

AERÓBNA BIODEGRADÁCIA TCE A DCE – NOVÉ POZNATKY.

Želmíra Greifová 1), Miroslav Minařík 2), Markéta Sotolářová 2)

1)EPS biodegradácie, s.r.o., Hurbanova 65, 90101 Malacky, SK

2)EPS, s.r.o., Hutník 1403, 698 01 Veselí nad Moravou, CZ

e-mail: eps@eps-biodegradacie.sk, eps@epsro.cz

ÚVOD

Problémy spojené so životným prostredím a ekológiou sú stále častejšie diskutované a nútia nás hľadať spôsoby ako ich riešiť. Znečisťovanie životného prostredia je spôsobené hlavne činnosťou človeka, väčšími životnými nárokmi a vývojom ľudskej civilizácie.

V minulosti boli odpady tvorené ľahko odbúrateľnými látkami, ktoré boli využívané ako hnojivo. V druhej polovici 20. storočia výrazne vzrástla produkcia syntetických látok v priemysle aj v poľnohospodárstve, čo spôsobilo akumuláciu odpadu v prírode.

Možností, ako nakladať s takýmito odpadmi, je veľa, okrem skládkovania, čo v prípade nebezpečného odpadu, nie je práve najvhodnejšie, je najčastejším spôsobom spaľovanie. V súčasnosti sa do popredia dostávajú a sú stále viac využívané na odstraňovanie odpadov biodegradačné procesy, kde mikroorganizmy sú využívané ako „biokatalyzátory“. Mikroorganizmy sú v priaznivých podmienkach schopné odbúrať kontaminanty a rozložiť ich na jednoduchšie reťazce alebo ich úplne mineralizovať až na CO₂ a H₂O[1].

Medzi takéto cudzorodé, vysoko toxické látky znečisťujúce životné prostredie patria aj chlórované uhlíkovodíky (halogénne organické látky HOL).

Do ekosystému boli aplikované len pred pár desiatkami rokov a z toho vyplýva nie príliš veľká schopnosť mikroorganizmov adaptovať sa a využiť tento typ znečistenia. Vysoká perzistentnosť tejto skupiny látok je spôsobená ich fyzikálno-chemickými vlastnosťami a chemickou štruktúrou.

Medzi najrozšírenejšie kontaminanty tejto skupiny patria chlorované rozpúšťadlá, pesticídy a polychlórované bifenyly.

DOTERAZ POUŽÍVANÉ TECHNOLOGIE ODSTRANOVANIA HOL

Aby bolo možné eliminovať negatívne vplyvy znečistených území na zdravie ľudí a zvierat aj na ostatné zložky životného prostredia, bolo vyvinutých niekoľko sanačných postupov, ktorými sa zo životného prostredia odstraňujú nežiaduce látky [2].

Medzi doteraz používané sanačné postupy odstraňujúce HOL zo životného prostredia patria:

- 1. Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd na povrchu napr. stripovaním** – je to najstarší, najjednoduchší a najlacnejší spôsob odstraňovania kontaminantu. Z hľadiska financií, najväčšiu položku predstavuje vybudovanie dekontaminačného zariadenia na čistenie čepanej podzemnej vody. Nevýhodou tejto metódy je dlhé časové obdobie potrebné na sanáciu.
- 2. Air sparging, Venting, Preparovanie** – všetky 3 metódy využívajú vysokú prchavosť HOL, sú výhodné len na malom území, pri väčších plochách sú náročné na technické prevedenie.
- 3. Reduktívna dehalogenizácia** – ide o anaeróbný biologický proces, ktorý už samotný je veľmi pomalý a navyše pri ňom môžu vznikať intermediáty oveľa toxickejšie ako samotný východiskový produkt.
- 4. Chemická oxidácia** – veľmi rýchla, účinná metóda odstraňovania HOL, využíva sa tu na odstránenie HOL z horninového prostredia KMnO₄, ktorý síce účinne zoxiduje polutant, ale úplne vyhubí biotickú zložku danej lokality, celá lokalita, teda priestor kde bol použitý KMnO₄ ostane fialový po oxidoch Mn.

5. **Priepustné reaktívne bariéry s náplňou napr. Fe** – metóda založená na vybudovaní priepustnej reaktívnej bariéry ako *in situ* priepustnú čistiacu zónu vytvorenú na zachytenie a sanáciu kontaminačného mraku. Čistiaca zóna je tvorená reaktívnym materiálom, ktorý rozkladá, sorbuje, zráža alebo inak odstraňuje organické látky, kovy, rádionuklidy či iné polutanty[3]. Obvykle je to brána nadimenzovaná na kontaminačný mrak, skladá sa z nepriepustných a priepustných častí (priepustné časti sú vyplnené rôznymi náplňami, napr. Fe piliny). Metóda je založená na usmernenom prúdení kontaminačného mraku cez priepustné časti bariéry, kde sa naviaže kontaminant na výplň. Nevýhoda tejto metódy spočíva v tom, že ak sa nesprávne odhadne kvantita kontaminácie, pak i brána sa nesprávne nadimenzuje a znečistenie môže pretekať a obtekať bránu, teda nezabráni sa jeho šíreniu. Táto metóda patrí medzi finálne aj technicky najnáročnejšie sanačné technológie.

NOVÁ SANAČNÁ TECHNOLOGIA EPS-CLU

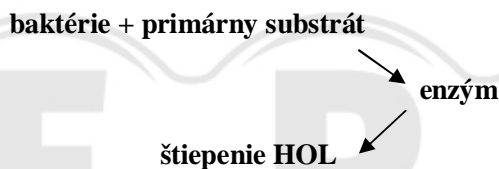
Biologické metódy sanácie využívajú degradačnú či transformačnú aktivitu prirodzených (autochtónnych) či vnesených (alochtónnych) mikroorganizmov. Základnou výhodou biologických metód pred ostatnými je to, že polutanty sú buď rozložené, alebo biotransformované na neškodné látky, takže nie sú potrebné ďalšie náklady na likvidáciu vydelených polutantov. Ďalšími výhodami sú relatívne nízke náklady, možnosť kombinácie niekoľkých sanačných technológií a využívanie procesov bežne prebiehajúcich v horninovom prostredí [2].

Firma EPS vyvinula bioremediačnú technológiu EPS-CLU, ktorá umožňuje odbúravať alifatické chlórované uhl'ovodíky (s výnimkou PCE) pomocou mikroorganizmov, bez tvorby a akumulácie veľmi nebezpečných intermediátov ako je DCE a vinylchlorid.

Technológia je použiteľná na dekontamináciu zemín a podzemných vôd metódou *in situ*. Princípom technológie je saturácia horninového prostredia alochtónnymi mikroaerofilnými mikroorganizmami schopnými degradovať chlorované uhl'ovodíky.

Výhodou tejto technológie je, že prebieha v aeróbnych podmienkach (výrazne rýchlejší proces v porovnaní s reduktívnou dehalogenizáciou), je plne ovládateľná a kontrolovateľná bez tvorby a akumulácie intermediátov ako je napr. vinylchlorid. Je kvalitatívne ekvivalentnou alternatívou doteraz používaných sanačných metód odstraňovania HOL.

Dôležitou súčasťou novej sanačnej technológie EPS-CLU bolo izolovanie vhodných bakteriálnych kmeňov (**Rhodococcus erythropolis**, **Sphingomonas paucimobilis**, **Xanthobacter autotrophilis**), ktoré majú vo svojom enzymatickom vybavení enzým schopný štiepenia HOL. Ide o odbúravanie HOL tzv. **KOMETABOLIZMOM**, vybrané baktérie majú vo svojom enzymatickom vybavení širokú škálu KATABOLICKÝCH enzýmov, pomocou ktorých sú schopné transformovať HOL bez súčasného zapojenia HOL do ich metabolizmu uhlíka a energie, zjednodušene to vysvetľuje nasledujúca schéma:



Pre úspešné použitie bioremediácie všeobecne platí potreba zaistiť v prostredí také podmienky, ktoré umožnia mikroorganizmom fyziologické reakcie vedúce k využívaniu polutantu v ich metabolizme alebo k transformačným reakciám a tým k odstraňovaniu polutantu z prostredia. Je dôležité si uvedomiť, že mikroorganizmy odstraňujú polutant z prostredia, pretože im to poskytuje určité výhody (získavajú

biotechnologie

energiu pre tvorbu biomasy a množenie, zaisťujú si prežitie) a naplňuje ich fyziologické potreby. NEDEGRADUJÚ polutanty, preto že MY CHCEME [2].

Účinnosť biodegradácie HOL je závislá hlavne od hydrogeologických podmienok, enzýmového vybavenia mikroorganizmov, fyzikálno-chemickej povahy polutantov a biotických a abiotických podmienok vonkajšieho prostredia.

Pre overenie, či vybrané bakteriálne kmene sú vhodné na aplikáciu do horninového prostredia znečisteného HOL bolo nutné zodpovedať na niekoľko otázok.

Akej maximálnej koncentrácii HOL a typu HOL môžu byť dané bakteriálne kmene vystavené? Či polutant naozaj nemá v metabolizme baktérií funkciu rastového substrátu (nie je primárnym zdrojom C). Na akom substráte dochádza k najlepšiemu namnoženiu biomasy? Aký pomer N:P (nutrienty) je optimálny pre rast biomasy? Aká je najvhodnejšie rozmedzie teploty a pH pre optimálny rast baktérií? Ako prebieha rast biomasy v aeróbnom a anaeróbnom prostredí?

Na všetky otázky zodpovedali laboratorné testy, ktoré potvrdili, **vhodnosť vybraných bakteriálnych kmeňov na biodegradáciu HOL typu TCE a DCE.**

Polutant (TCE a DCE) nepôsobí toxicky na vybrané bakteriálne kmene a môžu byť vystavené ich presýteným roztokom, **polutant nemá vplyv na rast biomasy.**

Bolo skúmaných 5 typov primárnych, rastových substrátov (glukóza, melasa, syrovátka, metanol, etanol), na všetkých 5 substrátoch bol zaznamenaný rovnomerný nárast biomasy v čase, pričom **najlepším primárnym zdrojom uhlíka je glukóza a melasa** (cukry sú najľahším využiteľným zdrojom C), najhorším je metanol. O výbere substrátu rozhodne poloha lokality kde má prebiehať bioremediácia (lokalita v blízkosti cukrovaru – glukóza, melasa, pri mliekarni – syrovátka,...) a tiež ekonomická situácia (glukóza - najdrahšia, syrovátka - najlacnejšia).

V prostredí znečistenom organickými látkami je pomer C:N:P posunutý výrazne v prospech C, čo má nepriaznivý vplyv na rast biomasy, pretože N a P potrebujú mikroorganizmi na stavbu bunkovej hmoty. Boli skúmané rôzne pomery N:P a koncentrácie N a P, najvhodnejší vyšiel pomer **N:P 2:1** a koncentrácia N (0,144gN/l) a **P** (0,072gP/l).

Mikroorganizmy nemajú radi kolísanie teploty ani pH, rast biomasy je biochemická činnosť, ktorá prebieha **optimálne** iba pri určitých **hodnotách teploty a pH**. V laboratórnych podmienkach sa testoval nárast biomasy pri rôznych teplotách (8, 13, 23 a 37 °C) a pri rôznych hodnotách pH (2, 4, 6 a 8). Pre všetky bakteriálne kmene vyšli optimálne podmienky pri **T** v rozmedzí **13°C až 23 °C** a pre **pH** v rozmedzí **4 až 8**. Výsledky potvrdili vhodnosť všetkých bakteriálnych kmeňov pre sánáciu, pretože od jari do jesene zabezpečiť T prostredia 13 až 23 °C nie je problém a pH pôdy je blížiac sa hodnote 7. Je však nutné poznamenať, že pri štiepení chlórovaných uhlíkovodíkov dochádza k poklesu pH až na hladinu pH=2, silne kyslé prostredie je pre baktérie absolútne nevyhovujúce. Bez pomoci prírody, konkrétne pôdy, by nebolo možné túto technológiu aplikovať. Pufračná kapacita pôd, je vlastnosť pôd, kedy pri akomkoľvek výkyve pH či už na jednu alebo druhú stranu, pôda sama vráti pH do rovnováhy na hodnotu blížiacu sa pH=7.

V neposlednom rade bolo dôležité porovnať rast biomasy v aeróbnom a anaeróbnom prostredí, potvrdila sa teória, **rýchlejšieho nárastu biomasy v aeróbnych podmienkach**[1].

Výhoda novej sanačnej technológie EPS-CLU nespočíva len z vhodnosti na sanáciu podzemných vôd a zemín znečistených HOL, ale aj v jej uplatnení v kombinácii s doteraz používanými technológiami

odstraňovania HOL, napr. pri sanačnom čerpaní výrazne skráti dobu sanácie, pri reduktívnej dehalogenizácii odstráni DCE a vinylchlorid, pri priepustných bariérach môže trvalo znížiť koncentráciu polutantu tak, aby zvyšková koncentrácia polutantu vstupujúca do reaktívnej bariéry bola bezpečne odbúraná.

NOVÉ POZNATKY

V roku 2005 bol vypracovaný realizačný projekt sanácie zbytkového znečistenia chlorovanými uhl'ovodíkmi pri lisovni v areáli Českej zbrojovky, a.s. – Uherský Brod, v jednom z lokálnych ohnísk, v rámci pilotného testu pre praktické overenie novej sanačnej technológie EPS-CLU.

Areál Českej zbrojovky, a.s. sa nachádza v údolnej nive rieky Olšavy. Geologicky je záujmové územie tvorené sedimentami kvartérneho a terciérneho veku. Terciérne sedimenty tvoria podložie kvartérnym fluviálnym uloženinám rieky Olšavy, litologicky ide o mohutné súvrstvia s flyšovým striedaním ílovcov, slieňovcov a pieskovcov. Kvartérne sedimenty sú tvorené na spodnej časti štrkopiesčitymi uloženinami (s pórovou priepustnosťou $K_f=1,6 \times 10^{-4} \text{ m/s}$) v hrúbke 1,0 až 6,0 m, ktorá je prekrytá pomerne hrubou vrstvou bahenných povodňových náplavov ($K_f=1,8 \times 10^{-8} \text{ m/s}$) až 7 m, ktorá má funkciu izolátora fluviálnym štrkopiesčitym uloženinám rieky Olšavy. Pre obeh a akumuláciu plytkej podzemnej vody majú v záujmovom území najväčší význam pórovo priepustné štrkové sedimenty údolnej nivy rieky Olšavy, ktoré vytvárajú v danom území hydrogeologický kolektor (hrúbka kolektora 2,8 až 6,0 m).

Stará ekologická záťaž bola viazaná ako na nesaturovanú tak aj na saturovanú zónu. Pôvodné masívne znečistenie bolo úspešne sanované firmou Aquatest, a.s.

Firma EPS, s.r.o. ponúkla odboru ŽP Českej zbrojovky, a.s. dočistiť zbytkové znečistenie v jednom z lokálnych ohnísk v rámci pilotného testu, kde bola zvýšená zbytková koncentrácia znečistenia (cca 1 400 $\mu\text{g/l}$ u PCE, 17 000 $\mu\text{g/l}$ u TCE a 5 000 $\mu\text{g/l}$ u DCE).

Ide dominantne o znečistenie typu TCE a DCE, kontaminácia sa vyskytuje na bázi kolektoru, v hĺbke cca 8 m p.t. Cieľom biodegradačných prác je znížiť koncentráciu chlorovaných uhl'ovodíkov trvale minimálne pod 1 500 $\mu\text{g/l}$ [4].

Na konci roku 2005 bola v areáli Českej zbrojovky, a.s. pred budovou chromovne zahájená reduktívna dechlorácia. Do horninového prostredia bola naaplikovaná syrovátka za účelom zvýšenia prirodzenej biodegradačnej činnosti prítomných baktérií rozkladajúcich znečistenie typu PCE (aplikácia syrovátky zopakovaná ešte 2x). Zároveň bol realizovaný zonálny monitoring podzemnej vody (stanovenie koncentrácií PCE, TCE, DCE, VC, nutriety, bakteriologické osídlenie). Po vyhodnotení výsledkov monitoringu bolo zistené, že koncentrácia PCE a TCE již významne klesá a zároveň sa zvýšila koncentrácia 1,2-cis-DCE. V súčasnosti bola zahájená na lokalite aplikácia technológie EPS-CLU.

Prvé výsledky technológie EPS-CLU budú odprezentované na konferencii SANAČNÍ TECHNOLOGIE IX, 24.mája 2006.

Použitá literatúra:

- [1] Pohludka, M., (2004): Možnosti biodegradace chl'ovaných uhlovodíků prokaryotními populacemi, diplomová práce: 1,11,43 -67
- [2] Matejů, V., (2006): Kompendium sanačních technologií: 9,11,12
- [3] Černá, M., Řiřic, J., (2006): Kompendium sanačních technologií: 123,124
- [4] Sotolářová, M., (2005): Česká zbrojovka, a.s. Uherský Brod – Pilotní test: Aerobní biodegradace chl'ovaných uhlovodíkov ohniska u lisovny – realizačný projekt, EPS, s.r.o., Veselí nad Moravou: 2-4