

SANAČNÍ TECHNOLOGIE XXII

22.-24. května 2019

**Klub kultury
Uherské Hradiště
Hradební 1198**

EkOMONITOR



MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ ČR

MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO
PROSTREDIA SR

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICO-
TECHNOLOGICKÁ

UNIVERZITA PARDUBICE

UNIVERZITA KOMENSKÉHO
V BRATISLAVE

MASARYKOVA UNIVERZITA

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA
V PRAZE

SBORNÍK KONFERENCE

Tretiruka  cz
Mediální partner

SANAČNÍ TECHNOLOGIE XXII

22.-24. května 2019

**Klub kultury
Uherské Hradiště
Hradební 1198**

ĚKOMONITOR



MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ ČR

MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO
PROSTREDIA SR

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICO-
TECHNOLOGICKÁ

UNIVERZITA PARDUBICE

UNIVERZITA KOMENSKÉHO
V BRATISLAVE

MASARYKOVA UNIVERZITA

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA
V PRAZE

SBORNÍK KONFERENCE

Tretiruka  cz
Mediální partner

Pořádající organizace:

Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o.
Pišt'ovy 820, 537 01 Chrudim III

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

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, 166 28 Praha 6

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

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

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

Technická univerzita v Liberci
Studentská 2, 461 17 Liberec

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, Mgr. Lukáš Čermák,
Ing. Petr Beneš, Ph.D., Ing. Vlastimil Pištěk, Ing. Miroslav Minařík,
RNDr. Lubomír Jurkovič, PhD., doc. 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, Bc. Klára Petráková Kánská**

Editor sborníku:

Klára Petráková Kánská

Heslo pro stažení prezentací:

STXXII190522

Citace sborníku:

Sanační technologie XXII, 22. – 24. května 2019, Uherské Hradiště, Klára Petráková Kánská (Edit.), str. 184

Remediation technologies XXII, May 22 - 24, 2019, Uherské Hradiště, Klára Petráková Kánská (Edit.), p. 184

K tisku předáno dne 15. 5. 2019, formát A4, počet výtisků 30, počet stran 184, brož. vydání.
Vytiskla tiskárna Callisto-96 s.r.o., provozovna Pardubice - Semtín
1. vydání

© Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim 2019

ISBN 978-80-88238-14-0

STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE V PROGRAMOVÉM OBDOBÍ 2021+

Lukáš Čermák

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

Jak už bylo zmíněno v mém příspěvku na uplynulém ročníku této konference, probíhá od počátku roku 2018 jednání zástupců ČR a EK o nastavení podpory projektů v programovacím období 2021–2027. Vyjednávání probíhá od obecných, tedy od rámcových představ o způsobech řízení jednotlivých programů až k řešení jejich obsahu, zacílení a výše podpory, ke konkrétním cílům, kterých by mělo být realizací projektů dosaženo. Nyní se tedy postupně dostáváme do momentu, kdy již řešíme nastavení vlastního OPŽP 2021+. V době tvorby tohoto příspěvku můžeme říci, že oblast životního prostředí bude i v následujícím období patřit k těm, které pro Evropskou komisi představují vysokou prioritu, lze tedy očekávat, že na projekty řešící problematiku ŽP bude do budoucna alokováno stejně nebo i více prostředků, než tomu bylo doposud. Pro jednotlivé země byly zpracovány tzv. Country reports, které prezentují pokrok států v daných oblastech a současně stanovují oblasti, v nichž je vhodné zvýšit aktivitu k dalšímu dosažení zlepšení. Mezi oblastmi, které je vhodné nadále podporovat v ČR, byla uvedena i problematika ekologických zátěží. Z uvedeného tedy plyne, že i řešení problematiky by mělo být v příštím programovacím období podporováno minimálně tak, jak tomu je ve stávajícím OPŽP.

I přesto že v zásadě neznáme základní vstupní parametry, zahájili jsme již vnitřoresortní a meziresortní vyjednávání rozdělení oblastí podpory, aby k sobě projekty příslušely komplementárně a nikoliv duplicitně, resp. aby se eliminovala hluchá místa, bez podpory. Na meziresortní úrovni tak bylo připraveno memorandum s MPO, které řeší vzájemnou podporu u projektů, které komplementárně naváží na projekt řešený v operačním programu partnerského ministerstva. Cílem je do budoucna zintenzivnit podporu co největšího využití brownfieldů, kde byla provedena sanace, resp. eliminovat zábor ZPF, při současném nevyužití již regenerovaných brownfields.

Základní kostra podporovaných oblastí nových programů bude vycházet z připravované směrnice a bude pro všechny státy a operační programy společná. Na ně pak naváží jednotlivé resorty členských států specifickými oblastmi, které mají v plánu podporovat v daném operačním programu. Oblast řešení starých ekologických zátěží by tak měla být zahrnuta pod Specifický cíl „*Posílení biologické rozmanitosti, zelené infrastruktury v městském prostředí a snížení znečištění*“. Vzhledem k faktu, že v tomto období již bude dokončena inventarizace kontaminovaných míst projektem NIKM2, zaměříme se již pouze na podporu průzkumů znečištěných míst a zpracování Analýz rizik a samozřejmě i sanace nejzávažněji kontaminovaných míst s prioritou A3 a A2 (současně v duchu výše zmíněného memoranda s MPO zvýhodníme projekty využívající brownfieldy s prioritou A1). Současně předpokládáme, že kofinancování projektů bude nadále zajištěno z Fondu soudržnosti, kde bude maximální podpora dosahovat až 70 % užitelných nákladů. Zbývajících 30 % prostředků je uvažováno poskytnout některým žadatelům formou finančního nástroje – půjčky SFŽP. Podpořené projekty bude nutné dokončit podle pravidla N+2 nejpozději do 31. 12. 2029. Vzhledem k míře rozpracovanosti jednání předpokládáme, že první výzvy v novém programovacím období OPŽP budou vypisovány v průběhu roku 2021.

Mimo evropských fondů bude v nejbližší době pokračovat také podpora projektů, které jsou řešeny v rámci Národního programu životního prostředí, podoblast 3.3.F Sanace havarijních stavů. Jedná se zejména o projekty řešící odstranění opuštěných odpadů či chemikálií z míst, kde mohou představovat do budoucna závažné environmentální riziko. Příkladem jsou známé olejny Wowitra v Lovosicích, chemická laboratoř přádelny v Brněnci u Svitav, či nejnověji vyklizení skladů PCB ve Lhenicích či v Dubé na Českolipsku.

Novinkou, jejíž spuštění se připravuje ve spolupráci s TAČR, je příprava programu Prostředí pro Život, tedy programu zaměřeného na výzkum, vývoj a inovace. Zde budou výzkumné projekty na typových lokalitách podpořeny v oblasti 6. Environmentálně příznivá společnost, bezpečné a resilientní prostředí, specifické nástroje ochrany životního prostředí a udržitelného rozvoje. Cílem programu je přinést nová řešení v oblasti životního prostředí, stabilizovat a rozšířit znalostní základnu, která výrazně přispěje

k zajištění zdravého a kvalitního životního prostředí v České republice a k udržitelnému využívání jejích zdrojů, minimalizuje negativní dopady lidské činnosti na životní prostředí včetně dopadů přesahujících hranice státu a přispěje tak ke zlepšování kvality života v Evropě i v globálním kontextu.

ZMĚNY V OBLASTI ZÁKONA Č. 167/2008 SB., O PŘEDCHÁZENÍ EKOLOGICKÉ ÚJMĚ A PLÁNOVÁNÉ AKTUALIZACE MP MŽP

Šárka Mikundová

MŽP, Vršovická 65, 100 10 Praha 1, e-mail: sarka.mikundova@mzp.cz

Zákon č. 167/2008 Sb. ZEÚ, který vstoupil v platnost již 17. srpna 2008, je transpozicí směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/35/ES ze dne 21. dubna 2004 o odpovědnosti za životní prostředí v souvislosti s prevencí a nápravou škod na životním prostředí do právního řádu České republiky. Cílem směrnice je prohloubit zodpovědnost podnikatelů za ekologickou újmu s důrazem na její prevenci a zároveň vymezit rámec pro uplatnění odpovědnosti za újmu (škodu) na životním prostředí, což je založeno na principu „znečišťovatel platí“ (polluter-pays principle –PPP).

Dle zákona č. 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a o její nápravě a o změně některých zákonů (dále ZEÚ) se ekologickou újmou rozumí nepříznivá měřitelná změna přírodního zdroje nebo měřitelné zhoršení jeho funkcí, která se může projevit přímo nebo nepřímo. Jedná se o změnu na chráněných druzích volně žijících živočichů či planě rostoucích rostlin nebo přírodních stanovištích, která má závažné nepříznivé účinky na dosahování nebo udržování příznivého stavu ochrany takových druhů nebo stanovišť nebo o změnu na podzemních či povrchových vodách a včetně přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních vod nebo na půdě.

Byť Česká inspekce životního prostředí jako příslušný orgán vykonávající státní správu dle ZEÚ již podněty na podezření vzniku ekologické újmy řešila, veškeré podněty byly nakonec vždy řešeny dle složkových zákonů jako škody na majetku nebo životním prostředí, nejčastěji dle vodního zákona č. 254/2001 Sb., kde je využíván § 42, či zákona o ochraně přírody a krajiny. Řešení podnětů dle jednotlivých složkových zákonů stanovuje i ZEÚ.

Přestože je v současnosti institut ekologické újmy v české praxi téměř nepoužíván a doposud žádná ekologická újma, které by naplňovala definici ekologické újmy ze zákona č. 167/2008 Sb., nevznikla, je v současné době zákon o EÚ novelizován.

Předmětem novelizace ZEÚ bylo ustanovení § 8 zákona upravujícího řízení o uložení preventivních či nápravných. K novelizaci daného paragrafu bylo přistoupeno na základě odůvodněného stanoviska Evropské komise ze dne 27. 4. 2017, v němž České republice vytýká nesprávné provedení čl. 12 a 13 směrnice č. 2004/35/ES. Přestože Česká republika na výtky Evropské komise opakovaně argumentovala ve svých vyjádřeních na podporu české právní úpravy ZEÚ, Komise argumenty nepřijala a požadovala od České republiky zjednatí nápravy svých výtek a zahájila infringementové řízení podle článku 258 Smlouvy o fungování Evropské unie.

Novelizace § 8 ZEÚ na základě výtek Evropské komise o nedostatečném garantování práv nevládních organizací usilujících o ochranu ŽP znamená přeformulování § 8 odst. 1 zákona tak, aby bylo jednoznačné, že uložení preventivních nebo nápravných opatření lze zahájit jak z moci úřední, tak i na základě žádosti nevládních organizací, přičemž oba způsoby jsou rovnocenné. Z titulu účastníka řízení dále vyplývá i možnost využití prostředků soudní ochrany podle zákona č. 150/2002 Sb., soudní řád správní, což původní úprava § 8 taktéž neumožňovala.

Dále jsou v novelizovaném § 8 jednoznačně stanovena všechna oprávnění nevládních organizací zabývajících se ochranou ŽP, která jsou garantovaná směrnicí, což znamená oprávnění požadovat přijetí příslušných preventivních či nápravných opatření a předkládat vyjádření, které souvisí s případy škod na ŽP.

V novelizovaném § 8 je taktéž stanoveno právo nevládních organizací zabývajících se ochranou ŽP stát se účastníkem řízení o uložení preventivních nebo nápravných opatření. Jedinou podmínkou, kterou

bude muset splnit, bude podání písemné žádosti do 8 dnů ode dne sdělení informace o zahajovaném řízení.

Pro usnadnění výkonu uvedeného práva pak nevládní organizace budou moci rovněž požadovat, aby byly předem informovány o všech zahájených řízeních o uložení preventivních nebo nápravných opatření po dobu 1 roku od podání žádosti. Žádost musí být místně specifikována a může být podávána opakovaně. Toto ustanovení je v souladu s Aarhuskou úmluvou součástí i dalších zákonů z oblasti ochrany ŽP.

Návrh paragrafu 8 byl rozeslán poslancům Poslanecké sněmovny v květnu 2018 a poprvé byl Poslaneckou sněmovnou projednáván v září 2018, do Senátu byl návrh zákona postoupen v únoru 2019 a projednán byl v březnu 2019. Prezident zákon podepsal 28. 3. 2019 a schválený zákon byl vyhlášen 9. 4. 2019 ve Sbírce zákonů v částce 44 pod číslem 98/2019 Sb.

Byť při schvalování novelizace § 8 padaly obavy, že by novela mohla poskytnout nevládním organizacím nástroje k blokování výstavby v České republice, nebyly tyto obavy opodstatněné, neboť ZEÚ se vztahuje na činnosti, které již byly realizovány. Nemůže tedy zasahovat do procesu povolování staveb či jiných záměrů.

Za dobu působení ZEÚ doposud nepodaly nevládní organizace, zabývající se ochranou ŽP, žádný podnět na podezření vzniku ekologické újmy, takže pouze čas ukáže, zda po novelizaci § 8 ZEÚ se začnou problematikou ekologické újmy více zabývat.

V závěru příspěvku chci informovat, že MŽP po delší době chystá aktualizaci svých MP a v současnosti provádí revizi stávajícího stavu MP. Vzhledem k tomu, že od doby vydání MP jsou k dispozici nové poznatky nejen v oboru toxikologie a ekologie, ale i ve využívání a využitelnosti sanačních technologií při sanacích starých ekologických zátěží, je potřeba tyto poznatky z praxe promítnout i do platné metodiky. Proto by MŽP rádo navázalo na úspěšnou dřívější spolupráci s odbornými firmami a rádo by rozpoutalo k tomuto tématu odbornou diskuzi, která by byla přínosná pro všechny strany.

Literatura

- [1] [Http://www.mzp.cz/cz/ekologicka_ujma](http://www.mzp.cz/cz/ekologicka_ujma).
- [2] Zákon č. 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a o její nápravě.
- [3] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/35/ES.
- [5] Podklady pro projednání novelizace ZEÚ v PS.

SEKM 3 - PŘEDSTAVENÍ NOVÉHO INFORMAČNÍHO SYSTÉMU

Jan Gruntorád

MŽP OEREŠ, oddělení sanace, Vršovická 65, 100 10 Praha 10, e-mail: Jan.Gruntorad@mzp.cz

Cílem projektu SEKM 3 je vytvořit sadu aplikací a IT služeb pro bezprostřední podporu procesů evidence kontaminovaných míst a hodnocení priorit v procesu managementu starých ekologických zátěží, resp. ekologické újmy, které jsou vykonávány podle české legislativy a pokynů Ministerstva životního prostředí. Software musí být schopen zajistit prezenci dat a GIS podkladů, správu dat, uživatelů, licencí a reporting dat pro resortní, celostátní a mezinárodní povinnosti a statistické účely. Kromě toho, dle zákona č. 183/2006 Sb., o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon), je Ministerstvo životního prostředí poskytovatelem tzv. Územně analytických podkladů, konkrétně se, v případě oblasti starých ekologických zátěží, resp. kontaminovaných míst, jedná o jev č. 64 dle vyhlášky č. 500/2006 Sb., Vyhláška o územně analytických podkladech, územně plánovací dokumentaci a způsobu evidence územně plánovací činnosti. Systém SEKM 3 musí navázat na dosavadní praxi systému SEKM 2 a být datovým skladem a zdrojem podrobnějších informací v rámci Územně analytických podkladů, které MŽP dle citovaného zákona poskytuje.

V této souvislosti nelze opomenout, že se systém SEKM 3 stane též hlavním nositelem projektu 2. etapy Národní inventarizace kontaminovaných míst, která začala v lednu tohoto roku a momentálně běží na mírně upgradovaném systému SEKM 2, který se tak v závěru své funkčnosti dočkal účelu, kvůli kterému byl před cca 10 lety vyvinut.

Předmětem veřejné zakázky bylo:

A. Vytvoření informačního systému SEKM 3 a jeho uvedení do rutinního provozu („Vytvoření Díla“).

Součástí Vytvoření Díla je zejména:

- vytvoření a dodání IS SEKM 3, který se skládá:
 - z potřebného software na straně serveru (Serverový SW),
 - ze standardizované exportní webové služby pro environmentální analytickou platformu MŽP (EAP),
 - webového portálu SEKM 3 (Portál),
 - mobilní aplikace SEKM 3 (Mobilní klient),
 - softwarové platformy SEKM 3 (SPD),
- uvedení IS SEKM 3 do provozu včetně migrace dat z IS SEKM 2 a stávající evidence indicií,
- dodání dokumentace k IS SEKM 3 včetně výstupů úvodních analýz a podrobného návrhu řešení (Detailní specifikace),
- dodání zdrojových kódů IS SEKM 3 tak, aby bylo možné IS SEKM 3 nezávisle rozvíjet,
- udělení výhradní licence k IS SEKM 3.

B. Provozní podpora Díla na dobu neurčitou od předání a převzetí části VZ Vytvoření Díla (dále také jako část „Provozní podpora Díla“).

Výběrové řízení na dodavatele těchto prací vyhrála společnost SYSNET, s.r.o., jejíž zástupce bude v návaznosti na tento referát prezentovat aktuální stav vývoje nového software.

Úkolem mé přednášky je stručné seznámení s projektem a uvedení odborné veřejnosti do procesu migrace dat a licencí ze systému SEKM 2 do SEKM 3, která proběhne koncem tohoto roku.

Ale nepředbíhejme. Podle platného harmonogramu probíhá nyní vývoj aplikace (resp. aplikací), a to v této podobě:

- Webový klient – webová stránka, která nahradí SEKM Editor a SEKM Info ,
- Mobilní klient – mobilní aplikace pro pořizování a úpravu základních dat v terénu (pro anotátory) – bude využita hlavně v rámci procesu inventarizace.

V červenci tohoto roku by měl být k dispozici prototyp a ten by pak měl být až do října 2019 testován a měly by probíhat úpravy aplikací podle výsledků zkoušek a poznatků testerů. **Koncem října by měl být SEKM 2 s definitivní platností vypnutý** a cca jeden měsíc by měla probíhat migrace do SEKM 3 a současně i školení práce se SEKM 3. **SEKM 3 by měl být spuštěn od prosince 2019.**

Pro proces inventarizace proběhla řada jednání a SEKM 3 se částečně požadavkům řešitelů 2. etapy NIKM přizpůsobil. Dílčí upgrade SEKM 2 pro účely inventarizace byl s vývojem SEKM 3 koordinován. Stejně tak je třeba koordinace i ostatních, standardních funkcí SEKM, který musí být plněn jak v procesu odstraňování starých ekologických zátěží vzniklých před privatizací, kde je tato povinnost zakotvena ve společné Směrnici MF ČR a MŽP, tak podle příslušné vyhlášky dané metodickým pokynem MŽP č. 2/2011 a pokynů MŽP v případě odstraňování škod po Sovětské armádě, Operačním programu Životní prostředí a Národním operačním programem. Nikoho nelze při migraci opomenout, všichni uživatelé budou mít stejná práva a možnosti.

Při migraci dat budou již migrována data na nichž probíhá druhá etapa Národní inventarizace.

Evidence kontaminovaných míst v databázi SEKM byla před zahájením inventarizace rozšířena o všechny lokality evidované ministerstvem v rámci poskytování územně analytických podkladů a také o relevantní lokality z tzv. Centrální datové platformy, která byla vytvořena během 1. etapy NIKM. Došlo o navýšení z původních 4 936 lokalit z konce roku 2018 na současných více než 13 000 lokalit. K nim ještě postupně přibývají další záznamy vzniklé po akceptaci indicií z dálkového průzkumu Země, tzn. z dílčího projektu agentury CENIA, který je již součástí 2. etapy NIKM a bude zde na konferenci odborníky z CENIA prezentován, popřípadě další lokality zaznamenané v rámci procesu inventarizace. Aktuální stav záznamů v SEKM 2 se s vypnutím systému stabilizuje a stejné množství se bude migrovat do SEKM 3.

Obdobným způsobem proběhne i migrace uživatelů v administrátorských a anotátorských rolích. Licence pro veřejnost v uživatelské roli „ke čtení“ migrovány nebudou a bude třeba zaregistrovat se do nové aplikace znovu. Důvodem je skutečnost, že v současné době má SEKM několik tisíc uživatelů ze strany veřejnosti, ale reálně si databázi prohlíží jen několik zájemců. Nová aplikace by v další etapě vývoje mohla umožnit prohlížení základních údajů i bez nutnosti registrace nebo by tato možnost mohla být dána v prostředí Geoportálu INSPIRE, kde je už vrstva dat ze SEKM k dispozici ve zkušebním provozu nyní. Jsou však zveřejněny jen nejdůležitější informace o lokalitě s tím, že pokud by někdo z odborné či širší veřejnosti měl zájem o podrobnější data, musí se už znovu zaregistrovat do aplikace SEKM 3.

V období migrace bude cca 1 měsíc pauza, kdy nebude v provozu žádný informační systém. Tento čas bude možné využít z hlediska administrátorů a anotátorů ke školením práce s novým systémem. Školení jsou součástí dodávky společnosti SYSNET, jejich organizace a příjem žadatelů o školení bude přijímat Ministerstvo životního prostředí, odbor environmentálních rizik a ekologických škod. V první řadě budou proškoleni administrátoři a anotátoři projektu NIKM 2, ale v návaznosti na to i další administrátoři a anotátoři z firem a institucí, které se na inventarizaci nepodílejí, ale databázi SEKM naplňovat musí.

Považuji za nutné upozornit na to, že počet hodin školení je omezený a další se zatím neplánují, proto věnujte všichni jichž se to týká velkou pozornost tomuto sdělení. Není to poslední informace o přechodu ze SEKM 2 na SEKM 3. Předpokládáme, že další aktuálnější podrobnosti budou prezentovány na nějaké podzimní konferenci, na webových stránkách MŽP a individuálně se všemi držiteli anotátorských licencí. S nimi nyní jednáme o tom, které licence mají být migrovány. V seznamech licencí jsou momentálně v mnoha případech několikery licence zjevně již neplatné a je na každém z anotátorů rozhodnout o tom, která licence má být migrována. To není případ anotátorů z procesu NIKM 2, jejich licence budou migrovány všechny podle seznamů, které má MŽP k dispozici a byly jim v rámci procesu NIKM 2 v SEKM 2 přiděleny a schváleny.

Aktuálně jistě mnohé z Vás, kteří mají rozpracovány některé záznamy, zajímá, jak se Vás proces inventarizace a přechod na SEKM 3 dotkne. Pro potřeby inventarizace byly bez omezení uvolněny záznamy zpracované do 31. 12. 2015 a pak všechny neaktuální, které byly převedeny do SEKM z databáze Územně analytických podkladů MŽP a Centrální datové platformy. U mladších záznamů žádají anotátoři z procesu NIKM 2 o jejich zpřístupnění superadmina MŽP. Je prováděna kontrola těchto záznamů a tam, kde jsou záznamy tzv. „živé“, tzn., někdo z Vás na nich aktuálně zpracovává záznam, je požadavek odmítnut. Resp. žadatel o tuto lokalitu obdrží kontakt na Vás a bude třeba se dohodnout o tom, kdy bude do tohoto záznamu učiněna poznámka anotátora NIKM 2 o provedení inventarizace. Vaše informace, Vámi vložené do záznamu měněny být nesmí. V rámci systému SEKM 3 bude nakládání s tzv. „živými lokalitami“ zjednodušeno tak, aby už „půjčování“ záznamů k provedení zápisu o tom, že lokalita byla zařazena do inventarizace, nebylo potřeba.

Obecně považujeme za nezbytné ujistit všechny anotátory, kteří záznamy do SEKM zpracovali a zpracovávají, že záznamy do SEKM 2, které jste realizovali, měněny v rámci NIKM 2 nebudou, v případě nejasností bude jednáno v první řadě s Vámi a správcem databáze tak, aby nedošlo ke ztrátě takto vzniklých dat. Anotátoři v rámci procesu NIKM 2 mají pokyn, že záznamy v SEKM 2 mají přednost, tzn., pokud by narazili na duplicitu mezi daty například z ÚAP nebo indicí z DPZ a vyplněným záznamem v SEKM, ponechají záznam ze SEKM.

V rámci migrace pak budou data jen přenesena do SEKM 3. Vzhledem k tomu, že SEKM 3 je strukturně a položkově kompatibilní se SEKM 2, předpokládá se bezztrátový přenos dat.

Nutno pro úplnost informace doplnit, že s ukončením funkčnosti systému SEKM 2 skončí rovněž správa databáze SEKM firmou ProGeo Consulting, s.r.o.

Závěrem bych Vás chtěl požádat o spolupráci při výše naznačených procesech. Dotazy týkající se migrace dat a přenosu licencí, popřípadě další náměty, dotazy apod. prosím směřujte na mou elektronickou adresu: Jan.Gruntorad@mzp.cz.

SYSTÉM EVIDENCE KONTAMINOVANÝCH MÍST SEKM 3

Radka Bezděková, Radim Jäger, Erik Borš

SYSNET s. r. o., Sluneční náměstí 2562/2, 158 00 Praha 5, e-mail: info@sysnet.cz

Informační systém SEKM (Systém evidence kontaminovaných míst) existuje již řadu let. Je využíván různými stranami (Ministerstvo životního prostředí, anotátoři spravující lokality, veřejnost). Plní několik funkcí – slouží pro prioritizaci starých ekologických zátěží před jejich odstraňováním, evidenci sanačních prací, dále jako vstup pro územně analytické podklady či pro informování zájemců z řad veřejnosti atd. Nově slouží také pro evidenci výstupů z projektu Národní inventarizace kontaminovaných míst (NIKM 2).

V současné době je v provozu systém SEKM 2, který je založen na historickém databázovém řešení FoxPro a relační databázi MySQL. Technologie FoxPro není již mnoho let svým výrobcem, společností Microsoft, podporována. Pro anotaci údajů je třeba si na počítač nainstalovat aplikaci SEKM Editor; v případě více anotátorů v jedné firmě je třeba provést instalaci na každém počítači. Pro správce a veřejnost pak slouží SEKM Info, portál přístupný na webové adrese www.sekm.cz. Zde je zobrazena podmnožina údajů obsažených v systému. Současný systém v prostředí rychlého vývoje technologií naráží na svá technická omezení, která neumožňují jeho vývoj v žádoucím rozsahu.

Ministerstvo životního prostředí proto vypsalo veřejnou zakázku na nový systém označovaný jako SEKM 3, který by měl překonat omezení současného systému a splňovat požadavky kladené na moderní informační systémy. Naše společnost, která vyvinula několik agendových informačních systémů v oblasti životního prostředí, vyhrála výběrové řízení na SEKM 3.

Struktura nového systému z uživatelského hlediska bude mít dvě hlavní části:

- SEKM Portál,
- Mobilní aplikace.

Systém jako takový má mnoho dalších částí, nicméně nechceme na tomto místě zabíhat do detailních technikálií, které jsou pro uživatele nezajímavé.

SEKM Portál bude přístupný na současné adrese www.sekm.cz. Bude se jednat o hlavní cestu k prohlížení, editaci i správě dat. Webové prostředí zcela nahradí současnou aplikaci SEKM Editor i webové prostředí SEKM Info. Odpadne tedy nutnost instalovat proprietární aplikaci na počítač a bude možné do systému vstupovat odkudkoliv pouze pomocí platných přihlašovacích údajů (a přístupem k internetu). Vzhled a rozložení prvků bude volně inspirován současným systémem.

SEKM Portál poskytuje uživatelům tyto služby:

- Registrace veřejnosti a prohlížení veřejných informací (obdobně jako doposud), registrace anotátorů (přístup k anotátorským funkcionalitám podléhá schválení administrátorem systému).
- Oprávnění budou dekomponována tak, aby každý uživatel mohl v systému provádět jen ty akce, které může provádět i ve skutečnosti (např. členové inventarizačních týmů nebudou moci odeslat záznam lokality ke schválení; to bude provádět vedoucí inventarizačního týmu). Oprávnění budou přidělována administrátorem systému.
- Práce se záznamy – kromě obecného pohledu se všemi lokalitami budou k dispozici pohledy pro uživatele dle oprávnění (např. pohled s „mojí prací“ pro anotátory, pohled pro vedoucího inventarizačního týmu se záznamy ke kontrole atd.)
 - o Správa měření látek na lokalitě
 - o Evidence staveb a skládek
 - o Správa sanačního procesu – průběh schvalování sanace a rozhodnutí
 - o Lepší práce s přílohami a obrazovým materiálem
 - o Zobrazení záznamu na různých mapových podkladech / vrstvách
 - o Optimalizace výpočtu priority lokality
 - o Přehlednější zobrazení seznamu lokalit podle různých filtrů

- Celková historie změn záznamu
- Exportní služby – data bude možné dle oprávnění uživatele exportovat např. do formátu csv, pdf, json dle zadaných výběrových kritérií
- Notifikační služba v rámci procesu schvalování záznamů
- CMS – publikační služby pro administrátora systému
- Mapové služby – vyhledávání, zobrazení a editace lokalit na různých mapových podkladech
- Sdílení geoprostorových dat – publikace prostorových dat na základě otevřených standardů, jako je Web Feature Service (WFS), Web Map Service (WMS) a Web Coverage Service (WCS) atp.
- Helpdesk – odborná pomoc při řešení problémů s editací lokalit a dalšími službami

Uživatelům bude k dispozici plně funkční testovací prostředí ve stejné verzi jako produkční prostředí (resp. o jednu verzi aktuálnější) pro nácvik práce se systémem.

Prostorová data budou seskupena do vrstev, které budou standardně sdíleny službami podle standardu OGC. V rámci sdílení prostorových dat budou oprávněným osobám zpřístupněny i datové vrstvy Územně analytických podklad (ÚAP). Tato forma sdílení umožňuje on-line připojení různých geoportálů a zpřístupnění prostorových dat SEKM v reálném čase. Nebude tedy nutno pracně exportovat datové vrstvy a čekat na jejich publikaci na geoportálu.

Mobilní aplikace bude sloužit anotátorům k pořizování a editaci základních dat v terénu, bude fungovat i bez přístupu k internetu (offline). Oprávněné osoby (anotátoři) si budou moci stáhnout aplikaci na svoje zařízení. Pro mobilní zařízení je požadován OS Android verze 5.0 Lollipop a vyšší. Referenčním zařízením je desetipalcový tablet střední třídy. Aplikaci bude možné nainstalovat a používat i na zařízeních s jinou velikostí, pouze vzhled aplikace nemusí být v takovém případě optimalizovaný. Pro instalaci a první přihlášení bude nutný přístup k internetu; uživatel si předem online vybere záznamy, na kterých bude chtít pracovat offline, a výřez mapy. Tato data si stáhne prostřednictvím aplikace do lokálního úložiště zařízení. Tato data pak bude moci editovat v terénu i bez přístupu k internetu. Bude možné editovat údaje na úrovni souhrnného formuláře záznamu, dále geografické údaje (bod, polygon) a vkládat fotografie. Takto pořízená nebo modifikovaná data jsou opět ukládána do lokálního úložiště zařízení. V momentě, kdy uživatel bude mít připojení k internetu, dochází k synchronizaci aktualizovaných záznamů. Po dobu mezi stažením záznamu pro offline práci a odeslání jeho modifikované podoby na server bude na záznamu umístěn offline zámek, který znemožní editaci záznamu jiným uživatelem, aby nedocházelo ke konfliktům v datech. Mobilní aplikace nebude podporovat vkládání rozšířených informací k lokalitám (např. skládky, měření, ...) ani proces záznamu (odeslání záznamu ke schválení). Tyto akce bude v případě potřeby nutné provést v SEKM Portálu po úspěšné synchronizaci dat z mobilního zařízení.

Smlouva na nový systém byla uzavřena v září 2018. Zahrnuje vývoj nového systému a dále jeho správu a rozvoj v letech následujících po jeho spuštění. Do konce roku 2018 probíhaly analytické práce, spočívající zejména v:

- analýze současných dat a jejich vztahů, návrhy vedoucí k optimalizaci jejich struktury a návrh migrace. Upozorňujeme na to, že je požadována bezztrátová migrace a jakékoliv změny v datové struktuře uživatelé zpravidla nepoznají, či by měly ulehčit zadávání informací,
- analýze současných i požadovaných procesů, zejména ve vztahu k projektu NIKM 2, kdy bylo navrženo několik úprav pro zjednodušení práce mapovacích týmů a vedoucích mapovacích týmů, a způsob přenosu dat do nového systému,
- návrhu funkcionalit požadovaných zadávací dokumentací,
- podrobné technické řešení nového systému.

V současné době probíhá vývoj systému, konkrétně:

- vývoj jádra systému,
- vývoj funkcionalit Portálu,
- napojení objektů na vzhled (html) ,
- instalace serveru a potřebných komponent,

- kontejnerizace řešení pro snadnou přenositelnost,
- napojení mobilní aplikace a další.

Po dokončení vývoje (na přelomu června a července 2019) bude k dispozici první Prototyp systému SEKM 3 určený k testování. Ten již bude obsahovat funkcionalitu a testovací sadu dat (podmnožinu) ze současného systému. Sada dat nebude nijak aktualizována a bude sloužit výlučně k demonstraci úspěšnosti migrace a testu nových funkcionalit na původních datech. Testování prototypu v této fázi se předpokládá ze strany objednatele, tj. Ministerstva životního prostředí. V případě zájmu je ale možné poskytnout přístup do Prototypu omezenému počtu uživatelů současného systému za účelem zkvalitnění práce se systémem (relevantní připomínky, které nebudou nad rámec projektu, bude možné v této fázi po dohodě s objednatelem zapracovat nebo mohou sloužit jako zdroj budoucích úprav systému). V případě zájmu kontaktujte věcného garanta projektu nebo zástupce naší firmy.

Jak již bylo zmíněno v předchozím příspěvku, v říjnu by mělo dojít k definitivnímu vypnutí systému SEKM 2, následně migraci všech dat k okamžiku vypnutí a školení uživatelů pro práci v novém systému. Školení bude probíhat na školicím prostředí, kde bude k dispozici testovací sada dat. Předpokládáme rovněž vytvoření videomanuálů pro ty, kdo se prezenčního školení nebudou moci zúčastnit. Ty budou k dispozici ve školicím prostředí, přístup bude umožněn na požádání. Spuštění nového systému se předpokládá v prosinci 2019, kdy již bude migrace úspěšně ukončena a uživatelé proškoleni.

Na závěr přikládáme několik ukázek vzhledu nového systému.

Název	Kraj	Katastr	Aktualizováno	Úkol	Stav
Skládka Tylovice Horečky	Zlínský	Tylovice	31.10.2018 11:06:52	SA	schváleno
Smlouv	Olomoucký	Dřemovice u Města Libavá	31.05.2013 15:45:36	SA	rozpracováno
196 U autoserv. - Pavlovská 4	Hlavní město Praha	Libeň	01.12.1997 01:00:00	Očistatapa	neaktuální
Bývalá skládka pesticidů Verušický	Karlovarský	Verušický	07.01.2010 12:56:21	OEREŠ	schváleno
RWE Transgas Net, s.r.o. KS V	Jihočeský	Borkovice	07.12.2010 16:10:21	MF ČR	schváleno
Brno Bohunice - ČS PHM Shell, Vídeňská ul.	Jihomoravský	Štýřice	17.02.2009 17:33:33	OEREŠ	schváleno
Brno H. Heršpice - POCLAIN HYDRAULICS INDUSTRIES s.r.o.	Jihomoravský	Horní Heršpice	03.02.2009 10:46:42	OEREŠ	schváleno
DTS 3121 Lhota u Hranic-Lhota u Hranic	Olomoucký	Lhota u Hranic	12.08.2015 16:15:31	MF ČR	schváleno

Obr. 1: Seznam lokalit

[Souhrn](#) [Mapa](#) [Dokumenty](#) [Stavby](#) [Sanace](#) [Oblasti](#)

≡ Priorita lokality

Kategorie	A1.1	Hodnotil	Ing. Hana Konečná, AZ GEO, s.r.o.
Index	501.7	Dne	10.10.2018
Výrok			
kontaminace je potvrzena; nereprezentuje aktuální zdravotní riziko ani rozpor s legislativou, avšak jde o obecný nesoulad se zájmy ochrany životního prostředí nebo s jinými chráněnými zájmy			
Další doporučený postup			
nápravné opatření žádoucí			

≡ Obecné informace o lokalitě

Identifikátor	44743001	ORP	Vsetín
Kraj	Zlínský		
Pozice (JTSK) X, Y	1142465, 483019 MAPA	Existence analýzy rizik	ANO

Obr. 2: Detail lokality – Souhrn

≡ Rizika

Celková kontaminovaná plocha [m²]	více než 2 000m ²	
Denní počet ohrožených obyvatel	0	
Střety – ohrožení	do 50m	do 2km
zdroje pitné vody, jejich vnější ochr. pásmo	NE	NE
ochranné pásmo přírodního léčivého zdroje	ANO	NE
území CHOPAV	NE	NE
útvary podzemních vod s vodohospodářským významem	NE	ANO
významné odběry povrchových vod	NE	NE
vodní toky třídy čistoty I,2	NE	NE
zemědělská půda	NE	NE
národní park	NE	NE
území CHKO	NE	NE
přírodní rezervace	NE	NE
VKP, přírodní památky	NE	NE
ochranné lesy zvláštního určení	NE	NE
ÚSES	NE	NE
jiné	NE	NE

Slovní charakteristika rizik

RA 2018: Zdrojem kontaminace je vrstva antropogenních navážek odpadu s význ. obsahem skelné dírě. Navážky dosahují mocnosti v prům. 4,2 m, kubatura je 11 840 m³. Plošně byly ověřeny As a B(a)P, bodově byly ověřeny zvýšené obsahy Pb, Hg a Ni. V podzemní vodě nebylo ověřeno významné znečištění. V povrchové vodě jsou zátěž zvýšené obsahy Cd a Ni, v potočních sedimentech nadlimitní hodnoty As, Hg a PAU včetně znečištění pevnými odpady. Významná zdravotní rizika nebyla predikována.

Obr. 3: Detail lokality: Střety – ohrožení

Souhm
Mapa
Dokumenty
Stavby
Sanace
Oblasti

Seznam evidovaných dokumentů

Typ	Rok	Název	Vydal
RA	2015	Rožnov pod Radhoštěm – Tylovice – analýza rizika	AZ GEO, s.r.o
RA	2018	Doprůzkum a analýza rizik – lokalita Tylovice, Rožnov pod Radhoštěm, pozemky Valašského muzea ...	AZ GEO, s.r.o

Rožnov pod Radhoštěm – Tylovice – analýza rizika

Typ	Analýza rizik	Odkaz Č. ASG	321394
Archivní číslo	XYZ	Čj.	123
Vydal	AZ GEO, s.r.o.	Ze dne	15.10.2015
Autor	Ing. Ivo Sebera	Rok	2015
Literární hesla	00000, 15096		

Cílem provedené analýzy rizik bylo posouzení rizik pro lidské zdraví a ekosystémy, navržení koncepce a cílových parametrů či dalších nápravných opatření eliminujících potenciální rizika staré skládky odpadů v Rožnově pod Radhoštěm – Tylovicích. V prostoru předpokládané skládky byl nejprve proveden geofyzikální průzkum, jehož úkolem bylo plošné a hloubkové vymezení skládkového tělesa a vytipování míst pro situování průzkumných vrtů. Vymezení tělesa skládky, tedy hlavní oblasti výskytu antropogenního materiálu, vychází z předpokladu, že charakter uloženého materiálu má různorodé složení (sklo, cihla, stavební suť) – hodnota sledovaného fyzikálního parametru se bude projevovat anomálně vůči okolí a to zejména zvýšenými hodnotami měrného odporu. Z výsledků geofyzikálního průzkumu a následného výpočtu vyplývá, že zájmová kontaminovaná vrstva se rozkládá na ploše cca 3 600 m² a při průměrné mocnosti cca 3 m zahrnuje objem cca 10 800 m³. Při odhadované měrné hmotnosti cca 16 t/m³ ...

Obr. 4: Detail lokality: Dokumenty

PRAKTICKÉ UPLATNĚNÍ VÝSLEDKŮ VÝZKUMU V PRAXI ANEB OD MYŠLENKY K TECHNOLOGII

Petr Beneš¹, Jiří Kamas¹, Martina Siglová¹, Karel Waska¹, Boris Bodáčz², Vlastimil Pištěk¹

¹⁾ EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, e-mail: eps@epsbiotechnology.cz

²⁾ EPS Slovensko, s.r.o., Vlčkovce 110, 919 23 Vlčkovce, e-mail: eps@epsslovensko.sk

Úvod:

Situace v oblasti péče o životní prostředí se nejen v ČR velmi dynamicky vyvíjí. Problematika se průběžně posunuje od akcí velmi rozsáhlých ale technologicky jednodušších, jako byly například kontaminované areály po sovětské armádě, k výzvám menšího rozsahu, ale o to větší technologické náročnosti. Nezbytné je vzít v úvahu i současné společensko-politicko-ekonomické prostředí s jeho tlakem na co nejnižší ceny a je nasnadě, že kvalita, a především efektivita remediačních prací, je naprostou prioritou v případě, že se nebudou uplatňovat dominantně méně efektivní konzervativní řešení (odtěžby a čerpání znečištěných vod) jako to již začínáme spatřovat u mnoha aktuálních zakázek. Naplnění těchto klíčových podmínek je mnohdy právě tím rozhodujícím faktorem, který určí, zda celá akce skončí v „zelených číslech“. Pro subjekty dlouhodobě působící v této oblasti tato situace přináší extrémně silný tlak na inovace, potažmo vlastní kvalitní výzkum na špici současného poznání – uplatnění nových myšlenek. Velmi důležitá je zde úzká spolupráce s výzkumnými centry a renomovanými vysokými školami, nicméně ještě důležitější je schopnost výsledky výzkumu a vývoje nejen naplnit, ale také rychle a efektivně uplatnit v praxi. EPS biotechnology, s.r.o. v současné době řeší více než 13 projektů VaV ve spolupráci s pracovišti světové úrovně jako jsou například: TU Liberec, VŠCHT Praha, UTB Zlín, Univerzita Pardubice, Mendelova univerzita v Brně atd., což představuje i do budoucna významnou perspektivu pro rozvoj společnosti a její setrvání na špici oboru. Cílem tohoto příspěvku je představit několik myšlenek, které byly ve společnosti EPS biotechnology, s.r.o. díky výzkumu, progresivní spolupráci a týmům špičkových praktiků operujících na lokalitách dovedeny až do zdárného praktického využití. Konkrétně budou představeny dva systémy, které svým vysoce inovativním přístupem umožňují efektivní remediaci životního prostředí, případně nakládání s odpadními vodami:

- SNIP – Systém nízkonákladové stimulace aerobních bioremediačních procesů.
- BČOV – Pokročilé bioreaktory pro čištění odpadních vod.

Na těchto příkladech je demonstrováno uchopení vědeckých poznatků praktickým způsobem a jejich převedení do podoby, která je velmi dobře použitelná a využitelná v komerční praxi společnosti zabývající se péčí o životní prostředí.

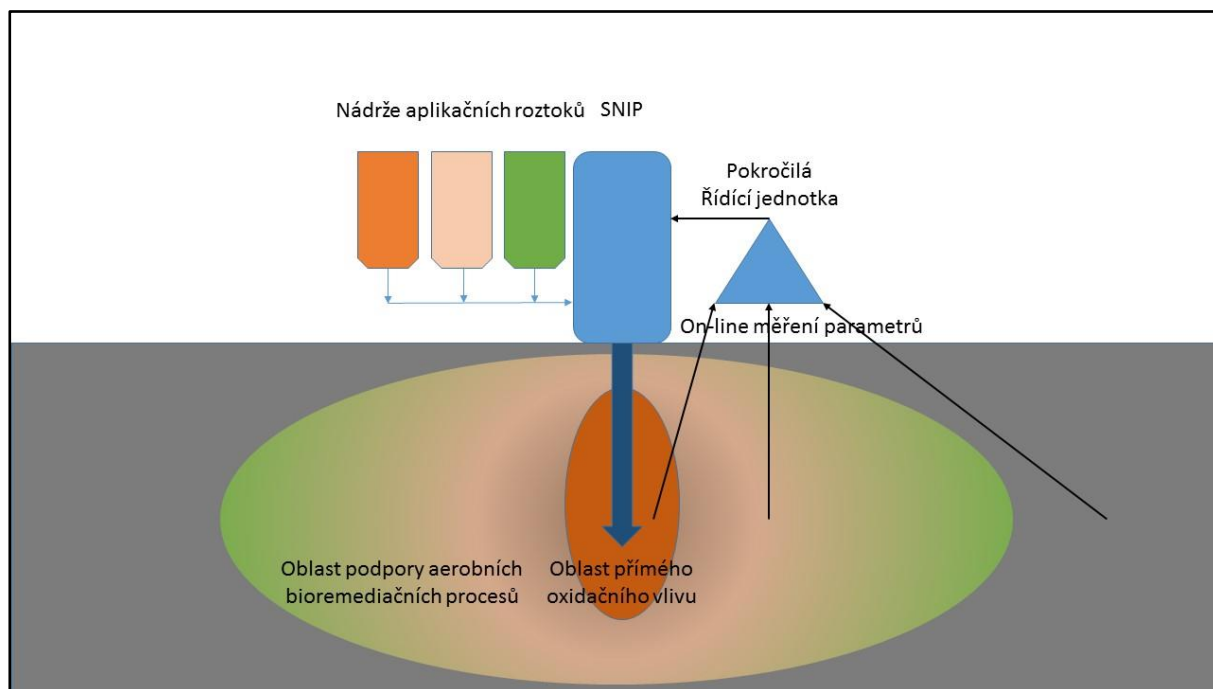
Klíčová slova:

Sanace, kontaminace životního prostředí, ekonomické aspekty, výzkum, upscaling, praktické využití.

Technologie SNIP

Technologie SNIP je založena na základě definování postupů a konstrukce zařízení pro nízkonákladovou, vysoce efektivní dodávku kyslíku pro aerobní bioremediační procesy opírající se o efektivní mikrobiální konsorcia. Technologie je založena na aplikaci látek s vysokým potenciálem uvolňování kyslíku, jako jsou kapalné či tuhé peroxidy. Kapalné peroxidy mohou být ve specifických a pečlivě řízených koncentracích použity jako vnášedle kyslíku do horninového prostředí prostřednictvím aplikačních hydrogeologických objektů. Pevné peroxidy mohou sloužit jako aditivum kyslíku v rámci podpovrchových náplňových bariér. Hlavním benefitem bylo nalezení vhodných postupů aplikace těchto alternativních zdrojů kyslíku tak, aby došlo k synergii oxidačního efektu přímého odstranění kontaminantů v bezprostřední blízkosti bodu aplikace a stimulace aerobních metabolických procesů mikroorganismů s bioremediačním potenciálem díky zvýšené dodávce kyslíku v širším okolí. Výsledkem je nízkonákladová intenzifikace biologického odstranění organických i některých anorganických kontaminantů jako jsou například ropné uhlovodíky, BTEX, PAU, CIU, MTBE, ftaláty případně některé varianty znečištění sloučeninami dusíku v širokém okolí aplikačního bodu. Finálním cílem byla konstrukce komerčně uplatnitelného technologického celku v podobě funkční jednotky a metodiky pro aplikaci vnášedla kyslíku a nezbytný on-site monitoring. Pro zdárné

dosažení cíle byl klíčový rámec poznání mikrobiologické roviny probíhajících dějů. Nezbytná byla analytická a mikroskopická podpora, která umožnila detailní pochopení chování, kvantifikaci a popis vitality a viability specifických mikrobiálních konsorcií s významným bioremediačním potenciálem. Dále byl v rámci technologie implementován systém kontroly intenzity oxidace v místě zásaku a byla ověřena možnost cílené dotace živin pro ještě intenzivnější dvoustupňovou podporu bioremediačních procesů. V rámci nasazení jednotky se tak otevřel široký prostor pro nápravy závadného stavu životního prostředí i v místech, kde doposud nebylo z ekonomického či technologického hlediska možné podobné technologie aplikovat.



Obr. 1: Schematické znázornění principu technologie SNIP

Inovativnost:

Inovativnost řešení spočívá v přímém zacílení na snížení provozních nákladů techniky, ale i optimalizaci samotného základního principu podporované *in situ* biotechnologie cílenou dodávkou vnášeče kyslíku a dalších nezbytných komponent pro podporu mikrobiální aktivity. Tedy využití podceňované části biotechnologií v aplikacích, kde dlouhodobě dominují spontánní procesy. V neposlední řadě je zásadní velmi kompaktní uspořádání systému, které zajišťuje jeho vysoký stupeň mobility, a tedy snadnou, případně i dočasnou, použitelnost i v lokacích s nevhodnými predispozicemi pro výstavbu konvenčních sanačních technologií – celá jednotka může fungovat zcela autonomně bez připojení k externím sítím.

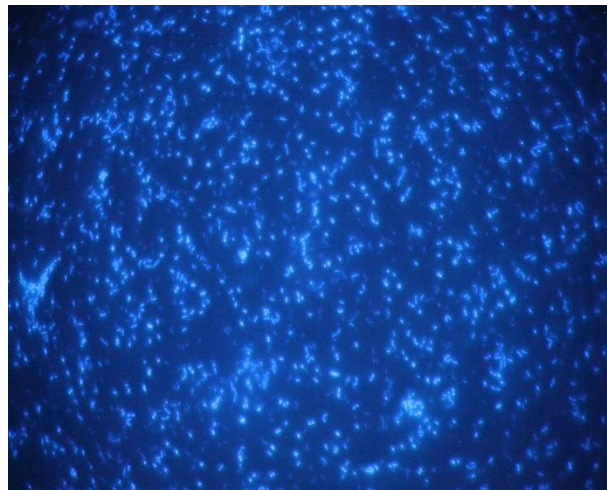
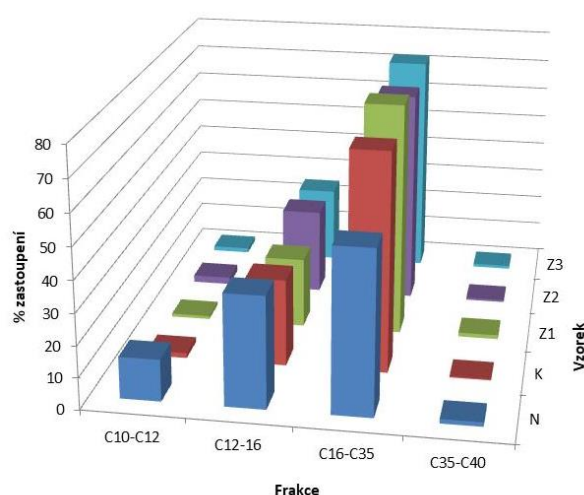
Výsledky SNIP

V průběhu testování jednotky SNIP byla sledována biodegradační aktivita bakteriální populace, a to nejen přes nepřímé parametry, ale i přímým analytickým stanovením obsahu ropných uhlovodíků. Po ukončení testů byly odebrány vzorky jak pevné, tak kapalně matrice a odeslány ke stanovení C₁₀-C₄₀ metodou GC/FID do akreditované laboratoře. Pevné matrice byly odebrány ze třech míst – z místa vstupu oxidačního činidla, ze středu systému a z konce, který byl nejdále od injeckáže oxidantu. Z kapalně matrice byl připraven (po její homogenizaci) jeden směsný vzorek.

Za celou dobu provozu bylo v rámci pravidelného doplňování C-zdroje do systému přidáno 62 g nafty, která sloužila mikroorganismům jako jediný zdroj uhlíku a energie. Výslednou bilanci vstupu a výstupu bylo zjištěno, že za dobu provozu systému, tedy 78 dnů, bylo **odbouráno 41,15 g nafty, což představuje cca 66 % dávkovaného množství**. Ačkoliv se samozřejmě nedá uvažovat o tom, že by se denně odbourávalo stejné množství kontaminantu, bylo provedeno určité přiblížení, ze kterého vyplynulo, že průměrná denní spotřeba nafty, vyjádřená jako C₁₀-C₄₀ se pohybovala na hodnotě kolem

0,57 g C₁₀-C₄₀/ 24 hod (vztaženo na celý systém). Je zapotřebí zohlednit, že dávkování probíhalo kontinuálně, nikoli najednou na počátku testu.

Na následujícím obrázku je znázorněno procentuální zastoupení jednotlivých frakcí ropného znečištění ve vzorcích (vzorky Z1, Z2, Z3 a K) a ve vzorku nedegradované nafty (vzorek N), která byla používána jako jediný zdroj uhlíku a energie (viz obr. 2).



Obr. 2a.: Procentuální zastoupení jednotlivých frakcí ropných uhlovodíků u vzorků zemin (Z1, Z2 a Z3) a u vzorku kapalné matrice odebrané ze systému (K) na pozadí rozboru frakcí nedegradované nafty (vzorek N). **2b.:** Fluorescenční fotografie bakteriálního konsorcia degradérů ropných uhlovodíků (barvení DAPI).

Z výsledků je patrné, že jednotka SNIP prokázala vysokou funkčnost z hlediska odstranění simulované kontaminace ropnými uhlovodíky. Byly optimalizovány řídicí algoritmy pro aplikaci oxidantů a byla detekována metabolicky aktivní mikrobiální konsorcia vykazující vysokou degradační efektivitu. Jejich studiem a popisem se společnost EPS biotechnology, s.r.o. bude nadále zabývat a stanou se součástí rozsáhlé firemní sbírky mikroorganismů, která je neustále rozšiřována.

Technologie BČOV

Technologie spočívá ve vysoce inovativním stavebnicovém modulu (modulový biofilmový reaktor) osazený specifickými biologickými kulturami umožňujícími rozklad škodlivých látek v odpadní vodě. Zařízení je primárně zaměřeno na odstraňování sloučenin S a N, ale není vyloučeno ani jeho použití vůči jiným typům kontaminantů. Technické řešení modulu spočívá v biofilmovém mikrobiálním konsorciu uchyceném na nanovlákněném nosiči, což umožňuje intenzivní osídlení prostoru reaktoru aktivní degradační/transformační mikroflórou. Celkový efekt tohoto uspořádání je zásadní zvýšení odolnosti mikroorganismů vůči podmínkám vnějšího prostředí a především významné zrychlení probíhajících biologických dějů, včetně degradace/transformace nežádoucích látek. To ve svém důsledku přináší možnost zvýšení látkové či hydraulické kapacity čistírenské technologie, eventuálně vede ke zmenšení rozměrů finálního zařízení.

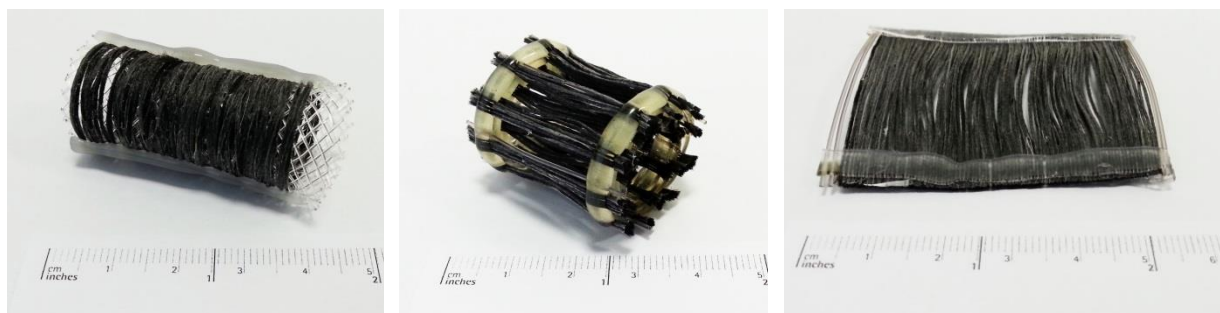
Další zcela zásadní inovací je princip oživení vlastního bioreaktoru, a to jak při zahájení provozu, tak i v jeho průběhu. Náběhový čas bioreaktorů (ať už při jejich uvedení do provozu nebo po nutných technologických odstávkách) je poměrně dlouhý v důsledku nutnosti vytvoření stabilního a kooperujícího biofilmového konsorcia. Díky přímé aplikaci předem připravených inokul vhodné mikroflóry, případně výměnou celých prostorových uspořádání kompozitních nanovlákněných nosičů za jiné, předem aktivně oživené v externím biologickém reaktoru, dojde k významnému zkrácení času, kdy bioreaktor není v režimu maximálního výkonu. Stejně tak i v situacích, kdy v prostoru reaktoru dojde k přemnožení mikroorganismů (ucpávání náplně, tlakové ztráty, neprůchodnost reaktoru), případně když převáží nedegradující mikroorganismy nad degradujícími, je možnost výměny části či celé náplně s předem připraveným biofilmem degradující mikroflóry jasnou výhodou.

Unikátnost technologie spočívá ve využití snadno přemístitelného modulového reaktoru s obsahem aktivní biologické náplně (biofilmové konsorcium specializovaných mikroorganismů) a nových

materiálů na bázi nanovláknenných prvků, jež slouží jako nosič biofilmu mikroorganismů s vhodnými rozkladnými či transformačními schopnostmi.

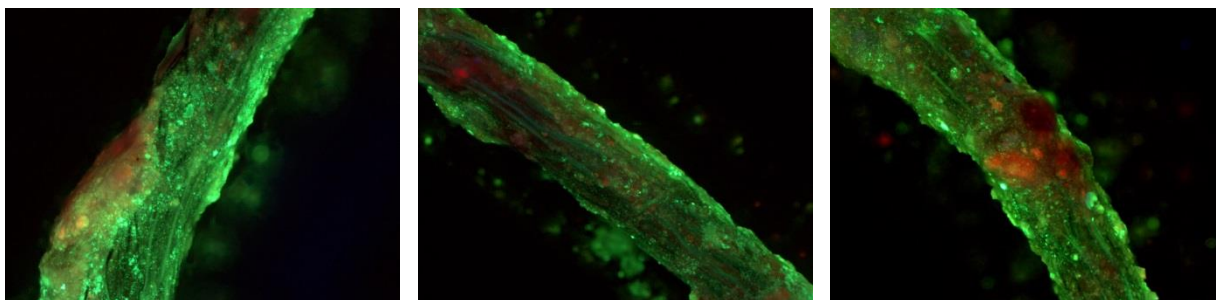
Vyvinutý biologický modul BČOV může být použit díky své obměnitelné biologické náplni pro řešení celé řady problémů jako např. k dočišťování odpadních průmyslových vod po průchodu ČOV (tak, aby byly splněny emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod), k intenzifikaci čistírenských procesů (např. simultánní desulfurizace a denitrifikace) nebo k dekontaminaci specifického znečištění, s nímž si konvenční čistírenská technologie není schopna poradit nebo které negativně ovlivňuje aktivitu aktivního kalu apod. (typicky např. některé perzistentní organické látky). Biologický modul pracující na bázi biofilmu degradujících či transformačních mikroorganismů je možné využívat buď jako 1.) součást ČOV vhodným zakomponováním tohoto prvku přímo do technologické linky anebo jako 2.) samostatný prvek s využitelností např. na lokalitách se znečištěnou podzemní vodou, na skládkách odpadů pro čištění skládkových výluhů apod. Díky vysoké míře flexibility je možné variabilní modulární systém pružně rozšiřovat či upravovat podle aktuálních potřeb a charakteru kontaminace daného typu čištěné vody.

Flexibilita systému je dána především možností zařazení modulu do různých sekvencí v procesu čištění, případně selekcí různorodých funkčních mikrobiálních konsorcií (jež se mohou měnit dle nastavených provozních parametrů modulu a přítomnosti různých kontaminantů). Díky této flexibilitě se systém vyznačuje vysokou variabilitou umožňující čištění širokého spektra kontaminovaných vod. Nanovláknenné struktury využívané v bioreaktoru jsou připravované na TU Liberec, s níž je EPS biotechnology, s.r.o. v dlouhodobé aktivní spolupráci. Nosiče biofilmu na bázi nanovláken jsou považovány za struktury s podstatně vyšší schopností mikrobiální kolonizace než je tomu u jiných konvenčních materiálů. V laboratorích společnosti EPS proběhla v nedávné minulosti série experimentů zaměřená na testování a výběr nejvhodnějších parametrů biofilmových nanovláknenných nosičů využitelných v biologických sanačních technologiích. Typ nosičů zvažovaný pro účely projektu je ve většině případů složen z konstrukčního prvku (lešení neboli podpurné kostry), na kterém je navinuta nit pokrytá nanovláknem. Na níže uvedených fotografiích je zobrazeno několik typů nosičů s různým prostorovým uspořádáním.



Obr. 3: Různé typy nanovláknenných nosičů z hlediska jejich prostorového uspořádání [*]

Vhodné prostorové uspořádání nanomateriálové matrice je zásadní pro funkčnost navrženého modulového systému. Optimalizace jednotlivých parametrů musí být vždy provedena v závislosti na konkrétním typu kontaminované vody a druzích mikroorganismů, které determinují metabolickou aktivitu i vlastní strukturu mikrobiálních biofilmů fixovaných na tyto nosiče biomasy. Toto řešení umožňuje intenzivní osídlení maximálně aktivním, kompaktním biofilem, což zajišťuje zvýšení jeho robustnosti a především významné zrychlení probíhajících biologických dějů, tedy biodegradace či biotransformace nežádoucích látek. To mimo jiné ve svém důsledku vede jednak k možnosti zvýšení rychlosti zapracování biologického modulu a jednak ke zvýšení celkového průtoku znečištěných vod modulem.



Obr. 4: L&D snímky mikrobiálně osídlených nanovláken [*]

Výsledky BČOV

Využití nanomateriálových nosičů

Realizované zkoušky prokázaly celou řadu pozitivních vlastností použitých nanomateriálových nosičů biomasy:

- Z hlediska tlakové ztráty se v případě nanonosičů jako náplně do biofiltračních reaktorů jeví jako výhodná přítomnost podpůrné polyuretanové konstrukce (cylindrický a vícesvazkový typ nosiče), jelikož významně zvyšuje mechanickou odolnost dané tvarové varianty nosiče nanovláken, dále zvyšuje mezerovitost náplně a snižuje tlakové ztráty v zařízení.
- Při interakci vláken s destilovanou a reálnou (kontaminovanou) vodou nebylo pozorováno významnější ovlivnění nanovláken. U nosných vláken nebylo pozorováno nabobtnání. Aplikace nanovláken do vodního prostředí (kontaminovaného nebo nekontaminovaného) se tak jeví jako bezproblémová.
- Kvantitativní analýza adherovaných mikroorganismů prokázala, že nejvyšší počty bakterií se v uvedeném časovém období navázaly ve formě biofilmu na planární nosič, v těsném sledu s nosičem cylindrickým a vícesvazkovým.
- Kvalitativní analýza neodhalila žádné významné rozdíly mezi jednotlivými typy nosičů.

Praktické nasazení

V rámci zátěžových testů realizovaného biofilmového reaktoru byla **potvrzena vysoká denitrifikační aktivita** aktivovaného kalu z ČOV Litvínov, za současné schopnosti využívat redukované sírné sloučeniny přirozeně se vyskytující v tomto typu OV.

Tab. 1: N-NO_3 – specifická rychlost denitratace ($\text{N-NO}_3 \rightarrow \text{N-NO}_2$) jednoho miligramu N-NO_3 jedním gramem testované mikrobiální kultury za hodinu E – úplná denitrifikace (tj. $\text{N-NO}_3 \rightarrow \text{N-NO}_2 \rightarrow \text{N}_2$)

	N-NO_3	S^{2-}	S/N	E	rsp N-NO_3
	mg/l	mg/l		%	mg/g.h
Konfigurace 1	33	13,0	0,1625	93,94	2,66
Konfigurace 2	35	9,7	0,1250	99,80	2,82
Konfigurace 5	40	13,7	0,1700	33,00	2,46

Výsledky kolonizačních testů potvrdily **schopnost mikroorganismů osídlit nanovláknenné nosiče** ve vysoké koncentraci a dobrém fyziologickém stavu.

Ve sbírce mikroorganismů společnosti EPS biotechnology, s.r.o. se v současné době nacházejí **4 bakteriální taxony s potvrzenou schopností autotrofní denitrifikace.**

Závěry

V příspěvku byly představeny dva rozličné přístupy k nápravě závadného stavu životního prostředí. Jeden je založen na cílené a precizně řízené dodávce oxidantů – vnášečů kyslíku do horninového prostředí pro stimulovanou aerobní bioremediaci a druhý spočívá ve využití vysoce utilizovaných nanovláken ve výkonném biofilmovém reaktoru pro čištění specifických odpadních vod. Oba principy, přestože před několika lety existovaly pouze na papíře či v hlavách akademických pracovníků, se díky R&D činnostem ve společnosti EPS biotechnology, s.r.o. podařilo nejen zvětšit do racionálního měřítka, ale především technologicky uchopit způsobem, který umožňuje nasazení zmíněných postupů

v reálné komerční rovině. Došlo tak k rozšíření portfolia nabízených služeb společnosti o technologie, které podléhají ochraně duševního vlastnictví a společnost je nabízí jak koncovým zákazníkům se zájmem o jejich využití B2C, tak v rámci spolupráce s jinými subjekty na bázi B2B. Jsme přesvědčeni, že zaváděním a především využíváním podobných principů s vysokou účinností a efektivitou v remediační praxi jsme schopni výrazně zlepšit možnosti péče o životní prostředí nejen v České republice, ale i v zahraničí, kde EPS biotechnology, s.r.o. intenzivně otevírá nové cesty spolupráce.

Poděkování:

Práce vznikla za podpory MPO v rámci projektu: *Systém nízkonákladové stimulace aerobních bioremediačních procesů CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_018/0005039 a Výzkum a vývoj metod čištění průmyslových odpadních vod CZ.01.1.02/0.0/0.0/16_084/0010271, *Ve spolupráci s TU Liberec Ing. Mgr. Lukáš Dvořák, Ph.D. Oddělení nanomateriálů v přírodních vědách.*

GEOCHEMICKÉ ASPEKTY NASAZENÍ ELEKTROCHEMICKÉ PODPORY REDUKTIVNÍ DECHLORACE CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ

Jaroslav Hrabal, Vendula Cencerová

MEGA a.s. Drahoňov 1452/54, 190 00 Praha 9,
e-mail: jaroslav.hrabal@mega.cz, vendula.cencerova@mega.cz

Abstrakt

Elektrochemické procesy jsou založeny na schopnosti nabitých částic migrovat v elektrickém poli, popřípadě na změně jejich valenčního stavu na elektrodách. Vhodným využitím stejnosměrného proudu v horninovém prostředí je možno upravit fyzikálně chemické podmínky prostředí a lépe tak využít potenciál některých *in situ* sanačních metod. Smyslem výzkumu geochemických pochodů elektrochemické podpory je samotné pochopení procesu interakce stejnosměrného proudu s kolektorem a využití dat pro zvýšení efektivity sanačního procesu, a to nejen ve smyslu účinnějšího či rychlejšího odstranění kontaminace, ale také ve vazbě na snížení finanční náročnosti. Specifickou cestou je podpora remediačních vlastností železa, zvláště nZVI, pomocí stejnosměrného elektrického pole.

Klíčová slova

Elektrochemická podpora, halogenované kontaminanty, reduktivní dehalogenace, sanace

Úvod do geochemie exogenních procesů

Nosnou sloučeninou celého geochemického systému přírodních exogenních pochodů je voda. Voda má celou řadu unikátních vlastností, které určují chování horninové matrice i biogenní složky. Jejimi základními vlastnostmi je vysoká dielektrická konstanta, vysoké povrchové napětí a vysoká tepelná kapacita. Přírodní vody obsahují rozpuštěné látky, z nichž některé mají redukční nebo oxidační vlastnosti. Vzniká tak geochemická rovnováha mezi rozpouštědlem (voda), rozpuštěnými látkami a horninovou maticí. Změnou těchto podmínek dochází i ke změně chemizmu vody. Významnou proměnou prostředí je alkalita, která je v přírodních vodách většinou funkcí sumy $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ a OH^- . Geochemický systém tak má jistou setrvačnost a dokáže do určité míry pufrovat přírodní oscilace nebo antropogenně vyvolané změny.

Další velmi důležitou složkou přírodního geochemického systému je železo. Je to nejrozšířenější přechodný kovový prvek a druhý nejrozšířenější kov na Zemi. Železo patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-orbitalu (vyznačuje se nejvyšší vazebnou energií ze všech známých prvků). Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Fe^{2+} a Fe^{3+} , sloučeniny Fe^{4+} jsou velmi nestálé a nemají praktický význam. Sloučeniny Fe^{5+} a Fe^{6+} se využívají jako velmi silná oxidační činidla. V přírodě se vzácně vyskytuje i ryzí železo (ve vulkanitech). V oxidačních podmínkách je stabilní železo ve valenčním stavu Fe^{3+} , v redukčních podmínkách pak ve valenčním stavu Fe^{2+} , běžné jsou i minerály obsahující společně Fe^{2+} a Fe^{3+} . Změny valenčního stavu Fe jsou vedle oxidace organické hmoty hlavním procesem, který v přírodě generuje elektronový transfer. Při oxidaci jsou elektrony generovány a při redukci spotřebovávány.

Hlavní geochemické parametry a stabilita prostředí je určována pH a oxidačně redukčním potenciálem. Stabilita pH v přírodních vodách je vymezena karbonátovým systémem a výměnnými reakcemi jílových minerálů. Kyselost přírodního prostředí je stanovena koloběhem CO_2 a bazicita pak rozpouštěním a zvětráváním vápencových a silikátových hornin. V případě Eh je rezervoárem oxidační kapacity nejen samotný kyslík (v atmosféře a rozpuštěný ve vodách), ale též oxidované látky (např. dusičnany). Redukční kapacita je určována především odumřelou organickou hmotou a také redukovánými látkami (např. sulfidy).

Elektrochemické procesy jsou běžně používány v průmyslové praxi, především v oblasti metalurgie a povrchových úprav (galvanika, elektroforéza). Jsou založeny na schopnosti nabitých částic migrovat v elektrickém poli, respektive na změně jejich valenčního stavu na elektrodách. Elektrická pole nízkých intenzit se však běžně vyskytují i v horninovém prostředí a hrají významnou roli například v procesu

zvětrávání sulfidických minerálů. Uměle vytvořené elektrické pole, tedy dotace elektronů do horninového prostředí, způsobuje specifické geochemické procesy, které mohou být využity pro eliminaci některých typů antropogenních zátěží.

Elektrický odpor zvodnělého prostředí v podstatě určuje obsah rozpuštěných látek v podzemní vodě, tedy i maximální předanou proudovou hustotu, tj. množství elektronů, které lze do horninového prostředí předat při určitém elektrickém napětí. Na elektrodách pak při překročení tzv. praktického rozkladového napětí dochází k elektrolýze vody. Na katodě při redukci vody vznikají hydroxidové ionty, které zvyšují pH až na 13 a na anodě vznikají protony, které pH snižují. Tímto procesem se zvyšuje konduktivita vody a teoreticky snižuje elektrický odpor prostředí, což umožňuje zvýšení proudové hustoty v elektrickém poli.

Podmínky nasazení elektrochemické podpory *in situ* sanačních technologií

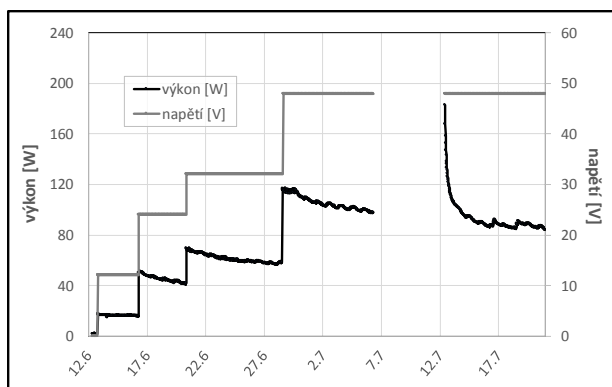
Technické podmínky nasazení technologie se odvíjí především od fyzikálně chemických podmínek lokality. Technologie je funkční v dostatečně elektricky vodivém prostředí, reálně tedy pouze ve zvodnělém horizontu, přičemž prakticky je ověřena i funkčnost při zapojení elektrod do vzájemně hydrogeologicky izolovaných kolektorů. Výskyt hydrogeologických izolátorů a poloizolátorů není limitující. Elektrický odpor prostředí a použité napětí definuje rozteč elektrod pro dosažení potřebné proudové hustoty. Hodnota optimální proudové hustoty je základní know-how celého systému a v podstatě byla validována exaktně na základě celé řady pilotních experimentů i výsledků plnoprovozních sanací na lokalitách s nejrůznějšími geologickými podmínkami. Design systému se odvíjí i od výkonu komerčně dostupných AC/DC měničů. V současné době máme k dispozici návrhový SW, který s akceptovatelnou mírou nejistoty definuje základní parametry technologie. Jelikož jsou používány anody ocelové, dochází k jejich degradaci v závislosti opět na nastavené proudové hustotě. Na základě chemizmu zvodně, hydrogeologických poměrů lokality a dalších parametrech jsme schopni predikovat nejen dobu obměny anod, ale i potřebu dotace nZVI do kolektoru, jejich dávku a dobu reaktivity.

Reálné výsledky na lokalitách

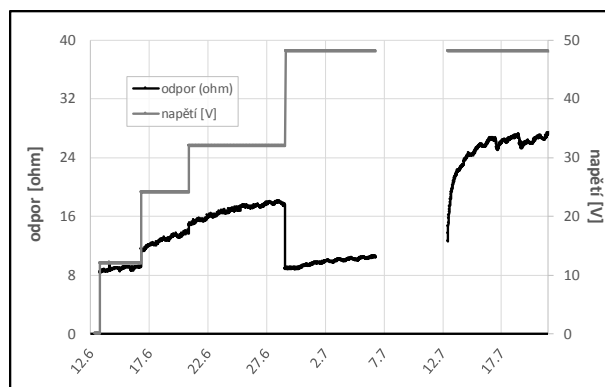
Od roku 2009 bylo za spolupráce a.s. MEGA a TUL provedeno několik desítek sofistikovaných laboratorních experimentů (reaktorové a kolonové testy) v jednoduchých systémech i v systémech s reálnou podzemní vodou a kontaminací tvořenou ClE nebo Cr. V laboratorních podmínkách však nelze zcela postihnout procesy probíhající v reálném horninovém prostředí. Provozní aplikace byly úspěšně nasazeny v průlinově dobře i omezeně propustných horninách kvartéru, puklinově propustných horninách krystalinika i křídý ve slínovcovém vývoji. Ověřena byla různá geometrie elektrodových polí a dokonce i instalace elektrod do hydrogeologicky oddělených kolektorů. V jednom případě byla s velmi dobrými výsledky ověřena i reaktivace již nefunkčních náplní reaktivních bran v podzemní těsnící stěně. Byl proveden i experiment zaměřený přímo na změny geochemie podzemních vod a reakce horninové matrice na dotaci stejnosměrného proudu. Metoda elektrochemické podpory byla od roku 2009 nasazena již na 16 lokalitách v ČR a Švýcarsku, z toho na 6 lokalitách jako nosná sanační metoda, přičemž v současné době se připravují další aplikace.

Monitoring sanace inovativními technologiemi se většinou plně soustředí na popis změn koncentrací hlavního kontaminantu a již není věnována pozornost geochemickým změnám v horninovém prostředí. Společnost MEGA a.s. se snaží sledovat a vyhodnocovat změny vyvolané aplikací nZVI a jeho elektrochemické podpory na geochemický systém horninového prostředí poněkud komplexněji. Reálné chování systému elektrochemické podpory na lokalitách je odlišné od chování teoretického.

Dotace elektronů by měla vést k elektrolýze vody, ke zvýšení její mineralizace, snížení elektrického odporu horninového prostředí a tím ke zvýšení předaného náboje. Tento základní předpoklad však není obecně naplněn. Pro objektivní sledování základních fyzikálních parametrů (napětí a předané proudové hustoty, popřípadě konduktivity, pH a ORP) je nezbytná automatizace měření, respektive odečty v co nejkratším intervalu, jinak nelze objektivně dokumentovat změny prostředí. Na následujícím obrázku je vyhodnoceno měření napětí a výkonu systému v hodinových intervalech na lokalitě bez aplikovaného nZVI při postupném zvyšování napětí.

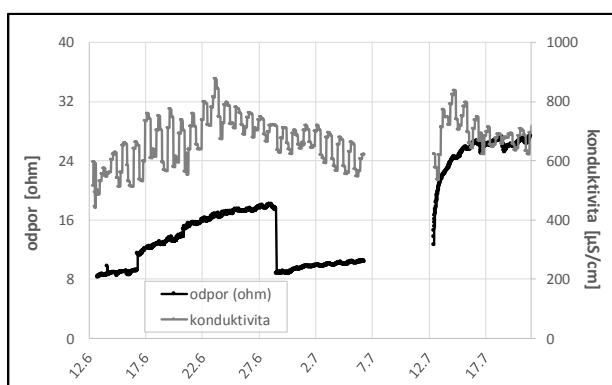


Obr. 1: Základní údaje o provozu polygonu



Obr. 2: Změna odporu prostředí v systému

Při zvyšování napětí dochází ke skokovému zvyšování výkonu, avšak dobře patrný je pozvolný pokles výkonu při vyšších napětích. Při přerušení provozu pak po opětovném zapojení vyšších napětí (v tomto případě 48 V) dochází v prvních hodinách provozu vždy k prudkému poklesu předaného výkonu. Na obrázku 2 je výkon systému přepočten na odpor horninového prostředí. Provedené měření dokládá spíše nárůst elektrického odporu horninového prostředí při zvyšování napětí. Velmi zajímavý je efekt prudkého zvýšení elektrického odporu prostředí při vyšších napětích v prvních hodinách provozu. Při porovnání vývoje konduktivity podzemní vody ve vrtu s instalovanou anodou a elektrického odporu prostředí (obrázek 3) se opět nepotvrzují teoretické předpoklady. Konduktivita stoupá se zvyšujícím se elektrickým odporem prostředí.



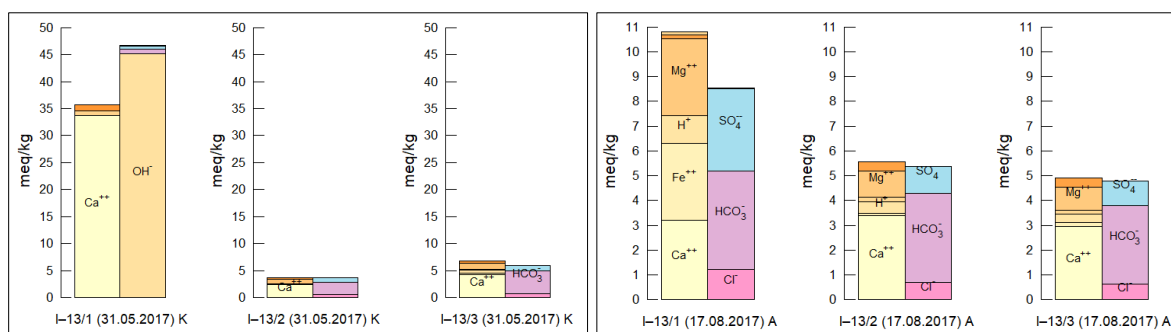
Obr. 3: Porovnání vývoje elektrického odporu prostředí a konduktivity podzemní vody

Interpretace dosažených výsledků není zcela jednoznačná. Je třeba zohlednit efekt obětované anody, tedy její degradaci (snížení anodové plochy, vliv krusty oxidů Fe na ocelové elektrodě), zvýšení obsahu Fe ionů a produktů elektrolýzy vody v okolí elektrod a další změny geochemie podzemní vody zvláště při vyšších proudových hustotách. Ze získaných dat lze dovodit, že horninové prostředí se částečně chová, v přeneseném slova smyslu, jako kondenzátor. Při zapojení DC proudu dokáže, pravděpodobně fyzikálními procesy, pohltit část předaného náboje na povrchu minerálů. V současné době stále nemáme k dispozici dostatek relevantních dat z lokalit pro vyhodnocení vlivu DC proudu na různé typy sedimentů, nicméně lze dovodit pozitivní vliv fylosilikátů na tento efekt. Obecně byl pozorován intenzivnější pokles předaného DC proudu po zapojení systému v méně propustných horninách. Následně dochází k elektrochemickým reakcím s podzemní vodou i s horninovou maticí v nejbližším okolí elektrod, kdy je za jistých podmínek aktivováno rozpouštění a srážení minerálů a významná změna geochemie podzemní vody. Elektrochemické reakce i akumulace elektronů na horninové matici pak mohou být využívány pro remediační efekt.

Studium ovlivnění geochemických podmínek akviferu bylo provedeno na lokalitě s přirozeně vyšší mineralizací podzemní vody typu Ca/HCO_3 [2]. Princip terénního experimentu spočíval v použití relativně vysokých proudových hustot (napětí až 60 V) a studiu změn chemizmu podzemních vod

v katodovém a anodovém prostoru. Pomocí měřicího přístroje WTW Multi 3430 připojeného na průtočnou celou bylo provedeno několik kol kontinuálního měření změn fyzikálně chemických parametrů (pH, Eh, konduktivita a teplota) při čerpání podzemních vod z vrtů zapojených jako katody a anody. Byla čerpána podzemní voda z úrovně 1 m nade dnem vrtu až do ustálení měřených parametrů (od 30 do 90 minut) a v průběhu čerpání byly z každého vrtu odebírány tři vzorky pro stanovení úplného chemického rozboru vody. První vzorek byl odebrán ihned po zahájení čerpání, druhý po ustálení parametrů a třetí na konci čerpání. Při čerpání tedy docházelo k odebrání podzemní vody ze stvolu vrtu a jeho obsypu (kontakt s elektrodou) a následně k transportu podzemní vody z okolí vrtu, čímž byla čerpána podzemní voda z větší vzdálenosti od elektrody (0,5 a 1 m) a sledovány tak byly prostorové změny v horninovém prostředí. Výsledky fyzikálně-chemického monitoringu byly následně vyhodnoceny spolu s výsledky úplných chemických rozborů vod, analýzami nascentní krystalické fáze a s výsledky geochemického modelování.

Vývoj změn chemického složení je nejpřehledněji pozorovatelný na sloupcových diagramech (obr. 4 a 5). Na grafech s chemickým složením roztoků přepočtených na meq/kg bylo ponecháno automatické měřítko z důvodu snadné čitelnosti jednotlivých sloupců, spolu s reálným množstvím jednotlivých složek v roztoku je výška sloupců zavádějící a pro celkový přehled je nutné sledovat hodnoty na osách.



Obr. 4 a 5: Vývoj chemizmu podzemních vod při čerpání na katodě (K) a anodě (A)

Na katodě bylo plánováno čerpání do ustálení pH ze 13 na 7, které by odpovídalo neovlivněné vodě před zapojením elektrického proudu. Během kontinuálního čerpání pH nekleslo pod 8,5, a to ani po hodině a půl čerpání. Po zahájení čerpání došlo k nárůstu pH s kulminací do 1 minuty s následným postupným poklesem, intenzita poklesu byla určována množstvím generovaných hydroxylových iontů v závislosti na předaném náboji. Na základě toho bylo předpokládáno, že pH je na hodnotě 8,5 neustále udržováno dotací hydroxylových iontů, které jsou i při vypnutém DC poli během monitoringu doplňovány z okolního horninového prostředí. Chemickou nerovnováhu v roztoku potvrdily i odebrané vzorky vod, které měly při měření v terénu pH o téměř jednu a půl jednotku škály vyšší než tytéž vzorky při následné analýze v laboratoři. Zásadně se měnil i redoxní potenciál a došlo k mírnému poklesu konduktivity měřené bezprostředně po odběru a v laboratoři. V čase od odběru vzorků do zpracování analýz docházelo ke krystalizaci minerální fáze, což bylo doprovázeno barevnými změnami (vysrážením minerální fáze – kalcit, oxihydroxidy Fe) v odebraném vzorku vody.

Na anodových vrtech nedocházelo k tak velkým změnám, jako na katodových. Po zapojení elektrického proudu dosahovalo pH do dvou minut od zapojení čerpadla stabilní hodnoty 7, což odpovídalo hodnotě před zapojením proudu na lokalitě. Nemělo na něj vliv ani upravování hodnot napětí na zdroji. Hodnota konduktivity se na polygonu před zapojením elektrického proudu pohybovala v rozmezí 500 až 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a po zapojení proudu se její hodnoty pohybovaly v rozmezí 400 až 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na začátku každého čerpání došlo ke zvýšení konduktivity (přibližně o 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$), které způsobovalo rozpuštění železo, které se dostávalo do vodného prostředí vlivem degradace anody. Ostatní hodnoty byly srovnatelné s hodnotami před zapojením elektrického proudu.

Příklady reálných aplikací

Elektrochemická podpora reduktivní dehalogenace CIE probíhá i bez dotace nZVI, avšak jen na některých lokalitách a v poměrně omezené míře. Obecně pouze v případě dostatečného obsahu Fe v podzemní vodě nebo v horninové matici obohacené sloučeninami Fe^{3+} schopnými redukce Fe^{2+} v DC poli. Splněny musí být i určité hydrogeologické podmínky. Nascentní vodík i iony Fe vznikají na anodě, nicméně jejich prostorový remediační dosah není obvykle příliš velký. Na většině lokalit je tak pro zdárný průběh elektrochemické podpory reduktivní dehalogenace nutno injektovat nZVI, ovšem ve významně menším množství oproti aplikacím bez elektrochemické podpory. Princip reduktivní dehalogenace je obecně znám, je třeba zajisti hydrogenaci pozic obsazených atomy Cl^+ a tyto redukovat na Cl^- . Oxidací Fe teoreticky vzniká větší podíl nascentního vodíku oproti elektronům. Potenciál oxidace Fe pro dehalogenaci CIE tak nemůže být plně využit bez dalšího přísunu elektronů. Tento proces může být teoreticky příčinou vyšší efektivity elektroremediace. Dalším procesem je pravděpodobně i možnost zpětné redukce nově vznikajících sloučenin Fe^{3+} a jejich opětovná oxidace.

Závěr

Elektrogeochemické procesy jako nový prvek sanačních technologií mohou mít značný aplikační potenciál, a to nejen v případě sanace CIE. Lze je nasadit i na lokalitách se složitými geologickými podmínkami, kde je hydraulický zásah neefektivní nebo nespolehlivý. Jedná se však o poměrně sofistikovaný systém, kde úspěšná realizace předpokládá dokonalé zvládnutí managementu sanace a jeho optimalizaci na konkrétní podmínky lokality, které se navíc dynamicky mění při zapojení elektrického pole i při aplikaci pomocných reagentů. V případě sanace CIE lze elektrogeochemickými procesy podstatně urychlit nejen dobu nutnou na průběh reduktivní dechlorace, ale také významně snížit potřebnou dávku pomocných reagentů – především finančně nákladného nZVI. To vede k celkovému zlevnění sanačního zásahu. Využít lze i další prokázané efekty. Provozně významné je urychlení transportu nZVI i produktů jeho oxidace v elektrickém poli a zajištění homogenní distribuce nZVI v požadovaném prostoru potlačením agregace částic. Vhodným uspořádáním elektrod lze urychlit migraci nebo naopak stabilizovat částice v předem zvoleném místě. Tohoto efektu lze například využít při provozu geochemických reaktivních bariér, které mohou v některých lokalitách provozně spolehlivě nahradit hydraulické bariéry. Významná je i podpora bioty schopné degradace CIE (především síran redukujících bakterií), avšak jen při vhodných proudových hustotách.

Elektrogeochemické procesy umožňují i efektivní aplikaci méně reaktivních částic železa (mikroželezo, makroželezo), jelikož se zde uplatňuje synergické působení dodávaných elektronů a rozpouštěných částic železa. Tento proces je nejlépe uplatnitelný v geochemických bariérách nebo při intenzifikaci provozu nebo oživení již nefunkčních reaktivních bran na bázi makroželeza.

Na základě studia vlivu elektrochemické podpory sanace na chemismus saturované zóny a dosahu působení stejnosměrného elektrického pole bylo zjištěno, že na probíhající procesy nelze striktně pohlížet jako na běžné elektrochemické nebo geochemické redoxní děje. V elektrochemických systémech, např. galvanických článcích, se anoda oxiduje, katoda redukuje a výměnu elektronů zprostředkovává vodivý elektrolyt. V celém prostoru dochází k homogenní chemické reakci mezi elektrodami a elektrolytem a redukováná látka se vysráží na katodě. V geochemických systémech probíhá výměna elektronů mezi redukovanou a oxidovanou látkou přímo, a to bez dotace elektronů zvenčí s vyrovnanou elektronovou bilancí, tudíž se předpokládá rovnováha mezi oxidačním a redukčním procesem [1].

V případě dotace stejnosměrného proudu do horninového prostředí přes ocelové elektrody byly přírodní procesy narušeny nejen porušením rovnováhy přísunem elektronů, ale i rozpouštěním anody a srážecími reakcemi v okolí elektrod. Saturovaná zóna horninového prostředí je navíc významně ovlivněna prouděním podzemních vod, které vzhledem k orientaci elektrod ke směru toku podzemních vod urychluje nebo zpomaluje výsledný efekt sanace. V ovlivněném horninovém prostředí docházelo k interakcím elektronů nejen na elektrodách, ale i s horninovou maticí, a to ve významné úrovni, což vedlo ke zvýšení vnitřního odporu polygonu.

Poděkování

Tato práce byla realizována za podpory Technologické agentury ČR v rámci výzkumného projektu TH03030374 „Pokročilé real-time řízení sanačních technologií“.

Literatura

- [1] HRABAL J., NOSEK J. (2014): Použití elektrického proudu k sanaci lokalit kontaminovaných organickými látkami. Závěrečná zpráva projektu TAČR TA01021304. MEGA a.s., Stráž Pod Ralskem.
- [2] CENCEROVÁ V., HRABAL J. (2018): Studium vlivu in-situ sanace stejnosměrným elektrickým polem na chemismus podzemních vod, Sborník Inovativní technologie, Ekomonitor.

IN SITU SANAČNÍ APLIKACE OPTIMALIZOVANÉHO nZVI S ELEKTROCHEMICKOU PODPOROU NA LOKALITĚ KONTAMINOVANÉ CHLOROVANÝMI UHLOVODÍKY

Jaroslav Nosek^{1,2}, Tomáš Pluhař², Ondřejka Vološčuková², Kristýna Marková²

¹⁾ AQUATEST a.s., Geologická 4, 152 00 Praha 5, e-mail: nosek@aquatest.cz

²⁾ Technická univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály pokročilé technologie a inovace, Studentská 2, 461 17 Liberec 1

Abstrakt

Příspěvek se zabývá hodnocením pilotní aplikace nového typu nZVI s označením STAR DC od výrobce NANO IRON, s.r.o. na lokalitě kontaminované chlorovanými uhlovodíky (CIU). Složení nanoželeza STAR DC je optimalizováno pro použití se systémem elektrochemické podpory (patent 304152, vlastník MEGA a.s. a TUL), kdy jsou při výrobě použity méně náročné technologické postupy, což se pozitivně odráží na nižší ceně produktu. V rámci pilotní aplikace bylo aplikované nZVI dále povrchově modifikováno detergentem za účelem zvýšení migračních schopností, zlepšení kontaktu s kontaminací a krátkodobému zvýšení antibakteriálních vlastností celého kombinovaného sanačního systému, které však mělo v dlouhodobém horizontu vést k nárůstu mikroorganismů rozkládajících CIU. Pilotní aplikace byla provedena na lokalitě Spolchemie a.s. – Mrak 5C s kontaminací tvořenou převážně TCE a *cis*-1,2-DCE. Kromě monitoringu fyzikálně-chemických parametrů vody a koncentrací sledovaných kontaminantů včetně produktů dechlorace, byl na lokalitě prováděn také mikrobiální monitoring za účelem sledování bakteriálních vlivů. Výsledky sanace prokázaly, že kombinovaný přístup a nový typ modifikovaného nZVI je vysoce efektivní. Po dobu jeho aktivní fáze klesly koncentrace sledovaných CIU o více jak 75 % (při stálé koncentraci CIU na nátok do polygonu), včetně odpovídajícího nárůstu produktů dechlorace. Z pohledu vlivu na mikroorganismy byl pozorován pouze přechodný negativní efekt následovaný rychlým návratem na předaplikační hodnoty, přičemž z dlouhodobého pohledu kvantita sledovaných mikroorganismů dokonce narostla.

Klíčová slova

Sanace horninového prostředí, chlorované uhlovodíky, nanoželezo, elektroredukce, mikroorganismy

Úvod

Zájmová lokalita se nachází v areálu podniku Spolchemie a.s. – Ústí nad Labem, kde společnost AQUATEST a.s. provádí průzkumné a sanační práce k odstranění staré ekologické zátěže vzniklé důsledkem dlouholeté chemické a hutní výroby a nešetrného zacházení s nebezpečnými látkami. Kontaminaci budov, nesaturované zóny a PV tvoří chemické látky, se kterými se v historii tohoto chemického závodu nakládalo – zvláště CIU, aromatické uhlovodíky, nepolárními uhlovodíky a kovy (převážně rtuť). Negativní dopad měla také výroba pryskyřic, netěsná kanalizace a úniky při manipulaci a skladování výrobních produktů. Hlavním kontaminantem jsou CIU, zejména TCE, PCE a DCE, kdy DCE na lokalitě vzniká postupnou dechlorací více-chlorovaných CIU.

Popis lokality

Geologické poměry: Zájmové území je součástí Českého masivu a spadá do mostecké pánve, na jejíž hranici zasahují sedimenty české křídové pánve a vulkanické terciérní horniny. Podloží Spolchemie je terciérního a křídového stáří. Geologický profil lokality byl vymezen do 15 m hloubky od povrchu terénu a je zaměřen zejména na kontaminovanou část horninového profilu (tj. cca v hloubce 7–8 m p. t.), která odpovídá profilu pilotního testu. Nejspodnější zmapované vrstvy jsou tvořeny druhohorními křídovými prachovci až jílovci. Severním směrem od zájmového území se nacházejí i polohy tufitických jílu. Podloží celé jižní oblasti mraku 5 je tvořeno křídovými prachovci až jílovci. Od severu k jihu se mocnost tufitických jílu zmenšuje. Nadloží křídových sedimentů tvoří jíly. Nad polohami křídových pískovců a terciérních jílu se nachází kvartérní terasa řeky Bíliny tvořena fluvialními sedimenty. Kvartérní terasa se dle petrologického profilu vrtu RW5-52 nachází přibližně 12,3 až cca 3 m p. t. Terasa dosahuje v zájmovém území mocnosti přibližně 9 m. Báze terasy je tvořena jílovitými štěrky, štěrkopisky a bazickými valouny o velikosti 15–20 cm. Místy se v hlubších

partiích terasy vyskytují jílové proplástky. Směrem do nadloží se zrnitost klastických sedimentů snižuje. Přibližně od 7,5 do 3 m p. t. (ověřeno i petrologickým profilem vrtu PV-124) se vyskytují partie hnědorezavých jílovitých písků s menšími valouny bazických hornin nebo křemene. Spráše, které běžně v okolí překrývají kvartérní terasu, nebyly ve vrtech RW5-52 a PV-124 zjištěny. Antropogenní navážky lze díky demolici historické zástavby najít až do hloubky kolem 3 m pod terénem. Tyto sedimenty jsou zastoupeny především písčitými hlínami s úlomky betonu a cihel. Povrch tvoří beton o mocnosti 40–55 cm, místy hrubozrnný navezený štěrk [2].

Hydrogeologické poměry: Hladiny PV se v zájmové oblasti pohybují v intervalu 1,7 – 3,6 m p. t., tedy v tělese navážek. Naražená HPV je na mraku 5 obecně v intervalu 2,8 – 6,2 m p. t., ustálená HPV pak 3,0 – 4,0 m p. t. Zájmová oblast dosahuje vyšších hladin, než jsou běžné na mraku 5, což je dáno blízkostí vrtů k řece Bílině (tedy ke spodní erozní bázi odvodňované oblasti) a hloubkou i typem vrtů, kdy zejména mělčí úzkoprofilové vrty mohou být fixovány na mělčí kvartérní zvodeň, která místy dosahuje výrazně vyšší úrovně než hlubší kvartérní zvodeň. Generelní horizontální směr proudění PV je JV k řece Bílině. PV v zájmové oblasti je pravděpodobně drénována částečně také skrytými výrony do Klišského potoka. Přirozené proudění PV je zřejmě ovlivněno i základy zbořených budov, kanalizacemi, starými šachtami apod. Dotace kolektoru srážkovými vodami je v zájmové oblasti významně omezena překrytím téměř celé plochy betonovou vrstvou, čímž je také zmírněno vymývání reziduální kontaminace z nesaturované zóny. PV do zájmové oblasti přichází zřejmě zejména vsakem dešťové vody nad areálem závodu. Tato voda pak migruje přes celý závod až k zájmovému území. Koeficient hydraulické vodivosti dosahuje v hloubkách 3,5 – 5,5 m pod terénem hodnot v řádu 10^{-4} m/s. Dle karotážních měření provedených na vrtech RW5-52 a PV-124 je ve svrchní části tohoto horizontu silný přítok vody a ve spodní části je naopak přibližně 80 % této vody drénováno pryč z vrtu. Směrem do podloží kvartéru se propustnost snižuje cca o 2 řády na 10^{-6} m/s. V této poloze je dle karotážního měření drénováno cca 10 % horizontálního proudění PV. Chemismus PV je obecně silně ovlivněn technologickými postupy výroby v halách a budovách areálu Spolchemie. Dalším aspektem působícím na chemismus je systém sanace PV. Oxidačně-redukční *in situ* aplikace chemických činidel ovlivňují jak fyzikálně-chemické parametry, tak chemické složení podzemních vod. Základní chemický typ podzemní vody je na zájmovém území Na-Ca-Cl-SO₄ [2].

Typ kontaminace: Hlavním kontaminantem na testovacím polygonu je trichloretylen (TCE), druhotně tetrachloretylen (PCE). Přesný původ kontaminace nelze určit. Výskyt TCE je v zájmové oblasti velice pravděpodobně spojen se strojními dílnami, kde se v minulosti TCE využíval jako odmašťovadlo strojních součástí. Strojní dílny se nacházejí cca 40 m severním směrem (tj. proti směru proudění podzemní vody) od zájmového území [1].

Rozsah kontaminace: Pro vymapování vertikální distribuce kontaminace horninového prostředí byla při budování polygonu použita metoda ECO-MIP vyvinutá společností AQUATEST a.s. Tato metoda je levnější variantou komerčně využívané metody MIP, kdy jsou pomocí penetrační soupravy při vytváření úzkoprofilových vrtů (průměr 63 mm) odebírána neporušená vrtná jádra (průměr 40 mm) a pomocí přístroje Ecoprobe 5 je v nich měřena kontaminace. Tímto způsobem bylo na vrtech testovacího polygonu zjištěno, že převážná část kontaminace CIU je situována v intervalu 5–7 m p. t. Do tohoto intervalu byla následně koncentrována injekce nZVI tak, aby byly zastiženy nejvíce kontaminované horizonty.

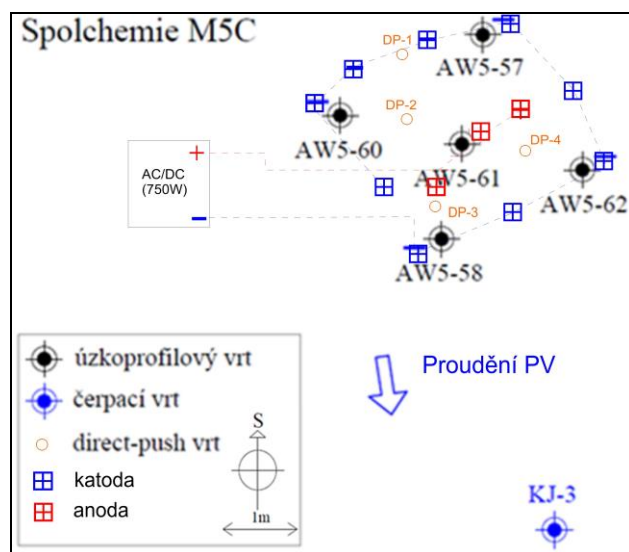
Metodika monitoringu

HPV byla měřena pomocí elektronického hladinoměru výroby NPK EuropeMfg. s.r.o., Uhřínov, model G30, a to vždy před odběrem vzorků PV z jednotlivých vrtů na zájmovém území. Odběr vzorků PV byl realizován po ustálení fyz.-chem. parametrů, které byly během čerpání kontinuálně měřeny. Pro čerpání kontaminované PV bylo použito peristaltické čerpadlo SolinstTM, voda byla z výstupu čerpadla vedena do průtočné cely, ve které byly umístěny sondy pro měření fyz.-chem. parametrů. Tyto byly měřeny pomocí multifunkčního přístroje YSI Professional, kdy byla měřena teplota, pH, ORP, rozpuštěný kyslík a konduktivita. Laboratorní analýzy byly prováděny v akreditované laboratoři společnosti AQUATEST a.s. V odebraných vzorcích PV byly stanovovány následující parametry:

koncentrace jednotlivých ClU, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , celkové Fe a produkty degradace ClU (methan, ethan a ethen). Pro TUL byly odebírány vzorky PV za účelem sledování vlivu na biologické oživení pomocí real-time PCR analýz.

Uspořádání na lokalitě

Monitorovací systém testovacího polygonu je tvořen úzkoprofilovými vrty AW5-57, AW5-58, AW5-60, AW5-61, AW5-62. Na nátoku/odtoku do/z polygonu jsou situovány dva širokoprofilové vrty (průměr 160 mm): AW5-33 (nátok) a KJ-3 (odtok). Úzkoprofilové vrty jsou vystrojeny PP pažnicí o vnějším průměru 32 mm a vnitřním 25 mm. Jednotlivé části pažení jsou svařeny natupo. Všechny úzkoprofilové vrty mají první 2 m od terénu pažnici plnou, zbylá část pažnice je až na dno vrtů perforovaná. Vrty jsou ukončeny PP zátkou. Obsyp vrtů je realizován filtračním pískem o zrnitosti 0,5 mm, a to až do výšky 1,8 m p. t. Následuje 20 cm poloha jemnějšího křemičitého písku s frakcí 0,2 mm (interval 1,8 – 1,6 m p. t.), zbývající interval 1,6 – 0 m p. t. je zaizolován směsí cementu s příměsí bentonitu.



Obr. 1: Uspořádání na testovacím polygonu: Spolchemie a.s. Mrak 5C. Vrt AW5-33 je situován mimo vyobrazenou oblast na sever proti směru proudění PV.

V minulosti bylo na vrtu AW5-61 provedeno hydrokarotážní měření, jehož výsledkem bylo zjištění, že nejvyšší rychlosti proudění PV zájmovým územím jsou v hloubkovém intervalu 4,5 – 6,8 m p. t. V horizontu 3,5 – 4 m p. t. proudí PV omezeně. Od 7 m p. t. až na bázi vrtu je proudění velice omezené a voda zde oproti horizontu 4,5 až 6,8 m p. t. prakticky stagnuje.

Systém podpory nZVI pomocí stejnosměrného (ss) proudu

Princip metody podpory nZVI pomocí ss proudu spočívá v dotaci elektronů do horninového prostředí pomocí ss proudu o vhodné proudové hustotě, která musí překračovat tzv. praktické rozkladové napětí, tj. dochází k rozkladu vody. Synergickým působením proudu, částic nZVI a přírodních částic dostupného Fe v horninové matici je významnou měrou umocňován efekt redukčních procesů. V okolí katody dochází k nárůstu pH až na 14 a k poklesu Eh k hranici stability vody. Hlavním přínosem metody je však „konzervace“ povrchu částic železa před předčasnou oxidací a podstatné prodloužení životnosti reagentu. Dosahováno je tak hlubších redukčních podmínek po delší dobu (Hrabal a kol., 2013). Metoda podpory nZVI ss proudem je chráněna patentem 304152 (Způsob *in situ* sanace horninového prostředí kontaminovaného škodlivými chemickými sloučeninami), jehož vlastníkem je MEGA a.s. a Technická univerzita v Liberci.

Na polygonu bylo použito hvězdčité uspořádání elektrod s centrální anodovou linií tvořenou třemi elektrodami. Všechny elektrody byly tvořeny ocelovými tyčemi (průměr 20 mm) instalovanými přímo do horninového prostředí. Při spuštění systému byl výkon měniče cca 550 W a v průběhu sanace

docházelo k jeho poklesu důsledkem pasivace a rozpouštěním anod. Rozpouštění anod je přirozeným jevem, kdy je systém v režimu tzv. „obětované anody“ a při dlouhodobějších sanacích musí být anody obměňovány. V rámci prezentovaného pilotního testu nebyly anody měněny.

Aplikace NZVI

Byly využity dva způsoby injektáže suspenze NZVI: a) metoda direct-push do čtyř nevystrojených aplikačních sond DP-1 až DP-4 do třech horizontů (5, 6 a 7 m p. t.); b) tlaková injektáž do úzkoprofilových vrtů AW5-57, AW5-60, AW5-61. Celkem bylo aplikováno 20 m³ vodné suspenze s dispergovanými 60 kg NANOFE STAR DC, 1 kg detergentu a 1 kg LiCl (stopovač). Jednotlivá aplikovaná množství do každého vrtu (sondy) jsou uvedena v následující tabulce.

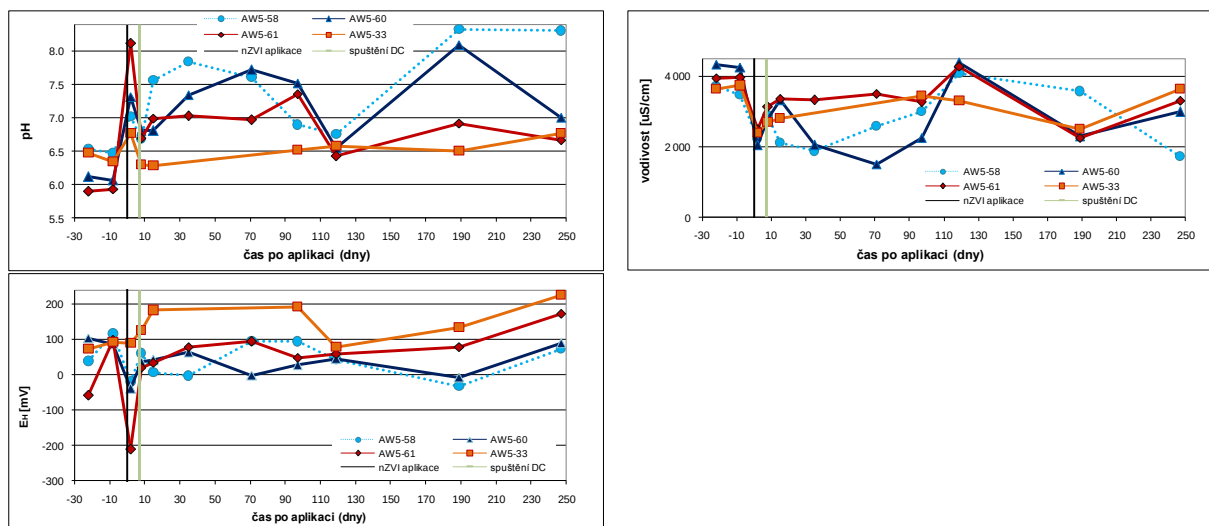
Tab. 1: Aplikovaná množství suspenze nZVI do vrtů

	Direct-push sondy				Tlaková injektáž		
Horizont (m p. t.)	DP-1	DP-2	DP-3	DP-4	AW5-57	AW5-60	AW5-61
5 m	2	1,7	1,5	1,5	3,3	3,3	2,3
6 m	0,8	0,8	0,6	0,6			
7 m	0,5	0,5	0,3	0,3			

Pro infiltraci nZVI do horninového prostředí byla koncentrovaná zásobní suspenze s nZVI (20 % hm.) ředěna vodou z vodovodního řádu na aplikační koncentraci 3 g/l. Takto připravená suspenze byla tlakově zasakována pomocí čerpadla HP10/80 (pracovní tlak 10–40 MPa), a to přímo do direct-push sond a přes tlakové zhlaví do úzkoprofilových sond.

Výsledky

Fyzikálně-chemické parametry: V průběhu pilotního testu bylo realizováno 8 monitorovacích kol, z toho dvě kola byla provedena před aplikací nZVI do horninového prostředí. V rámci monitoringu byly měřeny fyz.-chem. parametry, základní chemismus a koncentrace CIU, plynných produktů dechlorace a bylo sledováno bakteriální oživení na všech vrtech polygonu. V dalším textu jsou prezentovány výsledky pro čtyři vybrané vrty reprezentující nátok do polygonu (AW5-33), vrt s aplikovaným nZVI v blízkosti katody (AW5-60), vrty z anodové linie uprostřed polygonu (AW5-61) a vrt reprezentující odtok z polygonu (AW5-58).

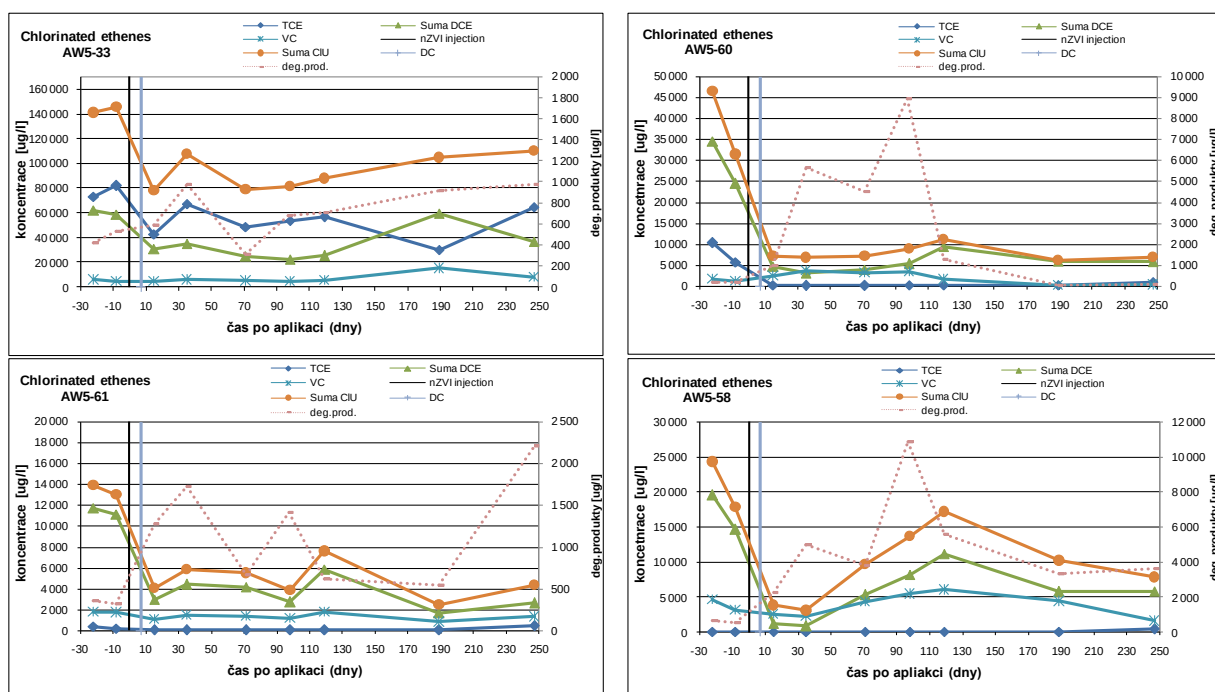


Obr. 2: Fyz.-chem. parametry vybraných vrtů

Po aplikaci došlo během prvních 20 dnů od aplikace k rychlému razantnímu snížení Eh, které se následně vracelo k původním hodnotám. Přesto měřené Eh na všech vrtech uvnitř polygonu odpovídalo více redukčním podmínkám než ve vodě na nátok (vrt AW5-33), a to o cca 200 mV. Vliv aplikovaného Fe a elektrického systému lze dále pozorovat na vývoji pH, které oproti původním hodnotám vzrostlo o 1–2. Po 120 dnech lze pozorovat návrat pH k původní hodnotě, což bylo také

dáno vypnutím elektrického systému v důsledku místních technologických omezení. Po opětovném spuštění elektrického systému lze v blízkosti katod pozorovat návrat do hlubších redukčních podmínek. Aplikací suspenze nZVI o nižší mineralizaci došlo k naředění PV, což vedlo k rychlému snížení měřené vodivosti v monitorovacích vrtech. V průběhu aktivní fáze nZVI a elektrického systému byly v PV redukovány sírany, což mělo také za následek snížení měřené vodivosti ve vrtech (tento efekt byl také potvrzen laboratorními analýzami).

Koncentrace CIU: Hlavními kontaminanty mraku 5C jsou především TCE, DCE a VC. V menší míře také PCE. Ve vrtu AW5-33, který slouží jako kontrolní pro monitoring kontaminace na vstupu do polygonu, je nejvíce zastoupen TCE. TCE v tomto vrtu zaujímá v sumě CIU cca 55% podíl, 40 % připadá na obtížněji odbouratelný 1,2-cis-DCE (dále jen DCE) a zbytek na vinylchlorid (VC). V ostatních monitorovaných vrtech zájmového polygonu se podíl DCE v sumě CIU pohybuje v intervalu 70–80 % a cca 10–15 % tvoří VC. Z pohledu sanace a efektivity aplikované metody je toto kritický faktor, kdy je pro rozklad DCE (a VC) nutná vyšší reaktivita materiálu a řádově delší čas reakce oproti TCE.

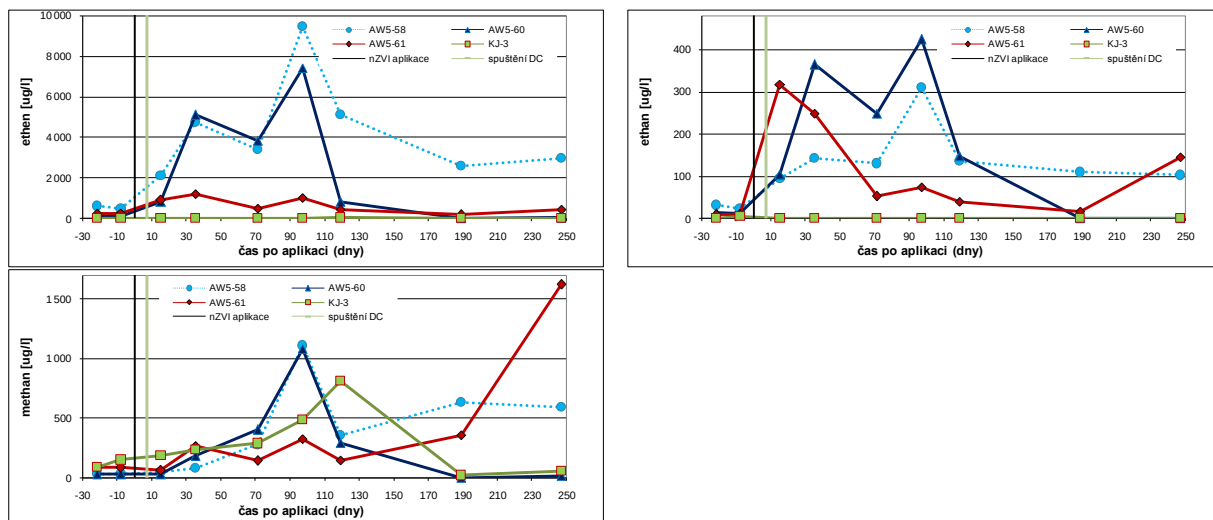


Obr. 3: Koncentrace sledovaných CIU a produktů dechlorace

S výjimkou vrtu AW5-33 (kontrolní vrt na nátok) došlo na všech vrtech k poklesu kontaminace ihned po aplikaci. PCE prakticky není ve vrtech polygonu zastoupeno, z toho důvodu není v grafech prezentováno. Přítomné TCE velmi rychle reaguje s aplikovaným činidlem a ve všech pracovních vrtech klesá hluboko pod sanační limit. Zbývající DCE a VC degradují dle očekávání pomaleji, avšak velmi dobře reagují na aplikované činidlo (hlavně DCE) a jejich koncentrace rychle klesají a po dobu monitoringu jsou na cca 25 % počátečních koncentrací. Tento trend je o něco horší ve vrtu AW5-58 (kam nebyly aplikovány Fe částice), který se nachází na okraji polygonu a natéká do něj více kontaminované vody, která neprochází přes vybudovanou geochemickou bariéru. Přesto i v tomto vrtu lze pozorovat vysoké koncentrace produktů dechlorace, které jsou důkazem probíhajícího rozkladu kontaminace. Při hodnocení výsledků je nutné uvažovat i to, že ošetřená oblast je po celou dobu monitoringu masivně dotována z okolí novou přitékající kontaminací (viz vrt AW5-33). Bez odstranění zdroje kontaminace CIU nelze očekávat trvalé vyčištění místa polygonu.

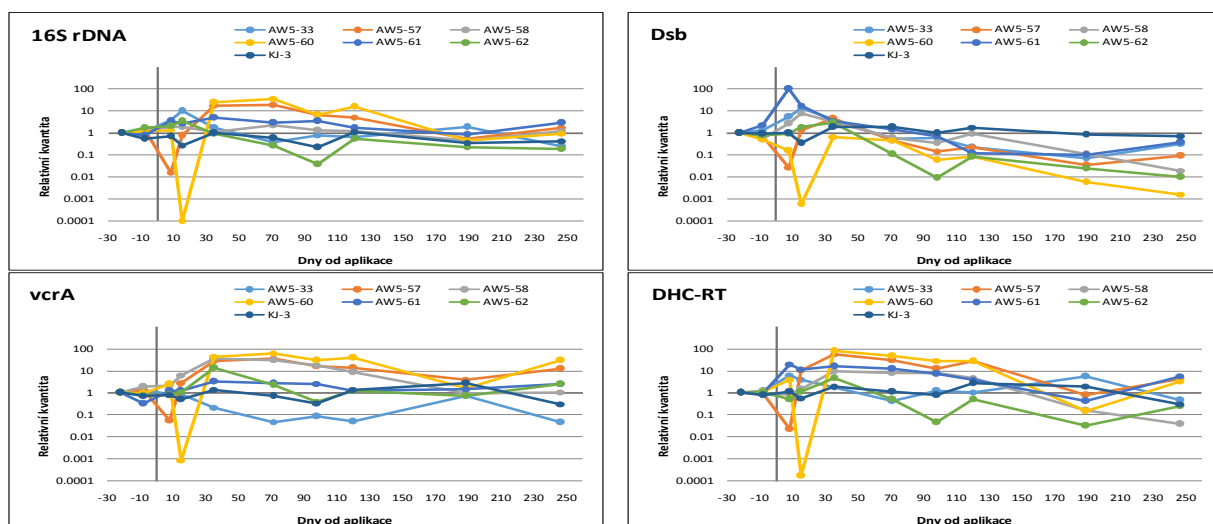
Koncovými produkty reduktivní dechlorace CIU pomocí nZVI jsou ethen a v menší míře ethan, což také potvrzují výsledky měření na lokalitě (viz obr. 4). Oproti tomu přítomnost methanu v podzemní vodě indikuje proces mikrobiální dehalogenace, kdy methan je produktem činnosti společenstev

mikrobiálních bakterií. Masivní poklesy koncentrací CIU ve vrtech polygonu jsou ve shodě s měřeními produkty dechlorace, které dokazují probíhající dechloraci až na netoxické koncové produkty. Rostoucí koncentrace methanu v monitorovacím vrtu KJ-3, může mít původ v poklesu koncentrací CIU v důsledku reduktivní dehalogenace na polygonu. Nižší množství CIU, které z důvodu běžící dechlorace uvnitř polygonu přitéká k vrtu KJ-3, snižuje toxicitu prostředí, což vede k růstu dehalorespirujících organismů a k větší mikrobiální dechloraci produkující právě methan.



Obr. 4: Koncentrace produktů dechlorace CIU

Mikrobiologie, molekulární genetika: V odebrané PV byly sledovány molekulárně-genetické markery, které jsou specifické pro bakterie schopné reduktivní dehalogenace a obecný bakteriální marker, který sleduje celkové bakteriální oživení. Z výsledků real-time PCR byla stanovena relativní kvantita každého markeru v daném odběru. Jako referenční (vstupní) hodnota byla použita Cq hodnota daného markeru v prvním (vstupním) odběru z příslušného vrtu před aplikací. Z uvedeného vyplývá, že hodnoty v níže uvedených grafech ukazují vývoj relativní kvantity jednotlivých markerů v čase. Pro lepší možnost srovnání je v jednom grafu vždy zobrazen vývoj relativní kvantity daného markeru ve všech monitorovacích vrtech.



Obr. 5: Relativní kvantita v jednotlivých vrtech. **16SrDNA**: univerzální bakteriální marker; **Dsb**: Desulfitobacterium; **vcrA**: vinylchloridreduktázu; **DHC-RT**: Dehalococcoides.

Ve všech sledovaných markerech včetně univerzálního bakteriálního markeru byl patrný výrazný pokles kvantity ve vrtech, kam byl materiál aplikován přímo (vrty AW5-57 a AW5-60). To dokládá toxický účinek použitého materiálu, což je ve shodě s předchozím laboratorním testováním.

Ve vrtu AW5-61, kam byl také materiál aplikován přímo, není pokles kvantity patrný vůbec. Zdá se, že tento rozdíl je dán umístěním vrtů vzhledem k elektrodám. Vrty AW5-57 a AW5-60 jsou v těsné blízkosti katod, zatímco vrt AW5-61 je v těsné blízkosti anod. Poměrně překvapivé je, že vlastnosti prostředí dané anodami u vrtu AW5-61 zřejmě kompenzují toxicitu použitého materiálu. Naopak kombinace toxicity aplikovaného materiálu s blízkostí katod zřejmě vytváří prostředí pro bakterie nevhodné. V ostatních monitorovacích vrtech, kam nebyl materiál aplikován přímo, není pokles kvantity patrný. V těchto vrtech je kvantita na stejné úrovni po celou dobu monitoringu, přestože se nacházejí v blízkosti katod. To znamená, že elektrický proud sám o sobě nemá na sledované bakterie negativní vliv, což je v souladu s předchozími pozorováními na této lokalitě. Tato pozorování jsou ve shodě s měřením produktů dechlorace CIU, kdy ve vrtech s lepším bakteriálním oživením lze detekovat vyšší koncentrace methanu.

Ve vrtech, kde došlo k poklesu bakteriální kvantity, je patrný rychlý návrat na původní hodnoty (do 15–30 dnů) a následný nárůst oproti původním hodnotám, což je v souladu s předchozími pozorováními. Tam, kde došlo k úbytku sledovaných bakterií a tím k uvolnění nik ekosystému a dočasnému nahromadění dostupného substrátu, jsou následně tyto zdroje bakteriemi rychle využity a dojde k nárůstu jejich kvantity. Aplikace Fe částic v kombinaci s detergentem způsobila pouze přechodný pokles kvantity sledovaných bakterií, a to pouze ve vrtech, kam byl materiál aplikován přímo. Celkově měla aplikace na sledované markery malý vliv, z dlouhodobějšího hlediska došlo k zachování stávající kvantity nebo jejímu mírnému nárůstu.

Závěr

Pro celkové hodnocení efektivity je třeba vzít v úvahu to, že v rámci pilotní aplikace nZVI STAR DC s povrchovou modifikací detergentem bylo ošetřeno pouze malé ohnisko, do kterého z okolí neustále přitéká nová kontaminace CIU. Dalším faktorem, který je třeba vzít v úvahu, je složení kontaminace. Ve vrtu AW5-33, který slouží k monitoringu nátokových koncentrací CIU, je v sumě CIU zastoupeno cca 55 % TCE a 40 % DCE, který je podstatně hůře redukovatelný než TCE. Toto zastoupení se s postupující pozicí ve směru toku dále mění a přímo v polygonu již DCE ve vrtech tvoří více jak 70–80 % z celkové sumy CIU. TCE, které do ošetřeného polygonu natéká s PV z okolí, je prakticky okamžitě dechlorováno na plynné produkty a jeho koncentrace jsou trvale hluboko pod sanačním limitem na lokalitě.

I přesto, že většina kontaminace v polygonu je tvořena hůře redukovatelným 1,2-*cis*-DCE, lze ve všech vrtech zaznamenat masivní pokles jeho koncentrací. Po celou dobu monitoringu byly koncentrace 1,2-*cis*-DCE na úrovni cca 25 % koncentrací počátečních. Této vysoké reaktivitě celého sanačního systému odpovídají také vysoké koncentrace měřených produktů dechlorace, které jsou důkazem probíhajícího rozkladu kontaminace, až na netoxické plyny.

Z pohledu vlivu na mikroorganismy byl pozorován pouze přechodný negativní efekt a rychlý návrat na a nad původní hodnoty (do 15–30 dnů). Tam, kde došlo v důsledku aplikovaného materiálu k úbytku sledovaných bakterií a tím k uvolnění nik ekosystému a k dočasnému nahromadění dostupného substrátu, byly následně tyto zdroje bakteriemi rychle využity a narostla jejich kvantita. Celkově měla aplikace na sledované markery malý vliv, z dlouhodobějšího hlediska došlo k zachování stávající kvantity nebo jejímu mírnému nárůstu.

Navzdory výše popsaným negativním faktorům (nepřetržitá dotace kontaminace z okolí, většinové zastoupení hůře redukovatelného DCE) prokázal vyvinutý materiál své přednosti a jeví se jako velmi vhodný pro využití v praxi.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory jednak TAČR v rámci projektu TF02000064 „Nanomateriály pro sanace kontaminovaných vod“.

Literatura

- [1] KVAPIL P., GAŇA P. A RŮŽIČKA P. (2011): Souhrnná zpráva provozu sanace podzemních vod mraku 5 za rok 2010: SPOLCHEMIE Ústí nad Labem. AQUATEST a.s., Praha, 48 s.
- [2] KVAPIL P., VALERIÁN R., VALEŠ M. A SEDLÁČEK M. (2012): Souhrnná zpráva za rok 2011: Opatření vedoucí k nápravě starých ekologických zátěží v areálu společnosti SPOLCHEMIE Ústí nad Labem. AQUATEST a. s., Praha, 119 s.
- [3] KVAPIL P., PATKA J., STEJSKAL V. (2015): Souhrnná zpráva za rok 2014: Opatření vedoucí k nápravě starých ekologických zátěží v areálu společnosti SPOLCHEMIE Ústí nad Labem. Praha, AQUATEST a.s.
- [4] KVAPIL P., VALERIÁN R., RŮŽIČKA P. A GAŇA P. (2014): Souhrnná zpráva za rok 2013: Opatření vedoucí k nápravě starých ekologických zátěží v areálu společnosti SPOLCHEMIE Ústí nad Labem. AQUATEST a. s., Praha, 143 s.
- [5] ČERNÍK M., NOSEK J., FILIP J., HRABAL J., ELLIOTT DANIEL W., ZBOŘIL R., n.d. Electric-field enhanced reactivity and migration of iron nanoparticles with implications for groundwater treatment technologies: Proof of concept. Water Res.
- [6] HRABAL J., KRATOCHVÍL S., POTOČKOVÁ T., NOSEK J., CÁDROVÁ L., ČERNÍK M: Možnosti využití stejnosměrného proudu pro sanaci horninového prostředí. Sanační technologie XVI. Uherské Hradiště, 21. – 23. 05. 2013.
- [7] HRABAL J., ČERNÍK M., NOSEK J.: Způsob in-situ sanace horninového prostředí kontaminovaného škodlivými chemickými sloučeninami. Patent: 304152, 9. 10. 2013, MEGA a.s., Technická univerzita v Liberci.

SORPCIA NIKLU A ZINKU NA ZEOLITY SYNTETIZOVANÉ Z PERLITU

Tomáš Binčík¹, Marek Osacký¹, Barbora Hudcová², Martina Vítková²

¹⁾ *Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava,
e-mail: bincik2@uniba.sk*

²⁾ *Fakulta životního prostředí ČZU v Praze, Kamýcká 129, 165 00 Praha*

Abstrakt:

Z jemného perlitu sme v laboratórnych podmienkach syntetizovali rôzne typy zeolitov, napr. zeolit X, P, phillipsit, analcím a sodalit. Teplota kontrolovala rozpúšťanie perlitu a pri teplote 190 °C sme získali 70 % zeolitových produktov. Teplota a koncentrácia NaOH boli hlavnými faktormi pri tvorbe rôznych typov zeolitov. Vybrané zeolity sme otestovali na účinnosť sorpcie Ni^{2+} a Zn^{2+} z ich roztokov. Sorpčná kinetika preukázala rýchly priebeh. Najvyššia účinnosť sorpcie Ni^{2+} bola dosiahnutá vzorkou, ktorá obsahuje najmä zeolity X a P, kým Zn^{2+} bol lepšie sorbovaný vzorkou obsahujúcou hlavne phillipsit. Vzorky sorbovali viac zinok než nikel, rozdiely v niektorých prípadoch dosahovali skoro 50 %. KVK dobre korelujú s účinnosťami sorpcie.

Kľúčové slová:

ťažké kovy, syntéza, zeolit, sorpcia, kinetika, modelovanie

Úvod

Spracovanie rúd a rozsiahle používanie niklu a zinku v priemysle znamená, že značné množstvo týchto kovov sa môže dostať do životného prostredia. Hoci sú oba prvky esenciálne, vo vyšších množstvách sú toxické. Nikel sa používa pri rôznych priemyselných aktivitách, napr. spracovaní nerastných surovín, galvanizácii, výrobe náterových farieb a batérií, výrobe sulfátových a porcelánových smaltov [1]. Zinok sa uvoľňuje do vodného prostredia prostredníctvom priemyselných činností ako je baníctvo, pokovovanie, výroba batérií, použitie v náterových farbách, keramike, dreve, tkaninách, liekoch, opaľovacích krémoch a deodorantoch [2]. Expozícia ľudí týmto ťažkým kovom je spojená so závažnými zdravotnými účinkami. Nikel postihuje hlavne pľúca a obličky, je spojený s dermatitídou a nevoľnosťou a bolo preukázané, že je karcinogénny. Zinok je spojený s krátkodobou „horúčkou z kovových výparov“, nevoľnosťou, hnačkou, depresiou, letargiou a neurologickými príznakmi, ako sú záchvaty a ataxia. Jeho škodlivosť je založená hlavne na jeho toxicite a fytoxicite [3]. Na základe negatívnych účinkov týchto kovov existuje potreba účinne odstraňovať zinok a nikel z odpadovej vody. Na odstraňovanie ťažkých kovov z prírodných a odpadových vôd je k dispozícii niekoľko procesov, vrátane chemického zrážania, adsorpcie, iónovej výmeny, flotácie, membránovej filtrácie, elektrochemického spracovania a koagulácie – flokulácie, no najčastejšími metódami sú adsorpcia a iónová výmena [4].

Okrem bežne používaných sorbentov, ako napr. aktívne uhlie, existuje snaha nájsť účinné a finančne nenáročné materiály na sorpciu ťažkých kovov z prostredia. Takýmto materiálom, môžu byť zeolity, ktoré je možné laboratórne syntetizovať z rôznych, často odpadových, materiálov bohatých na Si a Al. Takéto zeolity dokážu z kvapalnej fázy naviazať širokú škálu ťažkých kovov, pričom kinetika tohto procesu je zvyčajne veľmi rýchla. Sorpčnými experimentmi sme preto porovnávali účinnosť sorpcie Ni^{2+} a Zn^{2+} na rôzne typy zeolitov syntetizovaných z jemného perlitu s prírodným zeolitom klinoptilolitom z Nižného Hrabovca.

Metodika

Na syntézu zeolitov sme použili jemný perlitový produkt z ložiska Lehôtka pod Brehmi, ktorý vzniká pri spracovaní samotného perlitu. Z perlitu sme vyseparovali frakciu < 63 μm . Perlit je zložený prevažne z vulkanického skla (do 95 hm. %), prítomné sú vedľajšie minerály ako biotit, živce, kremeň, niekedy cristobalit. Chemické zloženie je nasledovné: SiO_2 (71,78 hm. %), Al_2O_3 (13,45 hm. %), K_2O (5,47 hm. %), Na_2O (2,61 hm. %), Fe_2O_3 (2,50 hm. %), CaO (1,65 hm. %), MgO (0,42 hm. %), TiO_2 (0,21 hm. %), MnO (0,09 hm. %), P_2O_5 (0,04 hm. %).

20 g perlitu sme zmiešali s 220 ml 1–5 molárneho roztoku NaOH. Suspenziu sme v teflónovej trubici vložili do autoklávy na 6–72 hod, pri teplote 70–190 °C. Po uplynutí reakčného času sme vzorky centrifúgovali 20 min pri 4 500 rpm a odsali roztok NaOH. Novovzniknutý materiál sme kvôli zníženiu pH desaťkrát preplachovali destilovanou vodou. Nakoniec sme vzorky presitovali na frakciu < 250 µm. Pomocou rtg difrakčnej analýzy sme zistili minerálne zloženie vzoriek. Kvantitatívne zloženie sme určili pomocou programu RockJock11. Reakčné podmienky pre jednotlivé vzorky sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tab. 1: Reakčné podmienky

Vzorka	hmotnosť (g)	čas (hod)	V NaOH (ml)	c NaOH (mol)	T (°C)
1M70	20	24	220	1	70
1M130	20	72	220	1	130
1M190	20	6	220	1	190
5M70	20	72	220	5	70

Pomocou riadkovej elektrónovej mikroskopie (SEM) sme boli schopní pozorovať štruktúru minerálov. Pred pozorovaním bol povrch vzoriek potiahnutý uhlíkovým filmom.

Vybrané vzorky rôzneho minerálneho zloženia sme následne spolu s klinoptilolitom (CPT) testovali na účinnosť sorpcie Ni^{2+} a Zn^{2+} z roztokov. Na experimenty bola použitá koncentrácia 10^{-4} M kovu, časy odberu boli 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 a 120 min. Na modelovanie sorpčnej kinetiky sme použili modely pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku. Pri všetkých sorpčných experimentoch boli vzorky miešané v pomere 2 g/l, pri kontrolovanom pH = 5. Vzorky boli analyzované metódou ICP-OES.

Katiónová výmenná kapacita (KVK) bola stanovená iónovou výmennou reakciou s roztokom amónium acetátu ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Vysušené vzorky sme zmiešali s 0,1 M roztokom $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Suspenzia bola dispergovaná a trepaná 30 min. Po 24 hod sme vzorky scentrifugovali, odsali roztok a zaliali novým $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Procedúra bola zopakovaná päťkrát. Odsaté roztoky boli analyzované metódou AAS. Výsledná KVK bola prepočítaná na hmotnosť vysušenej vzorky.

Výsledky a diskusia

Minerálne zloženie vzoriek po syntéze je zhrnuté v tabuľke 2. Vo výsledkoch je možné pozorovať zásadný vplyv teploty aj koncentrácie NaOH na tvorbu jednotlivých zeolitov. V 1 M roztoku NaOH a teplote 70 °C ešte neprebehla syntéza zeolitov. Na ich tvorbu bola potrebná buď vyššia teplota alebo koncentrácia NaOH. Teplota bola hlavným faktorom pri rozpúšťaní vulkanického skla, čím vyššia bola použitá teplota, tým viac skla sa rozpúšťalo. Koncentrácia NaOH ovplyvňovala najmä typy vzniknutých zeolitov.

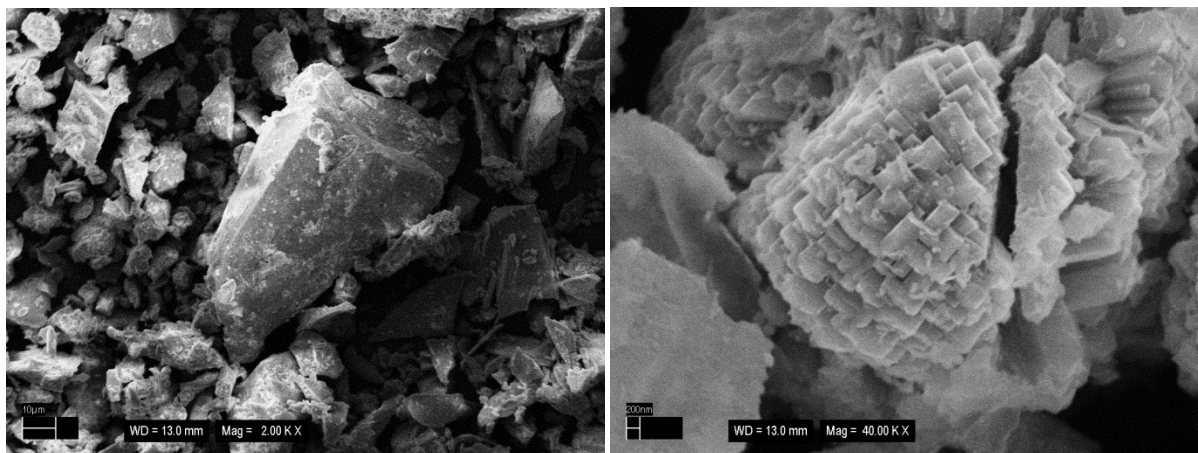
Tab. 2: Minerálne zloženie syntetizovaných zeolitov (hm. %)

vzorka	analcím	phillipsit	sodalit	zeolit P	zeolit X	vulkanické sklo	nepremenené minerály
1M70	-	-	-	-	-	94	6
1M130	-	66	-	-	-	21	13
1M190	37	33	-	-	-	10	20
5M70	-	-	1	13	38	41	6

Reakčný čas bol pri tvorbe rôznych typov zeolitov menej podstatný a jeho funkciou je lepšia kryštalizácia zeolitov. Pri experimente bola s meniacou sa teplotou pozorovaná metastabilita jednotlivých zeolitov, čo je v dobrom súlade s prácou Król et al. [5], ktorí dosiahli vysoké výťažky zeolitov X a P pri reakčných

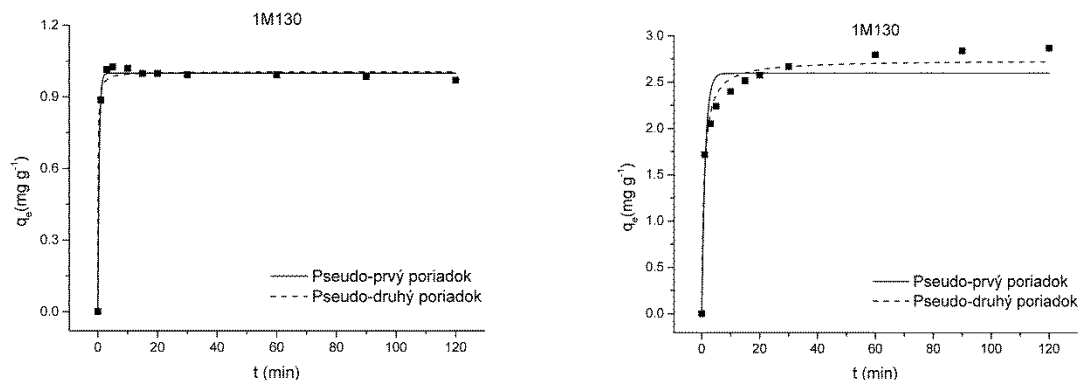
teplotách 60–80 °C a výrazný úbytok týchto zeolitov, pri súbežnom náraste množstva sodalitu pri teplote 90 °C.

Na obrázku 1 je znázornené zrno perlitu pred syntézou a kryštály phillipsitu vo vzorke 1M130. Vo vzorkách je po syntéze možné pozorovať rozpúšťanie perlitových zŕn, ako aj štruktúru novo vzniknutých zeolitov. Zeolitové kryštály majú vo všeobecnosti veľkosť v desiatkach nm, kým perlitové zrná bývajú veľké aj desiatky μm . Kryštály nadobúdajú rôzne tvary, nakoľko kryštalizujú v rôznych kryštálových sústavách.



Obr. 1: Zrno perlitu (vľavo) a kryštály phillipsitu (vpravo)

Kinetika sorpcie prebehla pre oba kovy rýchlo. Väčšina iónov kovov bola nasorbovaná behom prvých 60 min experimentu, po tomto čase bolo nasorbované už iba minimálne množstvo. Pri sorpcii zinku a niklu však boli pozorované výrazné rozdiely (obr. 2). Kým sorpcia zinku u väčšiny vzoriek so stúpajúcim časom narastala, u niklu to bolo naopak. Najvyššia sorpcia niklu bola dosiahnutá už v prvých minútach experimentu a sorbované množstvo s narastajúcim časom klesá. Vo vzorkách nastáva desorpcia niklu a resorpcia uvoľnených iónov. Podobné správanie niklu už bolo pozorované v minulosti [6]. Je možné, že pri dlhšom trvaní experimentu (niekoľko dní), by nastala opätovná resorpcia niklu.



Obr. 2: Kinetické modely pre vzorku 1M130, nikel (vľavo) a zinok (vpravo)

Model pseudo-prvého aj pseudo-druhého poriadku spoľahlivo opisali kinetiku sorpcie. Model pseudo-druhého poriadku bol však nadradený, čo sa týka fitu (R^2). Hodnoty q_e (nasorbované množstvo) tiež lepšie zodpovedali experimentálne nameraným hodnotám pri modeli pseudo-druhého poriadku a boli značne vyššie pre zinok než pre nikel.

Účinnosť sorpcie kovov na vzorky po 120 min je uvedená v tabulke 3. Vzorky s najvyššou účinnosťou sorpcie obsahujú najmä zeolit X, P (5M70) a phillipsit (1M130), čo sú zeolity so širokými kanálmi v štruktúre, ktoré zabezpečujú dobrú priechodnosť pre kationy ťažkých kovov. Okrem toho majú tieto zeolity nízky pomer Si/Al, čo zvyšuje ich záporný náboj ako aj kationovú výmennú kapacitu. Tá je

taktiež vyššia pre vzorky 1M130 a 5M70, než pre zvyšné vzorky. Naopak, prírodný klinoptilolit mal nižšiu účinnosť sorpcie, ako aj nižšiu KVK než syntetizované zeolity. Pomer Si/Al sa u klinoptilolitu blíži ku 5/1, kým u zeolitu X môže byť tento pomer až 1,2/1 [7].

Tab. 3: Sorpcia niklu a zinku po 120 min a KVK vzoriek

Vzorka	Sorpcia Ni ²⁺ (%)	Sorpcia Zn ²⁺ (%)	KVK (meq/100 g)
1M130	32	81	376
1M190	10	48	295
5M70	44	80	312
CPT	21	28	149

Záver

V laboratórnych podmienkach sme z jemného perlitu syntetizovali rôzne typy zeolitov, ako zeolit X, P, phillipsit, analcím a sodalit. Najdôležitejšími faktormi pri vzniku rôznych typov zeolitov boli teplota a koncentrácia NaOH, kým reakčný čas mal vplyv najmä kryštalizáciu kryštálov. Maximálny výťažok zeolitov bol 70 %. Zeolitové vzorky sme spolu s prírodným klinoptilolitom porovnali na účinnosť sorpcie Ni²⁺ a Zn²⁺ z roztoku. Saturácia nastala vo väčšine vzoriek do 60 min, no nikel sa z niektorých vzoriek desorboval a účinnosť jeho sorpcie s časom klesala. Model pseudo-druhého poriadku opísal kinetiku sorpcie lepšie než model pseudo-prvého poriadku. Syntetizované zeolity dosiahli po 120 min maximálne 81 % účinnosť sorpcie Zn²⁺ a 44 % účinnosť sorpcie Ni²⁺. Prírodný klinoptilolit mal nižšiu účinnosť sorpcie, ako aj nižšiu KVK než syntetizované zeolity.

PodĎakovanie

Práca bola podporená Slovenskou grantovou komisiou, číslo grantov APVV 0339-12 a APVV-17-0317 a grantom Univerzity Komenského č. UK/191/2019.

Literatúra

- [1] BELILES R.P. (1978): The lesser metals, in: F.W. Oehme (Ed.), Toxicity of Heavy Metals in the Environment, Part 2, Marcel Dekker, New York, 1978.
- [2] MALAMIS S., KATSOU E. (2013): A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, Journal of Hazardous Materials.
- [3] FRANKOVSKÁ J., KORDÍK J., SLANINKA I., JURKOVIČ L., GREIF V., ŠOTTNÍK P., DANANAJ I., MIKITA S., DERCOVÁ K., JÁNOVÁ V. (2010): Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží, ŠGÚDŠ, Bratislava.
- [4] EL-ESWED B., ALSHAAER M., YOUSEF R. I., HAMADNEH I., KHALILI F. (2012): Adsorption of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) onto Kaolin/Zeolite Based- Geopolymers, Advances in Materials Physics and Chemistry.
- [5] KRÓL M., MOZGAWA W., MORAWSKA J., PICHÓR W. (2014): Spectroscopic investigation of hydrothermally synthesized zeolites from expanded perlite, Microporous and Mesoporous Materials.
- [6] SPRYNSKY M., BUSZEWSKI B., TERZYK A.P., NAMIESNIK J. (2006): Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite, Journal of Colloid and Interface Science.
- [7] HUDEC P. (2012): Textúra tuhých látok: Charakterizácia adsorbentov a katalyzátorov fyzikálnou adsorpciou dusíka. Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave.

VYUŽITÍ MATEMATICKÝCH MODELŮ PRO EFEKTIVNÍ REMEDIACI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

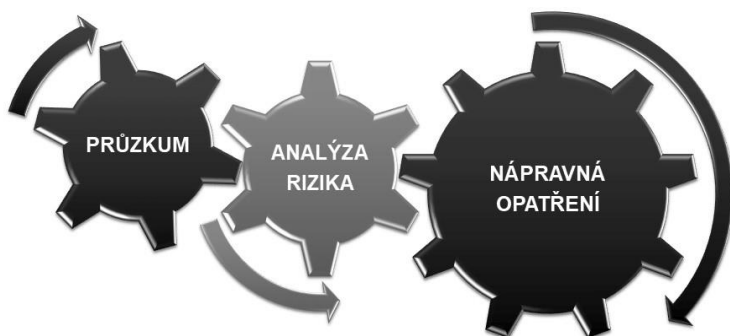
Zdeněk Vilhelm, Jiří Vaněk, Jiří Kamas, Karel Horák, Miroslav Minařík

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

Management EZ

Management lokality nesoucí ekologickou zátěž lze obecně shrnout schématem: průzkum – analýza rizika – nápravné opatření. Toto schéma platí, pokud je předmětná lokalita tzv. „jednoduchá“. Pod jednoduchou lokalitou si představme např. poměrně homogenní prostředí, dobře průtočné, nepříliš rozsáhlý kontaminační mrak, kontaminant s dobře popsanou geochemií, velký potenciál přirozené atenuace apod. Taková lokalita, respektive děje na ní probíhající jsou poměrně dobře popsatelné empirickými vzorci a zjednodušenými lineárními modely. V současné praxi environmentální geologie v rámci ČR se až na výjimky některých havárií s tímto typem lokality nesetkáme. Z logiky věci již byla úspěšně sanována, nebo ztratila rizikovost působením procesů přirozené atenuace.

Stejnou úvahou dospíváme ke zjištění, že EZ, se kterými se potýkáme dnes, spadají spíše do kategorie „složitých“ lokalit. Na těchto lokalitách selhávají lineární predikce (empirické vzorce), koncentrace kontaminantu v jednotlivých objektech řádově kolísá, zvolené optimální nápravné opatření nedosahuje očekávané efektivity, případně nevede k definovanému cílovému stavu. Lokalita sama napovídá, že je nutno na ní pracovat iterativně (postupnými kroky), etapovitě.



Obr. 1: Schéma managementu lokality nesoucí ekologickou zátěž

Klíčové body managementu ekologické zátěže (viz také obr. 1) spočívají v:

- určení povahy a míry znečištění (balance kontaminantu),
- popisu šíření znečištění,
- určení rizikovosti znečištění,
- návrhu cílového stavu a příslušných nápravných opatření.
- ekonomicky efektivní dosažení cílového stavu v daném čase

Metodicky je tento postup zakotven například v příslušném metodickém pokynu MŽP (Analýza rizika kontaminovaného území) z roku 2011. Pro investora je potom stěžejní otázka finančních nákladů a času dosažení cílových parametrů.

Struktura numerického transportního modelu

Podíváme-li se na strukturu relevantně vystavěného numerického transportního modelu šíření znečištění (NTM), shledáváme velký průnik s výše popsaným schématem. Ten totiž vychází z podrobné rešerše přírodních poměrů, stavu kontaminace lokality a jejího vývoje v čase, změn způsobu užívání lokality. Syntetické zpracování těchto podkladů je nezbytné pro úvodní část práce na modelovém řešení – tzv. konceptualizaci lokality. Jedná se o převedení lokality do myšlenkového konstruktů, který zahrnuje:

- geometrii lokality (plošný rozsah, hloubky významných rozhraní, okrajové podmínky apod.),
- materiálové vlastnosti (fyzikálně-chemické vlastnosti hornin, podzemní vody, kontaminantů)

- volba simulovaných procesů a jejich vyčíslení (proudění podzemní vody, povaha dějů v ohniscích znečištění, sorpce, degradace znečištění)

Jelikož každý z výše uvedených bodů musí modelář přetavit do konkrétních čísel, vychází z kritického zhodnocení rešeršních dat. Tím ovšem práce na koncepci řešení zdaleka nekončí – u složitějších celků dozná sebedůkladněji připravená koncepce mnoha změn v procesu kalibrace modelu a citlivostní analýzy. Zde mnohdy dochází k zásadním zjištěním, která vedou ke změně geometrie modelu (typicky změna počtu vrstev či reprezentace okrajových podmínek). Jako samotné numerické řešení soustavy nelineárních diferenciálních rovnic při výpočtu simulací je založeno na iteračních metodách, tak i samotná tvorba numerického modelu sestává ze série opakování procesu do okamžiku, kdy je dosažena dostatečně dobrá shoda s dokumentovaným vývojem na lokalitě (typicky s výsledky plošného monitoringu znečištění). V každém případě však ve výsledku koncepční část transportního modelu z velké části odpovídá věcné náplni kapitol 1 a 2 výše uvedené metodiky AR.

Do následného vyčíslení rizika se numerická simulace zapojuje poskytnutím prognózy vývoje znečištění, tedy koncentracemi kontaminantů ve sledovaných místech. V závěrečném oddílu AR, který se zabývá návrhem cílových parametrů a příslušných nápravných opatření, se opět NTM může velice dobře uplatnit svou schopností simulovat efekt různých zásahů do režimu lokality, tj. jednotlivých nápravných opatření. Jejich návrh se pak nemusí zakládat pouze na empirických předpokladech, ale může být přímo vyčíslena efektivita jednotlivých opatření například vyjádřením poměrného úbytku odstraněného kontaminantu.

Toto je v podstatě ideál managementu EZ – má tento postup svá úskalí? Samozřejmě ano. Je potřeba dobře popsat předpoklady simulace a jejich vliv na výsledek, stejně jako je nezbytně nutné charakterizovat nejistoty modelového řešení. Zde se často může přihodit, že hlavním závěrem transportního modelu je vymezení doprůzkumu potřebného pro zvýšení spolehlivosti předpovědi na potřebnou míru. Tento krok nemá smysl chápat jako neúspěch, právě naopak – definice nejistot a analýza možnosti jejich odstranění je jedinou cestou k porozumění lokalitě v míře potřebné pro její efektivní management.

Problematika „dobré shody“

Posouzení kvality numerické simulace ať proudění podzemní vody či šíření znečištění bývá často zejména z důvodu komplexnosti problematiky redukováno na posouzení shody naměřených a simulovaných hodnot sledované veličiny – typicky se například vyčísluje suma čtverců odchylek naměřené a simulované hladiny podzemní vody. Takové pojetí je však velmi nedostatečné a kvalitu modelového řešení principiálně nepopisuje. Transportní model je z povahy věci v matematickém smyslu tzv. podurčená úloha, kdy neznámých je více než příslušných lineárně nezávislých vztahů mezi nimi. Část neznámých musíme zvolit. Triviálním důsledkem je skutečnost, že takto lze vždy dosáhnout takřka úplné shody simulovaných a měřených veličin. Uvažujme například zatápění horninového bloku s výrubem důlního díla. Shody se změřenou úrovní hladiny dosáhneme velice jednoduše navýšením infiltrace v příslušných časových etapách, kdy hladina zasahuje do výrubu a plní tuto volnou storativitu. Přitom koncepčně je takový postup diskutabilní.

Záměrně jsme proto v předchozím oddílu uvedli pospolu „analýzu citlivosti“ a dosažení „dobré shody“. V praktickém měřítku nutí analýza citlivosti modeláře k redukci počtu parametrů spřažených příliš významnou lineární závislostí – tím ovšem logicky dochází k rozvolnění shody simulace a měřených dat. Termín „rozvolnění“ je zcela případný, protože proložení dat jednodušší křivkou s menším počtem zakřivení není nutně „horší“ výsledek, mnohdy je tomu dokonce naopak. Stále platná je věta z úvodu snad každé monografie o numerickém modelování, že numerický model je tím lepší, čím je jednodušší. Slovo „lepší“ je zajisté uznané kritérium a obsahuje v sobě komplex dobré shody simulace s realitou a minimalizace lineárně závislých, tedy doslova zbytečných parametrů. S přijetím „jednoduchosti“ modelu bývá někdy na straně zákazníka značný problém. Ten často redukuje porozumění numerické simulaci na shodu grafických výstupů s dosavadním pojetím lokality. Je ihned patrné, že takto posuzovaná úloha je určena pro grafika, nikoliv pro modeláře.

Případová studie

Možnost vhodného zapojení NTM do procesu managementu EZ lze ilustrovat na příkladu lokality popelových skládek bývalého podniku Unipetrol v Litvínově. Po dlouhou řadu let je zde budován transportní model šíření znečištění amoniakálním dusíkem. Jeho tvorba se ubírala výše popsaným

iterativním postupem. Bylo třeba krok po kroku zvyšovat prozkoumanost lokality v parametrech určujících šíření znečištění. Stěžejním úkolem bylo vyčíslení plošné či prostorové distribuce těchto parametrů a ověření možných hmotnostních toků kontaminantu. Srovnání výsledků jednotlivých modelů v čase lze povrchně interpretovat jako neshodu, při podrobnějším vhledu lze však sledovat postupný nárůst robustnosti numerických simulací až do podoby dosahující velmi dobré shody s dokumentovaným vývojem znečištění na lokalitě.

Shodou okolností je nyní na lokalitě prováděna analýza rizika. Nabízí se tedy unikátní možnost implementovat výsledky aktuálního syntetického zpracování lokality v podobě NTM do tvorby AR a vytvořit tak komplexní nástroj managementu EZ.

Literatura

- [1] WICHTERLE M. ET AL. (1994): Závěrečná zpráva o hydrogeologickém průzkumu znečištění horninového prostředí a podzemní vody v areálu Chemopetrol, a.s., Litvínov a okolí, KAP s.r.o.
- [2] NĚMEČEK J. (1996): Chemopetrol a.s. - odstranění starých ekologických zátěží. Aktualizovaná analýza rizik. Aquatest Stavební geologie a.s.
- [3] KOVÁŘ M. (1999): Aktualizovaná analýza rizik zájmového území Chemopetrol a.s.
- [4] HERTLOVÁ L. ET AL. (2011): ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA doprůzkumu pro zpracování projektové dokumentace sanačního zásahu pro čerpání linie vrtů na skládce K4a společnosti UNIPETROL a.s., MS SCES – Group, spol s r.o.
- [5] KAMAS J. ET AL. (2015): Numerický model proudění podzemních vod v širší oblasti předpolí jezera Most, Aktualizovaná závěrečná zpráva. EPS, s.r.o.
- [6] STŘÍBRNÝ A. A KOL. (2007): Studie pro rozhodování o postupu a rozsahu sanačních prací – UNIPETROL a.s., Litvínov – závěrečná zpráva, ALFA SYSTEM s.r.o.
- [7] VANĚK J. ET AL. (2018): Aktualizace transportního modelu amonného dusíku v širší oblasti popelových skládek bývalého podniku Chemopetrol, závěrečná zpráva, EPS, s.r.o.
- [8] VILHELM Z. (2017): Aktualizace hydraulické části transportního modelu amonného dusíku v širší oblasti popelových skládek bývalého podniku Chemopetrol, Závěrečná zpráva, EPS biotechnology, s.r.o.
- [9] ZAMRAZILOVÁ N. (2016): Laboratorní testy a měření pro zpřesnění transportního modelu amoniakálního dusíku v širším okolí býv. popelových skládek, Závěrečná zpráva. AQUATEST a.s.

PRŮZKUM EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE VE VYBRANÝCH LOKALITÁCH V HRADCI KRÁLOVÉ

Eva Vodičková, Jan Bartoň

GEOTest, a.s., Šmahova 12244/112, 627 00 Brno, e-mail: vodickova@geotest.cz

Cílem provedených prací bylo komplexně popsat a zhodnotit existující a reálná potenciální rizika plynoucí z přítomnosti znečištění, které bylo způsobeno bývalými průmyslovými podniky zejména Teerag, Dehtochema, a Montas. Historické průmyslové provozy se nacházely v území vymezeném v současné době ulicemi na JZ Vančurovým náměstím, na západě ulicí Kydlinovskou, ze severu vymezena přibližně železniční vlečkou, na jihu ulicí M. D. Rettigové, na východě a SV ulicí Říční, poblíž nábřeží Labe, ve vzdálenosti 50 až 300 m od řeky. Jednalo se o realizaci veřejné zakázky „Průzkum ekologické zátěže ve vybraných lokalitách v Hradci Králové, číslo: MMHKCTA201700000029, číslo projektu: CZ.05.3.24/0.0/0.0/16_036/0002558.

Prvním potenciálním znečišťovatelem v lokalitě poblíž Vančurova náměstí byla továrna R. J. Karel (dříve K. Němeček) C. k. priv. továrna na lepenku a chemické výrobky z dehtu a olejů v Hradci Králové, z níž v roce 1919 vznikla společnost Teerag, a.s. (1919–1947), následně Dehtochema, a.s. (1947), později Dehtochema, n.p. (1947–1971) a následně OSPAP s.p. (1973–1990). Druhá stará ekologická zátěž pochází z 30. let minulého století, jedná se o opravárenské závody, později montážní závody, Montas, strojírna, ležící blízko řeky Labe na pravém břehu ve vzdálenosti 50–150 m. Již před válkou byly zaznamenány stížnosti obyvatel Pražského Předměstí a Hradce Králové na špatnou podzemní vodu, kterou podle nich znečistil právě Teerag. Předpokládá se, že zdrojem byla výroba dehtovaných lepenek a úniky skladovaných surovin (chemikálií) potřebných při výrobě. Po zrušení tohoto podniku byla továrna v červenci 1965 přičleněna ke Krkonošským papírnám v Hostinném – OSPAP.

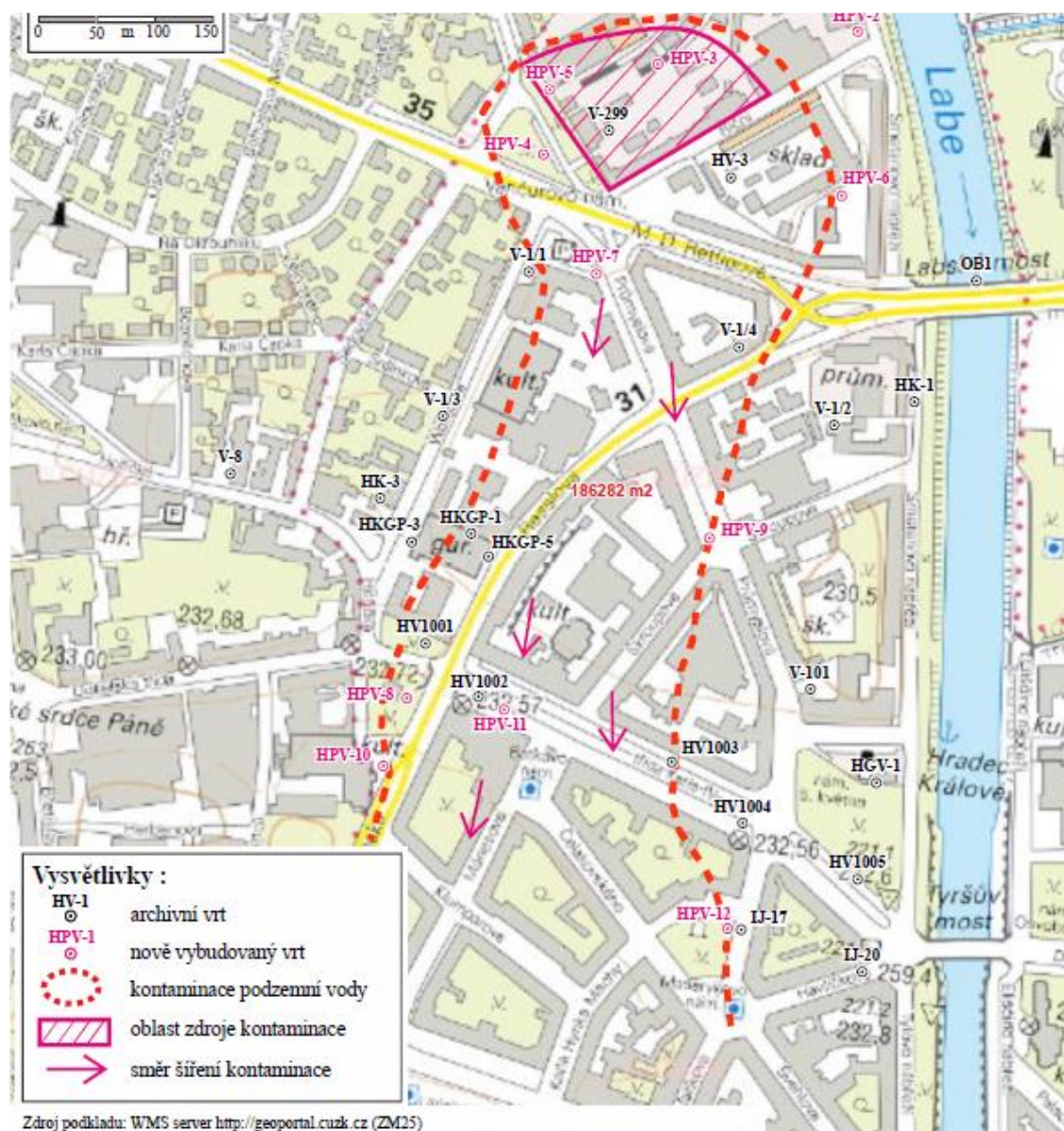
Zájmové území se nachází na pravém břehu Labe, reliéf je rovinný. Nadmořská výška území je v průměru 230 m n. m. Po geologické stránce je území monotónní. Na křídové sedimenty nasedají terasové uloženiny starého labského toku, který směřoval od Hradce Králové směrem k západu. Po jejich uložení v předposlední době ledové (riss) došlo k významné změně směru toku, když si tok prorazil cestu jižním směrem, kde v nejmladší ledové době (würm) ukládal další štěrkopísky, které jsou dnes těženy jako stavební surovina na řadě ložisek. Risská terasa se morfologicky stala součástí tzv. Urbanické brázdy a v době po přemístění labského toku již byla jen velmi málo narušena erozí.

Průlinově propustný kolektor vázaný na terasové sedimenty Labe písčité štěrky a písky štěrkovité je silně závislý na atmosférických srážkách a úrovni v povrchovém toku Labi. Za nízkých a průměrných stavů v Labi řeka podzemní vody drénuje, za vysokých průtoků naopak způsobuje vzduť podzemní vody a tím vzestup její hladiny. Proudění vody významně ovlivňuje v zájmovém území přítomnost starých říčních koryt, v průběhu pleistocénu docházelo k posunu toku Labe směrem k jihovýchodu. Kolektor podzemní vody v křídových sedimentech je vázán na přípovrchovou zónu zvětrávání podložních křídových sedimentů, které mohou dosahovat až mocnosti 1,5 m. Propojení s kvartérní zvodní je velmi pravděpodobné. Odhadovaná propustnost odpovídá $k_f = n \times 10^{-5}$ až $n \times 10^{-6}$, tedy mírně až dosti slabě propustné. Puklinový systém křídových slínovců je vázán na vodohospodářsky málo významný bazální kolektor A, navíc je v širším okolí zájmového území nespojitě vyvinutý, vázaný na hlubší puklinový systém. Souvislosti s kontaminací v tomto kolektoru nebyly testovány.

Podzemní voda v zájmovém území má značné kolísavé složení, většinou je středně až dosti tvrdá, neutrální až slabě alkalické reakce, s mineralizací 350–580 mg/l typu $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$. Pro pitnou vodu je nevhodná z pohledu obsahu Mn, Fe^{2+} , NO_2^- , Cl a oxidovatelnosti. Vyšší oxidovatelnost indikuje v podzemní vodě redukční prostředí způsobené nadměrným přísunem organických látek (kontaminace). Hodnota pH kolísá mezi 6,87 až 7,30 se zvýšeným obsahem O_2 (v řádu 1,6 – 5,10 mg O_2 /l). Charakter podzemní vody je $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ až $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$.

Podzemní vody vázané na povrch slínovců se vyznačují zvýšenou síranovou agresivitou (zejména HJ-3), charakter podzemní vody v této části území silně závisí na vlivu povrchové vody z řeky Labe.

Koryto Labe je v příčném řezu lichoběžníkovité, břehové hrany mají proměnlivou výšku, místy je tok podélně ohrazován. Kapacita koryta je na cca Q20 – průtok cca 350 m³/s. Průtok Q50 je 416 m³/s, Q100 = 468 m³/s. V případě vyšších průtoků (nad Q20) dojde k vybřežení na levý břeh – prostor Správcic.



Obr. 1: Schéma šíření kontaminace v podzemní vodě

Průzkumné práce (říjen 2017 až říjen 2018) byly rozděleny na dvě etapy. První z nich byla orientována na zjištění rozsahu a míry kontaminace ve zdroji znečištění. Druhá etapa byla zaměřena na postup kontaminačního mraku, jeho rozsah a posun v čase.

Masivní kontaminace byla zjištěna v zeminách a v podzemní vodě v předpokládaném zdroji kontaminace – bývalý areál Teerag, Dehtochema. Charakter kontaminujících látek je ve všech případech shodný – aromatické a polyaromatické uhlovodíky, byl zaznamenán silný zápach zejména po naftalenu (vrt HPV-3). Kontaminace se dále šířila v linii předpokládaného proudění podzemní vody, tedy převážně jižním až jihozápadním směrem. Pro realizaci 2. etapy bylo klíčové vymezení migrující kontaminace ve směru k jihu podél ulice Průmyslová, dále do oblasti parkovacího domu Katschnerka (mezi ulicí Resslovou a Wonkovou), do okolí podchodu na třídě Karla IV. a dále ve směru Baťkovo náměstí a ulice

Střelecká. Na ulici Nerudova (vrty HJ-3 a HJ-5) nebyla kontaminace zjištěna (dle archivních údajů Flodrová H. z r. 2008). Vybrané výsledky analýz ve vzorcích zemin jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tab. 1: Výsledky chemických analýz vzorků zemin poblíž zdroje

Vzorek	Indikátory znečištění *	HPV-1	HPV-1	HPV-2	HPV-2	HPV-3	HPV-3	HPV-4	HPV-4
Hloubka odběru v m	mg/kg suš	1,9-2,5	4,6-5,6	2,5-3,5	6,0-8,0	3,5-4,5	11,3-11,6	3,0-4,0	10,8-11,2
naftalen	18	0,148	0,125	0,102	<0,1	1 240	147	40,2	6,89
benzo(a)anthracen	2,1	0,997	0,23	0,573	0,386	71,6	14,9	2,31	0,51
benzo(b)fluoranthén	2,1	1,15	0,302	0,553	0,318	37,7	7,17	1,14	0,271
benzo(a)pyren	0,21	1,11	0,25	0,533	0,32	51,8	10,2	1,56	0,385
idenopyren	2,1	0,494	0,103	0,216	0,121	10,7	2,51	0,407	0,127
C ₁₀ -C ₄₀	1 500	57	<50	<50	<50	1 510	1 380	850	<50

* Indikátory znečištění pro průmyslově využívané území – hodnoty překračující tyto indikátory jsou vyznačeny červeně tučně, hodnoty překračující indikátory pro ostatní území jsou vyznačeny zeleně, znamenají již území, které je zasažené kontaminací.



Obr. 2: Vrt HPV-3, hloubkový interval 0–4m, fotodokumentace vrtného jádra

Získané výsledky 2. etapy prací potvrdily, že se jedná o shodný charakter kontaminace jako v případě parkovacího domu Katschnerka a podchodu na Tř. Karla IV. (Petera J., 2014) – aromatické uhlovodíky benzen, ethylbenzen a xyleny, z PAU zejména naftalen, s volnou fází ropných uhlovodíků na hladině podzemní vody. Ostatní členy PAU nebyly ve vrtech poblíž zdroje zjištěny v nadlimitních koncentracích (při hodnocení vrtů HPV-1 až HPV-6 z 1. etapy prací), mírně zvýšené hodnoty nad detekční limity byly zjištěny pouze u vrtu HPV-2 (benzo(a)anthracen, benzo(b)fluoranthén, benzo(k)fluoranthén, benzo(a)pyren a idenopyren). Vzhledem ke zjištění, že v r. 2014 byly ve vrtu HV-1001 (Petera J., 2014)

ověřeny mnohem vyšší koncentrace, výsledky 2. etapy potvrdily posun kontaminačního mraku k jihu a jeho postupné ředění. Nepotvrdil se přísun kontaminace jiného charakteru z jiných zdrojů.

Tab. 2: Vybrané výsledky chemických analýz podzemní vody na IZ

Vzorek	Indikátory znečištění podzemní vody	Jednotka	HPV-3	HPV-4	HPV-5	HPV-7	HPV-8	HKGP-1	HV-1001
		Vrty poblíž zdroje kontaminace				Vrty ve směru proudění p.v.			
benzen	0,39	µg/l	14,2	35,1	301	84,30	123,00	94,00	184,00
toluen	860	µg/l	391	370	218	<2	<2	<2	<2
ethylbenzen	1,3	µg/l	137	309	134	22,60	<2	<2	12,90
xyleny	190	µg/l	882	1580	239	339,00	12,40	<2	54,20
naftalen	0,14	µg/l	6 070	11 080	4,37	1 174,00	132,80	191,70	55,98
benzo(a)anthracen	0,029	µg/l	<50	<50	<0,2	1,077	0,153	1,488	1,004
chrysen	0,029	µg/l	<50	<50	<0,2	0,894	0,130	1,326	0,983
benzo(b)fluoranthén	0,029	µg/l	<20	<20	<0,1	0,414	0,058	0,741	0,336
benzo(k)fluoranthén	0,29	µg/l	<20	<20	<0,1	0,236	0,034	0,439	0,095
benzo(a)pyren	0,0029	µg/l	<20	<20	<0,1	0,547	0,077	1,024	0,450
benzo(ghi)perylene		µg/l	<50	<50	<0,2	0,239	0,034	0,409	0,163
idenopyren	0,029	µg/l	<50	<50	<0,2	0,297	0,036	0,501	0,204
C ₁₀ -C ₄₀	0,5	mg/l	11,9	8,74	2,97	3,28	1,9	1,31	3,16

Pozn.: hodnoty Indikátorů znečištění – voda dle Věstníku MŽP ročník XIV – leden 2014, částka 1 – je údaj vyznačen červeně tlustě.

V zóně kolísání hladiny podzemní vody byly ve vrtech blízko zdroje kontaminace v zeminách zjištěny vysoké koncentrace zejména naftalenu, naopak ve šterkopiscích, nacházející se při bázi kvartéru, mírně nadlimitní byl zjištěn pouze obsah benzo(a)pyrenu. Nadlimitní koncentrace BTEX a fenolů nebyly potvrzeny.

Naopak ve vrtech vzdálenějších od zdroje kontaminace je patrný vyšší nárůst obsahu kontaminantů v hlubším horizontu – je to patrné zejména v případě vrtu HPV-7 – vzorek nad hladinou podzemní vody nevykazuje nadlimitní koncentrace sledovaných polutantů, při bázi kvartéru je zjištěn vysoký nadlimitní obsah naftalenu (93,59 mg/kg suš.), benzo(a)anthracenu (9,27 mg/kg suš.), benzo(a)pyrenu (6,6 mg/kg suš.), překročeny jsou i indikátory znečištění pro benzo(b)fluoranten a idenopyren. Obdobná situace je i ve vrtu HPV-11, kde je patrný významný nárůst migrační kontaminace – potvrzuje šíření kontaminace jižním směrem privilegovanou cestou, vysoká je jak koncentrace naftalenu (618,8 mg/kg suš.), benzo(a)anthracenu (28,9 mg/kg suš.), benzo(a)pyrenu (18,85 mg/kg suš.), idenopyrenu (6,17 mg/kg suš.), navíc byl zjištěn vysoký obsah uhlovodíků C₁₀-C₄₀ (6 560 mg/kg suš.), tedy ještě vyšší než ve zdroji. Chromatografické záznamy prokazují, že charakter kontaminace je ve všech vrtech shodný, liší se pouze množstvím.

Nejvyšší koncentrace ve vzorcích podzemní vody byla zaznamenána ve vrtech HPV-3 (naftalen 6 070 µg/l) a zejména HPV-4 (naftalen 11 080 µg/l), který leží ve směru proudění podzemní vody ze zdrojové oblasti bývalého průmyslového areálu Teerag (Dehtochema). Směrem k jihu ve směru migrace kontaminantu dochází k jeho naředění, ve vrtu HPV-7 s koncentrací 1 174 µg/l, ve vrtu HPV-11 s koncentrací 2 511 µg/l. a ve vrtu HPV-10 s koncentrací 875 µg/l. Kromě naftalenu byly zjištěny vysoké koncentrace karcinogenních látek benzo(a)anthracenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu a zejména u benzo(a)pyrenu, kde došlo k překročení množství o 3 řády, tj. 2,88 µg/l (vrt HPV-11), v porovnání s Indikátorem znečištění ve výši 0,0029 µg/l a idenopyrenu s maximy ve vrtu HPV-11.



Obr. 3: HPV-3, kontaminace při bázi kvartéru – detail, senzorická kontaminace v hloubkové úrovni 11,6 m p.t.

Z uvedených výsledků vyplynulo, že v minulosti, v oblasti provozu společností Teerag a Dehtochema, je stále masivní kontaminace, zejména v zóně kolísání hladiny podzemní vody. Je i vizuálně patrná, z tohoto území je kontaminace neustále uvolňována a rozplavována do okolního horninového prostředí. Kontaminace v části průmyslového areálu, kde byl provoz společnosti Montas, nebyla zjištěna.

Shrnutí výsledků:

- Maximální koncentrace ropných uhlovodíků stanovovaných jako C_{10} - C_{40} byla zjištěna ve vrtu HPV-3 ve zdroji kontaminace (11,9 mg/l) a dále ve směru šíření kontaminace HPV-4 (8,74 mg/l), HPV-7 (3,28 mg/l), archivní vrt HV-1001 (3,16 mg/l) a HPV-11 (5,2 mg/l). Všechny zmíněné vrty vykazují na hladině podzemní vody duhové zabarvení až molekulovou vrstvu volné fáze ropných uhlovodíků. Nespojitá volná fáze uhlovodíků (LNAPL) na hladině podzemní vody je přítomna na ploše cca 74 000 m². Charakter RL je kvalitativně shodného charakteru jako v zeminách, volná fáze obsahuje uhlovodíky C_{11} - C_{27} , se zřetelným maximem v oblasti C_{12} až C_{17} (motorová nafta) a postupně klesajícím obsahem dalších vyšších uhlovodíků odpovídajících malému množství minerálního oleje a dehtového podílu (při bázi vrtu) s výskytem nižších polycyklických aromatických uhlovodíků. Volná fáze uhlovodíků (DNAPL) se nyní nachází v prostoru třídy Karla IV. při bázi kvartéru na ploše o rozloze necelých 10 000 m² v podobě kapének nebo lokálních poloh, vázaných zejména na jílové minerály zvětřelé přípovrchové vrstvy slínovců nebo hlinité polohy šterkopískových sedimentů při bázi kvartéru.
- Koncentrace fenolů a kresolů nepřekračují hodnoty indikátorů znečištění pro podzemní vodu.
- Šíření kontaminačního mraku od zdroje v oblasti Vančurova náměstí jižním směrem bylo tak potvrzeno, současné maximum leží v oblasti vrtu HPV-11, došlo k rozplavení volné fáze těžších uhlovodíků při bázi kolektoru. Vrt HPV-12 je v současnosti situován v okrajové části kontaminačního mraku, nebyly prokázány změny kvality ropných látek ani přítomnost dalších ropných látek charakteru benzín, nafta, které by pocházely z jiných zdrojů v okolí v okolí náměstí

5. května nebo severněji a výrazně ovlivnily kvalitu podzemní vody. Stav přímým vzorkováním se nepodařilo ověřit.

- Získané výsledky 2. etapy prací potvrdily, že se jedná o shodný charakter kontaminace jako v případě parkovacího domu Katschnerka a podchodu na Tř. Karla IV. – aromatické uhlovodíky benzen, ethylbenzen a xyleny, z PAU zejména naftalen, s volnou fází ropných uhlovodíků na hladině podzemní vody.

V současné době se za dobu existence ekologické zátěže se kontaminační mrak posunul do vzdálenosti 700 m až 1 km od zdroje, přesná oblast dosahu kontaminace – čelo mraku nebylo ověřeno (viz obr. 1). Lze očekávat nadále šíření kontaminačního mraku a také naředění koncentrace kontaminujících látek, pohyb a migrace volné fáze uhlovodíků jak na hladině podzemní vody, tak při bázi kvartéru. Vzhledem k tomu, že oblast výskytu LNAPL a DNAPL se překrývá, předpokládáme, že migrační cesty jsou společné, rozšíření a rychlost migrace se liší v závislosti na druhu kontaminantu.

Závěry průzkumných prací

Jako optimální se zpracovateli jeví za současného stavu (zastavěnost území, absence zdravotních rizik) varianta „institucionální opatření“, kdy příslušné instituce (ČIŽP, Magistrát města Hradec Králové – např. Odbor územního plánování, stavební odbor, odbor životního prostředí) budou v případě stavebního zásahu v dotčeném území ve svých rozhodnutích a závazných stanoviscích vyžadovat speciální požadavky pro nakládání s kontaminovanou zeminou a podzemní vodou a dodržování zásad BOZP. V případě zdroje kontaminace se jedná o zásah do nesaturované i saturované zóny, v případě kontaminačního mraku se jedná pouze o zásah do saturované zóny.

Literatura

- [1] FLODROVÁ H. (2008): Doplnění kanalizačních systémů a ČOV Hradec Králové, Pöyry, Brno. Inženýrskogeologický a hydrogeologický průzkum, stoka D, stoka E.
- [2] PETERA J. (2014): Inženýrskogeologický a hydrogeologický průzkum, Hradec Králové – tř. Karla IV. Podchod Centrál a podzemní parkování, zak. JIP/1540/14, JIP Hradec Králové.
- [3] VODIČKOVÁ E, BARTOŇ J.: Průzkum ekologické zátěže ve vybraných lokalitách v Hradci Králové, registrační číslo projektu – CZ.05.3.24/0.0/0.0/16_036/0002558, Analýza rizik kontaminovaného území, Závěrečná zpráva, GEOTest, a.s., Brno.

IN SITU ANAEROBNÍ BIOREMEDIACE CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ – ZKUŠENOSTI Z PROVOZNÍCH APLIKACÍ A SMĚRY DALŠÍHO VÝVOJE

Jan Němeček¹, Ondřej Lhotský², Petra Najmanová², Vojtěch Antoš³, Kristýna Marková³,
Petr Kozubek¹

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

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

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

Abstrakt:

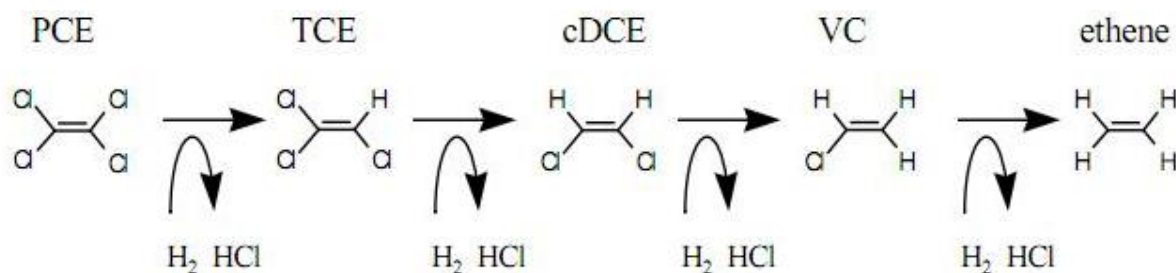
In situ anaerobní bioremediace je ve světě i v České republice jednou z nejčastěji používaných technologií sanace znečištění chlorovanými uhlovodíky. Tento příspěvek shrnuje principy této technologie a zásady návrhu její provozní aplikace. Na základě více jak 10 leté zkušenosti s používáním této technologie jsou prezentovány získané poznatky – především jsou diskutovány hydrogeologické a hydrochemické faktory omezující účinnost metody a nejčastější chyby při projektování a provádění sanace touto metodou. V další části jsou uvedeny možnosti intenzifikace nebo zvýšení účinnosti *in situ* bioremediace jako např. využití směsných přípravků obsahujících organický substrát a Fe(0), způsobu aplikace substrátu do horninového prostředí a jeho distribuce v horninovém prostředí, tepelně podporovaná biodegradace nebo kombinace reduktivní dechlorace a oxidativní degradace.

Klíčová slova:

Chlorované uhlovodíky, sanace, *in situ* bioremediace,

Úvod

In situ anaerobní bioremediace (ISB) je metoda založená na anaerobní reduktivní dechloraci chlorovaných látek. Používá se pro sanaci chlorovaných alifatických uhlovodíků (CIU), zejména chlorovaných ethenů. Hlavním mechanismem procesu je tzv. mikrobiální dehalorespirace. Její princip je založen na hydrogenolýze, při které je chlorovaný uhlovodík akceptorem elektronu a atom chlóru v jeho molekule je nahrazen atomem vodíku (obr. 1). Tím dochází k postupné dechloraci chlorovaných uhlovodíků až na netoxický ethen a ethan. Vodík se v horninovém prostředí vytváří fermentací mnoha druhů organických látek, včetně ropných uhlovodíků nebo přírodních organických látek. Při sanaci touto metodou pak vodík vzniká fermentací dodaného substrátu.



Obr. 1: Sekvenční transformace chlorovaných ethylenů při dehalorespiraci [1] - upraveno

Na základě reakční kinetiky a analýz terénních dat je dehalorespirace pravděpodobně hlavním mechanismem přirozené atenuace chlorovaných uhlovodíků na mnoha lokalitách. Aby však tento proces probíhal, musí být splněny podmínky anaerobního prostředí s nízkým oxidačně-redukčním potenciálem, musí být přítomny bakterie nebo konsorcium bakterií schopných dehalorespirace, musí být zajištěna přítomnost chlorovaných rozpouštědel podléhajících dehalorespiraci a dostatečný přísun fermentačního substrátu pro produkci rozpuštěného vodíku [2].

Jako fermentační substrát při sanačních aplikacích je používána celá řada organických látek: jedná se o látky rychle se rozkládající a poskytující okamžitý zdroj vodíku (laktát, ethanol, methanol, melasa,

syrovátka) nebo látky či jejich směsi, jejichž rozklad, a tedy produkce vodíku, probíhá pomaleji a dlouhodobě (rostlinný olej emulzifikovaný nebo neemulzifikovaný, mulč nebo kompost, a dále také komerční preparáty, například HRC® (polyester kyseliny mléčné) [1,3]. Výhodou první skupiny substrátů je rychlý nástup biodegradačních procesů a dobré migrační vlastnosti, nevýhodou nutnost častého dávkování (frekvence aplikace týdně až první měsíce). U „pomalých“ substrátů mohou být v některých případech nevýhodou horší migrační vlastnosti, a tedy i aplikace do horninového prostředí a vyšší cena. Výhodou je jejich schopnost dlouhodobě působit. U těchto substrátů je frekvence dávkování cca 1 rok, v některých případech stačí jednorázová aplikace.

Pokud zvodněné horninové prostředí neobsahuje potřebnou mikrobiální populaci schopnou dehalorespirace nebo je přítomná v nedostatečném množství, může být použita metoda bioaugmentace, tedy přidání předkultivovaných dechloračních bakterií. Postupy pro použití bioaugmentace jsou uvedeny např. v [4]. Na většině lokalit znečištěných CIU jsou přítomny dechlorační mikroorganismy a sanační přístup spočívá „pouze“ ve stimulaci jejich degradační aktivity.

Podmínky použití sanační technologie

Tak jako u většiny sanačních technologií je třeba při aplikaci *in situ* anaerobní bioremediace počítat s faktem, že tato metoda se obecně nedá použít na všech lokalitách. Její aplikovatelnost závisí především na místních hydrogeologických a hydrochemických podmínkách, charakteru a intenzitě znečištění.

Metoda je vhodná tam, kde získaná data indikují, že CIU (včetně toxických produktů rozpadu) budou rozloženy autochtonními mikroorganismy v anaerobních podmínkách v rozumném čase, hydrogeologické poměry (především propustnost a míra heterogenity) jsou vhodné k aplikaci a distribuci substrátu. Hydrochemické poměry umožní vytvoření *in situ* reaktivní zóny a růst dechloračních bakterií. Navíc je nutné aby ekonomicko-technické zhodnocení prokázalo výhodnost oproti jiným metodám (např. monitorovaná atenuace, air-sparging, sanační čerpání, ISCO,...). Metoda není vhodná na lokalitách, kde mohou být ovlivněny blízké receptory znečištění (např. vodní toky, vodní zdroje), není odstraněn primární nebo sekundární zdroj znečištění, je přítomno značné množství CIU ve fázi, jsou komplikované hydrogeologické poměry znemožňující aplikaci/distribuci substrátu, jsou komplikované hydrochemické poměry (např. vysoké obsahy jiných akceptorů elektronu (dusičnanů, Fe(III), síranů)), extrémně nízké nebo naopak vysoké pH nebo pokud existuje požadavek na rychlé dosažení cílových koncentrací. V tabulce 1 jsou uvedeny přírodní poměry lokality určující vhodnost použití metody ISB.

Tab. 1: Poměry lokality určující vhodnost metody *in situ* bioremediace CIU podle [3] – upraveno

Charakteristika	Vhodné pro BRD	Vhodnost nejistá	Potenciální nevhodnost, nutné dále hodnotit
Přítomnost volné fáze	Reziduální saturace nebo sorbovaný zdroj	Nedostatečně identifikované nebo vymezené zdroje	Přítomnost akumulací volné fáze
Přítomnost infrastruktury	Bez rizika průniku par kontaminantu nebo biogenních plynů	Blízkost senzitivní infrastruktury	V oblasti známé intruze par
Důkaz anaerobní dechlorace	Přítomnost DCE, VCE a ethenu	Málo DCE, absence VC a ethenu	Neexistují důkazy anaerobní dechlorace
Hloubka naraž. hladiny	< 15 m	> 30 m	Velká hloubka PV a kontaminace
Hydraulická vodivost	> 3×10^{-6} m/s	3×10^{-8} m/s až 3×10^{-6} m/s	< 3×10^{-8} m/s
Rychlost proudění	10 m/rok až 2 m/den	3 m/rok až 10 m/rok, a 2 m/den až 3 m/den	< 3 m/rok, a > 3 m/den
pH	6,0 – 8,0	5,0 – 6,0 a 8,0 – 9,0	< 5,0 a > 9,0
Koncentrace síranů	< 500 mg/l	500 mg/l až 5000 mg/l	> 5000 mg/l

Nejčastější chyby při provozních aplikacích sanační technologie

Nejčastějšími příčinami neúspěšných provozních aplikací předmětné metody jsou:

- Nedostatečně provedený sanační průzkum (vymapování rozsahu znečištění, především zdrojové zóny s pravděpodobným výskytem CIU ve formě volné fáze), špatný koncepční model lokality.
- Přetrvávající znečištění v nesaturované zóně (zdroj znečištění zóny saturované).
- Špatná distribuce substrátu v horninovém prostředí, příliš velká vzdálenost mezi aplikačními vrtů, špatná konstrukce vrtů (perforace neodpovídá hloubkovému rozsahu znečištění), používání hydrogeologických vrtů jako vrtů aplikačních, zanedbání vlivu inženýrských sítí.
- Nevyhodnocování průběžného sanačního monitoringu a nereagování na vývoj (především ORP, pH, vodivost, TOC, CIU, methan ethan, ethen). Např. poměrně často dochází v důsledku fermentačních procesů (produkci organických kyselin) k poklesu pH pod optimální pásmo, který vyžaduje neutralizaci zvodněného prostředí. Různá rychlost fermentace substrátu a intenzita jeho ředění podzemní vodou vede k jeho nerovnoměrnému vyčerpání. V takových případech je nutné substrát dávkovat selektivně.

Možnosti zvýšení účinnosti sanační technologie

Současně se zaváděním ISB do sanační praxe jsou vyvíjeny metody cílené na zvýšení účinnosti této technologie. Tyto metody lze rozdělit na metody optimalizující kontakt sanačních přípravků s kontaminovanou zónou, tedy zlepšení způsobu aplikace a distribuce přípravků (především substrátu) v horninovém prostředí, a na metody, které vytváří podmínky pro intenzivnější rozklad CIU.

Metody optimalizující kontakt sanačních přípravků s kontaminovanou zónou

Do této skupiny patří metoda **Membrane Interphase Probe (MIP)**, která umožňuje získávat on-line informaci o intenzitě znečištění a litologickém charakteru znečištěného horninového prostředí [5]. Umožňuje tedy cílit aplikaci přípravku selektivně do míst, kde znečištění přetrvává.

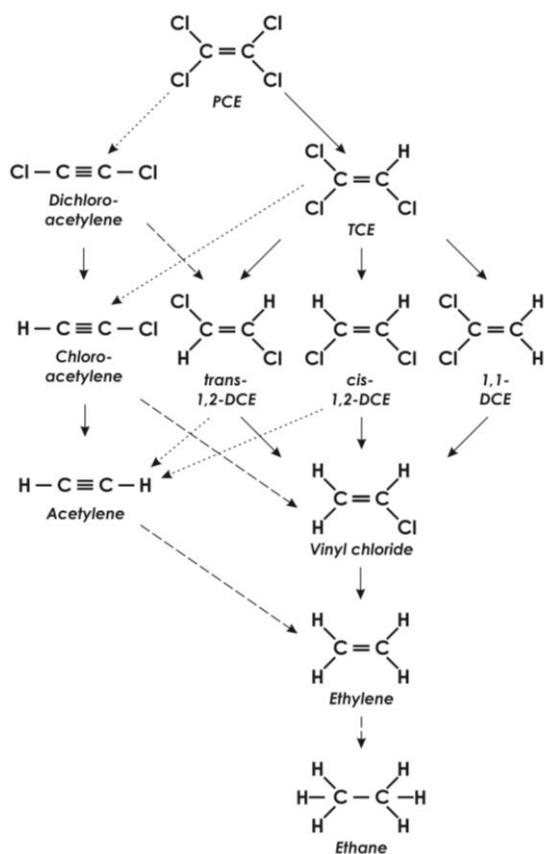
Dalším způsobem, jak zlepšit distribuci přípravků v horninovém prostředí, je zlepšení jejich migračních vlastností pomocí tzv. **nenewtonských kapalin** (kapalin s nelineární viskozitou – např. xantanová guma). Tím vytvořená směs přípravku a nenewtonské kapaliny snadněji proniká do méně propustných zón horninového prostředí [6]. Lepší distribuci sanačních přípravků v málo propustném prostředí lze docílit také pomocí stejnosměrného proudu – tzv. **elektrokineticky podporované**

dávkování [7,8] nebo zvýšením propustnosti **pneumatickým či hydraulickým štěpením** [9]. Ve zvodněném prostředí s vyšší průtočností (koeficient transmisivity $>1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) lze distribuci přípravků zlepšit **cirkulačními systémy** [10].

Metody urychlující rozklad CIU

K zintenzivnění rozkladu CIU je možné použít **metodu ISCR** (In Situ Chemical Reduction), která kombinuje biologický a abiotický rozklad CIU aplikací přípravku obsahující fermentující substrát a železo v oxidačním stavu Fe(0). Přítomnost Fe(0) způsobuje abiotickou dechloraci CIU β -eliminací, při které nevzniká toxický vinylchlorid (viz obr. 2) a zároveň vytváří příznivé podmínky pro biologický rozklad CIU. Pro tuto metodu jsou nabízeny komerční přípravky obsahující směsi organického substrátu a mikročástic Fe(0) např. HRC[®] společnosti Provectus nebo produkt ABC+[®] společnosti Carus.

Rychlost biologického rozkladu lze rovněž zvýšit optimalizací teploty sanovaného horninového prostředí. Poloprovozní zkoušky **tepelně podporované in situ anaerobní bioremediace** vykázaly při optimální teplotě pro metabolické procesy dehalorespiračních bakterií (20–30 °C) rychlou dechloraci CIU z TCE na níže chlorované etheny a dále až na nechlorované a netoxické plyny ethen a ethan během 3 měsíců [11].



Obr. 2: Hlavní cesty biologické a abiotické degradace CIU. Plné šipky znázorňují hydrogenolýzu, tečkované šipky znázorňují β -eliminaci a čárkované šipky hydrogenaci, hydrolýzu a další procesy. Upraveno podle [12,13,14].

Rychlost reduktivní dechlorace CIU klesá s klesajícím počtem Cl v molekule CIU. Proto je v průběhu sanace metodou ISB pozorována přechodná akumulace méně chlorovaných (tedy méně oxidovaných) metabolitů reduktivní dechlorace - DCE (dominantně cis-DCE) a vinylchloridu. Naopak bylo zjištěno, že tyto méně chlorované metabolity lépe podléhají oxidativní degradaci. Proto se v posledních letech zkoumá **sekvenční anaerobní/aerobní biodegradace CIU**, která eliminuje výše uvedenou nevýhodu [15]. V anaerobním režimu jsou PCE a TCE reduktivně dechlorovány na cis-DCE a VC. Následně

jsou *cis*-DCE a VC aerobně biologicky rozkládány až na CO₂, Cl⁻ a H₂O, a to buď procesy metabolické oxidace, kdy jsou tyto metabolity mikroorganismy využívány jako růstový substrát, nebo kometabolické oxidace, kdy jsou rozkládány „náhodně“ degradačními enzymy, které mikroorganismy produkují pro rozklad jiných růstových substrátů (např. methanu, ethenu, amonných iontů nebo aromatů).

Závěr:

In situ anaerobní bioremediace (ISB) chlorovaných uhlovodíků se i v České republice stala často používanou sanační technologií. Tak jako kterákoli jiná sanační technologie, i ISB má své nevýhody a omezení, která musí být při volbě sanační strategie zohledněna. Nejčastější chybou při aplikaci této metody je nedostatečná znalost rozsahu znečištění, přetrvávající působení sekundárního zdroje znečištění, poddimenzovaný systém aplikačních vrtů nebo jejich špatná konstrukce. Ve starých průmyslových areálech hrozí šíření sanačních přípravků podél nedokumentovaných inženýrských sítí. Provozní aplikace vyžaduje pravidelné sledování klíčových parametrů během sanačního monitoringu (minimálně v rozsahu: ORP, pH, vodivost, TOC, CIU, methan ethan, ethen) a neprodlenou reakci na nepříznivý vývoj.

Účinnost této sanační technologie lze zvýšit metodami cílenými na lepší distribuci sanačních přípravků v horninovém prostředí nebo metodami zlepšujícími podmínky, a tedy urychlujícími samotný rozklad CIU.

Poděkování

Intenzifikace technologie in situ bioremediace CIU je vyvíjena a testována v rámci výzkumného projektu č. TH04030225. Projekt je řešen za podpory Technologické agentury České republiky v rámci programu EPSILON.

Literatura

- [1] U.S. EPA (2000): Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications, US EPA 2000, EPA 542-R-00-08, National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, 2000.
- [2] WIEDEMEIER T. H., NEWELL C. J., RIFAI H. S., WILSON J. T. (1999): Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. Wiley, New York.
- [3] HENRY B., BECVAR E., FORTENBERRY J., COYLE C., LEESON A., MILLER R., HICKS J., HINCHEE R., SEMPRINI L., JOHNSON P., HADLEY P., SAYLES G., HAAS P., CASEY C., LUTES C., COX E., DURANT N., PETROVSKI E., NEWELL C., SORENSON K., KOENIGSBERG S., BORDEN R. (2004): Final principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents. ESTCP, Arlington.
- [4] AZIZ C.E., WYMORE R.A., STEFFAN R.J. (2013): Bioaugmentation considerations. In: Stroo HF, Leeson A, Ward CH (eds) Bioaugmentation for groundwater remediation. Springer, New York, pp 141–171 360 p.
- [5] ADAMSON D.T., CHAPMAN S., MAHLER N., NEWELL C., PARKER B., PITKIN S., ROSSI M., SINGLETARY M. (2014): Membrane Interface Probe Protocol for Contaminants in Low- Permeability Zones. Groundwater 52, no. 4:550-560.
- [6] ESTCP (2014): Enhanced Amendment Delivery to Low Permeability Zones for Chlorinated Solvent Source Area Bioremediation. Cost & Performance Report. ER-200913.
- [7] MAO X., WANG J., CIBLAK A., COX E.E., RIIS C., TERKELSEN M., GENT D.B., ALSHAWABKEH A.N. (2012): Electrokinetic-enhanced bioaugmentation for remediation of chlorinated solvents contaminated clay, Journal of hazardous materials 213-214. 311-317.
- [8] HANSEN B.H., NEDERGAARD L.W., OTTOSEN L., RIIS C.E. & BROHOLM M.M. (2015): Experimental design for assessment of electrokinetically enhanced delivery of lactate and bacteria in 1,2-cis-dichloroethylene contaminated limestone. Environmental Technology & Innovation, 4, 73-81. DOI: 10.1016/j.eti.2015.04.006.
- [9] ECT TEAM, PURDUE. (2007): "EHYDRAULIC PNEUMATIC FRACTURING", ECT Fact Sheets. Paper 194. <http://dx.doi.org/10.5703/1288284315903>.
- [10] NĚMEČEK J., POKORNÝ P., NOVÁK L., JANEČEK V., HRABÁK P., JIŘÍČKOVÁ L. (2016): Automatizovaný cirkulační systém sanace podzemních vod. Sborník konference Sanační technologie XIX, 18. – 20. května 2016 (Petráková Kánská – editor), str. 6-11, ISBN 978-80-86832-92-0, Třeboň, Česká republika.

- [11] NĚMEČEK J., KNYTL V., NAJMANOVÁ P., PLUHÁŘ T., NECHANICKÁ M., POKORNÝ P. (2018): Tepelně podporovaná anaerobní bioremediace chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě – poznatky z poloprovozních zkoušek. Sborník konference Sanační technologie XXI, 23. – 25. května 2018 (Alena Pecinová – editor), str. 28-34, ISBN 978-80-88238-07-2, Tábor, Česká republika.
- [12] TRATNYEK P.G., SCHRERER M.M., JOHNSON T.J., MATHESON L.J. (2013): Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals. In Tarr, M.A., ed, Chemical Degradation Methods for Waste and Pollutants: Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker, New York, NY, USA, pp 371-421.
- [13] TRATNYEK P.G., JOHNSON R.L., LOWRY G.V., BROWN R.A. (2014): In situ chemical reduction for source remediation. Chlorinated Solvent Source Zone Remediation. Springer, pp. 395–457.
- [14] ARNOLD W.A., ROBERTS A.L. (2000): Pathway and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. Environ. Sci. Technol. 34, 1794-1805.
- [15] TIEHM A., SCHMIDT K. (2011): Sequential anaerobic/aerobic biodegradation of chloroethenes-aspects of field application. Current Opinion in Biotechnology, 22, 415-421.

POROVNÁNÍ ÚČINNOSTI APLIKOVANÝCH ČINIDEL V RÁMCI PILOTNÍ TERÉNNÍ ZKOUŠKY NA LOKALITĚ KONTAMINOVANÉ CHLOROVANÝMI ETHENY

Kristýna Šimoníková, Petr Lacina, Vojtěch Dvořák

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

ÚVOD

Příspěvek prezentuje výsledky pilotní terénní zkoušky, jejímž cílem bylo ověřit účinnost aplikovaných činidel (syrovátka, nanočástice nulamocného železa - nZVI) na lokalitě kontaminované chlorovanými etheny (CIE) v saturované zóně horninového prostředí. Činidla byla aplikována do vrtů, ve kterých byly zastoupeny výsechlorované nebo nížechlorované uhlovodíky, následně probíhal monitoring účinnosti aplikovaných činidel. Pilotní terénní zkouška testovala různé kombinace těchto činidel a jejich míru účinnosti degradace CIE. Výsledky budou použity pro navržení vhodné sanační technologie pro konkrétní lokalitu.

GEOLOGICKÉ POMĚRY NA LOKALITĚ

Z regionálně-geologického hlediska je skalní podloží na lokalitě budováno permskými sedimentárními horninami – arkózovými pískovci s polohami jílovců, prachovců a jemně zrnitých pískovců (perm – autun). Skalní podloží je překryto neogenními spodnobádenskými vápnitými jíly. V nejsvrchnější části geologického profilu se nacházejí sprašové hlíny nebo kvartérní jílovité hlíny, písčité jíly a antropogenní navážky.

Na lokalitě je převážně malá puklinová propustnost se součinitelem filtrace $n \times 10^{-7}$ m/s a nevytváří tedy pro oběh a jímání většího množství podzemní vody příliš vhodné podmínky. Na lokalitě není v podstatě vyvinut klasický kolektor. Podle předchozích průzkumů byla na lokalitě vrtnými pracemi zastížena pouze nesouvislá zvědeň vázaná na antropogenní navážky a na propustnější polohy ve svrchních partiích bádenských jílu a kvartérních uloženin se zvýšeným podílem aleuriticko-psamitické frakce s obsahem vápnitých poloh a poněkud vyšším koeficientem filtrace než horniny v okolí.

Hladina podzemní vody se během předchozích průzkumů vyskytovala nejčastěji v hloubce cca 2 m pod úrovní terénu, těsně pod bází kvartérních jílovitých hlín. Zvodnění je vázáno na svrchní nepravidelně vrstevnatou část vápnitých jílu, místy obsahující příměs písčité složky, a její úroveň značně kolísá.

APLIKACE VYBRANÝCH ČINIDEL

Na základě dříve provedených laboratorních zkoušek byl pro degradaci výsechlorovaných ethenů zvolen roztok syrovátky o koncentraci 1 až 2 hm%. Pro degradaci nížechlorovaných uhlovodíků byl vybrán roztok nZVI o aplikační koncentraci 3 g/l. Množství a typ činidla bylo v rámci pilotní zkoušky upravováno v souvislosti se změnou podmínek, které byly vyvolány aplikací jednotlivých činidel.

V rámci pilotní terénní zkoušky proběhly 4 aplikační kola po cca 4 měsících a celkově bylo použito 20 kg sušené syrovátky a 9 kg nanoželeza (aktivovaný NANO FER STAR od NANO IRON s.r.o.). Souhrn aplikace činidel je uveden v následující tabulce.

Tab. 1: Souhrn aplikace činidel

Aplikační vrt	1. kolo	2. kolo	3. kolo	4. kolo
HJ-6	syrovátka (2 hm%)	nZVI (3 g/l)	-	nZVI (3 g/l)
HJ-12	nZVI (3 g/l)	syrovátka (1 hm%)	nZVI (3 g/l)	nZVI (3 g/l)
HG-26	-	nZVI (3 g/l)	nZVI (3 g/l)	nZVI (3 g/l)
Drén 2	syrovátka (1 hm%)	syrovátka (1 hm%)	-	-

MONITORING V RÁMCI PILOTNÍ ZKOUŠKY

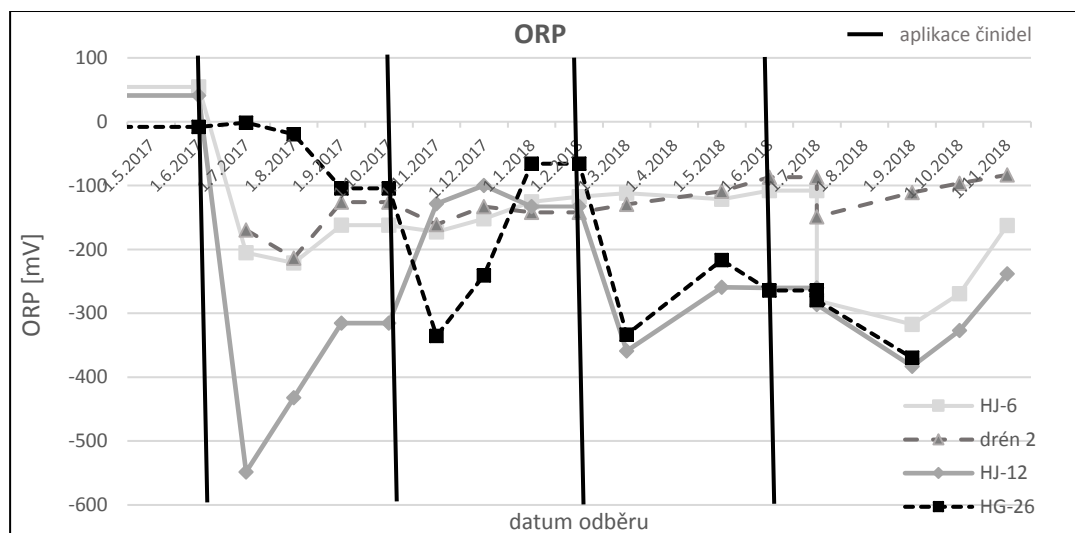
Monitoring účinnosti činidla byl proveden na aplikačních a okolních vrtech (celkem se jednalo o 20 objektů) vždy ve 3 intervalech od aplikace činidla asi po pěti týdnech. Třetí monitorovací kolo proběhlo vždy týden před další aplikací činidel, aby bylo možné na základě aktuálních podmínek upravit množství nebo typ činidla.

Vzorky podzemní vody byly podrobeny rozborům v rozsahu parametrů základní fyzikálně-chemický rozbor (FCHR), CIE, rozpuštěných plynů v podzemní vodě (ethen, ethan, metan, sirovodík) a mikrobiálnímu rozboru. Součástí monitoringu bylo rovněž *in situ* sledování fyzikálně-chemických parametrů: oxidačně-redoxní potenciál (ORP), pH, vodivost, teplota a rozpuštěný kyslík.

VÝSLEDKY PILOTNÍ ZKOUŠKY

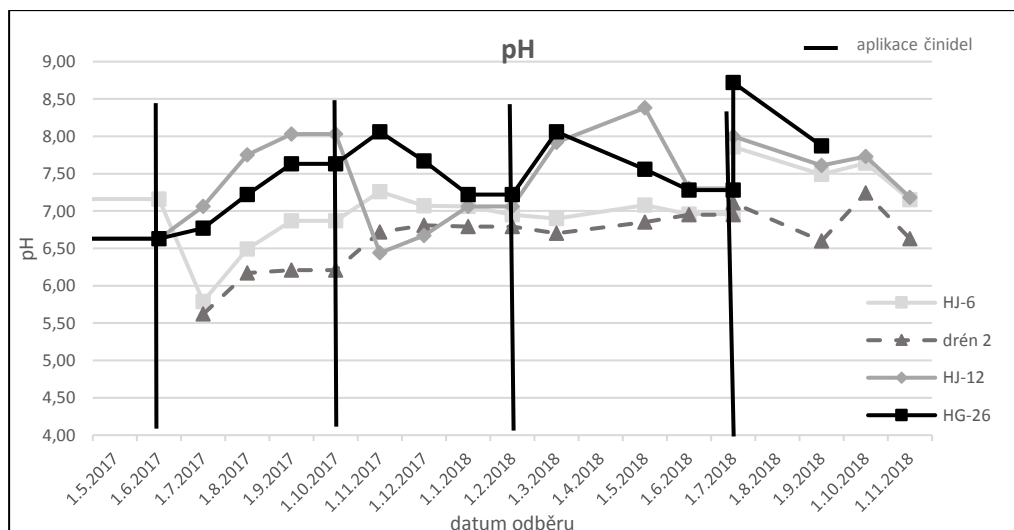
Parametry měřené *in situ*

Po aplikaci obou činidel došlo podle předpokladu k prudkému poklesu **ORP**. Po aplikaci syrovátky došlo k poklesu ORP v aplikačních vrtech až k hodnotám mezi -100 až -200 mV, po aplikaci nZVI došlo k poklesu ORP až na hodnoty nižší než -300 mV. Z obr. 1 je patrné, že ke změnám ORP v souvislosti s konkrétním aplikačním činidlem dochází i v případech, kdy bylo v předešlém aplikačním kole použito druhé činidlo. Tento jev je pozorován např. u vrtu HJ-12, kdy bylo v prvním kole aplikováno nZVI, ve druhém kole syrovátka a ve třetím a čtvrtém kole opět nZVI.



Obr. 1: Vývoj ORP po přidavku jednotlivých činidel

Aplikací vybraných činidel dochází i k ovlivnění hodnoty **pH**. Zatímco po aplikaci syrovátky dochází k poklesu hodnoty pH, po aplikaci nZVI dochází naopak k nárůstu hodnoty pH. Pokles pH po aplikaci syrovátky je způsoben fermentací syrovátky doprovázející vývin organických kyselin. Hodnotu pH je nutné monitorovat, protože při poklesu pH pod hodnotu 5 dochází k úbytku kolonií mikrobiálních společenstev a tím ke zpomalení procesu dechlorace. V případě aplikace nZVI je nárůst pH způsoben reakcí nZVI s vodou a tvorby OH^- iontů.



Obr. 2: Vývoj pH po přidavku jednotlivých činidel

Fyzikálně-chemické parametry

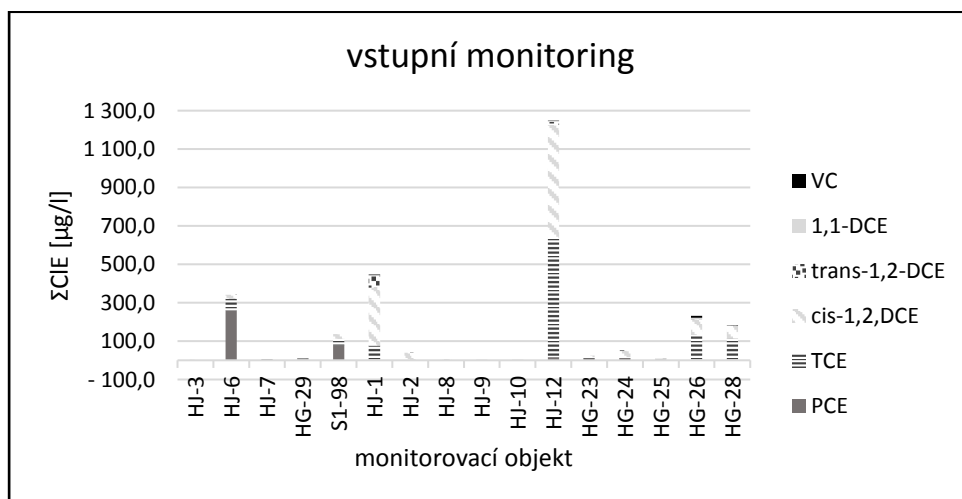
Po aplikaci syrovátky i nZVI dochází k ovlivnění koncentrací **anorganického složení** podzemní vody. V případě aplikace syrovátky dochází k ovlivnění koncentrace přirozeně se vyskytujících elektron akceptorů, kterými jsou dusičnany a sírany a které jsou redukovány na plynný dusík, resp. sirovodík. Na druhou stranu lze pozorovat nárůst koncentrace železa a manganu. Redukční procesy v saturované zóně horninového prostředí po aplikaci syrovátky jsou rovněž indikovány vznikem methanu.

Při degradaci CIE pomocí nZVI lze pozorovat značný nárůst koncentrace celkového železa (Fe_{celk}). Jelikož se na lokalitě nachází značně nepropustné prostředí a kontaminace se šíří spíše po privilegovaných cestách, podél inženýrských sítí a základů budov, nebylo nZVI detekováno v žádném z monitorovacích vrtů, které se nacházejí po směru proudění podzemní vody od aplikovaných objektů. Nárůst koncentrace Fe_{celk} byl patrný po aplikaci nZVI pouze v aplikačních vrtech.

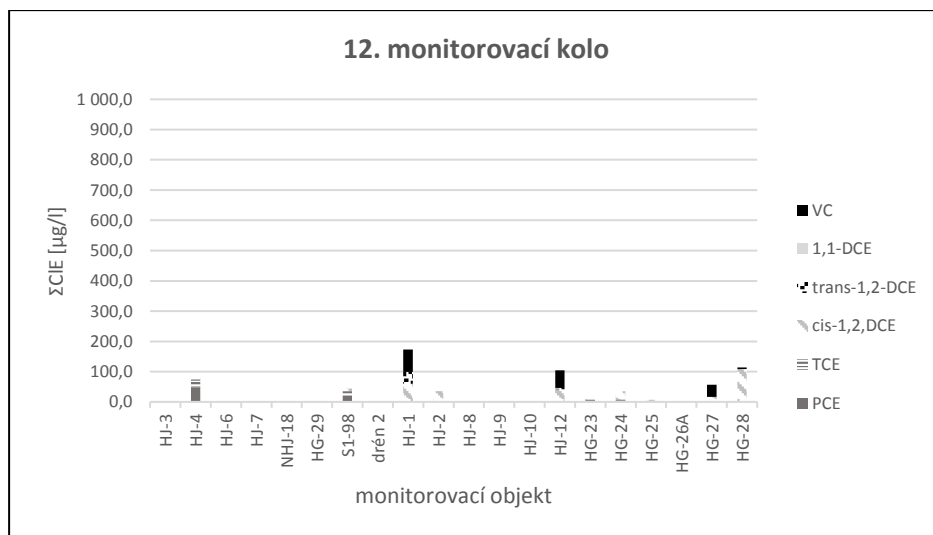
Obecně lze při degradaci CIE syrovátkou i nZVI pozorovat nárůst koncentrací chloridů v důsledku probíhající reduktivní dehalogenace.

Degradace chlorovaných ethenů

Po aplikaci činidel dochází k postupné degradaci chlorovaných ethenů z výsechlorovaných, přes nížechlorované etheny až na plyny rozpustné ve vodě. Po aplikaci syrovátky dochází (na rozdíl od nZVI) také k nárůstu mikrobiálního oživení podzemní vody.



Obr. 3: Koncentrace CIE při vstupním monitoringu

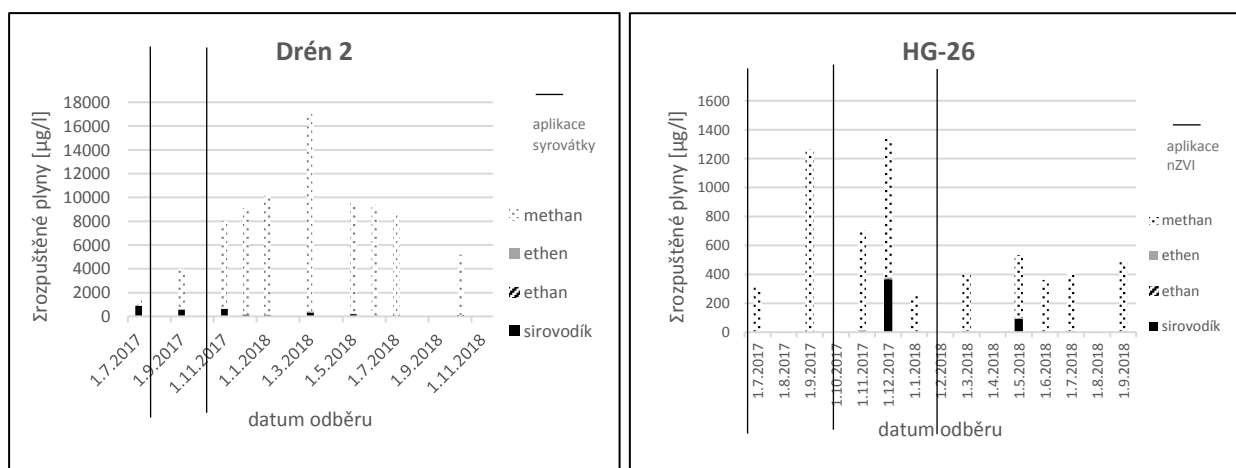


Obr. 4: Koncentrace CIE při 12. monitorovacím kole

Po porovnání naměřených výsledků je patrné, že se množství CIE na lokalitě celkově snížilo (viz předchozí obrázky), i když aplikovaná činidla spíše ovlivňují prostředí převážně v aplikačních vrtech a jejich nejbližším okolí.

Tvorba rozpuštěných plynů

Finálními produkty rozpadové řady při degradaci CIE procesem reduktivní dechlorace jsou plyny (rozpuštěné v podzemní vodě), konkrétně sirovodík, ethan a ethen. Po aplikaci syrovátky je běžně zaznamenán nárůst koncentrací sirovodíku a methanu jako důsledek biologické anaerobní aktivity (viz obr. 5). Po aplikaci nZVI je rovněž pozorován nárůst methan a dále v menší míře ethan, popř. ethen (viz obr. 6).



Obr. 5 a 6: Vývoj koncentrací rozpuštěných plynů

Vyhodnocení účinnosti činidel v rámci pilotní zkoušky

V rámci vyhodnocení účinnosti pilotní terénní zkoušky byly srovnány hodnoty Σ CIE naměřené v průběhu vstupního monitoringu a posledního (12.) plošného monitorovacího kola, tzn. kola, ve kterém proběhl odběr vzorků ze všech monitorovaných vrtů. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 2.

Tab. 2: Vyhodnocení účinnosti činidel

	Σ CIE		účinnost
	$\mu\text{g/l}$		%
	vstupní monitoring	12. monitorovací kolo	
HJ-6	342,2	0,0	100,0
Drén 2	463,4	1,6	99,7
HJ-12	1 247,8	103,8	91,7
HG-26	231,1	196,9	14,8

Z výše uvedené tabulky je patrné, že účinnost pilotní terénní zkoušky dosáhla v některých vrtech až 100 % (HJ-6, Drén 2), ovšem je nutné dodat, že změny ovlivněné aplikací činidel probíhají zejména v aplikačních objektech a jejich bezprostředním okolí, přičemž jejich širší okolí příliš ovlivněno není.

Největší účinnosti bylo dosaženo v aplikačních vrtech, kam byla aplikována syrovátka buď samostatně, nebo v kombinaci s nZVI. Nejnižší účinnosti bylo dosaženo ve vrtu HG-26, kam bylo aplikováno pouze nZVI.

Na závěr je nutné konstatovat, že v aplikačních vrtech může časem dojít k tzv. reboundingu – jakmile bude v důsledku probíhajících chemicko-biologických reakcí spotřebováno ve vrtu všechno činidlo, může dojít vlivem desorbce kontaminantu z horninového prostředí do podzemní vody k opětovnému nárůstu koncentrací CIE. Na konci monitoringu byla v aplikačních vrtech stále detekována přítomnost aplikačních činidel, nebo byl pozorován důsledek jejich působení, a to i ve vrtech, ve kterých došlo k aplikaci pouze v 1. nebo 2. aplikačním kole (Drén 2) – tedy před více než rokem od ukončení monitoringu v rámci pilotní terénní zkoušky. Účinnost realizované pilotní zkoušky je zcela jistě ovlivněna také skutečností, že na lokalitě stále dochází k dotaci podzemní vody některých vrtů kontaminací v důsledku její migrace přirozeným prouděním podzemní vody ze zdrojových míst.

SHRNUTÍ A ZÁVĚR

Během pilotní terénní zkoušky byla do vybraných vrtů aplikována činidla (syrovátka, nZVI), a to buď samostatně (syrovátka: Drén 2; nZVI: HG-26) nebo i v kombinaci, resp. sekvenčně (HJ-6, HJ-12).

Po aplikaci vybraných činidel došlo k výraznému snížení ORP, což svědčí o vytvoření silně redukčního prostředí. Následná postupná degradace CIE byla doprovázena tvorbou rozpuštěných plynů ve vodě jakožto finálních produktů reduktivní dehalogenace CIE či biologického působení.

Po aplikaci syrovátky došlo k nárůstu míry oživení všech sledovaných skupin mikroorganismů, jakožto synergického efektu při odbourání CIE. Na rozdíl od syrovátky nepůsobí nZVI na mikrobiální oživení příliš příznivě, což bylo patrné i z jeho vývoje ve vrtech ošetřovaných nZVI.

Po porovnání naměřených výsledků je patrné, že se množství CIE na lokalitě celkově snížilo, i když aplikovaná činidla ovlivňují prostředí převážně v aplikačních vrtech a jejich nejbližším okolí.

Ze získaných výsledků a jejich vyhodnocení vyplývá, že obě vybraná činidla se pro sanaci na lokalitě osvědčila jak samostatně (zvláště syrovátka), tak i v sekvenční kombinaci.

VYUŽITIE ZLIATIN A ZMESÍ KOVŮ ZO SYSTÉMU NI-AL PRE EFEKTÍVNE A RÝCHLE ODSTRÁŇOVANIE HALOGENOVANÝCH AROMATICKÝCH LÁTOK Z KONTAMINOVANÝCH VÔD

Michal Hegedüs¹, Petr Lacina¹, Tomáš Weidlich², Miroslav Plotěný³, Jaroslav Lev³

¹⁾ GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno-Slatina

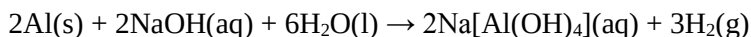
²⁾ Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

³⁾ ASIO, spol. s.r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno-jih

Úvod

Halogenované aromatické látky predstavujú rozsiahlu skupinu chemických zlúčenín, ktoré v 20. storočí našli široké priemyselné uplatnenie. Využívané boli najmä v podobe rozpúšťadiel, prekursorov pre prípravu biocídnych prípravkov, spomaľovačov horenia, farieb, pigmentov, ale aj pesticídov a liečiv. Vďaka vysokej stabilite väzby C-X (X = F, Cl, Br, I) predstavujú tieto látky perzistentné polutanty, ktoré sa na základe ich polaritý môžu akumulovať v živých organizmoch, prípadne kontaminovať hydrosféru. V dôsledku toho bola ich produkcia zakázaná alebo čiastočne obmedzená viacerými dohodami [1]. Všeobecne je možné ich obsah v kontaminovaných vodách kvantifikovať sumárnym parametrom AOX [mg/l]. Napriek tomu, že do uvedenej skupiny látok spadajú aj niektoré zlúčeniny prirodzene vyskytujúce sa v prírode (produkované morskými organizmami), sú halogenované aromatické látky do vysokej miery rezistentné voči biotickej a abiotickej degradácii [2]. Najviac zastúpenými skupinami látok prispievajúcim k emisiám AOX sú okrem jednoduchých alifatických uhlíkovodíkov (napr. chlórované etylény, chloroform, atď) chlórované benzény, bifenyly, dioxíny, a fenoly, ktorých produkcie v minulosti dosahovali rádovo 10⁴ ton/ročne.

Abioticky je možné tieto látky vo vodnom prostredí degradovať rôznymi oxidačnými alebo redukčnými technológiami. Napriek tomu, že oxidačné technológie sa javia byť vysoko efektívne pre oxidáciu alifatických halogenovaných látok, ich využitie v prípade aromatických látok môže viesť ku vzniku ďalších halogenderivátov. Ich úplná oxidácia taktiež vyžaduje prebytky oxidačných činidiel pre vysokú neselektivitu reakcie spôsobenú náchylnosťou väzieb C-H a C-C ku oxidácii. Medzi bežne implementované oxidačné technológie možno zaradiť fotokatalýzu [3,4], Fentonovu reakciu [5,6], ozonizáciu [7,8] a elektrochemickú oxidáciu. Naproti tomu redukčné technológie predstavujú selektívnu cestu, pri ktorej sú atómy halogénu postupne substituované za atómy vodíka, pričom nedochádza ku vzniku vedľajších produktov. Tieto technológie si však častokrát vyžadujú použitie katalyzátorov na báze drahých kovov, resp. komplexov prechodných kovov [9,10,11,12] za zvýšenej teploty a tlaku. Medzi ekonomicky prijateľnejšie varianty možno zaradiť redukciiu pomocou kovového sodíka/vápnika [13,14,15], alebo použitie silných redukčných činidiel, ako je aj hydrazín alebo NaBH₄ [16]. Technologická náročnosť realizácie takýchto reakcií, ako aj nízka stabilita uvedených činidiel vo vodných roztokoch, spôsobila upriamenie pozornosti na jednoduchšiu alternatívu, a to v podobe tzv. zero-valent-metals (ZVMs). Najbežnejšie sa jedná o nulamocné železo, ktoré sa aplikuje obvykle v podobe nanočastíc (nZVI) [17]. Medzi silné redukčné činidlá sa radia aj zliatiny hliníka s niklom (Raneyho zliatina), ktorých redukčné vlastnosti sa prejavujú v zásaditom prostredí [18,19]. Princípom ich účinku je katalytická hydrodehalogenácia (HDH) na povrchu pórovitého niklu pôsobením vodíka vznikajúceho reakciou hliníku s hydroxidom sodným/draselným podľa reakcie:



Využitie týchto zliatin má naproti nZVI hneď niekoľko výhod – Raneyho zliatina je vysoko rezistentná voči oxidácii vzdušným kyslíkom, zliatinu je možné po reakcii nenáročným spôsobom regenerovať pre ďalšie použitie. Využitím Raneyho zliatiny je možné redukovať širšie spektrum látok so zložitejšou štruktúrou.

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom možnosti dehalogenácie kontaminantov spôsobujúcich nárast parametra AOX v odpadových vodách pomocou technologicky a časovo nenáročnej reduktívnej dehalogenácie využívajúc tejto zliatiny, resp. zmesi kovov. Ako materiály boli použité a) komerčne

dostupná Raneyho zliatina NiAl (50:50 hm%), b) mechanochemicky aktivovaná zmes elementárneho niklu a hliníka v molárnom pomere 1:1. Testy prebehli na modelových roztokoch chlórbenzénu, 1,2-dichlórbenzénu, 4-chlórfenolu. Up-scaling dehalogenačných testov na modelovom roztoku 4-chlórfenolu dosahujúc objemu 10 l kontaminovanej vody bol uskutočnený v spoločnosti ASIO, spol. s.r.o.

Metodika

1) komparatívne testy (zliatina vs. mechanochemicky aktivovaná zmes kovov)

Pre porovnanie účinnosti mechanochemicky aktivovaných zmesí niklu a hliníka v molárnom pomere 1:1 s komerčne dostupnou Raneyho zliatinou (Sigma-Aldrich) boli všetky testy uskutočnené paralelne za identických podmienok (platí pre chlorované benzény). Reakcia prebiehala v 250 ml Erlenmayerových bankách. V každom experimente sa do banky umiestnilo 100 ml roztoku obsahujúceho kontaminant, 100 ml 0.12 M roztoku hydroxidu sodného a 0,26 g zliatiny/zmesi NiAl. Reakčné zmesi sa nechali miešať pri 400 otáčkach po dobu 5, 15, a 45 minút (obrázok 1).

2) dehalogenácia 4-chlórfenolu

Dehalogenačné reakcie 4-chlórfenolu boli uskutočnené v 2L reagenčných nádobách za použitia hriadeľového miešadla. Pri každom experimente sa použilo 1 000 ml modelového roztoku 4-chlórfenolu o koncentrácii 50 mg/l, resp. 250 mg/l, do ktorého sa pridala požadovaná dávka hydroxidu sodného a komerčnej Raneyho zliatiny. Počas experimentov sa sledoval vplyv zmeny dávkovania zliatiny a pomeru Al:OH na účinnosť odstránenia 4-chlórfenolu. Reakčný čas bol stanovený na 4 hodiny.

3) up-scaling dehalogenácie 4-chlórfenolu

Up-scaling testov dehalogenácie 4-chlórfenolu prebehol na automatizovanom zariadení v spoločnosti ASIO, spol. s.r.o. (obrázok 2). Dávkovanie zliatiny a hydroxidu sodného boli stanovené na základe optimalizácie uskutočnenej v laboratórnych testoch. Testy prebehli na objeme 10 l, pričom reakčná doba bola stanovená na 6 hod. Odbery vzoriek sa uskutočnili po 2, 4 a 6 hodinách.



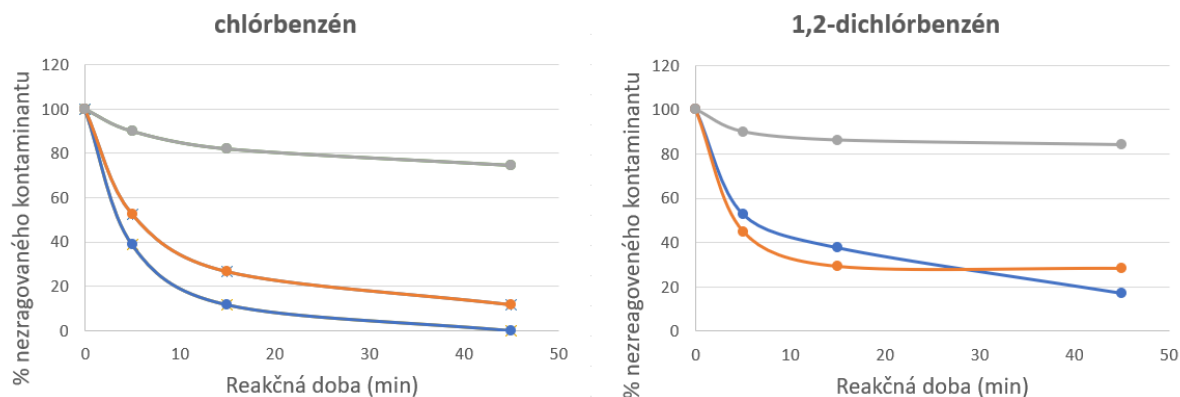
Obr. 1 a 2: Schéma usporiadania laboratórnych dehalogenačných testov (vľavo) a štvrt'prevádzky v spoločnosti ASIO, spol. s.r.o. (vpravo)

Výsledky a diskusia

1) komparatívne testy (zliatina vs. mechanochemicky aktivovaná zmes kovov)

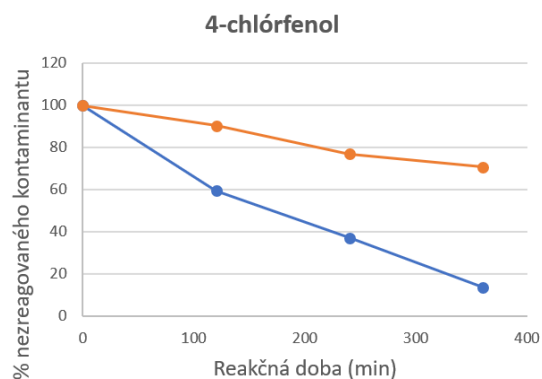
Na otestovanie navrhutej technológie v laboratórnom merítke bolo vybraných niekoľko environmentálne bežne sa vyskytujúcich kontaminantov - chlórbenzén, 1,2-dichlórbenzén a 4-chlórfenol. Vzhľadom na vysoké ceny komerčne dostupnej Raneyho zliatiny bola táto porovnaná s mechanochemicky aktivovanou zmesou Ni-Al v molárnom pomere 1:1. V prípade chlórbenzénu možno konštatovať rýchlu a spoľahlivú dehalogenáciu v oboch prípadoch behom 45 minút (100/88%). U 1,2-dichlórbenzénu je reakčný priebeh pomalší vzhľadom na dvojstupňovú reakciu, s chlórbenzénom ako medziproduktom. Účinnosť odstránenia v tomto prípade dosahuje maximálne 65 %. U mechanochemickej zmesi je možné pozorovať nedostatok redukčného činidla, nakoľko nárast koncentrácie chlórbenzénu je počas reakcie výraznejší. Úplne odstránenie kontaminantov možno doceliť predĺžením reakčného času v prípade komerčnej zliatiny, resp. prídavkom ďalších reagensov a predĺžením reakčného času u mechanochemicky aktivovanej zmesi Ni/Al.

Graf 1 a 2: Reduktívna dehalogenácia chlórbenzénu a 1,2-dichlórbenzénu pôsobením komerčnej Raneyho zlatiny (modrá čiara) vs. mechanochemická zmes Ni/Al v molárnom pomere 1:1 (oranžová čiara), blank vyznačený sivou farbou.



Pre testy dehalogenácie 4-chlórfenolu bolo navrhnuté dávkovanie 0,5 g/l zliatiny, 1 g/l NaOH a reakčná doba 6 hodín. Naproti dehalogenácii chlórovaných benzénov bola účinnosť mechanochemicky aktivovanej zmesi kovov (29%) voči komerčnej zliatine (87%) zanedbateľná. Nízka účinnosť je pravdepodobne spôsobená rýchlou reakciou mikro-hliníku s hydroxidom, pričom dochádza ku zahľteniu povrchu katalyzátora a vyvíjaný vodík tak nie je efektívne využívaný. Pre ďalšie testy dehalogenácie bola použitá výhradne komerčne dostupná Raneyho zliatina.

Graf 3: Reduktívna dehalogenácia 4-chlórfenolu pôsobením komerčnej Raneyho zlatiny (modrá čiara) vs. mechanochemická zmes Ni/Al v molárnom pomere 1:1 (oranžová čiara)



2) dehalogenácia 4-chlórfenolu (optimalizácia)

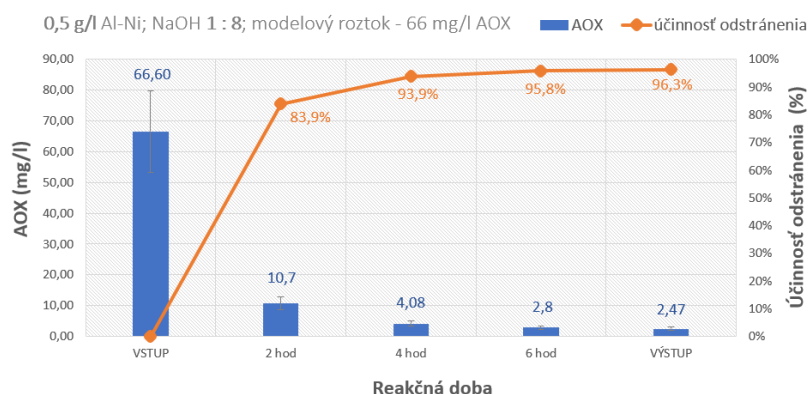
Laboratórne testy dehalogenácie 4-chlórfenolu prebehli za izbovej teploty a ich cieľom bolo optimalizovať násady zliatiny a hydroxidu sodného pre čo najefektívnejšie odbúravanie AOX (v tomto prípade 4-chlórfenolu) z vodného prostredia. Násady zliatiny sa pohybovali v rozmedzí 0,1 – 1 g/l, pričom molárny pomer Al:OH v rozmedzí 1:4 – 1:10. Výsledky laboratórnych experimentov sú zhrnuté v tabuľke 1. Najvyššia účinnosť odbúravania AOX bola dosiahnutá v prípade nasledujúcich podmienok: dávkovanie zliatiny 0,5 g/l, molárny pomer Al:OH = 1:8; bez ohľadu na vstupnú koncentráciu AOX. Zníženie dávky zliatiny ako aj pomeru Al:OH viedlo ku prudkému poklesu účinnosti, čo úzko súvisí s množstvom vodíka uvoľneného počas reakcie. Naopak zdvojnásobenie násady zliatiny (1 g/l) nevedol ku 100% dehalogenácii, a preto sa javí byť ako neekonomická voľba.

Tab. 1: Optimalizácia dehalogenácie 4-chlórphenolu v laboratórnych podmienkach

vstupná koncentrácia	zliatina (g/l)	pomer Al:OH	účinnosť (%)
AOX - cca 13 mg/l	0,1	1:10	20,00
AOX - cca 13 mg/l	0,5	1:4	50,00
AOX - cca 13 mg/l	0,5	1:6	89,60
AOX - cca 13 mg/l	0,5	1:8	95,50
AOX - cca 13 mg/l	1	1:6	89,00
AOX - cca 66 mg/l	0,25	1:6	11,70
AOX - cca 66 mg/l	0,25	1:8	34,40
AOX - cca 66 mg/l	0,5	1:4	78,30
AOX - cca 66 mg/l	0,5	1:8	86,00

3) up-scaling dehalogenácie 4-chlórphenolu

Na základe optimalizácie reakčných podmienok v laboratórnych podmienkach boli poloprevádzkové experimenty uskutočnené s optimálnym dávkovaním reakčných činidiel. 10 litrov modelového roztoku 4-chlórphenolu o koncentrácii 250 mg/l (ekvivalent cca 66 mg/l AOX) sa umiestnilo do reakčnej nádoby **A** (obrázok 2), kde sa po úprave pH na hodnotu 12 nadávkovalo vypočítané množstvo práškovej zliatiny a 10% roztok hydroxidu sodného. Reakčná zmes sa miešala pri 1 200 ot./min počas šiestich hodín. Následne sa zvyšok zliatiny nechal usadiť a roztok sa automaticky pretlačil do neutralizačnej nádoby **B**, kde úpravou pH na hodnotu 6–7 došlo ku vyzrážaniu hliníka v podobe $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Usadením vzniknutého kalu sa získala dekontaminovaná voda (odstránenie AOX 96,3 %) pozbavená obsahu hliníka rozpusteného v priebehu reakcie ($228\,000\ \mu\text{g/l} \rightarrow 1\,500\ \mu\text{g/l}$). Kinetika reakcie je znázornená na grafe 4.

Graf 4: Reakčný priebeh dehalogenácie 4-chlórphenolu v štvrťprevádzke

Záver

Uskutočnené laboratórne testy pre hydrodehalogenáciu (HDH) halogenovaných benzénov za izbovej teploty použitím Raneyho zliatiny a mechanochemicky aktivovanej zmesi Al/Ni vykazujú vysokú efektivitu odbúravania týchto kontaminantov z vodného prostredia v krátkom časovom intervale. Komerčne dostupná Raneyho zliatina preukazuje vysokú účinnosť aj v prípade 4-chlórphenolu (stanovovaného v podobe sumárneho parametra AOX) za optimalizovaných reakčných podmienok. Konverzia 4-chlórphenolu na fenol za týchto podmienok dosahuje až 85–95 % behom 4 hodín. Z hľadiska vysokej efektivity by mohla testovaná technológia nájsť široké uplatnenie pri sanáciách vôd kontaminovaných halogenovanými aromatickými látkami v priemysle.

Podakovanie

Táto práca vznikla za podpory Ministerstva priemyslu a obchodu Českej republiky, projekt č. CZ.01.1.02/0.0/0.0/16_084/0009123.

Literatúra

- [1] KAMENICKA B. (2018): Degradation of the antibacterial agents triclosan and chlorophene using hydrodechlorination by Al-based alloys. *Monatshefte für Chemie*.
- [2] DOBLE M. (2005): *Biotreatment of Industrial Effluents*, Elsevier Inc.
- [3] SEISS M. (2001): M. Improved AOX degradation in UV oxidative waste water treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Water Research*.
- [4] MORAES S.G. (1997): Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO_2 .
- [5] KOYAMA O. (1994): Degradation of chlorinated aromatics by fenton oxidation and methanogenic digester sludge. *Water research*.
- [6] DETOMASO A. (2003): Practical Applications of the Fenton Reaction to the Removal of Chlorinated Aromatic Pollutants. *Research Articles*.
- [7] HONG P.K.A. (2002): Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates. *Water Research*.
- [8] IKEHATA K. (2008): Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*.
- [9] LI F. (2014): Selective Reduction of Halogenated Nitroarenes with Hydrazine Hydrate in the Presence of Pd / C. *Synlett*.
- [10] YOUSEFF T.E. (1982): Simple and effective approach for catalytic reductive dechlorination of aromatic compounds. *Canadian Journal of chemistry*.
- [11] SUZUKA T. (2015): Reactivity of Aryl Halides for Reductive Dehalogenation in (Sea)water Using Polymer-Supported Terpyridine Palladium Catalyst. *Molecules*.
- [12] BAXTER-PANT V.S. (2003): Sulphate-reducing bacteria , palladium and the reductive dehalogenation of chlorinated aromatic compounds. *Biodegradation*.
- [13] SUN G. (2000): Destruction of halogenated hydrocarbons with solvated electrons in the presence of water. *Chemosphere*.
- [14] ALONSO F. (2002): Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of Organic Halides. *Chemical Reviews*.
- [15] MITOMA Y. (2001) Dehalogenation of Aromatic Halides Using Metallic Calcium in Ethanol. *Environmental Science technology*.
- [16] BELL H.M. (1969): The Reduction of organic halogen compounds by sodium borohydride. *The Journal of Organic Chemistry*.
- [17] BIGG T. (2000): Zero-Valent Iron for Water Treatment. *Environmental Technology*.
- [18] WEIDLICH T. (2010): Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature. *Monatshe Chemie*.
- [19] WEIDLICH T. (2011): Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Central European Journal of Chemistry*.

ZKUŠENOSTI S HODNOCENÍM RIZIK V RÁMCI ŘEŠENÍ STARÝCH EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ

Dagmar Bartošová

*Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III,
e-mail: dagmar.bartosova@ekomonitor.cz*

Abstrakt

Příspěvek popisuje hodnocení rizik v souladu s metodickým pokynem Ministerstva životního prostředí. Analýza rizik kontaminovaného území lokality, u kterých průzkumné práce poukázaly na skutečnost, že překročení legislativních limitů není způsobeno pouze ekologickou zátěží.

Všeobecné principy analýzy rizik kontaminovaného území a základní obsah a formu analýzy rizik stanovuje Ministerstvo životního prostředí České republiky v metodickém pokynu Analýza rizik kontaminovaného území. Tento metodický pokyn zajišťuje jednotný charakter zpracování analýz rizik bez ohledu na skutečnost, zda se jedná o starou či aktuální kontaminaci, resp. podezření na ni. Pokynem jsou stanoveny všeobecné principy analýzy rizik. Metodický pokyn doplňuje Přílohu č. 11 k vyhlášce č. 369/2004 Sb., o projektování, provádění a vyhodnocování geologických prací, oznamování rizikových geofaktorů a o postupu při výpočtu zásob výhradních ložisek v platném znění.

Analýzu rizik kontaminovaného území (dále jen analýzu rizik) je doporučeno zpracovat v případech, kdy existuje podezření na existenci závažného ohrožení nebo znečištění povrchových nebo podzemních vod (tzv. závažného stavu podle § 42 Vodního zákona), nebo na další negativní dopady kontaminace na lidské zdraví či jednotlivé složky životního prostředí, nebo kdy se jedná o předcházení ekologické újmy nebo o její nápravu, avšak nelze vydat rozhodnutí o nápravných opatřeních na základě jednoznačně prokázaného porušení legislativních norem. V daných případech se pak analýza rizik stává rozhodujícím výchozím podkladem pro proces řízení rizik souvisejících s kontaminací území.

Analýza rizik vychází ze skutečností ověřených či známých v době jejího zpracování a má tedy časově omezenou platnost. Tento fakt musí být brán v úvahu při rozhodování o nutnosti, rozsahu a adekvátním postupu nápravných opatření. Pokud nastanou změny významně ovlivňující závěry analýzy rizik (např. změny ve využívání území, změny ve vývoji či rozsahu znečištění, nové vědecké poznatky o působení kontaminantu, nové sanační technologie), je potřebné postupovat podle aktualizované analýzy rizik, která je zaměřena především na vyhodnocení a posouzení důsledků těchto změn.

Cílem analýzy rizik je komplexně popsat existující a reálná potenciální rizika plynoucí z přítomnosti znečištění. Těmito riziky může být aktuální ohrožení zdraví lidí nebo jednotlivých složek životního prostředí (např. přírodních zdrojů a ekosystémů) nebo možné ohrožení v budoucnu, např. v případě dalšího rozšiřování znečištění nebo při změně funkčního využívání území. Na základě posouzení závažnosti těchto rizik jsou stanovena nápravná opatření, resp. strategie řízení rizika.

Rizika se posuzují vždy s ohledem na existující, předpokládaný nebo možný způsob funkčního využívání kontaminované lokality i okolního území v možném dosahu migrace a vlivů kontaminace. Předběžná analýza rizik může vést jen k rozhodnutí, zda je či není potřeba realizovat analýzu rizik v plném rozsahu.

Součástí návrhu nápravných opatření v závěrech analýzy rizik je zpravidla návrh cílových parametrů, po jejichž dosažení bude v budoucnu možné využívat území v souladu s územním plánem, resp. způsobem v území obvyklým. Návrh cílových parametrů přitom musí být podložen reálnou možností jejich dosažení – musí být zohledněna technická, legislativní, finanční a časová hlediska.

Komplexní zpracování analýzy rizik předpokládá dostatečnou a aktuální prozkoumanost kontaminovaného území a znalost všech transportních cest, kterými se může znečištění šířit mimo původní ohniska znečištění. V rámci přípravy projektu analýzy rizik a souvisejících průzkumných prací je nutné zpracovat předběžný koncepční model kontaminovaného území. V rámci předběžného koncepčního modelu je sestaven přehled předpokládaných úplných expozičních cest (tj. reálných cest

postupu kontaminace od zdroje k příjemci) a u jednotlivých expozičních cest je posuzována úplnost dostupných dat pro možnost vyhodnocení rizik, přičemž je upřednostňováno kvantitativní vyhodnocení. V projektu průzkumu pro analýzu rizik je navrženo doplnění chybějících dat pomocí průzkumných prací. Tyto průzkumné práce se provádějí podle samostatného metodického pokynu a většinou víceetapově.

Jednotlivé expoziční cesty se číslují a stručně charakterizují (nejlépe v přehledné tabulce). Toto číslování se dále využívá při vyhodnocování transportních cest a scénářů expozice. Koncepční model je účelné doplnit obrázkovým schématem (mapa, řez) s orientačním vyznačením expozičních cest.

Hodnocení zdravotních rizik škodlivých látek v kontaminovaném prostředí vychází ze souboru metodik U.S. EPA a zahrnuje následující hlavní kroky:

- Analýza zdravotních rizik - identifikace chemických látek v kontaminovaném území z hlediska možných zdravotních rizik.
- Porovnání koncentrací identifikovaných škodlivých látek v kontaminovaném území se stanovenými limitními koncentracemi dle legislativních předpisů nebo s doporučenými standardy či signálními hodnotami pro jednotlivé faktory životního a pracovního prostředí, včetně posouzení významnosti tohoto zjištění.
- Odhad zdravotních rizik na základě reálných expozičních scénářů. Hodnocení zdravotních rizik musí být v souladu s aktuálně uznávanými postupy pro hodnocení zdravotních rizik, které vycházejí ze současných poznatků. Pokud zpracovatel používá alternativní postupy hodnocení zdravotních rizik, musí jejich použití jasně vysvětlit a zdůvodnit.
- Nedílnou součástí hodnocení zdravotních rizik je slovní hodnocení, tj. objasnění významu predikovaných zdravotních rizik, včetně vyjádření nejistot hodnocení rizik.
- V případě nedostatku základních dat pro odhad rizika (např. absence legislativně závazných hodnot, nedostupnost toxikologických charakteristik nebo vysoká proměnlivost sledovaných parametrů v prostoru a čase) je potřebné tuto skutečnost uvést do hodnocení zdravotních rizik a v doporučených opatřeních uvést návrhy na doplnění těchto dat nebo na stanovení kontinuálního hodnocení zdravotních rizik (např. pro pracovní prostředí).

Hodnocení ekologických rizik se aplikuje zejména v těchto případech:

- Kontaminace ohrožuje podzemní a povrchové vody jako zvláště chráněné složky životního prostředí ve smyslu vodního zákona a souvisejících nařízení vlády, tj. zejména chráněné oblasti přirozené akumulace vod, zdroje podzemních a povrchových vod a jejich ochranná pásma, přírodní léčivé zdroje podle lázeňského zákona, citlivé a zranitelné oblasti, povrchové vody využívané ke koupání či vhodné pro život a reprodukci ryb a dalších vodních živočichů.
- Kontaminace ohrožuje další území a ekosystémy se zvláštní ochranou přírody.
- Kontaminace zasahuje do stanovených nebo plánovaných prvků Územního systému ekologické stability.
- Vznikla-li společenská poptávka na hodnocení ekologických rizik pro specifický případ.

Při hodnocení rizik dotýkajících se ekosystémů se stanovenými legislativními limity je hodnocení rizik vztahováno k těmto limitům a další specifická hodnocení se zpravidla neprovádí.

Hodnocení zdravotních rizik se nemusí provádět u látek, jejichž koncentrace při průzkumných pracích prokazatelně přesáhly závazné limity dle platných právních předpisů. Již tato skutečnost je dostatečným dokladem o závažných zdravotních (ekologických) rizicích a prokazuje existenci závažného stavu, který je nezbytné urychleně řešit. Potřebné je však zabývat se také trendy kontaminace, které mohou k případnému překročení legislativních limitů vést v blízké budoucnosti a rovněž situacemi, kdy velmi výrazné překročení legislativních limitů vyžaduje skutečně urgentní nápravné opatření. Současně je nutné i v případě překročení legislativních limitů zohlednit, že koncentrační hodnoty v jednotlivých médiích neznamenají totéž co expozice na místě příjmu, že překročení limitů nemusí být způsobeno ekologickou zátěží (viz např. zvýšené koncentrace kovů v oblasti ložisek) a že např. závažný stav na vodách může mít i kvalitativní charakteristiku (např. fáze, film, zápach).

V případech, kdy legislativní nebo jiné závazné hodnoty neexistují, je nutné potenciální účinky na lidské zdraví odvodit ze známých toxikologických dat a z jejich porovnání s vypočtenými expozičními dávkami pro reálné expoziční scénáře. Pro hodnocení zdravotních rizik je tedy také nutné znát toxikologické charakteristiky sledovaných kontaminantů nebo jejich směsí včetně vztahů dávka - účinek, parametry reálné expozice (včetně koncentrací kontaminantů v místě expozice) a míru obecně akceptovatelných rizik.

Hodnocení ekologických rizik se neprovádí u látek, jejichž koncentrace při průzkumných pracích přesáhly závazné limity dle platných právních předpisů. Již tato skutečnost je dostatečným dokladem o závažných ekologických rizicích, dokládá existenci závažného stavu, který je nezbytné urychleně řešit.

V případě hodnocení rizik pro jednotlivé složky životního prostředí je nutné uvést charakteristiku ohrožených ekosystémů a kvalitativní, případně kvantitativní popis potenciálních rizik včetně mechanismů jejich možného působení. Při hodnocení rizik pro ekosystémy je cílem charakterizovat vzniklá rizika (negativní důsledky působení znečištění na ekosystémy) a stanovit limity znečištění, při jejichž dosažení budou negativní důsledky odstraněny, resp. minimalizovány.

Pokud dojde k zasažení zemědělských půd, lesních pozemků, vodních toků či využívaných zdrojů pitných vod, využívá se při hodnocení rizik srovnání s limity dle platných právních předpisů a podle potřeb i odborných postupů pro hodnocení rizik pro životní prostředí v souladu s příslušnou vyhláškou. Pokud je v rámci analýzy rizik identifikováno významné ohrožení citlivých ekosystémů, pro které nejsou stanoveny relevantní legislativní limity, je vhodné zpracovat nad rámec analýzy rizik samostatnou studii. [1]

Příkladem hodnocení ekologických rizik, kdy překročení limitů **nemusí být způsobeno pouze ekologickou zátěží**, je hodnocení rizik v rámci Aktualizované analýzy rizik skládky sodné strusky ve společnosti Kovohutě Příbram nástupnická, a. s. [2]

Oblast areálu Kovohutí Příbram je historicky využívané území k hutnímu zpracování stříbrných a olověných rud vyskytujících se především v okolním důlním revíru již od středověku (14. století, první písemné informace pochází z roku 1311). Počátek souvislé hutnické činnosti v Příbrami je popisován od roku 1786. V minulosti byl materiál z hald a odvalů jak z hornické, tak z hutnické činnosti využíván pro budování a úpravy cest a terénu v širokém okolí, včetně samotného areálu Kovohutí. Tato činnost nebyla v minulosti nijak striktně omezována, proto došlo k druhotnému rozšíření těchto materiálů s vysokými obsahy kovů do okolí. V minulosti také docházelo k úletům kovů z původního komína, významná kontaminace půdy je popisována v okruhu 1,5 km.

Z výše uvedeného vyplývá, že díky historické důlní a hutní činnosti na zájmovém území a v jeho okolí je v oblasti prokázána zvýšená úroveň koncentrací toxických kovů (Pb, Zn, Cd, As, Sb) obsažených v nesaturované, saturevané zóně horninového prostředí i v povrchové vodě a sedimentech vodotečí.

Skládka sodné strusky byla uvedena do provozu v lednu 1993. Skládka se rozkládá na ploše asi 9 000 m². V tělese skládky mělo být dle projektu sanačních prací před zahájením sanačních prací uloženo cca 12 000 m³ sodné strusky, což při hustotě 2 300 kg/m³ činí cca 27 600 tun odpadu. Dle výsledků georadarového průzkumu bylo ve skládce odhadováno 26 760 – 33 770 tun odpadu. Mocnost skládky byla odhadována až 7,0 m.

Skládka byla vybudována v místě, kde se v minulosti nacházela technologická nádrž Rudných dolů Příbram (byla určena pro vodu z odkališť umístěných výš proti proudu Litavky). Po likvidaci těchto odkališť byla tato lokalita odprodána Kovohutím právě pro vybudování skládky sodné strusky.

Provedenými sanačními pracemi bylo odstraněno primární ohnisko kontaminace skládky sodné strusky až po původní izolační fólii. V podloží skládky (pod izolační fólií) však byly prokázány nezanedbatelné koncentrace Sb, As a Pb vázané na původní podložní konstrukční vrstvy.

Rámcovým cílem aktualizace analýzy rizik [2] bylo posouzení staré ekologické zátěže v jižní okrajové části areálu společnosti Kovohutě Příbram nástupnická, a.s po dokončené sanaci skládky a doporučení dalšího postupu. V aktualizaci analýzy rizika byla mj. ověřena a popsána reálná rizika plynoucí z existence reziduálního znečištění životního prostředí s přihlédnutím ke zvýšeným hodnotám těžkých kovů v okolí skládky sodné strusky.

Prioritními kontaminanty na lokalitě byly vytipovány: As, Pb, Sb a Zn v podložních zeminách. Příjemcem rizik je říční ekosystém vodoteče Litavka. V povrchové vodě vodoteče Litavka se vyskytují koncentrace As, Pb, Sb a Zn přesahující normy environmentální kvality NEK-RP nejen v profilech pod skládkou sodné strusky, ale s ohledem na historické využití území již v profilech nad skládkou.

Koncepční model aktualizoval předběžný koncepční model uvedený v realizačním projektu na základě provedených průzkumných prací a zjištěných skutečností. Aktualizovaný koncepční model stanovil jako ohnisko znečištění reziduální znečištění podložních zemin odstraněného skládkového tělesa laguny č. I skládky sodné strusky. V hodnocení rizik byla uvažována pouze expoziční cesta 2, kde byl jako příjemce rizik označen ekosystém vodoteče Litavka.

Hodnocení kontaminace povrchové vody vodoteče Litavka bylo provedeno v souladu s metodickým pokynem Analýza rizik kontaminovaného území porovnáním měřených koncentrací As, Sb, Pb a Zn s hodnotami NEK – RP danými nařízením vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech a bylo přihlédnuto ke skutečnosti, že hodnoty NEK- RP byly detekované v nadlimitních hodnotách již v profilech nad skládkou.

Na základě hodnocení rizik byla doporučena a všemi zainteresovanými stranami podpořena varianta, která předpokládá dokončení sanace hutněným zásypem inertním materiálem a provedením technické a biologické rekultivace.

Literatura

- [1] Ministerstvo životního prostředí (2011): Analýza rizik kontaminovaného území. Metodický pokyn MŽP.
- [2] BARTOŠOVÁ D. A KOL. (2018): Aktualizovaná analýza rizika skládky sodné strusky ve společnosti Kovohutě Příbram nástupnická, a. s. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o. Chrudim.

DISTRIBUCE IDENTIFIKOVANÝCH INDICIÍ KONTAMINOVANÝCH MÍST NA ÚZEMÍ ČR

Zdeněk Suchánek, Jaroslav Řeřicha, Jan Krhovský

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

Souhrn

Součástí projektu 2. etapa Národní inventarizace kontaminovaných míst (NIKM 2) [1] je příprava geografických podkladů. Úvodním a hlavním úkolem této části projektu je pořízení nálezové báze indicií pomocí metod dálkového průzkumu Země (DPZ). Za prvních 16 měsíců projektu NIKM 2 byla interpretací fotomap a dalších geografických podkladů vytvořena tematická vrstva 14 různých typů indicií kontaminovaných míst (KM), resp. potenciálně kontaminovaných míst (PKM). Práce 12 interpretátorů z CENIA se prováděly v prostředí geografického informačního systému QGIS.

Interpretací dat DPZ bylo v první fázi interpretace detekováno 34 666 jednotlivých indicií. Primární nálezová báze byla dále podrobena následné revizi s cílem objektivizovat a standardizovat její obsah. Počet platných indicií byl tak snížen cca na polovinu. Tematické třídění indicií umožnilo návazné statistické vyhodnocení, které slouží jako podklad pro optimalizaci terénního šetření, tj. pro plánování postupu plošné inventarizace s ohledem na charakter území. Z vyhodnocení shromážděných dat lze také uvažovat o účinnosti regulací a opatření místních úřadů a o vazbě na socio-ekonomické, resp. demografické ukazatele apod.

Grafické a tabulkové výstupy (viz též plakátové sdělení a jeho anotace ve sborníku konference) dokládají prostorové vazby zjištěných indicií kontaminovaných míst a jsou podkladem pro další fáze poskytování geografické podpory pro inventarizační práce projektu NIKM 2 v letech 2019–2021.

1. Východiska pro analýzu distribuce indicií kontaminovaných míst

Identifikaci indicií kontaminovaných míst můžeme při nasazení metod DPZ definovat jako „primární způsob zjištění indicií kontaminovaných míst (KM) a potenciálně kontaminovaných míst (PKM) prostředky DPZ, zejména vizuální interpretací standardních leteckých fotomap z produkce ČÚZK, historické fotomapy sestavené z leteckých snímků z 50. let 20. století a dalších veřejně dostupných datových (např. Digitální model reliéfu – DMR G5) a mapových vrstev“.

Ve snaze zajistit pokud možno objektivní, ucelený a standardizovaný přístup k předmětné problematice byla postupně vypracována podrobná metodika vyhledávání a interpretace indicií [2,3,4,5,6]. Její podstatou je víceúrovňové vyhodnocení obrazu a standardizující revize výstupu z prvosledového hodnocení:

1. Prvosledová interpretace spočívá v důkladném a systematickém prohlížení obrazu se zaměřením na předem formulované vizuální příznaky indicií. Z přípravné fáze bylo vytipováno 14 vyhraněných typů objektů, které jsou charakterizovány jednoznačným atributem přiřazeným k bodové signalizaci každé zjištěné indicie. Tento seznam byl doplněn o atribut popisující blíže nezařaditelné objekty (*n*) a pokyn k vyřazení (*d*) dané indicie z terénního šetření, pokud se pro daný případ nenajdou další informace potvrzující případné riziko kontaminace. Práce byla z praktických důvodů organizována po územních jednotkách ORP.
2. Revizní interpretace se zaměřila na nové posouzení indicií zaznamenaných v prvosledovém hodnocení. Nezávisle pracující revizní vyhodnocovatel znova posoudil každý nález a rozhodl, zda primární klasifikace je správná nebo zda je vhodnější zvolit jiný typ indicie, případně danou indicii doporučit k vyřazení z terénního šetření. Toto šetření se opět provádí v rámci ORP, větší pozornost je však soustředěna na již zaznamenané indicie a jejich typové zařazení.

3. Závěrečné (následné) korekce se zaměřují pouze na vytipované problémy z předchozí fáze, vč. využití statistických nástrojů. Namísto procházení nálezů podle územní příslušnosti k ORP se tentokrát posuzuje a kontroluje distribuce konkrétního „problematického“ typu indicií na celém území. Tento krok má za cíl sjednocení hodnocení na celém území pro ty kategorie, které byly různými interprety hodnoceny rozdílně.

Záměrem projektové úlohy bylo vytvořit co nejvíce standardizovanou a objektivizovanou databázi indicií, která primárně slouží jako podklad pro terénní práce. Nálezová báze indicií KM a PKM je v tomto tvaru již dostatečně zbavena vlivu individuálních rozdílů mezi prvosledovými hodnotiteli, aby ji bylo možno následně analyzovat s cílem hledat přírodní a společenské faktory ovlivňující distribuci materiálů a objektů, které mohou potenciálně kontaminovat životní prostředí.

Cílem analýz bylo hledání zejména těchto vazeb:

- na socioekonomické prostorové charakteristiky jako hustota osídlení, celková produkce odpadů nebo strukturální postiženost oblasti;
- na tři typy území (převážně přírodní, průmyslový a zemědělský typ krajiny) vymezené již v 1. etapě NIKM na základě analýzy datových sad CORINE (klasifikace krajinného pokryvu), Hustota obyvatelstva (ČSÚ) a Chráněné oblasti (AOPK) [7].

2. Distribuce indicií

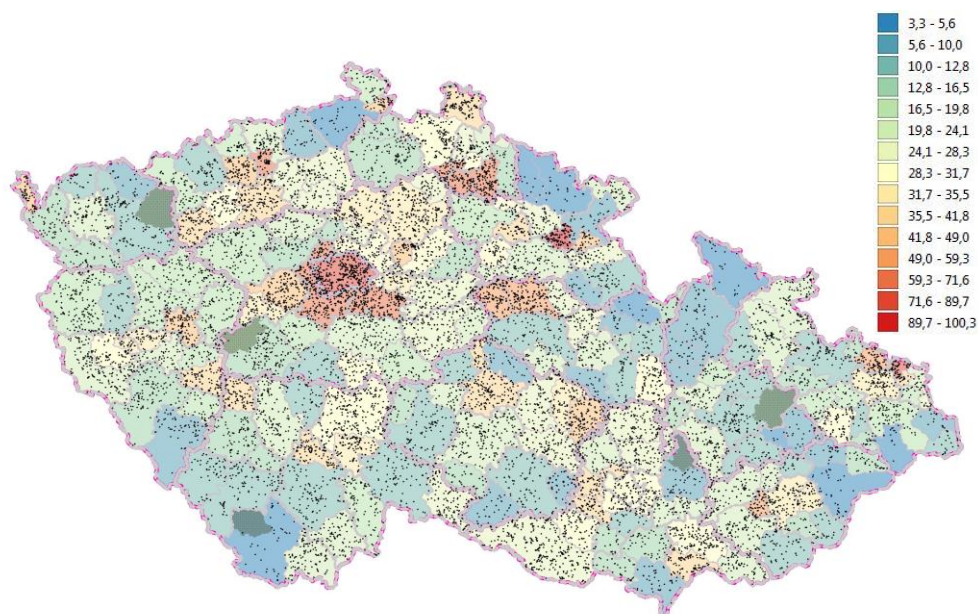
V prvotní interpretaci bylo zaznamenáno 34 666 indicií. Po revizi zůstalo 17 011 indicií zařazených do 14 specifických typů (viz tabulka 1). Ostatní nálezy (17 655) byly revizním vyhodnocením vyloučeny.

Tab. 1: Souhrnné údaje identifikovaných indicií podle typů indicií

Kód	Typ indicie	Počet indicií	Hustota indicií na 100 km ²
a	průmyslový areál s vlivem na ŽP	811	1,03
b	brownfield průmyslový	388	0,49
c	černá skládka	365	0,46
h	polní hnojiště	1 902	2,41
j	silážní jáma	463	0,59
l	opuštěný lom	641	0,81
o	opuštěný objekt	486	0,62
p	podezření na černou skládku	7 540	9,56
r	objekt indikovaný reliéfem (DMR5)	753	0,95
s	objekty SEKM s novou indicií	320	0,41
t	tovární skládka v areálu podniku	1 016	1,29
v	vrakoviště	1 149	1,46
z	opuštěný zemědělský objekt – zemědělský brownfield	1 045	1,33
n	neurčeno, jiný typ	132	0,17
CELKEM		17 011	21,57

Celková distribuce všech 14 graficky nerozlišených typů indicií a hustota indicií na 100 km² na území ČR je přehledně zobrazena na obrázku 1.

Na pozadí hustot indicií vyhodnocených pro každé území ORP se projevuje koncentrace indicií všech typů do několika územních ohnisek – např. Praha a její okolí, severovýchodní Čechy (vyjma příhraničních oblastí), střední část Podkrušnohoří, Ostravsko. S výjimkou území přírodního charakteru (lesy, chráněná příroda, nízká hustota obyvatelstva) je zbývající plocha pokryta indiciemi poměrně rovnoměrně. Příčiny a vazby zvýšených hustot na územní a socioekonomické charakteristiky je nutno analyzovat odděleně pro jednotlivé specifické typy indicií.

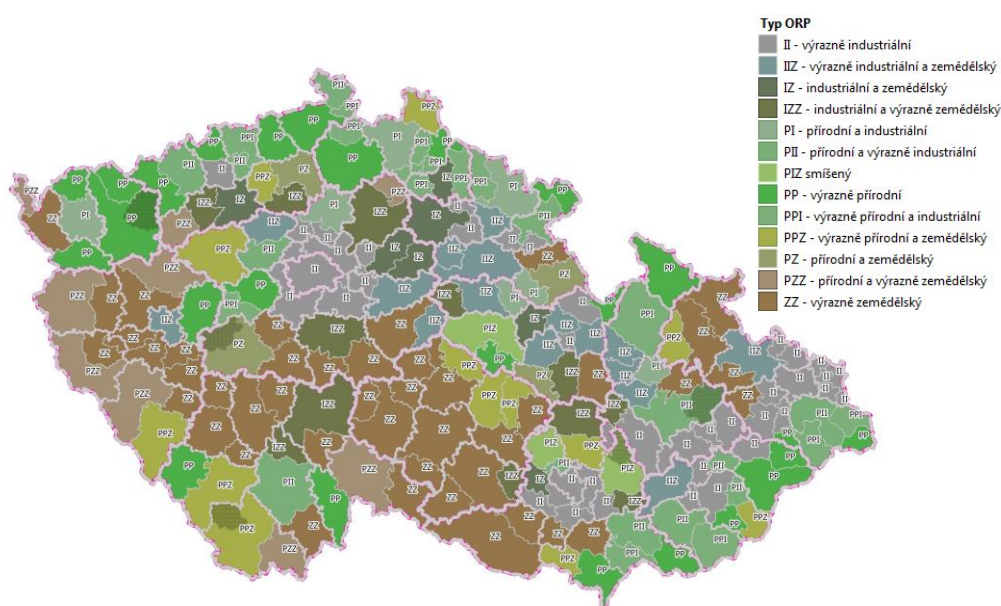


Obr. 1: Lokalizace a hustoty indicií na území ČR (barevnou škálou jsou vyznačeny hustoty indicií na 100 km²; vyšrafované plochy jsou stávající vojenské výcvikové prostory a bývalý VVP Jince, které nebyly do zpracování zahrnuty)

V následné analýze jsme se zabývali relativním plošným výskytem indicií, podílem typů indicií v závislosti na krajinném typu, na hustotě osídlení a produkci odpadu. Zjištěné indicie KM byly v datovém souboru předány dodavateli úlohy Plošná inventarizace (Společnost DEKONTA, VZ Ekomonitor, GEOTest – NIKM 2) a budou podle metodiky plošné inventarizace [1] povinně rekognizovány terénními týmy. Posouzení distribuce indicií a korelačních analýz má za cíl podpořit organizaci prací terénních skupin při místním šetření.

3. Korelace identifikovaných indicií s typy krajiny a vybranými socioekonomickými faktory

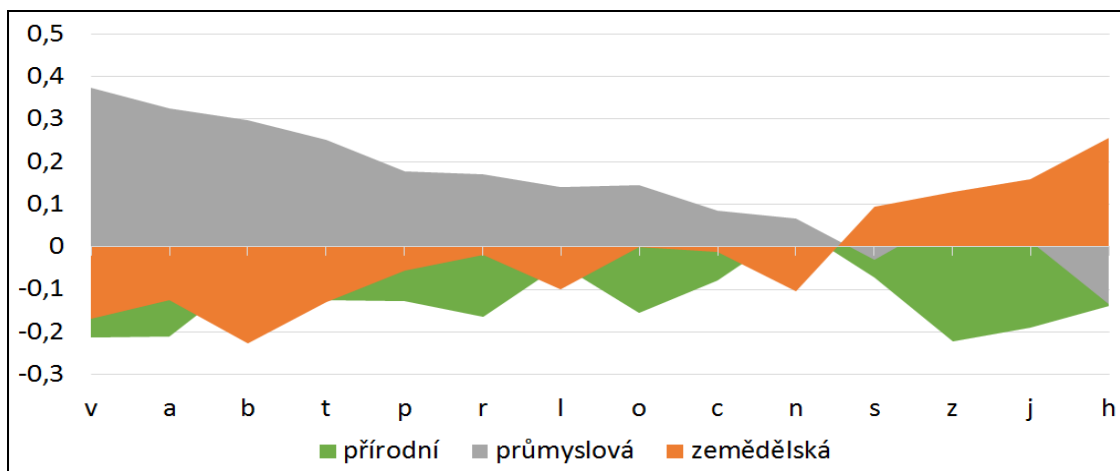
V 1. etapě NIKM (2009–2013) jsme pro výběr testovacích území definovali tři typy území (převážně přírodní, průmyslový a zemědělský typ krajiny), a to v členění území ČR po čtvercích 10 x 10 km [7]. Pro účely analýz distribuce a korelace zjištěných indicií KM jsme tuto typologii zpřesnili a promítli na úroveň území ORP nebo jejich částí – viz obrázek 2.



Obr. 2: Typologie území v členění na přírodní, průmyslový a zemědělský typ krajiny

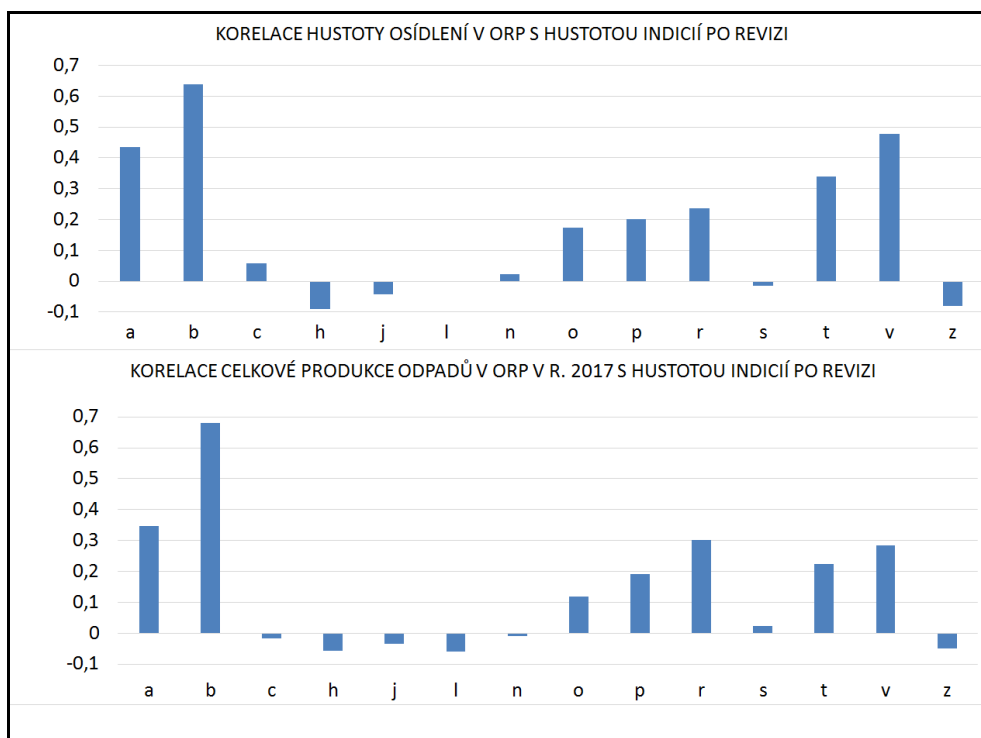
V grafu 1 je znázorněn výsledek korelační analýzy – vazeb hustoty jednotlivých typů indicií na typ krajiny.

Graf 1: Korelace hustoty indicií s podílem typů krajiny v ORP



Nejvýznamnější pozitivní korelace byla zjištěna u typu indicií vázaných na průmyslový typ krajiny (*a, b, t, v*), slabě negativní korelace indicií vázaných na zemědělství (*h, j, z*) zřejmě souvisí s nižší hustotou osídlení v zemědělských oblastech.

Graf 2: Korelace hustoty osídlení a celkové produkce odpadů v ORP s hustotou indicií



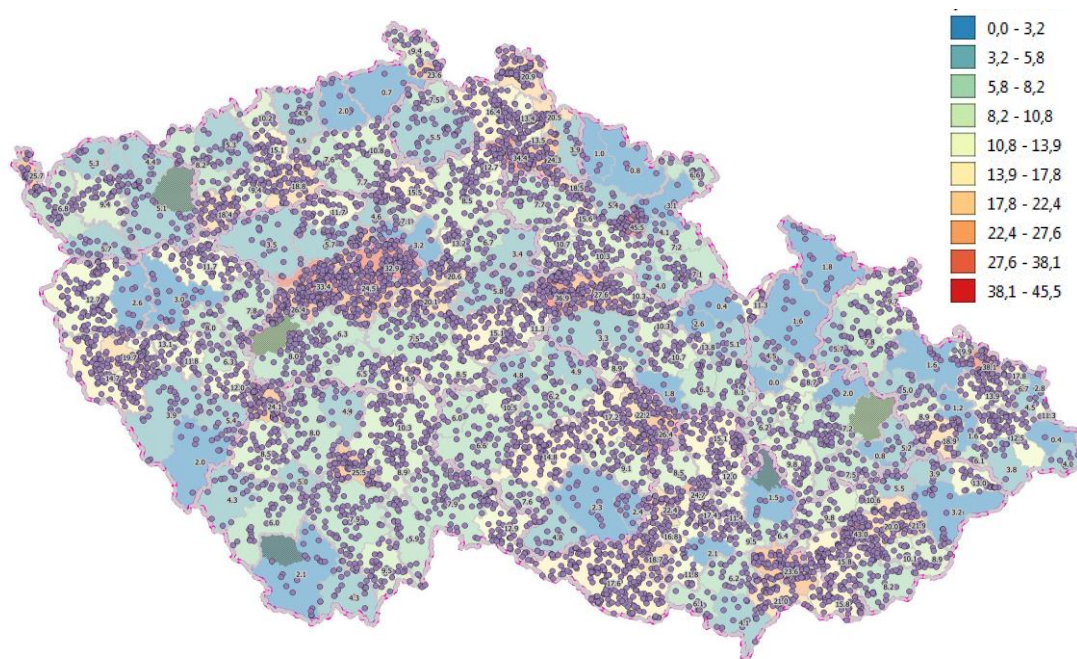
Velmi podobná míra korelace hustoty všech typů indicií s hustotou osídlení na jedné straně a s celkovou produkcí odpadů na straně druhé odpovídá statisticky významné úrovni korelace počtu obyvatel a celkové produkce odpadů ($r = 0,96$).

4. Analýza distribuce indicie typu *p* - „podezření na černou skládku“

Jako příklad analýzy distribuce indicií uvádíme stručné shrnutí výsledků sledování indicií *p* – podezření na černou skládku, které představují 44,3%, tj. dominantní podíl na celém souboru

indicií. Jde o deponie neznámého (ale předpokládaného negativního) vztahu k požadavkům legislativy týkající se nakládání s odpady (potenciální „černé skládky“), které mohou být zdrojem kontaminace životního prostředí. Do této kategorie jsou řazeny i navážky zemin, resp. výkopových materiálů (nelze vyloučit přidání kontaminujícího odpadu) s výjimkou terénních úprav a přesunů hmot v rámci stavenišť a stavebních pozemků. Lokalizace a hustoty indicií typu *p* jsou znázorněny na obrázku 2.

S nadsázkou lze říct, že typ indicie *p* má „všech pět *p*“ (*p* jako potenciál): 1) potenciál obsahovat a šířit kontaminanty; 2) potenciál být „černou skládkou“; 3) potenciál přimísení kontaminujícího materiálu do inertní výkopové zeminy; 4) potenciál mít objem větší než jeden valník a 5) potenciál dobré identifikovatelnosti na fotomapě.



Obr. 3: Lokalizace a hustoty indicií typu *p* (*p*/100 km²) na území ČR

Pro další úvahy je třeba zohlednit, že hustotu indicií typu *p* ovlivňují (kromě přesnosti identifikace z fotomap) četné faktory, např.

- produkce odpadů místním průmyslem,
- podíl ubytování v bytových domech a v rodinných domech,
- hustota individuálních rekreačních objektů,
- rozsah individuální výstavby (ukládání výkopové zeminy),
- hustota obyvatel,
- chování místních obyvatel ve vztahu k životnímu prostředí,
- důslednost kontrol místních orgánů státní správy a samosprávy.

Ze získaných dat lze potvrdit vztah s typem krajiny, hustotou osídlení, celkovou produkcí odpadů a vazbu na sociálně znevýhodněné oblasti. Hustota indicií *p* pozitivně koreluje s průmyslovým typem krajiny ($r = 0,177$). Korelace s přírodním typem krajiny je negativní ($r = -0,128$). Závislost hustoty indicií typu *p* na podílu zemědělského typu krajiny je prakticky nulová ($r = -0,057$). Je to ovlivněno smíšeným charakterem této kategorie, do které spadají deponie komunálního odpadu, stavebního rumu a výkopových zemin, přičemž produkce těchto typů není přednostně vázána na zemědělskou činnost, resp. rostlinnou výrobu. Mírně pozitivní korelaci mají indicie *p* se sociálně znevýhodněnými oblastmi.

Pozitivně je korelována hustota indicií typu *p* v ORP s vyšší hustotou obyvatel a s vyšší celkovou produkcí evidovaných odpadů – viz graf 2. V obou případech je korelační koeficient zhruba $r = 0,2$.

Poměrně nízká míra korelace souvisí s řadou dalších faktorů ovlivňujících hustotu indikovaných indicií typu p včetně rozptylu určování tohoto typu indicie jednotlivými hodnotiteli a revizními hodnotiteli.

5. Skupiny typů indicií

Podle závislosti změn hustoty indicií na vnějších faktorech lze typy indicií různým způsobem seskupit. Podle toho, které faktory chceme sledovat, je možné indicie s obdobnou závislostí na tomto vnějším faktoru sloučit do jednoho typu.

Nejvýraznější skupinu tvoří indicie vázané již podle definice na průmysl – a , b , t a v . Změny jejich hustot v jednotlivých ORP jsou nejsilněji pozitivně korelované, rovněž jejich korelace s průmyslovým typem krajiny, hustotou osídlení a celkovou produkcí odpadů v ORP je nejvýraznější. Méně výraznou skupinou jsou typy vázané na zemědělské aktivity – h , j a z .

Seskupit je možné i reliéfně obdobné typy r a l , nebo černé skládky většího rozsahu – c a potenciální černé skládky – p .

6. Závěr

Výsledkem projektové úlohy sběru vizuálních indicií pomocí metod DPZ není jen souhrn polohových záznamů míst předepsaných k místnímu šetření a předaný v podobě datové vrstvy (.shp) dodavateli úlohy plošné inventarizace, ale také představa toho, kde a jaké podezřelé objekty, areály a lokality lze na území ČR očekávat a najít.

Prvotní interpretací bylo nashromážděno 34 666 indicií zařazených do 14 specifických typů, z nichž následným revizním hodnocením bylo jako relevantních určeno 17 011 indicií KM.

Získaná data byla analyzována specializovanými nástroji GIS a dalšími statistickými nástroji. Lze z nich vysledovat vazby zjištěných indicií na chování obyvatelstva, hustotu osídlení, typ krajiny a další faktory.

Součástí výstupů našich prací je předložení názoru na celkovou distribuci všech typů indicií z pohledu hustot indicií na 100 km² i jejich vazeb na území ČR. Například průmyslové skládky se nepřekvapivě nejhojněji vyskytují v oblastech s vyšší hustotou průmyslu. Jiné typy představují všeobecný a celospolečenský (negativní) jev a jejich distribuce v rámci celého území je do určité míry rovnoměrná. Do této kategorie patří např. podezření na černé skládky, zejména komunálního odpadu. Tento jev je dobře patrný nejen v mapě, ale i při srovnání počtů nalezených indicií v různých oblastech.

Následnou analýzou byly indicie zvolených 14 typů zaříděny do souhrnných skupin se společnými charakteristikami a původem. Jsou to skupina indicií průmyslového původu (a , b , t , v), skupina typicky zemědělských indicií (h , j , z) a skupina indicií souvisejících s nelegálním skládkováním (p , c , l , r). Rozložení hustot indicií podle skupin odpovídá typologii území použité již v projektu NIKM 1.

Vstupní předpoklady a očekávání co do distribuce indicií byly v zásadě potvrzeny. Některé typy indicií se i přes své zdánlivé difúzní rozložení na území ČR přednostně vážou k územím s určitým převládajícím typem lidské činnosti.

Projekt NIKM 2 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] 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.
- [2] DOUBRAVA P., SUCHÁNEK Z., ROUŠAROVÁ Š., ŘEŘICHA, 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.
- [3] DOUBRAVA P., JIRÁSKOVÁ L., PETRUCHOVÁ J., ROUŠAROVÁ Š., ŘEŘICHA 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.
- [4] SUCHÁNEK Z., ŘEŘICHA 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.
- [5] SUCHÁNEK Z., ŘEŘICHA J., KRHOVSKÝ J. (2018): Specification of the methodology for the review of clues of contaminated sites obtained with the use of remote sensing“. Slovak Environment Agency. International Conference Contaminated sites 2018, Banská Bystrica 8 – 10 October 2018, Conference Proceedings. Banská Bystrica, September 2018. ISBN: 978-80-89503-90-2. s. 67–71.
- [6] SUCHÁNEK Z., ŘEŘICHA J. (2018): Průběžný stav sběru indicií kontaminovaných míst metodami DPZ v zahájeném projektu NIKM 2. etapa. Sborník konference Sanační technologie XXI, 23. – 25. května 2018, Tábor, ISBN 978-80-88238-07-2, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim, s. 109–104.
- [7] SUCHÁNEK, Z., ŘEŘICHA J., ROUŠAROVÁ Š., VACHOVÁ S. (2009): Výběr území pro testování metodiky inventarizace kontaminovaných míst v České republice. Sborník mezinárodní konference Kontaminovaná místa. Bratislava: Ekotoxikologické centrum Bratislava s.r.o., ISBN 978-80-969958-4-4, pp. 36–41.

SANACE TERMICKÝCH PROCESŮ V PROSTORU NOVOSTAVBY

Jiří Hájoský

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

Anotace

Referát se zabývá problematikou sanace pseudozemního prostředí (důlní haldoviny), na kterém byl v minulém roce postaven správní a skladovací objekt. Stavba je součástí skladovacího areálu společnosti Canis Safety, a.s., který se ve značné části nachází na lokalitě starého úložného místa těžebního odpadu. Je v místech, kde v podloží dlouhodobě probíhají termické procesy. Tyto výrazně ovlivňují fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálů. V minulosti se v areálu výše uvedené společnosti uskutečnila řada technických opatření pro eliminaci existujících termických procesů a zabránění jejich migrace. Před zahájením výstavby nového objektu byly realizovány doplňující sanační práce mající za cíl likvidaci zjištěných termických procesů a zabránění jejich další migrace v prostoru stavebních prací. Přes uskutečněná opatření se v části prostoru pod zájmovou stavbou aktivizovaly nové termické procesy, které přímo ohrožovaly stabilitu a bezpečnost budovy. Jejich likvidace se uskutečnila aplikací inertizační injektáže do určeného prostoru.

1. Úvod

V minulém roce byla nově postavena správní a skladovací budova společnosti Canis Safety, a.s. v Ostravě. Znáмым problémem v dané lokalitě je skutečnost, že část podzemního prostoru je zasažena termickými procesy. Nachází se zde důlní hlušina obsahující proměnlivé procento uhelné substance. Vlivem autooxidace vznikají termické děje, které přecházejí v podzemní požár. Jejich existence výrazně mění fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu (důlní hlušiny). Uvedené změny mají za následek nepravidelný pokles terénu, nestabilitu prostředí a výron spalných plynů obsahujících prudce toxický CO.

V minulých letech byly realizovány rozsáhlé sanační opatření s cílem likvidace výše uvedených termických procesů. Ty byly v místě realizace úspěšné. Avšak v prostoru bez sanačního zásahu se termické procesy dále vyskytují, resp. se vytváří nová ohniska termických dějů.

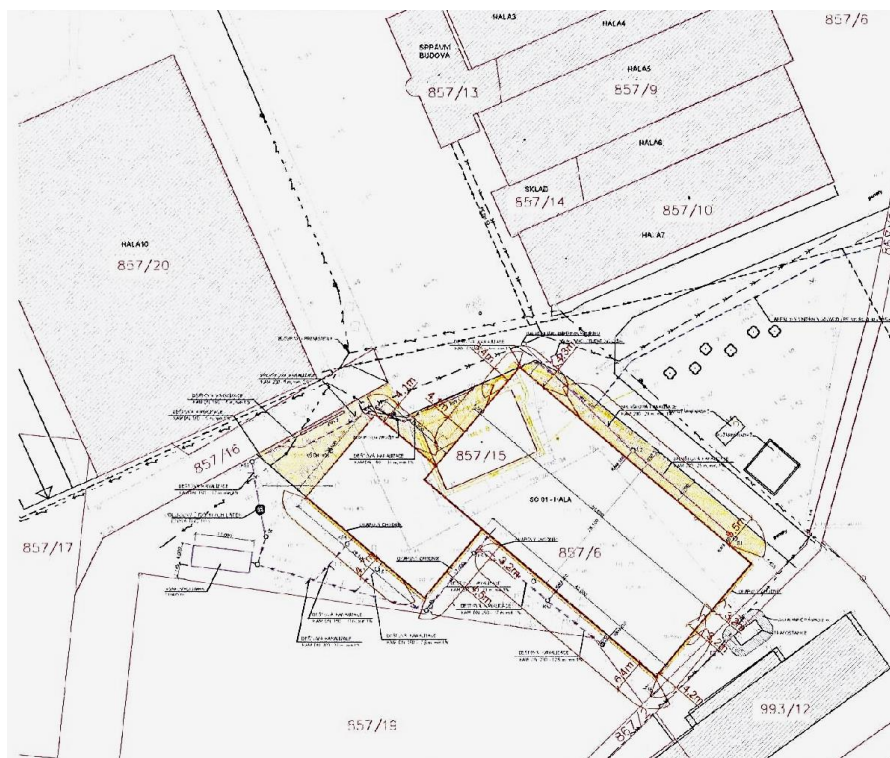
Velmi nepříjemně se projevilo nově vzniklé ohnisko pod nedávno postavenou budovou. Pro jeho zajištění a lokalizaci bylo nutno ihned přistoupit k patřičným sanačním opatřením.

2. Technické řešení sanace termického procesu

Stavba je situována pod prostorem obsahujícím důlní hlušinu. Jedná se o naprosto nehomogenní směs, úlomky prachovce, jílovce, pískovce a zbytků uhelné substance. Byla zde ukládána od počátku minulého století při exploataci uhelných slojí.

V roce 2017 byla část prostoru sanována technologií inertizační injektáže s cílem zabránit přístupu vzdušného kyslíku k uhelné substanci, která je součástí důlní hlušiny. Část prostoru, která nevykazovala příznaky termických procesů, však nebyla injektáží upravena.

Po uskutečnění stavby, kdy v rámci realizace základů bylo umožněno pronikání vzduchu do vnitřního prostoru, došlo k aktivaci autooxidace uhelných zbytků a vzniku nových termických procesů. Hrozilo přímé ohrožení stability budovy. Znázornění situace je uvedeno na obrázku 1.



Obr. 1: Situování stavebního objektu ohroženého termickými procesy

Pro likvidaci uvedených termických procesů se realizovala osvědčená metoda inertizace prostoru prostřednictvím tlakové injektáže. Jako inertizační hmota se použila cementová suspenze s vodním součinitelem 0,5 – 1 dle zrnitosti prostředí.

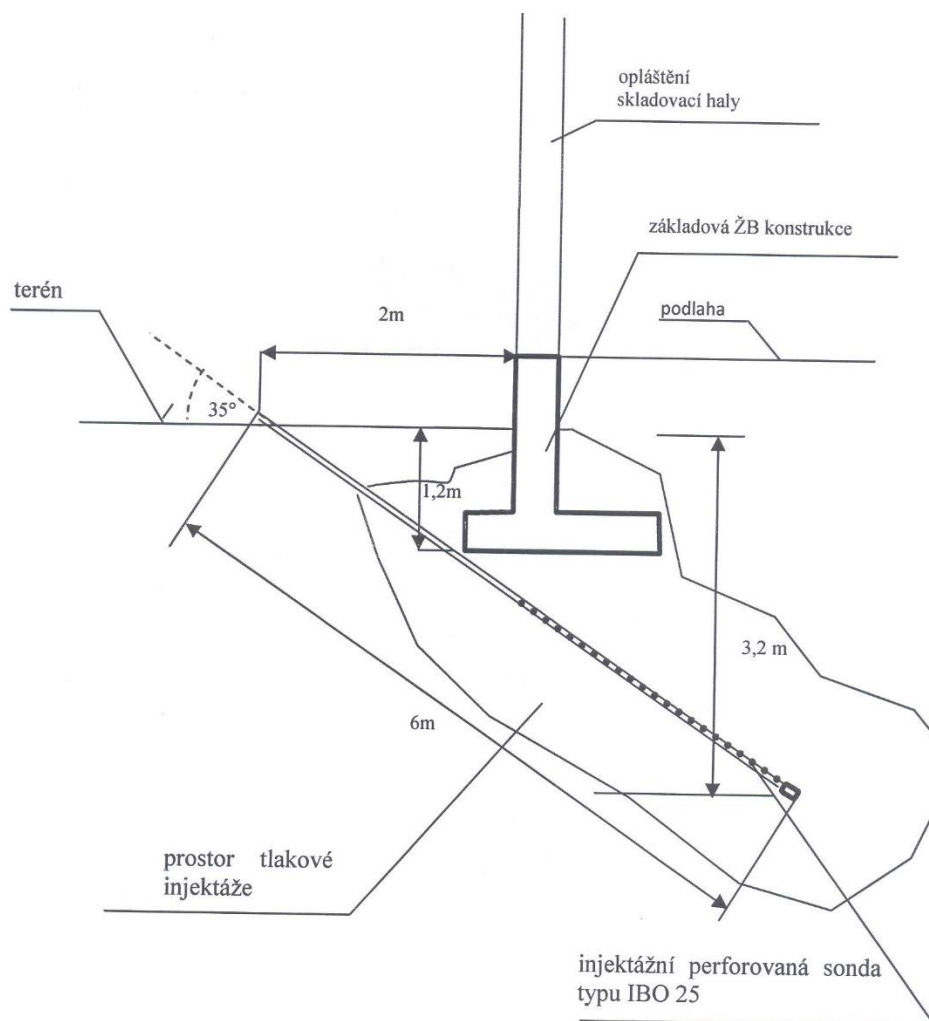
3. Postup sanačních prací

Samotná realizace sanačních prací spočívala v následujícím sledu prací:

- Instalace injektážních sond
- Termický monitoring
- Chladicí a inertizační injektáž

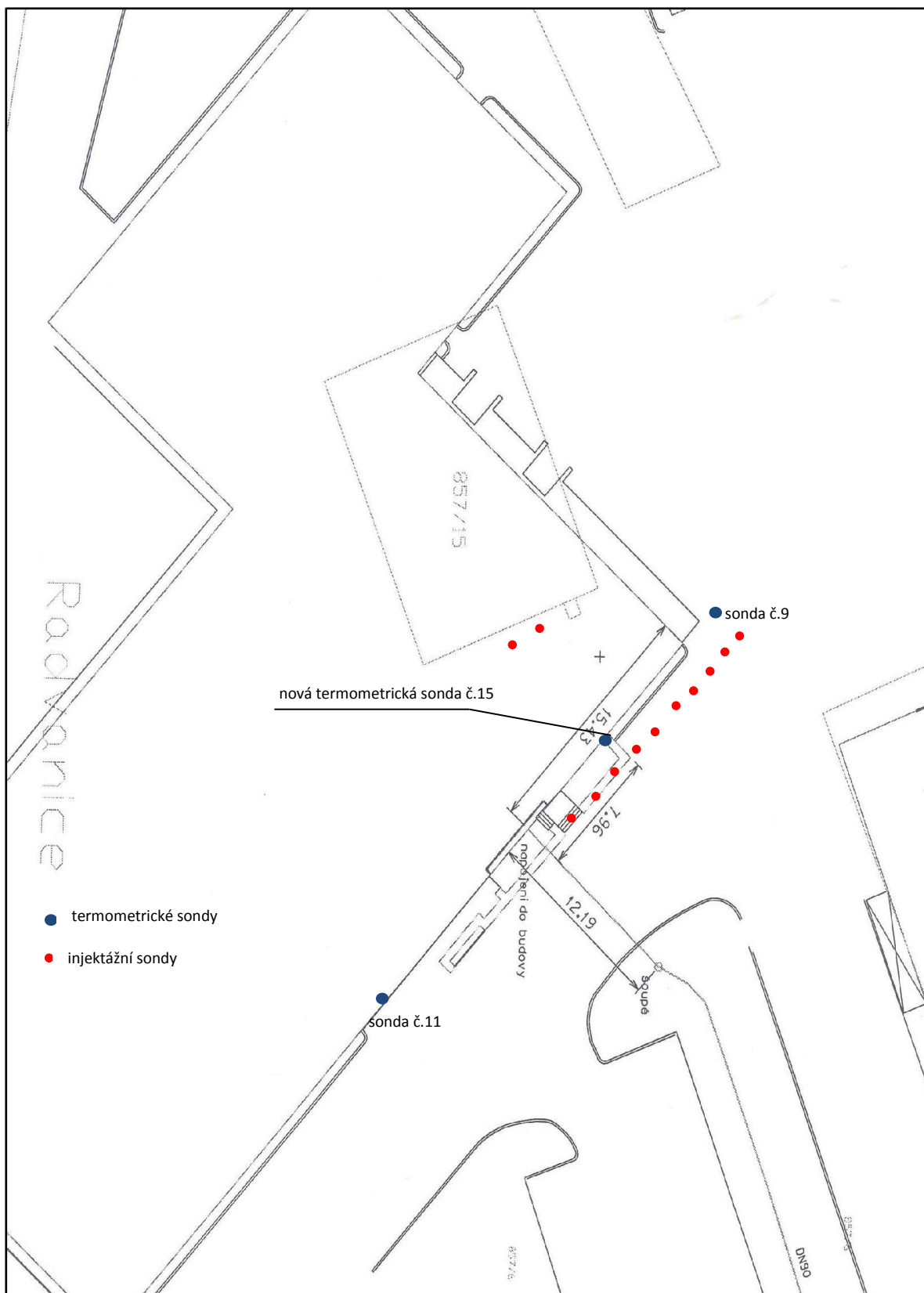
Instalace injektážních sond

Sanační práce se uskutečnily aplikací inertizační injektáže z vnější části budovy v 10 injektážních sondách umístěných ve vzájemných vzdálenostech cca 1,5 m. Injektážní sondy byly instalovány ve vzdálenosti 2 m od obvodové zdi sanovaného objektu pod úhlem cca 35 ° tak, aby nebyla narušena základová konstrukce budovy, viz obrázek 2.



Obr. 2: Situování injektážních sond u severovýchodní části objektu H 12 ovlivněného termickými procesy

Dále byly instalovány 2 injektážní sondy uvnitř budovy v místě nejvíce zateplené části podlahy v prostoru manipulačního skladu v těsné blízkosti schodišťového prostoru. Celková situace umístění injektážních sond je uvedena na obrázku 3.



Obr. 3: Schéma umístění jednotlivých injektážních a termometrických sond

Injektážní sondy byly tvořeny ocelovými svorníky typu IBO o $\varnothing$ 25 mm se ztracenou vrtací korunkou celkové délky 6 m, viz obrázek 4. Perforace injektážních sond byla provedena v úrovni 3–6 m.



Obr. 4: Pohled na IBO svorníky a detailní pohled na perforaci

Instalace sond probíhala ve dvou etapách. V první etapě bylo instalováno 5 ks injektážních sond z vnější strany budovy ve vzájemných vzdálenostech cca 3 m, následně byla provedena injektáž těchto sond. Ve druhé etapě bylo mezi původními injektážními sondami doinstalováno dalších 5 ks sond a také 2 sondy přes podlahu v manipulačním skladu budovy H 12. Instalace sond je patrná z obrázku 5 a 6.



Obr. 5: Instalace injektážních sond z vnější strany budovy



Obr. 6: Instalace sond v manipulačním skladu budovy H 12

Termický monitoring

Nedílnou součástí sanačních prací byl termický monitoring. Tento spočíval v proměřování teploty vnitřního prostoru důlní hlušiny, a to v hloubkách zejména 3 a 6 m bezprostředně po instalaci injektážních sond. Pro monitoring se používala monitorovací jednotka T1v, viz obrátek 6. Monitorovací jednotka T1v se skládá z čidla a vyhodnocovací jednotky společnosti Greisinger electronic GmbH. Měření monitorovací jednotkou T1v v injektážní sondě je patrné z obrázku 7.



Obr. 7: Měření mobilní monitorovací jednotkou T1v

Teplota v jednotlivých injektážních sondách instalovaných z vnější strany budovy se pohybovala v rozsahu 70–87 °C. Teplota ve 2 vnitřních sondách umístěných v manipulačním skladu byla v rozmezí 60–70°C. V rámci hodnocení účinnosti inertizace vnitřního termicky aktivního prostoru byla z vnější strany objektu umístěna 1 měřicí sonda teplot s označením 15 o vnitřním Ø 22 mm, kde se průběžně sledovaly teploty. Pohled na sondu je na obrázku 8.



Obr. 8: Pohled na novou termometrickou sondu v prostoru inertizace termického procesu

V této sondě byla naměřena hodnota během injektáže ve 3 m pod povrchem terénu 81 °C a v 6 m pod terénem 49 °C.

Chladicí a inertizační injektáž

Tlakovou injektáž zajistil čerpací agregát s mísicím zařízením typu, který zajistil vyvinutí provozního tlaku až 5 MPa. Začerpávání media je uvedeno na obrázku 9.

Jako injektážního media se použila suspenze vody a cementu – pevnostní třída R 32,5. Před vlastní injektáží bylo zhlaví jednotlivých sond utěsněno a injektážní sondy prochlazeny vodou.



Obr. 9: Pohled na vlastní injektáž

Při zahájení injektáže bylo nutno v jednotlivých sondách střídavě injektovat řidší a hustší směs a občas sondy propláchnout vodou, protože hustá cementová suspenze v kontaktu se zatepleným okolím injektážních sond tuhla a zahlcovala je. Tím docházelo ke zvyšování tlaku při začerpávání injektážní směsi. Po začerpání cca 0,5 m³ směsi a vody již bylo okolí sond dostatečně prochlazené a nedocházelo pak ke zvyšování tlaku při čerpání směsi. Ve všech sondách bylo nainjektováno 3 m³ směsi. Téměř v žádné injektážní sondě při začerpávání cementové suspenze nebylo zaznamenáno výrazné zvyšování tlaku. Zvýšený tlak při čerpání směsi až cca 4 MPa byl zaznamenán pouze v 1 injektážní sondě v blízkosti venkovního schodiště. V žádné jiné sondě nebylo dosaženo vyšších tlaků než 2 MPa. Celkově tedy bylo do 12 sond načerpáno 36 m³ cementové suspenze. Receptura směsi – cement + voda byla stanovena vodním součinitelem v rozsahu 0,5 až 1. Skutečná hodnota se řídila jímovostí důlní hlušiny, kdy při vysoké spotřebě bez docílení tlaku se suspenze postupně zahušťovala až na hodnotu vodního součinitele 0,5.

4. Závěr

Referát popisuje technologii inertizace a prochlazování prostoru pod půdorysem provozní haly H12 v areálu Canis Safety, a.s. Důvodem sanačního opatření byla migrace termických procesů, které se aktivovaly v podzákladi budovy, a to v místech, které nebyly dosavadními sanačními pracemi ovlivněny. Práce probíhaly za každodenního dozoru specialistů společnosti SG Geoinženýring, s.r.o. V průběhu sanace se uskutečnil termometrický monitoring pro hodnocení intenzity termických procesů v zájmovém prostoru. Základním cílem sanačních prací je zabránit narůstajícímu průběhu termických procesů a inertizovat stanovený prostor. Realizovaná sanační opatření zároveň zvýšila fyzikálně-mechanické parametry důlní hlušiny zde se nacházející, které mají bezprostřední vliv na stabilitu objektu.

Literatura

- [1] HÁJOVSKÝ J. (2018): Sanace termických procesů pod půdorysem podloží provozní haly H12 v areálu společnosti Canis Safety, a.s., Dokumentace skutečného provedení.

VLIV DLOUHODOBÝCH HYDROLOGICKÝCH CYKLŮ NA VÝSKYT LNAPL NA HLADINĚ PODZEMNÍ VODY

Jiřina Macháčková, Karel Horák, Jiří Vaněk, Miroslav Minařík, Zdeněk Vilhelm

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

Abstrakt

V průběhu pětadvacetiletého monitoringu a sanace masivního znečištění zemin a podzemní vody leteckým petrolejem na lokalitě bývalého vojenského letiště Hradčany byla získána data o vlivu hydrologických cyklů kolísání hladiny podzemních vod na výskyt volné fáze ropných uhlovodíků na hladině podzemní vody v monitorovacích a sanačních vrtech.

V rámci aktivního provozu sanace v letech 1997–2008 roční režim chodu HPV výrazně ovlivňoval výtěžnost sanační technologie vakuového odsávání fáze. V roce 2003, výrazně suchý rok a dle dlouhodobého monitoringu rok dlouhodobého minima HPV, ovlivnil znovuoobjevení volné fáze RU v plochách s již ukončenou sanací volné fáze.

Po tomto výkyvu začal být zkoumán vliv dlouhodobějších hydrologických cyklů na infiltraci fáze do sanačních monitorovacích vrtů. Bylo zjištěno, že vedle ročního chodu hladin je výskyt volné fáze a i koncentrace RU sledovaných jako NEL v podzemní vodě ovlivňován dlouhodobějším hydrologickým cyklem s délkou 10–12 let.

I přes doporučení řešitelů projektu sanace nepodceňovat vliv dlouhodobého hydrologického cyklu a považovat sanační výsledky dané monitoringem v období dlouhodobého vzestupu hladin za do určité míry falešně pozitivní, byla aktivní sanace lokality ukončena v roce 2008. Do roku 2011 běžel postsanační monitoring, který prokázal spolehlivé dosažení sanačních limitů. Monitoring však probíhal v době, kdy dlouholetý cyklus HPV byl na maximálních hodnotách. I v dalších letech monitoring atenuace ukazoval pozitivní vývoj. K dosažení dalšího dlouhodobého minima HPV došlo v roce 2015, kdy na lokalitě byl zjištěn v monitorovacích objektech výrazně vyšší výskyt volné fáze RU než v předchozích letech. Vzhledem k tomu, že období sucha je nyní dlouhodobější, obdobný výsledek byl zjištěn i v roce 2018.

Tato zjištění ukazují nutnost věnovat při hodnocení dosažení sanačních limitů pozornost širším hydrogeologickým souvislostem a dlouhodobým trendům.

Klíčová slova

LNAPL, HPV, hydrologické cykly, sanační limity

1 ÚVOD

Jedním z následků dočasného pobytu Sovětské armády (SA) na území ČR byl vznik značných ekologických škod ve formě znečištění zemin a podzemní vody. Dle pasportizace lokalit po SA, provedeném v letech 2008/2009, se v ČR nachází celkem 114 lokalit do různé míry ekologicky poškozených aktivitami SA [14]. Bývalé vojenské letiště Hradčany, situované na bývalém vojenském výcvikovém prostoru Ralsko v severních Čechách, je hodnoceno jako místo s prioritní kontaminací v kategorii A3 [14]. Provoz rozsáhlého letiště byl spojen s intenzivním obratem pohonných hmot, celková skladovací kapacita letiště činila na konci 80. let více než 9 100 m³ leteckého petroleje (Němeček, 1993). Při provozu na letišti docházelo při stáčení a distribuci paliv ke značné technologické nekázni, což vedlo ke vzniku rozsáhlých kontaminačních mraků v zeminách a podzemních vodách ve vodárensky velmi významném a široce využívaném kolektoru vázaném na středněturonské pískovce. Na lokalitě probíhaly sanační práce, a to čerpání hydraulické bariéry, již od poloviny osmdesátých let. Přítomnost masivní kontaminace se projevila průnikem volné fáze leteckého petroleje do nivy říčky Ploučnice v roce 1986. Od roku 1997 pak probíhal na lokalitě rozsáhlý sanační zásah, jehož cílem bylo snížit ekologickou zátěž lokality na přijatelnou míru environmentálního rizika. Znečištění ropnými látkami na ploše 28,3 ha bylo odstraňováno kombinací sanačních technik *in situ*. Aktivní sanační zásah proběhl v letech 1997–2008, po němž následoval postsanační monitoring (2009–2010), v období 2014–2018 monitoring atenuace zbytkového znečištění. V rámci sanační hydrogeologie se jednalo o projekt unikátní – ať již rozsahem prací, tak použitou technologií. Během

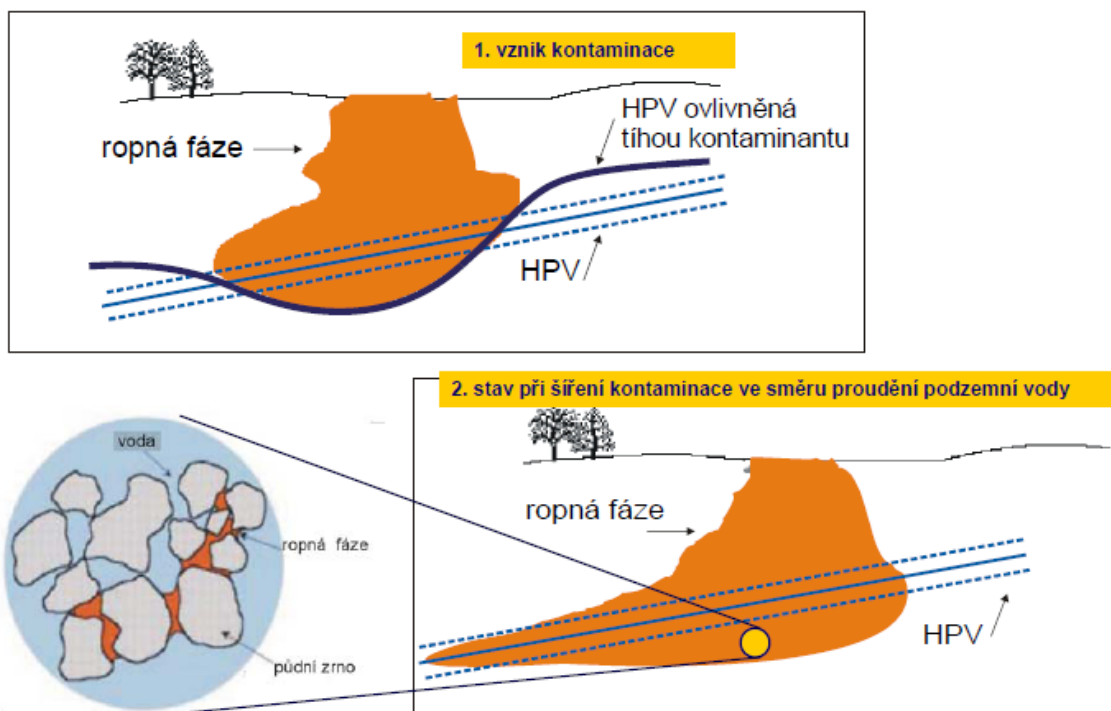
sanace byla získána řada poznatků, které umožnily prohloubit poznání mechanismů chování ropné kontaminace v horninovém prostředí.

Chování ropných látek v horninovém prostředí

Ropné látky jsou látky nepolárního charakteru, nemísitelné s vodou resp. ve vodě jen velmi málo rozpustné. Pro takovéto látky, které jsou lehčí než voda, se v sanační geologii vžil pojem LNAPLs, zkratka anglického „Light Non-Aqueous Phase Liquids“. Z ropných látek k těmto kontaminantům patří benzíny, petroleje, nafta, topné oleje, řezné a mazací oleje. Při úniku do horninového prostředí látky tohoto typu migrují vlivem gravitace v horninovém prostředí k hladině podzemní vody (HPV), která působí jako bariéra dalšímu vertikálnímu šíření kontaminantu. Záleží však na typu horninového prostředí, typu kontaminující látky a množství kontaminantu – v případě malých úniků, kdy nedojde k saturaci pórového objemu zeminy, může kontaminace zůstat vázána v nesaturované zóně. Pokud však je zemina ropnou látkou saturována, dochází k toku pórovým prostředím směrem k HPV a na hladině podzemní vody pak dochází k hromadění ropných látek. V případě masivních úniků může dojít k až zaklesnutí hladiny podzemní vody pod obvyklou úroveň. Ropné látky se pak začínají šířit ve směru proudění podzemní vody a vytváří se tzv. zóna zašpinění (obr. 1). V horninovém prostředí také dochází k částečnému rozdělování ropných látek mezi jednotlivé složky – v nesaturované zóně mezi půdní vzduch, vodu a pevnou složku, v saturované zóně mezi pevnou složku a vodu. Část ropných látek při masivních únicích zůstává v pórovém prostředí ve formě fáze, která působí jako dlouhodobý zdroj kontaminace. Rozlišuje se na tzv. volnou fázi, která se šíří v horninovém prostředí advekčními procesy a na reziduální fázi, která zůstává imobilně vázána v pórovém prostředí. Empiricky se přítomnost volné fáze hodnotí měřením přítomnosti fáze na HPV ve vhodně konstruovaných monitorovacích vrtech. Těkává část RU přechází v nesaturované zóně do půdního vzduchu, při kontaktu s vodou dochází k rozpouštění. Vazba na horninovou matici a šíření ropných látek v prostředí je určována mikrostrukturou a makrostrukturou lokality, přičemž k faktorům mikrostruktury patří podíl organického uhlíku, který je určující pro sorpci organických látek a velikostí horninových částic (resp. zrnitostní složení), které také ovlivňuje sorpční procesy a určuje velikost pórů, což je hlavní faktor řídící advekční rychlost tekutých látek a jejich zadrž v horninovém prostředí. Geologickou makrostrukturou dané lokality se rozumí zvrstvení či vrstevnatost a tektonické predispozice či další faktory, které mohou zásadně determinovat způsob a rychlost šíření ropné látky v prostředí. V průběhu sanace a posanačního monitoringu lokality Hradčany bylo zjištěno, že v geologickém prostředí lokality – kvartérní a křídové sedimentární horniny tvořené ve svrchní části nezpevněnými písky (3–8 m p. t.) a v hlubší zpevněnými pískovci – měl na uvolňování volné fáze z horninového prostředí do vrtů výrazný vliv režim kolísání hladiny podzemní vody (HPV).

Technologie sanace lokality

Pro sanaci lokality se používala kombinace sanačních technik *in situ*, založená na fyzikálních a biologických postupech. V prvním kroku (I. fáze sanace) se provozoval venting a vakuové odsávání volné fáze. Ventingem se odsával půdní vzduch, který s sebou odnášel těkávý podíl přítomné kontaminace, zároveň docházelo k přísunu atmosférického kyslíku do nesaturované zóny k podpoře biodegradace. Ventingové vrty byly vystrojeny cca 2 m pod HPV, což umožnilo jejich další využití k čerpání volné fáze RU. Vrty byly osazeny vnitřní výstrojí, která umožnila odsávat z HPV směs vody, vzduchu a ropné fáze (Hinchee a Leeson, 1997).



Obr. 1: Schématické znázornění mechanismu šíření ropné fáze v půdním profilu pro látky lehčí než voda [6]

1. v první fázi kontaminace migruje půdním profilem k HPV, kde vytvoří plující těleso, které v případě masivních úniků může způsobit i zaklesnutí HPV pod rozsah jejího přirozeného kolísání.
2. později se kontaminace šíří ve směru proudění podzemní vody, vlivem návratu HPV k původní úrovni a sezónním kolísáním se vytváří tzv. zóna zašpinění v oblasti HPV a kapilárního zdvihu. V místech, kam zaklesla HPV, zůstává část fáze přítomna jako tzv. reziduální fáze.

Po odstranění volné ropné fáze z HPV byl zahájen druhý krok sanace (II. fáze sanace) – řízená biodegradace. Cílem řízené biodegradace *in situ* bylo vytvořit optimální podmínky pro rozvoj autochtonních aerobních půdních mikroorganismů schopných využívat ropné znečištění jako zdroj uhlíku a energie, metabolizovat jej na oxid uhličitý a vodu, a tak snižovat znečištění horninového prostředí na přijatelnou úroveň [6]. V období let 1997–2008 bylo kombinovanou sanací z lokality odstraněno podle sanační bilance 4 046 tun RU, z toho 93 % biodegradací, 5 % vakuovou extrakcí volné ropné fáze a 2 % fyzikálním ventingem a air spargingem (Prokšová et al., 2009).

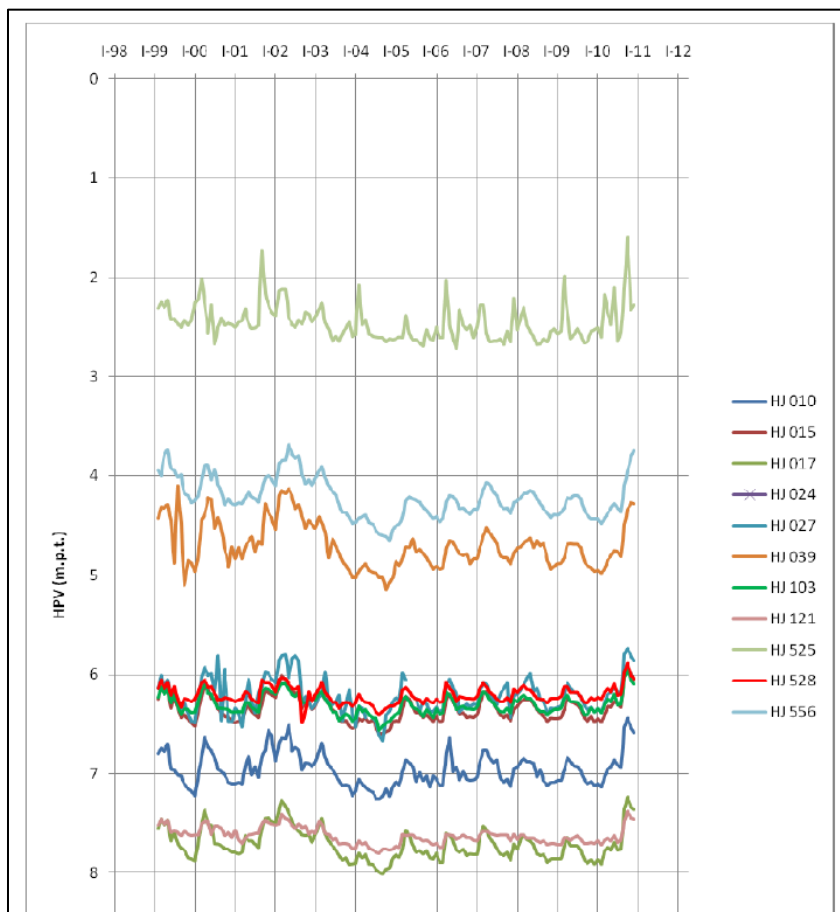
Metodika sledování efektivity sanace a monitoring HPV

Při sanaci byla sledována efektivita sanačního zásahu pomocí změn v úrovni kontaminace jednotlivých složek horninového prostředí – na lokalitě byl sledován výskyt volné ropné fáze na hladině podzemní vody, obsah ropných látek rozpuštěných v podzemní vodě a celkový obsah ropných látek v zeminách. Dále byla získávána data o výtěžnosti kontaminantu pomocí jednotlivých sanačních technologií. V průběhu sanace byla na lokalitě sledována přítomnost volné fáze RU. Celoplošný monitoring probíhal 2–3x ročně v síti ventingových vrtů (80–100 bodů/ha) pomocí mechanického zařízení vybaveného zpětnou klapkou, které umožnilo odběr vzorku z HPV a detekci přítomnosti fáze. Při provozu sanace probíhal provozní monitoring sanovaných ploch s měsíčním intervalem, po skončení sanace proběhl celoplošný monitoring v letech 2010, 2016 a 2018. Obsah ropných látek rozpuštěných v podzemní vodě se sledoval jako obsah NEL a BTEX, v průběhu sanace celoplošně 1–2x ročně v síti 20–25 vrtů/ha, po skončení sanace v dílčích plochách s maximální zbytkovou kontaminací v letech 2014, 2015, 2016 a 2017. Získané údaje o kontaminaci podzemní vody a o výskytu volné fáze umožnily konstrukci časových řad vývoje obsahu kontaminujících látek v podzemní vodě a jejich konfrontaci s trendy v kolísání HPV. Úroveň HPV byla na lokalitě sledována elektrickými hladinoměry 1x měsíčně v síti 10 vrtů po dobu 12 let (1999–2011), výsledky jsou vidět na obrázku 2. Podrobně jsou metodiky

používané pro sledování účinnosti sanační technologie, pro monitoring kontaminujících látek ve složkách životního prostředí a pro konstrukci map popsány v [7,8].

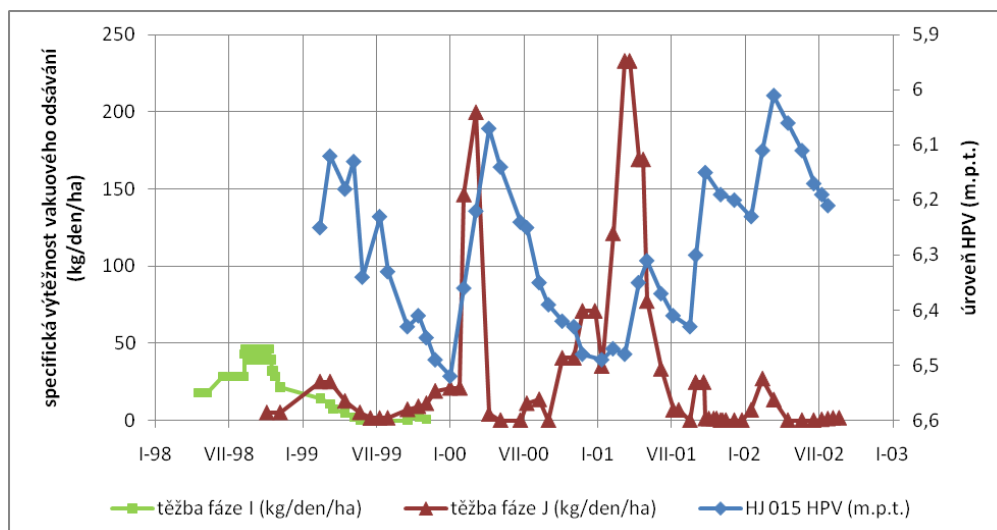
2 VÝSLEDKY

Obrázek 2 znázorňuje dvanáctiletý cyklus kolísání HPV na lokalitě měřený v měsíčním intervalu. Ve většině vrtů je pozorovatelný rozkyv hladiny s amplitudou cca 0,5 m během roku. Dále je možné sledovat dlouhodobější trend, kdy v letech 2003–2004 bylo dosaženo dlouhodobého minima, v období před i po byly hladiny výše. Bohužel, po skončení projektu byly vrty většinou zlikvidovány, takže není možno ověřit současný stav. Lze však předpokládat, že bylo v letech 2015–2018 opět zaznamenáno dlouholeté minimum.

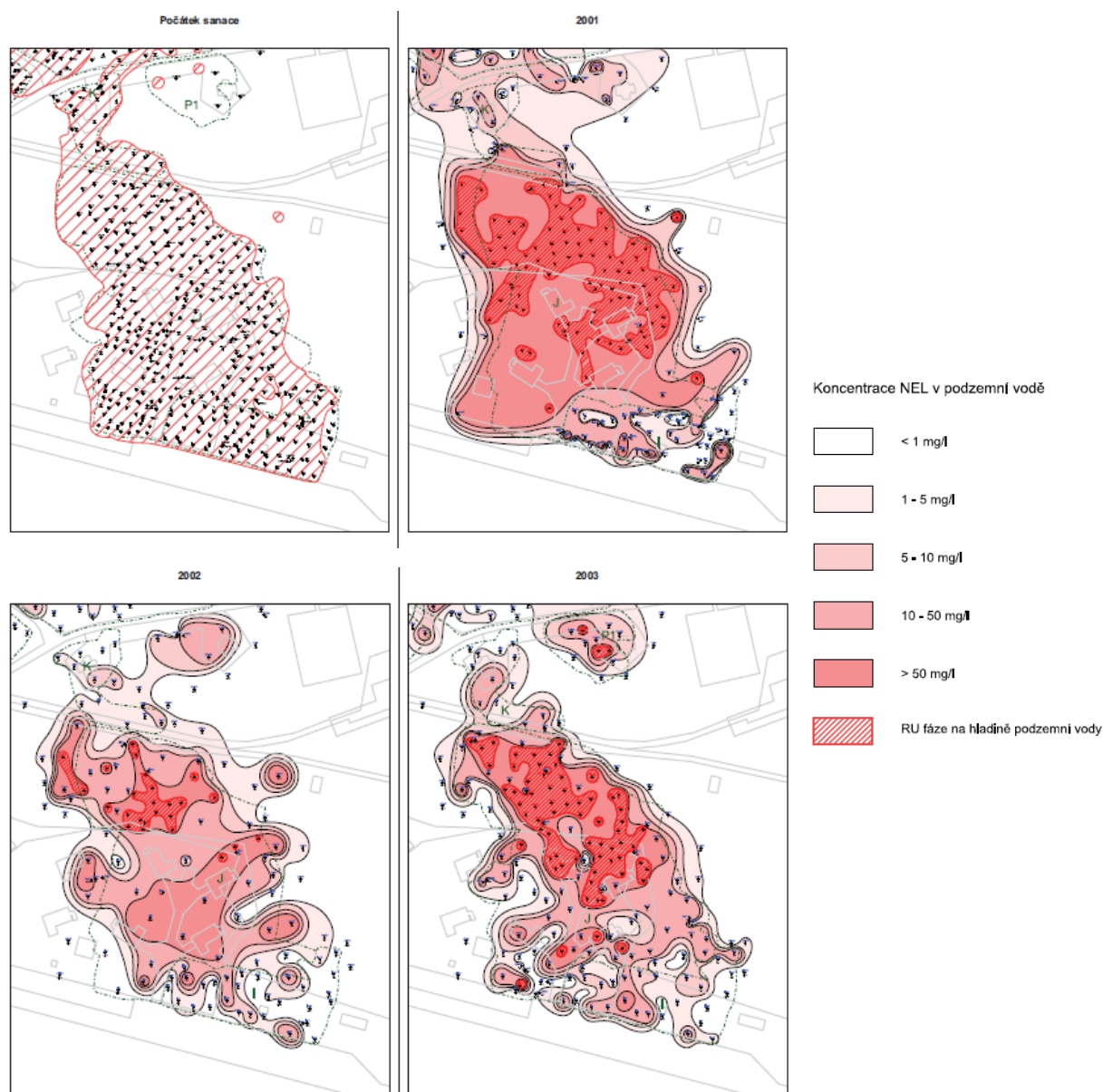


Obr. 2: Hydrologický režim HPV na lokalitě

To je významné z hlediska vlivu kolísání HPV na uvolňování fáze do vrtů. V průběhu aktivní sanace byl pozorován výrazný vliv ročního chodu HPV na výtěžnost vakuového odsávání fáze, viz obrázek 3. V období poklesu HPV výtěžnost rapidně vzrostla, s nástupem HPV došlo k poklesu. Do průběhu sanace zasáhlo i dlouhodobé minimum HPV v letech 2003–2004 – přes probíhající intenzivní sanaci, která odstranila velké objemy volné fáze, znamenal pokles hladiny na dlouholeté minimum zvětšení rozsahu výskytu volné fáze na HPV v roce 2003 oproti roku 2002, viz obrázek 4. Obdobné trendy byly zjištěny i pro obsahy RU rozpuštěných v podzemní vodě [10].

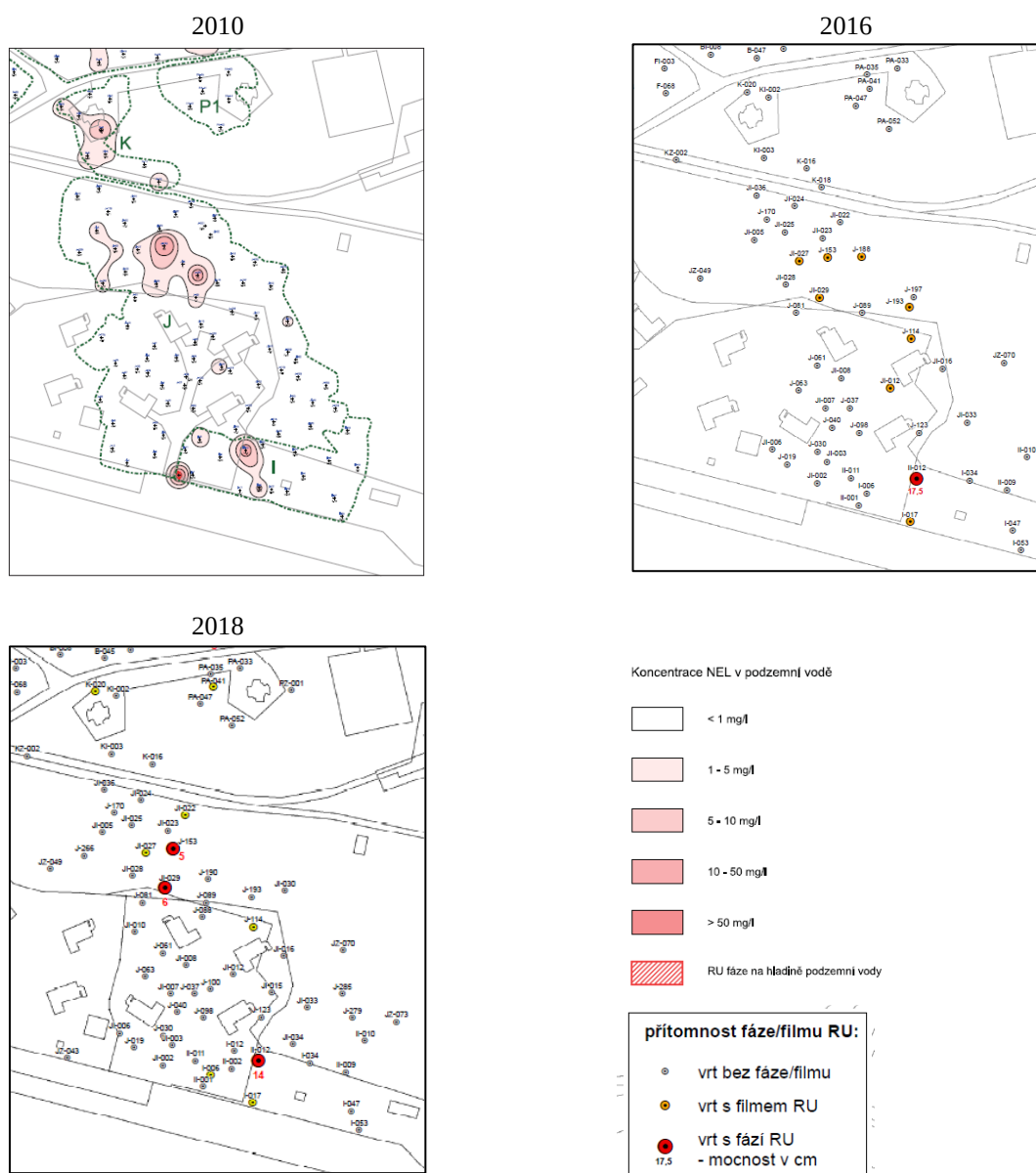


Obr. 3: Vliv kolísání HPV na výtěžnost vakuového odsávání fáze na lokalitě Hradčany v sanačních plochách I a J



Obr. 4: Vývoj rozsahu RU fáze v průběhu sanace (při provozu sanační technologie)

Aktivní provoz sanace na lokalitě Hradčany byl ukončen v roce 2008, následující dvě kola posanačního monitoringu prokázala dosažení sanačních limitů. Posanační monitoring však probíhal v období dlouhodobě vyšších hladin podzemní vody. I monitoring atenuace v letech 2013 a 2014 [4] ukazoval pozitivní trend ve vývoji obsahu kontaminujících látek. V letech 2015–2018 však nastalo další období sucha, které ukázalo, že sanační výsledek lokality byl díky ukončování sanace v období dlouhodobých maxim HPV nadhodnocen [4,5,9]. V roce 2010 byl v oblasti dřívějších polí I, J, K a P1 nalezen jeden vrt s filmem RU, v roce 2016 to bylo 8 vrtů s filmem a jeden s měřitelnou mocností fáze. V roce 2018 bylo ve stejné oblasti vrtů s přítomností filmu RU 7 a 3 vrtů s měřitelnou mocností fáze [4,5,9,10]. Změny úrovně kontaminace podzemní vody rozpuštěnými ropnými látkami v širších plochách hodnotit nelze, neboť v letech po ukončení sanace se celoplošný monitoring kontaminace podzemní vody neuskutečnil. Podle pozorování [10] však kolísání HPV ovlivňovalo i obsahy ropných látek rozpuštěných v podzemní vodě.



Obr. 5: Vývoj kontaminace RU v období po ukončení sanace

3 DISKUZE

Pro popsání příčin pozorovaného vztahu mezi kolísáním HPV a výtěžností sanační technologie lze použít výsledků laboratorních testů [2]. Kolísání hladiny způsobuje pohyb vody a ropné fáze v pórovém prostředí zeminového sloupce. Ropný produkt má však větší viskozitu než voda a při vzestupu hladiny je pravděpodobně část kapének stoupající vodou imobilizována a uzavřena v pórovém prostředí. V období poklesu HPV, kdy dojde k osušení této části zeminového profilu, se pak stává znovu mobilní. Obdobný vztah mezi režimem hladiny podzemních vod a výtěžností volné fáze popisuje [11], laboratorní testy, simulující výtěžnost fáze popisují [1].

Výrazný pokles hladiny na dlouholetá minima pak může mobilizovat kontaminaci, která je v období dlouhodobých maxim v horninovém prostředí imobilní, jak bylo pozorováno na lokalitě v letech 2003–2004. Dlouhodobý nástup HPV pak kontaminaci opětovně imobilizoval a ta se projevila až v dalším období sucha v letech 2015–2018. V důsledku klimatické změny mohl být pokles HPV ještě větší než v období 2003–2004, což vzhledem k likvidaci mnoha monitorovacích HG vrtů již nelze ověřit, neb nelze zachovat kontinuitu měření.

Mimo celoplošného monitoringu fáze na lokalitě proběhlo několik kol monitoringu průběhu přirozené atenuace zbytkové kontaminace v letech 2013–2016. Monitoring ukázal, že na lokalitě dochází k odbourávání zbytkového znečištění anaerobními biologickými procesy [4,5]. V letech 2017 a 2018 byly pak zkoumány možnosti stimulace přirozených atenuačních procesů zasáknutím roztoku terminálních akceptorů elektronu pro anaerobní atenuaci – trojmocného železa, dusičnanů a síranů formou pilotních testů a poloprovozní sanace. V rámci testů bylo ověřeno odbourávání kontaminace i rozvoj příslušných mikrobiálních kmenů [3].

4 ZÁVĚR

Na lokalitě Hradčany byl pozorován výrazný vliv ročního hydrologického režimu hladiny podzemní vody na výtěžnost technologie vakuového odsávání ropné fáze, kdy v obdobích poklesu HPV (září – duben) efektivita postupně stoupala na maximum a v obdobích jejího nástupu (květen – srpen) efektivita klesla téměř k nule. Příčinou je pravděpodobně rozdílná viskozita vody a leteckého petroleje. Pokles hladiny podzemních vod na dlouholeté minimum ovlivnil výskyt volné fáze RU jak v období sanace (2003–2004), tak v období sedm až deset let po jejím ukončení (2016–2018). V době dlouholetých maxim, které připadly na období ukončování sanace a následných monitoringu (2008–2014), byly zjištěny výrazně pozitivnější výsledky.

Zjištěné skutečnosti ukazují, že bez přihlédnutí k dlouhodobým trendům hydrologických cyklů a jejich vlivu na pozorované obsahy kontaminujících látek mohou být výsledky sanačních zásahů vnímány pozitivněji, než skutečně jsou.

Další možným vlivem je, že výrazné uvolnění volné fáze do vrtů na lokalitě může být zapříčiněno i klimatickou změnou, kdy HPV zaklesla na maximum dříve nedosažené a uvolnila se kontaminace dosud imobilní.

V letech 2013–2018 proběhly na lokalitě vedle monitoringu výskytu fáze monitorovací i experimentální práce, které ověřily, že dochází k anaerobnímu biologickému odbourávání zbytkového znečištění. Tyto rozkladné procesy byly v rámci pilotních testů stimulovány zasakováním roztoků terminálních akceptorů elektronu. Předpokladem je jejich další pokračování.

Literatura

- [1] CATALAN L.J.J. AND DULLIEN (1995): Application of gravity drainage to the recovery of residual LNAPL in homogeneous and lensed sand packs, *J.Contam.Hydrol.* v. str. 279-306, Elsevier.
- [2] KAMARUDDIN S.A., SULAIMAN W.N.A., RAHMAN N.A., ZAKARIA M.P., MUSTAFFAR M. SA'ARI R. (2011): A review of laboratory and numerical simulations of hydrocarbons migration in subsurface environments, *Journal of Environmental Science and Technology* 4 (3):191-214, ACS Publications.
- [3] MACHÁČKOVÁ A KOL. (2017): Biogeochemicky podporovaná přirozená atenuace kontaminace ropnými látkami ve vybraných vrtech na lokalitě Hradčany u Mimoně, závěrečná zpráva pilotního testu, EPS biotechnology, Kunovice.
- [4] MACHÁČKOVÁ A KOL. (2016, a): Výsledky monitoringu a hodnocení přirozené atenuace zbytkového ropného znečištění na lokalitě Hradčany pro rok 2015, TUL Liberec.

- [5] MACHÁČKOVÁ A KOL. (2016, b): Pasportizace vrtů a základní monitoring podzemní vody na lokalitě Hradčany u Mimoně, EPS biotechnology, Kunovice.
- [6] MACHÁČKOVÁ J. (2010): Faktory ovlivňující intenzitu biodegradace leteckého petroleje v horninovém prostředí, disertační práce, ČZU Praha
- [7] MACHÁČKOVÁ J., WITTLINGEROVÁ Z., VLK K., ZIMA J., LINKA A. (2008): Comparison of Two Methods for Assessment of In Situ Jet-Fuel Remediation Efficiency, DOI 10.1007/s11270-007-9507-9, Water Air Soil Pollut., vol 187, pages 181-194/ Springer.
- [8] MACHACKOVA J., WITTLINGEROVA Z., VLK K., ZIMA J. (2012): Major Factors Affecting In Situ Biodegradation Rates Of Jet-Fuel During Large-Scale Biosparging Project In Sedimentary Bedrock J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng. 2012;47(8):1152-65. doi: 10.1080/10934529.2012.668379.
- [9] VANĚK J. A KOL. (2018): Monitoring výskytu ropné fáze na HPV a kontrola technického stavu vrtné monitorovací sítě na lokalitě bývalého vojenského letiště Hradčany u Mimoně, Faneko, Sibřina.
- [10] VLK K. (2011): Vývoj kontaminace saturované zóny v průběhu a po ukončení sanace horninového prostředí kontaminovaného leteckým petrolejem v lokalitě letiště Hradčany, Dizertační práce, ČZU.
- [11] WADDILL D.W., PARKER J.C. (1997): A Semianalytical Model to Predict.
- [12] Recovery of Light, Nonaqueous Phase from Unconfined Aquifers, Vol. 35.
- [13] No. 2, Ground Water, str. 280–290, Willey-Blackwell.
- [14] Web MŽP http://www.mzp.cz/cz/pasportizace_lokalit

DEKONTAMINÁCIA HORNINOVÉHO PROSTREDIA OKOLIA HAVÁRIE PRODUKTOVODU V SLOVNAFT, A. S.

**Lubica Durdiaková, Barbora Gavuliaková, Peter Greš, David Guman, Patrik Kuric,
Štefan Marenčák, Tamás Mozoli, Marek Tomasch, Martin Zatlakovič**
VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava 23, e-mail: lubica.durdiakova@vurup.sk

Abstrakt

Príspevok popisuje postup a výsledky riešenia sanácie havárie ropného znečistenia, ktorá vznikla pri poruche produktovodu SLOVNAFT, a. s., ktorým je dopravovaná nafta do prístavu (prekladisko minerálnych olejov Bratislava). Jedná sa o kontamináciu podzemnej vody a horninového prostredia tvorenú motorovou naftou v SZ časti areálu SLOVNAFT, a. s. Predmetná lokalita sa nachádza v mieste vyhlásenej environmentálnej záťaže (EZ) „SLOVNAFT, a. s. širší priestor závodu“, ktorá v Registrioch environmentálnych záťaží B a C Slovenskej agentúry životného prostredia [1,2] je vedená pod označením SK/EZ/B2/129, ako environmentálna záťaž sanovaná. Sanáciou sa doteraz (2006–2018) vyťažilo 30 374,6 l voľných ropných látok (RL). Tieto boli znova použité v slopovom hospodárstve na ďalšie spracovanie. Vyťažené zeminy boli uložené a zneškodnené na skládke nebezpečného odpadu. Znečistenie horninového prostredia ako aj podzemnej vody bolo sanované hydraulickou metódou, metódou aplikovania roztoku povrchovo-aktívnych látok (PAL) a v súčasnosti pokračuje dočisťovanie predmetnej lokality metódou chemickej oxidácie *in situ*.

Kľúčové slová:

kontaminácia, ropné látky, sanácia

Úvod

Geologická úloha s názvom „SLOVNAFT, a. s. - porucha produktovodu – MZV“ je riešená ako súčasť geologickej úlohy „Bratislava - SLOVNAFT, a. s. - HOPV“. Pozornosť príspevku je venovaná metodike riešenia a čiastkovým výsledkom úlohy, ktorá je v štádiu riešenia a teda v rámci odstránenia znečistenia/kontaminácie lokality ešte neukončená. Z hľadiska naprojektovaných prác momentálne prebiehajú práce sanácie znečistenia metódou chemickej oxidácie *in situ*.

Úloha je riešená od roku 2006. Dňa 23. 1. 2006 vo Vlčom hrdle, západne od oplotenia podniku SLOVNAFT, a. s., v blízkosti šachty produktovodu pre naftu JS 200, bolo spozorované znečistenie na nespevnom teréne pri štátnej ceste ako aj v oplotenej (vonkajšej) šachte produktovodu. Došlo ku kontaminácii v neznámom rozsahu.

Predmetné územie sa nachádza v chránenej vodohospodárskej oblasti Žitný ostrov, ktorá bola vyhlásená Nariadením vlády SSR č. 46/1978 Zb. za Chránenú vodohospodársku oblasť (CHVO).

Na riešení úlohy sa podieľali v minulosti SLOVNAFT, a. s., GEOTEST BRATISLAVA, s. r. o. a GEOSAN, s. r. o., v súčasnosti SLOVNAFT, a. s. a VÚRUP, a. s. Odoberané vzorky boli analyzované v akreditovaných laboratóriách VÚRUP, a. s., BEL NOVAMANN Int., s. r. o. a UVZ SR v rozsahu určenom projektami geologickej úlohy [3,4,5,6] a vodoprávnym rozhodnutím č. OÚ-BA-OSZP3/2015/104245/LUP/II - 5241 v Bratislave pre vodnú stavbu Hydraulická ochrana podzemných vôd SLOVNAFT, a. s., Vlčie hrdlo Bratislava zo dňa 17. 12. 2015, ktoré nadobudlo právoplatnosť dňa 19. 1. 2016 a ktorým bola vykonaná zmena na rozhodnutí č. Vod 1959/405-85 zo dňa 7. 6. 1985 vydaného NV hl. mesta SSR Bratislavy v bodoch 1.1 až 1.5. Riešenie vyhláseného mimoriadneho zhoršenia vôd (MZV) je od začiatku kontrolované Slovenskou inšpekciou životného prostredia (SIŽP). Pre potreby čerpania podzemnej vody z čerpaceho vrtu RČ-73 (bl. 20 SZ) vydal OÚ ŽP v Bratislave rozhodnutie č. ZPS/2006/2782/FAK/II-1063 zo dňa 15. 3. 2006. Zriadená bola pracovná skupina zložená zo zástupcov Inšpektorátu životného prostredia BA - Odbor inšpekcie ochrany vôd, spoločnosti SLOVNAFT, a. s. ako aj zástupcov realizačných firiem a zástupcov OÚ ŽP v Bratislave. Zo stretnutí boli spracované záznamy. V mesačných intervaloch sú vypracovávané priebežné informácie o postupe a výsledkoch realizovaných prác, ktoré sú posielané členom pracovnej skupiny.

Metodika

Cieľom prieskumných a sanačných prác bolo identifikovať zdroj znečistenia a odstrániť ho, zistiť rozsah znečistenia vo forme voľných ropných látok (RL) v prostredí, hydraulickou metódou sanácie zabrániť ďalšiemu šíreniu sa kontaminantu pomocou usmerneného prúdenia podzemnej vody a zabezpečiť jeho efektívne odstránenie z horninového prostredia a z hladiny podzemnej vody (PzV) na environmentálne prijateľnú úroveň.

Na sanáciu lokality bol použitý ako prvý spôsob sanácie znečistenia čerpanie podzemnej vody. Použitie sanácie pomocou hydraulickej metódy bolo určené ako najvhodnejšie riešenie vzhľadom na overenú prítomnosť voľných RL na hladine PzV. Výber metódy zohľadňoval geologické podmienky na lokalite, vysokú priepustnosť podložia, charakter znečistenia a jeho migračné cesty šírenia sa na veľkú vzdialenosť, ako aj skutočnosť, že predmetná lokalita je dlhodobo ovplyvnená systémom hydraulickej ochrany podzemných vôd (HOPV) SLOVNAFT, a. s. Od 04/2018 nasledovala aplikácia roztoku PAL, t. j. uvoľňovanie zostatkového znečistenia na prestup z horninovej matrice do roztoku vymývacieho média a v 08/2018 aplikácia oxidačného činidla za účelom oxidácie zvyškového ropného znečistenia. Posledný spomenutý spôsob sanácie stále prebieha.

Za účelom zistenia rozsahu znečistenia, ale aj overenia účinnosti vykonaných sanačných prác, bolo v predmetnej oblasti realizované monitorovanie kvality podzemných vôd. Frekvencia odberov vzoriek podzemnej vody v sanačnom vrte bola na začiatku 2x za mesiac, neskôr v 2-mesačných intervaloch, v pozorovacích vrtoch boli vzorky odoberané kvartálne. Odobraté vzorky podzemnej vody boli prepravené do zmluvného akreditovaného laboratória. Odobratých bolo spolu 321 vzoriek podzemnej vody na stanovenie koncentrácie NEL(IČ), chlóréténov, aromatických uhlíkovodíkov (BTEX) - benzén, toluén, etylbenzén, xylény a alifatických uhlíkovodíkov C₁₃ až C₂₂, 87 vzoriek podzemnej vody na stanovenie obsahu MTBE a ETBE, 27 vzoriek podzemnej vody na stanovenie obsahu fenolov, 45 vzoriek podzemnej vody na stanovenie vybraných kovov, 22 vzoriek podzemnej vody na stanovenie koncentrácie prchavých organických látok (vybrané alkylaromáty), 251 vzoriek podzemnej vody na stanovenie základného fyzikálno-chemického rozboru. Vzorky boli kontrolované aj senzoricky. Pri pozorovacích vrtoch boli merané fyz.-chem. parametre vôd (teplota, pH, redox potenciál, vodivosť, koncentrácia kyslíka a nasýtenie kyslíkom). Na stanovenie simulovanej destilačnej krivky bolo odobratých 32 vzoriek voľných RL.

Z hľadiska metodiky odberu vzoriek v sanačných a pozorovacích vrtoch, bola rozdielna hĺbka sania čerpadla ako aj dĺžka čerpania PzV pri vzorkovaní.

Počas celého hodnoteného obdobia boli na vrtoch vykonávané hydrogeologické (režimové) merania hladiny podzemnej vody ako aj prípadného výskytu voľnej fázy RL na hladine podzemnej vody v nasledovnom režime: sanačno-čerpací vrt RČ-73 ako aj pozorovacie vrty RM-929 a RM-930 v dennom režime, ostatné pozorovacie vrty v týždennom režime.

Postup prác

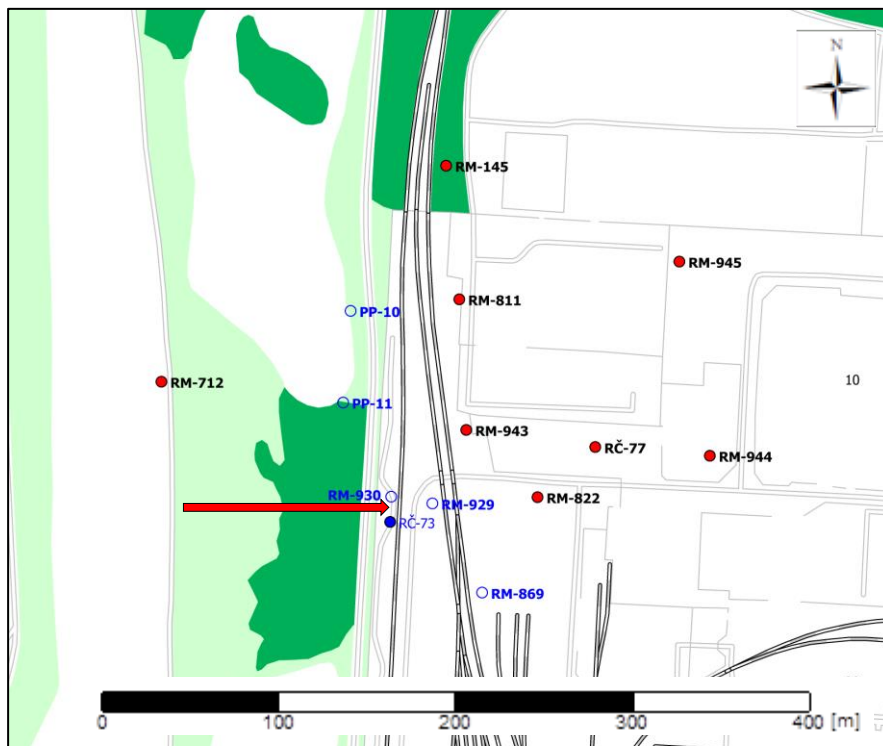
V 1. fáze riešenia úlohy bolo potrebné overiť kontamináciu horninového prostredia a podzemnej vody RL, zistiť rozsah znečistenia, zistiť litologický profil a úroveň hladiny podzemnej vody v mieste vyhláseného mimoriadneho znečistenia vôd (MZV).

Hladina PzV sa nachádzala v čase vyhlásenia poruchy produktovodu v úrovni cca 128,80 m n. m. Prirodzené prúdenie v predmetnej lokalite je dlhodobo ovplyvnené systémom hydraulickej ochrany podzemných vôd (HOPV). Hladiny PzV namerané v existujúcich vrtoch RM-712 (150 m SZZ mimo areál), RM-822 (cca 75 m V) a RM-869 (cca 100 m JV) potvrdili sklon (18 cm na 200 m) smerom do areálu spoločnosti SLOVNAFT, a. s., hydraulický gradient 0,9 ‰ a smer Z-V.

Z dôvodu nevyhovujúcich klimatických/poveternostných podmienok nebolo možné spraviť prieskum znečistenia horninového prostredia pomocou dočasných narážaných sond. Vrchná časť znečistenej zeminy v okolí miesta objavenia sa voľnej ropnej fázy na teréne bola odkopaná a odvezená na skládku nebezpečného odpadu na dekontamináciu. Zo 16 miest v okolí cestnej komunikácie (pozdĺž P a L strany vozovky) bol realizovaný odber vzoriek zemín z hĺbky cca 0,25 m p. t. na stanovenie obsahu NEL. Maximálne obsahy NEL boli preukázané vo vzorkách situovaných v mieste poruchy produktovodu a v blízkosti vonkajšej šachty produktovodu.

Realizovaných bolo priebežne 5 nových vrtov (obr. 1) rôzneho priemeru a hĺbky (12 m, 15 m a 20 m). Litologický profil prvého vybudovaného vrtu (RM-930), situovaného v areáli SLOVNAFT, a. s., 5 m severne od vnútornej šachty potvrdil, že kolektor je tvorený piesčitými štrkami s valúnmi od 5 do 10 cm,

s hlinou hnedou v nadloží. Neogénne podložie zachytené v hĺbke 15 m p. t. nebolo. Profil vrtu zodpovedal kvartérnym aluviálnym sedimentom rieky Dunaj. Kontaminácia horninového prostredia RL bola zachytená v hĺbke narazenej hladiny podzemnej vody (cca 5,6 m p. t.) podobne ako vo vrte RČ-73 (5,5 m p. t.). Krátko po vybudovaní vrtu RM-930 sa na hladine objavila vrstva RL o hrúbke 5 cm. Obsahy NEL vo vzorkách zemín odobratých počas vrtných prác, z úrovne narazenej hladiny podzemnej vody, sa v prípade vrtov v areáli spoločnosti SLOVNAFT, a. s. pohybovali od 1 515 do 2 922 mg.kg⁻¹ suš. (max hodnota stanovená vo vrte RM-929). Obsahy NEL v zeminách vo vrtoch mimo areálu spoločnosti (PP-10 a PP-11) to bol obsah 6-7 mg.kg⁻¹ sušiny.



Obr. 1: Situácia hydrogeologických vrtov systému HOPV v skúmanom území v mape mierky 1 : 4 400

- Vysvetlivky:
- - sanačno-čerpací vrt systému HOPV
 - - pozorovací
 - - ostatné vrty systému HOPV
 - - miesto poruchy produktovodu

Na čerpacom vrte (RČ-73) bola zrealizovaná 3-stupňová hydrodynamická skúška (HDS) pozostávajúca z 3-stupňovej čerpacej skúšky (každá 24 hodinová) a následnej stúpacej skúšky (4 hodinová). Pozorovacími vrtmi boli 2 novovybudované vrty (RM-929 a RM-930) a 1 pôvodný vrt (RM-869). Zistené koeficienty filtrácie (K_f) jednotlivých stupňov čerpacej skúšky ($2,58 \cdot 10^{-3}$ až $4,11 \cdot 10^{-3}$ m.s⁻¹) a stúpacej skúšky ($4,11 \cdot 10^{-3}$ m.s⁻¹) spadali do teoretického rozsahu (10^{-4} až 10^{-2} m.s⁻¹) pre dunajské kvartérne aluviálne náplavy a poukazovali na dobrú funkčnosť vrtu s vysokým prítokom podzemnej vody. Počas HDS sa objavili RL aj vo vrte RČ-73 (film), pričom v pozorovacom vrte RM-930 hrúbka vrstvy RL klesla na 1 cm.

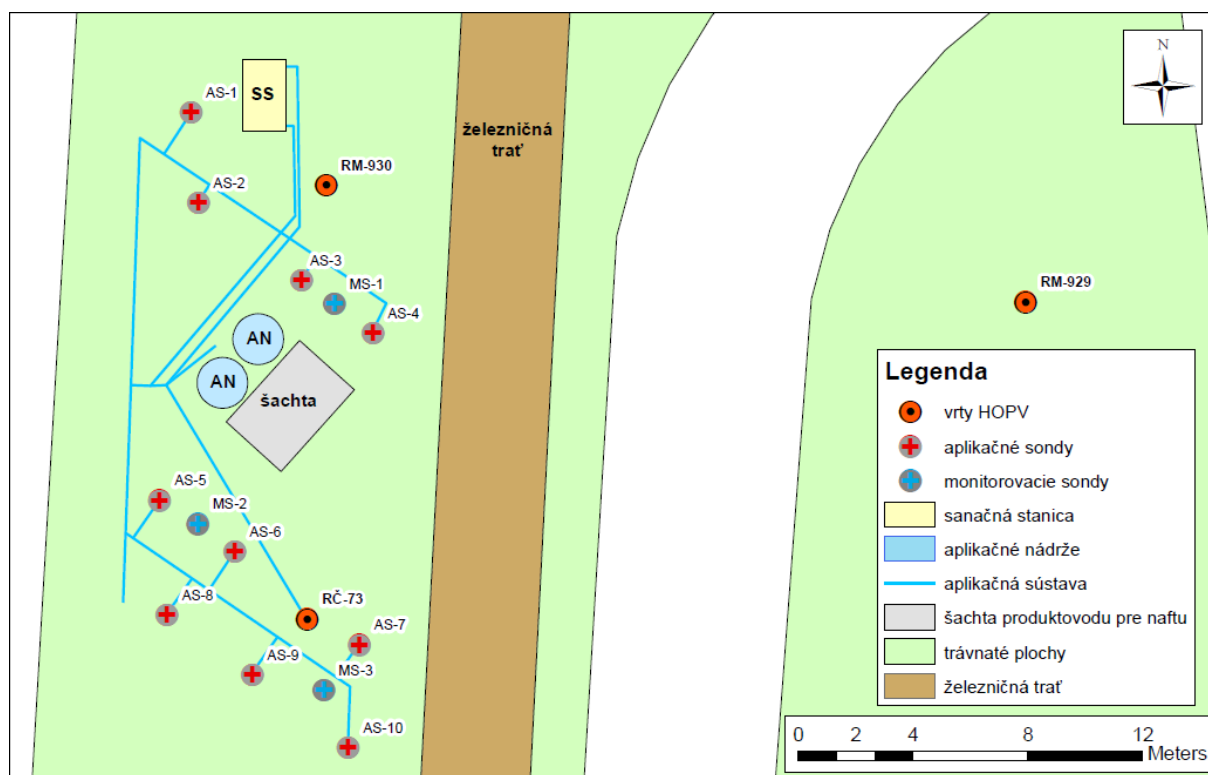
Výsledky simulovanej destilačnej krivky odobratých voľných RL zo vzoriek vo vrtoch potvrdili naftový charakter. Realizovaný bol aj mikrobiologický rozbor [7], kde boli stanovované indikátory organického znečistenia, fekálneho znečistenia, fyziologické skupiny baktérií, baktérie zhoršujúce organoleptické vlastnosti vody, patogénne a ostatné mikroorganizmy za účelom zistenia možnosti prebiehania deštruktívnych procesov.

Monitoring podzemných vôd vychádzal z umiestnenia zdroja (predpokladaného a potvrdeného výkopovými prácami) znečisťujúcich látok, zohľadňoval smer prúdenia PzV a predpokladaný smer šírenia (transport) znečistenia. Monitorovaciu sieť tvorili existujúce a novovybudované vrty. Prvé vzorkovanie v roku 2006 (po zistení poruchy) bolo robené za účelom zistenia východiskového stavu pre

porovnanie výsledkov, ale vo vzorkách PzV existujúcich vrtov sa vplyv havárie neprejavil. Ďalšie vzorkovanie PzV prebiehalo už za účelom kontroly sanácie. Sledovaná bola aj kvalita vypúšťanej PzV z vrtu RČ-73 nakoľko po úprave je ďalej používaná vo výrobe. Vo vzorkách PzV boli analyzované ukazovatele potrebné na vyhodnotenie vplyvu MZV na kvalitu vody, t. j. organické ukazovatele, ktoré môžu pochádzať z výroby v rafinérii SLOVNAFT, a. s.. Porovnaním výsledkov z jednotlivých vrtov však nevykazovali žiadne významné zmeny. Kvalita vody v pozorovacích vrtoch bola rozdielna v závislosti od pozície k miestu poruchy.

Do roku 2011 bol v rámci predmetnej úlohy sledovaný aj vrt RM-822. Z dôvodu prítoku u veľkého množstva voľných RL vysokej prietoknosti horninového prostredia, bolo od 09/2011 začaté čerpanie aj na tomto vrte a ďalej bol riešený v rámci inej úlohy.

Od roku 2018 prebiehala na lokalite aplikácia roztoku povrchovo-aktívnych látok s následným použitím metódy *in situ* chemickej oxidácie [8], nakoľko množstvo znečistenia sanačným čerpaním už nebolo možné odstrániť a bolo vyhodnotené z hľadiska vyťaženia za zostatkové. Z dôvodu intenzifikácie sanácie horninového prostredia v skúmanom území bol v roku 2018 systém vrtov doplnený o aplikačno – monitorovaciu sieť pozostávajúcu z 10 aplikačných sond AS-1 až AS-10 a 3 monitorovacie sondy MS-1 až MS-3 (obr. 2). Čerpanie PzV z vrtu RČ-73 bolo znížené na cca 2,5 l.s⁻¹.



Obr. 2: Situácia objektov na lokalite od roku 2018

Výsledky

Výsledky chemických analýz zemin odobraných pri prieskume terénu, ako aj zo vzoriek zemin odobratých pri realizácii vrtných prác, potvrdili prítomnosť znečistenia nielen na povrchu ale aj viazaného v horninovom prostredí (štrkopieskoch). Obsahy NEL vo vzorkách zemin odobratých v miestach prestupu znečistenia na povrchu sa pohybovali v intervale od 2 039 mg.kg⁻¹ sušiny do 110 147 mg.kg⁻¹ sušiny. Obsahy NEL v zeminách odobratých pri vrtných prácach v areáli SLOVNAFT, a. s., z úrovne narazenej hladiny podzemnej vody sa pohybovali od 1 515 do 2 922 mg.kg⁻¹ suš. Vo vrtoch mimo areál obsahy NEL nepresiahli 7 mg.kg⁻¹ suš.

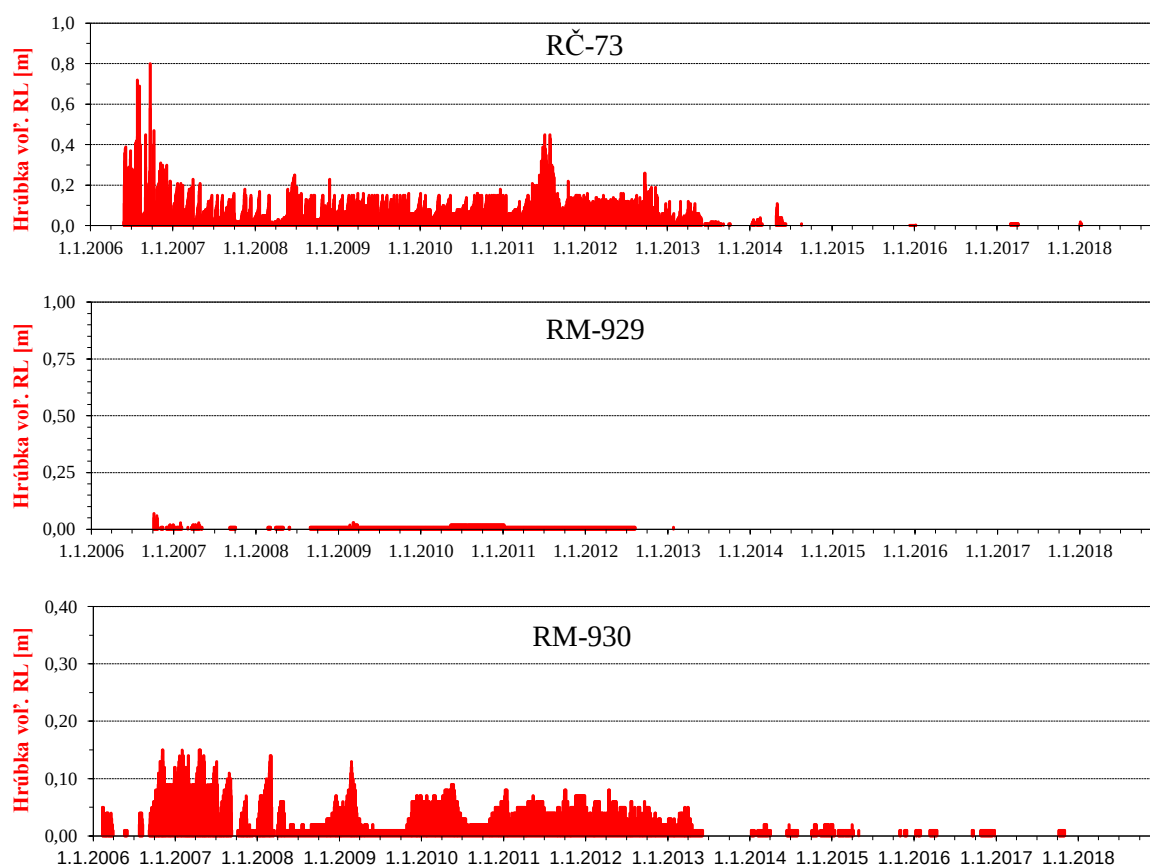
Odobratá vzorka voľných RL po vybudovaní vrtu RM-930 bola tmavá až čierna. Podľa výsledku chromatogramu vzorka obsahovala uhl'ovodíky v rozsahu C₄-C₂₅. Jednalo sa o bionaftu – zmes motorovej nafty a metylesterov masných kyselín (FAME). Prítomnosť FAME poukazovala na súčasnú kontamináciu. Vzorka odobratá z vrtu RČ-73 (na začiatku roka 2007) obsahovala uhl'ovodíky C₆-C₃₀. Jednalo sa o plynový olej a znečistenie nebolo staršie ako 10 rokov. Vo vzorke ale boli prítomné aj

FAME ako vo vzorke vrtu RM-930. Pri neskorších analýzach destilačné krivky zo vzoriek oboch vrtov mali viac-menej rovnaký naftový charakter.

Výsledky mikrobiologického rozboru potvrdili, že nad transformačnými procesmi nemožno uvažovať, nakoľko voda v RČ-73 je slabo oživená, s nízkym obsahom živín a rozpusteného kyslíka.

Na zabezpečenie indukovaného prúdenia PzV, ako aj vytvorenie hydraulického depresie s cieľom kumulácie voľných RL, bola v priebehu obdobia 2006–2017 kontinuálne čerpaná PzV zo sanačno-čerpacieho vrtu RČ-73. Vydatnosť stanovená na základe výsledkov hydrodynamickej skúšky bola cca 30 l.s⁻¹, táto počas rokov mierne klesala. Hĺbka osadenia čerpadla bola cca 19 m, aby nedochádzalo k nasatiu emulgovaniu voľných RL. Odvádzaná voda bola/senzoricky kontrolovaná.

Najviac RL bolo vytážených v priebehu prvých mesiacov sanácie (tab. 1, obr. 3). V pozorovacích vrtoch bolo možné pozorovať výraznejšie ovplyvnenie ťažby stavom hladiny PzV. Zvýšená ťažba vo vrte RČ-73 v roku 2011 bola spôsobená prítokom voľných RL z iného zdroja. Od roku 2013 možno pozorovať výrazne zníženie ťažby voľných RL, ktorá je pravdepodobne výsledkom úspešného odstránenia zdroja znečistenia a následnej redukcie množstva voľných RL v podloží spôsobenej prebiehajúcou sanáciou.



Obr. 3: Ťažba voľných RL vo vrtoch za obdobie rokov 2006 až 2018

Tab. 1: Bilancia množstiev vyčerpaných RL v jednotlivých rokoch 2006 až 2018

Rok	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Vytážené RL [l]	6 061	1 750	1 669	2 739	2 017	10 547	4 752
Rok	2013	2014	2015	2016	2017	2018	
Vytážené RL [l]	274	332	55	49,1	87,5	42,0	

Z hľadiska ukazovateľov prekračujúcich legislatívne limity v podzemnej vode [9], vysoké koncentrácie NEL(IČ) sa objavovali vo vrtoch RČ-73 a RM-869 (do 4,38 mg.l⁻¹). Podobne v ukazovateli MTBE

sa objavila maximálna koncentrácia 432,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ vo vrte RČ-73. Z anorganických ukazovateľov zvýšené koncentrácie sa vyskytovali jednorazovo v prípade amoniakálnych iónov vo vrte RM-712 (3,49 mg.l^{-1}) a dusitanov vo vrte RM-712 (0,205 mg.l^{-1}). Vo vrte RM-811 išlo o koncentrácie chloridov (do 246 mg.l^{-1}) a CHSK(Mn) (do 6,59 mg.l^{-1}) a vo všetkých vrtoch sa vyskytovali vysoké hodnoty vodivosti (do 1 410 mS.m^{-1}). Podzemná voda podľa výsledkov je na lokalite mierne zásaditá (pH od 6,9 do 8,04), s priemernou tvrdosťou 2,34 mmol.l^{-1} .

Od začiatku roka 2018 prebiehala sanácia novými spôsobmi. Do vybudovanej siete sond bol aplikovaný roztok PAL ako aj oxidačné činidlo do najviac znečistenej oblasti. Pridané látky zatiaľ nedostatočne ovplyvňovali účinnosť uvoľňovania a rozkladu kontaminantu v pevnej matici, nakoľko dochádzalo k jeho vysokému stupňu riedenia v dôsledku veľkého prietoku podzemnej vody.

Záver

Geologická úloha napĺňa určené ciele. Identifikácia zdroja znečistenia na lokalite bola úspešná, dotácia kontaminantu bola zastavená. Na lokalite bolo ročne odčerpaných cca 900 000 m^3 podzemnej vody s trendom postupného znižovania. Od 08/2018 z dôvodu zmeny spôsobu sanácie sa celkove vyčerpalo 342 097 m^3 PzV. Sanačnými prácami v rokoch 2006–2018 sa podarilo odstrániť z prostredia viac ako 30 000 l kontaminujúcich látok.

Do horninového prostredia bolo cez sústavu aplikačných sond aplikovaných spolu 20 m^3 roztoku PAL a 324 m^3 roztoku peroxodisíranu sodného (spolu so síranom a kys. citrónovou). Výsledky poslednej zo spomínaných metód preukázali, že roztok oxidačného činidla nedostatočne ovplyvňuje účinnosť rozkladu kontaminantu v pevnej matici.

Monitoringom kvality PzV bolo dokázané, že nedochádza k migrácii znečistenia do okolia. Dôležitými znečisťujúcimi látkami, z hľadiska koncentrácií a hodnôt prekračujúcich ID a IT kritérií smernice, sú z organických ukazovateľov NEL, MTBE, z anorganických vodivosť, amoniakálny dusík a chloridy prekračujúce ID kritériá a dusitany s CHSK(Mn), ktorých hodnoty prekročili ID kritérium smernice.

Významnou neistotou z hľadiska vyhodnotenia sanácie sú chýbajúce informácie o možnom historickom znečistení okolia riešeného úniku (koľajisko). Situácia je komplikovaná aj vzhľadom na charakter záujmového prostredia, kde prevádzkové procesy, ako aj samotný charakter využitia územia, vytvárajú obmedzenia v používaných sanačných metódach. Súčasný stav (miera a rozsah) znečistenia horninového prostredia a podzemnej vody na lokalite vyžaduje naďalej pokračovanie geologicko-prieskumných prác.

PodĎakovanie

Príspevok bolo možné publikovať vďaka súhlasu spoločnosti SLOVNAFT, a. s., za použitia dátových súborov pochádzajúcich z čiastkových záverečných správ jednotlivých rokov a registrov vo vlastníctve spoločnosti SLOVNAFT, a. s.

Literatúra

- [1] SLOVENSKÁ AGENTÚRA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA (2004): Enviroportál – register EZ SR [online]. Dostupné na internete: http://envirozataze.enviroportal.sk/verejnostdetailBC.aspx?Id_Zataz=129&Id_Zaradenie=129 [Prístup 3. 1. 2018].
- [2] SLOVENSKÁ AGENTÚRA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA (2004): Enviroportál – register EZ SR [online]. Dostupné na internete: http://envirozataze.enviroportal.sk/verejnostdetailBC.aspx?Id_Zataz=129&Id_Zaradenie=1190 [Prístup 3. 1. 2018].
- [3] VILINOVIC V., HURTÍKOVÁ A., ZATLAKOVIC M., VALAŠKOVÁ Ľ. (2006): SLOVNAFT, a. s.- porucha produktovodu - MZV, z. č. 06 003. Projekt geologicko-prieskumných a sanačných prác. GEOTest Bratislava, s. r. o., 2006, 18 s.
- [4] ZATLAKOVIC M., DURDIAKOVÁ Ľ., KADEŘÁBEK J., KURIC P., MARENČÁK Š., MOZOLI T., PAŽITNÝ B., TOMASCH M. (2017): SLOVNAFT a. s. – porucha produktovodu MZV, z. č. 17 002. Doplnkový projekt sanačných a geologicko-prieskumných prác na rok 2018. VÚRUP a. s., 2017, 34 s.
- [5] ZATLAKOVIC M., DURDIAKOVÁ Ľ., KADEŘÁBEK J., MARENČÁK Š., MOZOLI T., PAŽITNÝ B., PIKALÍKOVÁ Ľ., TOMASCH M. (2016): BRATISLAVA – SLOVNAFT XIII - geologicko-prieskumné a sanačné práce pre hydraulickú ochranu podzemných vôd v hornej časti Žitného ostrova, z. č. 17 001. Projekt geologických prác na obdobie 2017-2020. VÚRUP, a. s., 2016, 75 s.

- [6] ZATLAKOVIČ M., DURDIAKOVÁ Ľ., GAVULIAKOVÁ B., GUMAN D., KURIC P., MARENČÁK Š., MOZOLI T., TOMASCH M. (2018): SLOVNAFT a. s. – porucha produktovodu MZV, z. č. 17 002. Doplnkový projekt sanačných a geologicko-prieskumných prác na rok 2019. VÚRUP a. s., 2018, 28 s.
- [7] VILINOVIČ V., HURTÍKOVÁ A., ZATLAKOVIČ M., DURDIAKOVÁ Ľ. (2008): SLOVNAFT, a. s.- porucha produktovodu – MZV- 2. etapa, z. č. 07 002. Záverečná správa z geologicko-prieskumných a sanačných prác. GEOtest Bratislava, s. r. o., 2008, 20 s.
- [8] ZATLAKOVIČ M., DURDIAKOVÁ Ľ., GAVULIAKOVÁ B., GREŠ P., GUMAN D., KURIC P., MARENČÁK Š., MOZOLI T., TOMASCH M. (2019): SLOVNAFT a. s. – porucha produktovodu MZV, z. č. 17 002. Čiastková záverečná správa sanačných a geologicko-prieskumných prác na rok 2018. VÚRUP a. s., 2019, 61 s.
- [9] SMERNICA MINISTERSTVA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY č. 1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. MŽ SR, Bratislava, 1-96.

VYUŽITIE PODPOROVANEJ ATENUÁCIE NA PREDČISTŮOVANIE BANSKÝCH VÔD Z VYBRANÝCH LOKALÍT SLOVENSKA

**Ondrej Brachtýr¹, Peter Šottník¹, Ľubomír Jurkovič¹, Jaroslav Vozár², Veronika Veselská³,
Petr Lacina⁴**

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

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

³⁾ *Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Kamýcká 129,
165 21 Praha 6 – Suchbøl*

⁴⁾ *GEOtest, a.s., Smahova 1244/112, 627 00 Brno*

ABSTRAKT

Hlavným cieľom nášho výskumu bolo porovnanie účinnosti prirodzenej a podporovanej atenuácie ako sanačnej metódy pre odstraňovanie potenciálne toxických prvkov z banských vôd. Vzorky pre tento výskum boli odobrané z opustených banských oblastí so sulfidickým zrudnením. Tieto oblasti predstavujú riziko pre životné prostredie vo forme zvýšených obsahov niektorých potenciálne toxických prvkov (najmä As, Sb, Ni, Hg) vo vodách vytekajúcich z opustených banských priestorov. Skúmané boli lokality Medzibrod, Poproč, Dúbrava a Pezinok, kde hlavné riziko predstavujú zvýšené koncentrácie As a Sb a lokalita Merník, kde boli zistené zvýšené koncentrácie Hg a Ni. V rámci nášho výskumu sa nám úspešne podarilo dokázať, že prirodzená atenuácia je účinnou sanačnou metódou pre banské vody kontaminované potenciálne toxickými prvkami. Taktiež sme dokázali, že podporovaná atenuácia (prevzdušňovaním) výrazne napomáha zvyšovať množstvo tvoriacich sa sekundárnych minerálnych fáz vo forme Fe oxyhydroxidov.

METODIKA PRÁCE

Pre náš výskum boli použité vzorky banských vôd a prirodzene sa vyskytujúcich okrových usadenín z opustených banských oblastí Medzibrod, Poproč, Dúbrava, Pezinok a Merník. Vzorky banských vôd boli použité pre porovnávací experiment účinnosti prirodzenej a podporovanej atenuácie na určenie celkového množstva znečisťujúcich potenciálne toxických kovov a taktiež na stanovenie kvantít vznikajúcich pevných fáz vo forme oxyhydroxidov Fe, Mn a Al. Vzorky oxyhydroxidových fáz boli použité na určenie ich kvalitatívnych vlastností, ich chemického zloženia, obsahu potenciálne toxických prvkov, mineralogického zloženia a distribúcie veľkosti častíc.

Pre účel porovnania účinnosti prirodzenej a podporovanej atenuácie bola použitá banská voda odobraná z opustenej banskej lokality Poproč. Každú z nasledovných vzoriek predstavuje banská voda o objeme 5 l. Vzorka PK-1 predstavuje neovplyvnenú vzorku banskej vody. Vzorka PK-2 bola po odobratí prefiltrovaná cez filter s veľkosťou pórov 0,45 μm a PK-3 bola prefiltrovaná cez filter s veľkosťou pórov 0,2 μm . Vzorku PK-4 sme nechali sedimentovať po dobu 5 dní za účelom simulovania prirodzenej atenuácie. Vzorky PK-5 a PK-6 slúžili na simulovanie atenuácie podporovanej prevzdušňovaním pomocou vzduchového čerpadla. Vzorka PK-5 bola prevzdušňovaná po dobu 1 dňa a vzorka PK-6 po dobu 5 dní. Po sedimentácii a prevzdušnení boli vzorky PK-4, PK-5 a PK-6 prefiltrované cez filter s pórovou hustotou 0,45 μm za účelom zachytenia vzniknutej pevnej fázy. Zo všetkých vzoriek bolo odobrané množstvo 50 ml, ktoré bolo stabilizované použitím 1 ml HNO_3 a odoslané do laboratória na analýzu. Pevná fáza zachytená po filtrácii bola vysušená pri 40 °C a následne odvážená.

Vzorky okrových usadenín z lokalít Dúbrava a Merník boli po prevezení do laboratória katedry ložiskovej geológie preosiate cez sito s veľkosťou otvorov 0,16 mm za účelom odstránenia cudzích predmetov (častí okolitých rastlín) a následne vysušené pri teplote 40 °C. Tieto vzorky boli následne použité na analýzu pomocou XRD práškovej röntgenovej analýzy, celkovú chemickú analýzu ako aj stanovenie distribúcie a veľkosti častíc.

Za účelom zistenia množstva potenciálne toxických prvkov naviazaných na vznikajúce oxyhydroxidové fázy boli vykonané rozklady týchto fáz v kyseline dusičnej. Vzorky boli zaliate 2 ml až 5 ml 65% HNO_3

podľa množstva vzorky a 2 hodiny boli udržiavané pri maximálnej teplote 95 °C za stáleho miešania pomocou magnetického miešadla. Po uplynutí tohto času boli vzorky prefiltrované cez vopred odvážený filter s veľkosťou pórov 0,2 µm a doliate redistilovanou vodou do 25 ml alebo 50 ml v závislosti od množstva vzorky. Následne boli tieto výluhy odoslané do laboratória EL spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi na chemickú analýzu. Nerozpustný zvyšok zachytený na filtri bol vysušený pri laboratórnej teplote a následne odvážený.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tabuľke 1 je uvedený prehľad vzoriek banskej vody z lokality Pezinok, ktoré boli použité na porovnanie účinnosti prirodzenej a podporovanej atenuácie tak, ako je to opísané v metodike.

Tab. 1: Prehľad vzoriek z lokality Pezinok

PK-1	Neovplyvnená vzorka
PK-2	Filtrovaná cez 0,45 µm filter
PK-3	Filtrovaná cez 0,2 µm filter
PK-4	5-dňová sedimentácia
PK-5	1-dňové prevzdušňovanie
PK-6	5- dňové prevzdušňovanie

Kvantitatívna analýza vzoriek z Pezinka (uvedená v tabuľke 2) dokazuje, že už krátke 1-dňové prevzdušnenie (vzorka PK-5) pomohlo dvojnásobne zvýšiť množstvo vznikajúcej pevnej fázy v porovnaní s 5-dňovou sedimentáciou bez prevzdušnenia (vzorka PK-4). 5-dňové prevzdušnenie (vzorka PK-6) sa preukázalo ako najúčinnnejšie a podarilo sa ním dosiahnuť takmer trojnásobné zvýšenie množstva vznikajúcich oxyhydroxidov.

Tab. 2: Kvantitatívna analýza oxyhydroxidových zrazenín vznikajúcich vo vzorkách z lokality Pezinok

Vzorka	Množstvo zrazeniny [g]	
	5 litrov	1 liter
PK-2	0,1111	0,02222
PK-4	0,0919	0,01838
PK-5	0,2102	0,04204
PK-6	0,3286	0,06572

Tieto výsledky sú v súlade s výsledkami z práce od Sekula (2018) [1], ktorý porovnával účinnosť prirodzenej a podporovanej atenuácie na banskej vode z lokality Poproč. Použitím prirodzenej atenuácie sa podarilo získať 0,009 g/l zrazeniny. Po 3-dňovom prevzdušňovaní bolo získaných 0,053 g/l oxyhydroxidových zrazenín, čo predstavuje takmer 6-násobné zvýšenie oproti prirodzenej atenuácii. Rozdiel v účinnosti medzi výsledkami z Poproču a Pezinka je pravdepodobne spôsobený vyššími obsahmi rozpusteného železa v banskej vode z lokality Poproč.

Z chemickej analýzy vzoriek z lokality Pezinok uvedenej v tabuľke 3 taktiež vyplýva, že prevzdušnenie prispelo k zvýšeniu tvorby oxyhydroxidových zrazenín, pretože koncentrácia Fe, Al a najmä Mn sa znižovala s úrovňou ovplyvnenia vzorky (sedimentáciou a najmä prevzdušnením).

Podporovaná atenuácia sa v našom prípade potvrdila ako účinnejšia pri získavaní množstva vznikajúcich zrazenín. Avšak pre odstraňovanie potenciálne toxických prvkov nebol zistený významný rozdiel medzi prirodzenou a podporovanou atenuáciou. To je pravdepodobne spôsobené nedostatkom vzniknutých Fe oxyhydroxidov.

Tab. 3: Chemická analýza vzoriek vôd z lokality Pezinok

Vzorka	Al	As	Ca	Fe	Mn	Sb	Si	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
PK-1	2,17	1,56	174,01	2,67	0,55	0,41	11,28	0,15
PK-2	0,03	1,07	166,90	0,60	0,49	0,39	9,85	0,02
PK-3	0,03	1,04	166,83	0,39	0,50	0,39	9,92	0,04
PK-4	0,04	0,86	165,84	0,00	0,41	0,39	9,28	0,01
PK-5	0,06	1,02	166,84	0,00	0,37	0,41	9,45	0,00
PK-6	0,05	0,89	145,34	0,00	0,06	0,41	9,32	0,00

Znížené obsahy As, Sb a Zn vo vzorkách PK-4, PK-5 a PK-6 však dokazujú, že prirodzená aj podporovaná atenuácia sú účinnými metódami pre odstraňovanie potenciálne toxických prvkov z banských vôd.

Pre účely štúdia vlastností oxyhydroxidových fáz boli použité vzorky z lokalít Medzibrod, Dúbrava a Merník. Chemické analýzy týchto vzoriek sú uvedené v tabuľkách 4 a 5. Tieto vzorky boli ďalej použité na zistenie mineralogického zloženia a taktiež určenie distribúcie veľkosti častíc.

Tab. 4: Chemická analýza oxyhydroxidov Fe odobraných z lokalít Medzibrod (M1) a Dúbrava (D3)

Vzorka	Al	As	Fe	Mn	Sb	Zn	Pb	Hg
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
M1	553	107 484	273 677	699	12 107	72	24	0,296
D3	537	7 399	308 013	15 823	1 925	50	6	0,043

Tab. 5: Chemická analýzy Fe oxyhydroxidov z lokality Merník

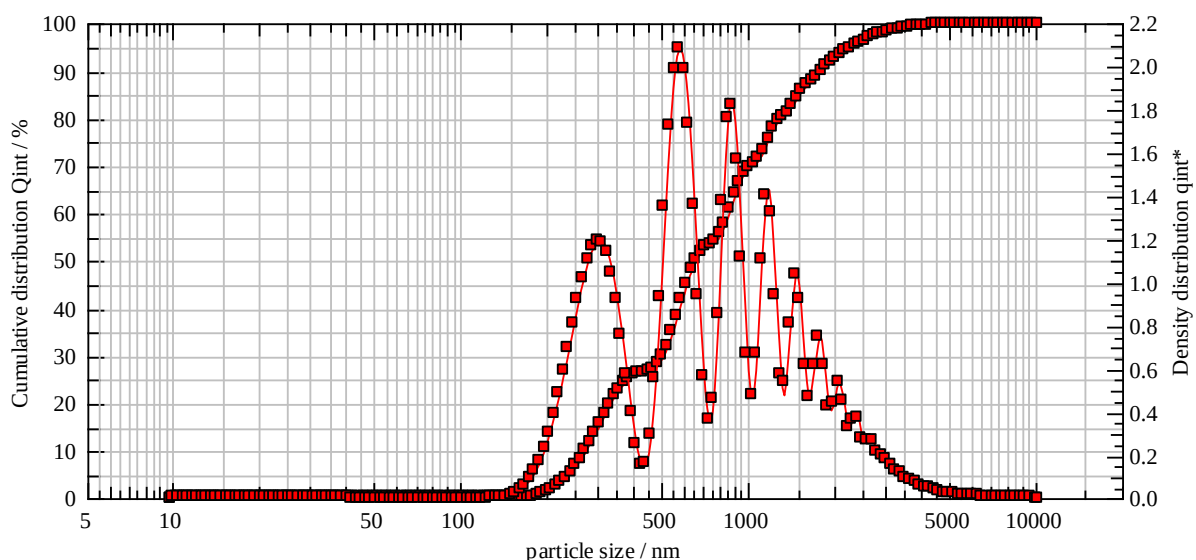
Vzorka	Ni	As	Sb	Hg	Cr	Fe
	mg/kg v suchej hmote					% suchej hmoty
V1	71	46,75	0,84	0,699	199	17,44
V2	358	20,17	1,14	2,214	519	22,81
V3	138	114,82	<LOD	0,775	81	24,73

Zvýšené obsahy Hg vo vzorkách z lokality Merník (tabuľka 5) sú pre túto lokalitu typické, keďže sa jedná o opustené ložisko ortuti a takéto koncentrácie sa tu vyskytujú prirodzene.

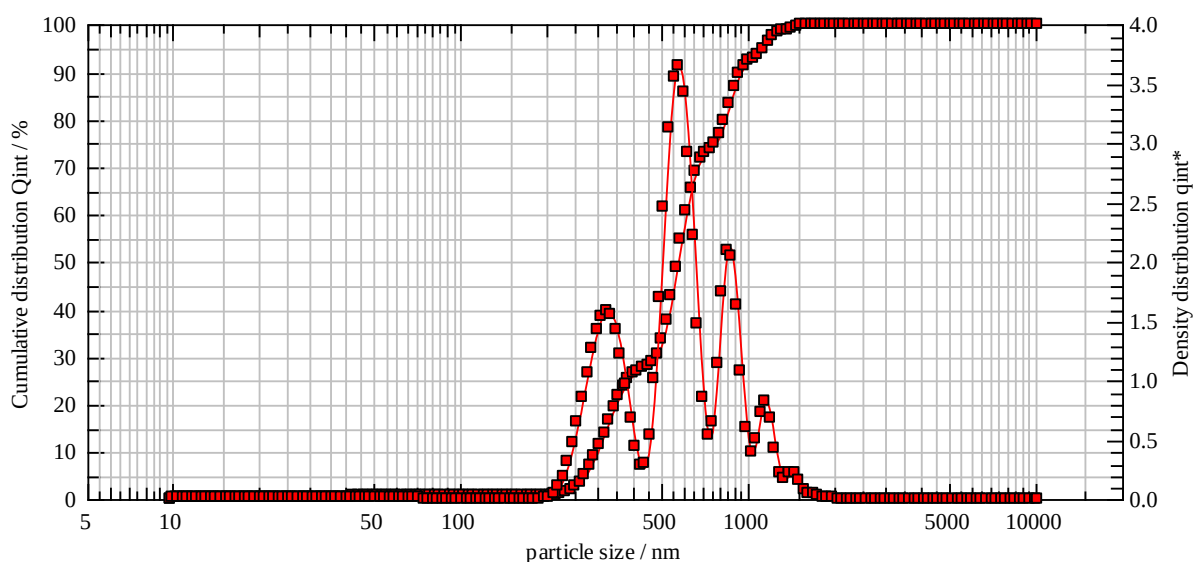
Na obrázku 1 je uvedený graf distribúcie veľkosti častíc oxyhydroxidov odobraných z lokality Dúbrava vyjadrený pomocou kumulatívnej distribúcie a hustoty distribúcie. Z grafu vyplýva, že všetky častice majú veľkosť od 150 nm do 3 500 nm. Väčšina častíc má veľkosť okolo 550 nm.

Obrázok 2 zobrazuje výsledky analýzy distribúcie častíc vo vzorke V1 z lokality Merník. Veľkosť častíc v tejto vzorke sa pohybuje od 200 nm do 1 500 nm. Prevažná väčšina častíc má veľkosť medzi 550 nm a 600 nm.

Len menej ako 30 % častíc má veľkosť pod 450 nm, preto môžeme filtráciu cez filter s veľkosťou pórov 0,45 μm považovať za dostatočnú pre odstránenie väčšiny vznikajúcich oxyhydroxidových fáz.



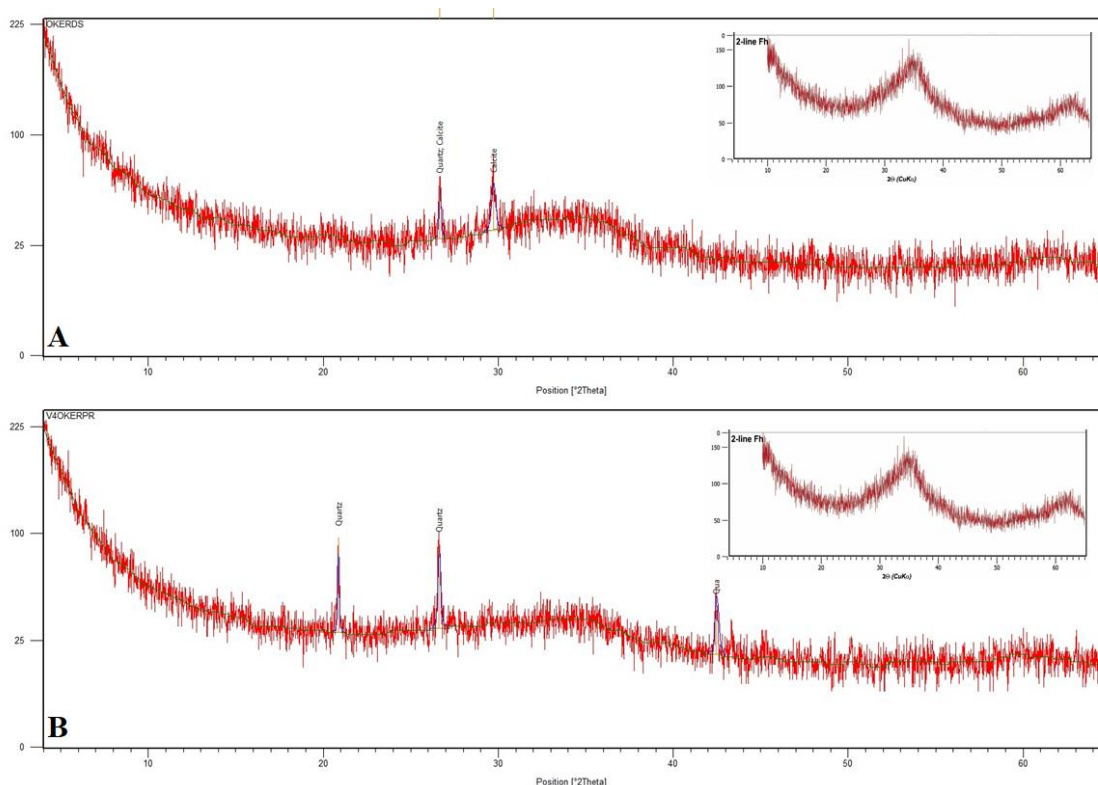
Obr. 1: Distribúcia častíc Fe oxyhydroxidov vo vzorke D3 z lokality Dúbrava



Obr. 2: Distribúcia častíc Fe oxyhydroxidov vo vzorke V1 z lokality Merník

Mineralogická analýza vznikajúcich oxyhydroxidov železa pomocou röntgenovej práškovej difrakcie (XRD) dokazuje, že vzorky z lokalít Dúbrava (obrázok 3 A) a Merník (obrázok 3 B) sú tvorené prevažne minerálom ferrihydrit. Syntetický 2-pásový ferrihydrit je uvedený v pravom hornom rohu obrázkov pre porovnanie. Širšie, menej výrazné vrcholy na XRD zázname, sú pravdepodobne zapríčinené veľmi slabou kryštalickou povahou prírodne vznikajúcich Fe oxyhydroxidov.

Fe oxyhydroxidy sú hlavnými prirodzene sa vyskytujúcimi sorbentmi Sb v prírodnom prostredí. Sú schopné precipitovať v širokom rozpätí hodnôt pH [2,3,4]. Tieto Fe oxyhydroxidy výrazne napomáhajú k znižovaniu mobility rozpustených kontaminantov vo vodných prostrediach [5]. Fillela et al. (2002) [6] poukazujú na dôležitosť Fe oxyhydroxidov pre znižovanie mobility Sb, najmä v prostrediach kyslých pôd a vôd.



Obr. 3: XRD analýza Fe oxyhydroxidov z lokalít Dúbrava (A) a Merník (M) v porovnaní so syntetickým 2-pásovým ferrihydritom

Z výsledkov chemickej analýzy roztokov po rozpúšťaní vzoriek oxyhydroxidov z lokality Pezinok v koncentrovanej HNO_3 uvedených v tabuľke 6 vyplýva, že vznikajúce fázy nie sú tvorené len oxyhydroxidmi Fe, ale taktiež aj oxyhydroxidmi Al a Mn. Taktiež môžeme vidieť, že tieto vznikajúce fázy sú veľmi dobrým adsorbentom pre potenciálne toxické prvky, najmä As, ktoré sa v rozpustenej forme vyskytujú v banskej vode, z ktorej tieto oxyhydroxidy vznikajú.

Tab. 6: Výsledky chemickej analýzy vzoriek oxyhydroxidov z lokality Pezinok po rozpúšťaní v HNO_3

Vzorka	Fe	Cu	As	Sb	Al	Pb	Zn	Mn
	mg/kg							
PK-2 A	119 545,00	301,00	31 595,00	26,00	76 895,00	50,00	872,00	3 370,00
PK-4 A	124 600,00	358,40	33 000,00	17,60	72 672,00	88,00	1 397,60	4 968,00
PK-5A	103 632,50	188,25	22 015,00	13,75	49 562,50	20,00	774,25	3 915,00
PK-6 A	33 947,50	67,50	8 422,50	4,00	19 228,75	12,50	322,13	3 587,50
PK-4 B	104 009,00	246,20	20 638,00	7,90	46 530,00	20,00	907,10	4 375,00
PK-6 B	9 485,00	115,25	8 750,00	8,25	4 392,50	10,00	195,25	1 110,00

ZÁVER

V rámci nášho výskumu sa nám podarilo dokázať, že prevzdušňovaním podporovaná atenuácia je účinnejšia čo sa týka množstva vznikajúcich oxyhydroxidov ako prirodzená atenuácia. Tieto vznikajúce oxyhydroxidy sú účinnými sorbentmi potenciálne toxických kovov (najmä As a Sb) vyskytujúcich sa v banských vodách z vysokým obsahom rozpusteného Fe.

XRD analýza dokazuje, že vznikajúce pevné fázy sú tvorené hlavne minerálom ferrihydrit. Avšak tieto pevné fázy sú veľmi slabo kryštalické a ich mineralogické určenie je komplikované. Vznikajúce oxyhydroxidy Fe sú často nestabilné a po čase majú tendenciu sa premieňať na viac stabilný goethit [7,8].

Analýza veľkosti častíc dokázala, že väčšina častíc prirodzene sa vyskytujúcich oxyhydroxidov Fe má veľkosť zhruba 550 nm. Preto je použitie filtrov s veľkosťou pórov 0,45 µm postačujúce na odstránenie oxyhydroxidov z vôd a tým prispieť aj k imobilizácii potenciálne toxických prvkov, ktoré sa na ne naviazali.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená projektmi APVV-0344-11, APVV-17-0317, VEGA 1/0597/17 a grantom Univerzity Komenského číslo UK82/2018.

Literatúra

- [1] SEKULA P. (2018): Možnosti čistenia banských vôd z opustených ložísk antimónu a manažment krajiny v banskej oblasti, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Dizertačná práca, 122 pp.
- [2] MITSUNOBU S., HARADA T., TAKAHASHI Y. (2006): Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science & Technology*, vol. 40/issue 23, p. 7270-7276.
- [3] MITSUNOBU S., TAKAHASHI Y., TERADA Y., SAKATA M. (2010): Antimony (V) Incorporation into Synthetic Ferrihydrite, Goethite and Natural iron oxides. *Environmental Science & Technology*, vol. 44/issue 10, p. 31712-3718.
- [4] WILSON S.C., LOCKWOOD P.V., ASHLEY P.M., TIGHE M. (2010): The chemistry and behavior of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution*, vol. 158/issue 5, p. 1169-1181.
- [5] LINTNEROVÁ O., ŠOLTÉS S., ŠOTNÍK P. (2010): Environmentálne riziká kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. Univerzita Komenského, Bratislava, Slovakia, 157 pp.
- [6] FILELLA M., BELZILE N., CHEN Y. (2002): Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, vol. 59, p. 265–285.
- [7] MAJZLAN J., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ B., CHOVAN M., JURKOVIČ Ľ., MILOVSKÁ S., GÖTTLICHER J. (2007): The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71/issue 17 p. 4206-4220.
- [8] BOLANZ R.M., BLÄSS U., ACKERMANN S., CIOBOTA V., RÖSCH P., TARCEA N., POPP J., MAJZLAN J. (2013): The Effect of antimonate, arsenate, and phosphate on the transformation of ferrihydrite to goethite, hematite, ferrihydrite, and tripuyite, *Clays and Clay Minerals*, vol. 61/issue 1, p. 11–25.

REVERZNÍ OSMÓZA PRO ZAKONCENTROVÁNÍ ESTROGENŮ PŘED JEJICH ANALYTICKÝM STANOVENÍM - MATEMATICKÝ POPIS PROCESU

Jan Siegel¹, Chimi Wangmo², Jiří Cuhorka³, Alena Otoupalíková², Michal Bittner^{1,2}

¹⁾ Vysoké učení technické v Brně, Ústav biomedicínského inženýrství, Technická 12, 616 00 Brno

²⁾ Masarykova univerzita, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí - RECETOX, Kamenice 5, 625 00 Brno, e-mail: bittner@recetox.muni.cz

³⁾ Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Studentská 573, 532 10 Pardubice

Abstrakt

Estrogeny patří mezi významné environmentální polutanty, které jsou biologicky aktivní i při velmi nízkých koncentracích (řádově desetiny až jednotky ng/l). To činí velké nároky na citlivost detekčních metod, kde nezbytným krokem před samotným stanovením je tak zakoncentrování estrogenů ve vzorku. Zakoncentrování se provádí nejčastěji extrakcí na tuhou fázi (SPE), která má však jistá omezení. Jako alternativní prekoncentrační metodu tedy testujeme systém reverzní osmózy (RO) s deskovou membránou typu Filmtec BW30LE. Pro popis procesu zakoncentrování solutů v retentátu jsme vytvořili model v prostředí MATLAB-simulink a jeho funkčnost ověřili srovnáním s experimentálními výsledky zakoncentrování NaCl o koncentracích 0,2 a 2 g/l a 17 α -ethynylestradiolu (EE2) o koncentracích 10, 25 a 50 ng/l. Při vyhodnocení výsledků zakoncentrování RO-systémem byla odchylka matematického modelu a experimentálních dat 1,5 a 0,9 % pro vzorky NaCl a 9,4 – 17,3 % pro vzorky EE2. Tyto výsledky naznačují jak vhodnost vytvořeného modelu pro popis zakoncentrování RO-systémem, tak i použitelnost tohoto systému pro prekoncentraci estrogenů před instrumentálním stanovením.

Klíčová slova

Reverzní osmóza, endokrinní disruptory, zakoncentrování vzorku, chemická analýza

Úvod

Estrogeny patří mezi látky schopné narušovat endokrinní systém (Endocrine disrupting compounds - EDCs) s negativními důsledky pro životní prostředí [1]. Estrogeny se však v povrchových vodách vyskytují (a jsou fyziologicky aktivní) v hladinách často pod mezí detekce analytických metod (řádově ng/l). Požadavkem environmentální analýzy tak je mít rychlou a účinnou metodu pro jejich zakoncentrování a následnou detekci, která bude zároveň co nejméně náročná na materiální zázemí. Pro prekoncentraci se nejčastěji používá extrakce na tuhou fázi [2], reverzní osmóza (RO) by však mohla představovat zajímavou a nenáročnou alternativu, kdy navíc nedochází ke změně charakteru vzorku a nejsou používána organická rozpouštědla. Pro ověření využitelnosti principu RO pro zakoncentrování estrogenů ve vodných vzorcích jsme zkonstruovali experimentální zařízení s deskovou RO membránou. Účinnost zakoncentrování látek metodou RO je však závislá na řadě parametrů jako např. provozní teplota, vlastnosti použité membrány, tlakový gradient, přítomnost osmoticky aktivních solutů atd. Vzhledem k tomu, že pro kvantitativní zakoncentrování hormonů nebyla RO dosud použita, tak je nutné pro správnou predikci průběhu (a výsledku) zakoncentrování optimalizovat zavedené matematické modely. Za výchozí jsme použili materiálovou bilanci v RO systému a model rozpuštění–difuze dle Slatery a kol. (1985). Tento model byl následně rozšířen o další výpočetní a kontrolní bloky optimalizované pro estrogeny. Pro ověření správnosti optimalizovaného matematického modelu jsme v novém RO zařízení provedli experimentální zakoncentrování jak roztoků NaCl, tak i roztoků 17 α -ethynylestradiolu (EE2) v kohoutkové vodě.

Metodika

Model rozpuštění–difuze

Dle modelu rozpuštění–difuze navrženého Slater a kol. (1985) a Jamal a kol. (2004) dochází k transportu solutu neporézní homogenní membránou jeho rozpuštěním v membráně s následnou difúzí

ve směru koncentračního a tlakového gradientu. Tok solventu (voda) J_w a solutu J_s membránou za konstantního tlaku je charakterizován rovnicemi:

$$J_w = A_w(\Delta P - \Delta \pi) = \frac{Q_p}{S} C_{wp}, \quad (1)$$

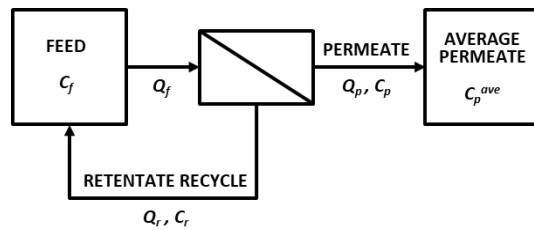
$$J_s = B_s \Delta C = B_s(C_f - C_p), \quad (2)$$

kde A_w je permeabilita solventu (vody), ΔP je tlakový gradient na membráně a $\Delta \pi$ je rozdíl osmotických tlaků na membráně mezi retentátem a permeátem, B_s je permeabilita solutu membránou, C_f a C_p jsou koncentrace solutu na straně retentátu a permeátu [4].

Materiálová rovnováha v RO systému s uzavřenou smyčkou

Matematický model byl vytvořen a ověřen pro experimentální systém RO s uzavřenou smyčkou, kde je retentát (koncentrát) vracen zpět do zásobníku se zakonzentrováváním solutů a permeát (H_2O) je odváděn do odpadu (

Obr. 1). Materiálovou rovnováhu v tomto systému popisuje rovnice (), kde Q je objemový tok, C je koncentrace a f , r a p označují zásobní roztok (feed), retentát a permeát.



Obr. 1: Schéma zakonzentrování vzorku (feed) procesem reverzní osmózy

$$Q_p C_p = Q_f C_f - Q_r C_r \quad (3)$$

Růst koncentrace solutů v zásobníku v závislosti na čase t popisuje rovnice (), kde V_{f0} je výchozí objem vzorku v zásobníku $\frac{dC_f}{dt}$ je hledaný nárůst koncentrace solutu v zásobníku během procesu zakonzentrování.

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{Q_p(C_f - C_p)}{V_{f0} - Q_p t} \quad (4)$$

Spojení modelu rozpuštění-difuze a materiálové bilance

Spojením modelu rozpuštění-difuze s materiálovou bilancí v zásobníku dostaneme následující rovnici popisující nárůst koncentrace solutu v zásobníku [3]:

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{\left[a_1 - (a_2 C_f) + \frac{a_2 C_f}{a_3 - a_4 C_f} \right] \cdot \left[C_f - \frac{C_f}{a_3 - a_4 C_f} \right]}{a_5 - a_1 t + a_2 C_f t - \frac{a_2 C_f t}{a_3 - a_4 C_f}}, \quad (5)$$

kde C_f je koncentrace solutu v zásobníku a konstanty $a_1 - a_5$ představují následující výpočetní bloky, ψ je koeficient koncentrace solutu – viz rovnice ():

$$a_1 = \frac{SA_w \Delta P}{C_w}, \quad (6)$$

$$a_2 = \frac{SA_w \psi}{C_w}, \quad (7)$$

$$a_3 = 1 + \frac{A_w \Delta P}{B_s C_w}, \quad (8)$$

$$a_4 = \frac{A_w \psi}{B_s C_w}, \quad (9)$$

$$a_5 = V_{f0}. \quad (10)$$

Optimalizace obecného modelu zakoncentrování

Obecný model rovnice (5) může být optimalizován pro popis použití RO pro zakoncentrování konkrétních solutů jako např. estrogenů (tedy modelaci jejich koncentračně–časového profilu). Toho je docíleno rozšířením výpočetních bloků o koeficient dynamického osmotického tlaku, teplotní korekční faktor a vliv zakoncentrovávaných osmoticky aktivních solí na zakoncentrování estrogenů.

Koeficient dynamického osmotického tlaku

Slater a kol. (1985) považoval koeficient osmotického tlaku φ za statický. Nicméně jiní autoři tvrdí, že se jedná o koncentračně závislý koeficient. Základní model tak může být rozšířen o zpětný výpočet koeficientu osmotického tlaku φ na základě aktuální koncentrace solutu v zásobníku. Následný výpočet koeficientu koncentrace solutu ψ je tak upraven na:

$$\psi = \frac{1000 \cdot 3600^2 \cdot \varphi R_g T i}{M} = \frac{1000 \cdot 3600^2 \cdot (1 - 10^{-1.09373 - 0.08101 \log(C_f) - 0.17492 [\log(C_f)]^2 - 0.01785 [\log(C_f)]^3}) \cdot R_g T i}{M} \quad (11)$$

Teplotní korekční faktor

Dle výrobce RO membrány [5], je permeabilita membrány ovlivněna provozní teplotou. Teplotní korekční faktor (TCF) lze pro teplotu nižší než 25 °C (experimenty probíhaly při teplotě 18,5 – 23,5 °C) vypočítat následovně:

$$CF = EXP \left[3020 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right]; \quad T \leq 25^\circ C, \quad (12)$$

Rozšíření modelových konstant a_1 a a_2 o TCF je pak následující:

$$a_1 = \frac{S A_w TCF \Delta P}{C_w}, \quad (13) \quad a_2 = \frac{S A_w \psi TCF}{C_w} \quad (14)$$

Průběh zakoncentrování estrogenů

Hnací silou RO je rozdíl tlaků mezi permeátem a koncentrátem (ΔP), který je však snižován osmotickým tlakem dle rovnice (1). Přestože jsou estrogeny osmoticky neaktivní, kohoutková voda použitá při experimentech obsahuje osmoticky aktivní soli (vápník, hořčík, sodík...) [6]. Vliv těchto látek tedy musí být i při výpočtu zakoncentrování estrogenů v modelu zachován. Výsledný model koncentračně–časového profilu zakoncentrování estrogenů popisuje rovnice (1), kde C_{fE} je koncentrace estrogenů v zásobníku, $b_2 - b_4$ jsou nové konstanty optimalizované pro estrogeny.

$$\frac{dC_{fE}}{dt} = \frac{\left[a_1 - (b_2 C_{fE}) + \frac{b_2 C_{fE}}{b_3 - b_4 C_{fE}} \right] \cdot \left[C_{fE} - \frac{C_{fE}}{b_3 - b_4 C_{fE}} \right]}{a_5 - a_1 t + a_2 C_f t - \frac{a_2 C_f t}{a_3 - a_4 C_f}}, \quad (15)$$

$$b_2 = \frac{S A_w \psi_E TCF}{C_w}, \quad (16) \quad b_4 = \frac{A_w \psi_E}{B_{SE} C_w}, \quad (18)$$

$$b_3 = 1 + \frac{A_w \Delta P}{B_{SE} C_w}, \quad (17)$$

Experimentální validace matematického modelu

Simulace zakoncentrování byla provedena v programu MATLAB®-simulink 2012 (Math Works, Inc., MA, USA) za použití modelových konstant popsaných výše. Hodnoty vstupních parametrů uvádí tabulka 1. Experimentálně také byly stanoveny hodnoty permeability solventu A_w ($A_w = 4 \cdot 10^{-12}$ l/h) a permeability solutů B_S ($1,7 \cdot 10^{-3}$ m/h) a B_{SE} (0) membránou BW30LE. Validace modelu byla provedena pro roztoky NaCl o koncentraci 2 a 0,2 g/l v demineralizované vodě a roztoky ethynylestradiolu (EE2)

o koncentracích 50, 25 a 10 ng/l v kohoutkové vodě o vodivosti v rozmezí 516–523 $\mu\text{S/cm}$. Společně i specifické vstupní parametry uvádí tabulka 1.

Tab. 1: Vstupní parametry zakoncentrování NaCl a EE2 pomocí RO. První sloupec znázorňuje parametry společné pro všechny experimenty, druhý sloupec pak parametry specifické pro každý experiment

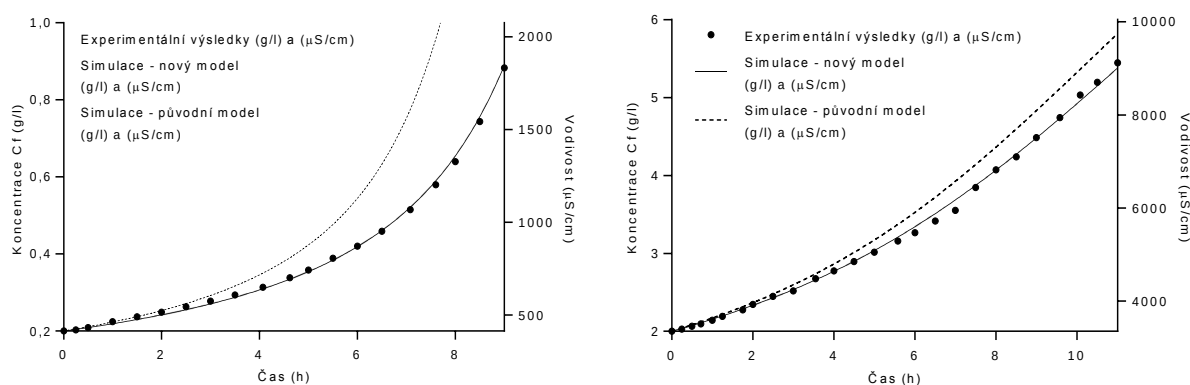
$V_{f,0} =$	1	l		<u>Exp_{NaCl} 1</u>	<u>Exp_{NaCl} 2</u>	
$C_w =$	1000	g/l	$C_{f,NaCl,0} =$	2	0.2	g/l
$S =$	0,0042	m ²	$T =$	19,0	22,5	°C
$\Delta P =$	7	bar	$V_c =$	255	470	ml
$\Delta \pi =$	0	bar	$G_{f,0} =$	3350	414	<u>μS/cm</u>
$A_w =$	4·10 ⁻¹²	l/h	$k_{NaCl} =$	0.60	0.48	
$R_g =$	8,3145	J/(K·mol)				
$i_{NaCl} =$	2					
$i_{EE2} =$	1					
				<u>Exp_{EE2} 1</u>	<u>Exp_{EE2} 2</u>	<u>Exp_{EE2} 3</u>
$M_{NaCl} =$	58,4	g/mol	$C_{f,EE2,0} =$	50	25	10 ng/l
$M_{EE2} =$	296,4	g/mol	$T =$	21,0	18,5	23,5 °C
$M_{TDS} =$	80,0	g/mol	$V_c =$	206	540	167 ml
$B_{S,NaCl} =$	1,7·10 ⁻³	m/h	$G_{f,0} =$	523	516	522 <u>μS/cm</u>
$B_{S,EE2} =$	1,7·10 ⁻⁸	m/h	$k_{TDS} =$	0,67	0,67	0,67

Výsledky

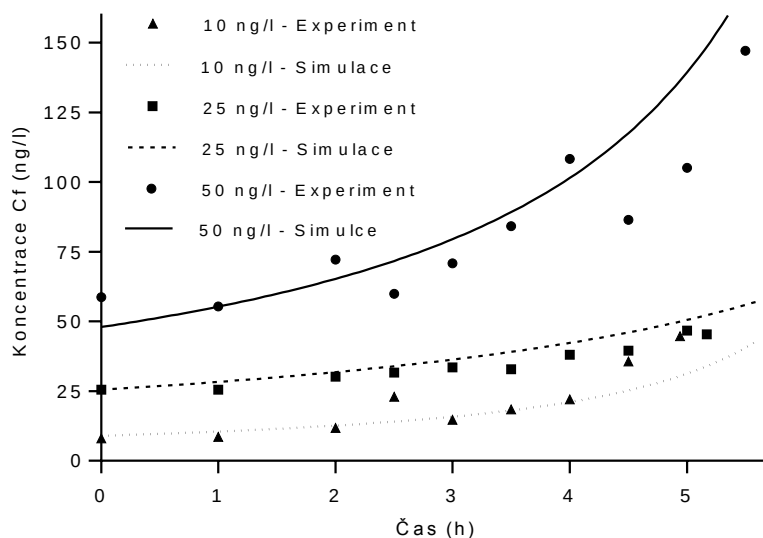
Validace modelu byla provedena srovnáním modelovaného průběhu zakoncentrování s naměřenými daty. Pro zhodnocení odchylky modelovaných a naměřených dat byla spočítána průměrná procentuální odchylka (MAPD, mean absolute percentage deviation) dle rovnice (1):

$$\text{MAPD} = \frac{100}{n} \sum_t^n \left| \frac{\text{Experiment}(t) - \text{Simulation}(t)}{\text{Experiment}(t)} \right|, \quad (19)$$

kde n je počet bodů srovnání, $\text{Experiment}(t)$ je změřená hodnota koncentrace v čase t , $\text{Simulation}(t)$ je hodnota modelovaných dat v čase t . Experimentální a modelovaný průběh zakoncentrování ukazují obrázek 2 a 3.



Obr. 2: Srovnání modelovaného zakoncentrování roztoků NaCl s naměřenými daty



Obr. 3: Srovnání modelovaného zakoncentrování roztoků EE2 s naměřenými daty

Diskuze a závěr

V této studii byla představena optimalizace matematického modelu pro simulaci zakoncentrování estrogenů v systému reverzní osmózy, kdy je retentát veden zpět do zásobníku se vzrůstající koncentrací solutů. Model je založen na vztahu rozpuštění-difuze a materiálové rovnováze v systému RO. Pro věrnou charakterizaci zakoncentrování zkušebních solutů – osmoticky aktivního NaCl a osmoticky neaktivního EE2 – byl základní model rozšířen o teplotní korekční faktor, dynamický koeficient osmotického tlaku a přepočít osmotického tlaku rozpuštěných solí (v případě zakoncentrování EE2). Modelování nárůstu koncentrace NaCl v zásobníku popisuje nový model velmi věrně, což dokazuje nízká hodnota odchylky MAPD 1,5 %. Při zakoncentrování EE2 však bylo dosaženo vyšší hodnoty MAPD v rozmezí 9,4 až 17,3 %, což je způsobeno především rozptylem experimentálních dat. Tento rozptyl je způsoben použitím velmi nízkých koncentrací EE2, řádově ng/l, což ztěžuje přesnost analytického stanovení. Na druhou stranu jsou však tyto koncentrace blízké environmentálním hladinám, což zvyšuje výpovědní hodnotu našich zjištění.

Poděkování

Tento výzkum byl podpořen výzkumnou infrastrukturou centra RECETOX (LM2015051 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001761), grantem TAČR Gamma (TG02010067) a Erasmus Mundus Experts Sustain.

Literatura

- [1] LINTELMANN J., KATAYAMA A., KURIHARA N., SHORE L., WENZEL A. (2003): Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 75, p. 631–681.
- [2] KUNZ P.Y., KIENTLE C., CARERE M., HOMAZAVA N., KASE R. (2015): In vitro bioassays to screen for endocrine active pharmaceuticals in surface and waste waters, J. Pharm. Biomed. Anal. 106, p. 107–115. doi:10.1016/j.jpba.2014.11.018.
- [3] SLATER C.S., ZIELINSKI J.M., WENDEL R.G., UCHIRIN C.G. (1985): Modeling of small scale reverse osmosis systems, Desalination., 52, p. 267–284. doi:https://doi.org/10.1016/0011-9164(85)80037-0.
- [4] JAMAL K., KHAN M.A., KAMIL M. (2004): Mathematical modeling of reverse osmosis systems, Desalination. 160, p. 29–42. doi:10.1016/S0011-9164(04)90015-X.
- [5] DOW FILMTEC™ (1969): Basics of RO and NF : Principle of Reverse Osmosis and Nanofiltration, 2–3. <http://www.dow.com/>.
- [6] WHO, Total dissolved solids in Drinking-water Background document for development of (1996): Heal. Criteria Other Support. Inf. 2 8. doi:WHO/HSE/WSH/10.01/14.

ANTIMIKROBIÁLNÍ ÚČINKY NANOVLÁKNITÝCH FILTRAČNÍCH MEMBRÁN PRO VODÁRENSKÉ TECHNOLOGIE

**Eva Trávníčková¹, Přemysl Mikula^{1,2}, Jakub Opršal³, Marie Boháčová³,
Lubomír Kubáč⁴, Dušan Kimmer⁵, Jana Soukupová⁶, Michal Bittner¹**

¹⁾ Masarykova univerzita, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Kamenice 5, 625 00 Brno,
e-mail: travnickova@recetox.muni.cz

²⁾ Veterinární a farmaceutická univerzita, Ústav veřejného a soudního veterinárního lékařství,
Palackého 1946/1, 612 42 Brno

³⁾ SYNPO a. s., Pardubice, S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice

⁴⁾ Centrum organické chemie, s.r.o., Rybitví 296, 533 54 Rybitví

⁵⁾ Univerzita Tomáše Bati, Centrum polymerních systémů, třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

⁶⁾ Univerzita Palackého v Olomouci, Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů,
Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc

Abstrakt

Jedno z hlavních omezení membránových separačních technologií představuje zanášení membrán různými látkami, mikroorganismy a tvorbou biofilmů vedoucí ke snížení výkonu membránové jednotky. Z tohoto důvodu je žádoucí omezit adhezi a růst mikroorganismů na membráně. Pro zhodnocení antimikrobiálních účinků PU nanovláknitých membrán k použití ve vodárenských technologiích byl použit metabolický test využívající resazurin jako indikátor množství životaschopných organismů na vzorcích membrán. Membrány funkcionalizované kvartérními amoniovými solemi nebo nanočásticemi stříbra byly inkubovány s bakteriálním inokulem (*E. coli* a *E. faecalis*) nebo s přírodními společenstvy (odtokem ČOV) v mikrodiskách, poté byl přidán roztok resazurinu a měřena kinetika metabolisme resazurinu na fluoreskující resorufin. Pro vyjádření počtu bakterií namnožených na membráně byla intenzita fluorescence přepočtena na množství bakterií (vyjádřeno v kolonie tvořících jednotkách, CFU na ml) pomocí zkonstruované kalibrační křivky. Pro vyjádření počtu bakterií v odtokové vodě z ČOV byl použit bakteriální ekvivalent *E. coli*. Membrány s nanočásticemi stříbra byly vyhodnoceny jako velmi účinné jak vůči *E. coli* a *E. faecalis*, tak společenstvu v odtoku ČOV. Membrány s kvartérními amoniovými solemi významnou účinnost nevykazovaly. Pro validaci resazurinového testu byly stejné membrány testovány tradiční vytřepávací metodou s následným počítáním CFU na agarových plotnách (dle ISO 20743) a výsledky byly porovnatelné. Prokázali jsme jak vhodnost resazurinového testu pro testování porézních materiálů, tak i jeho další výhody, kterými jsou nižší pracnost a výrazné zkrácení doby testování.

Klíčová slova:

Resazurin, antimikrobiální nanovláknité membrány, nanočástice stříbra, kvartérní amoniová sůl

Úvod

Nanovláknité membrány vyrobené technikou elektrostatického zvlákňování nacházejí stále více své uplatnění v technologiích čištění a úpravy vod pomocí membránové filtrace [4]. Během provozu dochází přirozeně k zanášení membrány rozpuštěnými látkami a mikroorganismy. Růst mikroorganismů a vznik biofilmu na membráně je nežádoucí, proto jsou vlákna membrány během výroby modifikována různými antimikrobiálními látkami, např. TiO_2 , nanočásticemi stříbra (AgNPs) či kvartérními amoniovými sloučeninami (QAS) [2,3,6].

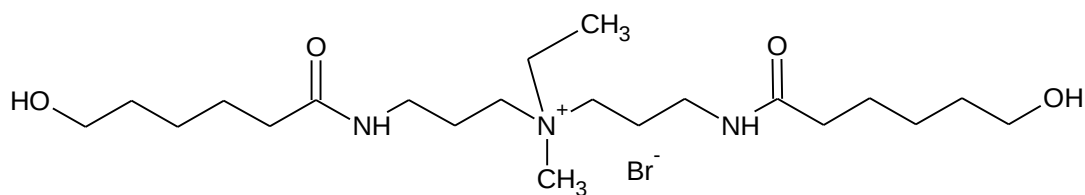
Antimikrobiální účinek se zjišťuje různými metodami, např. pomocí mikroskopie či kultivací [5]. Kultivační metody jsou považovány za zlatý standard, ale jsou časově a manuálně náročné a mnoho organismů není za běžných podmínek kultivovatelných. Z tohoto důvodu je nutné nalézt jiné možnosti kvantifikace antimikrobiálního účinku.

Pro účely hodnocení antimikrobiální účinnosti membrán jsme optimalizovali metabolický test na bázi resazurinu. Metoda je založena na metabolismu modrého ne fluoreskujícího resazurinu na růžový fluoreskující resorufin. Rychlost přeměny odpovídá množství metabolicky aktivních bakterií.

Resazurinovou metodu jsme použili k otestování účinnosti nanovláknitých polyuretanových (PU) membrán s QAS a AgNPs, na organismech *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* a na přírodních společenstvech bakterií přítomných v odtoku ČOV. Stejně membrány byly otestovány i optimalizovanou kultivační metodou dle ISO 20743 a výsledky obou metod byly porovnávány.

Metodika

Při přípravě zvláknitelného polymeru se zabudovaným kvartérním dusíkem byl použit IDPI (isophorone diisocyanate) s 1,6-hexandiolem. V průběhu syntézy polymerního řetězce byla do reakční směsi plynule dávkována předem připravená kvartérní amoniová sůl (obr. 1). Po odreagování byl produkt zchlazen a naředěn vysušeným dimethylformamidem na teoretický 30% roztok a ten byl elektrostaticky zvlákněn s využitím multikanálové trysky (Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati, Zlín, ČR). Jako podpurná tkanina byla použita PU pěna (microfiltration reinforced foam - MFRF), polypropylen (PP) nebo viskóza (VS). Plošná hmotnost hotových membrán včetně podpurné tkaniny byla 2,69, 2,56 a 2,69 g/cm².



Obr. 1: Struktura QAS použité k funkcionalizaci membrán

K přípravě membrány s AgNPs byl použit roztok PU v dimethylformamidu s přidavkem síťovadla a roztok byl zvlákněn stejným způsobem jako při přípravě membrány s QAS. Díky síťovadlu byly na povrch jednotlivých vláken deponovány funkční skupiny s obsahem dusíku, na které mohly být kovalentně navázány AgNPs o průměru cca 20 nm. (Univerzita Palackého v Olomouci – Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Olomouc, ČR). Plošná hmotnost hotové membrány včetně podpurné tkaniny byla 2,44 g/cm².

Jako modelové organismy byly vybrány bakterie *Escherichia coli* CCM 3954 (Gram-negativní) a *Enterococcus faecalis* CCM 4224 (Gram-pozitivní). Zmražené kultury byly oživeny očkovaním na agarovou plotnu (tryptic soy agar, TSA), inkubovány při 37 °C 18–24 hodin a poté přeočkovány do bujónu (tryptic soy bouillon, TSB) a inkubovány na třepačce (110 ot/min) dalších 18–24 hodin. Z této kultury bylo přeneseno 400 µl do 20 ml TSB a vzniklá suspenze byla inkubována 90 minut pro dosažení exponenciální fáze růstu. Zástupcem přírodního bakteriálního společenstva byla voda z odtoku ČOV (1000 EO) odebraná na přítoku do Ochozského potoka. Voda byla smíchána s TSB v poměru 1:1 a ihned použita k inokulování membrán.

Pro určení vztahu mezi intenzitou fluorescence (RFU) a CFU byla zkonstruována kalibrační křivka pro obě bakterie. Bakteriální kultury narostlé na hustotu 2×10^8 CFU/ml pro *E. faecalis* a 1×10^9 CFU/ml pro *E. coli* byly sériově vyředěny v celkem 10 krocích na nejnižší koncentraci CFU/ml = 5×10^2 . Do jamek 96jamkové desky bylo pipetováno 10 µl z každé koncentrace (v hexaplikátu), přidáno 200 µl resazurinu, ihned byla změřena fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ nm/ $\lambda_{\text{em}} = 590$ nm) a poté každých 30 min po dobu 720 min. Kalibrační křivka je konstruována tak, že časy dosažení RFU = 285 (T285) ze všech koncentrací metabolizačních křivek (obr. 2) jsou vyneseny vůči skutečným bakteriálním počtům (log CFU/ml) a je určena směrnice funkce a její rovnice (obr. 3). Hodnoty T285 naměřené v 96jamkových mikrodiskách jsou ekvivalentní hodnotám T2000 ve 12jamkových mikrodiskách. Data pro konstrukci kalibračních křivek byla získána ze tří opakovaných nezávislých měření metabolizačních křivek.

Bakteriální suspenze v exponenciální fázi růstu byla zředěna na cca 10^5 CFU/ml a použita k inokulování membrán. Na čtverce membrán o straně 1,3 cm umístěné ve 12jamkové mikrodiskě bylo pipetováno 100 µl inokula (bakteriálních kultur nebo směs vody z ČOV a TSB) a inkubováno 4 hodiny při 37 °C. Poté bylo přidáno do všech jamek 2 ml resazurinu v PBS o koncentraci 20 µmol/l

a inkubováno 30 minut. Z jamek byly odstraněny membrány a byla měřena kinetika metabolizace resazurinu jako nárůst fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$) každých 30 min. Ze změřených křivek byl určen čas potřebný k dosažení RFU = 2000 a tento čas (v minutách) byl dosazen do rovnice kalibrační křivky. Z rovnice byly spočítány hodnoty CFU ve vzorku každé testované membrány. Rozdíl hodnot z kontrolní a funkcionalizované membrány představuje antibakteriální účinnost membrán (A), tzn. redukci počtu CFU na funkcionalizovaných membránách oproti kontrolním membránám. Počet CFU ve vzorku s vodou z ČOV byl vyjádřen v ekvivalentech *E. coli* (CFU_{EEQ}/ml).

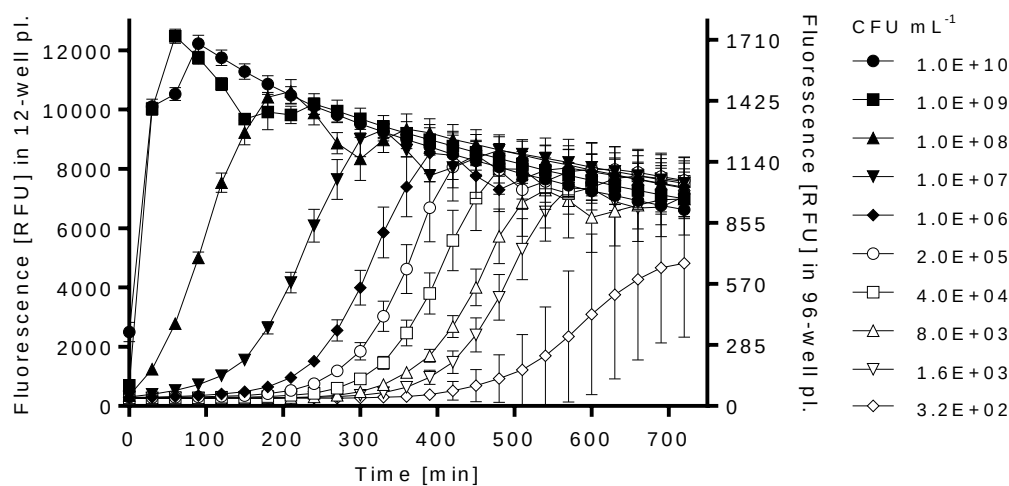
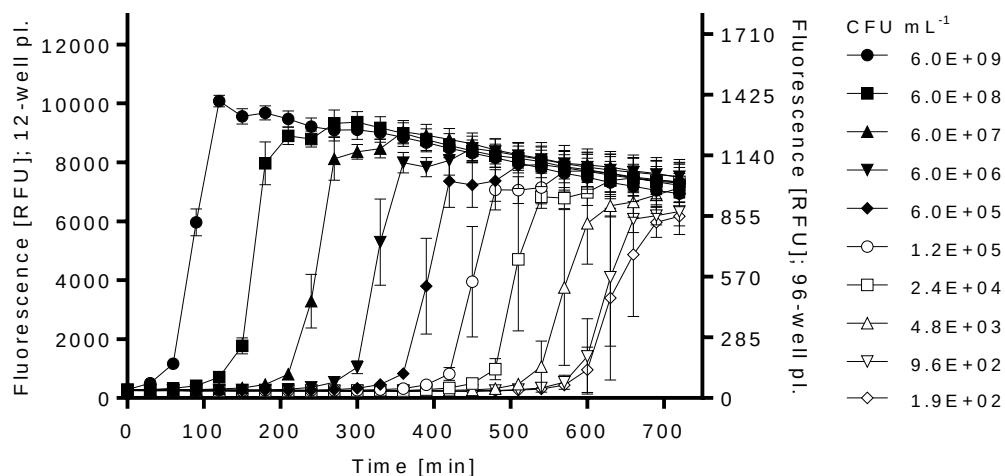
Účinnost membrán byla hodnocena také kultivační metodou dle ISO 20743. Na dvě sady membrán ve sterilních vialkách (20 ml) bylo pipetováno bakteriální inokulum jako v resazurinové metodě. Jedna sada byla inkubována 4 hod při 37 °C. Druhá byla zpracovávána ihned: do vialky bylo přidáno 10 ml vytřepávacího roztoku, vortexováno 5×5 s, roztok byl naředěn desítkovou řadou, na agarové plotny bylo očkováno 100 µl a byly inkubovány 18–24 hod při 37 °C. První sada vialek byla po skončení inkubace zpracovávána stejným způsobem jako druhá sada. Byly spočítány vyrostlé kolonie na agarrech z obou sad a antibakteriální účinnost (A) byla počítána podle vztahu:

$$A = (\log C_{4h} - \log C_{0h}) - (\log S_{4h} - \log S_{0h}), \quad (1)$$

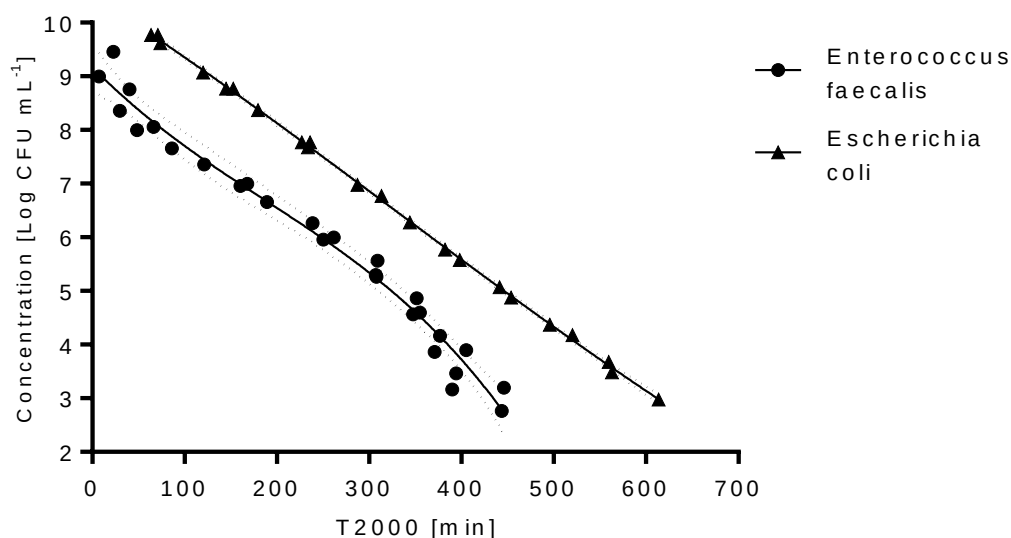
kde $\log C_{4h}$ je logaritmus průměrného množství kolonií napočítaného na kontrolních membránách po 4 hod inkubace, $\log C_{0h}$ je logaritmus průměrného množství kolonií napočítaného na kontrolních membránách po 0 hod inkubace, $\log S_{4h}$ je logaritmus průměrného množství kolonií napočítaného na funkcionalizovaných membránách po 4 hod inkubace a $\log S_{0h}$ je logaritmus průměrného množství kolonií napočítaného na funkcionalizovaných membránách po 0 hod inkubace. Byla splněna požadovaná validační kritéria, měření bylo tedy provedeno jednou.

Výsledky

Obrázek 2 zobrazuje křivky rychlosti metabolizace resazurinu bakterií *E. coli* (obr. 2A) a *E. faecalis* (obr. 2B) o různých koncentracích. Hodnoty T285 (resp. T2000) jsou vyneseny vůči skutečným bakteriálním počtům ($\log \text{CFU/ml}$) a je určena směrnice funkce a její rovnice (obr. 3). Kalibrační přímka pro *E. coli* je lineární v rozsahu $5,9 \times 10^9$ až $9,4 \times 10^2 \text{ CFU/ml}$. V případě *E. faecalis* má křivka kubický tvar v rozsahu $1,0 \times 10^{10}$ až $1,6 \times 10^3 \text{ CFU/ml}$. Rovnice kalibrační přímky/křivky pro *E. coli* je $y = -0,0125x + 10,604$ ($R^2 = 0,9993$) a pro *E. faecalis* je $y = -6 \times 10^{-8}x^3 + 3 \times 10^{-5}x^2 - 0,0174x + 8,1754$ ($R^2 = 0,9778$). Limit kvantifikace byl určen jako nejnižší bod kalibrační přímky/křivky, což je 10^3 CFU/ml pro obě bakterie. Odpovídá to množství 10 CFU na vzorek, jelikož ke kalibraci bylo použito 10 µl suspenze.



Obr. 2: Kinetika metabolizace resazurinu v různých koncentracích bakteriální suspenze *E. coli* (A) a *E. faecalis* (B). Hodnoty představují průměr z hexaplikátu $\pm$ směrodatná odchylka. Zobrazeny jsou výsledky jednoho měření z celkových tří nezávislých měření.



Obr. 3: Kalibrační přímka/křivka popisující vztah mezi CFU a rychlosti metabolizace resazurinu. Zobrazeny jsou výsledky ze tří nezávislých měření pro každou bakterii. Tečkované linky představují interval spolehlivosti 95 %. Hodnoty T2000 ležící pod limitem kvantifikace (10^3 CFU/ml) nejsou zobrazeny.

Metabolizační křivky byly změřeny také pro funkcionalizované i kontrolní membrány. Z naměřených křivek byl zjištěn čas potřebný pro dosažení RFU = 2000, ten byl dosazen do získaných rovnic kalibračních křivek a z nich byly vypočítány hodnoty CFU/ml pro funkcionalizované a kontrolní membrány. Rozdíl mezi hodnotami z kontrolní a funkcionalizované membrány je antibakteriální účinnost A. Hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 1 společně s hodnotami získanými kultivací dle ISO metody.

Tab. 1: Množství bakterií (log CFU/ml) a antibakteriální účinnost (A) membrán funkcionalizovaných QAS a AgNPs na podpůrných vrstvách (MFRF, VS, PP) a membrán nefunkcionalizovaných (kontrolních). Množství bakterií v odtoku ČOV bylo spočítáno podle kalibrační přímky pro *E. coli*, a výsledek je vyjádřen v CFU_{EEQ}/ml.

	<i>E. coli</i>				<i>E. faecalis</i>				ČOV odtok	
	resazurin	A	kultivace		resazurin	A	kultivace		resazurin	A
	Log CFU/ml ± SD		Log CFU/ml	A	Log CFU/ml ± SD		Log CFU/ml	A	Log CFU _{EEQ} /ml ± SD	
QAS-MFRF	8.06 ± 0.55	0.01	8.02	0.76	< LOQ	< 1	5.3	0.54	4.60 ± 1.13	0.31
PU-MFRF	8.07 ± 0.36		8.67		< LOQ		5.22		4.91 ± 0.71	
QAS-VS	9.13 ± 0.80	-0.35	8.52	-0.08	7.11 ± 0.63	0.25	7.09	0.36	6.49 ± 0.25	0.40
PU-VS	8.78 ± 0.64		8.44		7.36 ± 0.35		7.45		6.79 ± 0.22	
QAS-PP	9.68 ± 0.41	0.02	8.48	0.03	7.94 ± 0.06	0.02	7.71	0.49	7.63 ± 0.46	0.11
PU-PP	9.70 ± 0.27		8.51		7.96 ± 0.11		8.19		7.74 ± 0.44	
AgNPs-PP	< LOQ	>5.70	3.27	5.02	< LOQ	> 4.96	3.45	4.63	< LOQ	>6
PU-PP	9.70 ± 0.27		8.51		7.96 ± 0.11		8.19		7.74 ± 0.44	
Inokulum bez membr.	9.95 ± 0.02	-	-	-	7.98 ± 0.25	-	-	-	7.72 ± 0.32	-

Je zřejmé, že membrána s obsahem nanočástic stříbra byla nejúčinnější s redukcí počtu bakterií o více než 5 řádů pro *E. coli* a více než 4 řády pro *E. faecalis*. Tyto hodnoty představují vysokou účinnost. Oproti tomu membrány s QAS žádný významný účinek nevykazovaly (redukce o méně než 1 řád pro obě bakterie). Výsledky získané z resazurinové metody a kultivační metody jsou navzájem konzistentní pro oba organismy.

Diskuse

Pro hodnocení antimikrobiální účinnosti textilií a podobných materiálů se nejčastěji využívá kultivačních metod, kde existují standardizované postupy. Kultivační metody jsou však pracné na přípravu i provedení. Byla otestována rychlejší a méně pracná metoda na principu metabolizace resazurinu. Provedení je v mikrodiskové variantě, je možné zpracovat větší množství vzorků zároveň a měřit automatizovaně.

Byla změřena kinetika metabolizace resazurinu různých koncentrací bakterií a vytvořeny kalibrační křivky. Limit kvantifikace byl 10³ CFU/ml pro obě bakterie, což je srovnatelné s autory Shiloh, Ruan and Nathan, 1997 [7] a Van den Driessche et al., 2014 [8], nicméně je vyšší než v případě kultivační metody, kde je to 25 CFU/ml. Resazurinovou i kultivační metodou byla prokázána významná antibakteriální účinnost membrán funkcionalizovaných AgNPs, zatímco membrány funkcionalizované QAS účinné nebyly. Dle [1] nejúčinnější QAS obsahují dialkyldimethylové substituenty s dlouhým řetězcem (C₁₂–C₁₈), případně substituenty s aromatickým jádrem, což QAS použité k funkcionalizaci membrán neobsahovala.

Pro zhodnocení množství bakterií ve vodě z odtoku ČOV byla použita resazurinová metoda. Jelikož bakteriální složení vody se může značně lišit v čase i místě odběru, byla pro výpočet množství bakterií použita kalibrační přímka pro *E. coli*, a výsledek vyjádřen jako ekvivalent *E. coli* (CFU_{EEQ}/ml).

Výsledky byly podobné jako v případě čistých bakteriálních kultur – byla prokázána antibakteriální účinnost membrán s AgNPs a membrány funkcionalizované QAS účinné nebyly. K ověření výsledků získaných resazurinovou metodou byly stejné membrány testovány také kultivační metodou dle ISO 20743. Získané výsledky byly srovnatelné s výsledky z resazurinové metody.

Závěr

V rámci našeho výzkumu byla vyvinuta a optimalizována metoda pro rychlý screening antimikrobiální účinnosti nanovláknitých membrán. Limit kvantifikace pro resazurinovou metodu byl 10^3 CFU/ml pro oba organismy. Výsledky získané touto metodou jsou porovnatelné s výsledky získanými kultivační metodou dle ISO 20743. Membrány s AgNPs měly antimikrobiální účinek, zatímco membrány funkcionalizované QAS účinné nebyly.

Poděkování

Tento výzkum byl podpořen projekty MPO (FV10323), MŠMT – program NPU I (LO1504), RECETOX Research Infrastructure (LM2015051 and CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001761) a ERDF "Development of pre-applied research in nanotechnology and biotechnology" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_048/0007323)

Literatura

- [1] BLOCK S. S. (2000): *Disinfection, Sterilization, and Preservation*. Retrieved from https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=3f-kPJ17_TYC&oi=fnd&pg=PA283&ots=KnDnLA4PJ5&sig=sy2bzOij4pkLRzuzh-tLI6n2AoU&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.
- [2] DAELS N., RADOICIC M., RADETIC M., DE CLERCK K. & VAN HULLE S. W. H. (2015): Electrospun nanofibre membranes functionalised with TiO₂ nanoparticles: Evaluation of humic acid and bacterial removal from polluted water. *Separation and Purification Technology*, 149, 488–494. <https://doi.org/10.1016/J.SEPUR.2015.06.016>.
- [3] HE Y., ZHOU B., LIANG H., WANG L., LI J. & LI B. (2017): Silver nanoparticles on flower-like TiO₂-coated polyacrylonitrile nanofibers: Catalytic and antibacterial applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 380–386. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2017.06.025>.
- [4] LEV J., HOLBA M., DOŠEK M., KALHOTKA L., MIKULA P. & KIMMER D. (2014): A novel electrospun polyurethane nanofibre membrane – production parameters and suitability for wastewater (WW) treatment. *Water Science & Technology*, 69(7), 1496. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.034>.
- [5] NGUYEN T., RODDICK F. & FAN L. (2012): Biofouling of Water Treatment Membranes: A Review of the Underlying Causes, Monitoring Techniques and Control Measures. *Membranes*, 2(4), 804–840. <https://doi.org/10.3390/membranes2040804>.
- [6] PARK J.-A. & KIM S.-B. (2017): Antimicrobial filtration with electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers containing benzyl triethylammonium chloride: Immersion, leaching, toxicity, and filtration tests. *Chemosphere*, 167, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.030>.
- [7] SHILOH M. U., RUAN J. & NATHAN C. (1997): Evaluation of bacterial survival and phagocyte function with a fluorescence-based microplate assay. *Infection and Immunity*, 65(8), 3193–3198. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9234774>.
- [8] VAN DEN DRIESCHE F., RIGOLE P., BRACKMAN G. & COENYE T. (2014): Optimization of resazurin-based viability staining for quantification of microbial biofilms. *Journal of Microbiological Methods*, 98, 31–34. <https://doi.org/10.1016/J.MIMET.2013.12.011>.

OHLÉDNUTÍ ZA ČINNOSTÍ MINISTERSTVA FINANCI V PROCESU ZADÁVÁNÍ VEŘEJNÝCH ZAKÁZEK

Ilona Mičánková, Radka Fůrychová, Zdeněk Košar, Květoslav Vlk

*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 při odstraňování starých ekologických zátěží vzniklých před privatizací zpravidla postupuje podle priorit stanovených ve spolupráci s MŽP, a to pro následující rok. Z důvodu nutnosti průběžné projektové přípravy a nutnosti eliminace neúčelného vynakládání finančních prostředků na aktualizaci projektů je stanovován kromě priorit na následující rok i střednědobý plán zadávání prioritních akcí tzv. zásobník prioritních akcí. Na podzim stávajícího roku Ministerstvo financí (dále jen MF) a MŽP vždy vyhodnotí postup zadávání stanovených prioritních akcí, stav na jednotlivých lokalitách, stanoví priority zadávání pro následující rok a aktualizuje střednědobý plán.

Kritéria výběru jednotlivých prioritních akcí jsou zpravidla následující:

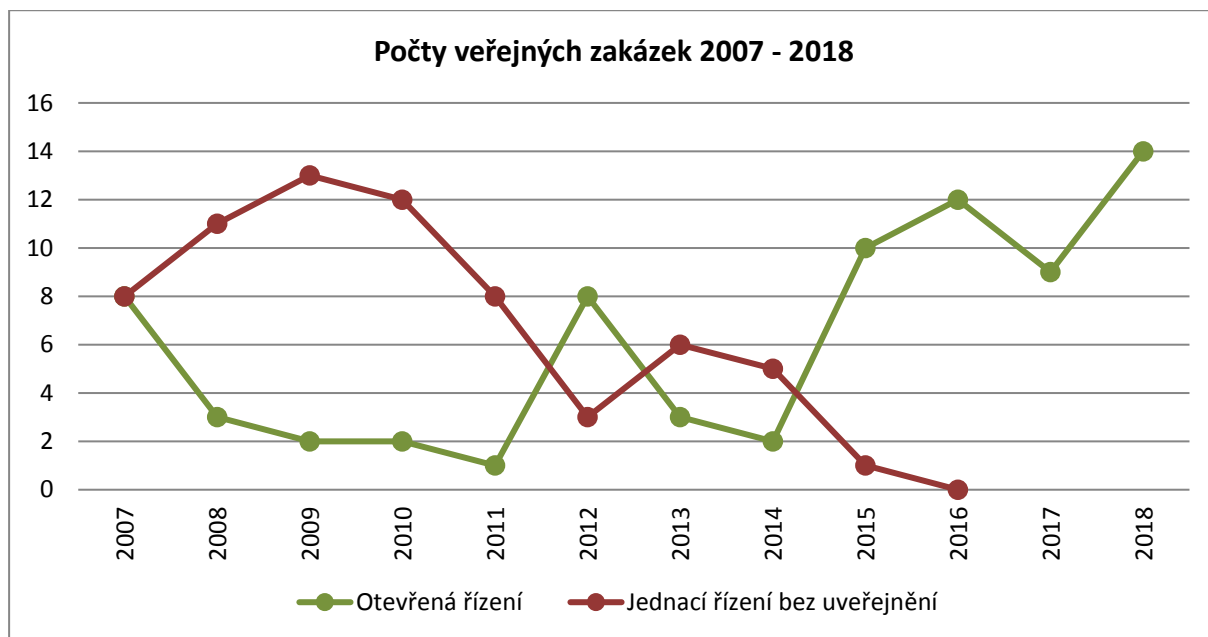
1. Kritérium environmentální naléhavosti – posouzení kritéria je výhradně v kompetenci MŽP, při jeho hodnocení je základním podkladem vyhodnocení kategorie priority příslušné staré ekologické zátěže v databázi SEKM.
2. Kritérium finanční – posouzení kritéria je v kompetenci MF, které vyhodnotí finanční náročnost jednotlivých navrhovaných akcí v porovnání s finančními možnostmi zvláštního účtu privatizace. Zároveň MF musí upřednostnit realizaci definitivní sanace na lokalitách, na kterých probíhá ochranné sanační čerpání a MF tak vynakládá finanční prostředky pouze na udržování stavu a nikoliv na sanaci.
3. Kritérium smluvní – posouzení kritéria je v kompetenci obou resortů. V rámci tohoto kritéria je nutné vyhodnotit návaznost jednotlivých akcí na předchozí etapy či na smluvní ujednání MF s nabyvateli privatizovaného majetku nebo přímo realizátory sanací.

MF má v souladu se zákonem č. 134/2016 Sb., o zadávání veřejných zakázek, vytvořen systém zadávání a realizace ekologických zakázek. Tento příspěvek se týká pouze zadávání veřejných zakázek a čerpání finančních prostředků na odstraňování ekologických škod vzniklých před privatizací.

Tab. 1: Vývoj zadávání veřejných zakázek v letech 2007-2018

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Otevřená řízení	8	3	2	2	1	8	3	2	10	12	9	14
Jednací řízení bez uveřejnění	8	11	13	12	8	3	6	5	1	0		
CELKEM	16	14	15	14	9	11	9	7	11	12	9	14

Graf 1: Počty veřejných zakázek 2007-2018



V roce 2018 bylo zahájeno dalších 14 zadávacích řízení. Celkem MF v rámci plnění závazků z ekologických smluv v roce 2018 uzavřelo 22 realizačních smluv zadáných v otevřených řízeních, dále bylo uzavřeno dalších 132 smluv na realizaci veřejných zakázek malého rozsahu.

V roce 2018 MF investovalo do sanací realizovaných dle ekologických smluv uzavřených s nabyvateli privatizovaného majetku 974 mil. Kč, což představuje třetinový meziroční nárůst investic.

SANAČNÍ ZÁSAH NA LOKALITĚ AGLOMERACE SPOLEČNOSTI VÍTKOVICE, a.s.

Ekologická smlouva

Nabyvatel privatizovaného majetku

Dodavatel

č.203/98

VÍTKOVICE, a.s.

Společnost Vítkovice - AWTR + POLANSKÝ,
správce společnosti: AWT REKULTIVACE a. s.,
společník: POLANSKÝ s.r.o.

Realizace

2018–2024

Aktuální cena projektu

151 825 169,88 Kč včetně DPH

Lokalita

Vítkovice Dolní oblast



SANACE LOKALITY SKATULŮV HLINÍK

Ekologická smlouva

Nabyvatel privatizovaného majetku

Dodavatel

č. 167/97

ArcelorMittal Ostrava a.s.

Společnost SITA – GEOSAN – AQUATEST Skatulův hliník,
vedoucí společník: SUEZ Využití zdrojů a.s.,

společníci: GEOSAN STAVEBNÍ a.s., AQUATEST a.s.

Realizace

2016–2023

Aktuální cena projektu

893 847 149,51 Kč včetně DPH

Lokalita

Skládka Skatulův hliník u Frýdku Místku, prostor budoucího
obchvatu



SANACE SKLÁDKY TUHÝCH DEHTOVÝCH KALŮ STARÁ CHODOVSKÁ

Ekologická smlouva	č. 205/98
Nabyvatel privatizovaného majetku	Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.
Dodavatel	JERUS a.s.
Realizace	2017–2021
Aktuální cena projektu	52 894 857,15 Kč včetně DPH
Lokalita	Skládka Stará Chodovská společnosti Sokolovská uhelná, a.s.



SANAČNÍ PRÁCE V AREÁLU TG2 SPOLEČNOSTI INDUSTRIAL PARK BRUNTÁL, s.r.o.

Ekologická smlouva

Nabyvatel privatizovaného majetku

Dodavatel

Realizace

Aktuální cena projektu

Lokalita

č. 118/95

Industrial Park Bruntál s.r.o.

G-Consult, spol. s r.o.

2017–2026

48 176 906,07 Kč včetně DPH

Alfaplastik Bruntál







NÁVRH A REALIZACE SANACE STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE V OBLASTI PRŮMYSLOVÉHO AREÁLU KONATMINOVANÉ Cr^{6+}

Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Michal Hegedüs, Slavomír Mikita
GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: lacina@geotest.cz

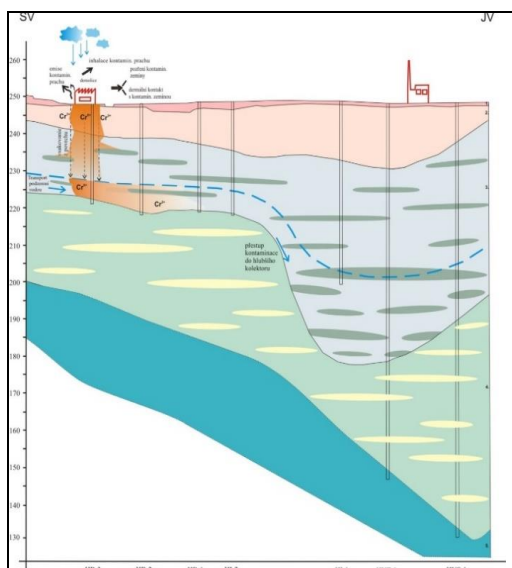
ÚVOD

Chrom je přechodný kov 6. skupiny prvků, který se v přírodě přirozeně vyskytuje, avšak jeho výrazně zvýšené koncentrace v průmyslových oblastech jsou důsledkem antropogenní činnosti. Jedná se o potenciálně toxický, ale současně potřebný prvek pro člověka a zvířata, což se odvíjí od formy jeho výskytu. Zatímco forma Cr^{3+} je biologicky aktivní, forma Cr^{6+} má naopak alergizující účinky a je karcinogenní. V půdě se chrom vyskytuje téměř výhradně ve dvou oxidačních stupních Cr^{3+} a Cr^{6+} , které mají rozdílné vlastnosti, a forma jejich výskytu závisí na podmínkách v půdě. Trojmocný chrom se nachází v půdě v běžném rozsahu pH a ORP jako nerozpustný $\text{Cr}(\text{OH})_3$, jako kationt Cr^{3+} , který je sorbován na půdní komponenty, nebo jako aniont CrO_2^- . Trojmocný chrom je silně sorbován v půdě především jílovými minerály a písčitou frakcí. Sorpce je poměrně rychlá a zvyšuje se s rostoucím pH a s obsahem humusu. Tato forma je v půdě imobilní. Pohyblivost se může zvýšit pouze v případě, že se tvoří organické komplexy s chromem. Protože se Cr^{3+} pohybuje jen ve velmi kyselém prostředí a již při pH 5,5 precipituje, jeho sloučeniny jsou v půdě stabilní a nemigrují do podzemních vod. Naproti tomu Cr^{6+} je málo stabilní a může se mobilizovat v kyselém i alkalickém prostředí. V závislosti na pH tvoří různé typy chromanových iontů (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), které jsou rozpustné, pohyblivé a toxické. Šestimocný chrom v podobě výše uvedených aniontů se může sorbovat na kladně nabitě povrchy jaké jsou přítomny na Al, Fe oxidech, amorfních formách Al, organických komplexech a koloidech s proměnlivým nábojem.

Oblast kontaminovaná šestimocným chromem, na které probíhala prezentovaná sanace, se nacházela v areálu původně strojního a následně automobilového závodu lokalizovaného v Jihomoravském kraji, Brno-město. Konkrétně se jednalo o oblast pod budovou bývalé chromovny, kde významnější indikace znečištění podloží byla zaznamenána již v r. 1995. Potvrzení významné kontaminace proběhlo v r. 2006 v rámci zpracování aktualizované analýzy rizik. V letech 2015 a 2016 došlo k doprůzkumu a aktualizaci analýzy rizik v dané oblasti, která dospěla k závěru, že během provozu chromovny došlo k masivní kontaminaci Cr^{6+} nejen samotné budovy – zdi, podlahy, základy (obr. 1), ale v důsledku toho i okolního horninového podloží. Infiltrací srážek pak Cr^{6+} migroval do spodních částí horninového profilu, kde došlo ke kontaminaci saturované zóny nacházející se v hloubce cca 18 m pod úrovní terénu. V důsledku proudění podzemní vody došlo následně k posunutí a rozšíření kontaminačního mraku (obr. 2).



Obr. 1: Kontaminace Cr^{6+} patrná na zdech chromovny



Obr. 2: Model kontaminace horninového podloží a předpokládaný transport chromu v saturované zóně

Je zřejmé, že sanace v podobě úplného odstranění kontaminované zeminy až na hladinu podzemní vody do hloubky cca 20 m by nebyla reálná. Cílem prezentované sanace proto bylo na základě získaných informací realizovat soubor opatření, kterými bude jednak zamezena další kontaminace saturované zóny a jednak bude eliminováno šíření toxické formy chromu do vzdálenějších oblastí jeho redukcí a imobilizací v horninovém prostředí. Samotné sanaci předcházela soubor laboratorních experimentů, kterými bylo prokázáno, že redukce toxického Cr^{6+} na Cr^{3+} nanočásticemi nulamocného železa (nZVI) vede k jeho rychlé sorpci na horninové prostředí a vznikající hydratované formy oxidů železa a v důsledku ke stabilní imobilizaci v horninovém prostředí.

POSTUP PŘI REALIZACI SANAČNÍCH PRACÍ

Sanační práce byly rozděleny do 3 celků:

1. demolice a odstranění objektu chromovny,
2. sanace nesaturované zóny horninového prostředí,
3. sanace saturované zóny horninového prostředí a podzemní vody.

Jednotlivé činnosti plánované v rámci uvedených celků sanačních prací byly realizovány v takové posloupnosti, aby byla zajištěna jejich časová a ekonomická efektivita a současně bylo dosaženo cílů sanace.

Odstranění objektu chromovny

Demolice objektu chromovny byla zahájena na přelomu léta a podzimu roku 2017 a suť byla odstraněna jako nebezpečný odpad.

Sanace nesaturované zóny horninového prostředí

Základním cílem sanace nesaturované zóny horninového prostředí bylo odstranit nejvíce kontaminovanou část zemin nesaturované zóny, které představují primární zdroj kontaminace podzemní vody, a zamezit uvolňování zbytkových obsahů Cr^{6+} ze zemin nesaturované zóny do hlubších horizontů horninového prostředí a podzemní vody vlivem infiltrace srážkových vod. Sanační práce byly zahájeny bezprostředně po odstranění objektu chromovny a odvozu suti. K řízené odtěži horních nejvíce kontaminovaných vrstev zeminy do hloubky cca 1–2 m došlo na podzim roku 2017 (obr. 3). Následně byla vybudována těsnicí vrstva navezením a zhutněním cca 1–2 m mocné vrstvy jílu, která byla zarovnána s okolním terénem a spádovaná do oblasti mimo kontaminovaný prostor (obr. 4). Tím došlo k vytvoření izolace, která bude zamezovat vsakování srážkových vod do podloží, takže nebude hrozit vymývání zbytkových koncentrací Cr^{6+} ze zeminy nesaturované zóny do podzemní vody.



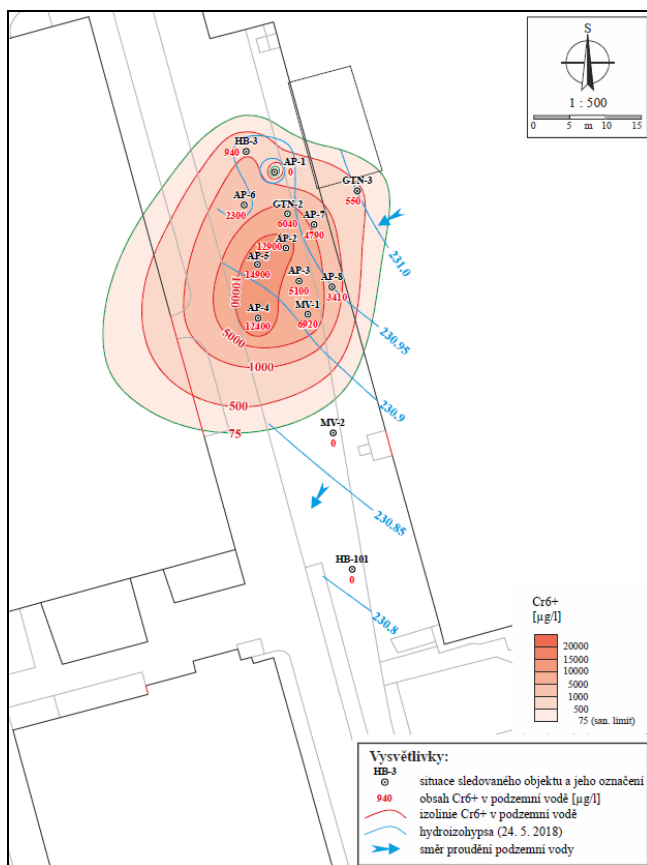
Obr. 3: Odtěžba kontaminované zeminy nacházející se v místě pod budovou bývalé chromovny



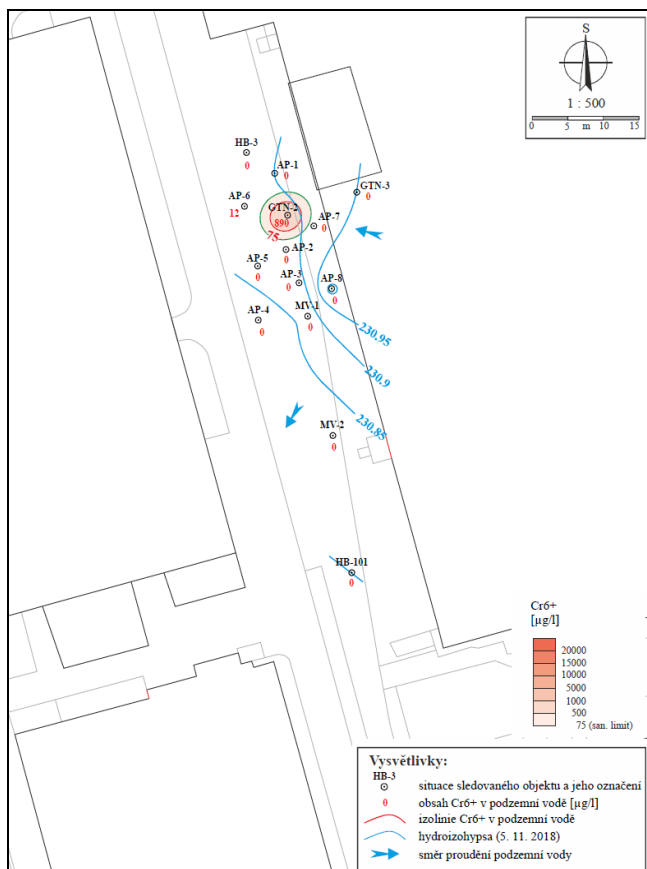
Obr. 4: Vytvoření jílovité nepropustné vrstvy a její zarovnání s okolním terénem

Sanace saturované zóny horninového prostředí a podzemní vody

Hlavním cílem prací projektovaných v rámci sanace saturované zóny a podzemní vody bylo zcela zamezit přestupu toxické formy Cr^{6+} ze zemin horninového prostředí saturované zóny do podzemní vody jeho stabilizací (imobilizací). Toho bylo dosaženo redukcí Cr^{6+} na Cr^{3+} prostřednictvím nZVI aplikovaného do saturované zóny horninového prostředí. Pro tyto účely byl v oblasti vybudován systém osmi sanačních (aplikačních) vrtů AP-1 až AP-8 a 2 vrty monitorovací MV1 a MV2. Sanační vrty byly situovány na základě předpokládaného plošného rozsahu kontaminace podzemní vody. Díky nově zbudovaným vrtům navíc došlo k upřesnění lokace kontaminačního mraku (obr. 5). Před zahájením plnoprovozní sanace proběhla v březnu 2018 pilotní aplikace nZVI do vrtu AP-1 za účelem ověření účinnosti na dané lokalitě. Ihned po aplikaci poklesla kontaminace Cr pod detekční limit a situace setrvala až do plnoprovozní aplikace (viz graf AP-1 obr. 7). Na základě získaných výsledků a přesnější lokaci kontaminace byly jako aplikační vrty pro plnoprovozní aplikaci vybrány nově zbudované vrty AP-1 až AP-8, dále vrt MV-1 a stávající vrt HB-3. Vrty MV-2, GTN-2, GTN-3 a HB-101 byly vybrány jako vrty monitorovací (obr. 5). Aplikace nZVI proběhla tlakovou injektáží do vybraných aplikačních vrtů na začátku června 2018. nZVI bylo aplikováno jako vodná suspenze aktivované formy NANO FER STAR od firmy NANO IRON, s.r.o. v množství 10 kg nZVI do každého aplikačního vrtu v přibližné aplikační koncentraci 4 g/l.



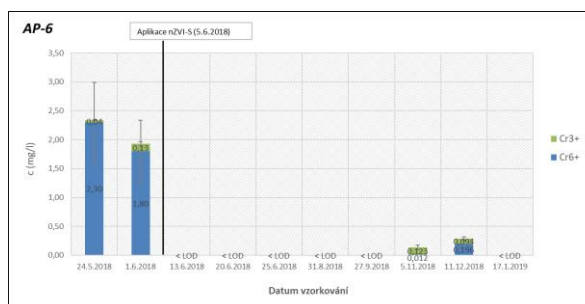
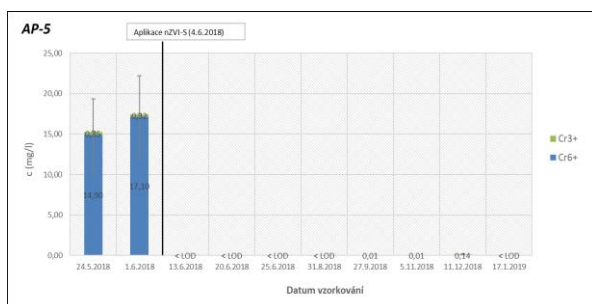
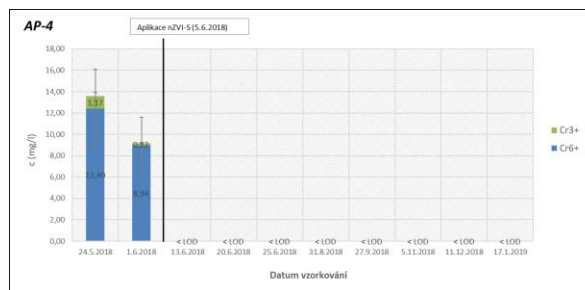
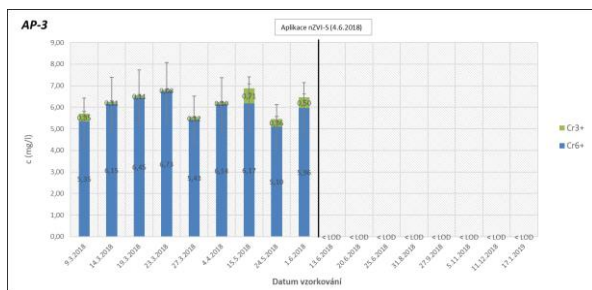
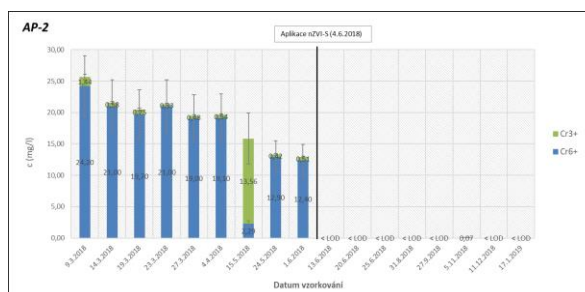
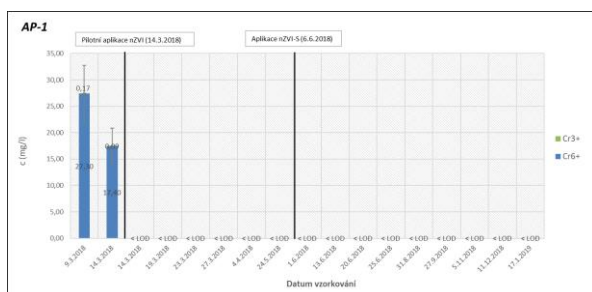
Obr. 5: Stav kontaminace saturované zóny Cr⁶⁺ v dané oblasti před zahájením plnoprovozní sanace

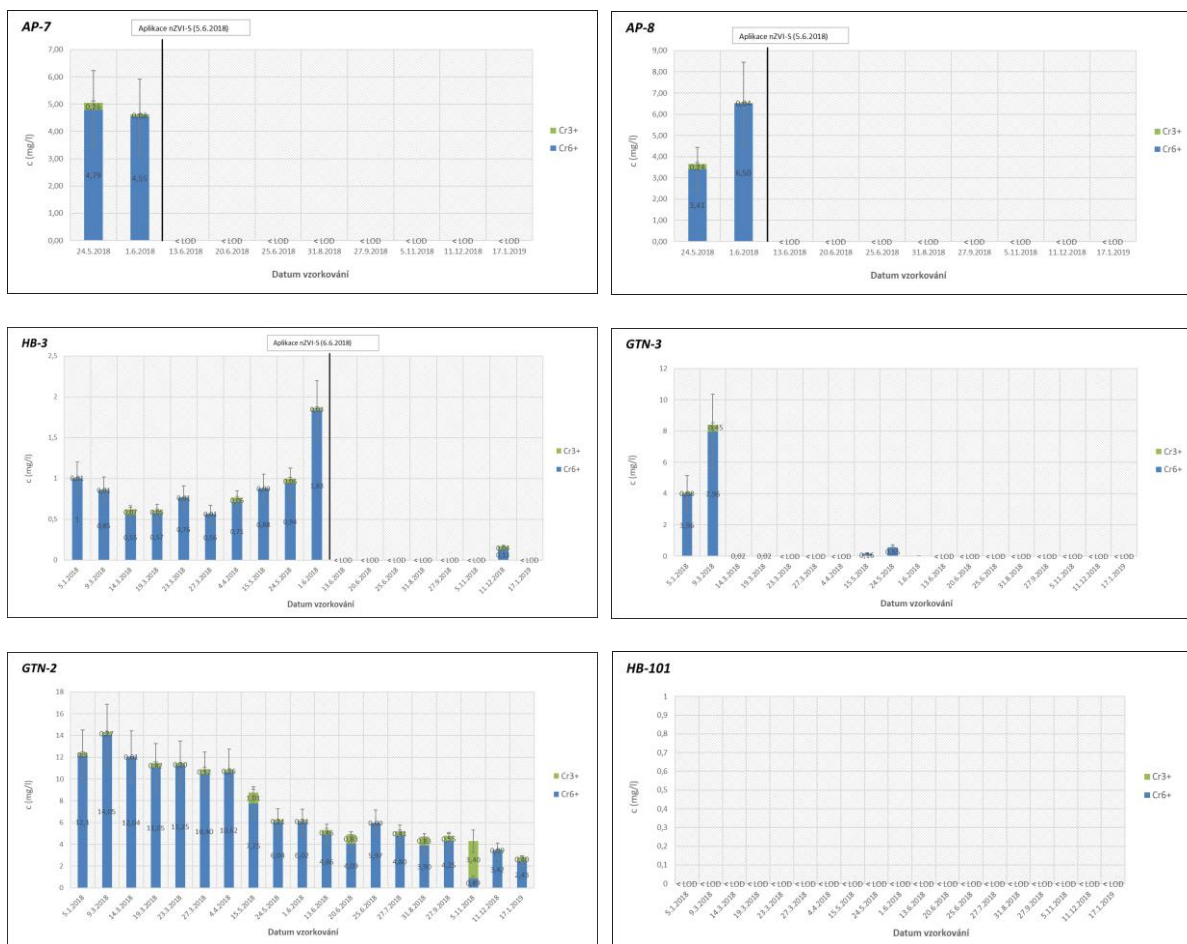


Obr. 6: Stav kontaminace saturované zóny Cr⁶⁺ 6 měsíců po aplikaci

VÝSLEDKY A DISKUZE

Již týden po aplikaci nZVI do saturované zóny horninového prostředí bylo v aplikačních vrtech pozorováno úplné vymizení kontaminace chromem a tento stav setrval i 6 měsíců od aplikace (obr. 6). Vývoj kontaminace ve všech relevantních vrtech je uveden v grafech na obr. 7. Díky silným redukčním účinkům nZVI došlo k rychlé redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} , který se následně rychle navázal na hydratované formy oxidů železa, vznikající postupnou oxidací nZVI, a na okolní zeminu – došlo tak ke stabilizaci a imobilizaci chromu v horninovém prostředí. V důsledku tlakové aplikace byl rovněž vytvořen „redukční mrak“ tvořený suspenzí nZVI v blízkém okolí každého z aplikačních vrtů a tyto tak vytvořily síť míst s dlouhodobě trvajícím reduktivním prostředím. Při pozvolném přirozeném průtoku podzemní vody s obsahem Cr^{6+} těmito místy tak bude i nadále docházet k redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} a jeho imobilizaci v horninovém prostředí. Důkazem dlouhotrvajícího působení nZVI jsou i záporné hodnoty oxidačně-redoxního potenciálu v aplikačních vrtech, které stále přetrvávají i téměř půl roku od aplikace. Potvrzením výše uvedených skutečností je i pozvolný pokles kontaminace v monitorovacím vrtu GTN-2 (obr. 7, graf GTN-2). V monitorovacím vrtu GTN-3 došlo k výraznému poklesu kontaminace ještě před plnoprovozní aplikací, pravděpodobně v důsledku vybudování těsnicí vrstvy a zamezení dotace kontaminace z nesaturované zóny horninového prostředí; po plnoprovozní aplikaci pak kontaminace vymizela zcela. V monitorovacích vrtech MV-2 a HB-101 nebyla před aplikací kontaminace detekována a tato situace se nezměnila ani po aplikaci.





Obř. 7: Vývoj kontaminace Cr v jednotlivých vrtech

ZÁVĚR

Od poloviny roku 2017 do června roku 2018 byl v areálu automobilového závodu proveden sanační zásah spočívající v odstranění objektu bývalé chromovny, odtěžbě zeminy vysoce kontaminované chromem, zavezení sanačního výkopu nepropustnou zeminou, vybudování sítě aplikačních vrtů a následné pilotní a plnoprovozní sanaci saturované zóny horninového prostředí prostřednictvím tlakové aplikace nZVI. Díky odtěžbě nejvíce kontaminovaných svrchních částí zeminy a vytvořením izolační jílovité vrstvy došlo k zamezení infiltrace dešťových srážek, které by způsobovaly další kontaminaci saturované zóny z nesaturovaných horních vrstev. To se projevilo vymizením kontaminace v monitorovacím vrtu na okraji kontaminačního mraku. Po tlakové injektáži aktivované formy nZVI do saturované zóny horninového prostředí byla pozorována rychlá a efektivní redukce toxické formy Cr⁶⁺ na Cr³⁺ a její imobilizace v horninovém prostředí vlivem sorpce na okolní zeminu a vznikající hydratované oxidy železa. Díky aplikaci nZVI došlo rovněž k vytvoření dlouhodobě trvajících oblastí s redukčním prostředím, které jsou schopné i dlouho po aplikaci stále redukovat Cr⁶⁺ protékající přes tato místa spolu s podzemní vodou. Soubor opatření tak vedl k efektivní sanaci staré ekologické zátěže způsobené Cr⁶⁺ v dané lokalitě.

Literatura

- [1] ČURLÍK J. (2011): Potenciálně toxické stopové prvky a ich distribucia v pôdách Slovenska. 1. vyd. Bratislava: Jaroslav Suchoň – Suma print. 462 s. ISBN 978-80967696-3-6.
- [2] DVOŘÁK V., LACINA P. (2017): Bývalá chromovna – prováděcí projekt sanačních prací. GEOTest, a.s., Brno.

- [3] DVOŘÁK V., LACINA P., BARSON P., BARTOŇ J. (2018): Bývalá chromovna – Závěrečná zpráva o sanačních pracích. GEOtest, a.s., Brno.
- [4] MIKITA S., LACINA P., BARTOŇ J. (2018): Návrh in-situ sanace pro lokalitu znečištěnou chromem. In Sanační technologie XXI – sborník příspěvků, 23. - 25. 5. 2018, Tábor. Alena Pecinová (Edit.), Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., str. 41-48.
- [5] PITTER P. (2009): Hydrochemie, 4. aktualizované vyd. Praha: VŠCHT. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

SERVICE FOR THE FUTURE

Jitka Pavlíková

FCC Česká republika, s.r.o., Ďáblická 791/89, 182 00 Praha 8, e-mail: praha@fcc-group.cz

Remediation of a former bituminous mix plant in Milevsko, Czech Republic

Area of the protective zone of the surface waterway and the flooded area.

Project content:

- Waste removal and disposal
- Displacement and disposal of loose waste
- Removal of contaminated soil
- Backfilling
- Building up a network of indicator and remediation hydrogeological wells
- Protective and remediation pumping of groundwater
- Monitoring

Remediation of main plant of PARAMO, a. s. (Inc.), Stage 1.A Pardubice, Czech Republic

Area of petrochemical plant in operation, heavily bombed during World War II.

Project content

- Preliminary Survey
- Project designing
- Dismantling aboveground structures, tanks and pipelines
- Excavation works
- Static protection, Larsen's walls, micropilots
- Waste management
- Backfilling
- Reconstruction of railway siding
- Drainage
- Waste water pumping and cleaning
- Pyrotechnical monitoring
- Remediation monitoring

ODSTRANĚNÍ STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE V MÍSTĚ BÝVALÉ OBALOVNY ŽIVIČNÝCH SMĚSÍ S OBSAHEM ZEMIN KONTAMINOVANÝCH PCB

Roman Hadacz

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

Úvod

Během necelého jednoho roku byla definitivně odstraněna kontaminace dočasné skládky, kontaminované zeminy a vyčištěny vody v místě bývalé obalovny živичných směsí, která se nachází severně od města Milevsko. Při provozu obalovny docházelo ke kontaminaci nenasycené zóny a následně k podzemní a povrchové vodě. Ke kontaminaci docházelo především polychlorovanými bifenylly (PCB), které sloužily k ohřevu směsí. Tyto látky se postupně uvolňovaly mimo areál obalovny do povrchových vod rybníka Váša. První sanační práce začaly již v roce 1994, ale byly pouze dočasného charakteru.

Před odtěžbou kontaminovaných zemín v roce 2017 byla celá lokalita řádně ověřována. Pro rychlejší orientaci rozsahu kontaminace v celém areálu bylo použito terénního způsobu měření PCB s využitím kitu ELISA a následné ověření v laboratoři. Po vymezení rozsahu kontaminace byla provedena odtěžba zemín z výkopů a z dočasné skládky. Při výkopových pracích se předpokládalo uvolnění látek s PCB do vodního prostředí. Byla zřízena dočasná sanační stanice pro čištění jímaných podzemních vod pomocí unikátní technologie nanouhlíkové sorpční kolony pro odstraňování PCB. Při této technologii dochází k větší účinnosti odstranění zmíněného kontaminantu než při běžném aktivním uhlí.



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

Sanace vod

Při vstupním monitoringu nebyly prokázány koncentrace sledovaných látek nad sanační limity. Sanace podzemní vody byla spjata se sanací nesaturované zóny, která ovlivňovala kvalitu podzemní vody. Narušením rovnovážného stavu při odstranění kontaminace *ex situ* zemin z výkopů docházelo k vyplavování kontaminantů z horninového prostředí do vody, která se soustřeďovala na dně výkopů. Všechna voda z výkopů byla v rámci ochranného čerpání odváděna s ohledem na zjištěné koncentrace PCB do sanační stanice, kde byla pročištěna a následně infiltrována zpátky do horninového prostředí. Sanační čerpání podzemních vod probíhalo až po odstranění kontaminovaných zemin z výkopů. Vody byly čištěny na stanici i při stavebním čerpání, protože hodnoty PCB byly nadlimitní. Čerpání vody probíhalo etapovitě v návaznosti na odtěžbu kontaminované zeminy z jednotlivých výkopů. Po ukončení odtěžby kontaminované zeminy se výkop zasypal inertním materiálem. Čerpání podzemní vody z jímacího objektu bylo ukončeno až po dosažení požadovaných cílových koncentrací v monitorovaném objektu.

1) Sanační stanice

Jímaná podzemní voda byla v sanační stanici (obr. 2) dekontaminována výhradně fyzikálními postupy (bez použití chemických metod čištění). Pro účinnost absorpce organických látek byly 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 nanouhlíkem. Během předchozích laboratorních srovnání nanouhlíku a granulovaného aktivního uhlí bylo zjištěno, že nanouhlík 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.

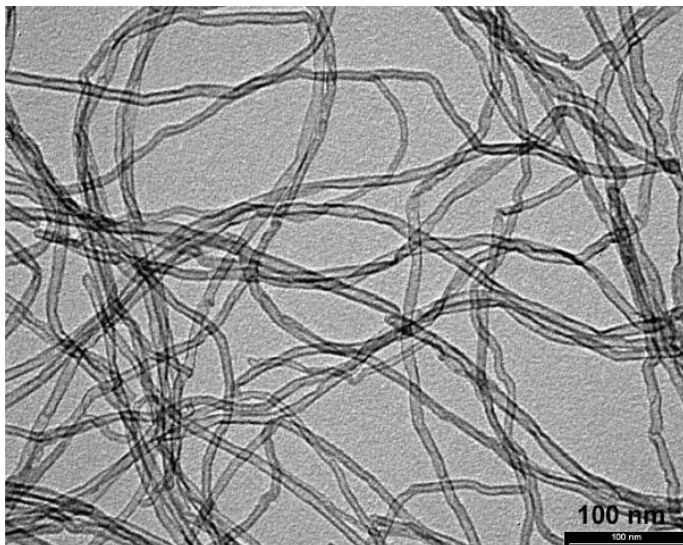


Obr. 2: Montáž sanační stanice

2) Specifikace nanouhlíkového sorbentu

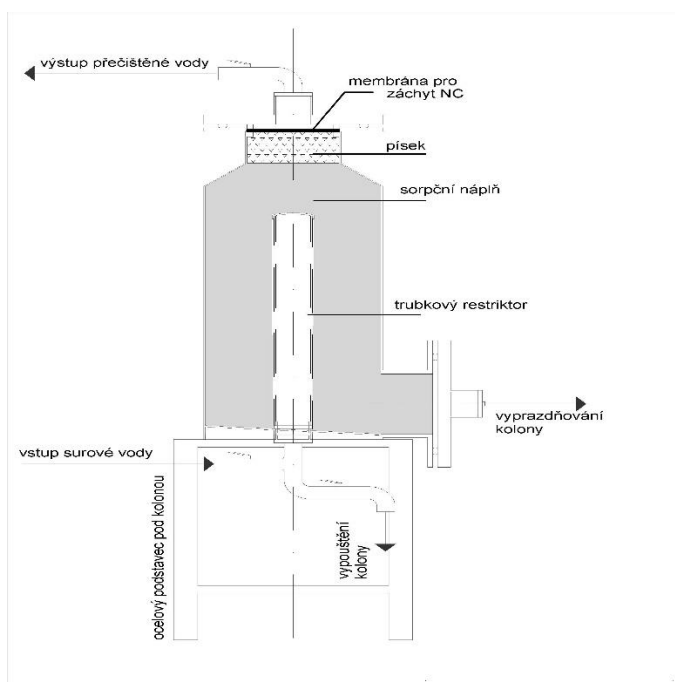
Specifikace NC – konkrétně použitý materiál s obchodním názvem Nanocyl NC7000 od stejnojmenné belgické firmy. Jedná se o tzv. vícestěnné uhlíkaté trubice s měrným specifickým povrchem okolo 300 m². Na obrázku 3 je vidět detail nanouhlíku.

Voda kontaminovaná PCB byla čištěna v průtočné sorpční koloně (sorpčním tlakovém filtru). Schéma sorpční kolony je na obrázku 4. Sorpční náplň je vždy směsí nanouhlíku (NC) a písku. Účinnou složkou je nanouhlík, písek je přidáván kvůli lepší průtočnosti. Filtr musí být tlakový – důvod: sorpční náplň má nízký koeficient filtrace - k_f (čím větší je podíl NC ve směsi, tím nižší je k_f). Vodu je tedy nutné sorbentem „protlačit“ (tím se zvýší procesní parametr zvaný rychlost lineárního proudění).



Obr. 3: Materiál nanouhlíku

Vyšší tlak umožňuje delší homogenní distribuci vody v celém objemu filtru a lépe zpřístupňuje kontakt vody s nanouhlíkem. Mechanismus sorpce PCB na NC – PCB se adsorbují na povrch částic NC, kde jsou drženy van-der vaalsovými silami (čili nikoliv absorbují). Tyto síly jsou poměrně slabé fyzikální síly. Protože NC je vysoce hydrofobní materiál (tedy odpuzující vodu) a PCB je také hydrofobní (podobně jako NEL), NC se rádo s PCB spojí, ale musí se umožnit jejich kontakt. To znamená, že voda s PCB se musí „natlačit“ na NC (právě pomocí zvýšeného tlaku v koloně).



Obr. 4: Schéma funkční kolony a fotografie naplněné kolony nanomateriálem

Výše uvedená technologie byla certifikována v Institutu pro testování a certifikaci, a.s. (ITC).

Výsledky

1) Nesaturovaná zóna

Po odstranění náletových dřevin v zalesněné části lokality bylo provedeno kvalitativní zhodnocení volně ložených odpadů. Celkem bylo odstraněno **845,24 t**.

V rámci odstranění mezideponie (tzv. sarkofágu) bylo odstraněno celkem **9 894,26 t** odpadů. Majoritní zastoupení tvořil odpad katalogové číslo 17 09 03*. Jiné stavební a demoliční odpady (včetně směsných stavebních a demoličních odpadů) obsahující nebezpečné látky, tj. 9 207,64 t (do 50 mg/kg v suš.).

Celkem bylo při realizaci projektu odvezeno a odstraněno nebo využito 17 878,18 t odpadů, z čehož 89 % tvořil odpad katalogové číslo 17 09 03*. Jiné stavební a demoliční odpady (včetně směsných stavebních a demoličních odpadů) obsahující nebezpečné látky (obsah PCB do 50 mg/kg suš.).

Po ukončení odtěžby kontaminované zeminy byly výkopy zasypány inertním materiálem z deponií Milevsko a Týn nad Vltavou. K závozu výkopů č. I–IV bylo použito celkem 2 516,78 t šterku, 2 237,07 m³ externě dodaného inertního materiálu a 375,98 t betonu. K závozu byly jednak využity podlimitně kontaminované materiály vzniklé v rámci sanace (upravená betonová drť) a dále externě dodaný inertní materiál. Materiál z externího zdroje neobsahoval ani zbytkové znečištění PCB.

2) Saturovaná zóna

Bilance pročištěné vody, vzhledem ke kontaminantu PCB suma kongenerů, za jednotlivé měsíce a také za celkové období sanace uvádí tabulka 1.

Tab. 1: Celková bilance pročištěné vody

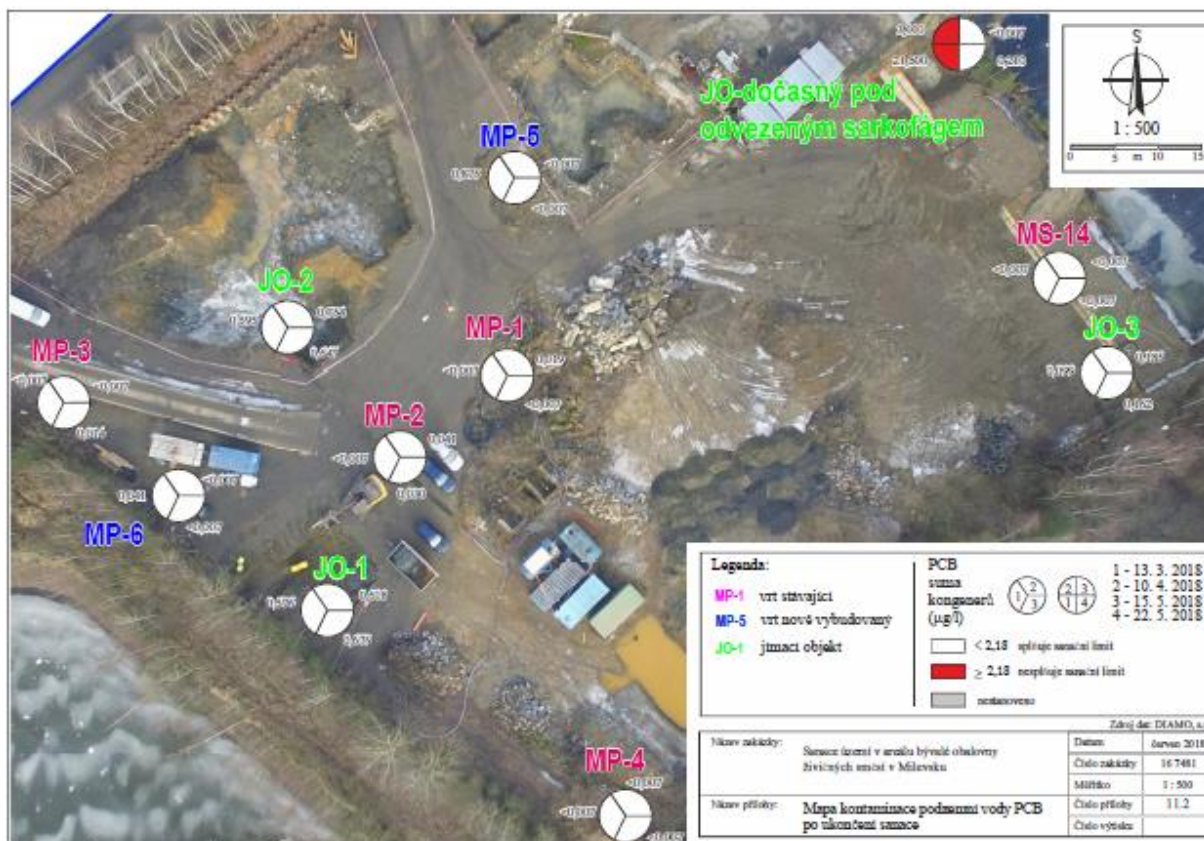
	Doba provozu sanační stanice	Množství čištěné vody	*Vstup do sanační stanice	*Výstup ze sanační stanice	Rozdíl koncentrací na vstupu do a výstupu ze sanační stanice	**Množství odstraněného kontaminantu	Spotřeba fibroilu	Spotřeba nanouhlíku
	(hod)	(m ³)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(g)	(kg)	(kg)
listopad	456	795	65,61	0,62	64,99	51,67	160	30
prosinec	576	1 036	2,38	0,80	1,59	1,64	240	45
leden	720	1 266	8,81	0,18	8,63	10,92	320	60
únor	532	1 154,76	3,78	0,02	3,76	4,34	80	15
březen	744	987	2,89	0,20	2,69	2,65	240	15
duben	720	1 091	3,50	0,01	3,48	3,80	320	60
květen	696	636,96	0,30	0,38	-0,08	-0,05	80	15
Suma	185 dní	6 966,72	-	-	-	74,98	1 440	240

*koncentrace na vstupu a výstupu představují průměrné hodnoty ze všech údajů v daném měsíci

**množství odstraněného kontaminantu je vyjádřeno vzhledem k celkovému množství čištěné vody v daném měsíci (rozdíl koncentračních toků na vstupu a výstupu ze sanační jednotky)

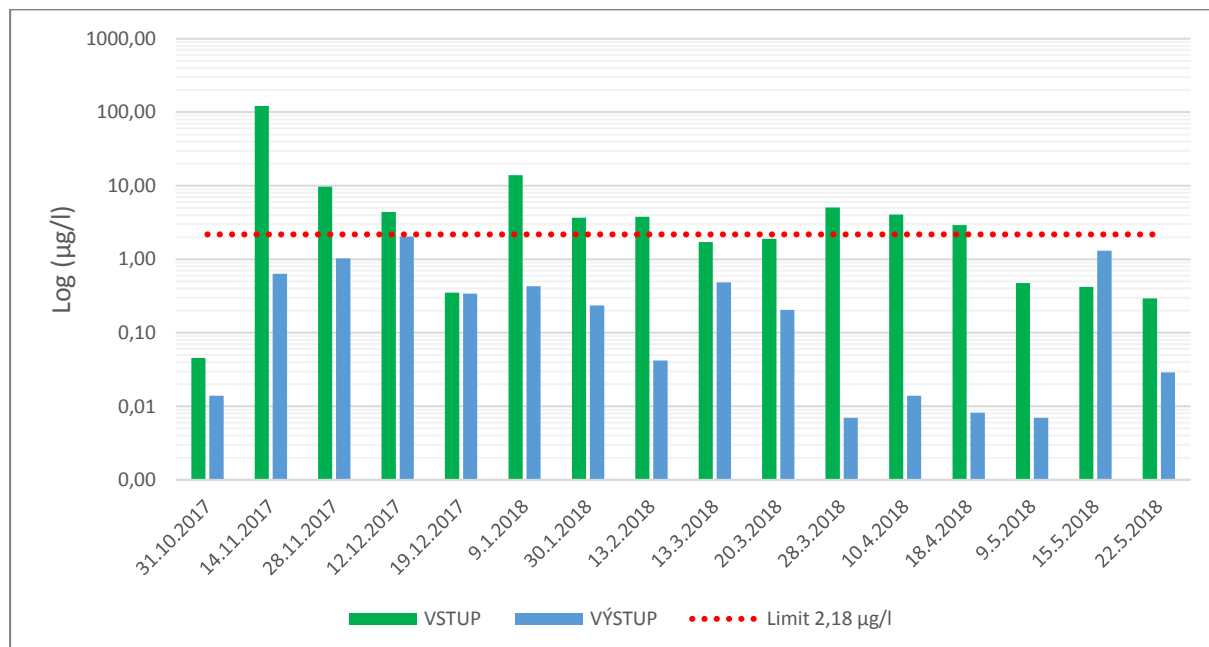
Dosažení požadované kvality podzemní vody v sanované lokalitě je zjevné z výsledků monitoringu prezentovaného v grafu 1. V situaci (obr. 5) jsou uvedeny kvality podzemní a povrchové vody ve srovnání před a po ukončení sanačních prací.

Sanační čerpání bylo ukončeno 29. 5. 2018 na základě dvou po sobě jdoucích monitorovacích kol vzorků vod z monitorovacích vrtů a jímacích objektů, které vykázaly podlimitní koncentrace sledovaných polutantů.



Obr. 5: Situace hydrogeologických vrtů s výsledky PCB v podzemní vodě

Graf 1: Vody na vstupu a výstupu ze sanační stanice – výsledky analýz sumy PCB



Závěr

Na základě výše uvedených výsledků bylo ukončeno stavební čerpání. Ověřením sanačních limitů zemin z výkopů byla prokázána podlimitní kontaminace zemin. V prostoru výkopů byly kontaminované zeminy nahrazeny inertním materiálem a navraceny asfaltové plochy do původního stavu. V prostoru, kde byly vykáceny nálety, byla rozptýlena štěpka z těchto dřevin.

Po prokázání podlimitních vzorků podzemních vod byla demontována sanační stanice a nové vrty, které byly zbudovány pro potřeby sanace, byly zlikvidovány. Lokalita byla dále předána zpět vlastníkům.

Literatura

- [1] BARTOŇ J. et al. (2017): Sanace území v areálu bývalé obalovny živičných směsí v Milevsku: Realizační projekt geologických prací. GEOTest, a.s., Brno.
- [2] BARTOŇ J., HADACZ R. (2018): Sanace území v areálu bývalé obalovny živičných směsí v Milevsku: Závěrečná zpráva. GEOTest, a.s., Brno.
- [3] BIČOVSKÝ K. (2014): Sanace areálu bývalé obalovny živičných směsí v Milevsku: Studie proveditelnosti. CZ BIJO a .s., Praha.
- [4] ČERNÝ I. (2014): Aktualizovaná analýza rizik pro areál bývalé obalovny. VODNÍ ZDROJE, a.s., Praha.
- [5] DVOŘÁK V. (2015): Nanouliková sorbční kolona pro odstraňování PCB z vody, technická a provozní specifikace GEOTest, a.s., Brno.
- [6] LINHARTOVÁ J. (2000): Aktualizace analýzy rizika: pro areál společnosti STRABAG, a.s. v Milevsku. 1. KAP, spol. s r.o., Plzeň, 2000.
- [7] Geoportál: Mapy. Národního geoportálu INSPIRE [online]. Český úřad zeměměřický a katastrální, 2018 [cit. 2018-06-11]. Dostupné z: <http://geoportal.gov.cz/web/guest/map?openNode=MapList#>

INOVATIVNÍ REDUKTIVNÍ TECHNOLOGIE – ŘEŠENÍ KONTAMINACE TĚŽKÝMI KOVY?

Ivo Hlásenský¹, Jana Oborná², Ivo Medřík², Josef Kašlík²

¹⁾ Dekonta, a.s. Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, e-mail: hlasensky@dekonta.cz

²⁾ Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc

Úvod

Na mnoha lokalitách a v mnoha průmyslových areálech, historických i současně provozovaných, se lze setkat s výskytem specificky kontaminovaných vod. Jedná se o vody se sníženým až kyselým pH a současně se zvýšeným obsahem různých toxických kovů a metaloidů.

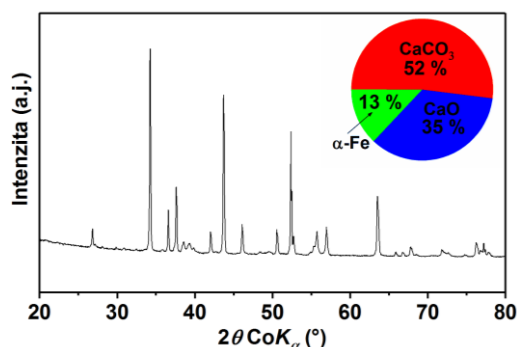
Pokročilá reduktivní technologie na bázi nulamocného nanoželeza, vyvinutá v rámci řešení projektu „Pokročilé nanotechnologie pro minimalizaci následků úniku nebezpečných chemických látek ohrožujících obyvatelstvo“, je cílena na řešení havarijních stavů způsobených právě tímto typem vod. Může se jednat zejména o průmyslové havárie, či autonehody, ale i o havarijní stavy vyvolané přírodními kalamitami.

Technologie je založena na kompozitním nanomateriálu s pracovním názvem LAC-74, který byl vyvinut v Regionálním centru pokročilých nanotechnologií a materiálů v Olomouci a testován ve společnosti Dekonta, a.s. na různých typech kontaminovaných vod.

Stručný popis technologie

Materiál „LAC-74“ obsahuje 52 hm. % CaCO_3 , 35 hm. % CaO a 13 hm. % nulamocného železa ($\alpha\text{-Fe}$). Základní vstupní surovina je vyrobena z odpadního materiálu - prekurzorem LAC-74 je zahuštěný odpadní kal z čistírny důlních vod s vysokým obsahem Fe^{3+} . Výsledný kompozit je upraven do podoby jemných granulí, pro snadné dávkování a aplikaci, je dlouhodobě stabilní a před aplikací není nutná žádná aktivace ani jiná příprava. V případě havárie lze materiál aplikovat obdobným způsobem, jako se aplikují např. sorbenty na ropné látky.

Graf 1: RTG difrakční záznam materiálu LAC-74 s patrnými difrakcemi odpovídajícími CaCO_3 (52 %), CaO (35 %) a $\alpha\text{-Fe}$ (13 %).

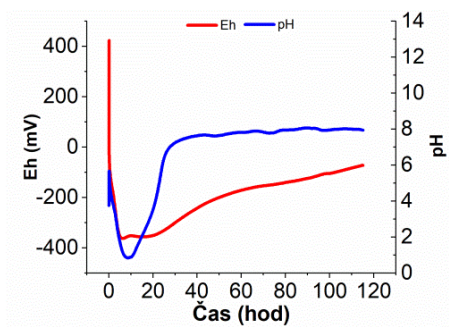


Obr. 1: LAC-74

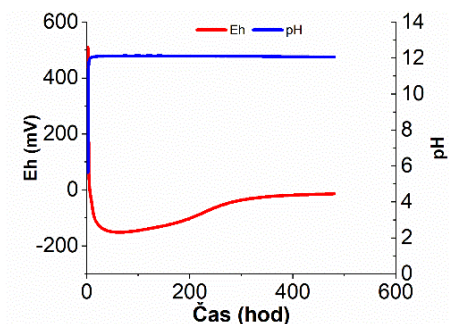
Vlivem působení LAC-74 dochází k neutralizaci kyselého vodného prostředí a současně k nastolení redukčních podmínek v roztoku. Výsledkem kombinace souběžně probíhajících reakcí (srážení, koprecipitace, redukce a sorpce) je eliminace většiny toxických kovů a části organických látek z roztoku. Kovy zůstávají pevně navázány na kal, který z roztoku rychle sedimentuje.

Pilotní testování technologie

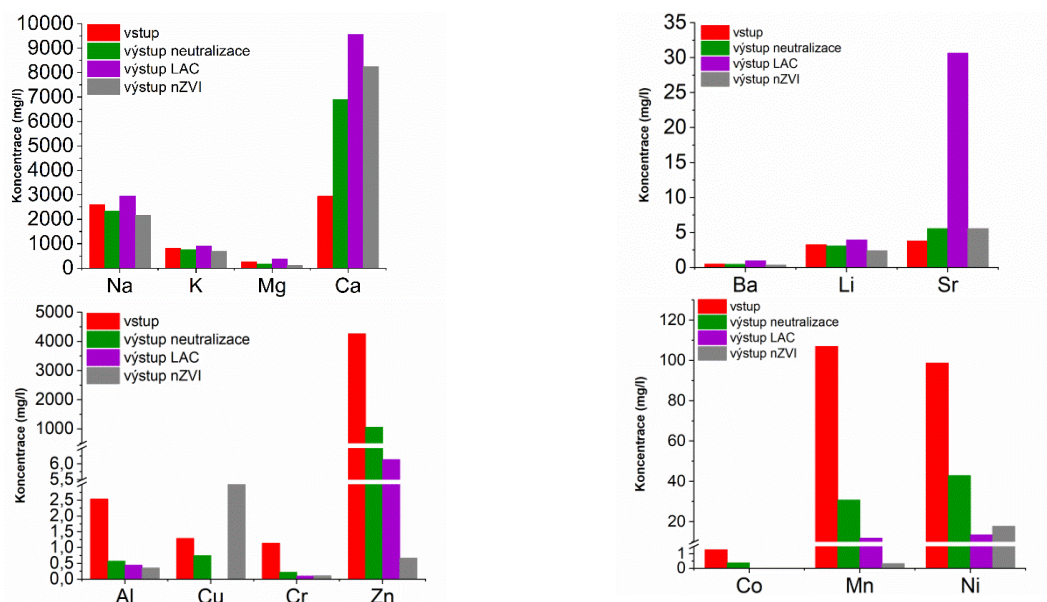
Graf 2: Průběh hodnot Eh a pH během testu za použití materiálu LAC-74 ($c = 35 \text{ g/l}$)



Graf 3: Testování materiálu LAC-74 ($c = 2 \text{ g/l}$) v destilované vodě



Graf 4: Výsledky pilotní zkoušky - grafy porovnávající účinnost testovaných procesů pro vybrané prvky



Pozn.: „výstup neutralizace“ – roztok po neutralizaci vápnem, 16 g/l

„výstup LAC“ – roztok po aplikaci LAC-74, 35 g/l

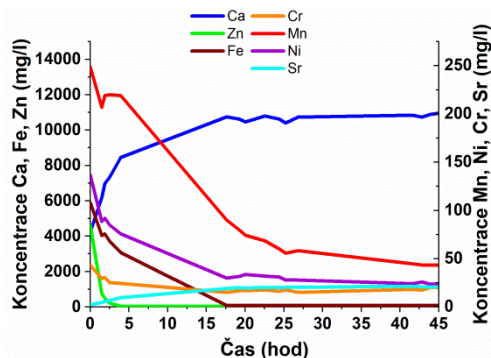
„výstup nZVI“ – roztok po neutralizaci vápnem (16 g/l) a redukci pomocí nZVI Nanofer Star (20 g/l)

Technologie byla nejprve úspěšně laboratorně testována na kyselých kontaminovaných vodách z různých lokalit. Pro vlastní pilotní poloprovozní zkoušku byla jako testovaná matrice zvolena voda z bývalé zemědělské provozovny, dodatečně historicky „obohacená“ o odpadní vody z elektrochemické výroby. K původně čistě organickému složení odpadu tak přibýly silné minerální kyseliny (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) a těžké kovy, mezi nimiž dominuje Fe a Zn. Výsledkem uvedených skutečností vznikl roztok s vysokým obsahem organického uhlíku (3,2 g/l), vysokým obsahem minerálních kyselin (pH 3,5–4), silnou mineralizací (obsah rozpuštěných látek 63 g/l) a vysokým obsahem kovů (až tisíce ppm). Voda byla uskladněna v bývalé silážní jámě, která pro skladování takto agresivní kapaliny nebyla konstruována.

Pilotní testování bylo provedeno v míchané nádrži o objemu 15 l. Do kontaminované vody byl přidán přípravek LAC-74 v množství 35 g/l. Po přidavku činidla LAC-74 dochází prakticky okamžitě k prudkému poklesu oxidačně-redukčního potenciálu (Eh) až na hodnoty kolem -400 mV, po proběhnutí reakcí (jednotky až desítky hodin) tato hodnota opět vzroste. Hodnoty pH bezprostředně po přidavku LAC-74 kolísají, během prvních minut až desítek minut dochází k intenzivnímu poklesu hodnoty pH. Po proběhnutí neutralizace roztoku dojde k ustavení rovnováhy a ustálení pH na hodnotě mezi 8–9. Hodnoty Eh permanentně stoupají i dlouho po proběhnutí hlavních reakcí a k ustavení Eh rovnováhy dojde až po desítkách či stovkách hodin, v závislosti na složení roztoku.

Hlavní reakce se uskuteční od okamžiku přidavku LAC-74 až do doby přibližně 30 hodin od počátku. Během této doby také dochází k vysrážení značného množství kalu, který po vypnutí míchání rychle sedimentuje na dně nádrže.

Graf 5: Změny koncentrací jednotlivých prvků v průběhu testu s materiálem LAC-74 (35 g/l). Analyzováno pomocí XRF spektrometru.



Během reakce byly průběžně měřeny a zaznamenávány hodnoty pH a Eh a měřena koncentrace prvků metodou rentgen-fluorescenční spektrometrie (XRF).

Po ustavení rovnováhy byla voda z nádrže odčerpána přes filtrační systém (velikost oka 40 μm) do prázdného rezervoáru. Ve vzorcích vody po reakci byl proveden základní chemický rozbor, včetně měření koncentrací organického uhlíku (TOC) a kovů. Z filtrů byly odebrány vzorky zachyceného kalu a po vysušení v nich byla metodou XRF měřena koncentrace kovů a zkoumány metodami RTG difraktoografie a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

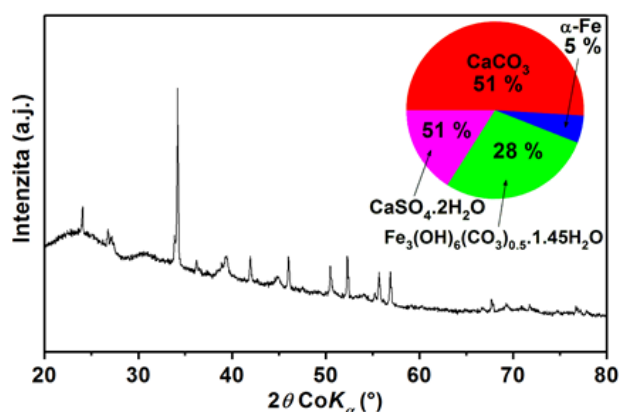
Pro porovnání účinnosti testovaného materiálu LAC-74 se stávajícími komerčně využívanými technologiemi byl souběžně prováděn test kontaminované vody s použitím reduktivního materiálu Nanofer Star (nulamocné nanoželezo, nZVI) a zkouška prosté neutralizace vápnem ($Ca(OH)_2$).

Výsledky a jejich diskuse

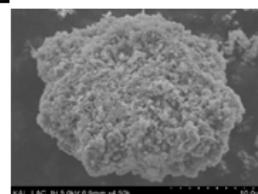
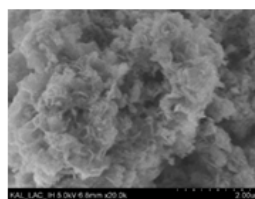
Tab. 1: Přehled změn základních chemických parametrů testované kontaminované vody vyvolaných reakcí s reduktivním přípravkem LAC-74.

parametr	jednotky	kontaminovaná voda	po aplikaci LAC-74 35 g/l
TOC	mg/l	3 150	2 660
TIC	mg/l	14.4	81.5
Ca	mg/l	2 934	10 151
Mg	mg/l	214	48.3
Na	mg/l	2 486	2 376
K	mg/l	785	742
NH ₄ ⁺	mg/l	0.60	1 520
NO ₂ ⁻	mg/l	< 0.05	0.92
NO ₃ ⁻	mg/l	1797	1 393
F ⁻	mg/l	3.24	5.85
PO ₄ ³⁻	mg/l	< 0.02	0.1
pH	-	3.50	8.8
RL	mg/l	62 528	57 795
Cl ⁻	mg/l	29 170	21 390
SO ₄ ²⁻	mg/l	4 487	1 898
vodivost	mS/m	2 400	2 440

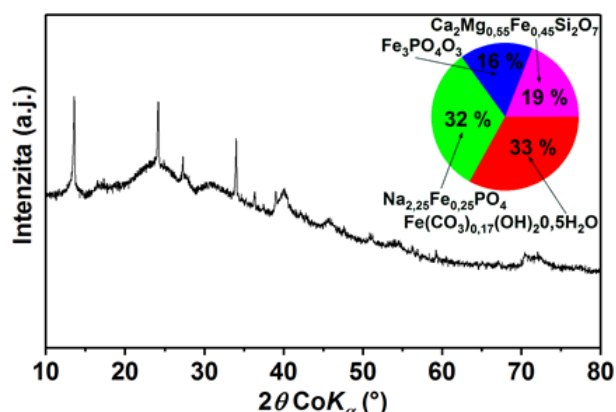
Výsledky analýz ukazují, že po 3–25 hodinách po aplikaci materiálu LAC-74 dochází k úplné eliminaci či významnému snížení koncentrací naprosté většiny kovů z původně silně kontaminované vody. Současně dochází k částečnému snížení koncentrace TOC a rozpuštěných látek (RL). Částečně klesá také koncentrace některých hlavních kationtů a aniontů (Mg²⁺, Na⁺, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻). Naproti tomu vzrůstá obsah vápníku, který je do roztoku vnášen jako součást materiálu LAC-74. Dále se zvyšuje koncentrace NH₄⁺ a F⁻. Po reakci s přípravkem LAC-74 sice voda nadále obsahuje velké množství rozpuštěných látek, je však již možné ji likvidovat v běžné ČOV bez nebezpečí kontaminace povrchových vod nebo čistírenského kalu toxickými kovy. Po reakci 15 l kontaminované vody s materiálem LAC-74 se z roztoku usadilo 0,66 kg kalu s vysokým obsahem kovů (z toho 0,53 kg bylo do vody přidáno v podobě materiálu LAC-74 a 0,13 kg kalu se reakcí vysráželo).



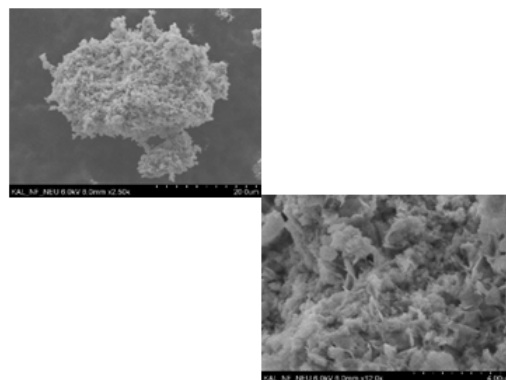
RTG difraktogram vzorku kalu, vzniklého po reakci testované matrice s materiálem LAC-74.



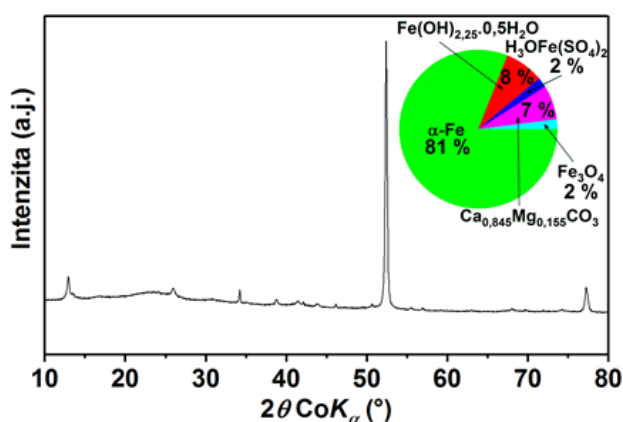
SEM snímky vzorku kalu, vzniklého reakcí materiálu LAC-74 (35 g/l) s testovanou kapalnou matricí.



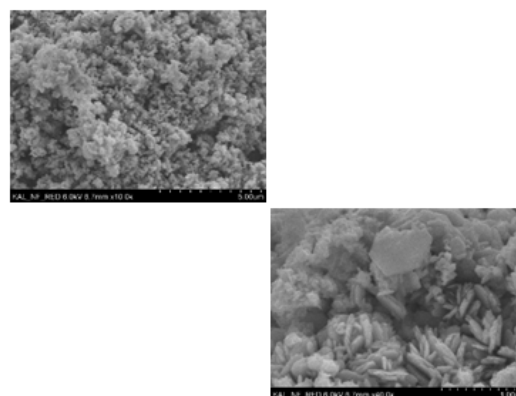
RTG difraktogram vzorku kalu, vzniklého po reakci testované matrice s $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



SEM snímky vzorku kalu, vzniklého neutralizací testované kapalně matrice vápnem (16 g/l).



RTG difraktogram vzorku kalu, vzniklého po reakci testované matrice s nZVI.



SEM snímky vzorku kalu, vzniklého po aplikaci nZVI (20 g/l) do roztoku neutralizovaného vápnem.

Obr. 2: Snímky a grafy po reakci

Závěr

Použitím kompozitního nanomateriálu LAC-74 bylo v jednom kroku dosaženo neutralizace roztoku a eliminace naprosté většiny přítomných kovů a dalších prvků z roztoku, který díky velmi nízkému pH a vysokému obsahu rizikových prvků i organického znečištění v minulosti odolával mnoha pokusům o dekontaminaci.

Aplikace materiálu LAC-74 je přitom velice snadná, bez nutnosti předchozí aktivace nebo přípravy suspenze. Rovněž oddělení vzniklého kalu od roztoku po proběhnutí reakce je poměrně snadné a efektivní a oddělený kal je možné odvodnit běžně používanými technikami.

Kal přitom obsahuje vysoké obsahy kovů (v jednotkách až desítkách procent), lze o něm tedy uvažovat jako o druhotné surovině.

Porovnáním tří různých dekontaminačních postupů (neutralizace, neutralizace s následnou aplikací suspenze nZVI, samotná aplikace materiálu LAC-74) vychází materiál LAC-74 nejlépe zejména díky snadné a rychlé manipulaci. Proto by mohl kompozitní nanomateriál LAC-74 nalézt uplatnění při likvidaci ekologických havárií, kdy je rozhodující rychlost a efektivita zásahu.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory grantu „Pokročilé nanotechnologie pro minimalizaci následků úniku nebezpečných chemických látek ohrožujících obyvatelstvo“ č. VI20162019017 podpořeného MVČR.

PRAKTICKÉ SKÚSENOSTI VYUŽITIA POKROČILÝCH OXIDAČNÝCH PROCESOV PRI PILOTNOM TESTOVANÍ TECHNOLOGIE NA ČISTENIE HETEROGÉNNEJ ZMESI KONTAMINANTOV V PODZEMNÝCH VODÁCH

Michaela Borošová, Andrej Machlica, Vladimír Keklák, Martin Kolesár

DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., Odeská 49, 821 06 Bratislava, e-mail: slovensko@dekonta.com

Abstrakt

V práci sme sa zamerali na výber vhodných technologických postupov na odstránenie výrazne heterogénneho skládkového znečistenia podzemnej vody na lokalite skládky chemického odpadu v mestskej časti Bratislava - Vrakuňa. Pri voľbe technologického konceptu sa prihliadalo najmä na efektivitu odstránenia kontaminantov a súčasne aj na jeho ekonomickú rentabilitu.

Na lokalite bolo identifikovaných vyše 920 chemických zlúčenín, z ktorých väčšinový podiel predstavuje organické znečistenie, najmä pesticídy a chlórované zlúčeniny. Jednotlivé separačné stupne boli navrhnuté tak, aby bolo zabezpečené min. 90% odstránenie pôvodnej koncentrácie všetkých kontaminantov.

Na dosiahnutie požadovaného stupňa prečistenia vôd bol zvolený viacstupňový technologický proces. V rámci optimalizácie bol sledovaný vplyv viacerých parametrov determinujúcich proces čistenia.

Počas prebiehajúcich laboratórnych testov sa ukázala ako najväčšia nevýhoda technológie nešpecifickosť oxidačnej reakcie, kedy dochádza ku oxidácii prirodzených zložiek prostredia, to sú tzv. necieľové látky, hlavne humínové a anorganické látky, za súčasného nárastu spotreby oxidačného činidla.

Vzhľadom k atypickej situácii na lokalite je pomerne náročné jednoznačne identifikovať všetky prebiehajúce procesy v skúmanej heterogénnej zmesi látok. Tento príspevok sumarizuje niekoľko zistení, s ktorými je potrebné rátať pri praktickej aplikácii technológie chemickej oxidácie na kontaminovaných vzorkách s vysokým obsahom perzistentných látok počas testov na jednotke poloprevádzkových rozmerov.

Úvod

Metódy pokročilých oxidačných procesov (z angličtiny advanced oxidation processes AOP) sú v súčasnosti opäť často diskutovanou a študovanou témou. Jedným z hlavných dôvodov je schopnosť systému rozkladať perzistentné resp. ťažko degradovateľné zlúčeniny, ktoré sa vzhľadom k súčasným postupom vyskytujú v odpadových, povrchových a podzemných vodách stále častejšie a vo väčších koncentráciách. Prioritne sa na úpravu odpadných alebo skládkových vôd využívajú biologické metódy, vzhľadom na ich nižšie investičné a prevádzkové náklady. Priemerne menej ako 5 \$/m³ v porovnaní s procesmi oxidačno-redukčnými, kde sa náklady pohybujú okolo 10 \$/m³. Pre biologický stupeň je však zvyšujúci sa obsah perzistentných látok rozhodujúci. Mikroorganizmy majú obmedzenú schopnosť odstraňovania takýchto látok, pričom vysoké koncentrácie na nich pôsobia inhibične. Podobne je to aj v prípade použitia aktívneho uhlia. Vysoký obsah ťažko degradovateľných látok, hlavne vysokopolárnych látok, nie je schopné aktívne uhlie prípadne iný sorbent pohltiť. Vo vzorkách skládkovej vody sa nachádza 10–15 % organickej hmoty, ktorá sa na kolóne nezachytí. V tejto súvislosti predstavujú AOP zaujímavý variant predúpravy vôd s následným napojením na biologický prípadne iný stupeň. V našej práci sme sa zamerali na čo najvyššiu účinnosť odstraňovania kontaminantov pomocou AOP. Na základe úspešných experimentálnych meraní v laboratórnom merítku bolo naším cieľom extrapolovať dosiahnuté výsledky na poloprevádzkovú technológiu.

Materiál a metodika práce

Rozklad látok bol zabezpečovaný kombináciou fyzikálno-chemických metód UV / H₂O₂. Ako zdroj vody bola použitá skládková voda z lokality Vrakuňa (skládky CHZJD). Technologický systém pozostáva z 3 hlavných celkov, a to:

- Aerácia,
- Fotooxidácia,
- Sorpcia na aktívnom uhlí. Pričom každý krok pracoval vo vsádzkovom režime.

Aerátor: V jednom testovacom kole sme pracovali s objemom vody 200 l, vzhľadom na maximálny možný pracovný objem UV reaktora. Zdržná doba kvapaliny v aerátore bola testovaná v intervaloch 20–60 minút. Prietok vzduchu bol nastavený na 170 l/min.

Fotoreaktor: Je tvorený trubicou z kremenného skla, cez ktoré preniká emitujúce UV žiarenie. Ako oxidačné činidlo bol použitý 35 %-ný peroxid vodíka, ktorý sa po osvetlení UV žiarením následne rozkladal za tvorby voľných radikálov reagujúcich s perzistentnými a inými látkami. Testovaných bolo viacero možných koncentračných kombinácií. Jedným z testovaných riešení bolo aj nastavenie technológie na počiatočné množstvo privádzaného peroxidu vodíka v pomere 10 ml peroxidu vodíka na 1 l čistenej vody, tak uvádzajú autori predchádzajúcich laboratórnych meraní (Ottis J., 2017). Celkový cirkulačný prietok zariadením bol 200 l/hod.

Celkovo boli testované viaceré varianty pokusov na UV jednotke:

- A: Sledovanie množstva privádzaného peroxidu vodíka na rozklad kontaminantov s cieľom minimalizácie jeho množstva. Prítok H_2O_2 v rozsahu 250 ml – 1 200 ml/hod na 200 l čistenej vody.
B: Zrýchlenie rozkladu peroxidu vodíka pridaním Fe katalyzátora s celkovým povrchom 0,5 – 2,5 m².
Bod B bolo nutné realizovať kvôli zlému rozkladu látok pri pokusoch uvedených v bode A.

Adsorbér obsahuje aktívne uhlie o frakcii 8 mm. Do systému bol zaradený na zaistenie koncentrácie kontaminantov pod limity stanovené smernicou MŽP-SR (MŽP SR 2015, č.1/2015-7) a taktiež z dôvodu ekonomickej rentability. Systém fotooxidácie bol použitý prednostne predovšetkým k významnému zníženiu obsahu kontaminantov za stavu prijateľných nákladov.

Odber vzoriek bol realizovaný po každom technologickom stupni. V prípade fotoreaktora v časových intervaloch 15, 30, 60, 90, 120 min volených na základe predchádzajúcich laboratórnych meraní. Odobrané vzorky boli analyzované akreditovaným laboratóriom ALS Czech Republic, s.r.o.

Výsledky

Na základe predchádzajúcich laboratórnych testov sa potvrdila schopnosť vyššie uvedeného systému odstrániť kontaminanty skládkového znečistenia pod stanovené limity. Pri testovaní uvedenej vody v technologickom koncepte poloprevádzkových rozmerov systém nevykazoval porovnateľné výsledky s experimentálnymi testami.

Problémy, ktoré sa vyskytli pri testovaní boli:

1. Chemická analýza vzoriek podzemnej vody ukázala výrazné rozdiely jednotlivých parametrov pri každom novom začerpaní vody z vrtu, čo reflektuje značný heterogénny charakter znečistenia. Zmena zloženia je uvedená v tabuľke 1, cez parameter TOC. Zmena koncentrácie a zastúpenia jednotlivých zložiek zmesi bola podmienená klimatickými podmienkami a rozkyvom hladín podzemných vôd, čo viedlo k výraznému predĺženiu doby fotooxidácie. Z tohto pohľadu predstavuje nešpecifickosť oxidačnej reakcie významný problém, kedy dochádza ku oxidácii prirodzených zložiek prostredia, to sú necieľové látky, hlavne humínové a anorganické látky, za súčasného nárastu spotreby oxidačného činidla.

Tab. 1: Množstvo TOC na vstupe do technológie

Dátum odberu	10. 2018	11. 2018	12. 2018	1. 2019	4. 2019
TOC na vstupe	20	25,5	32,1	30,2	46,5

2. Prítomnosť väčšieho množstva humínových látok a micíel spôsobovala problémy pri upchávaní citlivých častí technológie, čím bolo udržanie prietoku na konštantnej úrovni veľmi problematické.
3. Vzhľadom k bodu 1 a 2, nedošlo pri fotooxidácii k požadovanému rozkladu látok v predpokladanom čase 120 minút, vid' obrázok 1. Oxidácia látok bola iba čiastočná, teda zmena TOC bola prakticky nulová. Pri porovnaní parametrov TOC a CHSK, vid' tabuľka 2, bol ich pomer výrazne vysoký v niektorých prípadoch viac ako 30-násobne, čo poukazuje na prednostný rozklad anorganickej hmoty pred organickou.

4. Pomalý rozklad peroxidu vodíka spôsobený inhibítormi rozkladu ako napr. anorganické kyseliny a i. látky prítomné vo vode. Úplný rozklad peroxidu vodíka v pomere 1l na 100l čistenej vody prebehol až po 27 hodinách od spustenia UV jednotky, obrázok 1.

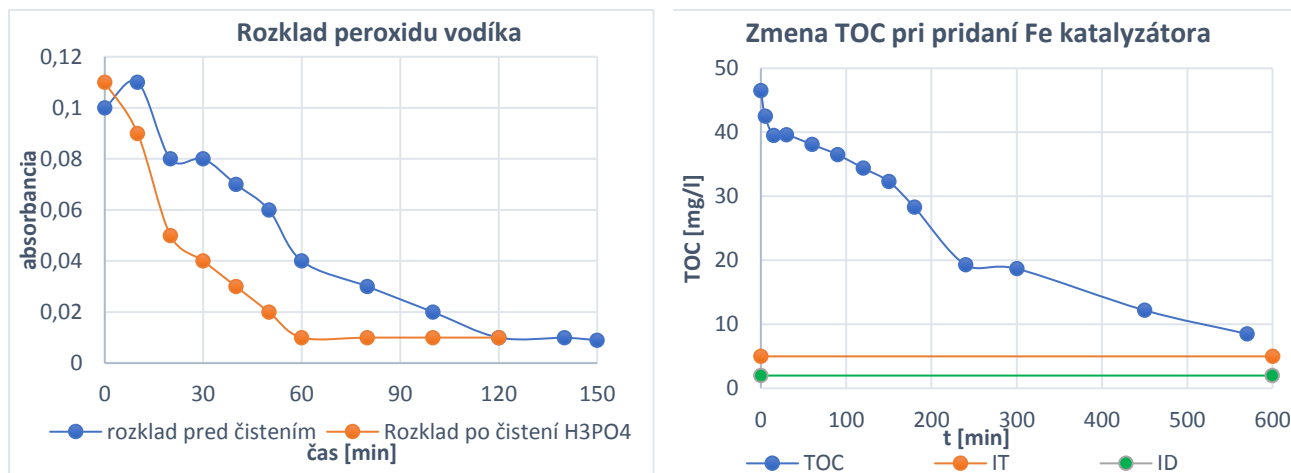


Obr. 1: Zmena TOC pri fotooxidácii, zľava pri trvaní 120 min a zprava pri čase 27 hodín- až do úplného rozkladu peroxidu vodíka. ID predstavuje hodnotu indikačného kritéria 5 mg/l.

Tab. 2: Zmena pomeru CHSK a TOC počas prebiehajúcej fotooxidácie

Čas [hod]	3	6	9	12	15	18	21	24	27
Pomer CHSK : TOC	34	42	71	2	17	1	1	1	1

5. Rozklad látok je podmienený prestupom emitovaného UV žiarenia. Účinnosť systému výrazne klesá už po 2 cykloch. Prečistenie fotoreaktora sa ukázalo byť jedným z kľúčových faktorov. Na sledovanie rýchlosti rozkladu H_2O_2 bol použitý roztok o koncentrácii 0,005 mol/l. Po prečistení reaktora sa rozklad H_2O_2 zrýchlil dvojnásobne.



Obr. 2: Rýchlosť rozkladu peroxidu vodíka, vľavo. Závislosť TOC pri rozklade kontaminantov s použitím Fe katalyzátora, vpravo.

6. Pridaním Fe katalyzátora došlo k výraznému zrýchleniu procesu, no doba fotooxidácie bola napriek tomu vysoká 9,5 hod. Počas tejto doby sa podarilo odstrániť 91 % pôvodného obsahu kontaminácie, avšak nepodarilo sa dosiahnuť predpísané limity.

Záver

Z výsledkov chemickej fotooxidácie je zrejmé, že využitie AOP ako samostatného technologického stupňa nie je ekonomicky rentabilné. Nešpecifickosť chemickej oxidácie so vzrastajúcou koncentráciou kontaminantov výrazne znižuje efektivitu tohto procesu. Proces však účinne rozkladá zmes skládkového znečistenia.

V prípade súčasného vysokého obsahu anorganických kontaminantov vo vzorkách ako aj perzistentných HCH izomérov, veľmi obmedzene degradovateľných v systéme UV / H₂O₂, je vhodné doplnenie technológie o redukčný stupeň zaradený pred fotojednotkou.

Vo vodách s vysokým obsahom micel a humínových látok je vhodné vzorku prefiltrovať, čím sa zníži ich celkové množstvo a v menšej mierne tiež početnosť údržieb technológie.

Literatúra

- [1] CHIDAMBARA RAJ C.B., QUEN HAN LI (2005): Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statical technique, Singapore.
- [2] OTTIS J. (2017): Ověření metod dekontaminace skádkové vody z lokality Vrakuňa – I. etapa, IPR Aqua, Praha.
- [3] OTTIS J. (2017): Ověření metod dekontaminace skádkové vody z lokality Vrakuňa – II. etapa, IPR Aqua, Praha.

VYUŽITÍ VYTĚŽENÝCH SEDIMENTŮ K PRODUKCI INOVATIVNÍCH SUBSTRÁTŮ A TECHNOSOLŮ PRO ROSTLINNÉ ŠKOLKY A REKULTIVACE – PROJEKT EU LIFE AGRISED

Karel Waska, Monika Heřmánková, Vít Paulíček, Vojtěch Vašíček, Miroslav Minařík
EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, e-mail: eps@epsbiotechnology.cz

Souhrn

Ko-kompostování sedimentů a biomasy povede ke vzniku pěstitelských substrátů charakterizovaných vysokým obsahem živin, kvalitní strukturou, vysokou zádržností vody a významnou biologickou aktivitou. Tyto substráty budou alternativou pro tradiční substráty, jako jsou rašelina či dřeň z kokosových vláken. Využitím vytěžených sedimentů bude zároveň naplněn princip trvale udržitelného rozvoje ŽP – bude využit odpadní produkt bohatý na makronutrienty a zároveň budou ušetřeny stávající přírodní zdroje substrátů, které je nutno těžít. Vyvinuté substráty a technosoly budou přísně hodnoceny z hlediska jejich bezpečnosti pro ekosystémy a lidské zdraví. U pokusných rostlin – (Blýskalka Fraserova (*Photinia x fraseri*) a Kalina modroplodá (*Viburnum tinus*) – pěstovaných na substrátech z ko-kompostovaných sedimentů a na technosolech bude sledována a vyhodnocena rostlinná produkce a vitalita po dlouhodobém/víceletém pěstování. Socio-ekonomická analýza a Analýza životního cyklu (LCA) budou zaměřeny na zavedení inovativních růstových substrátů a technosolů AGRISED do praxe komerčních zahradnictví a rekultivačních projektů. Jedním z cílů projektu rovněž bude odstranění legislativních překážek praktického využití navržených postupů AGRISED a obecné zvýšení veřejného povědomí a mínění o recyklaci sedimentů využitelných pro zemědělství. Detailní informace o projektu viz www.lifeagrised.com.

Klíčová slova: sediment, biomasa, ko-kompostování, pěstební substrát, zahradnictví, rekultivace, parky, trvale udržitelný rozvoj ŽP, EU Life, AGRISED, LIFE17 ENV/IT/000269

Úvod

Program LIFE byl založen v r. 1992 k financování projektů nejen v členských státech Unie, ale i v některých kandidátských a sousedních zemích. Podporuje projekty v oblasti ochrany přírody a krajiny, životního prostředí a klimatu. V počátcích byla hlavním tématem prevence ztráty biodiverzity. Vznikly druhové koridory a městská přírodní stanoviště, byla zavedena opatření k přizpůsobení se změnám klimatu, podpořily se ekosystémové služby a přispělo se ke zvýšení informovanosti podniků o významu biodiverzity. Přes 100 projektů financovaných z programu LIFE řešilo výskyt invazivních druhů v ekosystémech EU, například norka amerického, křídlatku japonskou a nepůvodní druhy raků. V současné době probíhá 5. etapa programu EU life s hlavními tématy ochrana přírody, krajiny, životního prostředí a ochrana klimatu (období 2014–2017 a 2018–2020). Primárně se jedná o praktické projekty zaměřené na demonstraci eko-inovativních technologií v reálných podmínkách a jejich aktivní zavádění do praxe, trhu a legislativy EU. Součástí realizace jsou osvětové informační kampaně velkého rozsahu zaměřené na koncového uživatele a státní správu. Cílem projektu AGRISED je představit kompostované sedimenty a zeminy po rekultivaci (tj. technosoly) jako optimální substráty pro produkci v rostlinných školkách a při obnově bývalých průmyslových areálů či pro údržbu městské zeleně. Řešitelský tým se skládá celkem z šesti partnerů, z toho pět pochází z Itálie a jeden z České republiky. Členy jsou univerzita, výzkumný ústav, dvě biotechnologické firmy, zemědělsko-pěstitelský podnik a rodinné zahradnictví. Projekt byl zahájen v říjnu 2018 a bude ukončen v září 2021.

Demonstrační aktivity projektu AGRISED

Nejprve bude v Itálii odtěženo 10 m³ modelového nekontaminovaného sedimentu. Tento sediment bude podroben ko-kompostování s definovanou biomasou dle receptury AGRISED, tak aby bylo zajištěno vhodné složení výsledného produktu. Ko-kompostován bude sediment a biomasa v objemových poměrech 3:1, 1:1, a 1:3. Výsledné produkty ko-kompostování budou charakterizovány rozsáhlým souborem laboratorních analýz. Na vyrobených pěstebních substrátech ze sedimentu a na kontrolním substrátu budou paralelně v Itálii a České republice pěstovány dva druhy modelových

okrasných rostlin: Blýskalka Fraserova (*Photinia x fraseri*) a Kalina modroplodá (*Viburnum tinus*). Porovnávána bude úspěšnost pěstování testovacích rostlin v podmínkách středomořského a středoevropského klimatu a vhodnost vyrobených substrátů pro rostlinné školky a rekultivace průmyslové a městské krajiny. Paralelními testy bude ověřována opakovatelnost a přenositelnost testovaného postupu, což je důležitým faktorem pro úspěšný vstup na evropský trh pěstebních substrátů. Základním hlediskem pro hodnocení realizovaných experimentů však bude zaměření na sociálně-ekonomické aspekty opětovného využití sedimentů a trvale udržitelný rozvoj životního prostředí.

Monitoring a laboratorní metody využívané v projektu AGRISED

Obsah živin i potenciálních kontaminantů modelového sedimentu bude sledován rozsáhlým souborem fyzikálních a chemických analýz. Podrobně bude charakterizována i mikroflora přítomná v sedimentu, včetně sledování její aerobní biologické aktivity. Kvalita biomasy použité pro ko-kompostování bude, kromě dodržení skladby dle receptury AGRISED, sledována i na obsah potenciálních kontaminantů. Výsledné produkty ko-kompostování = pěstební substráty, budou podrobeny fyzikálním, chemickým a mikrobiologickým analýzám zahrnujícím stanovení koncentrací živin, huminových látek, stupně humifikace, skladbu a aktivitu mikrobiální komunity, pH, objemovou hustotu, celkovou pórovitost a kvantifikaci anorganických a organických polutantů. Zařazeno bude i ekotoxikologické posouzení. U testovaných rostlin bude sledována a vyhodnocena rostlinná produkce a vitalita po dlouhodobém pěstování.

Plánované výstupy projektu AGRISED

- 1) Ko-kompostování sedimentů a biomasy povede ke vzniku pěstibelských substrátů charakterizovaných vysokým obsahem živin, kvalitní strukturou, vysokou zádržností vody a významnou biologickou aktivitou. Tyto substráty budou alternativou pro tradiční substráty, jako jsou rašelina či dřeň z kokosových vláken.
- 2) Využitím vytěžených sedimentů bude naplněn princip trvale udržitelného rozvoje životního prostředí – bude využit odpadní produkt bohatý na makronutrienty a zároveň budou ušetřeny stávající přírodní zdroje substrátů, které je nutno těžít.
- 3) Vyvinuté substráty a technosoly budou přísně hodnoceny z hlediska jejich bezpečnosti pro ekosystémy a lidské zdraví.
- 4) U pokusných rostlin pěstovaných na substrátech z ko-kompostovaných sedimentů a na technosolech bude sledována a vyhodnocena rostlinná produkce a vitalita po dlouhodobém/víceletém pěstování.
- 5) Socio-ekonomická analýza a analýza životního cyklu (LCA) budou zaměřeny na zavedení inovativních růstových substrátů a technosolů AGRISED do praxe komerčních zahradnictví a rekultivačních projektů.
- 6) Realizační konsorcium projektu AGRISED podnikne kroky nezbytné k překonání eventuálních legislativních překážek praktického využití navržených postupů AGRISED v zemích EU.

Poděkování

Projekt AGRISED (**LIFE17 ENV/IT/000269**) je podporován z prostředků EU v rámci programu EU Life.

Acknowledgement: Project AGRISED (**LIFE17 ENV/IT/000269**) has been funded by EU within the EU life program.

ZLEPŠENÍ PÉČE O PŮDU POMOCÍ BIOAKTIVÁTORU ZALOŽENÉHO NA PŘEPRACOVÁNÍ HNOJE Z DRŮBEŽÁREN – PROJEKT EU LIFE POREM

Monika Heřmánková, Karel Waska, Petr Beneš, Vlastimil Pištěk, Miroslav Minařík

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

Souhrn

Projekt demonstruje zlepšení vlastností degradovaných půd pomocí aplikace bioaktivátoru POREM, vyrobeného přepracováním drůbežího hnoje. Porovnávány jsou výsledky pilotních testů ze tří typů degradovaných půd: semiaridní půdy v regionech Murcia (Španělsko) a Apulie (Itálie) a vyčerpané půdy/úhory v Česku v okolí Uherského Hradiště. Projekt si klade za cíl podpořit obecné povědomí o popsané technologii pořádáním technických seminářů a workshopů. K tomuto účelu budou v průběhu celého projektu využívána všechna dostupná informační média s působností na místní, národní i evropské úrovni. K zásadním úkolům projektu patří 1) poskytnut veřejné správě dostatek relevantních informací pro optimalizaci legislativních předpisů a norem týkajících se obnovy půdy, 2) podílet se na uvádění těchto norem do praxe a 3) najít a zapojit všechny relevantní zainteresované strany a propojit společenské, environmentální i ekonomické aspekty pro podporu aktivního zlepšování vlastností půd. Detailní informace o projektu viz www.lifeporem.it.

Klíčová slova: drůbeží hnůj, bioaktivátor, hnojivo, vyčerpaná půda/úhor, zavádění do praxe/implementace, opakovatelnost, trvale udržitelný rozvoj ŽP, EU Life, POREM, LIFE17 ENV/IT/000333

Úvod

Program LIFE byl založen v r. 1992 k financování projektů nejen v členských státech Unie, ale i v některých kandidátských a sousedních zemích. Podporuje projekty v oblasti ochrany přírody a krajiny, životního prostředí a klimatu. V počátcích byla hlavním tématem prevence ztráty biodiverzity. Vznikly druhové koridory a městská přírodní stanoviště, byla zavedena opatření k přizpůsobení se změnám klimatu, podpořily se ekosystémové služby a přispělo se ke zvýšení informovanosti podniků o významu biodiverzity. Přes 100 projektů financovaných z programu LIFE řešilo výskyt invazivních druhů v ekosystémech EU, například norka amerického, křídlatku japonskou a nepůvodní druhy raků. V současné době probíhá 5. etapa programu EU life s hlavními tématy ochrana přírody, krajiny, životního prostředí a ochrana klimatu (období 2014–2017 a 2018–2020). Primárně se jedná o praktické projekty zaměřené na demonstraci eko-inovativních technologií v reálných podmínkách a jejich aktivní zavádění do praxe, trhu a legislativy EU. Součástí realizace jsou osvětové informační kampaně velkého rozsahu zaměřené na koncového uživatele a státní správu. Cílem projektu POREM je demonstrovat vhodnost aplikace inovativních nízko-nákladových technologií pro zlepšení vlastností půd s nízkým obsahem organických látek a umožnit efektivnější péči o půdy v polopouštních oblastech. Konkrétně se projekt zaměřuje na zdůraznění využitelnosti drůbežího hnoje přepracovaného dle evropského patentu EP 1314710. Jedná se o novou technologii svým významem přesahující běžné hnojení, která novým způsobem využívá drůbeží mrvu, obvykle klasifikovanou jako dále nevyužitelný zemědělský odpad. Řešitelský tým se skládá celkem z šesti partnerů, z toho tři pochází z Itálie, dva ze Španělska a jeden z České republiky. Členy jsou dvě technologicko-výzkumné agentury, výzkumný ústav, biotechnologická firma, zemědělsko-potravinářský podnik a start-up. Projekt byl zahájen v říjnu 2018 a bude ukončen v září 2021.

Demonstrační aktivity projektu POREM

Drůbeží hnůj bude přepracován na bioaktivátor POREM pomocí přídatku enzymů dle receptury evropského patentu EP 1314710. Pilotní testy na reálných lokalitách s aktivátorem POREM budou realizovány podle stejného postupu ve 3 evropských zemích a ve třech různých klimatických podmínkách (Itálie, Španělsko, Česko). Výsledky budou vyhodnoceny a porovnány. Na každé testovací lokalitě bude zpracováno stejné množství drůbežího hnoje z místní drůbežárny podle stejného protokolu. Celkem 12 t drůbežího hnoje bude smícháno se 45 kg enzymaticky bohatého rostlinného přípravku VAP (Vegetable Active Principles) a upraveno do 3 homolů po 4 tunách. Takto

ošetřené homole budou po dobu 120 dní ponechány maturaci pod přístřeškem, během níž budou podrobně monitorovány emise metabolických plynů. Vzorke kontrolující průběh transformace slepičího hnoje pro laboratorní analýzy budou odebírány 30. den, 60. den, 120. den. Vyvrálý bioaktivátor POREM bude aplikován na výzkumné pole/úhor o celkové ploše 1 ha rozdělené na 4 stejné sektory. První sektor bude bezzásahový s funkcí kontroly, na další sektory budou aplikována různá množství bioaktivátoru – 1 díl, 1,5 dílu a 3 díly. Bioaktivátor bude ihned zaorán do půdy do hloubky 30 cm. Na všechny sektory testovacího pole bude vyseta/osázena běžná zemědělská plodina v souladu s osevním plánem. Vliv bioaktivátoru POREM na testovací rostliny pěstované v jednotlivých sektorech bude vyhodnocen a porovnán. Pro zlepšení možností uplatnění aktivátoru POREM na trhu bude rovněž testována možnost jeho peletizace.

Monitoring a laboratorní metody využívané v projektu POREM

U drůbežího hnoje pro přípravu bioaktivátoru POREM budou sledovány fyzikální, chemické a mikrobiologické charakteristiky. Obdobně budou stanoveny fyzikální, chemické a mikrobiologické agrochemické charakteristiky půdy z testovacího pole/úhory před aplikací bioaktivátoru POREM a po pěstební sezóně. U testovacích rostlin pěstovaných na poli s různými dávkami bioaktivátoru POREM bude hodnocen habitus rostlin a výnos plodin. Plánované fyzikálně-chemické analýzy a stanovení budou zahrnovat pH, obsah vlhkosti, salinitu, celkový organický uhlík, uhlík rozpustný ve vodě, nutrienty (N, P, K, Ca, S), mikronutrienty (B, Cu, Zn, Mn...), metabolické plyny - CO₂, CH₄, NH₃,... V souboru mikrobiologických analýz jsou zahrnuty následující parametry: celková biodiverzita stanovena pomocí PLFA, mikrobiální populace – kultivační a fluorescenční metody, respirační testy, aktivátory rostlinného růstu stanovené jako IAA a GA, enzymatická aktivita vztažená na cykly C, N, P. Mezi plánované fyzikální metody pro charakterizaci struktury a textury zkoumaných pevných matric byly zařazeny termogravimetrická analýza (TGA), rentgenová difraktometrická analýza (XRD) a skenovací elektronová mikroskopie-elektronově disperzní spektroskopie (SEM-EDS).

Plánované výstupy projektu POREM

- 1) Demonstrovat zlepšení vlastností půdy po aplikaci aktivátoru POREM vyrobeného přepracováním drůbežího hnoje. Porovnány budou výsledky pilotních testů ze tří typů degradovaných půd: semiaridní půdy v regionech Murcia (Španělsko) a Apulie (Itálie) a vyčerpané půdy/úhory v Česku v okolí Uherského Hradiště.
- 2) Podpořit obecné povědomí o popsání technologii pořádáním technických seminářů a workshopů. Zároveň budou k tomuto účelu v průběhu celého projektu využívána všechna dostupná informační média s působností na místní, národní i evropské úrovni.
- 3) Poskytnout veřejné správě, zabývající se environmentální problematikou, dostatek relevantních informací pro optimalizaci legislativních předpisů a norem týkajících se obnovy půdy a následně se podílet na projektech uvádějících tyto normy do praxe.
- 4) Najít a zapojit všechny relevantní zainteresované strany, propojit společenské, environmentální i ekonomické aspekty pro podporu aktivního zlepšování vlastností půd.

Poděkování

Projekt POREM (LIFE17 ENV/IT/000333) je podporován z prostředků EU v rámci programu EU Life.

Acknowledgement: *Project POREM (LIFE17 ENV/IT/000333) has been funded by EU within the EU life program.*

NANOVLÁKENNÉ STRUKTURY A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Martina Siglová¹, Petr Beneš¹, Jiří Kamas¹, Vít Paulíček¹, Richard Ježdík¹, Robert Hovorič²

¹⁾ EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, e-mail: eps@epsbiotechnology.cz

²⁾ EPS Slovensko, s.r.o., Vlčkovce 110, 919 23 Vlčkovce, e-mail: eps@epsslovensko.sk

Úvod

Společnost EPS biotechnology, s.r.o. se společně s vědeckým týmem z TU Liberec dlouhodobě zabývá aplikačním potenciálem nanovláknenných struktur v biotechnologických oborech. V nedávné minulosti byl úspěšně dokončen společný vědecko-výzkumný projekt s akronymem CARRIER, který měl ambice uplatnit nanomateriály v oblasti analyticko-diagnostické, technologické a konzervační a jeho snahou bylo posunout stav dosavadního poznání i úroveň stávajících technických řešení o krok dopředu. Výsledky tohoto projektu se v současné době využívají ve firemní praxi. Výstupy výše uvedeného projektu plně potvrdily předpoklady, které stály před několika lety u jeho zrodu. Aplikační potenciál materiálových nanotechnologií je enormní, v kombinaci s biotechnologickými procesy, mikrobiologií a dalšími příbuznými obory se skutečně nabízí soubor řešení s výrazným uplatněním v mnoha oblastech. Vedle toho řešení projektu CARRIER napomohlo determinovat novou vědecko-výzkumnou příležitost, v níž stejný autorský kolektiv v současnosti pokračuje v rámci řešení navazujícího projektu s akronymem STERIL. Ten se tematicky se zaměřuje na problematiku mikrobiologické čistoty nanotechnologických materiálů, čímž by se měla otevřít cesta k dalšímu počtu aplikací i v náročnějších oborech a oblastech vyžadujících velmi čisté materiálově pokročilé povrchy např. v medicíně, farmacii či potravinářství.

Klíčová slova:

Nanovláknena, biotechnologie, dekontaminace, sterilizace, výzkum, praktické využití

Nanovláknenné nosiče a sanační technologie

Aplikační spektrum nanomateriálů v oblastech sanačních technologií a blízké příbuzných oborech je velmi rozsáhlé. V rámci projektu CARRIER bylo dosaženo celé řady výsledků, z nichž vyplynula pozitivita využití nanonosičů zejména v následujících oblastech:

- a) **Analyticko – diagnostická oblast** – kdy byl nanovláknenný nosič použit ve formě náplně pasivního vzorkovače při dlouhodobém monitoringu kontaminovaných lokalit. Nanovláknenné nosiče byly umístěny v reálných systémech (vrty, kontaminovaná horninová prostředí, povrchové vody), s různými typy znečištění (BTEX, CIU) po dobu několika měsíců. V průběhu této doby došlo k vazbě mikroorganismů vyskytujících se v přirozeném prostředí na materiál nosiče a k tvorbě biofilmu, tak jak bylo pro místní podmínky typické. Poté byly nosiče z reálného prostředí vyjmuty, prozkoumány a některé z nich rovněž zakonzervovány (viz níže). Takto zachycené mikroorganismy podaly mnohem lepší a detailnější obraz o reálném stavu sledované lokality z hlediska jejího mikrobiálního osídlení a zároveň umožnily i bližší prostudování vzájemného vztahu jednotlivých mikrobiálních skupin nejen mezi sebou, ale i ve vztahu k podmínkám lokality a typu kontaminace. Na obrázku 1 je vyfotografována patrona s nanovláknennou náplní před zanořením do kontaminovaných vrtů.
- b) **Oblast konzervace mikrobiálních konsorcií** – kdy nanovláknenný nosič spolu s příslušným konsorciem mikroorganismů ve formě biofilmu je dlouhodobě konzervován a skladován pro potřeby dalšího použití. V tomto případě slouží nanomateriály jako velmi vhodný nosič biofilmu, který zároveň dobře odolává procesu konzervace metodou lyofilizace založené na principu sublimace vody při nízké teplotě a tlaku. Při lyofilizaci nedochází k tepelnému poškození lyofilizovaných materiálů a z tohoto důvodu je tento způsob velmi vhodný právě pro konzervaci mikroorganismů. Postup konzervace spočíval v ošetření nosičů biomasy kryoprotektantem s následným zmražením na teplotu -60 °C po dobu 24 h. Poté byly nosiče lyofilizovány při teplotě -80 °C po dobu 24 h. Takto lyofilizované nosiče, s mikrobiálním biofilmem, mohou být uskladněny při laboratorní

teplotě. Nosiče s lyofilizovanou biomasou z reálných lokalit byly zároveň uloženy do depozitáře společnosti EPS biotechnology, s.r.o. a mohou být v budoucnu kdykoliv oživeny a použity pro vědecko-výzkumné či provozní účely.



Obr. 1: Vzorkovací patроны využívané pro zanoření nanovláknenných nosičů biomasy na zkoumaných lokalitách

- c) **Oblast biotechnologických aplikací** – kdy byly nanovláknenné materiály v roli nosičů biomasy použity v různých typech technologických zařízení se zaměřením na biodekontaminační procesy. Za tímto účelem byly testovány různé tvarové varianty nanonosičů s nebo naopak bez podpůrné konstrukce tak, aby pro každou variantu bioreaktoru (míchaný, aerovaný reaktor, biofiltr pro dekontaminaci vzdušnin a vod atd.) byla zvolena ideální tvarová varianta nosiče s přiměřenou mechanickou odolností, s možností volby mezerovitosti náplně a ideálně i nízkou tlakovou ztrátou v kolonových systémech. V mnoha případech bylo nutné pro dosažení požadovaného tvaru a odolnosti do vlastní struktury nosiče zabudovat navíc nosnou konstrukci či jiné mechanické výztuže a podpory. V začátcích projektu bylo zvoleno celkem 5 různých tvarových variant nanovláknenných nosičů biomasy s dvěma rozdílnými hustotami nánosu nanovláken na povrchu nosné nitě, tudíž bylo testováno celkem 10 kombinací. U každé tvarové varianty byla zhodnocena náročnost výroby, vhodnost pro daný typ zařízení, výhody i nevýhody daného uspořádání a tyto informace byly doplněny vždy vlastní reálnou zkouškou v řadě laboratorních bioreaktorů. Na následující fotografii jsou zobrazeny některé varianty tvarových uspořádání nanonosičů.

V průběhu práce na projektu CARRIER se však kromě pozitiv ukázala také jedna slabina nanovláknenných struktur, která omezuje jejich širší využití v oborech, jako jsou potravinářství, farmacie, medicína apod., a tou je složité zajištění jejich povrchové sterility. Dosud nelze zajistit výrobu těchto materiálů za sterilních podmínek a je tedy potřeba nalézt vhodnou sterilizační metodu bez nežádoucích účinků, kterou lze aplikovat na již vyrobený nanovláknenný materiál. Mnoho existujících sterilizačních metod aplikačně selhává z důvodů, že vykazují negativní vliv na nanovláknennou vrstvu na povrchu nosičů a vedou k její destrukci a ztrátě vlastností. Tento nedostatek je v současnosti intenzivně řešen v novém projektu STERIL, který mapuje vliv různých sterilizačních metod na stav povrchové nanovláknenné vrstvy, která je v řadě případů nevhodně narušována. Dosud byly provedeny testy sterilizace pomocí vlhkého a suchého tepla, UV, ozonu, H_2O_2 , ClO_2 , ethanolu a ethylenoxidu. Nosiče jsou uměle kontaminovány a posléze ošetřeny vybranou sterilizační metodou. Následuje makroskopické, mikroskopické a mikrobiologické vyšetření nanonosičů tak, aby bylo možné vyhodnotit nejen vlastní účinek sterilizační metody, ale i její dopad na nanovláknennou vrstvu. Doposud získané výsledky naznačují, že zcela nevhodně se projeví zejména tepelné metody sterilizace, které nevratně poškozují nanovlákneno a jsou tedy z dalších testů vyřazeny. Naopak zvýšená pozornost je

v současnosti věnována zejména kombinaci jednotlivých sterilizačních postupů při zkrácení času jejich působení na testovaný materiál.



Obr. 2: Fotografie různých tvarových uspořádání testovaných nanovláknenných nosičů

Závěry

Oblast materiálových nanotechnologií představuje sama o sobě obrovské možnosti pro nalézání nových aplikačních řešení. Jak potvrdily výsledky a výstupy dosažené v průběhu realizace projektu CARRIER, průnik materiálových nanotechnologií s technikou mikrobiologií akceleruje znalostní posun s vysokou přidanou hodnotou. Během řešení projektu se podařilo dokázat, že takto koncipovaná technická řešení se mohou plnohodnotně uplatnit v environmentálním monitoringu, v environmentálních (bio)technologiích, ale především zde existuje velký prostor pro vzájemnou kombinovatelnost analyticko-diagnostického, konzervačního a technicko-biotechnologického konceptu. Pokud se podaří naplnit rovněž cíle projektu STERIL, pak jsou možnosti využití nanovláknenných struktur takřka neomezené a společnost EPS biotechnology, s.r.o. si velmi cení toho, že může svými vědecko-výzkumnými zkušenostmi přispět k řešení této velmi moderní a perspektivní oblasti. V neposlední řadě je třeba zmínit přidanou hodnotu takovýchto projektů, a to navázání dlouholetého partnerství s významným akademickým pracovištěm (TU Liberec) a jeho zaměstnanci, které se v rámci obou projektů podařilo nebývale rozvinout. Naše závěrečné poděkování tak míří zejména k týmu spolupracovníků okolo Ing. Mgr. Lukáše Dvořáka, Ph.D. z Oddělení nanomateriálů v přírodních vědách.

Poděkování

Práce vznikla za podpory TAČR v rámci projektů: Mikrobiální kolonizace povrchu vláken pro analyticko-diagnostickou praxi a technické aplikace (TA04021210) a Technologie mikrobiologicky čistých povrchů nanotechnologických materiálů pro biotechnologické aplikace (TH03030333).

EFEKT ROZLIČNÝCH DRUHOV DREVNEJ ŠTIEPKY NA AKVATICKÉ ORGANIZMY

Lucia Tajnaiová, Petra Ježková, Klára A. Mocová

VŠCHT Praha, ÚCHOP, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: lucia.tajnaiova@vscht.cz

ABSTRAKT

Drevo a drevná štiepka sú široko rozšírenými prírodnými materiálmi, ktoré sa používajú napríklad ako náplne do biologických reaktorov na odstránenie dusičnanov z odpadových vôd. Na jednej strane je takéto využitie prírodného materiálu žiadané a má mnoho výhod, na strane druhej sa však vyskytli obavy o ich negatívny vplyv na životné prostredie. Táto práca sa zaoberá vplyvom čerstvých výluhov z drevných štiepok ako z listnatých stromov, konkrétne slivky domácej (*Prunus domestica*) a brezy prevísutej (*Betula pendula*), tak aj vybraných ihličnanov: smreku obyčajného (*Picea abies*) a jedle bielej (*Abies alba*) na toxicitu akvatického prostredia. Zvoleným testovacím akvatickým organizmom bola žaburinka menšia (*Lemna minor* L.). Porovnával sa vplyv výluhov zo zelenej a hnedej štiepky. Bolo uskutočnené meranie pH a konduktivity. Pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie boli detekované fenolové kyseliny a spektrofotometricky celkový obsah fenolov.

Pri ihličnanoch bolo zistené, že jemná štiepka je ekotoxikkejšia ako hrubá, pričom najvyššiu toxicitu dosahovali výluhy, ktoré obsahovali šišky, naopak najmenšia bola nameraná u výluhov pozostávajúcich z ihličia. Úroveň toxicity koreluje s obsahom fenolových zlúčenín a s obsahom mikroorganizmov, ale ďalší výskum je stále potrebný.

KEÚČOVÉ SLOVÁ:

ekotoxicita; výluh; žaburinka; drevná štiepka; fenolové kyseliny

1 ÚVOD

V súčasnosti sa vo svete stále viac a viac zvyšuje koncentrácia dusičnanov v životnom prostredí. Jeho hromadenie v povrchových a podzemných vodách mení ich kvalitu, preto je stále naliehavším problémom to, ako ich odstrániť ekologicky priateľským spôsobom. Jedným zo skúmaných možností je proces biologickej denitrifikácie pomocou bioreaktorov. Tie sa používajú hlavne pri odstraňovaní dusičnanov z vysoko koncentrovaných odpadových vôd, kde ich vysoké koncentrácie vznikajú často používaním hnojív na báze dusíka [1]. Jedným z možných náplní týchto bioreaktorov je drevná štiepka. Na nej sa však môžu objaviť rôzne druhy mikroorganizmov. Bolo preukázané, že niektoré druhy vláknitých húb napomáhajú pri denitrifikačných procesoch a vedú k produkcii plynného dusíka v pôde. Nepriamo tiež napomáhajú denitrifikačným baktériám k rozkladu celulózy a lignínu, z ktorých dané baktérie získajú organický uhlík [1]. Na druhej strane by však degradácia látok, ako sú fenoly a iné zlúčeniny, mohla viesť k zvýšeniu toxicity čistených vôd pre akvatické organizmy [2]. Bolo potvrdené, že vodný výluh z osiky má negatívny ekotoxikologický účinok na dafnie, riasy a na pstruha [3]. Dôležitou vlastnosťou štiepky je jej veľký merný povrch, ktorý umožňuje styk s vodou na veľkej ploche a teda vylúhovanie potenciálnych toxických látok, ako sú napríklad fenoly [4]. V súčasnosti sa začínajú riešiť aj negatívne vedľajšie produkty bioreaktorov - emisie oxidu dusného, sírovodíka, ako aj splachovanie živín [5]. Výsledky štúdie na 5 druhoch drevín, z ktorých sa pripravovali vodné výluhy, ukázali, že kôra stromov môže byť potencionálnym rizikovým materiálom pre vodné prostredie. Testovali sa dub letný (*Quercus robur*), borovica lesná (*Pinus sylvestris*), smrekovec opadavý (*Larix decidua*), smrek obyčajný (*Picea abies*) a buk lesný (*Fagus sylvatica*). Akútna toxicita výluhov sa stanovovala na dvoch modelových organizmoch, a to na kôrovci *Artemia salina* a na baktérii *Vibrio fischeri*. Analyzovali sa takisto chemické parametre ako je pH, TOC a fenolové zlúčeniny. Výsledky ukázali, že vo výluhoch sa nachádza vysoké množstvo rôznych fenolových zlúčenín, ktoré sa líšili v závislosti od druhu stromu [6]. Odpoveď vodného prostredia na výluhy môže byť spôsobená CHSK, fenolmi, organickými zlúčeninami alebo živcovými kyselinami medzi ktoré zaraďujeme kyselinu izopimarovú (IA) a kyselinu dehydroabietačnú (DHAA) [7]. Táto práca skúma potenciálny ekotoxikologický účinok rôznych typov vodných výluhov z viacerých druhov stromov na akvatický organizmus žaburinku menšiu (*Lemna minor*). Ďalej sa zaoberá obsahom fenolových látok v týchto výluhoch.

2 MATERIÁL A METÓDY

2.1 Príprava vodných výluhov

Na rôznych lokalitách v rámci Českej republiky boli odobraté vzorky z rôznych druhov stromov. Do pokusov boli zahrnuté ako listnaté (slivka, breza), tak ihličnaté stromy (smrek, jedľa). U všetkých stromov sa skúmala zelená a hnedá štiepka. U vybraných ihličnanov sa tiež posudzoval vplyv jednotlivých zložiek. Obsah sušiny (S) bol stanovený po vysušení (Memmert) reprezentatívneho množstva jednotlivých vzoriek pri 70 °C. Výluhy boli pripravené zmiešaním čerstvého dreva s destilovanou vodou (100 g S na 1 000 ml H₂O). Takáto zmes sa trepa na trepačke hlava-päta (7 rpm) po dobu 24 h. Následne boli výluhy odstredené (4 600 ot./min.; 10 min; 25 °C) a prefiltrované pomocou filtračného papiera s póritosťou 4 µm.

2.2 Test ekotoxicity

Zvoleným testom toxicity bola skúška so žaburinkou menšou (*Lemna minor* L., kmeň Steinberg (FDA, Berlín, Nemecko). Testovanie prebehlo podľa smernice ISO 20079. Pri teste boli použité neriedené výluhy a všetky skúšky prebiehali v troch opakovaní. Ako kontrolné médium bolo použité Steinbergovo médium (pH 5,5 ± 0,2). Do 150 ml kadičiek bolo pridaných 100 ml vzorky alebo kontrolného média. Následne sa do kadičiek sterilne prenieslo 12 stielok žaburinky. Takto pripravené kadičky sa prikryli fóliou, vyfotili a dali sa inkubovať. Inkubácia prebiehala pri stabilnej teplote 24 ± 2 °C a pri svetelnom cykle 5 000 – 6 000 luxov; 16 h svetlo / 8 h tma. Fotenie sa zopakovalo na tretí a siedmy deň expozície. Celková plocha stielok bola vyhodnotená pomocou programu NIS Elements 4.2 (Laboratory Imaging, 2014). Po skončení inkubácie bola žaburinka prenesená do skúmaviek a zaliata 8 ml 98 % metanolu. Po extrakcii chlorofylu (48 h; 4 °C; tma) bola uskutočnená spektrofotometria (Hach, DR/2400, Nemecko) pri vlnových dĺžkach 666 nm a 653 nm. Výpočet celkového obsahu chlorofylu bol uskutočnený podľa Wellburna (1994). pH bolo zmerané na začiatku a na konci expozície. Výsledky boli vyjadrené ako vplyv (rýchlosť inhibície / stimulácie) testovaného výluhu na rýchlosť nárastu plochy žaburinky.

2.3 Mikrobiologické testy

Detekcia vlákňitých húb a kvasiniek bola hodnotená pomocou Petriho misiek (OGYE agar – Oxytetracyklínový glukózový kvasinkový extrakt ~ 18,5 g / 500 ml H₂O; chloramfenikol ~ 50mg). Na každú platňu bolo roztrých 100 µl testovaného výluhu. Po 7 dňoch inkubácie (24 °C, tma) sa stanovil počet kolónii na 1 ml vzorky.

2.4 Stanovenie fenolových látok

Jednotlivé fenolové látky boli u ihličných stromov detekované a kvantifikované pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s hmotnostnou detekciou (HPLC/MS) pozostávajúcej z HTS-Pal auto-sampleru so zásobníkom (CTC Analytics, Zwingen, Švajčiarsko), HPLC čerpadla Rheos 2200 (Flux Instruments, Bazilej, Švajčiarsko), Delta Chrom CTC (Watrex, Praha, ČR) a z TSQ Quantum Ultra AM hmotnostného spektrometra (Thermo Electron, San Jose, USA) s elektrosprejom. U listnatých stromov a u smreku obyčajného boli stanovené hodnoty celkových fenolov pomocou spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 765 nm s použitím spektrofotometra (Infinite 200 Microplate Reader, Tecan) a vyhodnocovacieho programu (Magellan).

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Fyzikálne hodnoty

Ako je vidieť z tabuľky 1, tak pôvodné hodnoty výluhov z čerstvého dreva sa pohybovali približne v podobnom rozsahu a pre ďalšie testovanie neboli upravované. Konduktivita bola najvyššia u výluhu zelenej štiepky z jedle bielej a násobne prevyšovala ostatné hodnoty konduktivity. V ďalších testoch vyšiel tento výluh ako najletálnejší zo všetkých vzoriek.

Tab. 1: Namerané hodnoty pH a konduktivity u výluhov z čerstvého dreva

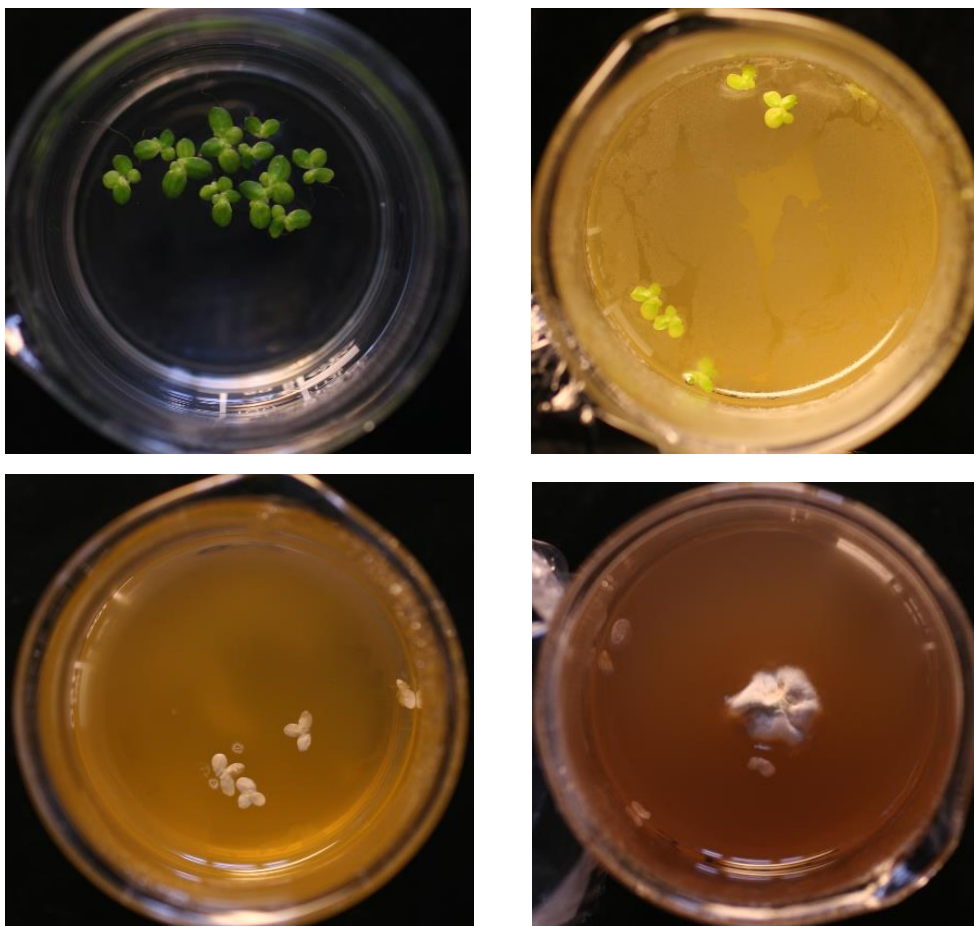
Vzorka		pH na začiatku testu	pH na konci testu	Konduktivita [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]
Jedľa biela	zelená štiepka	4,8	6,1	1001	23,0
	hnedá štiepka	5,7	5,8	311	23,0
Smrek obyčajný	zelená štiepka	5,9	5,8	243	22,0
	hnedá štiepka	5,7	5,3	224	22,0
Slivka domáca	zelená štiepka	4,44	4,33	604	22,1
	hnedá štiepka	4,71	3,99	460	22,1
Breza previsnutá	zelená štiepka	4,94	6,57	430	22,3
	hnedá štiepka	4,84	6,12	540	22,3

3.2 Test toxicity so žaburinkou (*Lemna minor*)

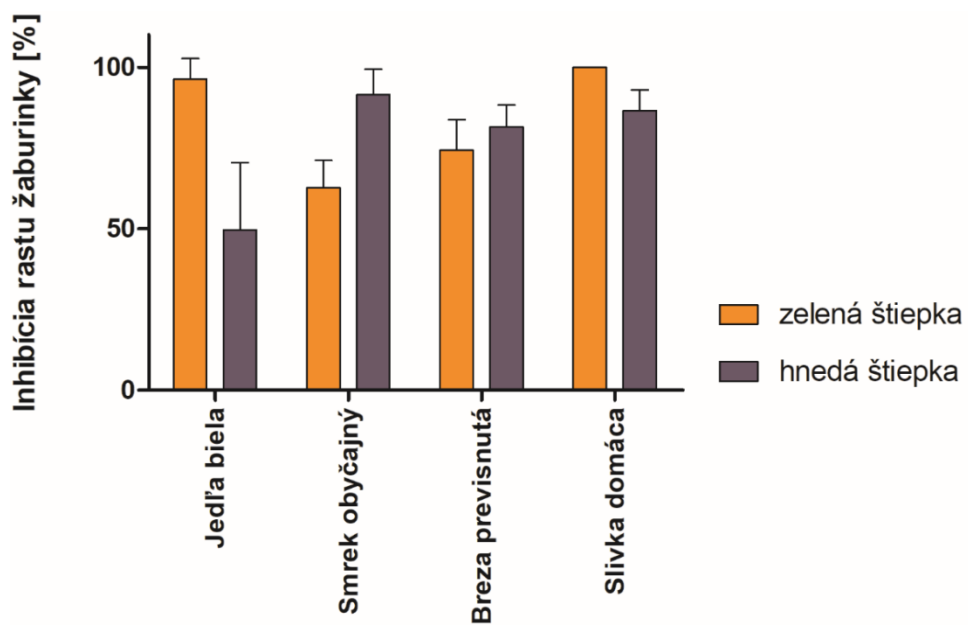
Výsledky ukazujú, že najvyšší dopad na rast žaburinky menšej mal výluh zo zelených štiepok jedle bielej a slivky domácej, u ktorej inhibícia rastu dosiahla 100 % pri všetkých paralelných meraniach. Ako je vidieť na obrázku 1, najmenšiu toxicitu pre žaburinku mala hnedá štiepka z jedle bielej. U jedle sa taktiež ukazuje najvyšší rozdiel medzi druhmi jej štiepky. Na obrázku 2 je možné sledovať porovnanie stielok žaburinky, ktoré boli testované v rôznych výluhoch s kontrolou (Steinbergovo médium). U výluhu zelenej štiepky slivky došlo k úplnej nekróze buniek a zastaveniu ich rastu. Pri výluhoch zo smreku obyčajného nastávala často nekróza a fragmentácia stielok a na ich povrchu sa objavovali vláknité huby.

3.3 Stanovenie fenolových látok

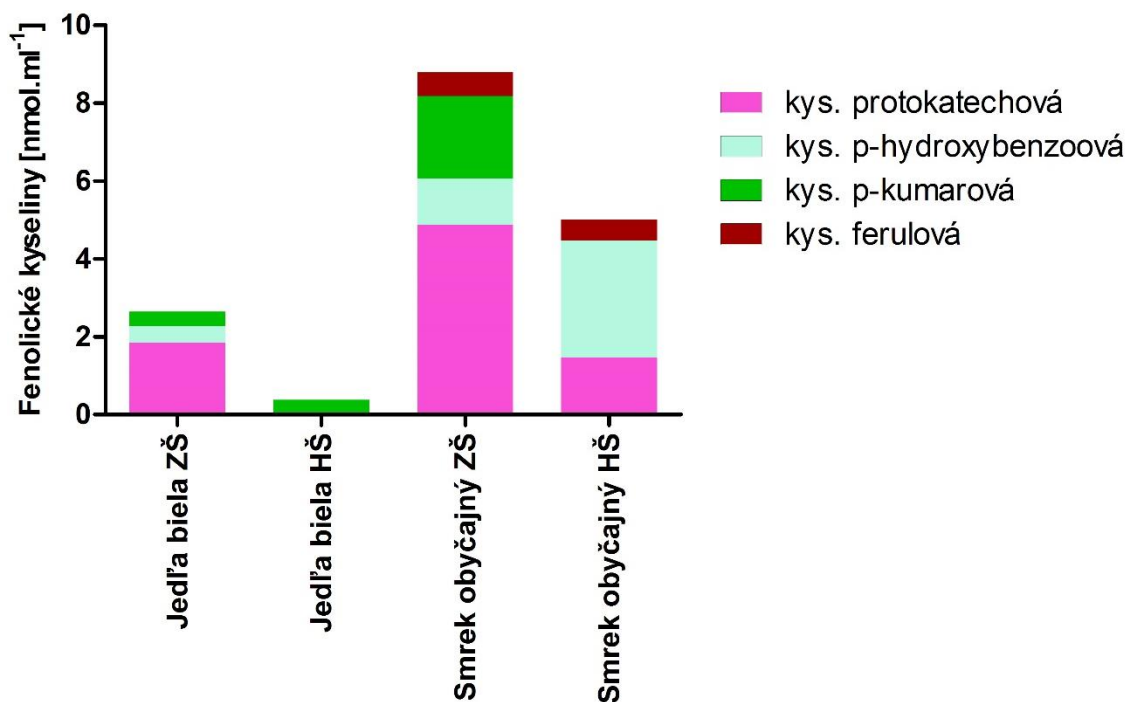
Fenolové kyseliny nachádzajúce sa v stromoch majú rôzny vplyv na životné prostredie. Po stanovení jednotlivých kyselín v jedle a smreku je vidieť výrazný rozdiel v obsahu konkrétnych kyselín podľa druhu štiepky. Ani v jednom výluhu zo štiepok neboli detekované kyselina galová a kyselina škoricová, avšak kyselina galová bola stanovená vo výluhu zo smrekových šišíek ($3,01 \text{ nmol}\cdot\text{ml}^{-1}$), kde sa rovnako nachádzala aj kyselina škoricová ($2,42 \text{ nmol}\cdot\text{ml}^{-1}$). Najviac kyselín bolo detekovaných v zelenej štiepke smreku obyčajného, naopak najmenej v hnedej štiepke jedle bielej (obrázok 3).



Obr. 1: Ukážka lístkov žaburinky vo výluhoch z čerstvého dreva. Z hora zľava: kontrola, breza previsnutá, slivka domáca, smrek obyčajný



Obr. 2: Vplyv čerstvých výluhov z dreva na rast žaburinky (*Lemna minor*)



Obr. 3: Obsah vybraných fenolových kyselín vo výluhoch z drevej štiepky

Tab. 2: Prehľad celkových nameraných fenolových látok vo vybraných výluhoch

Vzorka		C _(fenolických látok) [$\mu\text{g.ml}^{-1}$]
Breza previsnutá	zelená štiepka	92,63 $\pm$ 0,07
	hnedá štiepka	93,98 $\pm$ 0,74
Slivka domáca	zelená štiepka	95,74 $\pm$ 0,35
	hnedá štiepka	97,39 $\pm$ 0,58
Smrek obyčajný	zelená štiepka	95,99 $\pm$ 0,68
	hnedá štiepka	96,00 $\pm$ 0,51

Vysoké hodnoty boli namerané hlavne u kyseliny protokatechovej. U smreku sa vo vyššej miere vyskytovala aj kyselina p-hydroxybenzoová. Tieto dve kyseliny hrajú dôležitú úlohu v alelopatii a ich vyššie koncentrácie by mohli inhibovať klíčenie a rast niektorých rastlín. Pri stanovení celkových fenolov (tab. 2) boli u všetkých výluhov namerané približne rovnaké hodnoty.

4 ZÁVER

Výsledky ukazujú, že vodné výluhy z drevných štiepok môžu vykazovať toxické účinky voči akvatickým organizmom. Toxicita závisí ako od druhu stromu, z ktorého je drevná štiepka, tak aj od jej typu (hnedá, zelená). U ihličnatých stromov potenciálna toxicita korelovala s množstvom mikroorganizmov a fyzikálnymi vlastnosťami vzoriek. Pri výluhoch zo smreku a slivky sme navyše pozorovali napadnutie vzoriek mikroorganizmami. Výskum ukazuje, že v budúcnosti bude treba urobiť viac testov s drevnými štiepkami predtým ako sa budú v praxi používať v priemysle a vylúčiť alebo potvrdiť ich možné negatívne ovplyvňovanie vodného ekosystému.

Literatúra

- [1] FATEHI-POULADI, SOHEIL (2019): Interstitial water microbial communities as an indicator of microbial denitrifying capacity in wood-chip bioreactors, Science of the total environment.
- [2] HEDMARK A., SCHOLZ M. (2008): Review of environmental effects and treatment of runoff from storage and handling of wood, Bioresource Technology.

- [3] TAYLOR B.R., GOUDEY J.S., CARMICHAEL N.B. (1996): Toxicity of aspen wood leachate to aquatic life: Laboratory studies, *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- [4] REX J., DUBÉ S., KRAUSKOPF P., BERCH S. (2016) Investigating potential toxicity of leachate from wood chip piles generated by roadside biomass operations. *Forests*.
- [5] CHRISTIANSON L.E., SCHIPPER L.A. (2016): Moving denitrifying bioreactors beyond proof of concept: Introduction to the special section., *Journal of Environmental Quality*.
- [6] SVENSSON H., SVENSSON B. M., HOGLAND W., MARQUES M. (2012): Acute Toxic Effects Caused by Leachate from Five Different Tree Species on *Artemia Salina* and *Vibro Fischeri*. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*.
- [7] NIS-Elements, ver. 4.2, (2014): Laboratory Imaging, Prague, Czech Republic.
- [8] GraphPad Prism, ver. 5.01 (2009): GraphPad Software, Inc., La Jolla, USA.

HODNOCENÍ RIZIK MOTOLSKÉ SKLÁDKY V PRAZE

Jan Bartoň

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

Úvod

Článek se zabývá hodnocením rizik nezrekultivované, ale částečně upravené, skládky, založené v druhé polovině 20. století jako skládka inertního materiálu zejména pro deponování vytěžených hornin a zemin při stavbě pražského metra. Intenzivní ukládání odpadu probíhalo prakticky po celou dobu až do současnosti, a to zcela živelně bez zásadnější koncepce rekultivace, systematického hutnění, monitoringu a dodržování objemových limitů. Skládka se nachází vedle motolské nemocnice a její mocnost je až 60 m, délka 800 m a šířka 150 až 270 m.

Stav území

Sklony svahů (po částečných úpravách) lze podle geodetického zaměření lokality odhadnout na cca 1 : 2 až 1 : 2,5 na severní straně, přičemž ve spodní části svahu skládky je sklon až 1 : 1,5, při patě svahu až 1 : 1 a strmější. Naopak jižní svah má sklon téměř jednotný, a to 1 : 2,5 ve východní části a cca 1 : 1 až 1 : 1,5 v západní části.

Dle platného územního plánu se skládka nachází převážně na plochách s využitím pro sport a rekreaci s tím, že západní část skládky se nachází na ploše určené pro sportovní využití a východní pro účely oddechu. Jižní část (svah) by měla být využívána jako lesní porost a městská a krajinná zeleň. Severní část skládky, resp. její severní pata má v územním plánu již od 80. let určení pro komunikaci a okolí jako izolační zeleň – jedná se o variantu Břevnovské magistrály.

Byl zjištěn nesoulad se zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech. Navážení na skládku Motol společností EkoMotol CZ s.r.o. bylo dle vyjádření zástupců Městské části Praha 5 z právního hlediska řešeno jako rekultivace, nikoli skládkování, a z toho důvodu údajně nebyl vypracován provozní řád skládky ani nebylo zajištěno řádné hutnění.

Rovněž byl zjištěn nesoulad s vyhláškou č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu ve znění pozdějších předpisů v platném znění. Na základě terénní rekognoskace byly v uloženém odpadu zjištěny materiály z asbestu – eternitové desky (krytiny), tyto nesmějí být ukládány na skládku inertního odpadu. Skládka navíc nebyla zabezpečena proti vstupu nepovolaných osob (na skládce jsou pouze upozorňující výstražné cedule).

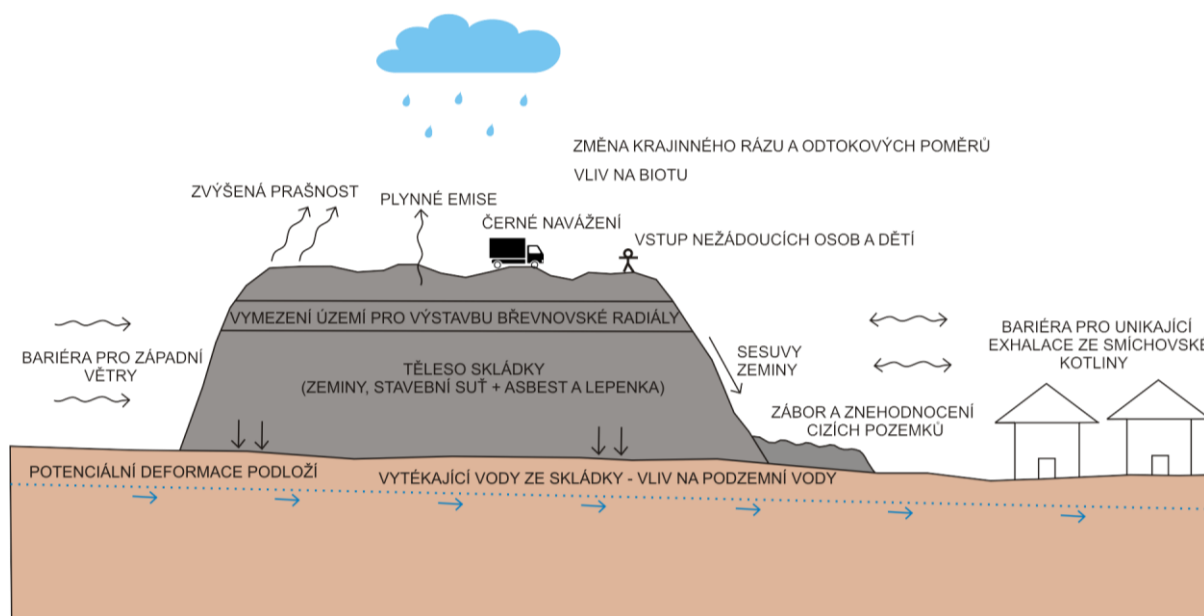
Provedené práce

V rámci aktuálních průzkumných prací byly provedeny geologické, hydrogeologické, geofyzikální, geodetické a geotechnické průzkumy včetně vrtných prací, karotážních měření, měření ručním rentgenovým analyzátozem, hydrodynamických zkoušek, atmogeochemických měření, vzorkovacích a analytických prací. Součástí prací byl i model proudění podzemní vody a transportu částic, zpracování výškopisných dat digitálního modelu terénu, a analýza vývoje území na základě leteckých měřických snímků.

Potenciální negativní vlivy

- Změna krajinného rázu a odtokových poměrů
- Potenciální deformace podloží a hydrogeologického kolektoru vlivem tíhy tělesa skládky – možnost vzdouvání podzemní vody
- Bariéra pro západní větry a pro unikající exhalace ze Smíchovské kotliny (vznik smogových situací), zvýšená prašnost
- Vliv na biotu (výskyt chráněných druhů)
- Přítomnost nebezpečných odpadů (asbest, lepenka, TKO)
- Transfer skládkových výluhů do podzemní vody, podmáčení terénu

- Sesuvy zeminy – zábor a znehodnocení cizích pozemků
- Potenciální unik plyných emisí ze skládky
- Vstup nežádoucích osob vč. dětí na skládku (černá skládka)
- Zdravotní rizika (pracovníci, bezdomovci, návštěvníci)
- Potenciální ohrožení rybníků na Motolském potoce
- Potenciální ohrožení vysokotlakého plynovodu pod skládkou (riziko vytlačování plastických zemín při patě svahu)



Obr. 1: Konceptní model lokality

Závěry a doporučení

Byla zjištěna zhoršená jakost podzemních vod v důsledku uložených odpadů, které obsahují nebezpečné látky. Těleso skládky je nestabilní, jelikož nebylo při navážení hutněno a obsahuje velké množství kaveren. Rizika sesuvu byla zjištěna zejména v severní části území, kde se nenachází obydlí, ale les a lesní cesta, tudíž může dojít ke znehodnocení lesních pozemků a ohrožení návštěvníků. Pro pracovníky provádějící rekultivační, výkopové či sanační práce bylo zjištěno zdravotní riziko v důsledku zvýšených koncentrací kontaminantů v uložených odpadech.

Byly navrženy cílové parametry v následujícím rozsahu:

- Úprava sklonu svahů (zejména v severní části skládky) – resp. částečná odtěžba a vytvoření přitěžovací lavice
- Odvodnění severní paty svahu a zamezení přítoku podzemní vody do podloží skládky
- Vymístění nebezpečného odpadu, jeho bezpečná likvidace
- Zamezení vyluhování odpadů atmosférickými srážkami do podzemní vody – rekultivace po částečné odtěžbě a úpravě nivelety a sklonu svahů vč. odvodnění paty severního svahu
- Zamezení dalšímu ukládání odpadů na skládku (zejména nelegální navážení)

Literatura

- [1] BARTOŇ J., OBERHELOVÁ J. et al. (2017): Praha – Motolská skládka, Analýza rizik kontaminovaného území. GEOtest, a.s., Brno.

NÁRODNÝ PROJEKT 3 INFOAKTIVITY A AKADEMICKÁ VEREJNOSŤ

Elena Bradiaková

*Slovenská agentúra životného prostredia, Odbor environmentálnych služieb,
Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica*

ABSTRAKT

Národný projekt 3 *Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku* zastrešuje množstvo rôznorodých informačných aktivít (IA) na širokú škálu environmentálnych tém, ktoré sú určené rôznym cieľovým skupinám. Aktivity sa tematicky delia do 6 hlavných aktivít. Problematike znečistených území sa venuje hlavná aktivita projektu č. 5 (HAP 5) pod názvom *Informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží*. Cieľovou skupinou výraznej časti HAP 5 sú pedagógovia, doktorandi a študenti slovenských vysokých škôl so študijným programom súvisiacim s problematikou znečistených území resp. environmentálnych záťaží. Informačné aktivity určené tejto cieľovej skupine predstavujú predovšetkým exkurzie, workshopy a publikácie. Program týchto IA sa zabezpečuje pod odbornou gesciou a s výrazným organizačným príspevkom pedagógov a doktorandov zainteresovaných vysokých škôl (VŠ).

NÁRODNÝ PROJEKT 3 INFOAKTIVITY – ZÁKLADNÉ INFORMÁCIE

Názov projektu: **Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku**

Akronym projektu: INFOAKTIVITY

Realizátor projektu: Slovenská agentúra životného prostredia (SAŽP)

Trvanie projektu: 10/2018 – 12/2022

Výstupy projektu INFOAKTIVITY sú naplánované v nasledovnom rozsahu:

- Plánovaný počet osôb zapojených do informačných aktivít 5 955 513,
- Plánovaný počet zrealizovaných informačných aktivít 1 035.

Národný projekt 3 sa podieľa na zlepšovaní ochrany životného prostredia prostredníctvom osvetu a zvyšovania informovanosti verejnosti a dotknutých subjektov v oblasti jednotlivých zložiek životného prostredia prostredníctvom realizácie rôznych typov informačných aktivít, osvetových programov a poradenstva, čo má zlepšiť prístup k informáciám a zvýšiť environmentálne povedomie verejnosti, a tým aj podporiť jej účasť na rozhodovacích a riadiacich procesoch v oblasti životného prostredia. Zároveň sa predpokladá lepšia komunikácia pri objasňovaní problémov, požiadaviek a zosúladňovaní záujmov jednotlivých zainteresovaných skupín a strán v rámci týchto procesov.

Národný projekt významnou mierou prispieje k naplneniu cieľov Operačného programu Kvalita životného prostredia (OP KŽP, 2014–2020) v oblasti informovanosti a poradenstva. Aktivity projektu prierezového charakteru sa orientujú na zlepšenie informovanosti o kvalite životného prostredia, na udržateľné využívanie prírodných zdrojov prostredníctvom rozvoja environmentálnej infraštruktúry a na adaptáciu na nepriaznivé dôsledky zmeny klímy s dôrazom na ochranu pred povodňami.

Národný projekt INFOAKTIVITY sa člení do 6 hlavných aktivít (HAP), a to:

- HAP 1 – Informačné aktivity v oblasti odpadov,
- HAP 2 – Informačné aktivity v oblasti vôd a vodného hospodárstva,
- HAP 3 – Informačné aktivity v oblasti ochrany prírody a krajiny,
- HAP 4 – Informačné aktivity v oblasti ochrany ovzdušia a IPKZ (IPPC),
- HAP 5 – Informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží,
- HAP 6 – Informačné aktivity v oblasti zmeny klímy.

HAP 5 – INFORMAČNÉ AKTIVITY V OBLASTI ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

Ide o aktivity zamerané na zlepšenie informovanosti o problematike environmentálnych záťaží (EZ), ktoré budú priamo nadväzovať na aktivity prieskumu, sanácie a monitorovania EZ v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou. Cieľom informačných aktivít je zvýšenie povedomia rozličných skupín širokej verejnosti

o problematike EZ počas ich životného cyklu. Informačné aktivity sa realizujú rôznymi formami a ich program je čo do obsahu šitý na mieru jednotlivým cieľovým skupinám. Nosnými typmi informačných aktivít, ktoré sa zameriavajú na problematiku EZ, resp. znečistených území, sú:

- konzultácie a priame poradenstvo v rámci národnej environmentálnej služby,
- konferencie, semináre, webináre, terénne kurzy či exkurzie a workshopy,
- školské programy (ENVIRÓZA, www.enviroza.sk) vrátane metodických dní, exkurzií a festivalu ŠÍŠKA pre pedagógov a pracovníkov environmentálnej výchovy,
- periodické a neperiodické odborné a náučné publikácie a tlačoviny,
- webové aplikácie (mobilná aplikácia školského programu, terminologický slovník, ...),
- aktívna účasť na konferenciách, seminároch či iných podujatiach organizovaných inými subjektmi.

Informačné aktivity projektu v rámci HAP 5 sa výraznou mierou orientujú na školopovinnú mládež a na akademickú verejnosť – študentov, doktorandov a pedagógov VŠ. Výrazné zastúpenie tu majú najmä terénne informačné aktivity – exkurzie a workshopy.

5-dňová exkurzia študentov, doktorandov a pedagógov spojená s prednáškami je ojedinelý typ informačnej aktivity určený pre vybranú cieľovú skupinu – študentov magisterského a doktorandského štúdia v študijných programoch environmentalistika, geológia, ale aj geografia a v environmentálnych študijných programoch chémia, biológia, apod. Pedagógovia či predstavitelia odbornej geologickej verejnosti sa uplatňujú najmä v úlohe lektorov a školiteľov. Exkurzie sa zameriavajú na práce v teréne, monitorovanie vlastností vôd, pôd a odber ich vzoriek na analytické spracovanie. Súčasťou exkurzií sú návštevy vybraných lokalít, na ktorých prebieha prieskum, sanácia alebo monitorovanie EZ, prípadne aj laboratórií, banských prevádzok, kameňolomov apod.

Cieľom aktivity je širšie zapojenie akademickej verejnosti do riešenia problematiky EZ. Počas trvania projektu INFOAKTIVITY každoročne rátať s realizáciou minimálne 3 exkurzií pre viac ako stovku účastníkov v rôznych regiónoch Slovenska. Základné informácie o pripravovaných aktivitách sa zverejňujú na stránke projektu v časti kalendár udalostí HAP 5:

<http://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivity/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/>.

SAŽP sa podarilo v spolupráci so slovenskými VŠ zrealizovať niekoľko pozoruhodných aktivít, ktoré si získali u tejto cieľovej skupiny náležitú pozornosť a zaslúžený ohlas.

Ako príklad uvádzame 3 exkurzie, ktoré sa konali v r. 2018, a pripájame zopár obrázkov z terénu:

EXKURZIA ŠTUDENTOV FZKI SPU V NITRE

Spoluorganizátor: Fakulta záhradníctva a krajinného inžinierstva, Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre

Termín konania: 9. – 13. apríl 2018

Miesto konania: Banská Bystrica a okolie



EXKURZIA ŠTUDENTOV PRIF UK BRATISLAVA I

Spoluorganizátor: Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave

Termín konania: 28. máj – 1. jún 2018

Miesto konania: Spišská Nová Ves a okolie (región Spiš)



EXKURZIA ŠTUDENTOV PRIF UK BRATISLAVA II

Spoluorganizátor: Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave

Termín konania: 25. – 28. september 2018

Miesto konania: Humenné a okolie (regióny Zemplín a Šariš)



Pri príprave projektu sa dôsledne uplatňoval a pri jeho implementácii sa naďalej rešpektuje princíp odbornej gescie, spolupráce a vzájomnej koordinácie informačných aktivít medzi envirorezortnými a ostatnými zainteresovanými orgánmi a organizáciami. V tejto súvislosti ide najmä o mimovládne organizácie, ktorých odborníci sú kľúčovými partnermi a odbornými garantmi viacerých aktivít národného projektu 3 INFOAKTIVITY, a o orgány štátnej správy a miestnej či regionálnej samosprávy.

Aktivity sa realizujú v rámci národného projektu Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku. Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu Európskej únie prostredníctvom Operačného programu Kvalita životného prostredia (2014–2020).

Literatúra

- [1] <http://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/>
- [2] <http://www.op-kzp.sk/>

INICIATÍVY EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV V OBLASTI KONTAMINOVANÝCH LOKALÍT

Katarína Paluchová

*Slovenská agentúra životného prostredia, Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica,
e-mail: katarina.paluchova@sazp.sk*

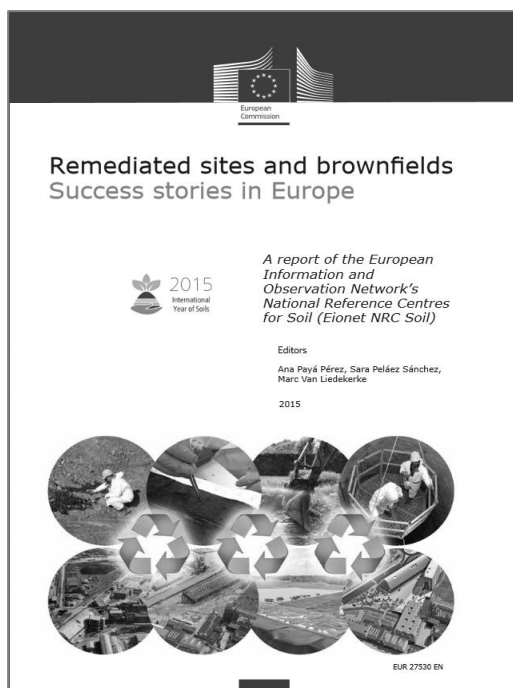
Zo strategických dokumentov EÚ významnú úlohu naďalej zohráva tzv. Tematická stratégia na ochranu pôdy (Thematic Strategy for Soil Protection) z roku 2006, ktorá upozorňuje, že prevencia kontaminácie pôdy je veľmi dôležitá pre zachovanie správnych fyzikálnych a chemických vlastností pôdy, ako aj kvality pôdy, a pre zabezpečenie ochrany ostatných zložiek prírodného prostredia. Vyzýva Komisiu, aby zabezpečila dodržiavanie tohto cieľa súčasnými a budúcimi právnymi predpismi Spoločenstva. Ďalej upozorňuje, že na získanie potrebných informácií a vytvorenie databáz na nakladanie s dedičstvom kontaminácie pôdy je potrebný systematický prístup určovania kontaminovaných miest založený na sledovaní objektívnych parametrov a spoločnom zozname činností, čo dá signál hospodárskym subjektom, aby prijali účinné preventívne opatrenia na zabránenie budúcej kontaminácii; a že postup identifikácie kontaminovanej pôdy musí byť spojený s požiadavkou prístupu založeného na hodnotení rizika. Okrem iného uvádza, že počet potenciálne kontaminovaných miest v EÚ-25 sa odhaduje približne na 3,5 milióna [1].

Ďalší významný strategický dokument Siedmy environmentálny akčný program Dobrý život v rámci možnosti našej planéty uvádza, že požiadavka rámcovej smernice o vode dosiahnuť „dobrý ekologický stav“ do roku 2015 sa splnení pravdepodobne len v prípade zhruba 53 % útvarov povrchových vôd v EÚ. Podľa 7. EAP sa predpokladá, že v celej EÚ je kontaminovaných vyše pol milióna lokalít a pokiaľ sa tieto lokality neidentifikujú a nevyhodnotia, budú naďalej predstavovať potenciálne závažné environmentálne a zdravotné riziká. Dokument navrhuje zvýšiť úsilie zamerané na sanáciu kontaminovaných území [2].

Problematike kontaminovaných území sa venovala aj 6. ministerská konferencia o životnom prostredí a zdraví v Ostrave (13. – 15. 6. 2017). Jej hlavným zámerom bol postaviť európsky proces ochrany životného prostredia a zdravia ako platformu na implementáciu vybraných a relevantných cieľov v oblasti životného prostredia a zdravia do roku 2030. Ostravská deklarácia vytýčila 7 priorít. V prípade SR sa na jej základe pripravil a v roku 2019 vláda schválila Akčný plán pre životné prostredie a zdravie obyvateľov Slovenskej republiky V. (NEHAP V.). Aj priorita uvedená v Ostravskej deklarácii – „Predchádzanie a odstraňovanie nepriaznivých vplyvov na životné prostredie a zdravie, nákladov a nerovností súvisiacich s odpadovým hospodárstvom a kontaminovanými lokalitami prostredníctvom pokroku smerom k odstráneniu nekontrolovaného a nelegálneho zneškodňovania a obchodovania s odpadmi a riadneho nakladania s odpadmi a kontaminovanými lokalitami v kontexte prechodu na obehové hospodárstvo“ – sa premietla na Slovensku do prípravy NEHAP V. Cieľom dokumentu v tejto oblasti sa stáva súčinnosť MŽP SR s orgánmi na ochranu verejného zdravia pri komunikácii rizík plynúcich z kontaminovaných území, ktoré môžu mať vplyv na dotknuté obyvateľstvo.

V rámci Európskych spoločenstiev existuje niekoľko iniciatív zameraných, okrem iného, aj na problematiku znečistených území. Ide o NRC – soil (Národné referenčné centrum pre pôdu) pri Európskej environmentálnej agentúre (EEA) v Kodani [3], Common Forum on Contaminated Land in EU (Spoločné Fórum pre kontaminované územia v EÚ) [4] a Ad-hoc WG Contaminated Sites and Brownfields (Pracovná skupina pre kontaminované lokality a brownfieldy), ktorá až do roku 2018 pôsobila ako jedna z iniciatív Spoločného výskumného centra (JRC) v Ispre [5]. Slovenská republika je aktívnym členom a má zastúpenie vo všetkých predmetných skupinách prostredníctvom expertov z MŽP SR, SAŽP a VUPOP. V rámci priemyselných združení ide najmä o iniciatívu medzinárodnej siete NICOLE (Network for Industrially Co-ordinated Sustainable Land management in Europe), ktorá zastrešuje oblasť spolupráce akademickej obce s priemyslom a poskytovateľmi služieb v oblasti kontaminovaných území [6].

Z dôležitých dokumentov týkajúcich sa kontaminovaných území boli z iniciatívy EK, JRC, EEA v spolupráci s pracovnou skupinou Ad-hoc WG Contaminated Sites and Brownfields pripravené nasledovné publikácie, ktoré sa venujú problematike kontaminácie. V publikácii *Status of local soil contamination in Europe. Revision of the indicator: Progress in the management of Contaminated Sites in Europe* [7] sa uvádza, že v roku 2014 bolo v EÚ sanovaných 65 369 lokalít, z toho 14 360 bolo v procese sanácie príp. nápravných opatrení, z toho cca 14 tis. nových sanácií bolo realizovaných za posledných 5 rokov.



Ďalší dokument *Remediation sites and brownfields – Success stories in Europe* [8] približuje úspešné príklady manažmentu kontaminovaných lokalít v rámci EÚ. Medzi témy patrí problematika brownfieldov, rekultivácie skládok, problematika banských lokalít, informačných technológií, výskumu a projekty zamerané na hodnotenie ich vplyvu na zdravie. Zo strany Slovenskej republiky sú v publikácii spomenuté dve úspešné aktivity, a to školský program Enviróza ako jedinečný európsky projekt zameraný na mládež v oblasti environmentálnych záťaží na Slovensku a Informačný systém environmentálnych záťaží. V dokumente *European achievements in soil remediation and brownfield redevelopment* [9] sú obdobne uvedené články týkajúce sa problematiky brownfieldov, rekultivácie skládok, problematiky banských lokalít, informačných technológií a výskumu. Tri články publikácie sú tematicky zamerané aj na historické úspechy niektorých krajín v riešení kontaminovaných území (Maďarsko, Španielsko a Taliansko).

Z posledných významnejších aktivít zameraných na manažment znečistených území v priebehu roku 2019 je možné spomenúť intenzívny pracovný workshop pod názvom *EIONET Meeting National References Centres Soil 2019 including Workshop Soil Monitoring, Session on soil contamination with Ad hoc WG Contaminated Sites and Brownfields*, ktorý sa konal v dňoch 12. až 14. 2. 2019 na pôde EEA v Kodani aj za účasti expertov zo Slovenskej a Českej republiky. Hlavné témy prednášok a diskusií boli zamerané na národné monitorovacie systémy vo vzťahu k pôde, medzinárodné projekty LUCAS Soil a WIKI, priority ochrany pôd v Európe, hodnotenie stavu a kvality pôd v Európe, aktivity Spoločného fóra pre kontaminované územia v EÚ (difúzna kontaminácia, spracovanie dotazníkov z členských krajín EÚ a iné).

Zo strany Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) boli prezentované výstupy Ostravskej deklarácia ministrov životného prostredia a zdravotníctva so zameraním na ochranu pôd. Bolo prediskutované ďalšie smerovanie pracovnej skupiny Ad-hoc WG Contaminated Sites. Zástupcovia krajín EÚ boli

vyzvaní na pripomienkovanie dokumentu SOER 2020 v oblasti pôdy. Dokument SOER 2020 – Správa životné prostredia Európy – stav a perspektíva 2020, obsahuje okrem iného aj kapitolu Kontaminácia pôdy. Zo sledovaných indikátorov venuje správa pozornosť difúznej a lokálnej kontaminácii. V prípade difúznej kontaminácie sa zameriava na ťažké kovy v pôdach a prekročenie kritického zaťaženia (S,N) a v prípade lokálnej kontaminácie na indikátor Progres v manažmente kontaminovaných lokalít. Významné prednášané a diskutované témy v rámci workshopu sa týkali aj degradácie a kontaminácie pôdy. Od jednotlivých krajín EÚ sa v priebehu februára – marca 2019 očakávalo pripomienkovanie SOER 2020 a zaslanie prípadových štúdií. Bol dohodnutý harmonogram (roadmap 2019) vo vzťahu k European Soil Condition Assessment 2020/21. Stále je otvorená diskusia o novom postavení a zameraní pracovnej skupiny Ad hoc WG Contaminated Sites and Brownfields, ktorá bola doteraz riadená JRC v Ispre. Keďže aktivity JRC v tejto oblasti prechádzajú na EEA v Kodani, predpokladá sa jej priradenie k projektu WIKI.

V februári 2019 boli krajiny sveta vyzvané organizáciou FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), UN Environment a WHO z podnetu Global Soil Partnership na vyplnenie dotazníka Assessment of the global status and regional trends of soil pollution. Cieľom tohto dotazníka je lepšie porozumenie problémom súvisiacim s kontamináciou pôdy v globálnom kontexte a identifikovanie znalostí, stavu riešenia, prípadne slabých miest v manažmente pôdy a hľadanie ďalších spoločných krokov pre zachovanie zdravej funkcie pôdy.

Literatúra

- [1] http://ec.europa.eu/environment/soil/three_en.htm.
- [2] <http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/7eap/sk.pdf>.
- [3] <https://www.eea.europa.eu/themes/soil>.
- [4] <https://www.commonforum.eu>.
- [5] <https://ec.europa.eu/jrc/en/about/jrc-site/ispra>.
- [6] <http://www.nicole.org>.
- [7] PAYÁ PÉREZ A., RODRÍGUEZ EUGENIO, N. Status of local soil contamination in Europe: Revision of the indicator Progress in the management Contaminated Sites in Europe, EUR 29124EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-80072-6, doi:10.2760/093804, JRC107508.
- [8] PAYÁ PÉREZ A. & PELAEZ SANCHEZ S., JRC (2017): European achievements in soil remediation and brownfield redevelopment; doi:10.2760/818120.
- [9] JRC (2015): Remediated sites and brownfields. Success stories in Europe; EUR 27530 EN; doi 10.2788/406096.

STATISTICKÉ VÝSLEDKY IDENTIFIKACE INDICIÍ KONTAMINOVANÝCH MÍST POMOCÍ METOD DPZ NA ÚZEMÍ ČR

Jaroslav Řeřicha, Jan Krhovský, Zdeněk Suchánek

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

Indicie kontaminovaných míst (KM) jsou při nasazení metod dálkového průzkumu Země (DPZ) definovány jako vizuální projevy možného KM na leteckých a satelitních snímcích. Pro potřeby Národní inventarizace kontaminovaných míst (NIKM) byly indicie vyhledávány pomocí víceúrovňové interpretace dat DPZ (především leteckých snímků). Principem víceúrovňové interpretace je postupné zkvalitňování nálezové báze od prvotní důkladné prohlídky snímků až po finální opravy zjištěných nedostatků výstupní nálezové báze. Územní jednotkou pro analýzy bylo stanoveno území ORP. Vedle počtů indicíí v každém území ORP byl analyzován jejich relativní plošný výskyt, podíl typů indicíí v závislosti na krajinném typu, na hustotě osídlení a produkci odpadu. Zjištěné indicie KM budou podle metodiky plošné inventarizace povinně rekognoskovány terénními týmy [1]. Získaná data dále analyzujeme pro potřeby řízení terénních prací. Posouzení distribuce indicíí a korelačních analýz má za cíl optimalizovat činnost terénních skupin při místním šetření. Vybrané parametry charakterizující geografickou distribuci indicíí a jejich vztahy k vybraným charakteristikám území jsou v plakátovém sdělení demonstrovány pomocí mapek, grafů a tabulek. Tento souhrn představuje hlavní závěry projektové úlohy projektu NIKM 2 (2018–2021).

Metoda identifikace indicíí kontaminovaných míst

Primárním způsobem zjišťování indicíí KM prostředky DPZ byla vizuální interpretace standardní letecké fotomapy z produkce ČÚZK a dalších geografických podkladů, vč. tzv. historické fotomapy vytvořené v rámci 1. etapy NIKM (2009–2013) z leteckého snímkování z 50. let. S cílem získat pokud možno objektivní, ucelený a standardizovaný pohled na problematiku výskytu a identifikace indicíí KM byla v návaznosti na již dříve publikovanou metodiku [2,3] vypracována podrobná metodika vyhledávání a interpretace indicíí [4,5]. Její podstatou je dvojúrovňové vyhodnocení obrazu (prvosledové vyhodnocení a revize). Prvosledová interpretace spočívá v důkladném a systematickém prohlížení obrazu se zaměřením na vytipované vizuální příznaky indicíí. Pracovali jsme s typy objektů [1,6], které mají jednoznačový atribut, přiřazený k bodové signalizaci každé zjištěné indicie. Revizní interpretace byla zaměřena na nové posouzení indicíí zaznamenaných v předchozím kroku. Revizní vyhodnocovatel posoudil každý nálezy a rozhodl o jeho zařazení, přetypování nebo vyřazení z databáze indicíí. Výsledky vyhledávání indicíí jsou analyzovány z pohledu prostorové distribuce jednotlivých typů indicíí, výtěžnosti jednotlivých typů indicíí (potvrzení relevantnosti indicie zapsáním do záznamu KM v databázi SEKM) a jejich vazeb na vybrané charakteristiky území.

Vybrané souhrnné výsledky identifikace indicíí KM

Plakátové sdělení zobrazuje výsledky projektové úlohy sběru vizuálních indicíí pomocí DPZ na podkladě získaných souhrnných údajů. Výsledkem úlohy není jen prostý souhrn polohových záznamů míst předepsaných k místnímu šetření a předaný v podobě datové vrstvy (.shp), ale také představa toho, kde a jaké podezřelé objekty, areály a lokality lze na území ČR najít. Získaná data jsou analyzována jak pomocí specializovaných nástrojů GIS, tak i jinými statistickými nástroji. Lze z nich vysledovat určité vazby zmapovaných nálezů na chování lidí, hustotu osídlení, typ krajiny a další faktory. Jádrem sdělení je pohled na celkovou distribuci všech typů indicíí a hustotu indicíí na 100 km² na území ČR. Z celkového počtu 34 666 indicíí z prvotní interpretace bylo vyhodnoceno jako relevantních 17 011 indicíí zařazených do 14 specifických typů (viz tab. 1). Ostatní nálezy byly revizním vyhodnocením vyloučeny.

Tab. 1: Souhrnné údaje identifikovaných indicií podle typů indicií

Kód	Typ indicie	Počet indicií	Hustota indicií na 100 km ²
a	průmyslový areál s vlivem na ŽP	811	1,03
b	brownfield průmyslový	388	0,49
c	černá skládka	365	0,46
h	polní hnojiště	1 902	2,41
j	silážní jáma	463	0,59
l	opuštěný lom	641	0,81
o	opuštěný objekt	486	0,62
p	podezření na černou skládku	7 540	9,56
r	objekt indikovaný reliéfem (DMR5)	753	0,95
s	objekty SEKM s novou indicí	320	0,41
t	tovární skládka v areálu podniku	1 016	1,29
v	vrakoviště	1 149	1,46
z	opuštěný zemědělský objekt - zemědělský brownfield	1 045	1,33
n	neurčeno, jiný typ	132	0,17
	CELKEM	17 011	21,57

Distribuce a statistická data pro jednotlivé typy indicií demonstrují vazby na původ a obvyklé situování lokality s potenciální kontaminací. Například průmyslové skládky se dle očekávání nejhojněji vyskytují v oblastech s vyšší hustotou průmyslu. Jiné typy představují všeobecný a celospolečenský jev (např. černé skládky) a jejich distribuce v rámci celého území je do určité míry rovnoměrná. Do této kategorie patří např. podezření na černé skládky, zejména komunálního odpadu. Tento jev je dobře patrný nejen v mapě, ale i při srovnání počtů nalezených indicií v různých oblastech. Návazně na shromáždění dat o lokalizaci a typu indicií jsme provedli analýzu korelací a vazeb různých typů nalezených indicií na krajinné typy, na hustotu obyvatelstva a na produkci odpadů. Získaná data a jejich rozložení a vzájemné vazby je možno analyzovat běžnými statistickými nástroji. Vzájemná propojenost či samostatnost jednotlivých jevů demonstrují ukázky korelační analýzy.

Roztřídění zvolených 14 typů indicií do souhrnných skupin se společnými charakteristikami a původem bylo předmětem následné analýzy. Výsledkem je jejich sdružení do skupiny indicií průmyslového původu (*a, b, t, v*), skupiny typicky zemědělských indicií (*h, j, z*) a skupiny indicií souvisejících s nelegálním skládkováním (*p, c, l, r*). Rozložení hustot indicií podle skupin odpovídají typologii území použité již v projektu NIKM 1 [7]. Vstupní předpoklady a očekávání co do distribuce indicií byly potvrzeny. Některé typy indicií se i přes své zdánlivé difúzní rozložení na území ČR přednostně vážou k územím s určitým převládajícím typem lidské činnosti.

Projekt NIKM 2 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] 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.
- [2] DOUBRAVA P., SUCHÁNEK Z., ROUŠAROVÁ Š., ŘEŘICHA 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.
- [3] DOUBRAVA P., JIRÁSKOVÁ L., PETRUCHOVÁ J., ROUŠAROVÁ Š., ŘEŘICHA 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.

- [4] 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.
- [5] SUCHÁNEK Z., ŘEŘIČA J., KRHOVSKÝ J. (2018): Specification of the methodology for the review of clues of contaminated sites obtained with the use of remote sensing“. Slovak Environment Agency. International Conference Contaminated sites 2018, Banská Bystrica 8 – 10 October 2018, Conference Proceedings. Banská Bystrica, September 2018. ISBN: 978-80-89503-90-2. s. 67-71.
- [6] SUCHÁNEK Z., ŘEŘIČA J. (2018): Průběžný stav sběru indicií kontaminovaných míst metodami DPZ v zahájeném projektu NIKM 2. etapa. Sborník konference Sanační technologie XXI, 23. – 25. května 2018, Tábor, ISBN 978-80-88238-07-2, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim, s. 109-104.
- [7] SUCHÁNEK Z., ŘEŘIČA J., ROUŠAROVÁ Š., VACHOVÁ S. (2009): Výběr území pro testování metodiky inventarizace kontaminovaných míst v České republice. Sborník mezinárodní konference Kontaminovaná místa. Bratislava: Ekotoxikologické centrum Bratislava s.r.o., ISBN 978-80-969958-4-4, pp. 36–41.

BIOREMEDIÁCIA VS. NANOREMEDIÁCIA: DEGRADÁCIA POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV (PCB) POUŽITÍM INTEGROVANÉHO REMEDIAČNÉHO PRÍSTUPU

Hana Horváthová, Katarína Dercová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biotechnológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Úvod

Polychlórované bifenyly (PCB) sú nebezpečné organické chlóraromáty. Napriek tomu, že ich výroba je už 35 rokov zakázaná, stále perzistujú v životnom prostredí, odkiaľ vstupujú do potravinového reťazca. Prechodom cez rôzne trofické úrovne sa koncentrujú a bioakumulujú v tukových tkanivách a spôsobujú celé spektrum ochorení. Najväčšie rezervoáre PCB predstavujú pôdy a sedimenty. Na odstránenie PCB možno použiť rôzne fyzikálne a biologické metódy, či už samostatne alebo integrované. Nanobioremediácia integruje fyzikálno-chemickú redukciu PCB nanočasticami nulmocného železa (nZVI) a biodegradáciu bakteriálnymi kmeňmi. Reduktívne častice nZVI znížia stupeň chlorácie kongenétov PCB, tie sú potom prístupnejšie adaptovaným baktériám, ktoré svojim metabolizmom dokážu štiepiť štruktúru bifenylového jadra PCB. Účinným nástrojom na integrovanú remediáciu sú bakteriálne zmesné kultúry – umelo vytvorené konzorciá viacerých individuálnych kmeňov, ktoré sú v porovnaní s individuálnymi kmeňmi príbuznejšie autochtónnej mikroflóre kontaminovanej lokality, sú stabilnejšie v prítomnosti PCB a nZVI a ľahšie aplikovateľnejšie [1].

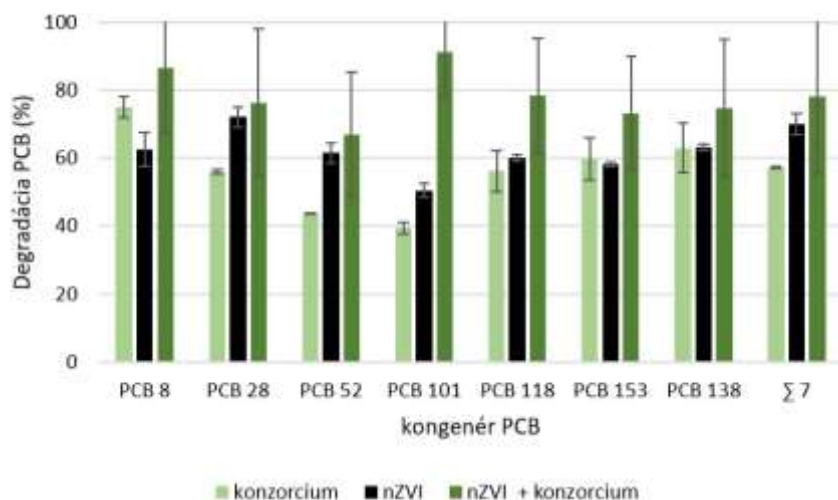
Materiály a metódy

Bakteriálne konzorcium použité pri remediácii pozostávalo zo siedmich individuálnych kmeňov izolovaných zo sedimentu Strážskeho kanála – odpadového kanála závodu Chemko Strážske [2]. Aby sa posúdila efektívnosť integrovanej remediácie, najskôr sa jednotlivé prístupy testovali individuálne. Degradáčny test prebiehal v mikrokozme; v minimálnom minerálnom médiu (MM médium) umelo kontaminovanom priemyselnou zmesou PCB Delor 103 a v reálne kontaminovanom sedimente s obsahom PCB 22,137 mg.kg⁻¹ (suma siedmich sledovaných kongenétov) (Horváthová a kol., 2018). Keďže oba prístupy majú rozdielne nároky na kyslík, nanoremediácia prebiehala v zatvárateľných reagenčných fľašiach na reciprokej trepačke (100 ot.min⁻¹), aby sa zamedzilo oxidácii nZVI a bioremediácia v kultivačných bankách s vatovou zátkou na rotačnej trepačke (180 ot.min⁻¹; pri sedimente stacionárne), aby sa zabezpečila aerácia bakteriálnych kmeňov. Integrovaná remediácia – nanobioremediácia bola realizovaná sekvenčne, začínala prídavkom nZVI (2 g.l⁻¹) a v polovici trvania (14 dní) sa obsah reagenčnej fľaše prelial do kultivačnej banky s prídavkom inokula bakteriálneho konzorcia (10 % v/v). Nedegradované PCB boli vyextrahované do n-hexánu a analyzované plynovým chromatografom s detektorom elektrónového záchytu (GC-ECD). Chromatogramy boli spracované podľa [3], analyzovalo sa 6 indikátorových (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 153 a PCB 138) a jeden vybraný kongenét (PCB 8). Pokiaľ nie je uvedené inak, pod termínom „degradácia PCB“ sa rozumie úbytok koncentrácie sumy týchto siedmich kongenétov.

Výsledky a diskusia

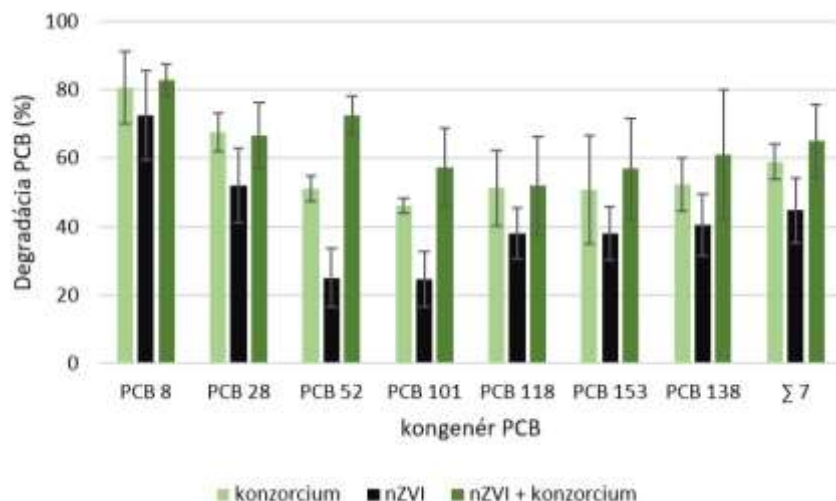
Konzorcium použité na biodegradáčny test, resp. na integrovanú nanobioremediáciu PCB pozostávalo zo siedmich bakteriálnych kmeňov – izolátov z kontaminovaného sedimentu, ktorých individuálna schopnosť degradovať PCB vo vodnom médiu umelo kontaminovanom Delorom 103, je nasledovná: *Ochrobactrum anthropi* 60 %, *Achromobacter xylosoxidans* 41 %, *Stenotrophomonas maltophilia* 40 %, *Brevibacterium casei* 34 %, *Starkeya novella* 18 %, *Pseudomonas mandelii* 17 %, *Rhodococcus ruber* 17 % [1]. Konzorcium vzniklo naočkováním živného bujónu č. 2 týmito siedmymi individuálnymi kmeňmi. Výhodou konzorcia je, že v porovnaní s individuálnymi kmeňmi lepšie simuluje prirodzenú mikroflóru kontaminovanej matrice. Diverzita kmeňov v konzorciu môže byť kľúčová pri degradácii medziproduktov rozkladu PCB, ktoré môžu byť toxickéjšie ako samotné PCB. Integrovaná remediácia – nanobioremediácia sa považuje za efektívnu vtedy, ak sa jej aplikáciou dosiahne vyššia degradácia ako pri použití biologického

(bakteriálne konzorcium) a fyzikálno-chemického prístupu (nZVI) osobitne. Túto podmienku spĺňa nanobioremediácia PCB v umelo kontaminovanom vodnom médiu, aj v reálne kontaminovanom sedimente. Vo vodnom médiu konzorcium siedmich kmeňov degradovalo v priebehu 21 dní 57 % a nanoželezo za 30 dní 70 % PCB (obr. 1). Integrovanou sekvenčnou nanobioremediáciou sa dosiahla 78% degradácia PCB. Na začiatku a na konci biodegradačného testu sa stanovovala koncentrácia biomasy meraním absorbancie pri 620 nm a počítaním kolóniotvorných jednotiek (CFU). Koncentrácia biomasy konzorcia sa za 21 dní nezmenila, počet CFU v 1 ml média stúpol z hodnoty $9 \cdot 10^9$ na $19 \cdot 10^9$. To je dôkazom stability konzorcia v porovnaní s individuálnymi kmeňmi, ktorých koncentrácia počas biodegradácie klesá oveľa rýchlejšie [1]. Umelo kontaminované vodné médium je modelovým médiom experimentov v mikrokozme, avšak kontaminácia lipofilnými PCB sa skôr týka pôd a riečnych sedimentov. Z toho dôvodu boli tieto prístupy aplikované aj na reálny kontaminovaný sediment odobratý zo Strážskeho kanála (obr. 2).



Obr. 1: Degradácia PCB vo vodnom médiu umelo kontaminovanom priemyselnou zmesou Delor 103 realizovaná bakteriálnym konzorciom, nZVI a ich sekvenčnou aplikáciou (nanobioremediácia). Podmienky konzorcium: 100 ml MM média v 500 ml kultivačných bankách, Delor 103 ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$), inokulum bakteriálneho konzorcia (10 % v/v), kultivácia 21 dní na rotačnej trepačke ($28 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 180 ot.min^{-1}). Podmienky nZVI: 100 ml MM média, Delor 103 ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$), disperzia nZVI Nanofer 25S (2 g.l^{-1}), kultivácia 30 dní v reagenčných fľašiach na reciprokej trepačke ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 ot.min^{-1}). Nanobioremediácia iniciovaná nZVI (2 g.l^{-1}) v reagenčných fľašiach, po 14 dňoch prenos média do kultivačných baniek a prídavok inokula (10 % v/v). Analytická kontrola: MM médium + Delor 103 ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$).

Konzorcium siedmich bakteriálnych kmeňov degradovalo za 21 dní 59 % PCB, na čom sa podieľala aj autochtónna mikróflóra prítomná v sedimente. Nanoremediáciou pomocou vodnej disperzie nanoželeza Nanofer 25S sa za 30 dní degradovalo 45 % PCB, čím sa prejavila jedna zo základných limitácií nanočastíc – ich obmedzená pohyblivosť v sedimentoch. PCB sú zároveň do veľkej miery sekvestrované v organickej zložke sedimentu, a teda ťažšie dostupné pre reaktívne nanočastice. Integrovanou nanobioremediáciou sa degradácia PCB zvýšila na 65 %. Vo všeobecnosti sa nanobioremediácia v poslednom desaťročí dostáva do popredia, avšak poznatkov týkajúcich sa konkrétne integrovanej remediacie PCB je stále pomerne málo. Sekvenčnou aplikáciou nZVI a bakteriálneho kmeňa *Sphingomonas* sp. PH-07 sa dekabromované difenylétery (DBDE) efektívne degradovali až na brómfenoly [4]. Chlórovaný baktericíd triclosan bol úplne degradovaný bimetalickými Pd/nFe časticami v kombinácii s lakázou izolovanou z trúdnikovca pestrého *Trametes versicolor* [5].



Obr. 2: Degradácia PCB v kontaminovanom sedimente realizovaná bakteriálnym konzorciom, nZVI a ich sekvenčnou aplikáciou (nanobioremediácia). Podmienky konzorcium: 100 ml MM média v 250 ml kultivačných bankách, 10 g suchého sedimentu, biomasa bakteriálneho konzorcia (10 % v/v), stacionárna kultivácia 21 dní pri 28 °C s občasým premiešaním. Podmienky nZVI: 100 ml MM média, 10 g suchého sedimentu, disperzia nZVI Nanofer 25S (2 g.l⁻¹), kultivácia 30 dní pri 20 °C v reagenčných fľašiach s občasým premiešaním. Nanobioremediácia iniciovaná nZVI (2 g.l⁻¹) v reagenčných fľašiach, po 15 dňoch prenos média do kultivačných baniek a prídavok biomasy (10 % v/v). Analytická kontrola: neopracovaný sediment.

Záver

Integrovaná sekvenčná aplikácia nanočastíc nulmocného železa (nZVI) a bakteriálnych kmeňov, resp. z nich vytvoreného konzorcia – nanobioremediácia je efektívnym prístupom na zníženie koncentrácie PCB vo vodnom médiu umelo kontaminovanom zmesou PCB Delor 103, ale aj v sedimente s reálnou PCB kontamináciou. Pôsobením redukčných nZVI častíc došlo k čiastočnej alebo úplnej dechlorácii kongenérův PCB, ktoré sa následne stali ľahšie metabolizovateľné bakteriálnym konzorciom. Nanobioremediáciou vo vodnom médiu sa degradovalo 78 a v sedimente 65 % sumy siedmych sledovaných kongenérův PCB.

Podakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR VEGA (projekt č. 1/0295/15) a APVV (projekt č. 0656-12).

Literatúra

- [1] HORVÁTHOVÁ H., LÁSZLOVÁ K., DERCOVÁ K. (2019): The remediation potential of bacterial cultures for the biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Acta Chimica Slovaca* (akceptované).
- [2] DUDÁŠOVÁ H., LUKÁČOVÁ L., MURÍNOVÁ S., PUŠKÁROVÁ A., PANGALLO D., DERCOVÁ K. (2014): Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *J. Basic Microbiol.* 54: 253-260.
- [3] MILLS S.A., THAL D.I., BARNEY J. (2007): A summary of the 209 PCB congener nomenclature. *Chemosphere* 68: 1603-1612.
- [4] KIM Y.-M., MURUGESAN K., CHANG Y.-Y., KIM E.-J., CHANG Y.-S. (2011): Degradation of polybrominated diphenyl ethers by a sequential treatment with nanoscale zero valent iron and aerobic biodegradation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87: 216-224.
- [5] BOKARE V., MURUGESAN K., KIM Y.-M., JEON J.-R., KIM E.-J., CHANG Y.-S. (2010): Degradation of triclosan by an integrated nano-bio redox process. *Bioresour. Technol.* 101: 6354-6360.

MIKROORGANISMY RHIZOSFÉRY A JEJICH VLIV NA EFEKTIVNÍ FYTOAKUMULACI KOVŮ

Marek Dlabaja, Hana Vojtková

VŠB – TU Ostrava, KEI, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava, e-mail: hana.vojtkova@vsb.cz

Úvod

Fytoremediace jsou širokou skupinou biotechnologických procesů, které využívají k odstranění kontaminantů z životního prostředí zelené rostliny a společenstva mikroorganismů jejich rhizosféry. Dnes zahrnují celou řadu dílčích procesů: fytoextrakce, fytoakumulace, fytovolatilizace, fytotrans-formace a fytostabilizace [7,12].

Základem pro fytoakumulaci je příjem kovů kořeny rostlin a jejich postup do nadzemních částí rostliny, které se sklízí a zpracovávají jako biomasa kompostováním či spalováním. Kompostováním vzniká biomasa s vysokým obsahem extrahovaných kovů, se kterou se nakládá jako s nebezpečným odpadem. Pomocí spalování suché biomasy je možné získat popel s vysokou koncentrací extrahovaných kovů rostlinou, v některých případech lze z popela daný kov separovat a získat tak cennou druhotnou surovinu v procesech tzv. fytotěžby (phytomining) [4].

Pro fytoakumulační procesy je často využíváno hyperakumulačních druhů rostlin, které charakterizují následující vlastnosti: hlubší kořenění, vysoký a rychlý růst, snadná sklíditelnost, vysoká produkce biomasy, tolerance vůči toxickým kovům a schopnost akumulovat tyto kovy ve vysoké koncentraci [8].

Mikrobiální interakce v rhizosféře rostlin

Dostupnost kovů v půdě rhizosféry je silně ovlivněna kořenovými exudáty a depozicemi kořenů, ale také mikrobiálními metabolity, například uvolňováním sideroforů, methalothioneinů a dalších látek [5,9,10]. Vzájemné interakce rostlin, půdních mikroorganismů a inhibiční až selektivní vliv koncentrací půdních kovů na populaci mikroorganismů se ukazuje jako zásadní při biodostupnosti kovů rostlinám. Vzhledem k možným environmentálním problémům spojeným s mobilitou kovů vlivem syntetických chelátů je zvýšení dostupnosti kovů v rhizosféře hyperakumulačních rostlin užitečným mechanismem pro zvýšení efektivity fytoakumulace. V současné době se však údaje o roli kořenových exudátů rostlinných hyperakumulátorů při mobilizaci kovů liší [6], stejně jako nebyl jednoznačně prokázán vliv pH: zatímco v kyselých a vápenitých půdách někteří autoři uvádějí, že rostliny mají tendenci zvyšovat pH rhizosféry, jiní autoři zaznamenali jeho pokles. Zdá se tedy, že změny pH nejsou relevantním mechanismem mobilizace kovů, ale že je to především aktivita mikroorganismů v rhizosféře, která je zodpovědná za zvýšení biologické dostupnosti kovů rostlinami. V této souvislosti se jeví jako klíčová produkce sideroforů a dalších chelátů PGPR-bakteriemi [11].

PGPR-bakterie (z angl. *plant growth-promoting rhizobacteria*) jsou mikroorganismy, které významně prospívají rostlinám v mnoha směrech. Především mírní účinky stresových podmínek na rostliny, což se projevuje mimo jiné zvýšenou odolností rostlin vůči různým polutantům, zejména vůči kovům [3]. Účinek PGPR-bakterií na rostlinu se projevuje také změnami v chemismu rostlin – zvýšenou absorpcí těchto polutantů (kovů) rostlinou dochází k jejich srážení v kořenovém systému rostliny, případně k jejich degradaci na jiné, méně toxické látky. Bylo prokázáno, že uvedené fytoremediační procesy lze podpořit cílenou aplikací vybraných PGPR-bakterií do kořenového systému vhodných rostlin [7].

Hyperakumulační rostliny

Dnes je známo přes 400 druhů rostlin, které jsou považovány za hyperakumulátory kovů, příkladem jsou rostliny z rodu *Arabidopsis*, *Brassica*, *Cannabis*, *Helianthus*, *Lemna*, *Populus*, *Salix* a další [4]. Podle definice jsou hyperakumulátory traviny nebo dřeviny, které mají schopnost akumulovat bez viditelných změn ve svých tělech až 100x vyšší koncentrace kovů než jsou obvykle rostliny schopné. Baker a Brooks (1989) [1] zkoumali a stanovili minimální prahové koncentrace kovů v rostlinných tkáních, a to 0,1 % pro Co, Cu, Cr, Pb, Ni; pro Zn a Mn byla publikována prahová hodnota 1 % [1,2]. Hyperakumulátory jsou považovány za metalofyty, které patří do přirozené vegetace kov-kontaminovaných půd. Tyto druhy rostlin si vlivem kovů vyvinuly vnitřní mechanismy, které jim umožňují tolerovat vysoké koncentrace kovů jinak extrémně toxických pro ostatní organismy. Tyto

rostliny jsou tak dokonale přizpůsobeny podmínkám konkrétního místa růstu a navíc, vysoká akumulace kovů často přispívá k jejich obraně proti patogenům a jiným organismům (býložravcům). Z tohoto hlediska lze hyperakumulaci kovů rostlinami považovat za způsob strategie přežití rostlin v podmínkách antropogenně kontaminovaného prostředí.

Metody práce

Pro experimentální práci byl vybrán substrát dekontaminační plochy na území města Ostravy v městské části Mariánské Hory, která je tvořená navezeným odpadním materiálem z důlní a průmyslové činnosti. Odpadní substrát tvoří převážně flotační hlušina a odprašky z výroby a zpracování kovů. Materiál obvykle obsahuje kromě organického znečištění také nadlimitní množství toxických kovů. Přehled nejvýznamnějších kontaminantů na sledované lokalitě uvádí tabulka 1, nadlimitních hodnot ve smyslu příslušné legislativy dosahuje olovo, chrom a rtuť.

Tab. 1: Chemický rozbor odpadního substrátu dekontaminační plochy

Kovový prvek	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Va
Obsah v půdě [mg/kg]	3,28	0,89	273	0,97	43,7	453	78,7
Limit* [mg/kg]	10	1	200	0,8	80	100	180

*Limit dle vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu

Z kořenového systému rostlin zájmové lokality byly izolovány následující druhy bakterií: *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas chlororaphis*, *Pseudomonas umsongensis*, *Advenella kashmirensis*, *Chryseobacterium scopthalmum*, *Serratia plymutica* a *Pantoea agglomerans*. Dle dostupné literatury patří uvedené bakterie mezi PGPR-bakterie, u mnohých z nich byl již dříve prokázán významný vliv na růst a vývoj rostlin ve znečištěných oblastech [13]. Bylo prokázáno, že tyto bakterie rostlinu chrání před stresem způsobeným znečištěným prostředím produkcí enzymů (především ze skupiny deamináz – ADCC) či stimulovat rostlinu v přijímání kovových polutantů produkcí sideroforů. Některé z nich mají dokonce i antimykotické účinky a chrání tak rostlinu před houbovými chorobami.

Následnými experimenty byl sledován vliv PGPR-bakterií na příjem olova rostlinami *Chenopodium album*. Nádobové experimenty trvaly 60 dní a spočívaly v zalévání oddělených nádob s rostlinami různými zálivkami: vodou (KV), čistým kultivačním médiem (KM), kultivačním médiem s bakteriálním konsorciem X, s bakteriálním konsorciem Y a se směsným konsorciem bakterií X + Y. Experiment probíhal ve dvou variantách: s rostlinami pěstovanými v komerčně dostupném substrátu bez zvýšeného obsahu toxických kovů (kontrola) a v odpadním materiálu po důlní a průmyslové činnosti.

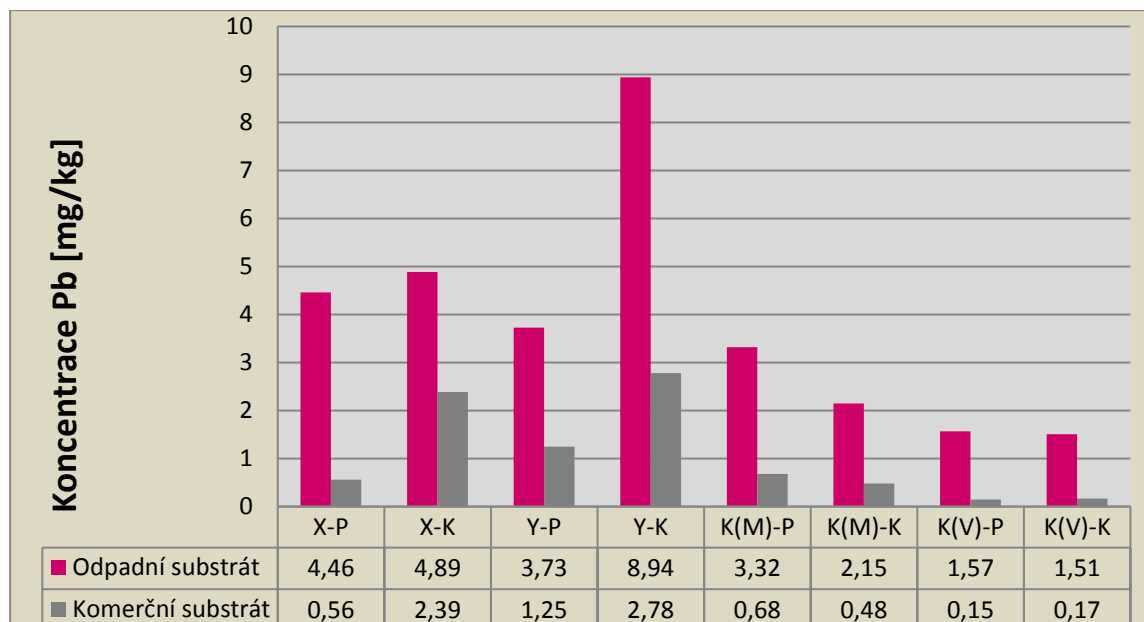
Po nádobovém experimentu byly testované rostliny očištěny, homogenizovány a usušeny do konstantní hmotnosti při 105 °C, načež byly podrobeny analýze na obsah olova pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS).

Výsledky a diskuse

Izolací z kořenového systému rostlin *Chenopodium album* byly získány PGPR-bakterie, které při interakci s kořenovým systémem rostlin zvyšují akumulaci olova, a to jejich srážením v kořenovém systému rostliny, případně jejich degradací na jiné méně toxické látky.

Vyšší obsah olova v rostlinách *Chenopodium album* byl zaznamenán u rostlin ošetřených bakteriálním konsorciem Y, jehož kmeny s převahou bakterií rodu *Pseudomonas* patří do skupiny již dříve publikovaných a aktivních PGPR-bakterií [14], které jsou velmi rezistentní k olovu (bakterie tolerují koncentrace olova až do 30 mM/l). S klesající rezistencí bakteriálních kmenů konsorcia X k olovu (bakterie tolerují pouze 10 mM/l) se projevila také klesající schopnost fytoextrakce olova do rostlinných tkání, výsledky uvádí graf 1. Uvedené výsledky prokazují souvislost aktivní bakteriální rezistence k iontům olova se schopností rostlin *Chenopodium album* olovo akumulovat ve svých orgánech.

Graf 1: Výsledky fytoextrakce olova v sušině rostlin *Chaenopodium album* (průměrné hodnoty)



Graficky jsou znázorněny rozdíly v bioakumulaci kovů při pěstování rostlin *Chaenopodium album* v půdě z dekontaminační plochy se zvýšeným obsahem Pb (odpadní substrát) a rostlin pěstovaných v komerčně dostupném substrátu pro různé části rostlin (P – prýt, K – kořen).

Jednotlivá konsorcia rhizobakterií jsou označena zkratkami X, Y, XY (XY = směsné konsorcium), K(M) označuje pozitivní kontrolu – závlivku čistým médiem, K(V) označuje negativní kontrolu – závlivku vodou.

Závěr

Využití PGPR-rhizobakterií k podpoře růstu ruderalních hyperakumulačních rostlin s vysokou produkcí biomasy je perspektivní metodou ke snižování znečištění životního prostředí po průmyslové činnosti i těžbě. Aplikací správně sestaveného PGPR-konsorcia lze podpořit bioakumulaci kovů z prostředí rostlinou a lze tak zvýšit přirozené fytoakumulační vlastnosti rostlin, které mohou být následně využity k účinným fytoremediacím antropogenně kontaminovaného prostředí.

Poděkování

Příspěvek vznikl s podporou projektu SGS 2019/12.

Literatura

- [1] BAKER A. J. M., BROOKS R. R. (1989): Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1, 81-126.
- [2] BAKER A. J. M., MCGRATH S. P., REEVES R. D., SMITH J. A. C. (2000): Metal hyperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal polluted soils. IN: TERRY N., BAÑUELOS G. (EDS.): *Phytoremediation of Contaminated Soils and Waters*. CRC Press, 85-107.
- [3] BENEDUZI A., AMBROSINI A., PASSAGLIA L. M. P. (2012): Plant growth-promoting rhizobacteria (PGPR): Their potential as antagonists and biocontrol agents. *Genet Mol Biol* 35, 1044-1051.
- [4] BROOKS R. R. (1998): *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*. CAB International, 380.
- [5] DEIANA S., MANUNZA B., PALMA A., PREMOLI A., GESSA C. (2000): Interactions and mobilization of metal ions at the soil-root interface. IN: GOBRAN G. R., WENZEL W. W., LOMBI E. (EDS.): *Trace Elements in the Rhizosphere*. CRC Press, 127-148.
- [6] HAMMER D., KELLER C. (2002): Changes in the rhizosphere of metal accumulating plants evidenced by chemical extractants. *J Environ Qual* 31, 1561-1569.
- [7] CHANDRA R., SAXENA G., KUMAR V. (2015): Phytoremediation of environmental pollutants: Aneco-sustainable green technology to environmental management. IN: *Advances in Biodegradation and Bioremediation of Industrial Waste*. CRC Press, 1-23.

- [8] KADUKOVÁ J., KAVULICOVÁ J. (2010): Phytoremediation and Stress: Evaluation of Heavy Metal-Induced Stress in Plants. Nova Science Publishers.
- [9] KIDD P. S., LLUGANY M., POSCHENRIEDER C., GUNSE B., BARCELÓ J. (2001): The role of root exudates in aluminium resistance and silicon-induced amelioration of aluminium toxicity in three varieties of maize (*Zea mays L.*). J Exp Bot 52, 1339-1352.
- [10] LOMBI E., WENZEL W. W., GOBRAN G. R., ADRIANO D. C. (2000): Dependency of phytoavailability of metals on indigenous and induced rhizosphere processes: A review. IN: GOBRAN G. R., WENZEL W. W., LOMBI E. (EDS.): Trace Elements in the Rhizosphere. CRC Press, 3-24.
- [11] SALT D. E., KATO N., KRÄMER U., SMITH R. D., RASKIN I. (2000): The role of root exudates in nickel hyperaccumulation and tolerance in accumulator and nonaccumulator species of *Thlaspi*. IN: TERRY, N., G BAÑUELOS, G. (EDS.): Phytoremediation of Contaminated Soils and Waters. CRC Press, 189-200.
- [12] SHILEV S., KUZMANOVA I., SANCHO E. (2009): Phytotechnologies: how plants and bacteria work together. Uncertainties in Environmental Modelling and Consequences for Policy Making, 385-397.
- [13] VOJTKOVÁ H., JANULKOVÁ R., ŠVANOVÁ P. (2012): Physiological aspects of metal tolerance in *Pseudomonas* bacteria isolated from polluted sites in Ostrava, Czech Republic. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012, 177-183.
- [14] VOJTKOVÁ H., MOLINKOVÁ V., DLABAJA M., BABIČOVÁ A., VAŠINKOVÁ M. (2017): Význam bakterií PGPR-konsorcia pro účinnost fytořediací. Sanační technologie XX, Uherské Hradiště, Vodní zdroje Ekomonitor.

OBSAH

	strana
Staré ekologické zátěže v programovém období 2021+ Lukáš Čermák	5
Změny v oblasti zákona č. 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a plánované aktualizace MP MŽP Šárka Mikundová	7
SEKM 3- představení nového informačního systému Jan Gruntorád	9
Systém evidence kontaminovaných míst SEKM 3 Radka Bezděková, Radim Jäger, Erik Borš	12
Praktické uplatnění výsledků výzkumu v praxi aneb od myšlenky k technologii Petr Beneš, Jiří Kamas, Martina Siglová, Karel Waska, Boris Bodáčz, Vlastimil Píštěk	17
Geochemické aspekty nasazení elektrochemické podpory reduktivní dechlorace chlorovaných uhlovodíků Jaroslav Hrabal, Vendula Cencerová	23
<i>In situ</i> sanační aplikace optimalizovaného nZVI s elektrochemickou podporou na lokalitě kontaminované chlorovanými uhlovodíky Jaroslav Nosek, Tomáš Pluhař, Ondřejka Vološčuková, Kristýna Marková	29
Sorpce niklu a zinku na zeolity syntetizované v perlitu Tomáš Binčík, Marek Osacký, Barbora Hudcová, Martina Vítková	37
Využití matematických modelů pro efektivní remediaci životního prostředí Zdeněk Vilhelm, Jiří Vaněk, Jiří Kamas, Karel Horák, Miroslav Minařík	41
Průzkum ekologické zátěže ve vybraných lokalitách v Hradci Králové Eva Vodičková, Jan Bartoň	44
<i>In situ</i> anaerobní bioremediace chlorovaných uhlovodíků – zkušenosti z provozních aplikací a směry dalšího vývoje Jan Němeček, Ondřej Lhotský, Petra Najmanová, Vojtěch Antoš, Kristýna Marková, Petr Kozubek	50
Porovnání účinnosti aplikovaných činidel v rámci pilotní terénní zkoušky na lokalitě kontaminované chlorovanými etheny Kristýna Šimoníková, Petr Lacina, Vojtěch Dvořák	56
Využitie zliatin a zmesí kovov zo systému Ni-Al pre efektívne a rýchle odstraňovanie halogenovaných aromatických látok z kontaminovaných vôd Michal Hegedüs, Petr Lacina, Tomáš Weidlich, Miroslav Plotěný, Jaroslav Lev	61
Zkušenosti s hodnocením rizik v rámci řešení starých ekologických zátěží Dagmar Bartošová	66

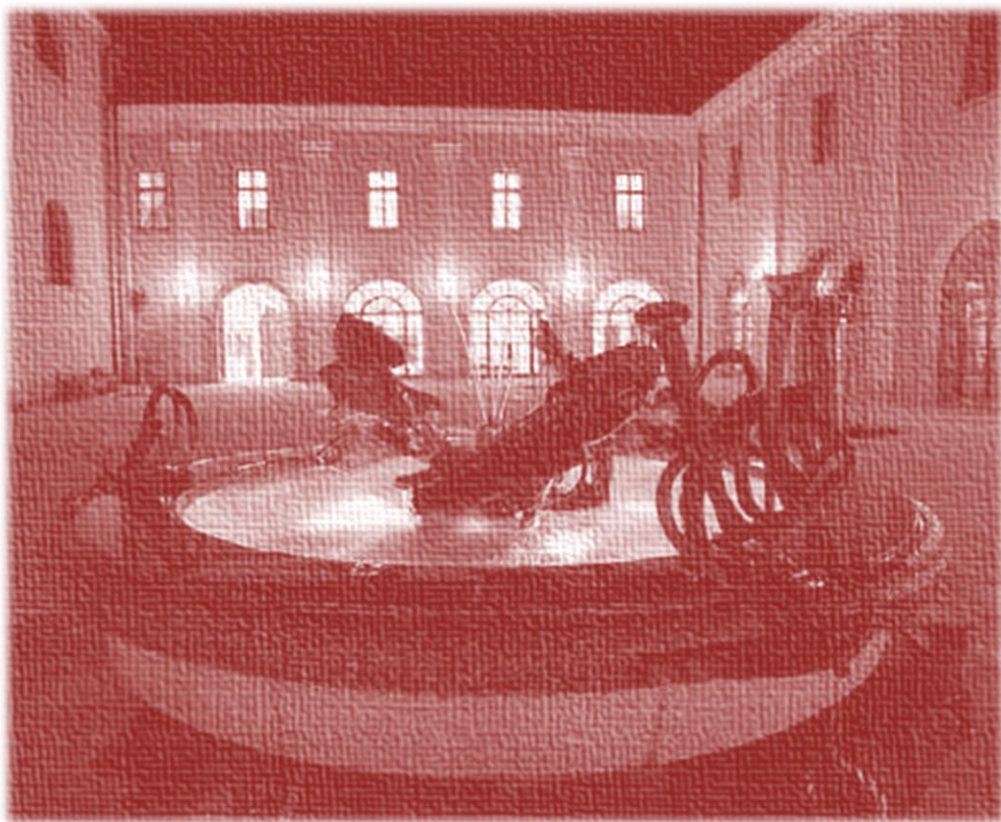
Distribuce identifikovaných indicií kontaminovaných míst na území ČR Zdeněk Suchánek, Jaroslav Řeřicha, Jan Krhovský	70
Sanace termických procesů v prostoru novostavby Jiří Hájovský	77
Vliv dlouhodobých hydrologických cyklů na výskyt LNAPL na hladině podzemní vody Jiřina Macháčková, Karel Horák, Jiří Vaněk, Miroslav Minařík, Zdeněk Vilhelm	85
Dekontaminácia horninového prostredia okolia havárie produktovodu v SLOVNAFT, a. s. Ľubica Durdiaková, Barbora Gavuliaková, Peter Greš, David Guman, Patrik Kuric, Štefan Marenčák, Tamás Mozoli, Marek Tomasch, Martin Zatlakovič	93
Využitie podporovanej atenuácie na predčisťovanie banských vôd z vybraných lokalít Slovenska Ondrej Brachtýr, Peter Šottník, Ľubomír Jurkovič, Jaroslav Vozár, Veronika Veselská, Petr Lacina	100
Reverzní osmóza pro zakoncentrování estrogenů před jejich analytickým stanovením - matematický popis procesu Jan Siegel, Chimi Wangmo, Jiří Cuhorka, Alena Otoupalíková, Michal Bittner	106
Antimikrobiální účinky nanovláknitých filtračních membrán pro vodárenské technologie Eva Trávníčková, Přemysl Mikula, Jakub Opršal, Marie Boháčová, Ľubomír Kubáč, Dušan Kimmer, Jana Soukupová, Michal Bittner	111
PLAKÁTOVÁ SDĚLENÍ	
Ohlédnutí za činností Ministerstva financí v procesu zadávání veřejných zakázek Ilona Mičánková, Radka Fůrychová, Zdeněk Košar, Květoslav Vlk	117
Návrh a realizace sanace staré ekologické zátěže v oblasti průmyslového areálu kontaminované Cr⁶⁺ Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Michal Hegedüs, Slavomír Mikita	125
Service for the Future Jitka Pavlíková	132
Odstranění staré ekologické zátěže v místě bývalé obalovny živičných směsí s obsahem zemin kontaminovaných PCB Roman Hadacz	133
Inovativní reduktivní technologie - řešení kontaminace těžkými kovy? Ivo Hlásenský, Jana Oborná, Ivo Medřík, Josef Kašlík	139
Praktické skúsenosti využitia pokročilých oxidačných procesov pri pilotnom testovaní technológií na čistenie heterogénnej zmesi kontaminantov v podzemných vodách Michaela Borošová, Andrej Machlica, Vladimír Keklák, Martin Kolesár	144

Využití vytěžených sedimentů k produkci inovativních substrátů a technosolů pro rostlinné školky a rekultivace - projekt EU LIFE AGRISED	148
Karel Waska, Monika Heřmánková, Vít Paulíček, Vojtěch Vašíček, Miroslav Minařík	
Zlepšení péče o půdu pomocí bioaktivátoru založeného na přepracování hnoje z drůbežár - projekt EU LIFE POREM	150
Monika Heřmánková, Karel Waska, Petr Beneš, Vlastimil Píštěk, Miroslav Minařík	
Nanovlakenné struktury a životní prostředí	152
Martina Siglová, Petr Beneš, Jiří Kamas, Vít Paulíček, Richard Ježdík, Robert Hovorič	
Efekt rozličných druhů dřevěné štěpky na akvatické organizmy	155
Lucia Tajnaiová, Petra Ježková, Klára A. Mocová	
Hodnocení rizik Motolské skládky v Praze	160
Jan Bartoň	
Národní projekt 3 INFOAKTIVITY a akademická veřejnost	162
Elena Bradiaková	
Iniciativy Európskych spoločenstiev v oblasti kontaminovaných lokalít	166
Katarína Paluchová	
Statistické výsledky identifikace indicií kontaminovaných míst pomocí metod DPZ na území ČR	169
Jaroslav Řeřicha, Jan Krhovský, Zdeněk Suchánek	
Bioremediácia vs. nanoremediácia: degradácia polychlórovaných bifenylov (PCB) použitím integrovaného remediačného prístupu	172
Hana Horváthová, Katarína Dercová	
Mikroorganismy rhizosféry a jejich vliv na efektivní fytoakumulaci kovů	175
Marek Dlabaja, Hana Vojtková	

AUTORSKÝ REJSTŘÍK

Vojtěch	Antoš	50	Jaroslav	Hrabal	23
Jan	Bartoň	44, 160	Barbora	Hudcová	37
Dagmar	Bartošová	66	Radim	Jäger	12
Petr	Beneš	17, 150, 152	Richard	Ježdík	152
Radka	Bezděková	12	Petra	Ježková	155
Tomáš	Binčík	37	Ľubomír	Jurkovič	100
Michal	Bittner	106, 111	Jiří	Kamas	17, 41, 152
Boris	Bodác	17	Josef	Kašík	139
Marie	Boháčová	111	Vladimír	Keklá	144
Michaela	Borošová	144	Dušan	Kimmer	111
Erik	Borš	12	Martin	Kolesár	144
Elena	Bradiaková	162	Zdeněk	Košar	117
Ondrej	Brachtýr	100	Petr	Kozubek	50
Vendula	Cencerová	23	Jan	Krhovský	70, 169
Jiří	Cuhorka	106	Lubomír	Kubáč	111
Lukáš	Čermák	5	Patrik	Kuric	93
Katarína	Dercová	172	Petr	Lacina	56, 61, 100, 125
Marek	Dlabaja	175	Jaroslav	Lev	61
Ľubica	Durdiaková	93	Ondřej	Lhotský	50
Vojtěch	Dvořák	56, 125	Jiřina	Macháčková	85
Radka	Fürychová	117	Andrej	Machlica	144
Barbora	Gavuliaková	93	Štefan	Marenčák	93
Peter	Greš	93	Kristýna	Marková	29, 50
Jan	Gruntorád	9	Ivo	Medřík	139
David	Guman	93	Ilona	Mičánková	117
Roman	Hadacz	133	Slavomír	Mikita	125
Jiří	Hájovský	77	Přemysl	Mikula	111
Michal	Hegedüs	61, 125	Šárka	Mikundová	7
Monika	Heřmánková	148, 150	Miroslav	Minařík	41, 85, 148, 150
Ivo	Hlásenský	139	Klára A.	Mocová	155
Karel	Horák	41, 85	Tamás	Mozoli	93
Hana	Horváthová	172	Petra	Najmanová	50
Robert	Hovorič	152	Jan	Němeček	50

Jaroslav	Nosek	29	Lucia	Tajnaiová	155
Jana	Oborná	139	Marek	Tomasch	93
Jakub	Opršal	111	Eva	Trávníčková	111
Marek	Osacký	37	Jiří	Vaněk	41, 85
Alena	Otoupalíková	106	Vojtěch	Vašíček	148
Katarína	Paluchová	166	Veronika	Veselská	100
Vít	Paulíček	148, 152	Zdeněk	Vilhelm	41, 85
Jitka	Pavlíková	132	Martina	Vítková	37
Vlastimil	Píštěk	17, 150	Květoslav	Vlk	117
Miroslav	Plotěný	61	Eva	Vodičková	44
Tomáš	Pluhař	29	Hana	Vojtková	175
Jaroslav	Řeřicha	70, 169	Ondřejka	Vološčuková	29
Jan	Siegel	106	Jaroslav	Vozár	100
Martina	Siglová	17, 152	Chimi	Wangmo	106
Jana	Soukupová	111	Karel	Waska	17, 148, 150
Zdeněk	Suchánek	70, 169	Tomáš	Weidlich	61
Kristýna	Šimoníková	56	Martin	Zatlakovič	93
Peter	Šottník	100	Lucia	Tajnaiová	155



**Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o.
Píšťovy 820, 537 01 Chrudim
tel. +469 318 422
ekomonitor@ekomonitor.cz,
seminare@ekomonitor.cz
www.ekomonitor.cz**

ISBN 978-80-88238-14-0