

BIOLOGICKÉ HLEDISKO IN-SITU CHEMICKÉ OXIDACE

Jiří Mikeš, Petr Beneš*, Martina Siglová, Miroslav Minařík

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

e-mail: eps@epssro.cz, web: www.epssro.cz

**Ústav chemie ochrany prostředí, FTOP VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6*

Jedním z prostředků, jak dosáhnout sanačních limitů v kontaminovaných oblastech je aplikace metody in situ chemické oxidace (ISCO). S ohledem na pestrou škálu použitelných oxidovadel existuje i velký rozptyl v rovině nákladů, které je nutné vynaložit na sanační zákrok. Po převedení polutantu do vyšších oxidačních stupňů však v prostředí zůstává redukováná podoba oxidovadla, které velmi často značně kompaktně a pevně vytváří interakce s horninovým prostředím na lokalitě. Pozornost, jež se v odborných kruzích věnuje problematice reziduí chemických činidel ISCO, není dostačující a soubor informací neposkytuje uspokojitelné odpovědi na otázky související s osudem takto ošetřených oblastí. V minulosti bylo publikováno pouze několik studií, které dílčím způsobem zaměřily svou pozornost (nebo alespoň upozornily na úskalí ISCO v kontextu prostředí jako celku) na samotný vliv oxidačního zákroku na půdní mikroflóru přítomnou v ošetřovaném prostředí, popř. na roli, kterou sehrávají redukční produkty v procesu opětovného ustavování biologických rovnováh podmíněných návratem půdní mikroflóry do tohoto systému (Jung 2005, Sahl 2006).

Společným jmenovatelem uvedených prací je fakt, že aplikace ISCO vede v ošetřované oblasti ke stavu, jenž lze označit termínem „spálená země“. Nicméně lze se setkat i s názory příznivými, které se opírají o zjištění v případě těch typů oxidovadel, jež se přeměňují po oxidačním zákroku v těkavé nebo environmentálně neškodné produkty (např. voda). Změny prostředí vyvolané jejich působením, zejména ve sféře rheologických vlastností a strukturálních obměn horninového materiálu, pozitivně stimulují vazbu buňka – abiotické prostředí, čímž se zlepšuje proces opětovného kolonizování, zpravidla formou vzniku biologických struktur na bázi biofilmu (Waddell 2003).

Z pohledu sanačního technologa panuje závažný nedostatek informací souvisejících s monitoringem zákroku, predikcí dalšího vývoje biologických procesů v oblasti a zejména pak v nabídce prostředků vlastního zákroku postavených na principu kombinace abiotických a biologických technologií životního prostředí. Obnovení mikrobiálních procesů v prostředí by mělo být klíčovým cílem, jenž poskytne zpětnou vazbu a vyšle signál, že vývoj v prostředí, kde došlo k ISCO zákroku, směřuje k uspokojitelným výsledkům, které se v optimálním režimu co nejvíce přiblíží stavu před vnikem antropogenního polutantu do životního prostředí. Z hlediska dostupnosti metodických aparátů se nabízí několik publikací vzniklých za účelem sledovat a objasňovat souvislosti v přirozené atenuaci, popř. v jejich člověkem iniciovaných obměnách (Bolster 2007). Je však na místě podotknout, že dominujícím hlediskem těchto prací je velký důraz na spontánní děje v kontaminovaném prostředí a sledovány jsou zejména reakce, způsoby adaptace a chování populací v nemodifikovaném systému. Hledání prostředků, jejichž prostřednictvím by bylo reálné kvantifikovat a charakterizovat míru dopadu ISCO na prostředí po uskutečnění zákroku, je velkou výzvou pro studie v oblasti vývoje a konstrukce technologií životního prostředí.

Dalším tématem, které na předchozí nepřímou, ale velmi těsně navazuje, je transfer poznatků shromážděných aplikacemi ISCO do podoby kombinovaných technologií (spojení fyzikálně-chemické cesty s procesy biologickými), jinými slovy oblast tzv. post-sanačního dočišťování lokality na biotechnologické platformě. Lze očekávat, že právě tímto způsobem by bylo možné dosáhnout výrazného zvýšení efektivity a šíře nástrojů, z nichž sanační inženýr může volit sled operací při plánování zákroku. ISCO s biologickým dočištěním tak představuje inovativní přístup, jehož nesporný přínos by měl spočívat v eliminaci nežádoucích následků spojených s aplikací ISCO a potom zvláště v konečné účinnosti takto koncipovaného zákroku. Investice do náprav škod způsobených na životním prostředí, aktivní zacházení s environmentálními zátěžemi a obecně veškeré úsilí směřující k podpoře trvale udržitelného rozvoje jsou celosvětově trendem současnosti, včetně důrazu na „zelené technologie“ a racionalitu v nakládání se zdroji.

Toxické chemické látky vyrobené člověkem, které se dostávají do horninového prostředí, snižují kvalitu podzemních vod a představují v širším kontextu hrozbu pro celý ekosystém Země. ISCO aplikovaná s cílem dosáhnout požadovaných sanačních limitů však jako taková v důsledku své agresivní podstaty (produkce silného oxidovadla v místě zásahu) vždy ovlivní mikrobiální populace a komunity jak původního mikrobiálního spektra (zodpovědného za přirozenou atenuaci), tak i mikroorganismy do prostředí vnesené s cílem posílit bioremediaci v místě prováděné sanace (Waddell 2003).

V současnosti bylo publikováno několik výstupů studií, v nichž se jejich autoři zabývali myšlenkou paralelního porovnání účinnosti základních typů sanačních technologií. V těchto výzkumech byla srovnávána na stejném typu kontaminace použitelnost a dosažitelnost konkrétních sanačních limitů v časově přijatelných lhůtách pomocí metod založených na chemickém, fyzikálním a biologickém principu. Za příklad může posloužit odstraňování kontaminace polyaromatických uhlovodíků (PAH) z splaškových městských kalů pomocí (1) mikrobiálního konsorcia, (2) dvou chemických oxidovadel a (3) technologie na bázi elektrochemického rozkladu (Zheng 2007). Jiným příkladem provázání výše zmíněných remediačních přístupů je kombinované využití chemické oxidace jako nástroje, díky kterému se zvýší biologická dostupnost polutantu. Biologický rozklad benzo[a]pyrenu je možný, předchází-li vlastní bioremediaci aplikace chemické oxidace v systému peroxid vodíku – zinek. Po tomto zákroku je možné přistoupit k aplikaci inokula vhodně zvolené a adaptované populace mikroorganismů disponujících bioremediačním potenciálem (Zang 2007). Na tomto místě je užitečné stanovit důležitou podmínku, za níž lze zmíněný sériový model kombinace chemického a biologického zákroku uskutečnit. Zredukováná forma použitého oxidovadla nesmí představovat typ látky, která by inhibovala růst a fyziologicko-metabolické projevy zamýšleného bioremediačního taxonu a aktuální zoxidovaná forma polutantu nesmí být vůči mikroorganismu více toxická nebo mít sníženou biologickou dostupnost z jeho pohledu. Uvedený případ představuje použití poměrně šetrného oxidačního systému s minimálním vedlejším negativním vlivem. Mnohá používaná oxidační činidla, která aktivně reagují s horninovým prostředím způsobují přeměnu rheologických vlastností, které přináší nové poměry v lokalitě, kde probíhá zákrok. Na druhé straně u produktů některých oxidačních činidel můžeme nalézt i pozitivní vlastnosti. Například při aplikaci vhodného množství manganistanu draselného dojde k vysrážení ve vodě nerozpustných oxidů manganu. Jak bylo ukázáno v práci (Strnadová 1999) tyto oxidy přinášejí do sanované lokality jistou dodatečnou sorpční kapacitu (patent 2006-465 www.upv.cz), která může přispívat k imobilizaci zbytkových množství kontaminantů či kontaminantů nově přítékajících do sanované oblasti díky proudění podzemní vody. Literatura (Strnadová 1999) uvádí oxidy manganu nejen jako důležitý biogenní prvek, ale oxidy manganu přímo jako velmi vhodný substrát pro růst a přežívání jistých druhů mikroorganismů.

Chemická oxidace v rovině vývoje metod aktivního snižování zátěže životního prostředí způsobené antropogenními aktivitami (těžba, produkce, použití) přinesla řadu uspokojivých výsledků v podobě dosažení limitů koncentrace polutantu v prostředí. Vzhledem k faktu, že k nápravným opatřením často dochází v průmyslových oblastech, nebyl přisuzován negativnímu dopadu produktů chemické oxidace výraznější podíl. Vzhledem k rostoucím nárokům na kvalitu lokalit po ošetření sanačními technologiemi a rozšíření pole využitelnosti těchto pozemků nejenom pro průmyslovou činnost, vyvstal požadavek zabývat se i těmito aspekty. S tím úzce souvisí i možnost kombinace sanačních zákroků a využití ekonomicky dostupnějších a šetrnějších prostředků založených na využití spektra vhodných biologických činitelů. Právě v tomto místě lze vidět velký prostor pro zavádění takových inovativních kombinací technik, při kterých by k chemické oxidaci přítomného polutantu docházelo optimalizovaným šetrným způsobem tak, aby následně mohl být aplikován set opatření vedoucích k biologickému oživení sanované lokality a tím podpoření přirozeného dočištění zbytkových polutantů.

Nejrozšířenějšími oxidovadly používanými v sanačních technologiích jsou bezesporu *sloučeniny chlóru, ozónem obohacený vzduch, manganistan draselný, peroxid vodíku (Fentonovo činidlo)* a *vzduch* s přidavkem vhodných katalyzátorů zejména na bázi kovů. Existuje několik publikovaných výstupů experimentálních prací, v nichž se jejich autoři zabývali studiem vlivu a dopadu konkrétního typu oxidovadla na autochtonní nebo alochtonní populace mikrobiálních taxonů a pokusili se zhodnotit míru jejich poškození v důsledku aplikace technologie chemické oxidace na kontaminovaných lokalitách (Miller 1996, Chappelle 2001, Wang 1992, Bowers 1992). Autoři se většinou shodují na skutečnosti, že míra oxidačního účinku, který zajistí zvýšení oxidačního stupně

polutantu nebo jeho úplný rozklad, je natolik silná, že zcela zákonitě vede k výraznému poškození buněčných kompartmentů, zejména obalových struktur zodpovědných za udržování fyziologických podmínek uvnitř buňky konkrétního mikroorganismu. Přímá aplikace Fentonova činidla prostřednictvím této metody vede ke smrti mikroorganismů. Je-li však kontaktováno horninové prostředí ošetřené Fentonovou reakcí s mikrobiální populací, k inhibici růstu již nedochází a při vhodně zvoleném složení mikrobiální populace dochází k jeho osídlení. Aplikace manganistanu draselného v místě kontaminace fenolickými látkami vede k jejich snadnější biologické rozložitelnosti v důsledku vzniku oxidačních meziproductů vykazující vyšší biologickou dostupnost ze strany vhodně aplikovaného inokula mikroorganismů s příslušným bioremediačním potenciálem, ale v počátečních fázích procesu představoval manganistan inhibitor růstu (Wang 1992). Podobného výsledku bylo dosaženo i v jiné studii (Bowers 1992).

Další styčnou plochou těchto výzkumů je zjištění, že účinkem některých oxidovadel (zejména na bázi Fentonovy reakce) dochází k úpravě horninového prostředí do stavu, který je příznivější pro kolonizaci mikrobiálními populacemi. Jiná situace však nastává v těch případech, kdy současně s oxidační transformací kontaminantu dochází k tvorbě a akumulaci redukčních produktů činidla s inhibičním vlivem na růst a reprodukci mikroorganismů.

I přes uvedené komplikace existuje cesta, která představuje řešení s výrazně sníženým negativním dopadem vyvolaným aplikací činidel v rámci ISCO. Jedná se o kombinované technologie (tzv. „train technologies“) v jejichž rámci se spojují výhody abiotického a biologického přístupu. K tomu, aby bylo možné zvolit v rámci možností danými konkrétním případem co možná nejvhodnější řešení, je nutné nejprve disponovat nástrojem prostředků, jejichž uplatněním se získá soubor informací o vlivu dané metody chemické oxidace a následně je využít k návrhu a provedení kombinované sanační technologie vedoucí k dekontaminaci, biologickému oživení a samovolnému atenuačnímu dočištění sanované lokality.

Literatura

Bolster, D.T., Tartakovsky, D.M., Dentz, M.: Analytical models of contaminant transport in coastal aquifers *Advances in Water Resources* Volume 30, Issue 9, September 2007, Pages 1962-1972

Bowers, A.R., Cho, S.H., Singh, A.: Chemical oxidation of aromatic compounds: comparison of H₂O₂, KMnO₄, and O₃ for toxicity reduction and improvements in biodegradability. In *Chemical Oxidation, Technologies for Nineties. Proceeding of the First International Symposium, 1992*

Strnadová, Janda: *Technologie vody I.*; VŠCHT Praha 1999 - ISBN:80-7080-348-7 Strana 207

Waddell, J.P., Mayer, G.C.: Effects of Fenton's reagent and potassium permanganate applications of indigenous subsurface microbiota: A literature review: in Hatcher, K.J., ed., *Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference, April 23-24, University of Georgia, Athens, GA.*

Wang, Y.T.: Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic-compounds. *Water Environment Research* Volume 11, Issue, 1992, Pages 27-31

Zang, S., Li, P., Li, W., Zhang, D., Hamilton, A.: Degradation mechanisms of benzo[a]pyrene and its accumulated metabolites by biodegradation combined with chemical oxidation *Chemosphere* Volume 67, Issue 7, April 2007, Pages 1368-1374

Zheng, X.-J., Blais, J.-F., Mercier, G., Bergeron, M., Drogui, P.: PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere* Volume 68, Issue 6, June 2007, Pages 1143-1152