# PILOTNÍ TEST Česká zbrojovka, a.s., Uherský Brod: Odstraňování ClU reduktivní dechlorací a aerobní biodegradací

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

*1)EPS, s.r.o., Hutník 1403, 698 01 Veselí nad Moravou,e-mail: eps@epssro.cz*

*2)EPS biodegradácie, s.r.o., Hurbanova 65, 90101 Malacky, SR, e-mail: eps@eps-biodegradacie.sk*

## Úvod

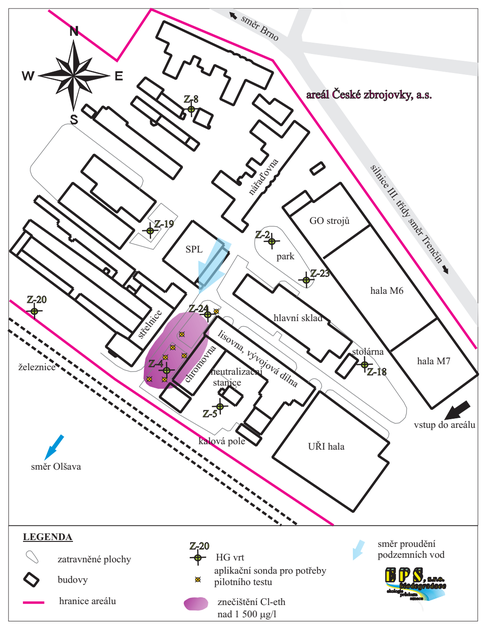
V prostoru České zbrojovky a.s., Uherský Brod v blízkosti chromovny u HG vrtu Z-4 se nachází zbytkové znečištění horninového prostředí chlorovanými uhlovodíky. V rámci pilotního testu bylo rozhodnuto o dosanování této zátěže kombinací bioremediačních technologií in situ tj. biodegradace in situ speciálními mikroaerofilními kmeny a pro odstranění zbytkového PCE byla využita reduktivní dehalogenace autochtonními mikroorganismy.

V nadloží hydrogeologické ho kolektoru tvořeného štěrkopísky o mocnosti 2,8 až 6 m se vyskytují fluviální jílovité hlíny (mocnost 4,9 až 7,3 m). Pro oběh a akumulaci mělké podzemní vody mají v zájmovém území největší význam prů1inově propustné štěrkové sedimenty údolní nivy řeky Olšavy. Jsou to písčité a hlinitopísčité štěrky, které vytvářejí v daném území hydrogeologický kolektor. Souvrství štěrků je zvodněné v celé své mocnosti s napjatou hladinou v období vyšších stavů hladiny podzemní vody a trvale na okraji údolní nivy (prostor vrtů Z-22 a Z-23). Podzemní voda štěrkopísčitého kolektoru je v hydraulické spojitosti s povrchovým tokem.

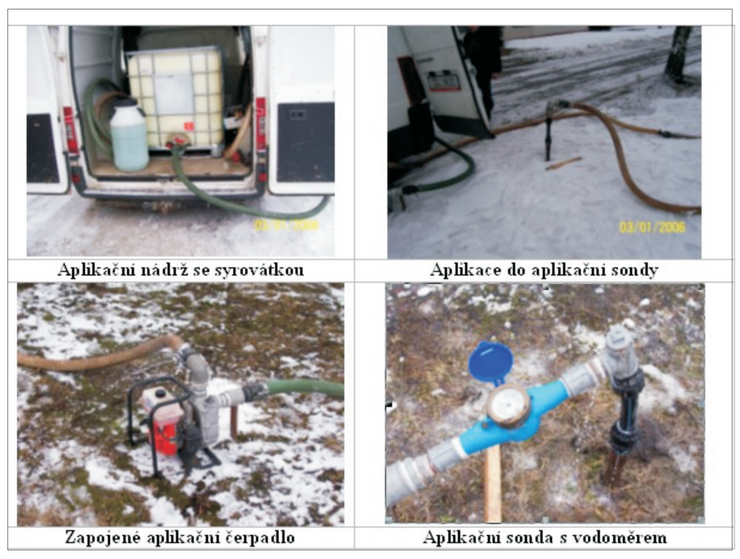
## Kontaminace

Koncentrace chlorovaných ethenů v podzemní vodě je monitorována ve vrtech Z-4, Z-20, Z-24. Monitoring je prováděn zonálně a to ve 3 úrovních v každém vrtu. Tyto úrovně odpovídají kalníku, bázi kolektoru (nejpravděpodobnější výskyt nejmasivnějšího znečištění Cl-eth) a 10 cm pod hladinou podzemní vody. Nejmarkantnější kontaminace byla zjištěna na vrtu Z-4 (tj. centrum kontaminace). Nejvyšší koncentrace byla zaznamenána v případě vzorku Z-4 (B) tj. na bázi kolektoru ze dne 12.1.2006 (úvodní monitoring). Koncentrace TCE v tomto případě dosahovala 17 000 µg/l, PCE 1 400 µg/l, 1,2-cis-DCE 4 400 µg/l. Sanace byla zahájena v lednu 2006 reduktivní dechlorací.

Obr. č. 1: **Zájmové území**




Obr. č. 2: Kontaminační mrak




Obr. č. 3: **Aplikace médií**

## Technické práce

V prostoru před chromovnou tj. v ohnisku znečištění (Z-4) realizovány aplikační sondy v počtu 7 ks do hloubky 8 m p.t. V průběhu zimních měsíců až do počátku května nebyla lokalita osazena aplikačními rozvody a to z důvodu aplikace technologie reduktivní dechlorace, která je plně funkční za anaerobních podmínek (tj. bez nutnosti aktivního vzduchování). Během tohoto období byla do horninového prostředí aplikována syrovátka z důvodu zajištění primárního C-zdroje autochtonním mikroorganismům tyto mikroorganismy transformují zbytkové PCE na intermediáty tj. TCE, DCE, VC. Aplikací této technologie došlo k odstranění PCE, které není možné odbourat technologií EPS-CLU. Syrovátka byla do horninového prostředí během tohoto období vpravována tlakově přímo do jednotlivých aplikačních sond aplikačním čerpadlem z aplikační nádrže. Pro zahájení aerobní biodegradace bylo nutné vystrojit lokalitu technologií. Na počátku května byly na lokalitě instalovány aplikační rozvody od technologie (nádrže, čerpadla, dmychadla) k aplikačním sondám. Rozvody jsou plastové odolné povětrnostním vlivům. Jsou ukončeny aplikační koncovkou, která umožní připojení dmychadla (převažující stav) nebo mobilního aplikačního čerpadla tj. aplikační nádrž (bioreaktoru).

## Monitoring

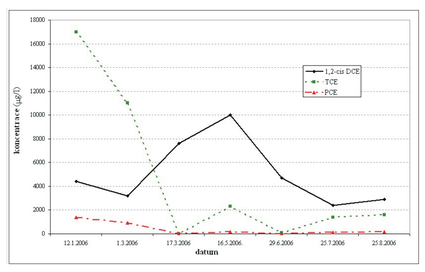
Koncentrace chlorovaných ethenů v podzemní vodě byla monitorována ve vrtech Z-4, Z-20, Z-24. Monitoring byl prováděn zonálně a to ve 3 úrovních v každém vrtu. Tyto úrovně odpovídaly kalníku, bázi kolektoru (nejpravděpodobnější výskyt nejmasivnějšího znečištění Cl-eth) a 10 cm pod hladinou podzemní vody. Vzorkování bylo prováděno čerpadlem typu Gigant, jehož nízký průtok odpovídá statickému odběru podzemní vody. Toto čerpadlo bylo umístěno na požadovaný odběrový horizont (přesně určený dle umístěného hladinoměru hladinoměr byl připevněn k čerpadlu, tak aby mohlo být čerpáno z příslušného horizontu). Tabulka dokumentuje koncentraci chlorovaných ethenů v podzemní vodě v jednotlivých horizontech odběru vzorku podzemních vod.

| Z-4(K) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| datum | 12.1.2006 | 1.3.2006 | 17.3.2006 | 16.5.2006 | 29.6.2006 | 25.7.2006 | 25.8.2006 |
| VC | 25 | 4 | 34 | 100 | 110 | 160 | 20 |
| 1,1-DCE | 4,5 | 4 | 3,3 | 7,7 | 4,5 | 3,6 | 3,2 |
| 1,2 DCE trans | 11 | 15 | 6,5 | 35 | 13 | 17 | 21 |
| 1,2 DCE cis | 2100 | 3100 | 1300 | 12000 | 1900 | 2500 | 3200 |
| TCE | 7300 | 8700 | 4100 | 4200 | 3,8 | 570 | 1700 |
| PCE | 670 | 790 | 660 | 350 | 0,25 | 57 | 170 |
| Z-4(B) | | | | | | | |
| datum | 12.1.2006 | 1.3.2006 | 17.3.2006 | 16.5.2006 | 29.6.2006 | 25.7.2006 | 25.8.2006 |
| VC | 78 | <10 | 55 | <40 | 180 | 77 | 20 |
| 1,1-DCE | 1,9 | 6,1 | 14 | 14 | 4,8 | 3,2 | 2,6 |
| 1,2 DCE trans | 18 | 16 | 38 | 37 | 19 | 14 | 20 |
| 1,2 DCE cis | 4400 | 3200 | 7600 | 10000 | 4700 | 2400 | 2900 |
| TCE | 17000 | 11000 | <1,0 | 2300 | 87 | 1400 | 1600 |
| PCE | 1400 | 910 | <2,0 | 170 | 12 | 140 | 170 |
| Z-4(H) | | | | | | | |
| datum | 12.1.2006 | 1.3.2006 | 17.3.2006 | 16.5.2006 | 29.6.2006 | 25.7.2006 | 25.8.2006 |
| VC | 60 | 110 | 72 | <40 | 180 | 140 | 4,5 |
| 1,1-DCE | 7,1 | 6,5 | 12 | 13 | 4,8 | 1,5 | 1,7 |
| 1,2 DCE trans | 15 | 16 | 35 | 40 | 20 | 20 | 19 |
| 1,2 DCE cis | 3100 | 2900 | 8300 | 11000 | 4600 | 2000 | 2800 |
| TCE | 12000 | 12000 | <1 | 2900 | 260 | 510 | 840 |
| PCE | 830 | 1100 | <2 | 200 | 58 | 84 | 120 |

| Z-24(K) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| datum | 12.1.2006 | 1.3.2006 | 17.2.2006 | 16.5.2006 | 29.6.2006 | 25.7.2006 | 25.8.2006 |
| VC | 31 | <4 | <4 | 260 | <4 | <4 | <4 |
| 1,1-DCE | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| 1,2 DCE trans | 2 | 2 | <1 | 6,3 | 1,5 | <1 | 4,8 |
| 1,2 DCE cis | 160 | 380 | 210 | 180 | 150 | 55 | 420 |
| TCE | 120 | 550 | 130 | 0,93 | 92 | 33 | 260 |
| PCE | 13 | 44 | 9,8 | <0,2 | 8,5 | 3,7 | 24 |
| Z-24(B) | | | | | | | |
| datum | 12.1.2006 | 1.3.2006 | 17.2.2006 | 16.5.2006 | 29.6.2006 | 25.7.2006 | 25.8.2006 |
| VC | <4 | <4 | 11 | <4 | <4 | <4 | <4 |
| 1,1-DCE | <0,5 | <0,5 | 1 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| 1,2 DCE trans | 1,7 | 2 | 4,1 | <1 | 1,8 | <1 | 4,2 |
| 1,2 DCE cis | 190 | 380 | 630 | 15 | 160 | 46 | 390 |
| TCE | 260 | 580 | 250 | 10 | 100 | 35 | 260 |
| PCE | 35 | 46 | 25 | 0,39 | 9,2 | 3,8 | 22 |
| Z-24(H) | | | | | | | |
| datum | 12.1.2006 | 1.3.2006 | 17.3.2006 | 16.5.2006 | 29.6.2006 | 25.7.2006 | 25.8.2006 |
| VC | <4 | <4 | 15 | <4 | <4 | <4 | 5,2 |
| 1,1-DCE | <0,5 | <0,5 | 1,3 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| 1,2 DCE trans | 1,2 | 1,8 | 5,2 | <1 | 2 | <1 | 2,4 |
| 1,2 DCE cis | 130 | 330 | 950 | 5,7 | 170 | 34 | 190 |
| TCE | 180 | 490 | 0,32 | 2,9 | 85 | 21 | 120 |
| PCE | 23 | 42 | <0,2 | 0,29 | 8,9 | 1,8 | 15 |

Obr. č. 4: **Koncentrace chlorovaných ethylenů**

Nejmarkantnější kontaminace byla zjištěna na vrtu Z-4 (tj. centrum kontaminace). Nejvyšší koncentrace byla zaznamenána v případě vzorku Z-4 (B) tj. na bázi kolektoru ze dne 12.1.2006. Koncentrace TCE v tomto případě dosahovala 17 000 µg/l, PCE 1400 µg/l, 1,2-cis-DCE 4 400 µg/l. Z důvodu odstranění zbytkové znečištění PCE byla zvolena reduktivní dehalogenace, která spočívala v aplikaci syrovátky do horninového prostředí za účelem zásobení přítomných mikroorganismů C-zdrojem a tím zvýšením biodegradační aktivity. Graf shrnuje vývoj koncentrace Cl-eth v průběhu reduktivní dehalogenace a zahájené aerobní degradace. Pro ilustraci byl zvolen vzorek Z-4 (B), který generelně popisuje vývoj koncentrace Cl-eth v celém zájmovém území. Z grafu je evidentní, že koncentrace PCE klesla až pod laboratorní mez stanovení v průběhu procesu reduktivní dehalogenace a koncentrace 1,2-cis-DCE se výrazně zvýšila. Tato skutečnost vypovídá o úspěšně proběhnuvši anaerobní reduktivní dehalogenaci, která vyústila v tvorbě intermediátu 1,2-cis-DCE. Z tohoto důvodu lze říci, že aplikace syrovátky během anaerobní degradace byla úspěšná a vedla k odstranění zbytkové kontaminace PCE. Po odstranění této zbytkové kontaminace byla zahájena aerobní biodegradace Cl-eth. V průběhu aerobní degradace dochází k pozvolnému poklesu DCE, TCE.




Obr. č. 4: **Graf ClU - vzorek Z-4 (B)**

Biodegradační procesy jsou limitovány těmito faktory: nedostatek nutrientů, nedostatek kyslíku (v případě aerobní degradace), nedostatkem primárního zdroje energie. Tyto limitace jsou cíleně odstraňovány, tak aby biodegradační procesy probíhaly co nejefektivněji.

Nutrienty z prostředí musí pokrývat veškeré požadavky mikroorganismů na energii a na stavební kameny pro syntézu buněčné hmoty. Nutrienty jsou dotovány do horninového prostředí pouze v případě jejich nedostatku. Z tohoto důvodu je prováděn pravidelný monitoring, který sleduje vývoj koncentrací N a P v podzemní vodě. Koncentrace nutrientů byla na počátku prací nízká - zejména koncentrace fosforu. Z tohoto důvodu docházelo k přirozené limitaci biodegradačních prací nedostatkem nutrientů. Po aplikaci vodného roztoku NP-solu došlo ke zvýšení koncentrace fosforečnanů. Díky aktivním biodegradačním pracím docházelo ke spotřebování esenciálních nutrientů přítomnými mikroorganismy degradujícími znečištění Cl-eth. Vzhledem k tomuto faktu docházelo k opětovné aplikaci NP-solu v kombinaci se síranem amonným, aby nedošlo ke zpomalení biodegradační rychlosti (pokles v rozmnožování degradujících mikroorganismů).

Aerobní biodegradace *in situ* chlorovaných uhlovodíků, která byla zahájena počátkem května, v tomto případě využívá aktivity vhodných bakteriálních kmenů ke konverzi kontaminantu vedoucí až k úplné mineralizaci na anorganické látky. Aplikované mikroorganismy disponují metabolickými drahami, kterými transformují (dehalogenují) halogenované organické látky aniž je přímo využijí jako zdroj uhlíku či energie. Tento proces se nazývá kometabolismus. Při odbourávání polutantů kometabolismem je nutné zajistit mikrobní populaci přítomnost primárního (růstového) substrátu, který je nezbytný pro zabezpečení základních životních funkcí buněk. Chlorované uhlovodíky jsou metabolizovány jako sekundární zdroj uhlíku. Jako primární zdroj energie je variantně použito přítomné zbytkové znečištění ropnými uhlovodíky, resp. je jako primární zdroj energie dodána laktóza/sacharóza, která je periodicky aplikována v minimální potřebné dávce pro zdárný průběh bioremediační činnosti na lokalitě. Celý proces biodegradace chlorovaných uhlovodíků je maximálně podpořen a jsou odstraňovány všechny jeho limitace (tj. případný nedostatek základních nutrientů, kyslíku, výkyvy pH prostředí).

**Závěr:**

1) do horninového prostředí byly naaplikovány všechna potřebná média (syrovátka, příp. cukr, inokulum, kyslík a nutrienty) nutné ke zdárně probíhajícím biodegradačním procesům ,
2) z výsledků monitoringu chlorovaných ethenů plyne, že reduktivní dechlorace docílila snížení koncentrací PCE a vyústila ke zvýšení koncentrace 1,2-cis-DCE, což svědčilo o úspěšnosti její aplikace,
3) aerobní biodegradace dle výsledků monitoringu Cl-eth postupně odstraňuje vzniklé intermediáty,
4) do horninového prostředí je nutné periodicky dodávat esenciální nutrienty za účelem odstranění limitace biodegradačních prací v důsledku jejich nedostatku ,
5) koncentrace degradujícím mikroorganismů stoupla,
6) laboratorní respirační testy prokázaly dostatečnou rychlost odbourávání kontaminantu ,

Výsledky sanačních prací svědčí o zdárně probíhajících biodegradačních procesech. Kombinace aplikace reduktivní dechlorace s následnou aerobní biodegradací intermediátů se jeví jako úspěšná technologie k odstraňování ClU.

EPS, s.r.o.
Hutník 1403
698 01 Veselí nad Moravou
IČ: 26295059

tlf./fax: **+420 518 322 383**
mobil: **+420 603 820 897**
e-mail: **eps@epssro.cz**
www: **http://www.epssro.cz**