lokalita: Roztoky u Prahy

Sanační práce: zaměřené na sanaci ropných uhlovodíků a butylacetátu v nesaturované a saturované zóně.



Ekologická smlouva č. 139/96 společnost ÚJV Řež, a.s.

Zhotovitel: ÚJV Řež, a.s.

Doba realizace: 2016-2018

Náklady: 152 269 207,52 Kč s DPH

Lokalita: Řež

Sanační práce: specifická likvidace radioaktivního odpadu a technologie za finanční a odborné účasti společnosti ÚJV Řež, a.s. Do životního prostředí je uvolněno 97 % přepracovaného odpadu.



Ekologická smlouva č. 250/07 Nahodilovi Antonín a Vladimír

Zhotovitel: FANEKO, s.r.o.

Doba realizace: 2014-2016

Náklady: 3 557 716,00 Kč s DPH

Lokalita: Nový Svět u Borových Lad (Prachatice)

Sanační práce: sanace močůvky (hnojůvky) a siláže v areálu farmy Nový Svět.



Ekologická smlouva č. 130/96 společnost Jihočeské dřevařské závody, a.s.

Zhotovitel: AECOM CZ s.r.o.

Doba realizace: 1999-2019

Náklady: 440 630 474,60 Kč s DPH

Lokalita: Soběslav

Sanační práce: sanace Dírenského potoka a polyaromatických uhlovodíků PAU v areálu společnosti.



Ekologická smlouva č. 251/08 společnost Jihostroj a.s.

Zhotovitel: DEKONTA, a.s.

Doba realizace: 2015-2021

Náklady: 9 399 328,40 Kč s DPH

Lokalita: Velešín

Sanační práce: vzhledem k typu znečištění a místním geologickým podmínkám byly zvoleny následující sanační technologie: odtěžení kontaminovaných zemín, dnových sedimentů a odpadů a jejich následné zpracování ex-situ kombinací solidifikace a biodegradace. Znečištěná podzemní voda byla pumpována na povrch a zpracována v mobilních sanačních stanicích.





Ekologická smlouva č. 156/96 společnost Jihočeská plynárenská, a.s.

Zhotovitel: FANEKO, s.r.o.

Doba realizace: 2017

Náklady: 96 981,50 Kč s DPH

Lokalita: České Budějovice

Sanační práce: předsanační doprůzkum lokality a ověření kontaminace NEL.



ZNEČISŤUJÚCE LÁTKY NA MONITOROVANÝCH LOKALITÁCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ V SLOVENSKEJ REPUBLIKE

Jozef Kordík, Igor Slaninka, Róbert Jelínek

*Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava,
e-mail: jozef.kordik@geology.sk*

V kontexte Rámcovej smernice o vode a komplexnej ochrany vôd na Slovensku je potrebné systematicky riešiť problémy súvisiace s bodovými zdrojmi znečistenia. Od roku 2012 Štátny geologický ústav Dionýza Štúra realizuje geologické úlohy súvisiace s monitorovaním kontaminovaných území (environmentálnych záťaží), a to v súčasnosti už pre viac ako 300 lokalít. Cieľom prác je monitorovať úniky znečisťujúcich látok do životného prostredia (predovšetkým podzemných a povrchových vôd) a posúdiť trendy vývoja kontaminácie. Získané údaje a výsledky monitorovania prispievajú ku komplexnému a systematickému riadeniu a postupnému odstraňovaniu znečistenia z kontaminovaných lokalít.

Príspevok sa zaoberá zhodnotením vybraných výsledkov znečistenia podzemnej vody na 230 lokalitách riešených v rámci geologických úloh „*Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky*“ [1] a „*Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť*“ [2]. Hodnotené lokality predstavujú širokú škálu ekonomických činností, ktoré sa v nich vykonávajú alebo v minulosti vykonávali. Najpočetnejšiu skupinu ekonomických činností hodnotených lokalít tvoria zariadenia na nakladanie s odpadmi (96 lokalít), nasleduje priemyselná výroba (70) a skladovanie a distribúcia tovarov (25). Ďalej nasleduje doprava, ktorú tvoria hlavne železničné depá a stanice. Zariadenia na nakladanie s odpadmi tvoria prevažne skládky komunálneho odpadu (54 lokalít), skládky priemyselného odpadu (15) a odkaliská (14). Z priemyselnej výroby je najviac zastúpená strojárka výroba (20 lokalít), výroba chemikálií (10) a spracovanie a povrchová úprava kovov (8).

Zo sledovaných geochemických médií má pri monitorovaní environmentálnych záťaží vo všeobecnosti najväčší význam podzemná voda. Z uvedeného dôvodu sa aj odber vzoriek a realizácia chemických analýz zameriavala najmä na chemické zloženie a kvalitu podzemných vôd v rámci určených lokalít. Účelovo sa pozornosť tiež sústreďovala na zisťovanie kontaminácie v povrchových vodách. Od roku 2012 do súčasnosti bolo odobraných a analyzovaných 1.130 vzoriek povrchových vôd a 9.515 vzoriek podzemných vôd, z toho väčšina z novo vybudovaných vrtov (7022 vzoriek), 890 vzoriek z rekonštruovaných vrtov, 1.249 vzoriek z existujúcich nerekonštruovaných vrtov a 354 vzoriek z iných objektov, ako sú napr. studne alebo pramene.

Chemické zloženie vôd je v okolí väčšiny sledovaných environmentálnych záťaží zmenené a posúva sa zo štandardných typov, akými sú najmä Ca-HCO_3 a Ca-Mg-HCO_3 typ, k typom s výraznejším zastúpením látok sekundárneho pôvodu (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}), čo sa prejavuje na častom výskyte antropogénne zmenených typov vôd, ako sú napr. Ca-Na-Cl-HCO_3 , $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$ typy atď. Znečistenie sa často prejavuje aj zvýšením celkového obsahu rozpustených látok (hodnôt celkovej mineralizácie), resp. vysokými hodnotami mernej elektrolytickej vodivosti. Priemerná hodnota celkovej mineralizácie bola pre vzorky podzemných vôd vypočítaná na úrovni $903,8 \text{ mg.l}^{-1}$, čo už je zvýšená hodnota v porovnaní s pozadovými hodnotami, ktoré sa v závislosti od prírodných podmienok (geologického prostredia obehu podzemnej vody) pohybujú väčšinou v intervale $150 - 600 \text{ mg.l}^{-1}$. Extrémne hodnoty celkovej mineralizácie boli zistené na lokalitách spojených so zariadeniami na nakladanie s odpadmi (skládky priemyselného, komunálneho odpadu a odkaliská), pričom maximálna hodnota predstavujúca 15.954 mg.l^{-1} bola zaznamenaná v prípade skládky priemyselného odpadu Hlohovec – Šulekovo (Fe kaly). Vysoké maximálne hodnoty celkovej mineralizácie boli zaznamenané aj na lokalite Nováky NCHZ – areál závodu (5.836 mg.l^{-1}) v súvislosti s priemyselnou výrobou (výroba chemikálií) a na lokalite Sereď – Niklová huta – areál bývalého podniku (4.552 mg.l^{-1}) v súvislosti s činnosťou spojenou so spracovávaním kovov.

Výsledky potvrdili, že na mnohých monitorovaných lokalitách environmentálnych záťaží bolo zistené prekročenie intervenčných (IT) alebo indikačných (ID) kritérií podľa smernice MŽP SR č. 1/2015 na

vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Prehľad o početnosti výskytu prekročenia IT a ID kritérií vybraných kontaminujúcich látok na monitorovaných lokalitách obsahuje tabuľka 1.

Tab. 1: Počet lokalít, kde aspoň v jednom objekte bolo zistené prekročenie IT alebo ID kritéria v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015

Symbol	Názov ukazovateľ'a/skupiny ukazovateľ'ov	Počet lokalít s prekročením hodnoty	
		ID	IT
Základné ukazovatele			
TOC	celkový organický uhlík	165	107
ChSK _{Mn}	chemická spotreba kyslíka manganistanom draselným	99	59
Vodivosť	merná elektrolytická vodivosť	58	29
UI	uhl'ovodíkový index (C10-40), ropné látky	42	33
FNI	fenolový index	10	7
Anorganické látky			
NH ₄ ⁺	amónne ióny	114	85
Cl ⁻	chloridy	69	43
B	bór	58	9
NO ₂ ⁻	dusitany	31	26
CN	celkové kyanidy	7	4
F ⁻	fluoridy	7	4
Kovy			
As	arzén	33	22
Sb	antimón	18	15
Ba	bárium	11	3
Zn	zinok	9	4
Cd	kadmium	8	6
Ni	nikel	7	5
Mo	molybdén	6	5
Cr	chróm	5	4
Monocyklické aromatické uhl'ovodíky			
C ₆ H ₆	benzén	14	11
C ₈ H ₁₀	etylbenzén	4	4
C ₇ H ₈	toulén	4	2
Polycyklické aromatické uhl'ovodíky			
	chryzén	19	11
	naftalén	8	7
	antracén	4	4
	pyrén	4	4
Chlórované alifatické uhl'ovodíky		50	45

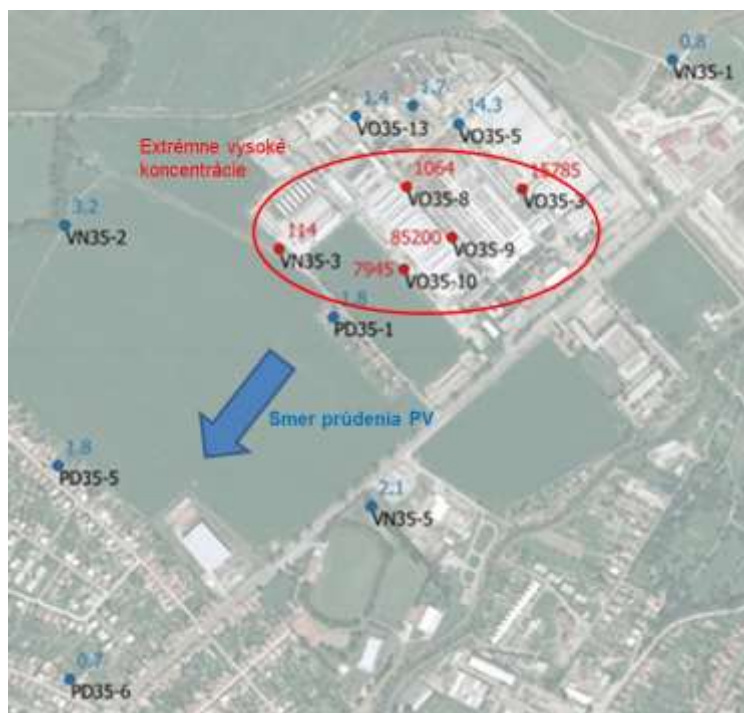
Z hľadiska početnosti výskytu znečisťujúcich látok v podzemných vodách dochádzalo na jednotlivých lokalitách monitorovaných environmentálnych záťaží k prekročeniu IT alebo ID hodnoty pre TOC, čo je však ovplyvnené aj príliš nízkymi hodnotami IT a ID kritérií (5 resp. 2 mg.l⁻¹). Zo znečistením zo skládok, ako aj niektorých iných druhov kontaminácie, súvisí častý výskyt vysokých obsahov NH₄⁺, Cl⁻ a ChSK_{Mn}.

Pre Slovensko je typické aj prekročenie kvalitatívnych kritérií pre niektoré zo stopových anorganických prvkov. Arzén a antimón, najmä vďaka zaradeniu banských lokalít do monitorovania, prekračuje IT kritériá pre 33, resp. 18 lokalít. Vysoké obsahy arzénu sú zároveň spojené aj s priemyselnou činnosťou a skládkami popoľčiekov (napr. lokalita Nováky NCHZ – areál závodu). Medzi pomerne často sa vyskytujúce ukazovatele s nadlimitnými obsahmi patria tiež bór (napr. skládky v Snine a Širokeji), dusitany (skládky v Stakčine a Papíne), bárium (Bojná – skládka TKO, Nováky – NHCZ – areál závodu), zinok (Sereď – Niklová huta, Banská Štiavnica – odkalisko Lintich), chlórbenzény (Bratislava – Vrakuňa – skládka CHZJD), látky skupiny BTEX atď.

Z organických ukazovateľov sú časté prekročenia kvalitatívnych kritérií pre látky zo skupiny PAU (polycyklické aromatické uhľovodíky). IT kritérium bolo pre chryzén prekročené aspoň v jednom prípade na 19 lokalitách. Vysoký počet lokalít prekračujúcich IT kritérium bol zistený aj pre uhľovodíkový index (C10-40), ktorý reprezentuje prevažne znečistenie zapríčinené ropnými látkami (napr. priemerná hodnota C10-40 na lokalite Zvolen – Bučina – čierna impregnácia je $10,8 \text{ mg.l}^{-1}$). Časté je prekročenie kvalitatívnych kritérií pre chlórované alifatické uhľovodíky (najmä tetrachlóretylén, trichlóretylén, dichlóretylén a vinylchlorid). IT kritérium bolo prekročené aspoň v jednom prípade na 50 lokalitách, čo je približne pätina zo všetkých sledovaných lokalít.

Príklad územia kontaminovaného chlórovanými uhľovodíkmi

V areáli podniku Calex Zlaté Moravce (elektrotechnická priemyselná výroba – výroba chladničiek) došlo ešte pred rokom 1992 k rozsiahlej kontaminácii podzemných vôd chlórovanými uhľovodíkmi. Hlavnými kontaminantmi sú: tetrachlóretylén (PCE), trichlóretylén (TCE), dichlóretylén (DCE) a vinylchlorid (VC). Kontaminácia je najvýraznejšia v areáli bývalého podniku (obr. 1) a v menšej miere sa šíri v smere prúdenia podzemnej vody až do okrajovej časti obytnej zóny mesta Zlaté Moravce. V oblasti pôvodného zdroja kontaminácie sú obsahy TCE v podzemnej vode výrazne najvyššie (vo vrte VO35-9 v rozmedzí $20 - 85 \text{ mg.l}^{-1}$). V blízkej vzdialenosti od zdroja kontaminácie (cca 160 m) v domovej studni PD35-1 boli zistené obsahy TCE do 26 µg.l^{-1} . V domovej studni PD35-5 vo vzdialenosti cca 850 m od zdroja boli zistené nízke obsahy TCE na úrovni medze stanovenia danej analytickej metódy (2 µg.l^{-1}).



Obr. 1: Distribúcia TCE v okolí bývalého podniku CALEX Zlaté Moravce

Podakovanie

Príspevok bol vypracovaný s podporou projektu financovaného zo zdrojov OPKŽP s názvom “Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť” ITMS kód: 310011A874.

Literatúra

- [1] KORDÍK J., SLANINKA I., BAČOVÁ N., BAHNOVÁ N., BENKOVÁ K., BOTTLIK F., DANANAJ I., DEMKO R., FAJČÍKOVÁ K., FRAJKOR V., FRIČOVSKÝ B., GLUCH A., GONDA S., GUMÁNOVÁ J., IGLÁROVÁ Ľ., JANKULÁR M., JELÍNEK R., KOVÁČIK M., KÚŠIK D., LENHARDTOVÁ E., LIŠČÁK P., MARCIN D., MAŠLÁR E., MAŠLÁROVÁ I., MIKUŠOVÁ J., OLŠAVSKÝ M., ONDRÁŠIKOVÁ B., PAŽICKÁ A., PEŠKOVÁ I., PETRO Ľ., PRAMUKA S., ŠIMEKOVÁ J., ZLOCHA M., ZVAROVÁ I., MIKITA S., PAUDITŠ P., FORDINÁL K., ŠEFČÍK P., MICHÁLKO J., BODIŠ D., REPČIAK M., GROLMUSOVÁ Z., KRONOME B., KOVÁČIK M., ČERNÁK R., SISKÁ M., MACKOVÝCH D., REPKOVÁ R., FINDURA Ľ., VABCOVÁ J., TUPÝ P., JASOVSKÁ A., MIHALKOVIČ J., JASOVSKÝ Z., ILKANIČ A., LUČIVJANSKÝ L., OLEJNÍK M., FEKETE M., JEZNÝ M., ČOPAN J., KEKLÁK V., SERES Z., MACHLICA A., IGONDOVÁ S., SOBOŇOVÁ S., BINČÍK T., URBAN O., KOLÁŘOVÁ J., ZAVADIÁK R., BEDNÁRIK M., POLÁK M., VELEBA P., CHOVANEC J., ŠTEFÁNEK J., POSPIECHOVÁ O., POSPIECH JÁN, POSPIECH JURAJ, JURKOVIČ B., KRIVÁČEK J., MÉRY V., URBANÍK J., GREGOR T., VYBÍRAL V., JURČÁK S., ĎUROVIČ R., FILO J., GRETSCH J., HRUBÝ V., KRAJŇÁK M., ZVERKA P., KOMOŇ J., HOJNOŠ M., DANIEL S., UJPÁL Z., KULTAN V., BAŠISTA J., VANÍK J., HODÁL M., ZVARA I., PAUK J., BABIŠ P., HUDEC A., CHOVAN J., IVANIČ B., KOČICKÝ D., MARETTA M., ŠPILÁROVÁ I., ŠVEC P., TURAČEK D., VAZAN V., ZIGO T. (2015): Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava. 252 s.
- [2] SLANINKA I., KORDÍK J., GUMÁNOVÁ J., JANKULÁR M., JELÍNEK R., MIKUŠOVÁ J. (2016): Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť. Projekt geologickej úlohy. ŠGÚDŠ Bratislava. 98 s.

DŮL CHEMICKÉ TĚŽBY – SANACE TURONSKÉ ZVODNĚ V KONTEXTU ANALÝZY RIZIK

Vladimír Ekert, Michal Rakušan, Michal Kroupa

*Státní podnik DIAMO, odštěpný závod Těžba a úprava uranu, Pod Vinicí 84,
471 27 Stráž pod Ralskem, e-mail: rakusan@diamo.cz*

Těžba uranové rudy začala v okolí Stráže pod Ralskem na přelomu 60. a 70. let na třech ložiscích. Metodou hlubinného dobývání byla uranová ruda těžena na ložisku Hamr pod Ralskem (Důl Hamr I) a ložisku Břevniště pod Ralskem (Důl Křižany I). Na ložisku Stráž pod Ralskem (Důl chemické těžby) a části ložiska Hamr pod Ralskem (vyluhovací pole VP 6) byla použita metoda podzemního loužení in situ pomocí zředěné kyseliny sírové. V zájmové oblasti jsou z hydrogeologického hlediska vyvinuty dvě zvodně: cenomanská zvodně s napjatou hladinou podzemní vody a nadložní turonská zvodně s volnou hladinou podzemní vody, která je významným zdrojem pitné vody. Ačkoli těžba uranové rudy probíhala v cenomanském kolektoru, došlo během těžby i k sekundární kontaminaci nadložního turonského kolektoru, a to především v oblasti Dolu chemické těžby. Způsoby, jakými se technologické roztoky dostaly do turonského kolektoru, jsou:

- 1) úniky technologických roztoků při poruchách povrchových rozvodů a ze skladů, zásobníků chemikálií (prasklé povrchové potrubí, úniky při manipulaci s chemikáliemi, úniky ze zpracovatelských technologií);
- 2) úniky technologických roztoků z netěsných provozních vrtů (tzv. „vrty 1. generace“ neměly vnější ochrannou Fe pažnici přes turonský kolektor a v případě netěsnosti vnitřní polyethylenové pažnice u vtlačecích vrtů došlo k úniku technologických roztoků přímo do turonského kolektoru).

Jako ochrana před další kontaminací turonské zvodně se začaly při vrtání cenomanských vrtů používat vrty tzv. „2. generace“ mající vnější ochrannou Fe pažnici přes turonský kolektor zasazenou minimálně 10 m do nepropustných hornin mezi cenomanskou a turonskou zvodní. U povrchových rozvodů je několikrát za den vizuálně kontrolován technický stav. Po aplikaci těchto opatření již nedochází k žádné další kontaminaci turonského kolektoru. Dalším nepřímým preventivním opatřením je způsob sanace cenomanské zvodně. Výtlačná úroveň podzemní vody cenomanské zvodně je čerpáním udržována pod úrovní hladiny podzemní vody turonské zvodně a tím je zabráněno možnému přetoku cenomanských zbytkových technologických roztoků do turonské zvodně.

Kontaminaci v turonské zvodni v prostoru vyluhovacích polí a v těsném okolí je možno rozdělit na dva typy. Na plošnou, ostře neohrazenou kontaminaci turonské zvodně na ploše vyluhovacích polí a v těsném okolí, u které převládá rozložení znečištění na celou mocnost zvodnění. Sanace této plošné kontaminace byla v malém měřítku prováděna již od osmdesátých let 20. století, nicméně intenzivní sanační práce probíhají až od roku 1996, kdy začala i sanace cenomanské zvodně. Kromě plošného znečištění turonské zvodně s nižší hodnotou koncentrace rozpuštěných látek se v turonské zvodni na vyluhovacích polích vyskytují i ostře prostorově omezená místa kontaminace s vysokou hodnotou koncentrace rozpuštěných látek, pro které se používá termín čocky. Sanace první čocky na vyluhovacích polích VP 8F a VP 9D (odtud název čocky VP8F9D) začala v srpnu 1998. Od konce roku 2003 je pak v provozu čerpání kontaminovaných roztoků z 6 čock (VP8F9D; VP9A9B; VP9C; VP10C; VP9B-západ a VP12B).

Sledování kvality podzemních vod a zbytkových technologických roztoků v turonské zvodni uvnitř plochy vyluhovacích polí a mimo kontury vyluhovacích polí se provádí odběry vzorků vod prostřednictvím čerpacích a pozorovacích hydrogeologických vrtů. Četnost vzorkování se pohybuje od 1x za měsíc u trvale čerpaných turonských vrtů až po 1x za čtvrtletí, popřípadě 1x za pololetí u pozorovacích vrtů. Kromě samotného hydrochemického monitoringu se v turonské zvodni provádí pravidelný monitoring úrovně hladin a karotážní měření.

Sanační zásah v turonské zvodni spočívá v odčerpání zbytkových technologických roztoků a následné likvidaci kontaminace pomocí povrchových technologií. V letech 1989 až 1992 byly turonské zbytkové technologické roztoky čerpány a po úpravě (neutralizaci) vypouštěny do Ploužnického potoka. Současně byly od roku 1990 čerpány ze středu plochy chemické těžby a z jižních vyluhovacích polí a vypouštěny

až do roku 1998 do obtokového kanálu ústícího do řeky Ploučnice. V minulosti byla pro dekontaminaci roztoků čerpaných v rámci sanace turonské zvodně s různou mírou úspěšnosti využívána řada technologií např. neutralizační technologie nebo technologie elektrodialýzy. V současnosti jsou vyčerpané turonské zbytkové technologické roztoky zpracovávány následujícími způsoby:

- 1) čištění v technologii NDS 6 (neutralizačně dekontaminační stanice 6);
- 2) čištění v technologii NDS 10 (nová neutralizačně dekontaminační stanice 10);
- 3) vtlačení do cenomanského kolektoru prostřednictvím vrtů hydrobariéry Stráž.

Omezené objemy zbytkových technologických roztoků z turonské zvodně jsou jako provozní voda využívány v technologii chemické stanice a dále zpracovávány společně se zbytkovými technologickými roztoky z cenomanské zvodně po sorpci uranu.

Úplná analýza rizika samostatné turonské zvodně pro zájmovou lokalitu nebyla nikdy zpracována. V roce 1997 byla zpracována Analýza rizika Ústavem jaderného výzkumu, a. s. [1], kde byly v závěrech navrženy dočasné parametry a jejich cílové limitní hodnoty pro ukončení sanace horninového prostředí. Parametry a jejich cílové hodnoty byly stanoveny na základě zajištění přijatelné kvality surové vody v turonském jímacím vrtu MI-6T v jímacím území Mimoň dle ČSN 75 7214. Z tohoto důvodu byla v průběhu roku 2016 zpracována nová úplná Analýza rizik turonské zvodně [2]. Účelem této analýzy rizika bylo, na základě zhodnocení dosavadního průběhu sanace a výsledků dalších provedených průzkumných a výzkumných prací, posoudit aktuální rozsah kontaminace turonské zvodně, vyhodnotit míru rizika z hlediska horninového prostředí spojenou s její existencí a posoudit realizovaná opatření k její eliminaci. Hlavním cílem bylo stanovení a zdůvodnění klíčových parametrů a jejich cílových hodnot pro sanaci horninového prostředí. Analýza rizik turonské zvodně byla prováděna v souladu s metodickým pokynem MŽP ČR „Analýza rizik kontaminovaného území“ a se závaznou osnovou zprávy stanovenou vyhláškou č. 369/2004 Sb., o projektování, provádění a vyhodnocování geologických prací. Výsledky provedených prací je možné shrnout v následujících odstavcích:

1. Na základě vyhodnocení všech dostupných skutečností lze konstatovat, že prioritním kontaminantem v turonském kolektoru jak z hlediska potenciálního ohrožení využívaných vodních zdrojů, tak i vodních a na vodu vázaných ekosystémů Ploučnice a jejích přítoků jsou amonné ionty. Dalšími kontaminanty s vysokou hodnotou relativní nebezpečnosti jsou hliník, mangan, železo, nikl a beryllium. V případě hliníku, železa, manganu, niklu a beryllia lze předpokládat jejich významnou atenuaci v horninovém prostředí vlivem srážení sekundárních minerálů, adsorpcí, případně v důsledku povrchové komplexace na vodnatých hydroxidech železa.
2. Za současného stavu znečištění existuje reálné vysoké a nepřijatelné riziko expozice jak vodních zdrojů hromadného zásobování obyvatel pitnou vodou v okolí města Mimoň (MI-6T), tak i vodních a na vodu vázaných ekosystémů horní Ploučnice a jejích přítoků Svěbořického a Ploužnického potoka kontaminanty zbytkových technologických roztoků z turonského kolektoru.
3. Uvedené příjemce rizik, tj. vodárensky využívaný zdroj MI-6T a vodní a na vodu vázané ekosystémy Ploučnice, lze vzhledem ke stávajícímu znečištění turonského kolektoru v oblasti vyluhovacích polí DCHT pokládat za reprezentativní. Ostatní příjemci rizik budou ovlivněni méně než výše uvedení. Pro ovlivnění toku Ploučnice lze pokládat z hlediska průtoků za referenční profil Stráž pod Ralskem.
4. Navržený rozsah a cílové hodnoty parametrů sanace jsou uvedeny v tabulce 1. Návrh cílových hodnot sledovaných parametrů je založen na stanovení cílové střední koncentrace (mediánu) a současně její maximálně přijatelné hodnoty jako 95 % percentilu ze souboru výsledků monitorování za kalendářní rok.
5. Pro snížení rizika na přijatelnou úroveň je doporučena optimální varianta sanace, spočívající v sanačním čerpání zbytkových technologických roztoků z turonského kolektoru, prioritně z kontaminačních čoček a dekontaminace těchto vod společně s cenomanskými zbytkovými technologickými roztoky, případně jejich využití v technologickém procesu sanace cenomanského kolektoru. Potřebnou dobu čerpání turonských vod pro dosažení cílových hodnot lze odhadnout na cca 12 let.

Tab. 1: Cílové hodnoty parametrů sanace

Parametr	medián [mg.l ⁻¹]	maximální přijatelná hodnota [mg.l ⁻¹]
Amonné ionty	2,8	200
Sírany	300	1 000
Celkové rozpuštěné látky	500	2 000

Literatura

- [1] FRANTA P., LIETAVA P. (1997): Komplexní model hodnocení rizika na obyvatelstvo a životní prostředí ve vazbě na sanaci chemické těžby v oblasti Stráž pod Ralskem, ÚJV, a.s., Řež.
- [2] VENCELIDES Z. (2017): Stráž pod Ralskem, Důl chemické těžby DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Analýza rizik turonské zvodně, Ochrana podzemních vod, s. r. o., Liberec.

STAVEBNÍ ČERPÁNÍ A SANACE PODZEMNÍ VODY PŘI VÝSTAVBĚ PÁTEŘNÍ KANALIZACE V BRNĚ

Jan Bartoň

GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: barton@geotest.cz

Úvod

Článek se zabývá specifiky při hydrogeologickém průzkumu v oblasti soutoku Svatky a Ponávky v jižní části Brna a následném stavebním čerpání, které bylo zároveň sanačním zásahem. Práce byly součástí projektu „Tramvaj Plotní – soubor staveb“, jehož součástí bylo vybudování nové kanalizace včetně přípojek a retenční nádrže. Stavba vyžadovala provedení výkopů pod hladinu podzemní vody, z toho důvodu bylo nutné podzemní vodu odčerpávat. Podzemní voda byla znečištěná chlorovanými uhlovodíky a bylo nutno ji před vypouštěním do povrchového toku dekontaminovat na přípustné hodnoty. Režim podzemních vod byl významně ovlivněn cyklickým vypouštěním vod do řeky Svatky z vodní elektrárny na brněnské přehradě.

Přírodní poměry

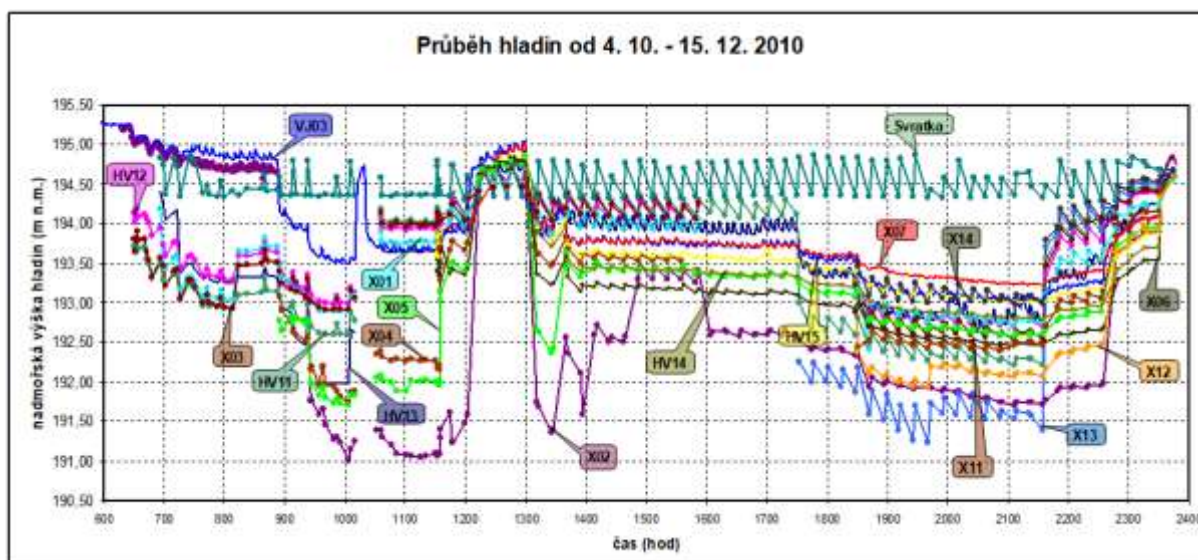
Zájmové území je lokalizováno v ploché údolní nivě s převládající nadmořskou výškou cca 200 m n. m. Nejsvrchnější vrstvy tvoří antropogenní navážky mocnosti od 0,7 do max. 3,0 m. Pod těmito navážkami jsou zpravidla fluvialní jílovité a písčité hlíny převážně tuhé konzistence (tzv. povodňové hlíny). Podloží těchto hlín tvoří písčité štěrky, které tvoří kvartérní kolektor. Součástí písčitých štěrků mohou být také jílovité proplásky různých mocností. Velikost valounů štěrku se směrem do hloubky zpravidla zvětšuje. V podloží (zpravidla v hloubce 9 až 12 m p. t.) se nacházejí neogenní jíly, které tvoří štěrkům bazální izolátor.

Hydrogeologický průzkum a stavební čerpání

Pro posouzení potřeby a rozsahu realizace jednotlivých etap stavebního čerpání bylo stanoveno provedení 3 etap hydrogeologického průzkumu. Dalším důvodem bylo ověření rozsahu a míry kontaminace chlorovaných uhlovodíků (CIU) v podzemní vodě, která pochází primárně ze staré ekologické zátěže, kde se CIU používaly jako odmašťovadla. CIU se tak dostávají do podzemní vody a migrují generelně ve směru proudění, tj. směrem ke Svatce a k soutoku s Ponávkou. Odčerpávaná podzemní voda proto musela být před vypouštěním čištěna.

Celkovou hydrogeologickou situaci v prostoru zájmové lokality komplikovalo vypouštění vody z vodní elektrárny na Brněnské přehradě do řeky Svatky, čímž se výrazně zvyšuje průtok v řece (až 9x) a výška hladiny. Denně se vypouští cca 18 m³/s vody, zpravidla ve dvousměnném provozu: ranním (9–11 h) a večerním (17–21 h), v závislosti na přítoku do přehrady, což má za následek změnu hydraulického gradientu podzemní vody. Při nízkých stavech na řece Svatce je řeka dotována podzemní vodou (včetně kontaminace), při vysokých stavech (např. během vypouštění vody z vodní elektrárny, při vysokých srážkových úhrnech, jarním tání a záplavách) dochází k břehové infiltraci (tedy vcezu povrchových vod do vod podzemních). Z kvalitativního hlediska může tento proces znamenat na jednu stranu ředění kontaminace, na stranu druhou však i její rozvlečení do míst jinak nekontaminovaných.

Na následující obrázku lze vidět úroveň hladiny podzemní vody v jednotlivých vrtech, která je ovlivněna změnou průtoku ve Svatce, aktuálním srážkovým úhrnem, technologickými přestávkami, přerušením dodávek elektrické energie z důvodu krádeží a čerpaného množství, které bylo ovlivněno délkou otevřeného úseku stavební jámy. Z obrázku je patrné cyklické kolísání úrovně hladiny podzemní vody ve Svatce a ve vrtech vybudovaných v její blízkosti.



Obr. 1: Průběh hladiny podzemní a povrchové vody

V rámci stavby bylo vyhloubeno 28 vrtů sloužících jak k HGP, tak k odvodnění stavby, jejich rozteč byla dle potřeby 4 až 13 m. Počet čerpaných vrtů závisel na velikosti otevřeného úseku stavby. Optimální čerpané množství z každého vrtu bylo v průměru 4 až 6 l/s, s možným navýšením až na 9 l/s. Na čerpaných a pozorovacích vrtech byla v pravidelných intervalech měřena hladina podzemní vody z důvodu zjištění optimálního snížení hladiny podzemní vody, a to jak z hlediska stavby samotné, tak z důvodu vlivu na statiku okolních staveb.

Vzhledem k nadlimitním koncentracím CIU v prostoru stavby bylo nutno před vypouštěním odčerpávanou vodu dekontaminovat. Dekontaminační jednotka sestávala ze soustavy usazovacích nádrží, ze soustavy stripovacích kolon typu BUBLA a z dekontaminačních jednotek s filtračním zařízením na bázi aktivního uhlí.

Závěr

Pro odvodnění jednotlivých úseků stavebního výkopu pro výstavbu kanalizace bylo zapotřebí odčerpávat z jednotlivých vrtů množství 4 až 6 l/s, s možným navýšením až na 9 l/s. Režim stavebního čerpání vyžadoval přizpůsobení aktuální situaci na staveništi, srážkovým poměrům, zvýšeným stavům na řece Svratce i režimním změnám, daným vypouštěním vody z Brněnské přehrady.

Dosah deprese v okolí čerpaných vrtů byl trvale monitorován měřením úrovně hladin v čerpaných vrtech, v pozorovacích vrtech v bezprostředním okolí úseku ve výstavbě a na povrchových tocích (Svratka, Ponávka). Data sloužila pro monitoring dopadu a vyhodnocení rizik vlivu snížení hladiny podzemní vody čerpáním na statiku stávajících okolních objektů, který vyhodnocovali pracovníci odborné firmy, k tomu určené. Z hlediska dopadů čerpání na statiku budov bylo výhodnější čerpání více objektů s nižší vydatností.

Kvalitativní monitoring podzemní vody prokázal přítomnost kontaminace chlorovanými uhlovodíky. Pro dekontaminaci čerpané vody byla instalována technologie soustavy stripovacích kolon a následného filtračního zařízení na bázi aktivního uhlí. Kvalita přečištěné vody byla před jejím vypouštěním do povrchového toku (Ponávka) v týdenních intervalech monitorována a odpovídala požadovaným parametrům, daným rozhodnutím vodoprávního úřadu.

Literatura

- [1] BARTOŇ, J. (2011): Tramvaj Plotní – soubor staveb – 0. stavba, Kanalizace SO 301.10, Souhrnná zpráva o hydrogeologickém průzkumu a stavebním čerpání za rok 2010. GEOTest, a.s., Brno.

POUŽITIE AMO A $n\text{Fe}^0$ NA STABILIZÁCIU PTP V ANTROPOGÉNNYCH SUBSTRÁTOCH MODELOVÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

**Ondrej Brachtýr¹, Ľubomír Jurkovič¹, Tomáš Faragó¹, Katarína Schwarzkopfová¹,
Martina Vítková²**

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4,
e-mail: brachtyr1@uniba.sk

²Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Kamýcká 129, 165 00 Praha -
Suchbát

Úvod

Študovaná lokalita environmentálnej záťaže (EZ) Poproč patrila už od pradávna k významným banským oblastiam Slovenska. Približne od polovice 18. storočia tu prebiehala ťažba Sb rúd. V spojitosti s ťažbou a úpravou rúd sa na lokalite nachádzajú znečistené pôdne a technogénne substráty v podobe starých banských hald a odkalísk, ktoré nie sú dostatočne, prípadne vôbec zabezpečené proti šíreniu znečistenia do okolitého prostredia. Kontaminácia pevných substrátov potenciálne toxickými prvkami (PTP) - najmä As, Sb, Pb a Zn - sa na predmetnej lokalite nachádza na pomerne veľkom území a predstavuje reálne environmentálne riziko pre jednotlivé receptory. Z toho dôvodu je potrebné minimalizovať mobilizáciu sledovaných prvkov z pevných substrátov, pričom odstránenie rozsiahlej plošnej kontaminácie je náročné, a preto je potrebné vynaložiť úsilie na zabránenie šírenia PTP do životného prostredia.

Pre účely obmedzenia šírenia sa vybraných kontaminantov do zložiek životného prostredia boli v rámci výskumu aplikované 2 stabilizačné činidlá – nulavalentné nanoželezo ($n\text{Fe}^0$) a amorfný oxid mangánu (AMO) na reálne pevné substráty z modelovej lokality Poproč.

Metodika práce

Vzorky inciálnej pôdy (litozem) a zmesných substrátov charakteru technozeme (odkaliskový kal zmiešaný s pôdnym substrátom) určené pre experimenty boli odobraté zo 4 miest v oblasti opusteného Sb ložiska Poproč (vzorka A – materiál z odvezeného odkaliska, vzorka B – odkaliskový sediment z odkaliska pri budovách Rudných baní, vzorka C – materiál technozeme z voľne deponovaných kalov v lese, vzorka D – neovplyvnená pôda odobraná nad štôľňou Agnes, referenčná vzorka). Vzorky boli odobrané pomocou pôdneho vrtáku z hĺbky cca 20 cm v množstve 2 – 2,5 kg. Po odobratí prebehla úprava štandardným spôsobom – vysušenie pri laboratórnej teplote, homogenizácia a následne presitovanie na frakciu pod 2 mm. V získanej frakcii vzoriek pevných substrátov boli stanovené sledované parametre, analytické práce boli realizované v laboratóriách firmy GEOTest, a.s. (Brno) a Ústavu vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici.

Pre stabilizačné experimenty boli použité 2 varianty – kontrolná vzorka bez prídania stabilizačného činidla a variant s prídanim stabilizačných činidiel ($n\text{Fe}^0$ alebo AMO). Bola použitá navážka 100 g suchej vzorky, resp. 99 g vzorky + 1 g stabilizačného činidla. Následne bolo pridané zodpovedajúce množstvo destilovanej vody, aby bolo dosiahnuté 60-70% nasýtenie podľa zistenej retenčnej vodnej kapacity. Pri tomto nasýtení boli kadičky so vzorkami pôdných substrátov s pridanými stabilizačnými činidlami udržiavané po dobu 3 mesiacov za pravidelného premiešavania. Po uplynutí 3 mesiacov boli vzorky vysušené pri laboratórnej teplote 25 °C do konštantnej hmotnosti a následne boli použité pre ďalšie experimenty.

Extrakčné experimenty s použitím destilovanej vody prebiehali v súlade s normou EN 12457-2 z roku 2002 [1]. Pre ekstrakčné experimenty bola použitá navážka 3 g vzorky po stabilizácii s prídanim 30 ml destilovanej vody, aby bol zachovaný pomer 1:10 – pevná fáza:roztok. Tuby so vzorkami boli na 24 hodín umiestnené do laboratórneho multirotátora pri vychýlení 90 ° a 30 vychýleniach za minútu. Následne boli vo vzorkách výluhov zmerané hodnoty pH a EC, potom sa vzorky umiestnili do centrifúgy na 10 minút pri 20 °C a 4800 RPM. Po centrifugácii boli vzorky prefiltrované cez filter s veľkosťou

pórov 0,4 μm , výluhy boli stabilizované pridaním 200 μl 65% HNO_3 a následne boli zaslané do laboratórií FŽP ČZÚ v Prahe za účelom stanovenia celkových obsahov chemických prvkov.

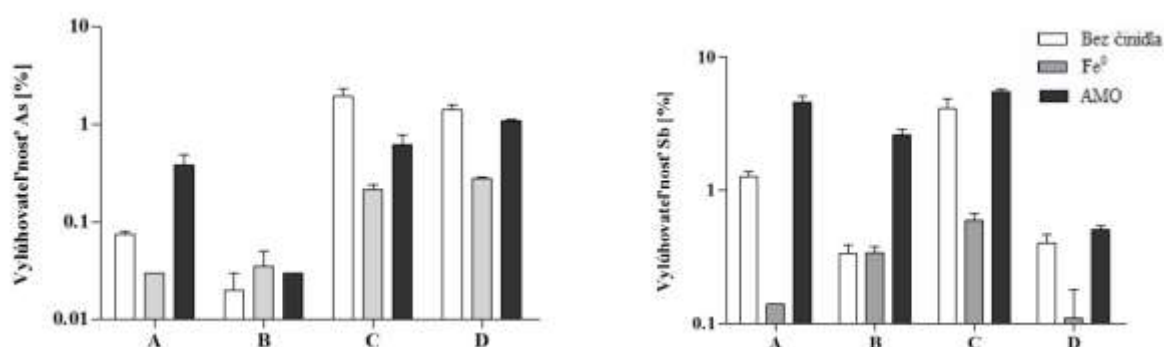
Výsledky a diskusia

Základné parametre pevných substrátov použitých v stabilizačnom experimente sú uvedené v tab. 1. Stanovené obsahy kontaminantov (As, Sb, Pb, Zn) vo vzorkách pred stabilizačnými experimentmi potvrdzujú významný rozsah kontaminácie pásma prevzdušnenia sledovaného územia týmito prvkami.

Tab. 1: Základné parametre a koncentrácie vybraných chemických prvkov v pevnej fáze experimentálnych vzoriek

	As	Sb	Pb	Zn	pH _{H2O}	EC	TC	TOC
	[mg/kg]					[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[%]	
Vzorka A	2030	2330	539	60	6,05	51	0,16	0,14
Vzorka B	1101	4430	199	10	7,45	156	1,83	0,91
Vzorka C	1749	979	485	23	3,85	146	0,21	0,10
Vzorka D	61	< DL	129	116	4,52	213	3,25	2,62

Experiment extrakcie stabilizovaných pevných substrátov destilovanou vodou má za úlohu simulovať vplyv zrážkovej činnosti na skúmané materiály. Vplyvom zrážkovej činnosti dochádza k uvoľňovaniu ľahko mobilných foriem kontaminujúcich prvkov a látok do prostredia (do pôd, povrchových a podzemných vôd). Vyluhovateľnosť sledovaných PTP (As, Sb, Pb a Zn) bola vypočítaná z koncentrácií týchto prvkov v pevnej fáze a vo výluhoch. Vybrané výsledky vyluhovateľnosti pre najrizikovejšie kontaminanty predmetnej EZ sú graficky znázornené na obr. 1.



Obr. 1: Porovnanie účinnosti stabilizácie As a Sb v jednotlivých substrátoch na základe vyluhovateľnosti vyjadrenej v %

Z hodnôt miery vyluhovateľnosti vyplýva, že vyluhovateľnosť bola najvyššia pri vzorkách bez stabilizačného činidla. Výnimku môžeme pozorovať pri vyluhovateľnosti Sb, ktorá bola najvyššia pri vzorkách stabilizovaných použitím činidla AMO, z čoho vyplýva, že stabilizačné činidlo AMO je pre stabilizáciu Sb v skúmaných vzorkách nevhodné. Pre stabilizáciu hlavných rizikových prvkov na tejto lokalite EZ (As, Sb) je aplikácia nFe^0 do pevnej matrix vo vzorkách vhodnejším stabilizačným činidlom na rozdiel od AMO, ktoré sa ukázalo byť účinnejšie pre stabilizovanie Zn.

Významným parametrom ovplyvňujúcim mobilitu stopových prvkov v pôdach je hodnota pH pevných substrátov. Z dosiahnutých experimentálnych výsledkov je evidentný trend zmeny hodnôt pH po pridaní stabilizačných činidiel do vzoriek substrátov, pričom pri aplikácii AMO sa menili hodnoty pH výraznejšie ako pri aplikácii nFe^0 . Získané výsledky sú v súlade so experimentami štúdie Vítková et al. (2017) [2], ktorá taktiež poukazuje na zvýšenie hodnoty pH po pridaní častíc nFe^0 do pôdy.

Záver

Už predošlé štúdie [3,4] preukázali, že najväčšie riziko v záujmovom území predstavuje kontaminácia As a Sb a tento fakt podporujú aj naše výsledky, pričom riziko predstavujú aj zvýšené koncentrácie Pb a Zn. Stabilizačnými a extrakčnými experimentami sa nám podarilo zistiť, že aplikácia $n\text{Fe}^0$ je v porovnaní s aplikáciou AMO vhodnejšia na stabilizáciu študovaných PTP na záujmovom území EZ. Stabilizačné činidlo AMO sa pre stabilizovanie Sb v nami sledovaných vzorkách preukázalo ako vyslovene nevhodné, pretože vylúhovateľnosť Sb vo vzorkách stabilizovaných AMO bola vyššia, ako vylúhovateľnosť Sb zo vzoriek bez pridaného činidla.

Kontaminácia na území opusteného Sb ložiska Poproč predstavuje závažný problém z dlhodobého hľadiska vzhľadom na potenciálnu mobilizáciu kontaminantov z pôdných a technogénnych substrátov do vôd. Aplikovaná stabilizačná metóda reprezentuje zaujímavý objekt výskumu sanačných technológií, najmä v kombinácii s ďalšími inovatívnymi postupmi (biolúhovanie autochtónnymi mikroorganizmami, využitie pasívnych bariér ai.).

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou grantovej úlohy VEGA 1/0597/17 a projektu Celouniverzitní interní grantové agentury ČZU v Prahe (CIGA 20174204).

Literatúra

- [1] EUROPEAN STANDARD EN 12457-2 (2002): Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
- [2] VÍTKOVÁ, M., RÁKOSOVÁ, S., MICHÁLKOVÁ, Z., KOMÁREK, M. (2017): Metal(loid)s behavior in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. In: Journal of Environmental Management, Vol. 186, 268-276.
- [3] JURKOVIČ, L., ŠOTTNÍK, P., SEKULA, P. ML., PEŤKOVÁ, K., BAČÍK, M., SEKULA, P. ST., AUXT, A. (2015): Prieskum environmentálnej záťaže Poproč – Petrová dolina a pasívne sanačné opatrenia pre banské vody. In: Podzemná voda, Vol. 21 (1), 47-57.
- [4] JURKOVIČ, L., ŠOTTNÍK, P., FLAKOVÁ, R., JANKULÁR, M., ŽENIŠOVÁ, Z., VACULÍK, M. (2010): Opustené Sb-ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. In: Mineralia Slovaca, Vol. 42, 109-120.

PROVOZNÍ NASAZENÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE PODPOROVANÉ ELEKTRICKÝM POLEM

Jiří Kamas, Petr Beneš, Jiřina Macháčková, Martina Siglová, Vlastimil Píštěk
EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, eps@epsbiotechnology.cz

Abstrakt

Společnost EPS biotechnology, s.r.o., společně s TU Liberec a MEGA a.s. řešila během minulých čtyř let projekt s názvem „Pokročilé in situ sanační technologie podporované elektrickým polem“. V rámci projektu byly hledány cesty efektivní kombinace technik pro nápravu závadného stavu životního prostředí (především saturevané zóny), a to speciálně v geologicky obtížných podmínkách, kde standardní technologie narážejí na své limity. Pozornost projektu byla zaměřena především na kombinaci nasazení stejnosměrného elektrického proudu, oxidačního (či redukčního činidla) a biologického činitele s cílem efektivního snížení zatížení životního prostředí nežádoucí kontaminací. Řešitelům se během projektu podařilo získat celou řadu nových poznatků, vyvinout funkční vzorky a prototypy technologií, registrovat národní patent a v neposlední řadě vyvinuté postupy aplikovat na dvou zájmových lokalitách. Na těchto lokalitách potvrzen synergický vliv dvou klíčových parametrů, tedy intenzity elektrického proudu a koncentrace oxidantu, na autochtonní mikrobiální společenstva přítomná v cílové zóně. Současně byly pozorovány vzájemně odpovídající trendy ve vývoji sledovaných hodnot mezi metodami konvenční (kultivace) a molekulární (qPCR) mikrobiologie. Prezentovaný příspěvek popisuje a vyhodnocuje tyto praktické aplikace především z mikrobiologického hlediska, které, jak bylo prokázáno, hraje významnou roli nejen pro svůj významný bioremediační efekt, ale také pro obnovení přirozených mikrobiologických rovnováh na lokalitě.

Klíčová slova: remediace půdy, bioremediace, kombinované techniky, saturevaná zóna, stejnosměrný proud, oxidace.

Summary

EPS biotechnology s.r.o., together with TU Liberec and MEGA a.s., has conducted a project entitled "Advanced in-situ remediation technology supported by an electric field" over the past four years. The project objective was to seek suitable ways of techniques' combining to effectively remediate the saturated zone environment, particularly in geologically complex conditions, where standard technologies reach their limits. The focus of the project was mainly on the combination of direct current, oxidation (or reduction) agent, and biological agents in order to effectively reduce the environmental burden. During the project, we managed to acquire a whole range of new knowledge, to develop functional samples and prototypes of technologies, to register a national patent and last but not least to apply developed procedures at two sites of interest. Results from these sites confirmed the synergistic effect of two key parameters, the intensity of the electric current and the concentration of the oxidant, on the autochthonous microbial communities present in the target zone. During the monitoring, mutually consistent trends in the development of obtained data between conventional (cultivation) and molecular (qPCR) microbiology methods were observed. The present paper describes and evaluates these practical applications mainly from microbiological point of view, which, as shown, plays a significant role not only for its bioremediation effect, but also for the restoration of natural microbiological equilibria at the site.

Keywords: soil remediation, bioremediation, combined techniques, saturated soil, direct current, oxidation.

Úvod

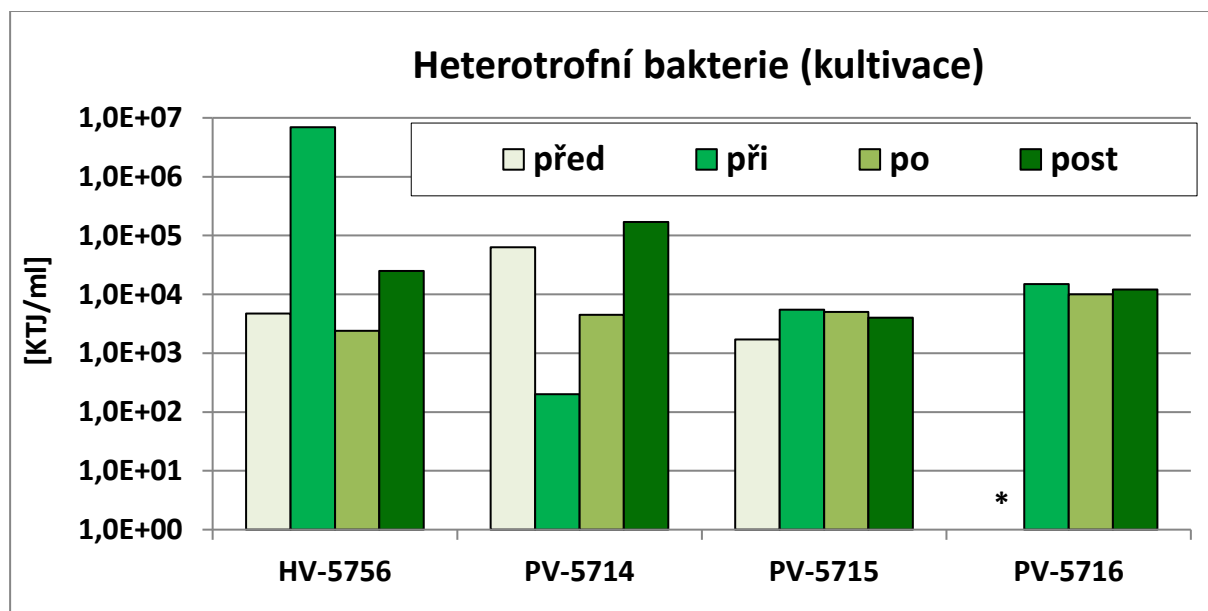
V rámci završení VaV projektu „Pokročilé in situ sanační technologie podporované elektrickým polem“ byla na základě optimalizace a upscalingu výsledků získaných v předešlém průběhu řešení projektu formulována metodika pro poloprovozní aplikaci technologie. V rámci jejího nasazení byly integrovány vyvinuté nástroje a postupy do pilotních zkoušek. Během prací byly sledovány a kvantifikovány efekty spojené s přítomnými mikrobiálními společenstvy. Komplexní zhodnocení vývoje mikrobiálních populací na testovaných lokalitách je prezentováno níže.

Metodika

V rámci monitoringu environmentálních dopadů popisované technologie bylo pomocí kultivačních (počty heterotrofních a degradujících mikroorganismů) i molekulárně mikrobiologických (PCR) metod sledováno mikrobiální oživení v obdobích před, při a po sanačním zásahu a dále v průběhu postpilotního monitoringu. Molekulárně mikrobiologické metody sledovaly především přítomnost a kvantitu bakteriální DNA (16S rRNA – PCR primer U16SRT) a dále přítomnost a kvantitu genů kódujících aerobní (PCR primera DEF/G) či anaerobní (PCR primer bssA) biodegradaci. V porovnání s konvenčními mikrobiologickými metodami postrádají metody založené na PCR kultivační zkreslení (fals-pozitivní selekce kultivovatelných druhů reprezentuje jen asi 0,1% všech mikroorganismů přítomných v environmentálním vzorku; Zengler 2008). Cílem monitoringu mikrobiálních společenstev bylo ověření jejich reakce na aplikaci popisované technologie v reálném prostředí a tím i ověření výsledků dosažených během laboratorních testů v rámci projektu.

Výsledky

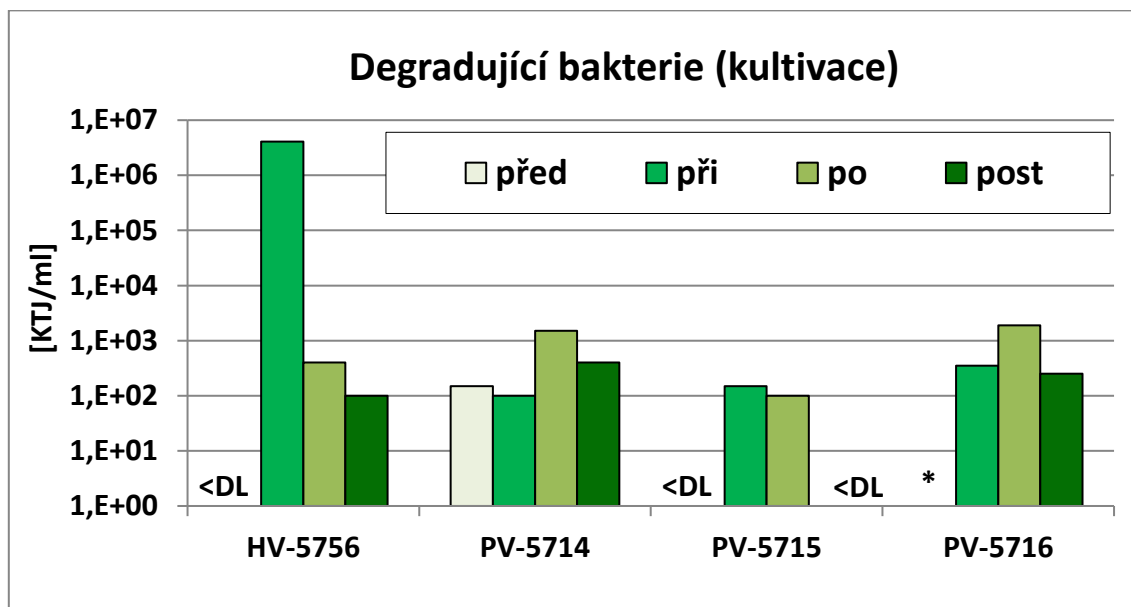
Obrázky 1 a 2 znázorňují výsledky sledování vlivu technologie na oživení heterotrofních, respektive degradujících mikrobiálních společenství v reálném prostředí. V souladu s předpoklady byl při aplikaci činidla a elektrického proudu v katodovém aplikačně-monitorovacím vrtu PV-5714 pozorován pokles mikrobiálního oživení ve všech studovaných parametrech, mimořádně markantní byl až 100násobný pokles kvantity bakteriální DNA oproti stavu před aplikací.



Obr. 1: Výsledky kultivace heterotrofních mikroorganismů – počty kolonie-tvořících jednotek na jednotku objemu; <DL – pod mezí detekce; * – neměřeno

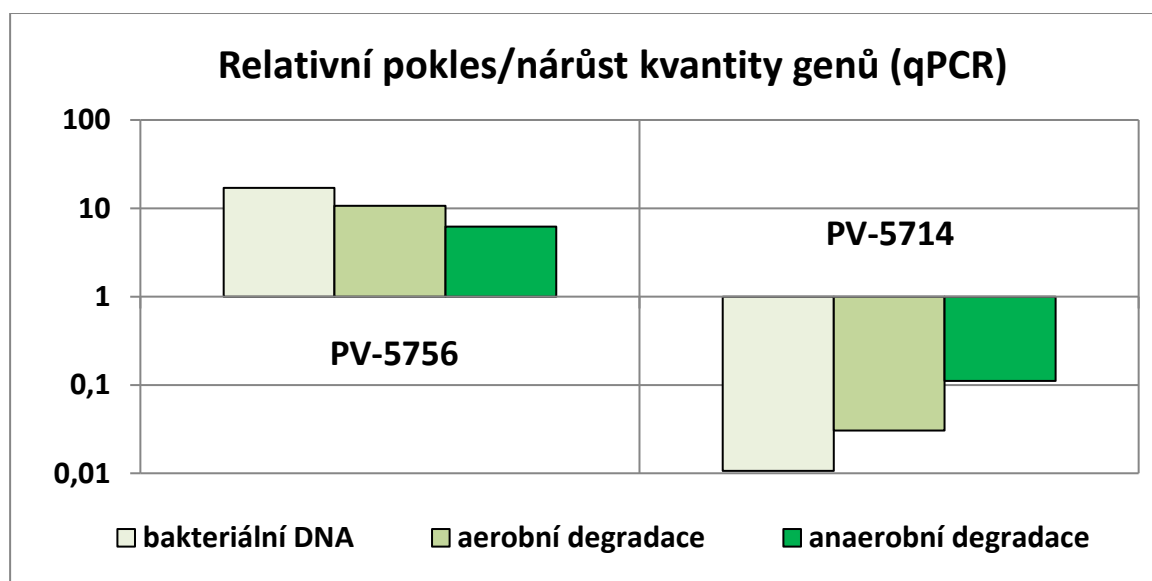
Na druhou stranu monitorovací vrtu HV-5756 a PV-5715 vykazaly při aplikaci technologie nárůst počtů heterotrofních i degradujících mikroorganismů v rozmezí až několika řádů. Tento trend byl v případě vrtu HV-5756 potvrzen rovněž násobným nárůstem kvantity sledovaných genů v analýze qPCR. Z environmentálního hlediska je zajímavý především výrazný nárůst počtu degradujících bakterií ve vrtu HV-5756, a to téměř až na hodnoty shodné s počty heterotrofních bakterií. Uvážíme-li, že degradující bakterie jsou podmnožinou všech heterotrofních, lze usuzovat na významný rozvoj degradačního metabolismu v rámci celého konsorcia. V tomto ohledu je nutno poznamenat, že oproti původnímu předpokladu chování HV-5756, jakožto nezasaženého pozadí lokality, byly v tomto vrtu zaznamenány nenulové koncentrace PDS i zvýšené hodnoty ORP (data neuvedena). Protože vliv elektrického pole, a tedy efektu elektromigrace lze v tomto místě lokality vyloučit, můžeme ve světle dostupných informací uvažovat o možné přítomnosti preferenční drenážní cesty, jejímž prostřednictvím by malá část injektovaného činidla (pravděpodobně z vrtu PV-5714) mohla migrovat až do HV-5756.

Spolu s tímto činidlem pak mohly migrovat také dceřiné produkty oxidace polutantu (např. alifatické uhlovodíky), které jsou vítaným zdrojem uhlíku v rámci degradačního metabolismu.



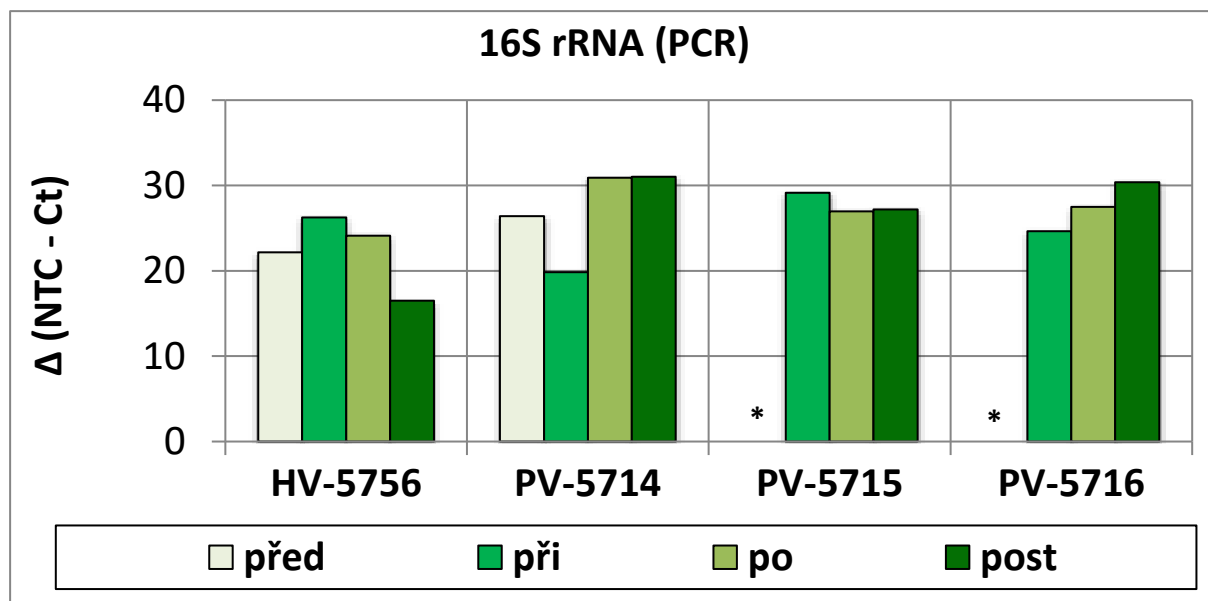
Obr. 2: Výsledky kultivace degradujících mikroorganismů – počty kolonie-tvořících jednotek na jednotku objemu; <DL – pod mezí detekce; * – neměřeno

V případě vrtů PV-5715 a PV-5716 lze z obrázků 1 a 2 pozorovat relativně poklidný vývoj hodnot s fluktuací v rozmezí jednoho řádu, který je v souladu s předpokladem o chování prostředí referenčních pozorovacích objektů. Zajímavý je rovněž dílčí výsledek znázorněný na obrázku 3, kde je porovnáván relativní vývoj hodnot kvantity jednotlivých sledovaných genů (celková bakteriální DNA, aerobní degradující mikroorganismy a anaerobní degradující mikroorganismy) v období po aplikaci testované technologie. Zatímco v mírně ovlivněném objektu HV-5756 dochází po aplikaci technologie k relativnímu nárůstu počtu genů (pravděpodobně v důsledku skutečností diskutovaných výše), v aplikačně-monitorovacím katodovém objektu PV-5714 (přítomnost nejvyšších koncentrací činidla i hustoty el. proudu) je dobře patrný silně negativní vliv, který je opět v souladu s výsledky laboratorních ověření metody.



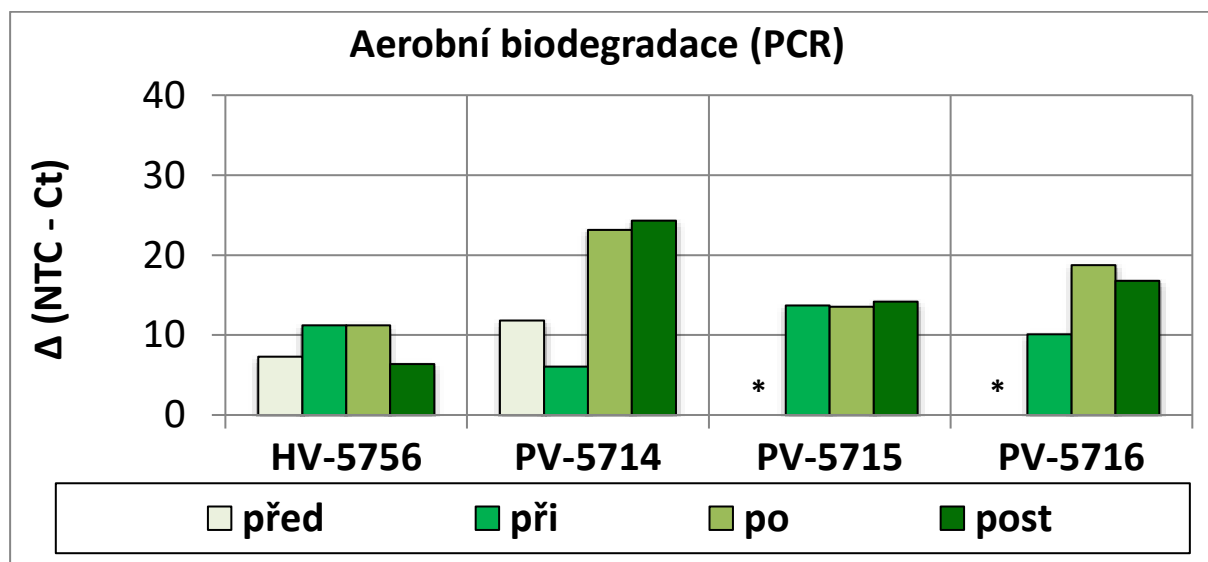
Obr 3: Relativní četnost genů (komplexní bakteriální DNA, aerobní degradace, anaerobní degradace) při aplikaci vztažená vůči jejich četnosti před aplikací technologie; <DL – pod mezí detekce; * – neměřeno

Časové série vývoje hodnot získaných v molekulárně-biologických analýzách jsou znázorněny na obrázcích 4, 5 a 6. Také touto metodou bylo dosaženo shodných výsledků pro všechny pozorované objekty (viz níže).

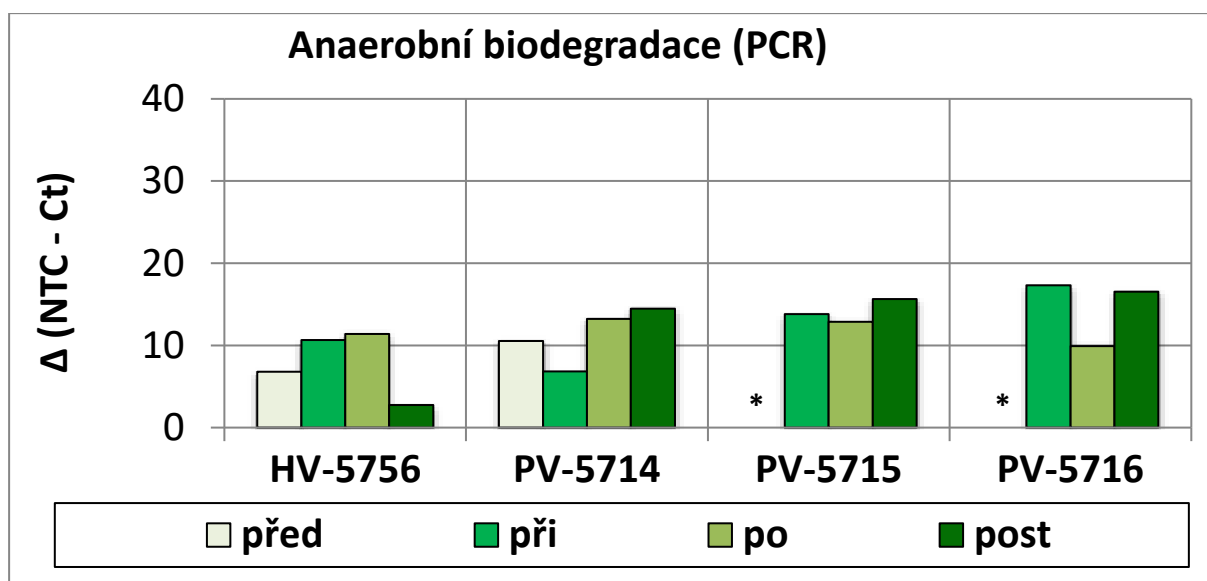


Obr 4: Časový vývoj četnosti genů kompletní bakteriální DNA v souvislosti s aplikací popisované technologie; * – neměřeno

Mikrobiologicky zajímavý vývoj lze vypožorovat pro vrt PV-5716, kde v období „po“ aplikaci technologie došlo ke znatelnému nárůstu početnosti genů aerobní biodegradace (obr. 5; rozvoj aerobních degradujících společenstev) a současně ke znatelnému poklesu početnosti genů anaerobní biodegradace (obr. 6). Tento vývoj lze interpretovat jako ustálení environmentálních podmínek zvýhodňujících aerobní biodegradaci v prostředí reprezentovaném výstrojí dotčeného vrtu PV-5716.



Obr 5: Časový vývoj četnosti genů kódujících tvorbu enzymů aerobní biodegradace v souvislosti s aplikací popisované technologie; * – neměřeno.



Obr 6: Časový vývoj četnosti genů kódujících tvorbu enzymů anaerobní biodegradace v souvislosti s aplikací popisované technologie; * – neměřeno

Závěry

Společný vliv dvou klíčových parametrů, tedy intenzity elektrického proudu a koncentrace oxidantu, na autochtonní mikrobiální společenstva přítomná v cílové zóně byl potvrzen ve shodě s laboratorním ověřením technologie. Současně byly pozorovány vzájemně odpovídající trendy ve vývoji sledovaných hodnot mezi metodami konvenční (kultivace) a molekulární (qPCR) mikrobiologie. Nejvyšší intenzity obou parametrů byly sledovány v aplikačně-monitorovacím katodovém vrtu PV-5714. Přestože ve zmíněném vrtu nelze doložit konkrétní parametry el. pole (podrobnost takových měření by významně překročila potřeby popisované studie), je nasnadě, že hustota proudového pole je v bezprostředním okolí elektrod nejvyšší. V kombinaci s injektáží oxidantu přímo do zmíněného vrtu bylo již před zahájením prací možno očekávat nejvýraznější pokles početnosti mikrobiálních druhů. Tento předpoklad byl následným monitoringem potvrzen. V souladu s předpoklady byla prokázána efektivní synergie aplikovaných abiotických metod s biologickým činitelem, který byl v rámci práce detailně zmapován.

DISTRIBÚCIA GEOLOGICKY PODMIENENÝCH ZNEČISŤUJÚCICH LÁTOK V ZLOŽKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA OPUSTENÉHO HG LOŽISKA MERNÍK

**Tatsiana Kulikova¹, Lubomír Jurkovič¹, Peter Šottník¹, Ján Milička¹, Peter Sekula¹,
Jaroslav Vozár², Petr Lacina³**

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, SR,
e-mail: kulikovatatsiana8@gmail.com

²EL, spol. s r.o., Radlinského 17A, 052 01 Spišská Nová Ves, SR

³GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, Brno, ČR

Úvod

Štúdium distribúcie geogénne podmienených stopových prvkov v prostredí environmentálnych záťaží prináša informácie o rizikových prvkoch a látkach z pohľadu ich prirodzeného výskytu na takýchto lokalitách a súčasne poskytuje relevantné informácie o zdrojoch znečistenia v danej oblasti.

Lokalita environmentálnej záťaže (EZ) „Merník – ortuťové bane“ patrila v minulosti k významným banským oblastiam Slovenska. Geologický prieskum EZ Merník [1] definoval povahu znečisťujúcich látok v území, kde ako rizikové prvky boli stanovené ortuť, antimón, nikel (geogénny pôvod) a typické látky pre banské lokality s hodnotami prekračujúcimi limity – Fe, Mn a sírany. Predmetná EZ sa nachádza v Prešovskom kraji (okr. Vranov nad Topľou, východné Slovensko), od obce Merník je vzdialená asi 1,3 km JZ, je situovaná na konci údolia „Potkania debra“. Záujmové územie je evidované v Registri environmentálnych záťaží (SAŽP) ako environmentálna záťaž VT (018) / Merník – ortuťové bane - SK/EZ/VT/1024, Register B.

Pri identifikácii zdrojov znečistenia na lokalite Merník je situácia komplikovaná vzhľadom na charakter záujmového územia a kombináciu prirodzených geochemických procesov a priemyselných činností vedúcich ku vzniku predmetnej EZ. Kontaminácia pôd (zemín v pásme prevzdušnenia) ako aj zemín v pásme nasýtenia je výsledkom kombinácie procesov prirodzeného zvetrávania hornín s vyšším podielom minerálnych fáz obsahujúcich rizikové prvky viazané na Hg-mineralizáciu a zvetrávania hornín zubereckého sústvia s podielom ultrabázických hornín, ktoré sú zdrojom vysokých obsahov Ni v kombinácii s následkami banskej a ťažobnej činnosti, ktorá vyprodukovala množstvo ťažobných odpadov (odvaly, haldy a výtoky zo štôlní) s rôznym spôsobom nakladania [2,3].

V prípade ojedinelých prípadov stanovených organických látok vo vodách a zeminách v oblasti EZ Merník [1] bolo zložitá určiť zdroj „organického znečistenia“. V danom území boli v minulosti popísané a charakterizované aj niektoré organické minerály, ako aj výskyt pevných bituménov - prírodných asfaltov uvádzaných často ako „kvapôčky nafty“ [4], prípadne ako amorfný asfalt (opísaný v práci Slavíka [5]). V tomto príspevku je uvedená stručná geochemická charakteristika prírodného asfaltu a jeho zdroja, teda pôvodnej ropy.

Metodika práce

Na študovanom území bolo v roku 2017 realizovaných 39 odberných miest v 7 profiloch, kde boli odobraté vzorky pevných substrátov pôd z 2 hĺbkových horizontov (20 a 60 cm) za účelom porovnania antropogénne podmienených koncentrácií kovov (20 cm) a koncentrácií daných geologickým podložím územia (60 cm). Jedna vzorka pôdy sa odoberala z priľahlého poľnohospodárskeho pozemku ako referenčná (požadová) vzorka. Odber všetkých vzoriek (79) sa na vybraných miestach vykonal pomocou pôdneho vrtáku po odstránení rastlinného porastu. Po vysušení a odstránení úlomkov hornín, antropogénnych materiálov a zvyškov rastlinnej biomasy boli vzorky drvené v porcelánovej miske a preosiate pomocou síta s veľkosťou oka 1 mm na jemnozeme. Meranie aktívnej a výmennej pôdnej reakcie (pH) a elektrickej vodivosti (EC) bolo realizované v laboratóriách katedry geochemie PRIF UK v Bratislave. Celkové obsahy Hg v odobratých vzorkách boli stanovené akreditovanými skúškami v laboratóriu EL spol. s r.o. (Spišská Nová Ves) pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie na analyzátoch pre ortuť AMA (AAS-AMA). Koncentrácie ostatných stopových prvkov (napr. As, Ni, Sb, Cd, Pb a iné) a makroprvkov (K, Ca, P, S, Cl, a iné) boli stanovené v laboratóriu spoločnosti GEOtest, a.s. (Brno) metódou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie (XRF). Vyhodnotenie výsledkov analýz

bolo zrealizované na základe limitných hodnôt pre rizikové prvky podľa prílohy č. 12 k smernici MŽP SR č. 1/2015 – 7. na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia [6].

Pre účely identifikácie prírodných asfaltov bola realizovaná podrobná rekognoskácia terénu a odber vzoriek hornín s obsahom asfaltov. V súčasnosti sú dispozícii dve vzorky prírodných asfaltov – z prekopu v štolni Anna zo staršieho obdobia a čerstvo odobratá vzorka zo suti ryodacitov. Prezentované výsledky pochádzajú z analýzy staršej vzorky. Analýzy boli vykonané v ČGS Praha (izotopické zloženie uhlíka alifatickej a aromatickej frakcie) a v pobočke Brno (elementárna analýza, pyrolýza Rock Eval, GC a GC-MS). Z hľadiska interpretácie pôvodu a detailného molekulárneho zloženia asfaltu je najefektívnejšou metódou analýza GC-MS. Po extrakcii asfaltu dichlórmetánom bol extrakt rozdelený na jednotlivé frakcie. Alifatická a aromatická frakcia boli upravené na vhodnú koncentráciu a analyzované systémom GC/MS Hewlett-Packard HP 5998A v kapilárnej kolóne (60 m) s vnútorným priemerom 0,25 mm a hrúbkou filmu stacionárnej fázy 0,25 μm . Nosným plynom bolo He pri tlaku 160 kPa. Analýzy boli vykonané v režime SIM na viacerých špecifických fragmentoch, z ktorých boli pre interpretáciu využité najviac fragmenty m/z 218 a m/z 191 [7].

Výsledky a diskusia

Základné parametre pevných substrátov odobratých pôd z pásma prevzdušnenia sú uvedené v tab. 1. Hodnoty pH odobratých pôd sa nachádzajú v pomerne širokom rozsahu (3,25 až 7,92) s priemerom 5,5 a 6,32 v uvedenom poradí pre vrchný a spodný hĺbkový horizont. Podľa stupnice USDA spadajú odobraté pôdy na základe príslušných priemerných hodnôt do kategórií „silne kyslých“ a „slabo kyslých“ pôd. Čiastočná acidifikácia je v tomto prípade spojená s tvorbou kyslých drenáží z banských hald typických pre ťažobné areály a prejavuje sa najmä prípade povrchových horizontov pôd, v našom prípade do hĺbky 20 cm s minimálnou hodnotou pH (3,36).

Tab. 1: Rozsah obsahov vybraných chemických prvkov a hodnôt pH v pôdach pásma prevzdušnenia

		Hg	Cr	Ni	As	Pb	Cu	Zn	Fe	pH(H ₂ O)
20cm	Min	0,1	5	15	3	12	4	30	6439	3,36
	Max	950,9	801	619	13,6	132	39	170	41918	7,49
	Aver	45,1	231,8	145,5	8,2	28,3	21,1	57,7	23105,9	5,5
60cm	Min	0,1	12	20	3	7,4	10	23	5618	3,25
	Max	90,3	974	824	15,4	73	131	197	85511	7,92
	Aver	8,3	268,8	167,5	8,5	25	24,5	59,4	25904,3	6,32
	LH*	20	1000	500	140	800	1500	5000	---	---

*Limitné hodnoty stopových prvkov = intervenčný limit (IT) pre priemyselné oblasti (smernica MŽP SR [5]).

Pôdne koncentrácie Hg a iných stanovených prvkov sa pohybujú v pomerne širokom rozsahu (tab. 1). Variabilita obsahov Hg v prípade vrchného a spodného hĺbkového horizontu je výrazná (priemerné koncentrácie Hg sú 45,1 mg.kg⁻¹ pre hĺbku 20 cm a 8,3 mg.kg⁻¹ pre hĺbku 60 cm), pričom niektoré vzorky vykazujú veľmi vysoké hodnoty kovu (Hg_{max} = 951 mg.kg⁻¹). Najvyššia nameraná koncentrácia Hg 45-násobne prekračovala limitnú hodnotu pre ortuť. Početnejší výskyt vysokých obsahov Hg vo vrchnom horizonte (priemerná hodnota je 45,1 mg.kg⁻¹ v porovnaní s 8,3 mg.kg⁻¹ pre pôdy z hĺbky 60 cm) jednoznačne svedčí o antropogénne podmienenom nahromadení kontaminantu, teda následkoch historickej ťažby a spracovania ortuťových rúd. Z hľadiska plošnej distribúcie Hg v povrchovom horizonte, kde sú obsahy všeobecne vyššie v porovnaní so spodným, je zrejmé, že najvyššie stanovené koncentrácie Hg boli nájdené na miestach v bezprostrednej blízkosti overených hald ložiska. Stanovené celkové obsahy iných prvkov, s výnimkou Cr a Ni, boli v porovnaní s príslušnými limitmi pomerne nízke, pričom získané priemerné koncentrácie kovov v prípade vrchného a spodného hĺbkového horizontu boli približne rovnaké.

Stanovené vysoké hodnoty Cr a Ni v pôdach súvisia s geologickou charakteristikou študovaného areálu a majú jednoznačne geogénny pôvod. Oblasť Merníka, kde sa nachádza rovnomenné opustené ložisko,

spadá do zóny centrálnokarpatského paleogénu, konkrétne hutianskeho a zubereckého súvrstvia, vyznačujúcich sa anomálne vysokými koncentráciami Cr a Ni v pôdach, ktoré sa do určitej miery približujú svojimi vlastnosťami serpentínickým pôdam [8,9]. Spolu s vysokými koncentráciami Cr a Ni, boli v nami odobratých vzorkách taktiež nájdené aj iné trendy popísané v štúdiách [8,9], napríklad nárast obsahu Ni a Fe smerom do hĺbky profilu poukazujúci na pribúdanie menej zvetraných zložiek smerom po profiloch.

Asfalt vystupuje vo forme tmavohnedého až čierneho viskózneho tmelu alebo ako povlaky na puklinách ryodacitov. V CHCl_3 je spontánne rozpustný za studena, extrakt je čierny, kalný. Analýza Rock Eval poskytla informácie o type pôvodného kerogénu (III-II) ako aj o zrelosti kerogénu na úrovni štádia tzv. ropného okna. Asfalt je zložený dominantne z atómov uhlíka (75,9 %) a heteroatómov (H: 8,3%; S: 1,8%; N: 1,4%). Zvyšok tvorí kyslík, dá sa tiež predpokladať prítomnosť V a Ni v porfyrínových štruktúrach, tieto však neboli analyzované. Z hľadiska komponentnej analýzy obsahuje najmenej zložiek alifatických HC (22 %), podiel aromatických (42 %) a neuhl'ovodíkových, tzv. NSO zložiek (36 %) prevláda a je pomerne vyrovnaný. Izotopické zloženie uhlíka alifatickej ($\delta^{13}\text{C} = -25,8 \text{ ‰}$) a aromatickej frakcie ($\delta^{13}\text{C} = -25,1 \text{ ‰}$) svedčí o termogénom (zrelom) pôvode asfaltu bez významného prepracovania mikrobiálnou činnosťou. Analýza biomarkerov (GC-MS) preukázala vysoký podiel oleanánu v asfalte (oleanánový index 0,73; [10]), indikujúci terciérny pôvod ropy s prínosom značného množstva terestrického rastlinného materiálu do morského sedimentačného prostredia. Zmiešaný terestricko-morský pôvod kerogénu potvrdzuje relatívne vyrovnaný podiel distribúcie C27 steránov typických pre morské prostredie (37,7 %) a C29 steránov pochádzajúcich z vyšších rastlín (36,2 %).

Prírodný asfalt predstavuje degradačný produkt pôvodnej surovej ropy, ktorá v rámci sekundárnej migrácie, resp. pri porušení tesnosti akumulácie podľahla termálnej a mikrobiálnej deštrukcii, oxidácii, a strate ľahkých HC, ako aj vymytiu časti alifatických a aromatických uhl'ovodíkov. Z hľadiska vyššie uvedených organicko-geochemických charakteristík, časových súvislostí a vzájomnej geologickej pozície je najpravdepodobnejším zdrojom ropa z paleogénnych zdrojových hornín aktívne generovaná v najhl'bsích častiach sedimentačného priestoru CKP pred jeho výzdvihom a eróziou [11].

Záver

Opustené Hg ložisko Merník je v dnešnej dobe typickým príkladom banskej oblasti, ktorá je zaťažená v dôsledku realizovaných aktivít na území a je identifikovaná ako environmentálna záťaž. Následky ťažby a spracovania ortuťových rúd vo forme množstva odpadového materiálu (haldy, odvaly) a spolu s prirodzeným podmieneným zvetrávaním materských hornín obsahujúcich vysoké podiely niektorých rizikových prvkov (napr. Hg, Cr, Ni) predstavujú v lokálnom meradle významný zdroj kontaminácie územia s potenciálom distribúcie znečisťujúcich látok do širšieho okolia. Stanovené vysoké koncentrácie kovu v odobratých pôdnych vzorkách naznačujú potrebu ďalšieho detailného prieskumu lokality, pričom okrem celkových koncentrácií a plošnej distribúcie ortuti do úvahy pripadá aj štúdium správania sa kovu, napríklad podmienok jeho mobilizácie a štúdium distribúcie Hg v biologických materiáloch.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou grantovej úlohy VEGA 1/0597/17 a grantu UK/281/2017: „Geochemické podmienky distribúcie a mobilizácie ortuti na opustenom ložisku“.

Literatúra

- [1] AUXT, A., KOTÚČ, J., BAČIK, M., LEŠŠO, J., ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L., PEŤKOVÁ, K., SEKULA, P.M.L., KOMOŇ, J., POLČAN, I., SEKULA, P.ST., 2015: Prieskum environmentálnej záťaže VT (018)/Merník – ortuťové bane (SK/EZ/VT/1024). Záverečná správa geologickej úlohy. MŽP SR, Bratislava, 1-80 (+ prílohy).
- [2] DANIEL, J., BEZÁK, J., MÁTUŠ, J., LUČIVJANSKÝ, L., MAŠLÁROVÁ, I., DANIELOVÁ, K., 2003: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Merník, regionálny geologický výskum, Bratislava: MŽP SR Spišská Nová Ves: URANPRES, 1-197.

- [3] JURKOVIČ, Ľ., ŠOTTNÍK, P., SEKULA, P., PEŤKOVÁ, K., KOTÚČ, J., LEŠŠO, J., BAČIK, M., HILLER, E., MALÝ, V., 2016: Geochemické hodnotenie environmentálnych rizík na lokalite opusteného Hg ložiska Merník (východné Slovensko). *Mineralia Slovaca*, 48, 157-170.
- [4] DUĎA, R., TÖZSER, J., 1978: Organické minerály -sprievodná asociácia ortuťovej mineralizácie ložiska Dubník. *Mineralia Slovaca*, 10, 6, 539-549.
- [5] SLAVÍK, F., 1951: Nerastopis a ložiská užitočných minerálov Slovenska, zv. 3. Edícia Poznanie, Martin, Matica slovenská, 1-78.
- [6] Smernica MŽP SR č. 1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. MŽP SR, Bratislava, 1-96.
- [7] MILIČKA J., FARAGÓ, T., KULIKOVA, T., KUDLIČKA, L., DURIAKOVÁ, Ľ., 2017: Predbežné výsledky geochemického zloženia asfaltu z Merníka. In: GEOCHÉMIA 2017. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 2017. 113-114.
- [8] ČURLÍK, J., ĎURŽA, O., JURKOVIČ, Ľ., HODOSSYOVÁ, R., KOLESÁR, M., 2011: Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska. *Mineralia Slovaca*, 43, (2011), 365-376.
- [9] ČURLÍK, J., KOLESÁR, M., ĎURŽA, O., HILLER, E. (2016): Dandelion (*Taraxacum officinale*) and Agrimony (*Agrimonia eupatoria*) as Indicators of Geogenic Contamination of Flysch Soils in Eastern Slovakia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 70(3), 475-486.
- [10] MOLDOVAN, J. M., DAHL, J., HUIZINGA, B. J., FAGO, F. J., HICKEY, L. J., PEAKMAN, T. M., TAYLOR, D. W., 1994: The Molecular fossil record of Oleanane and its relation to Angiosperms. *Science*, 265, 768-771.
- [11] MILIČKA, J., MACEK, J., 2014: Geochemická charakteristika povrchových prejavov prírodných uhlíkovodíkov vo vybraných roponosných terénoch Západných Karpát na Slovensku. Univerzita Komenského v Bratislave, 2014, 1-127.

ODSTRAŇOVÁNÍ ROPNÝCH UHLOVODÍKŮ POMOCÍ BIOSURFAKTANTŮ A SYNTETICKÝCH SURFAKTANTŮ: LABORATORNÍ STUDIE

Torsha Goswami^{1,2}, Marek Šír¹, Filip M. G. Tack²

¹*Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6, e-mail:marek.sir@vscht.cz*

²*Department of Green Chemistry and Technology, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Gent,
Belgium*

Abstrakt

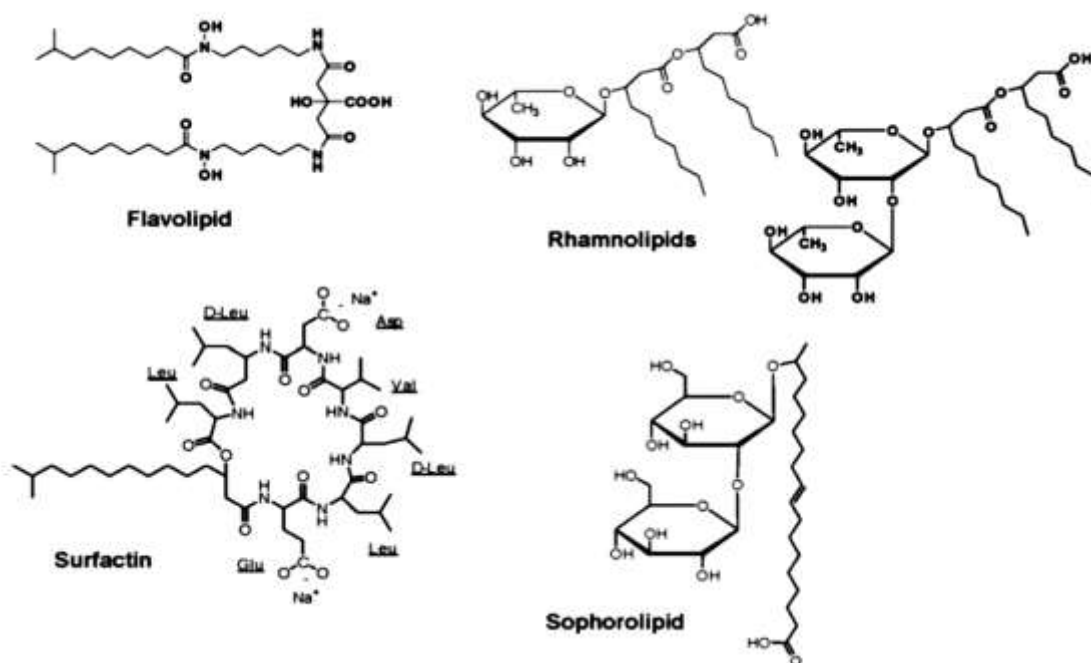
Sanační promývání pomocí povrchově aktivních látek je jednou z několika použitelných metod pro odstranění ropných uhlovodíků z kontaminovaných zemín. Cílem této studie bylo prozkoumat sanační potenciál biologicky produkovaných a lehce biologicky odbouratelných povrchově aktivních látek. V rámci studie byly sledovány vlastnosti tzv. sophorolipidů – biosurfaktantů produkovaných kvasinkami. U vzorků těchto látek byla stanovena kritická micelární koncentrace, změřeno minimální povrchové napětí roztoku a byly provedeny promývací testy s kontaminovanou zemínou. Za daných podmínek bylo v rámci promývacích testů dosaženo snížení koncentrace ropných uhlovodíků z 472 mg/kg na 283 mg/kg (zemina 1) a z 1080 mg/kg na 350 mg/kg (zemina 2). Jako srovnávací promývací činidlo byl použit roztok syntetického surfaktantu Triton-X 100.

Klíčová slova: sanace zemin, ropné látky, kontaminace, biosurfaktant, odstranění zbytkové kontaminace, životní prostředí.

Úvod

Surfaktanty jsou látky, které ovlivňují hodnoty povrchového a mezifázového napětí [8,9]. Také mohou ovlivňovat mobilitu nepolárních látek ve vodném prostředí v důsledku micelární solubilizace [7]. Je známo značné množství bakterií, kvasinek nebo plísňů, které produkují biosurfaktanty extracelulárně, nebo jako součást jejich buněčných membrán [4,8]. Na obr. 1 je znázorněna struktura několika typů biosurfaktantů.

Tato studie se zabývá použitím sophorolipidů pro odstraňování ropné kontaminace ze zemin. Sophorolipidy jsou povrchově aktivní látky produkované kvasinkami např. rodu *Candida* a *Yarrowia* [10]. Běžně používané kultivační médium obsahuje dva zdroje uhlíku – polární (např. glukóza, škrob) a nepolární (např. slunečnicový nebo řepkový olej). Předchozí studie prokázaly, že roztoky sophorolipidů mohou odstraňovat organické kontaminanty ze zemin procesem sanačního promývání nebo pomocí stimulované biodegradace tím, že zpřístupňují organický substrát (kontaminant) přítomným mikroorganismům díky jeho inkorporaci do micel a jejich transportu do vodné fáze [2,6]. Cílem této studie bylo stanovit účinnost odstraňování ropných kontaminantů ze zemin pomocí několika typů kvasinkových biosurfaktantů a syntetických surfaktantů. Rovněž byl zkoumán vliv kultivačních podmínek na schopnost biosurfaktantů odstraňovat ropnou kontaminaci.



Obr. 1: Ukázka struktury vybraných biosurfaktantů [1]

Metodika

Použité surfaktanty

Pro studii byly vybrány syntetický surfaktant Triton X-100 (Sigma-Aldrich), Tween 80 (Sigma-Aldrich), Brij 58 (Sigma-Aldrich) a soubor 8 biosurfaktantů sophorolipidů produkovaných kvasinkami *Yarrowia lypolytica* a *Candida bombicola*. Jednotlivé vzorky biosurfaktantů byly získány při různých kultivačních podmínkách (různé koncentrace glukózy, řepkového oleje a kvasnicového extraktu).

Měření povrchového napětí a kritické micelární koncentrace (KMK)

Povrchové napětí bylo měřeno Du Noüy metodou [5,3] pomocí tenziometru (Tensiometer K6, Kruss Ltd., Germany) při pokojové teplotě. Kritická micelární koncentrace (KMK) byla stanovena z hodnot minimálního povrchového napětí metodou lineární regrese [1].

Vzorkování kontaminovaných zemin

Vzorky byly odebrány pomocí ruční vrtné soupravy na lokalitě Hradčany, která je kontaminována zejména leteckým petrolejem. Celkem bylo odebráno 11 vzorků z hloubky 0,3 – 3,1 m. Jednalo se o jílovito-písčité a písčité zeminy.

Promývání zeminy a analýza zbytkové kontaminace

Ropné látky v zemině byly analyzovány následovně: 10 g zeminy bylo extrahováno směsí 20 ml acetone a 10 ml heptanu v ultrazvukové lázni (PSO4000A, Labio) po dobu 15 minut. Organická fáze byla promyta 50 ml destilované vody, čímž došlo k oddělení heptanové fáze, která byla sušena síranem sodným a přečištěna Florisilem. Koncentrace ropných látek byla stanovena jako frakce C10 – C40 pomocí plynové chromatografie (Master SHS GC, DANI Instruments).

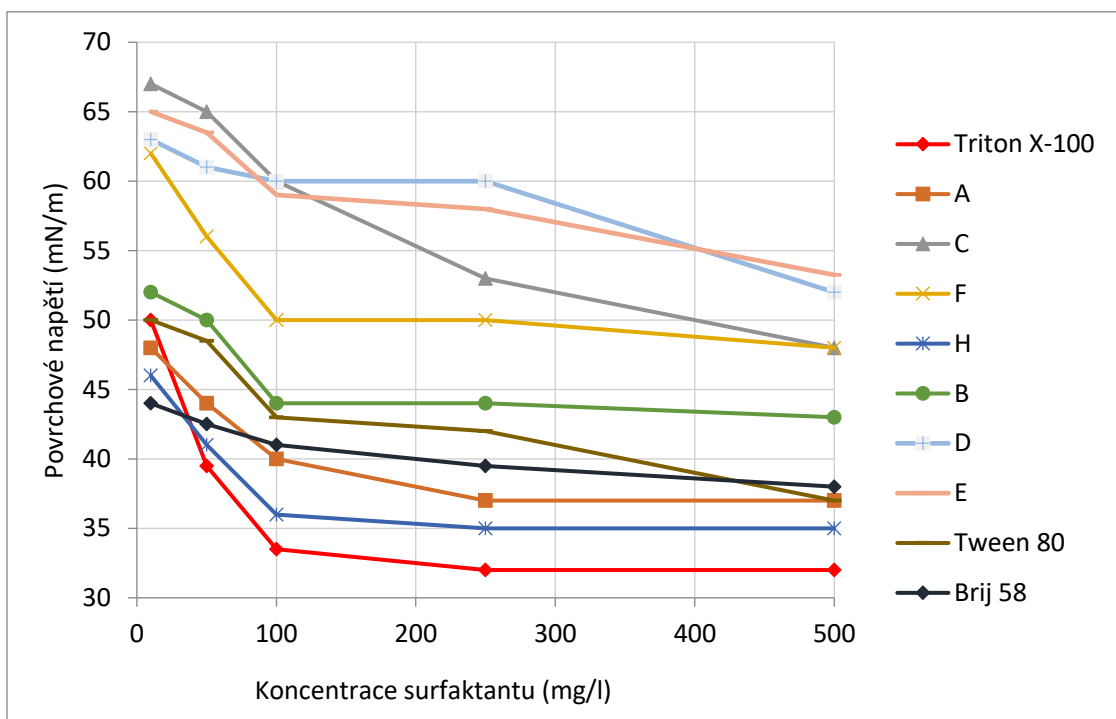
Sanační promývání probíhalo podle následujícího postupu: 50 ml roztoku surfaktantu o koncentraci 500 mg/l bylo přidáno k 10 g kontaminované zeminy a necháno třepat v na orbitální třepačce (WiseShake SHO-2D,

Witeg Labortechnik GmbH) při 100 RPM po dobu 3 hodiny. Poté byla stanovena koncentrace ropných látek ve vodné fázi extrakcí do heptanu a zbytková koncentrace ropných látek v promyté zemině.

Výsledky a diskuse

Měření povrchového napětí a kritické micelární koncentrace (KMK)

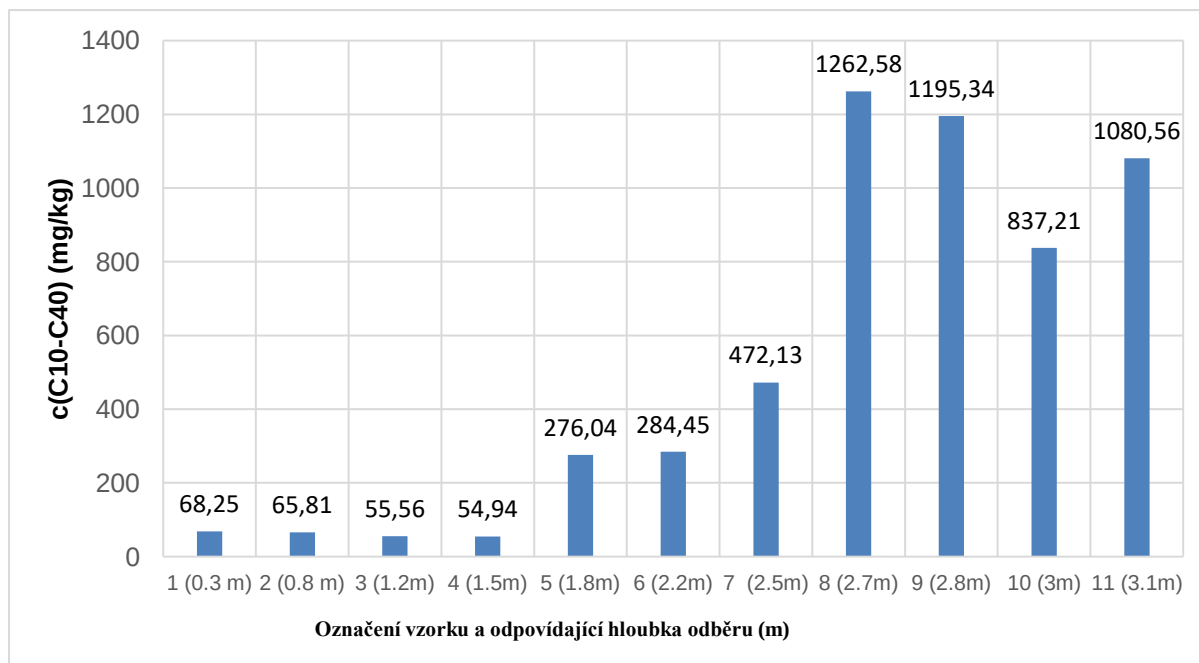
Na obrázku 2 je znázorněna závislost povrchového napětí na koncentraci testovaných surfaktantů. Surfaktanty A a H dokázaly snížit hodnoty povrchového napětí na 37 mN/m a 35 mN/m, což jsou hodnoty velmi blízké hodnotě povrchového napětí surfaktantu Triton-X 100 (32 mN/m). Hodnoty kritické micelární koncentrace nejslibnějšího surfaktantu H dosahovaly 108 mg/l, což je opět hodnota blízká kritické micelární koncentraci surfaktantu Triton-X 100 (103 mg/l). Na základě naměřených dat byla část surfaktantů (A, B, C, F, H a Triton-X 100) vybrána pro testy sanačního promývání.



Obr. 2: Závislost povrchového napětí (mN/m) na koncentraci pro různé surfaktanty

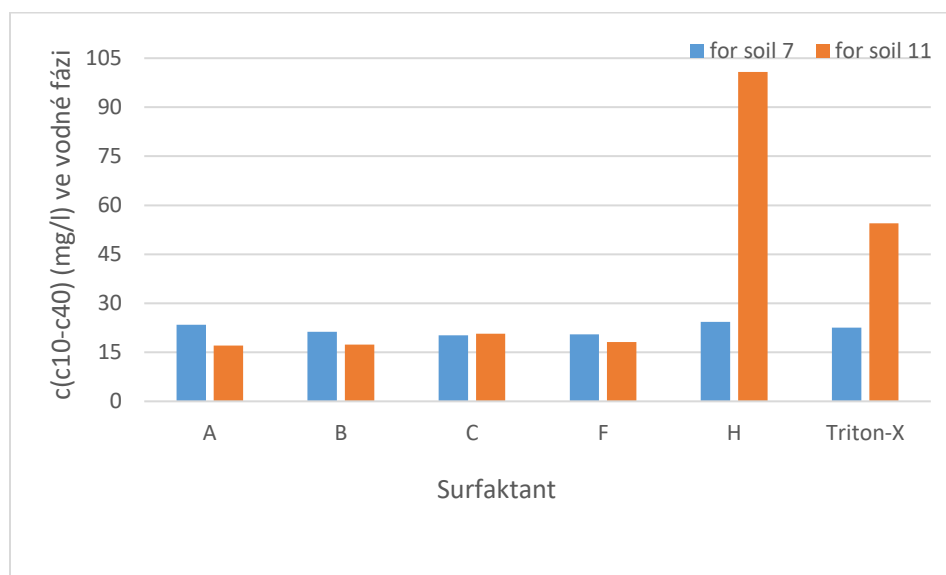
Testy sanačního promývání

Pro testy sanačního promývání byly vybrány 2 vzorky zeminy z celkového souboru 11 vzorků, které byly odebrány z různé hloubky z odběrového vrtu (obr. 3).

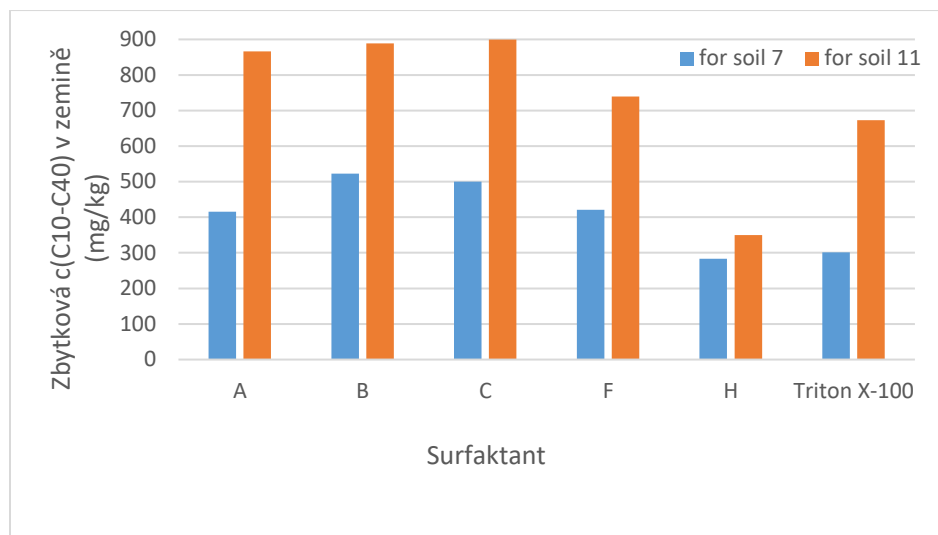


Obr. 3: Počáteční koncentrace kontaminantů (mg/kg) v závislosti na hloubce odběru zeminy

Bylo provedeno porovnání surfaktantů z hlediska jejich schopnosti solubilizovat a odstraňovat kontaminanty ropného původu (obr. 4, 5). Biosurfaktant H dokázal výrazně snížit koncentraci ropných látek během cyklu sanačního promývání (přibližně o 40 % pro zeminu č. 7 a přibližně o 68 % pro zeminu č. 11). Pro srovnání surfaktant Triton X-100 dokázal ve stejném případě koncentraci snížit o 36 % a 38 %.



Obr. 4: Koncentrace (C10-C40) v mg/l ve vodné fázi po sanačním promývání pro zeminu č. 7 a č. 11



Obr. 5: Zbytková koncentrace (C10-C40) v mg/kg v zemině č. 7 a č. 11

Závěry

Byla provedena studie sledující vliv kultivačních podmínek na kvalitu produkovaných kvasinkových biosurfaktantů z hlediska schopnosti odstraňovat ropné kontaminanty.

Ze všech testovaných surfaktantů vykázaly sophorolipidy produkované kvasinkou *Candida bombicola* (v této studii označené jako vzorek H) nejnižší hodnoty povrchového napětí a kritické micelární koncentrace a nejlepší schopnost odstraňovat kontaminanty pomocí sanačního promývání. Účinnost odstranění ropné kontaminace pro biosurfaktant H při sanačním promývání byla vyšší než pro srovnávací syntetický surfaktant Triton X-100. Na základě srovnání účinnosti testovaných biosurfaktantů bylo vybráno nejlepší kultivační médium, a to takové, které obsahuje 10 g/l glukózy a 10 g/l řepkového oleje. Pro následný výzkum se nabízí provedení testů ekotoxicity biosurfaktantů před jejich aplikací do horninového prostředí.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum.

Literatura

- [1] BARDONE, E., BRAVI, M., KESHAVARZ, T., SARUBBO, L. A., DE LUNA, J. M., RUFINO, R. D., & BRASILEIRO, P. P. F. (2016). Production of a Low-cost Biosurfactant for Application in the Remediation of Sea water Contaminated with Petroleum Derivates. *Chemical Engineering Transactions*, 49, 523–528.
- [2] CHAILLAN, F., LE FLÈCHE, A., BURY, E., PHANTAVONG, Y. H., GRIMONT, P., SALIOT, A., & OUDOT, J. (2004). Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms. *Research in Microbiology*, 155(7), 587–595.
- [3] CHAPRÃO, M. J., FERREIRA, I. N. S., CORREA, P. F., RUFINO, R. D., LUNA, J. M., SILVA, E. J., & SARUBBO, L. A. (2015). Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand. *Electronic Journal of Biotechnology*, 18(6), 471–479.
- [4] CHEN, S. Y., WEI, Y. H., & CHANG, J. S. (2007). Repeated pH-stat fed-batch fermentation for rhamnolipid production with indigenous *Pseudomonas aeruginosa* S2. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76(1), 67–74. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-0980-2>.
- [5] DU NOÛY, P. L. (1925). AN INTERFACIAL TENSIO METER FOR UNIVERSAL USE. *The Journal of General Physiology*, 7(5), 625–631.

- [6] ELSHAFIE, A. E., JOSHI, S. J., AL-WAHAIBI, Y. M., AL-BEMANI, A. S., AL-BAHRY, S. N., AL-MAQBALI, D., & BANAT, I. M. (2015). Sophorolipids production by *Candida bombicola* ATCC 22214 and its potential application in microbial enhanced oil recovery. *Frontiers in Microbiology*, 6(1324), 1-11.
- [7] MAO, X., JIANG, R., XIAO, W., & YU, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 419–435.
- [8] RAHMAN, P. K. S., & GAKPE, E. (2008). Production, Characterisation and Application of Biosurfactants-Review. *Biotechnology*, 7(2), 360-370.
- [9] SNELL, F. D. (1943). Surface-Active Agents. *Industrial and Engineering Chemistry*, 35(1), 107–117.
- [10] SOBERÓN-CHÁVEZ, G., & MAIER, R. M. (2011). Biosurfactants: A General Overview. In G. Soberón-Chávez (Ed.), *Biosurfactants: From Genes to Applications* (pp. 1–11). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

OBSAH

strana

REFERÁTY

Richard Příbyl	5
Staré ekologické zátěže – aktuální trendy	
Lukáš Čermák	9
Financování ekologických zátěží – OPŽP a NPŽP	
Ivan Holoubek	12
Problematika řešení kontaminovaných míst jako součást implementace mezinárodních úmluv	
Petr Beneš, Karel Waska, Jiří Kamas, Ondřej Šnajdar, Miroslav Minařík	15
Kombinované sanační technologie jako konkurenceschopný a prakticky použitelný nástroj	
Petr Lacina	21
Využití ručního spektrometru na bázi rentgenové fluorescence pro on-site stanovení rozsahu kontaminace během sanačních a průzkumných prací – praktické aplikace	
Jan Němeček, Vladislav Knytl, Petra Najmanová, Tomáš Pluhař, Magda Nechanická, Petr Pokorný	28
Tepelně podporovaná anaerobní bioremediace chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě – poznatky z poloprovozních zkoušek	
Miloslav Slezák, Jiří Palarčík	35
Odstranění kovů z důlních vod biologickou metodou	
Vendula Ambrožová, Jaroslav Hrabal, Jaroslav Nosek	38
Geochemický model vývoje změn chemismu podzemní vody při odstraňování šestimocného chromu pomocí působení stejnosměrného elektrického pole v prostředí reaktivní kolony vyplněné železnými pilinami	
Slavomír Mikita, Petr Lacina, Jan Bartoň	44
Návrh in situ sanace pro lokalitu znečištěnou chromem	
Roman Jerie, Lucie Hellebrandová, David Kiča	49
Řízení sanace lagun Ostramo v Ostravě na základě monitoringu ovzduší	
Ivan Holoubek, Petra Příbylová, Roman Prokeš, Pavel Slavko	55
Kontaminace barokního divadla na zámku v Českém Krumlově organochlorovými a organocínicími pesticidy a její řešení	

Jiří Slouka	62
Problematika variability prostředí	
Marek Smolný, Kristýna Süssová, Jiří Cakl	66
Využití heterogenní fotokatalýzy pro zpracování odpadních vod obsahujících azobarviva – technické a ekonomické překážky	
Roman Hadacz, Petr Lacina	74
Technické aspekty sanace staré ekologické zátěže Milevsko (odstranění skládky s obsahem zemin kontaminovaných PCB)	
Pavol Tupý, Jaroslav Schwarz	80
Sanácia environmentálnej zát'áže Lešt' (vojenský obvod) – Garážové dvory (Slovensko)	
Jiří Hájovský	87
Sanační opatření pro zabránění migrace termického procesu	
Pavel Hrabák, Vojtěch Antoř, Magda Nechanická, Denisa Vlková, Jana Steinová, Jaroslav Nosek, Stanislaw Waclawek, Miroslav Černík	93
AMIIGA – projekt INTERREG STŘEDNÍ EVROPA: výstupy z 1. poloviny řešení projektu	
Zdeněk Suchánek, Jaroslav Řeřicha	99
Průběžný stav sběru indicií kontaminovaných míst metodami DPZ v zahájeném projektu NIKM 2. etapa	
Igor Slaninka, Jozef Kordík	105
Zabezpečenie monitorovania environmentálnych zát'ází na Slovensku v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia	
PLAKÁTOVÁ SDĚLENÍ	
Ilona Mičánková, Marcela Hruárová, Květoslav Vlk, Radka Fürychová, Klára Bigazová, Zdeněk Kořař, Jiří Čáp	110
Vybrané průzkumy a sanace SEZ financované MF ČR	
Jozef Kordík, Igor Slaninka, Róbert Jelínek	114
Znečiřující látky na monitorovaných lokalitách environmentálnych zát'ází v Slovenskej republike	
Vladimír Ekert, Michal Rakuřan, Michal Kroupa	118
Důl chemické těžby – sanace turonské zvodně v kontextu analýzy rizik	
Jan Bartoň	121
Stavební čerpání a sanace podzemní vody při výstavbě páteřní kanalizace v Brně	

Ondrej Brachtýr, Ľubomír Jurkovič, Tomáš Faragó, Katarína Schwarzkopfová, Martina Vítková	123
Použitie AMO a nFe⁰ na stabilizáciu PTP v antropogénnych substrátoch modelových environmentálnych záťaží	
Jiří Kamas, Petr Beneš, Jiřina Macháčková, Martina Siglová, Vlastimil Pištěk	126
Provozní nasazení sanační technologie podporované elektrickým polem	
Tatsiana Kulikova, Ľubomír Jurkovič, Peter Šottník, Ján Milička, Peter Sekula, Jaroslav Vozár, Petr Lacina	131
Distribúcia geologicky podmienených znečisťujúcich látok v zložkách životného prostredia opusteného Hg ložiska Merník	
Torsha Goswami, Marek Šír, Filip M. G. Tack	135
Odstraňování ropných uhlovodíků pomocí biosurfaktantů a syntetických surfaktantů: laboratorní studie	

AUTORSKÝ REJSTŘÍK

	strana		strana
Vendula Ambrožová	38	Petra Najmanová	28
Vojtěch Antoš	93	Magda Nechanická	28, 93
Jan Bartoň	44, 121	Jan Němeček	28
Petr Beneš	15, 126	Jaroslav Nosek	38, 93
Klára Bigazová	110	Jiří Palarčík	35
Ondřej Brachtýr	123	Vlastimil Píštěk	126
Jiří Cakl	66	Tomáš Pluhař	28
Jiří Čáp	110	Petr Pokorný	28
Lukáš Čermák	9	Roman Prokeš	55
Miroslav Černík	93	Richard Příbyl	5
Vladimír Ekert	118	Petra Příbylová	55
Tomáš Faragó	123	Michal Rakušan	118
Radka Fürychová	110	Jaroslav Řeřicha	99
Torsha Goswami	135	Peter Sekula	131
Roman Hadacz	74	Jaroslav Schwarz	80
Jiří Hájovský	87	Katarína Schwarzkopfová	123
Lucie Hellebrandová	49	Martina Siglová	126
Ivan Holoubek	12, 55	Igor Slaninka	105, 114
Pavel Hrabák	93	Pavel Slavko	55
Jaroslav Hrabal	38	Miloslav Slezák	35
Marcela Hrúzová	110	Jiří Slouka	62
Róbert Jelínek	114	Marek Smolný	66
Roman Jerie	49	Jana Steinová	93
Ľubomír Jurkovič	123, 131	Zdeněk Suchánek	99
Jiří Kamas	15, 126	Kristýna Süsserová	66
David Kiča	49	Marek Šír	135
Vladislav Knytl	28	Ondřej Šnajdar	15
Jozef Kordík	105, 114	Peter Šottník	131
Zdeněk Košař	110	Filip M. G. Tack	135
Michal Kroupa	118	Pavol Tupý	80
Tatsiana Kulikova	131	Martina Vítková	123
Petr Lacina	21, 44, 74, 131	Květoslav Vlk	110
Jiřina Macháčková	126	Denisa Vlková	93
Ilona Mičánková	110	Jaroslav Vozár	131
Slavomír Mikita	44	Stanislav Waclawek	93
Ján Milička	131	Karel Waska	15
Miroslav Minařík	15		



Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o.
Píšťovy 820, 537 01 Chrudim
tel. +469 318 423
ekomonitor@ekomonitor.cz,
seminare@ekomonitor.cz
www.ekomonitor.cz

ISBN 978-80-88238-07-2