

ZMENY HYDROGEOCHEMICKÝCH PARAMETROV V PRIEBEHU BIODEGRADAČNÝCH PRÁČ NA LOKALITE VÚ PROSTEJOV – BÝVALÉ PODZEMNÉ ÚLOŽISKO PHM.

Changes of hydrogeochemical parameters during the biodegradation at VÚ Prostejov area – former underground oil storage tanks.

Želmíra Greifová¹, Miroslav Minařík², Markéta Sotolářová³

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

^{2,3}EPS, s.r.o., Hutník 1403, 698 01 Veselí nad Moravou, Czech

Key words: groundwater, soils, oil contamination, biodegradation, volatile organic hydrocarbon

Abstract: This article deals with cleaning of soils contaminated with spills from former underground oil storage tanks using biodegradation processes at VÚ – Prostejov area. During cleaning of the soils respiratory gases (O₂, CO₂, CH₄), nutrients (N,P), microbiologically activated groundwater and atmogeochemical concentration measure of volatile organic hydrocarbon (VOC) were monitorized. Concentration of VOC in soils were reduced from 32000 mg VOC/kg dry rezidue to 440 mg VOC/kg dry rezidue and in groundwater from 16 mg VOC/l to 0,2 mg VOC/l. Targed limits for soils (<1000 mg VOC/kg dry rezidue) and groundwater (< 1 mg VOC/l) were met .

Úvod

V rámci odstraňovania starých ekologických záťaží firma EPS, s.r.o. zrealizovala sanáciu horninového prostredia (čistenie zemín a podzemných vôd od ropných látok) v areáli vojenského letiska Prostejov v priestore objektu č.42 – bývalej čepacej stanice PHM. Sanačné práce boli naprojektované na základe prieskumných prác zrealizovaných v záujmovom priestore v **04/2003**. Výsledkom prieskumných prác bolo vyčistenie a popisanie ropného znečistenia a bola navrhnutá technológia biodegradácie *in situ* v kombinácii s dočasným sanačným čerpaním a zasakováním prečistených vôd (premývanie).

Sanačné (biodegradačné) práce boli zahájené v 07/2004, zistilo sa pri nich masívne plošné rozšírenie kontaminácie v porovnaní s údajmi z prieskumných prác z 04/2003. Z týchto dôvodov bol zrealizovaný doplňujúci prieskum lokality **09/2004** a bolo zistené, že kontaminácia bola vďaka vhodným hydrogeologickým podmienkam masívnejšia a rozvlečená do širšieho okolia.

Geologické a hydrogeologické pomery oblasti

Zaujmové územie sa nachádza na plošine tzv. Wartskej terasy, ktorá je vyplnená piesčitými až hlinítopiesčitými štrkami z najmladšieho obdobia salského zaľadnenia. Eolické sedimenty sú zastúpené wurmskými sprašami. Sedimenty pod kvartérom sú tvorené pestrým súborom súdržných a nesúdržných zemín najčastejšie prachmi, ílami, prachovitými ílovitými pieskami, ojedinele štrkami. Súdržné zeminy majú funkciu hydrogeologického izolátora. Zvodnenie je preto viazané na prevažne kvartérny pokryv. Na bázi kvartérneho pokryvu sú uložené hlinítopiesčité štrky s valúnami do priemeru 120 mm wartskej terasy mocnosti cca 3-6 m. Krycia vrstva nadložía týchto fluviaálnych štrkopieskov je tvorená väčšinou sprašami mocnosti cca 3 m. Recetné pôdne typy na sprašiach sú zastúpené hlinami – černoziem do cca 0,5 m. Antropogénna navážka je tvorená rôznym materiálom prevažne charakteru odpadu do hrúbky cca 1 m.

Sledovaná oblasť patrí do hydrogeologického rajóna povodia Valové a rajónu Hornomoravský úval. Hladina podzemnej vody je prevažne voľná a zvodnené kolektory majú pórovú štruktúru s charakteristickou hydrogeologickou spojitosťou s povrchovým tokom. Kolektor budujú piesčité štrky hrúbky 1,5 až 6,5 m. Koeficient filtrácie je v priemere 9×10^{-5} m/s. Stropné izolátory sú tvorené neogénnymi ílami a hlinami. Ich hydrogeologický význam je hlavne v tom, že priaznivo ovplyvňujú fyzikálne a chemické vlastnosti vsakujúcich vôd. Z tohoto dôvodu je kvalita podzemných vôd ovplyvnená hlavne čistotou povrchového toku. Podzemné vody neogénnych kolektorov sú prevažne kalcium-hydrogénuhličitanového typu so zvýšeným obsahom železa a mangánu. Prirodzený smer odvodňovania podzemných vôd z priestoru letiska je na V, smerom k rieke Vřesůvka.

Definovanie kontaminácie a technológia likvidácie

Zdrojom úniku kontaminácie bola manipulácia s leteckými PHM (nafta) v priestore podzemných nádrží. Kontaminačný mrak bol rozšírený v smere prúdenia podzemných vôd k V, JV. **Celkový objem kontaminovaných zemín bol 2090 m³** (o 750 m³ viac ako pôvodne), **priemerná koncentrácia NEL v sušine dosahovala cca 7000mg/kg sušiny** (o 2800 mg NEL/kg sušiny viac ako pôvodne), **pričom maximum bolo až 32000 mg/kg sušiny**. Táto skutočnosť bola zistená až po zahájení sanačných prác a po úvodnom kole monitoringu 08-09/2004, ktorý vykazoval zvýšené koncentrácie CO₂ a NEL v respiračných sondách a zároveň výskyt voľnej fázy ropnej látky na hladine podzemnej vody cca 1 cm v hydrogeologickom vrte HP-39, ktoré viedli k realizácii prieskumných prác v 09/2004. Z výsledkov bolo jasné, že **hydrogeologická štruktúra tu vytvára hydrogeologickú pascu v strope kolektora**, kde dochádzalo **k akumulácii voľnej fázy ropných látok**. **Vrchol** tejto hydrogeologickej **pasci** sa nachádza **v blízkosti podzemných nádrží**. Týmto sa logicky vysvetlila príčina masívnejšej kontaminácie po začatí sanačných prác, kedy vplyvom čerpania sa fáza ropných látok tlakovo schovaných vo vrchole kolektora uvoľnila a objavila v čerpaných vrtoch. Toto znečistenie sa behom roku (04/2003 – 09/2004) rozšírilo v smere prúdenia podzemných vôd (na V) do okolitého priestoru a následne kontaminovalo väčšiu plochu. Na sanovanie lokality bola zvolená kombinácia bioremediačných technológií *in situ*:

1. biodegradácia spočívala v aktivácii a vytvorení vhodných podmienok (dostatok živín N a P, dostatok O₂) pre autochtónne mikroorganizmy, ktoré prítomný kontaminant využívajú ako primárny zdroj uhlíka a energie. Stimulácia degradujúcich mikroorganizmov bola základnou podmienkou aplikovanej technológie tak, aby mohol účinne prebiehať biologický rozklad prítomného znečistenia až na CO₂, H₂O a biomasu.

2. air sparging bol využívaný k intenzifikácii sanácie nesaturovanej zóny. Pod hladinu podzemnej vody pomocou hlbokých aplikačných sond bol vháňaný vzduch. Tým dochádzalo ku zvýšeniu koncentrácie O₂ v podzemnej vode a následne v nesaturovanej zóne, tzn. súčasne sa zvýšila mobilita a dostupnosť kontaminantu stimulovanej degradujúcej mikroflóry.

3. premývanie nesaturovanej zóny bolo využívané k intenzifikácii sanácie nesaturovanej zóny. Zasakováním prečistenej podzemnej vody do stropu kolektora plytkými zasakovacími sondami dochádzalo ku zvýšeniu mobility kontaminantu z nesaturovanej zóny do saturovanej a odtiaľ bolo následne odstránené sanačným čerpaním alebo technológiou biodegradácie *in situ*.

4. sanačné čerpanie vrátane čistenia čerpaných podzemných vôd, bolo dočasne využívané (cca august - november) na vytvorenie depresného kúžeľa brániaceho šíreniu voľnej fázy NEL a tiež základných nutrientov či stimulovanje mikroflóry mimo sanovaného územia, ďalej na čistenie najmasívnejšie kontaminovanej podzemnej vody, pre potreby premývania nesaturovanej zóny, pre potreby biodegradácie *in situ* a ešte pre vytvorenie dynamických podmienok na lokalite. Čerpaná podzemná voda z vrtov HP-38 a HP-39 cca 0,5l/s tj. 43m/deň bola čistená cez gravitačno sorpčný odlučovač ropných látok.

Cieľom sanačných prác bolo odstránenie koncentrácie NEL v zeminách na limit pod 1000mg/kg sušiny a v podzemných vodách pod 1mg/l. Termín dosiahnutia cieľa bol stanovený na 18.11.2005.

Monitoring prác spočíval v kombinácii priameho a nepriameho merania bioremediačného postupu a znižovania kontaminácie, bol zameraný na:

- detekciu respiračných plynov nesaturovanej zóny (O₂,CO₂,CH₄)
- atmochemické merania (NEL)
- detekciu podzemnej vody (O₂, T, pH, Eh)
- detekciu živín (N a P)
- detekciu mikrobiologického oživenia v podzemných vodách a v zeminách
- realizáciu respiračných testov
- odbery a analýza NEL v zeminách

Výsledky zrealizovanej sanačnej technológie

Respiračné plyny – koncentrácie O₂, CO₂, CH₄ sa monitorovali za účelom kontroly prebiehu biodegradácie rozkladu ropných látok. Koncentrácia O₂ musí byť > 4 obj.%, aby bola splnená podmienka aeróbnej biodegradácie. Pred zahájením prác boli detekované miesta s nízkym obsahom O₂, prirodzený proces biodegradácie bol tak nedostatkom O₂ veľmi obmedzený. Po zahájení prác sa koncentrácia O₂ výrazne zvýšila (v priemere na hodnotu 18 obj.%), čo sa prejavilo poklesom koncentrácie CO₂ a NEL v pôdnom vzduchu a podmienilo zvýšenie rýchlosti biodegradácie rozkladu nafty. Táto vysoká respiračná aktivita bola udržiavaná až do záveru sanačných prác.

Koncentrácia NEL v pôdnom vzduchu bola meraná na respiračných sondách atmochemickým prístrojom ECOPROBE 4, pred zahájením prác bola na úrovni cca 80 mg NEL/m³ po zahájení prác došlo k miernemu poklesu koncentrácie NEL, ktorá potom už kontinuálne pokračovala až do záveru prác a bola znížená vo všetkých sledovaných objektoch pod hodnotu 10mg NEL/m³.

Respiračné testy dávajú pomerne spoľahlivú informáciu o reálnom priebehu biodegradačného rozkladu ropných látok resp. o biodegradačných rýchlostiach. Tieto testy spočívajú v meraní spotreby O₂ degradujúcich mikroorganizmov pomocou prenosného poľného analyzátoru GA-94. Prirodzená biodegradačná rýchlosť na lokalite sa pohybovala okolo cca 1 mg NEL/kg.deň., ktorá bola nedostačujúca vzhľadom k časovému cieľu sanačných prác. Po zahájení prác došlo k výraznému nárastu tejto rýchlosti v priemere na cca 12,0 mg NEL/kg.deň. S nástupom chladnejšieho počasia klesla na hodnotu cca 10 mg NEL/kg.deň a v letných mesiacoch dosahovala cca 15,1 mg NEL/kg.deň. S úbytkom kontaminácie klesala aj biodegradačná rýchlosť.

Koncentrácie mikroorganizmov – bakteriologické osídlenie lokality sa monitorovalo pred a po zahájení prác a pred ukončením sanačných prác. Boli stanovené počty heterotrofných a degradujúcich mikroorganizmov (kultivačnou metódou) vo vzorkách zemín. Pojmom degradujúce mikroorganizmy sú označované také mikroorganizmy, ktoré sú schopné využívať kontaminant prítomný na lokalite ako jediný zdroj uhlíka a energie. Z hľadiska hodnotenia úspešnosti sanačného zásahu sú dôležité zmeny počtu mikroorganizmov v čase. Pred zahájením sanačných prác sa koncentrácie degradujúcich mikroorganizmov pohybovali cca n.10⁴KTJ/g, a ku koncu hodnoteného obdobia na úrovni cca n.10⁸KTJ/g. Toto zvýšenie je v súlade s detekovanou biodegradačnou aktivitou a dôsledkom aplikácie technológie biodegradácie *in situ*.

Merania podzemnej vody boli realizované v nádobe o objeme 200 ml. Hodnoty **koncentrácia O₂, Eh, pH** podzemnej vody boli stanovené prístrojom MULTIMET 66. Pred zahájením prác bola zjavná limitácia biodegradačného procesu nedostatkom O₂. K požadovanej aeróbnej biodegradácii prítomného znečistenia dochádza pri koncentracii O₂ > 1 až 2 mg/l. Koncentrácia O₂ postupne stúpala po zahájení prác z hodnoty cca 0,7 mg/l na cca 9 mg/l. Podmienka úspešnosti aplikovanej aeróbnej biodegradácie *in situ* bola splnená (lokalita bola trvalo a dostatočne saturovaná O₂).

Parameter **Eh**(oxidačno-redoxný potenciál) v sanovanom území pred zahájením prác bol veľmi nízky na úrovni cca -198 mV (na lokalite prevažovalo anaeróbne, redukčné prostredie). Po zahájení prác dochádzalo k postupnému zvyšovaniu Eh, čo potvrdilo vytváranie oxidačných (aeróbnych) podmienok v sanovanom území Eh na úrovni cca +170 mV.

Parameter **pH** sa v sanovanej oblasti mal hodnotu cca 7. V priebehu sanačných prác mierne kolísal v rozmedzí od 6 do 8, čo súviselo s aplikáciou živín, na záver sanačných prác sa opäť vrátil do normálu.

Záver

Zdrojom masívnej kontaminácie v areáli vojenského letiska Prostejov bola manipulácia s PHM v priestore podzemných nádrží – objekt č.42. Maximálna koncentrácia NEL v zeminách dosahovala hodnoty až 32000 mg/kg sušiny, a zároveň bol zaznamenaný výskyt voľnej fázy na hladine podzemnej vody hrúbky cca 1 cm. Z tohoto dôvodu sa pristúpilo ku kombinácii sanačného čerpania a technológie biodegradácie *in situ*. Bol stanovený sanačný limit NEL v zeminách na 1000 mg/kg sušiny a 1mg/l v podzemných vodách. Technológia bioremediácie spočívala v vo vytvorení vhodných podmienok pre kontaminant degradujúce mikroorganizmy v sanovanom priestore. Celý proces biodegradácie bol monitorovaný sledovaním respiračných plynov, nutrientov, detekciou mikrobiologického oživenia v podzemných vodách a v zeminách a atmochemickým meraním koncentrácie Nel. Záverečný monitoring preukázal zníženie koncentrácie NEL v zeminách (z 32000 mg/kg sušiny na < 440 mg/kg sušiny) aj v podzemných vodách (zo 16mg/l na < 0,2 mg/l) podľa požadovaného sanačného limitu (< 1000 mg NEL / kg sušiny v zeminách a < 1 mg NEL/l v podzemných vodách).

Literatúra

- Minařík M., Sotolářová M., 2004 – Sanace horninového prostředí znečištěného NELy biodegradací *in situ* v prostoru objektu ČS PHMč.42 ve VÚ 3383 rostejov – roční zpráva, str.5, 9-11
Minařík M., Sotolářová M., 2005 – Sanace horninového prostředí znečištěného NELy biodegradací *in situ* v prostoru objektu ČS PHMč.42 ve VÚ 3383 rostejov – závěrečná zpráva, str.3-6, 12, 20-36

