

HYDROGEOCHEMICKÉ ZMĚNY V PRŮBĚHU BIODEGRADAČNÍCH PROCESŮ V AREÁLU ČD – DKV – VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

HYDROGEOCHEMICAL CHANGES AT BIODEGRADATION PROCESSES IN ČD – DKV – VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ AREA

Miroslav Minařík¹ – David Ides² – Markéta Sotolářová¹

¹ EPS, s.r.o., Hutník 1403, 698 01 Veselí nad Moravou

² Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut geologického inženýrství

ABSTRACT

Preventive measures of rock environment were processed at ČD – DKV – Valašské Meziříčí area. Biodegradation processes were used for decontamination of the site from organic contaminant as a part of the preventive measures technologies. Monitoring of respiratory gas (O₂, CO₂, CH₄), nutrients detection (N a P) and microbiologically activated groundwater and atmogeochemical concentration measure of NEL was realized as control of these biodegradation processes.

KEYWORDS

Groundwater, preventive measure, anthropogenic contamination, biodegradation

KLÍČOVÁ SLOVA

Podzemní voda, sanační práce, antropogenní kontaminace, biodegradace

ÚVOD

V areálu DKV byla zjištěna v roce 1997 stará ekologická zátěž v prostoru nadzemního úložiště nafty. Úniky PHM (nafty) vznikly v minulosti při provozování tankovací stanice a v prostoru současného výdeje nafty. Znečištění bylo mobilizováno při povodních v červenci 1997, kdy začalo pronikat ve směru proudění podzemní vody přes sousední areál Drahostavu až do prostoru rozvodny Severomoravské energetiky.

V roce 2003 se na hladině podzemní vody vyskytovala vrstva ropných látek mocná cca 1 cm. Masivní volná fáze nafty z hladiny podzemní vody tak byla odstraněna do té doby realizovanou technologií sanačního čerpání s gravitačním čištěním kontaminovaných vod a vypouštěním předčištěných vod do kanalizace. Touto technologií se podařilo do roku 2003 odstranit podstatnou část mobilní volné fáze z hladiny podzemní vody. K velmi efektivnímu dočištění zbytkového nadlimitního znečištění bylo ve správný čas použito kombinaci stávající technologie sanačního čerpání s moderní technologií biodegradace in situ.

GEOLOGICKÉ A HYDROGEOLOGICKÉ POMĚRY OBLASTI

Na sledované lokalitě tvoří předkvartérní podloží vrstvy menilitového a krosněnského souvrství. Kvartérní horniny jsou zastoupeny fluvialními sedimenty řeky Bečvy, která zde tvoří mocné nánosy štěrkovitého materiálu. Víceméně jednotná báze této štěrkové akumulace zasahuje 1 – 4 m pod koryto řeky. V centru kontaminace se vyskytuje do 3 m p.t. antropogenní navážka (škvára, popel, úlomky uhlí, prach, písek), do 5 – 7 m p.t. se nachází písčité hlíny, hlinité písky, hlinitopísčité štěrk a níže pak prachovitý jíl. Hladina podzemní vody se vyskytuje cca 3-5 m p.t. Vydatnost čerpání podzemních vod při snížení hladiny o 1 m je 0,02 - 0,1 l/s.

Nejvýznamnější kolektor na sledovaném území budují kvartérní fluvialní sedimenty řeky Bečvy, tvořené písčitymi štěrky, většinou drobně až středně zrnitými, s vložkami jílu a písčitych jílu o různé mocnosti.

Zrnitostní složení i mocnost štěrků se poměrně rychle mění, a to jak ve směru horizontálním, tak ve směru vertikálním. Změny zrnitosti zemin způsobují změny fyzikálních vlastností, a tím i rozdílnou propustnost. Kvartérní průlinový kolektor má koeficient filtrace od 6.10⁻⁵ do 4.10⁻⁴ m.s⁻¹ a vydatnosti se pohybují od 1 do 4 l.s⁻¹. Řeka Bečva plní úlohu drénu a proto proud podzemní vody ve fluvialních terasách směřuje kolmo nebo mírně šikmo k ní. V našem případě generelně k Z až k JZ.

DEFINOVÁNÍ KONTAMINACE A TECHNOLOGIE LIKVIDACE

Vrstva RL na hladině podzemních vod dosahovala v době zahájení sanačních prací cca 2 m (rok 1998). Během vrtných prací (1998) byla zjišťována koncentrace NEL v sušině v zeminách překračující limit „C“ MP MŽP: 1210 až 5325 mg/kg, vzorky pocházely z prostoru těsně nad hladinou podzemní vody.

Centrum kontaminace tak bylo stanoveno v místě staré, dnes již zrušené vodohospodářsky nezabezpečené tankovací stanice (a také současné výdejní místo nafty) odkud se znečištění rozšířilo JV a SZ směrem. Důležitá je i morfologie povrchu kolektoru pro detailní šíření RL do okolí.

Z měsíčních grafů hladin podzemní vody a výtěžnosti motorové nafty bylo patrné, že vyšší srážky a vyšší stavy hladiny podzemní vody vždy způsobovaly významný nárůst množství odčerpávaného kontaminantu. Tato skutečnost ukazuje na to, že kontaminace NEL byla postupně vyplavována hlavně z nesaturované zóny.

Cílem biodegradačních prací v DKV Valašské Meziříčí bylo:

1. Snížit kontaminaci nesaturované zóny v centru kontaminace (zdrojová oblast kontaminace dotující saturovanou zónu RL při srážkové činnosti apod.).
2. V součinnosti s již dříve probíhajícím sanačním čerpáním odstranit volnou fázi RL z hladiny podzemní vody a snížit koncentraci NEL v podzemních vodách pod 1 mg/l.

K tomuto účelu byla na lokalitě použita technologie biodegradace in situ.

Technologie biodegradace in situ pomocí autochtonní mikroflóry spočívala v podpoře speciálních bakterií degradujících přítomné znečištění jako jediný zdroj uhlíku a energie. Biodegradačním procesem docházelo k odbourávání (rozkladu) na lokalitě zjištěného polutantu - nafty. Intenzifikace degradující mikroflóry byla na lokalitě prováděna za účelem:

1. Rychlého nastartování (intenzifikace) biodegradačních pochodů k dočištění kontaminovaných zemín ve zdrojové oblasti (dřívější sklad a výdej nafty) a také podzemních vod.
2. Zkrácení lag-fáze biodegradace bakteriální mikroflóry tzn. že docházelo k rychlému nastartování biodegradačního procesu, který byl nutnou podmínkou dosažení cíle prací v co nejkratším čase.
3. Odstranění účinku relativně silně heterogenního geologického, hydrogeologického složení zájmového prostoru.

Intenzifikace degradujících mikroorganismů byla prováděna pomocí injeckáže aplikačními sondami, mobilní aplikační jehlou či rozstříkem na povrch sanovaného prostoru (v místech dřívějších úniků). Aplikace kapalných médií byla realizována aplikačními objekty cíleně v předem určených dávkách do sanované vrstvy a to gravitačně příp. tlakovým začerpáním. Intenzifikací degradujících mikroorganismů a přidávkem základních nutrientů, saturací vzdušným kyslíkem se celý proces intenzifikoval. Opakovaným aplikačním zásahem docházelo k celkovému napenetrování kontaminovaných vrstev.

Intenzifikace degradujících mikroorganismů bylo nutné pro účinnou degradaci (rozklad) přítomného znečištění až na CO₂ a H₂O. Mikroorganismy využívaly ropné látky (naftu) jako „potravu“ jako jediný zdroj uhlíku a energie (ropné látky zde byly donorem elektronů).

Aplikace základních nutrientů (zejména dusíku a fosforu) byla potřebná, neboť slouží jako „stavební materiál“ množících se degradujících mikroorganismů. V pozdější etapě prací je dostatečná udržovací aplikace nutrientů, neboť množící se mikroorganismy dokáží potřebné „stavební“ prvky opakovaně využívat v rámci své biomasy. Aplikace základních nutrientů byla prováděna z 1, 2, 4 m³ plastových nádrží speciálně uzpůsobených ke svému účelu. Jako zdroj fosforu bylo dle potřeby používán NP, amofos, superfosfát, NP-sol, jako zdroj dusíku pak NP, DAM, síran amonný apod. K aplikaci bylo využíváno aplikačního čerpadla typu FS45TL.

Aplikace vzdušného kyslíku byla nutná pro rozklad ropných látek (nafty) jako jednoznačně nejefektivnější a nejrychlejší možný proces bioremediace (aerobní biodegradace). O₂ vystupuje v reakci jako terminální akceptor elektronů (baktérie vdechují O₂, rozkládají ropné látky a vydechují CO₂). V případě nedostatku O₂ existují náhradní akceptory elektronů (v následujícím pořadí: NO³⁻ → Mn^{IV} → Fe^{III} → SO₄²⁻). Často se využívá několika elektronových akceptorů. Tyto náhradní akceptory elektronů však rozkládají ropné látky mnohem pomaleji. Z těchto důvodů je třeba kontaminované polohy dostatečně saturovat esenciálními nutriety, vzdušným kyslíkem, intenzifikovat dostatečně degradující mikroflóru. Přítomnost inhibitorů, které by bránily rozkladným bakteriálním procesům, nebyla na lokalitě dosud prokázána.

Vytvoření a udržování (monitoring) vhodných podmínek na lokalitě bylo velmi důležitým úkolem pro správnou funkčnost technologie biodegradace in situ. Aplikace potřebných médií probíhala v intervalech s ohledem na výsledky monitoringu (zejména respiračních měření a respiračních testů, mikrobiologických analýz, koncentrací živin). Význam aplikací byl zejména na počátku prací (cílené aplikace), kdy se rozklad ropných látek startoval, vhodným dynamickým efektem se celý proces intenzifikoval a synergicky vzájemně podporoval v souvislosti s kombinací několika technologií (sanační čerpání, promývání, biodegradace in situ).

V rámci biodegradačních prací bylo intenzifikováno či aplikováno:

1. Biologicky aktivovaný roztok

Sloužil k intenzifikaci kontaminovaného horninového prostředí degradujícími mikroorganismy, které rozkládaly přítomné znečištění až na CO₂ a H₂O. Intenzifikována byla zejména autochtonní mikroflóra.

2. Základní nutrienty

Aplikace biogenních prvků (zejména N a P) byla prováděna aplikačním čerpadlem nebo gravitačně skrz aplikační rozvody do jednotlivých aplikačních objektů. Požadované množství živin bylo připraveno důkladným promícháním ve formě roztoku k aplikaci. Jako zdroj dusíku a fosforu byl používán DAM 390, síran amonný, amofos, superfosfát apod. Zdroj živin byl nutný zejména na počátku biodegradčního procesu, kdy docházelo k nárůstu degradační populace tzn. k výstavbě velkého množství „nových“ bakteriálních buněk. Další aplikace byly realizovány v závislosti na aktuálních potřebách mikroorganismů při zjištění absence potřebných elementárních prvků (v rámci monitoringu).

3. Vzdušný kyslík

Kyslík byl do horninového prostředí (v oblasti intenzivní degradace ropných látek) saturován kontinuálně dmychadlem aplikačními sondami (s výjimkou doby aplikace kapalných médií). Tím byla odstraňována limitace biodegradace kyslíkem. Množství O_2 v zeminách (v nesaturované zóně) se monitorovalo respiračními měřeními na ústích respiračních sond. Na základě výsledků monitoringu byl upravován režim dávkování vzduchu do jednotlivých aplikačních sond. S ubývajícím množstvím polutantu v zemině se snižovaly nároky mikroorganismů (dané sanované oblasti) na kyslík.

Bioremediační proces i samotná intenzifikace sanačních prací byla neustále aktuálně přizpůsobována potřebám dosažení sanačního cíle v krátkém čase v celém řešeném území tzn. velký důraz na minimalizaci míst stagnace a maximalizaci prací v centru znečištění a výskytu nadlimitní kontaminace.

Indicie výsledků monitoringu dávají v celém svém komplexu nepopiratelný důkaz o průběhu biodegradčního procesu na lokalitě. Monitoring spočíval v kombinaci přímého i nepřímého měření bioremediačního postupu a snižování kontaminace:

- detekci respiračních plynů nesaturované zóny (O_2 , CO_2 , CH_4),
- atmochemická měření (NEL),
- detekci podzemní vody (O_2 , T, pH, Eh),
- detekci živin (N a P),
- detekci mikrobiologického oživení v podzemních vodách a v zeminách,
- realizaci respiračních testů,
- odběrech a analýze NEL v zeminách v rámci realizace aplikačních příp. respiračních objektů a v závěru prací.

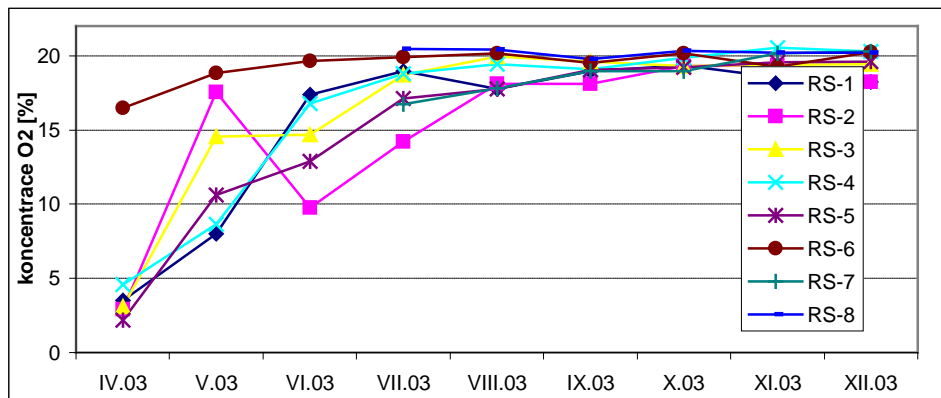
VÝSLEDKY REALIZOVANÉ TECHNOLOGIE

Respirační plyny

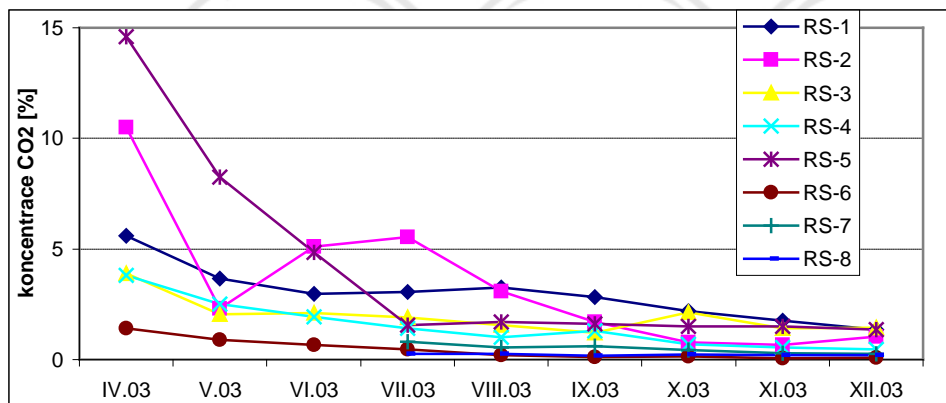
Koncentrace O_2 a CO_2 (respirační plyny) se monitorovala v zájmovém prostředí (nesaturované zóně) za účelem monitoringu podmínek biodegradčního procesu příp. samotného průběhu biodegradčního rozkladu ropných látek. Koncentrace O_2 při požadované aerobní degradaci musí být > 4 obj. % (podmínka aerobní biodegradace). Koncentrace O_2 nad touto limitní koncentrací svědčí o požadovaných aerobních podmínkách biodegradace.

Před zahájením prací byly detekovány místa s limitací O_2 (tj. tam, kde koncentrace O_2 byla < 4 obj.%). Přírozený proces biodegradace byl nedostatkem O_2 velmi omezen. Po zahájení prací se projevilo zvýšení koncentrací O_2 k 8 až 18 %. Pro zvýšení saturace lokality bylo instalováno výrazně výkonnější dmychadlo, což se výrazně projevilo od 07/2003 nárůstem koncentrace O_2 , zvýšením biodegradční rychlosti rozkladu nafty, poklesem CO_2 a NEL v půdním vzduchu. Koncentrace O_2 se blížily svému maximu tj. 20,7 %. Tato vysoká respirační aktivita byla udržována až do závěru sanačních prací.

Graf č. 1: Koncentrace O_2 v půdním vzduchu



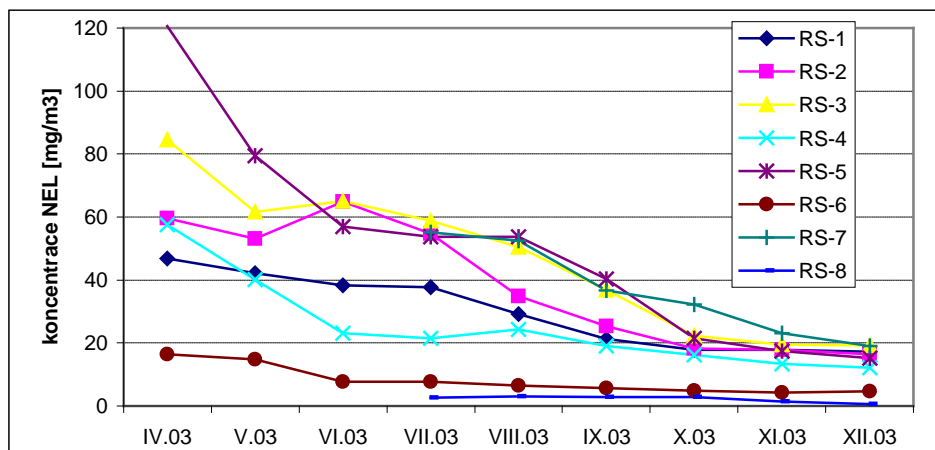
Graf č. 2: Koncentrace CO₂ v půdním vzduchu



Koncentrace NEL

Byly zaznamenány před zahájením prací na úrovni až 120 mg NEL/m³. Po zahájení prací došlo k mírnému snížení koncentrací NEL, která kontinuálně pokračovala až do svého závěru, kdy byla snížena ve všech sledovaných objektech < 20 mg/m³.

Graf č. 3: Koncentrace NEL v půdním vzduchu



Respirační testy

Dávají poměrně spolehlivou informaci o reálném průběhu biodegradačního rozkladu ropných látek resp. o biodegradačních rychlostech. Tyto testy spočívaly v měření spotřeby O₂ degradujícími mikroorganismy pomocí přenosného polního analyzátoru GA-94. Půdní vzduch byl odsáván peristaltickou pumpičkou. Množství odsávaného vzduchu a koncentrace respiračních plynů byla sledována v intervalu cca 1 min. do ustálení koncentrací plynů příp. do odsátí 1 objemu respirační sondy. Maximální doba testování byla ohraničena poklesem obsahu kyslíku k limitní hranici aerobních degradačních pochodů (cca 4 obj. %). Z měření na jednotlivých sondách byla zjištěna rychlost spotřeby kyslíku a vypočtena biodegradační rychlost rozkladu přítomného kontaminantu aerobními organismy na základě této obecně používané rovnice:

$$r_k = r_{O_2} / 100 \times V_{\text{vzduch}} \times q_{O_2} \times 1 / TSK$$

$$V_{\text{vzduch}} = n_e / q_p = 0,15 / 1,6 = 0,094 \text{ [l/kg]}$$

r_k	[mg/kg.hod]	rychlost biodegradace přítomného kontaminantu v mg látky na kilogram zeminy za hodinu
r_{O_2}	[%/hod]	rychlost spotřeby kyslíku v procentech za hodinu
V_{vzduch}	[l/kg]	objem vzduchu v kilogramu zeminy
$q_{O_2} = 1330$	[mg/l]	hustota kyslíku
$TSK = 3,5$	[mg/mg]	teoretická spotřeba kyslíku na úplnou oxidaci hexanu v mg kyslíku na mg hexanu
$n_e = 20$	[%]	efektivní pórovitost půdy
$q_p = 1,7$	[kg/l]	objemová hmotnost zeminy

Zjištěná rychlost biodegradačního rozkladu se pohybovala před zahájením prací okolo cca 1 mgNEL/kg.den. Tato rychlost biodegradačního rozkladu je závislá na aktuální kontaminaci v okolí sledovaného objektu, na

množství kyslíku v období před realizací zkoušky, na případných zkratových cestách a celkových geologických podmínkách.

Přirozená rychlost (zjištěná před zahájením prací) rozkladu ropných látek byla nedostatečná vzhledem k časovému cíli sanačních prací. Po zahájení prací a provedení intenzifikace (doplnění aplikačních sond, další aplikace bakteriálního inokula, živin a zvýšení množství vzdušného kyslíku) se rychlost zvýšila až k 17 mg/kg.den. Ve spolupráci s intenzivním promýváním tak mohlo být dosaženo trvalého odstranění volné fáze v tak krátké době.

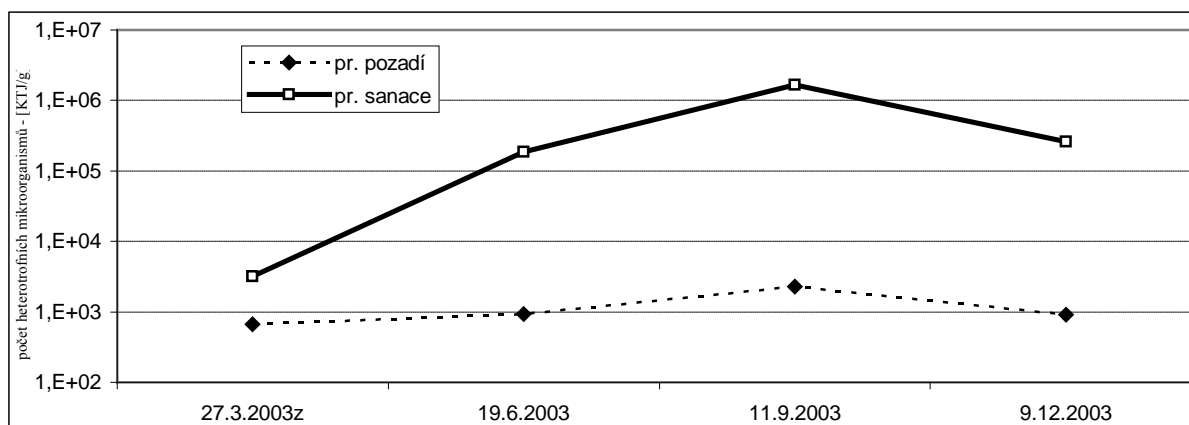
Koncentrace mikroorganismů

Bakteriologické osídlení lokality se monitorovalo před zahájením prací, po jejich zahájení a před ukončením sanačních prací. Byly stanoveny počty heterotrofních a degradujících organismů (kultivační metodou) ve vzorcích zeminy. Jako degradující organismy jsou označovány takové organismy, které jsou schopny využívat kontaminant přítomný na lokalitě jako jediný zdroj uhlíku a energie.

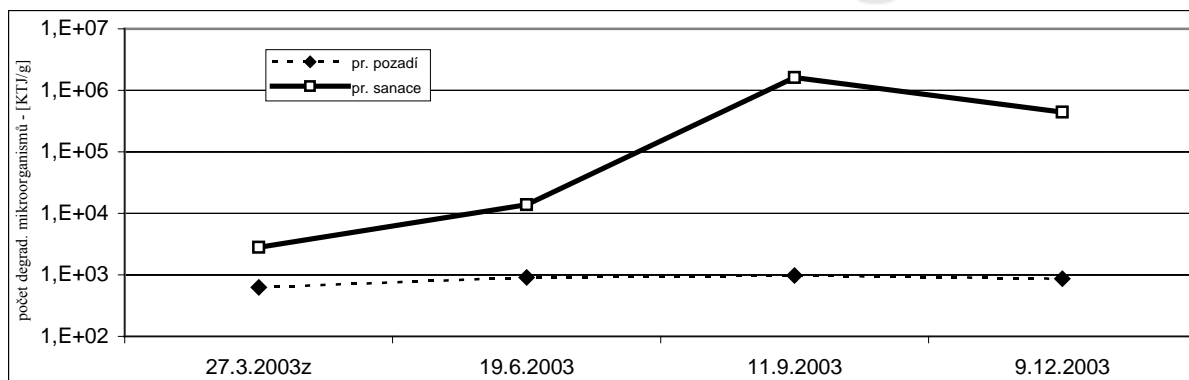
Z hlediska hodnocení úspěšnosti sanačního zásahu jsou důležité změny počtu organismů v čase. Průměry jednotlivých oblastí (zájmová lokalita x pozadí) byly získány jako aritmetické průměry koncentrací mikroorganismů v jednotlivých objektech. V zeminách lze pozorovat zvýšení počtu heterotrofních organismů od zahájení bioasanačních prací o cca 2 řády. Situace je přehledně znázorněna v grafu č. 4.

Počet degradujících organismů se zvýšil o cca 3 řády. Počty mikroorganismů se ke konci hodnoceného období pohybovaly na úrovni cca $n.10^6$ KTJ/g. Toto zvýšení počtu mikroorganismů je v souladu s detekovanou biodegradací (rychlostí rozkladu ropných látek biodegradací) a je důsledkem aplikace technologie biodegradace *in-situ*. Situace je přehledně znázorněna v grafu č. 5.

Graf č. 4: Vývoj heterotrofních mikroorganismů v zeminách



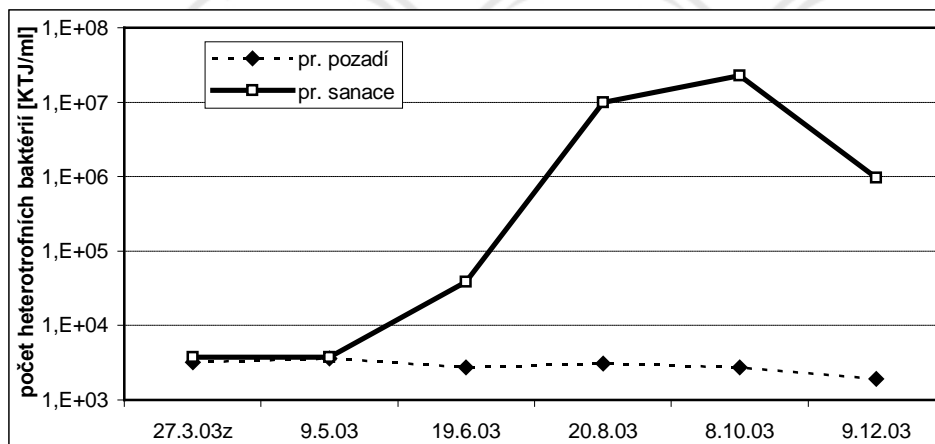
Graf č. 5: Vývoj degradujících mikroorganismů v zeminách



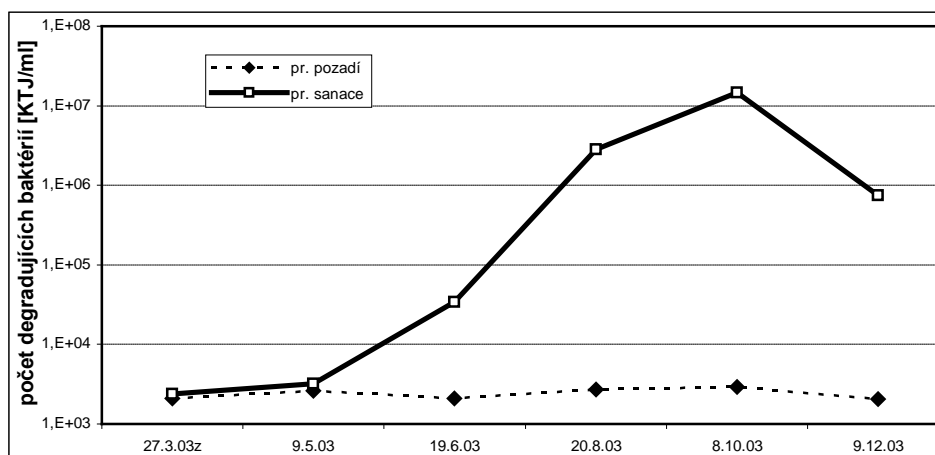
Obdobná situace je u podzemních vod, kde počet mikroorganismů v podzemní vodě dosahoval svého maxima v průběhu sanačních prací na úrovni až cca $n.10^7$ KTJ/ml. Důvodem je, že odezva na intenzivní bioremediační práce je rychlejší v podzemních vodách než v zeminách.

Chronologický vývoj počtu heterotrofní mikroflóry je přehledně graficky znázorněna v grafu č. 6, chronologický vývoj počtu degradujících mikroflóry je graficky znázorněna v grafu č. 7.

Graf č. 6: Vývoj heterotrofních mikroorganismů v podzemních vodách



Graf č. 7: Vývoj degradujících mikroorganismů v podzemních vodách

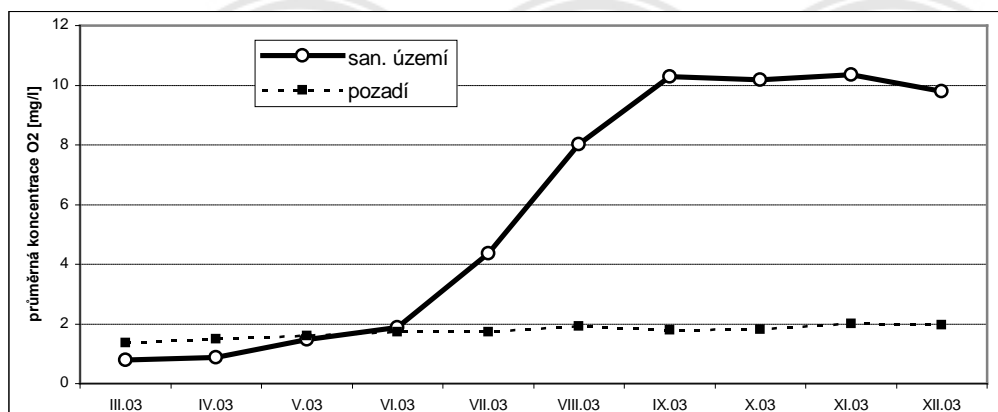


Nárůst u podzemních vod je až o 4 řády, v závěru sanačních prací jejich počty mírně klesají v důsledku postupného úbytku C-zdroje (kontaminantu = nafty). Na lokalitě se podařilo intenzifikovat bioremediační procesy zřejmě na hranici praktického maxima.

Měření podzemní vody bylo prováděno v nádobě o objemu 200 ml (statický odběr s minimální manipulací). Kyslík, Oxidačně-redukční potenciál (Eh) a pH byly v podzemní vodě měřeny přístrojem MULTIMET 66.

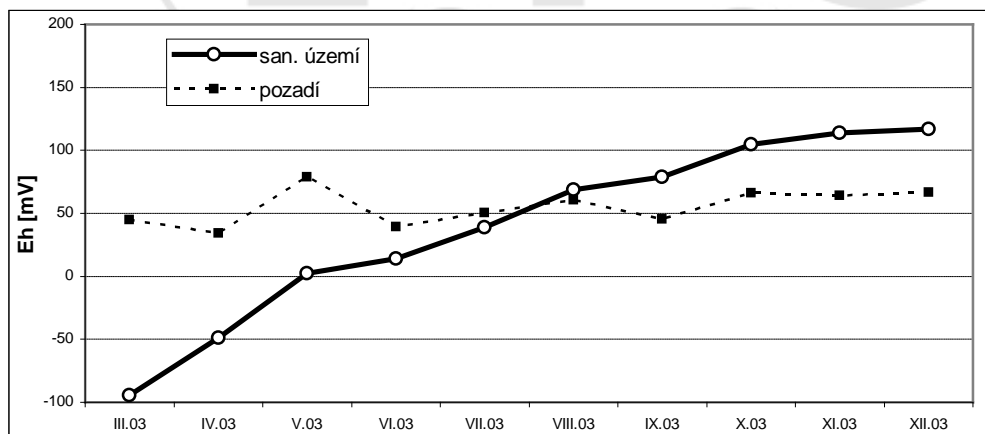
Vývoj koncentrace O_2 je znázorněna přehledně v grafu č. 8. Před zahájením prací (v jejich začátku v etapě promývání horninového prostředí) je patrná limitace biodegradace nedostatkem kyslíku jako terminálního akceptoru elektronů. Koncentrace pozadí je na úrovni cca 1 mg/l, v místech s masivní přítomností nafty ještě nižší. Po zahájení vlastních bioremediačních prací dochází k postupnému nárůstu koncentrace O_2 až k maximu cca 10 mg/l. Požadovaná aerobní biodegradace přítomného znečištění nastává při koncentraci $O_2 > 1-2$ mg/l. Lokalita tak byla trvale a dostatečně saturována O_2 , což byla základní podmínka úspěšné aplikované technologie aerobní biodegradace in situ.

Graf č. 8: Vývoj koncentrace O_2 v podzemní vodě

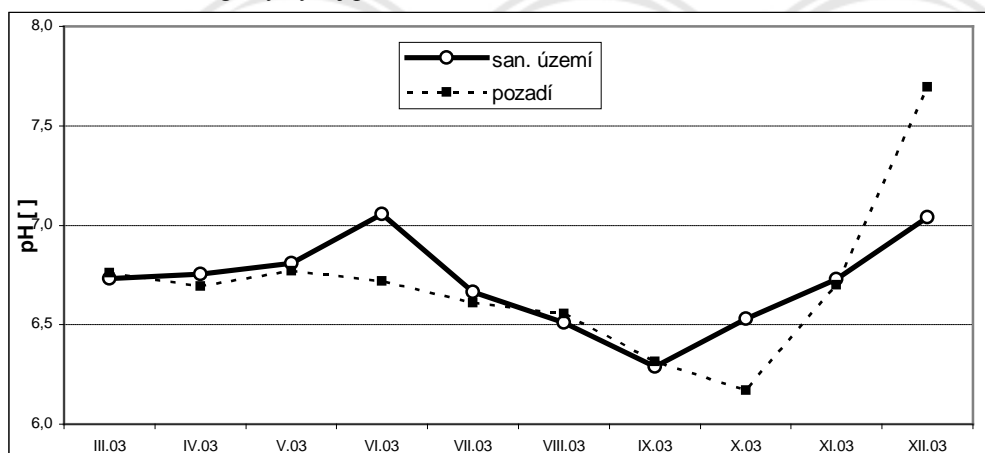


Eh (oxidačně-redukční potenciál) pozadí byl nízký po celou dobu realizace bioremediačních prací a pohyboval se na úrovni cca +50 mV. V sanovaném prostoru byl před zahájením prací velmi nízký na úrovni cca -100 mV (na lokalitě převažovalo redukční, anaerobní prostředí), po zahájení bioremediačních prací docházelo k postupnému zvyšování Eh a zejména po provedené intenzifikaci v 07/2003 dosahovalo Eh cca +150 mV. Toto zvýšení Eh vypovídá o vytvořených oxidačních (aerobních) podmínkách v sanovaném prostoru. Parametr Eh ve srovnání s koncentrací O₂ je mnohem stabilnější a vypovídá o charakteru prostředí.

Graf č. 9: Chronologický vývoj Eh



Graf č. 10: Chronologický vývoj pH



pH se v sanované oblasti i v pozadí pohybuje mezi 6 až 7 tzn., že je z hlediska biodegradace ještě optimální, neboť optimální pH se pohybuje mezi 6 až 8. Z grafu lze pozorovat v průběhu sanačních prací mírné snížení pH, což dáváme do souvislosti s aplikovanými živinami, v závěru sanačních prací došlo k návratu na původní hodnoty. Důvodem je také změna v aplikaci vhodnějších živin, které méně ovlivňují pH horninového prostředí.

ZÁVĚR

Z důvodu dlouhodobého výskytu volné fáze na hladině podzemní vody v areálu ČD – DKV – Valašské Meziříčí bylo přistoupeno ke kombinaci sanačního čerpání a technologie biodegradace in situ. Technologie biodegradace in situ spočívala v pomnožení a udržení degradujících mikroorganismů využívajících přítomné znečištění jako jediný zdroj uhlíku a energie a také ve vytváření vhodných podmínek v sanovaném prostoru (dostatek živin, kyslíku, vlhkosti apod.). Před a při zahájení biodegradčních prací bylo prováděno promývání nesaturované zóny v místech dřívějších úniků nafty do horninového prostředí. Celý proces biodegradace byl monitorován ve formě sledování respiračních plynů (O₂, CO₂, CH₄), nutrientů (N a P), detekce mikrobiologického oživení v podzemních vodách a v zeminách a atmochemického měření koncentrace NEL.

LITERATURA

Minařík, M., 2003: ČD – DKV – Valašské Meziříčí – Podpora sanace zájmového prostoru v lokomotivním depu ČD ve Valašském Meziříčí biodegradací in situ, závěrečná zpráva, EPS, s.r.o., Veselí nad Moravou.

Ing. Miroslav Minařík

EPS, s.r.o.
Hutník 1403, 698 01 Veselí nad Moravou
Česká republika
minarik@epsro.cz

Ing. David Ides

Institut geologického inženýrství
Hornicko-geologická fakulta
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
17. listopadu, 708 33 Ostrava
Česká republika
david.ides@vsb.cz

Ing. Markéta Sotolářová

EPS, s.r.o.
Hutník 1403, 698 01 Veselí nad Moravou
Česká republika
sotolarova@epsro.cz



biotechnologie



biotechnologie