

Metodická příručka MŽP
pro použití reduktivních technologií
in situ při sanaci kontaminovaných míst



Ministerstvo životního prostředí

2007

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ
při sanaci kontaminovaných míst

Obsah

OBSAH.....	1
1 ÚVOD	4
2 BIOLOGICKÉ METODY	6
2.1 BIOLOGICKÁ REDUKTIVNÍ DEHALOGENACE	6
2.1.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody.....	6
2.1.2 Používané materiály, výhody a nevýhody metody a materiálů.....	9
2.1.3 Jednotlivé etapy řešení.....	9
2.1.4 Použitá literatura	14
2.2 BIOLOGICKÁ STABILIZACE TK IN SITU	15
2.2.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody.....	15
2.2.2 Jednotlivé etapy řešení sanace.....	16
2.2.3 Použitá literatura	18
3 FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ METODY	19
3.1 REDUKČNÍ STABILIZACE TĚŽKÝCH KOVŮ (TK) A RADIONUKLIDŮ IN SITU	19
3.1.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody.....	19
3.1.2 Používané materiály, výhody a nevýhody metody a materiálů.....	20
3.1.3 Jednotlivé etapy řešení.....	21
3.1.4 Použitá literatura	25
3.2 REDUKČNÍ ROZKLAD ORGANICKÝCH LÁTEK - APLIKACE ELEMENTÁRNÍCH KOVŮ (Fe^0).....	26
3.2.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody.....	26
3.2.2 Používané materiály, výhody a nevýhody metody a materiálů.....	28
3.2.3 Jednotlivé etapy řešení.....	28
3.2.4 Použitá literatura	37
4 KOMBINOVANÉ SANAČNÍ TECHNOLOGIE	38
4.1 ZÁKLADNÍ PRINCIPY, POJMY, SANOVATELNÉ KONTAMINANTY, HISTORIE METODY	38
4.2 VÝHODY	41
4.3 JEDNOTLIVÉ ETAPY ŘEŠENÍ	41
4.3.1 Přípravné práce	41
4.3.2 Laboratorní zkoušky.....	42
4.3.3 Terénní pilotní testy.....	42
4.3.4 Provozní sanace	42
4.4 POUŽITÁ LITERATURA.....	44
5 BILANCOVÁNÍ ODSTRANĚNÉHO/STABILIZOVANÉHO KONTAMINANTU A HODNOCENÍ DOSAŽENÍ SANAČNÍCH LIMITŮ.....	46
5.1 METODY NEPŘÍMÉHO BILANCOVÁNÍ ODBOURANÉ KONTAMINACE.....	46
5.1.1 Bilance ze změny celkového množství kontaminace	46
5.1.2 Bilance na základě množství spotřebovaných podporných látek.....	47
5.1.3 Bilance odbouraného kontaminantu na základě změny koncentrací produktů degradace.....	48
5.1.4 Bilance na základě změny v poměru izotopů $\text{C}^{12/13}$ a $\text{Cl}^{35/37}$	48
5.1.5 Doporučení.....	49
5.2 HODNOCENÍ DOSAŽENÍ CÍLOVÝCH PARAMETRŮ SANACE	49
6 NĚKTERÉ MOŽNÉ TECHNICKE PROBLÉMY	51
7 LEGISLATIVNĚ PRÁVNÍ A BEZPEČNOSTNÍ ASPEKTY REDUKTIVNÍCH TECHNOLOGIÍ	52
7.1 OCHRANNÁ A HAVARIJNÍ OPATŘENÍ	52
7.2 OPATŘENÍ MINIMALIZUJÍCÍ RIZIKO POŠKOZENÍ ZDRAVÍ	53
7.3 ZÁSADY PRVNÍ POMOCI.....	54
7.4 VÝBĚR ZE SOUVISEJÍCÍ LEGISLATIVY	54
7.4.1 Vodní zákon.....	54
7.4.2 Stavební zákon.....	56

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

7.4.3	<i>Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích</i>	57
7.4.4	<i>Zákon o ochraně veřejného zdraví</i>	57
7.4.5	<i>Doprava</i>	58
7.4.6	<i>Bezpečnost a ochrana zdraví při práci, požární ochrana</i>	59
7.4.7	<i>Biologické činitele, kaly z anerobního vyhnívání</i>	62
7.4.8	<i>Ostatní</i>	64
7.5	POUŽITÁ LITERATURA.....	64
8	PŘÍKLADY PRAKTICKÉHO POUŽITÍ V ČR A PŘÍPADOVÉ STUDIE	65
8.1	PŘÍKLADY APLIKACE MIKROBIÁLNĚ PODPOŘENÉ REDUKTIVNÍ DEHALOGENACE.....	65
8.2	PŘÍKLAD APLIKACE BIOLOGICKÉ STABILIZACE TK IN SITU.....	68
8.3	PŘÍKLAD APLIKACE REDUKČNÍ STABILIZACE TK.....	70
8.4	PŘÍKLAD APLIKACE REDUKTIVNÍ DEHALOGENACE POMOCÍ NANO-Fe ⁰	72
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	78

Seznam tabulek a obrázků v textu

Tabulka 1 – Degradací procesy chloroetenů v horninovém prostředí (EPA, 2000).....	6
Tabulka 2 – Vybrané parametry pro hodnocení vhodnosti ERD na lokalitě.....	10
Tabulka 3 – Přehled rychle rozpustných substrátů a způsob jejich aplikace (podle Henry et al. 2004, Suthersan et al. 2002).....	13
Tabulka 4 – Přehled dlouhodobě působících substrátů a způsob jejich aplikace (podle Henry et al. 2004, Suthersan et al. 2002).....	13
Tabulka 5 – Schéma respiračních pochodů.....	16
Tabulka 6 – Polutanty sanovatelné s využitím elementárních kovů.....	28
Tabulka 7 – Materiály na bázi elementárních kovů.....	30
Tabulka 8 – Souhrn výsledků aplikace ERD v ČR na vybraných lokalitách.....	65
Tabulka 9 – Biologická stabilizace TK in situ, koncentrace chromu v podzemní vodě.....	70
Obrázek 1 – Sekvenční transformace Cl-ethylenů (chloroetenů) při dehalorespiraci.....	6
Obrázek 2 – Identifikované dehalorespirační mikroorganismy.....	7
Obrázek 3 – Skupiny bakterií zapojené v dehalogenaci CIU.....	8
Obrázek 4 – Schématické znázornění in situ bioreakční zóny (podle Henry et al., 2004).....	12
Obrázek 5 – Základní systémy aplikace substrátu (podle Henry et al., 2004).....	12
Obrázek 6 – Lokalita Monroe v Hodkovicích nad Mohelkou vrt AS-1.....	67
Obrázek 7 – Lokalita Monroe v Hodkovicích nad Mohelkou vrt R-14.....	67
Obrázek 8 – Lokalita Jablonec nad Nisou vrt HV-8A.....	68
Obrázek 9 – Lokalita Jablonec nad Nisou vrt HM-15.....	69
Obrázek 10 – Lokalita Jablonec nad Nisou, změny v celkovém obsahu chloroetenů v podzemní vodě (sanační limit 1 mg/l sumy CIU).....	69
Obrázek 11 – Redukční stabilizace TK in situ, schéma zásaku redukčního roztoku.....	71
Obrázek 12 – Redukční stabilizace TK in situ, rozsah znečištění podzemních vod hexavalentním chromem před zahájením hlavní vsakovací fáze (vlevo) a k 21.9.2006 (vpravo), po ukončení hlavní vsakovací fáze.....	72
Obrázek 13 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe ⁰ , laboratorní test lokalita 1, kinetický průběh koncentrací chlorovaných uhlovodíků).....	73
Obrázek 14 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe ⁰ , litologický profil lokalita 1.....	74
Obrázek 15 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe ⁰ , litologický profil lokalita 2.....	75
Obrázek 16 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe ⁰ , monitoring koncentrací CIU v podzemní vodě, lokalita 1, aplikační vrt PW-3.....	76
Obrázek 17 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe ⁰ , monitoring koncentrací CIU v podzemní vodě, lokalita 2, monitorovací vrt MRN-2 vzdálený 3 m od místa aplikace.....	76

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst byla zpracována sekci technické ochrany životního prostředí pod vedením Ing. Karla Bláhy, CSc. na odboru ekologických škod pod vedením RNDr. Pavly Kačabové, ředitelky odboru. Odborným garantem zpracování byl Ing. David Topinka.

Metodická příručka byla zpracována týmem expertů, jehož koordinátorem byl Mgr. Petr Hosnédl. Podklady dále připravili (v abecedním pořadí): Mgr. Petr Kozubek, RNDr. Petr Kvapil, PhD., Mgr. Jiřina Macháčková, PhD., Ing. Vít Matějů, Ing. Radomír Muzikář, CSc., RNDr. Jan Němeček a Ing. Lenka Wimmerová, MSc. PhD. Zpracovatelé metodické příručky dále děkují za odborné připomínky RNDr. Janu Gruntorádovi, CSc.

1 Úvod

Reduktivní sanační technologie se řadí mezi relativně nové, perspektivní a rozvíjející se technologie, které stále více získávají svoje uplatnění v ČR při odstraňování starých ekologických zátěží. Jako hlavní důvody, které vedly Ministerstvo životního prostředí ke zpracování této metodické příručky, patří především nedostatek souhrnných informací o těchto aplikacích volně přístupných nejen odborné, ale i laické veřejnosti, chybějící standardizace jednotlivých kroků při vlastním sanačním zásahu a nedostatek reprezentativních údajů ze sanací v ČR.

Cílem metodiky je především zvýšit informovanost zaměstnanců státní správy, kteří se účastní procesu odstraňování ekologických zátěží, obecně stanovit základní postupy při sanacích horninového prostředí reduktivními metodami, blíže specifikovat související legislativu a vytvořit souhrnný přehled praktických aplikací v ČR.

Tato metodická příručka se podrobněji zabývá biologickými metodami (*reduktivní dehalogenace a biologická stabilizace TK in situ*), fyzikálně-chemickými metodami (*redukční stabilizace TK a radionuklidů in situ a redukční rozklad organických látek - aplikace Fe0*) a kombinovanými sanačními technologiemi in situ.

Použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst lze obecně rozdělit do níže uvedených kroků, jejichž souslednost by měla být vždy dodržena a žádný z nich by neměl být zcela vynechán:

- **Přípravné terénní průzkumné práce**, zahrnující v závislosti na stupni prozkoumanosti dané lokality hydrogeologický (popř. i geofyzikální) průzkum, stopovací zkoušky, úvodní monitoring, ověření situace podzemních inženýrských sítí, geotechnické nebo statické posouzení, apod. Obecně platí, že přípravné práce jsou obdobné jako při běžném průzkumu pro zjištění znečištění – viz *Metodický pokyn MŽP č. 13/2005 pro průzkum kontaminovaného území (Věstník MŽP ročník XV, částka 9, září 2005)*.
- **Přípravné laboratorní zkoušky** („bench testing“) sloužící k výběru vhodného činidla a určení základních parametrů jeho spotřeby (tj. např. počet pórových objemů nutných pro sanaci přítomného kontaminantu).
- **Pilotní pokus / poloprovozní zkouška** („field pilot testing“) s cílem ověření efektivity vybraného činidla a technického systému aplikace v reálných podmínkách.
- **Provozní sanace / „full-scale“ aplikace** zahrnující zejména tyto aspekty: přípravu potřebných činidel, aplikaci činidel, případná stálá ochranná opatření, průběžný provozní monitoring, koncový monitoring.
- **Průběžné vyhodnocování** po jednotlivých krocích, resp. etapách, **hodnocení účinnosti sanace**. Při prokazování dosažení sanačních limitů lze obecně doporučit určitou toleranci, která je např. uplatňována v příslušných ustanoveních NV č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- V případě nutnosti **opakovaná provozní aplikace**. Opakovanou provozní aplikaci lze obecně předpokládat zejména na lokalitách s vyšším podílem sorbovaného kontaminantu nebo s přítomností volné fáze.
- **Postsanační monitoring** – dle požadavků správního orgánu (příslušný OI ČIŽP, OOV nebo vodoprávní úřad). Doba postsanačního monitoringu by měla záviset na skutečné rychlosti proudění podzemní vody a migrace kontaminantů. Lze doporučit, aby při

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

postsanačním monitoringu byl sledován vývoj koncentrací kontaminantu v původním ohnisku znečištění, na linii odtoku ze sanovaného areálu a v závislosti na hydrogeologických podmínkách a využívání podzemní vody i v potenciálně ohrožených hydrogeologických objektech pod sanovaným areálem.

Jednotlivé výše uvedené kroky jsou pro jednotlivé okruhy reduktivních sanačních technologií podrobně rozvedeny v následujících kapitolách.

Na zpracování biologických metod se podílela Mgr. Jiřina Macháčková, PhD. Na zpracování fyzikálně-chemických metod se podíleli RNDr. Jan Němeček, Mgr. Petr Kozubek a Ing. Lenka Wimmerová, MSc. PhD. Na zpracování kombinovaných sanačních technologií se podílel Ing. Vít Matějů.

Na zpracování kapitoly „Bilancování odstraněného/stabilizovaného kontaminantu a hodnocení dosažení sanačních limitů“ se podílel RNDr. Petr Kvapil, PhD. Na zpracování kapitoly „Některé možné technické problémy“ se podílel Ing. Radomír Muzikář, CSc. a na zpracování legislativně právních a bezpečnostních aspektů se podílel Mgr. Petr Hosnédľ.

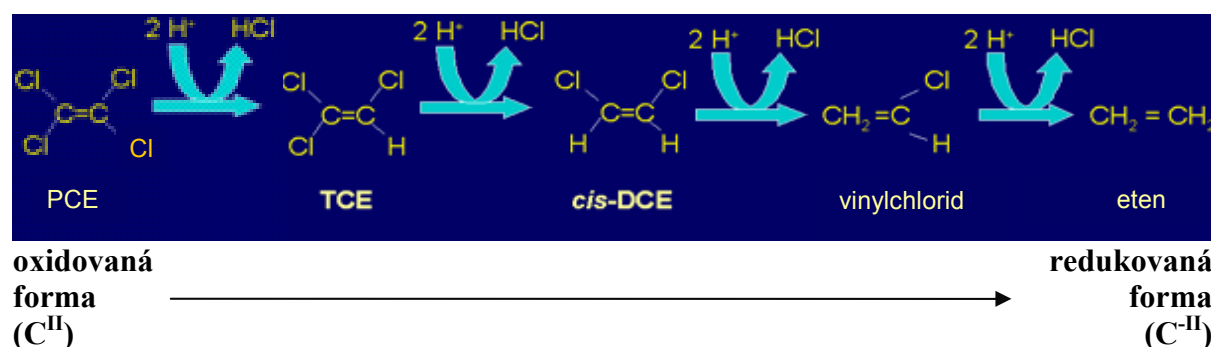
2 Biologické metody

2.1 Biologická reduktivní dehalogenace

2.1.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody

Biologická reduktivní dehalogenace, resp. dechlorace (ve zkratce ERD – enhanced reductive dechlorination) je sanační metoda, založená na anaerobní biodegradaci chlorovaných organických látek. Používá se pro sanaci chlorovaných alifatických uhlovodíků (CIU) – chloroetanů, chlorometanů a zejména chlorovaných ethylenů (chloroetenů). Hlavním mechanismem biodegradačního procesu, kterým jsou CIU při sanaci transformovány, je tzv. dehalorespirace, některými autory také nazývaná chlororespirace. Chlorované uhlovodíky jsou vysoce oxidované látky, které je řada anaerobních mikroorganismů schopna využívat jako akceptor elektronu při metabolických procesech a sekvenčně je transformovat až na netoxické látky, viz Obrázek 1. (EPA, 2000, Suthersan et. al 2002, Henry et al. 2004). CIU podléhají v horninovém prostředí i dalším biologickým a abiotickým procesům, shrnutým v tabulce níže (Tabulka 1).

Obrázek 1 – Sekvenční transformace Cl-ethylenů (chloroetenů) při dehalorespiraci



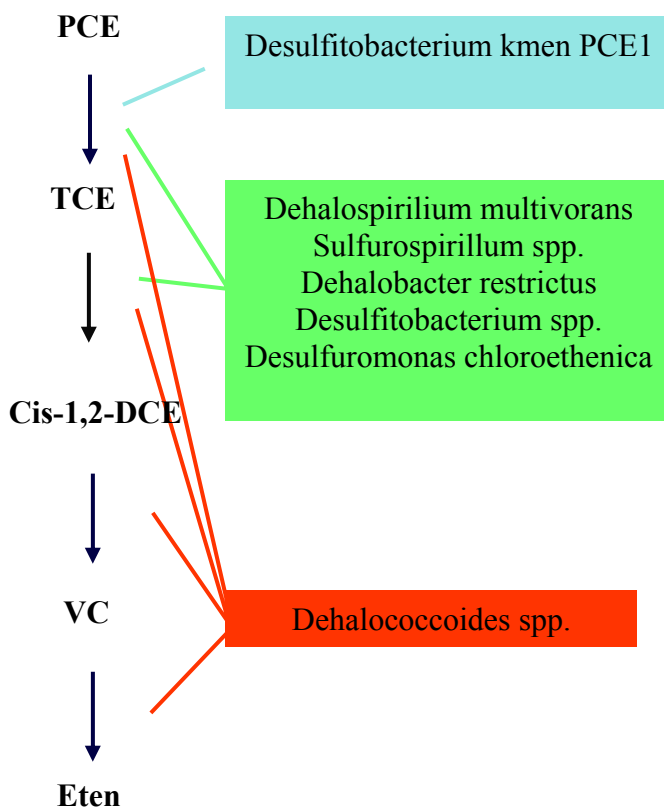
Tabulka 1 – Degradací procesy chloroetenů v horninovém prostředí (EPA, 2000)

Degradací proces	PCE	TCE	cis-1,2-DCE	VC
přímá aerobní oxidace	ne	Ne	??	ano
aerobní kometabolismus	ne	ano (toluen, metan)	ano (toluen, metan)	ano
anaerobní oxidace	ne	Ne	??	ano
přímá anaerobní redukce	ano	Ano	ano	ano
kometabolická anaerobní redukce	ano	Ano	ano	ano
abiotické transformace	ano	Ano	ano	ano

Principy mikrobiální chlororespirace byly široce zkoumány řadou autorů v průběhu 90. let, přehled výsledků je shrnut v publikaci Bradley, 2003. Na konci 70. let, kdy byla na mnoha místech zjištěna kontaminace podzemní vody chlorovanými rozpouštědly, byly tyto látky považovány v horninovém prostředí za perzistentní, s prakticky nulovým potenciálem pro biodegradaci (Chapelle, 1999). Tento předpoklad vycházel zejména z malé znalosti o existenci přírodních chlorovaných látek a možnostech jejich mikrobiálních transformací.

V následujících deseti letech byla identifikována řada přírodních chlorovaných látek a na kontaminovaných lokalitách s anaerobními podmínkami byla zjištěna kumulace produktů dechlorace PCE a TCE (Bradley, 2003). Proces zkoumání biologických transformací CIU pokračoval v průběhu 90. let. Byla izolována řada mikroorganismů, schopných v čistých kulturách částečné dechlorace chloroetenů (Bradley, 2003), tak i dosud jediný známý mikroorganismus schopný úplné dechlorace, *Dehalococcoides ethenogenes* (Maymo-Gatell et al., 1997, 1999), viz Obrázek 2.

Obrázek 2 – Identifikované dehalorespirační mikroorganismy

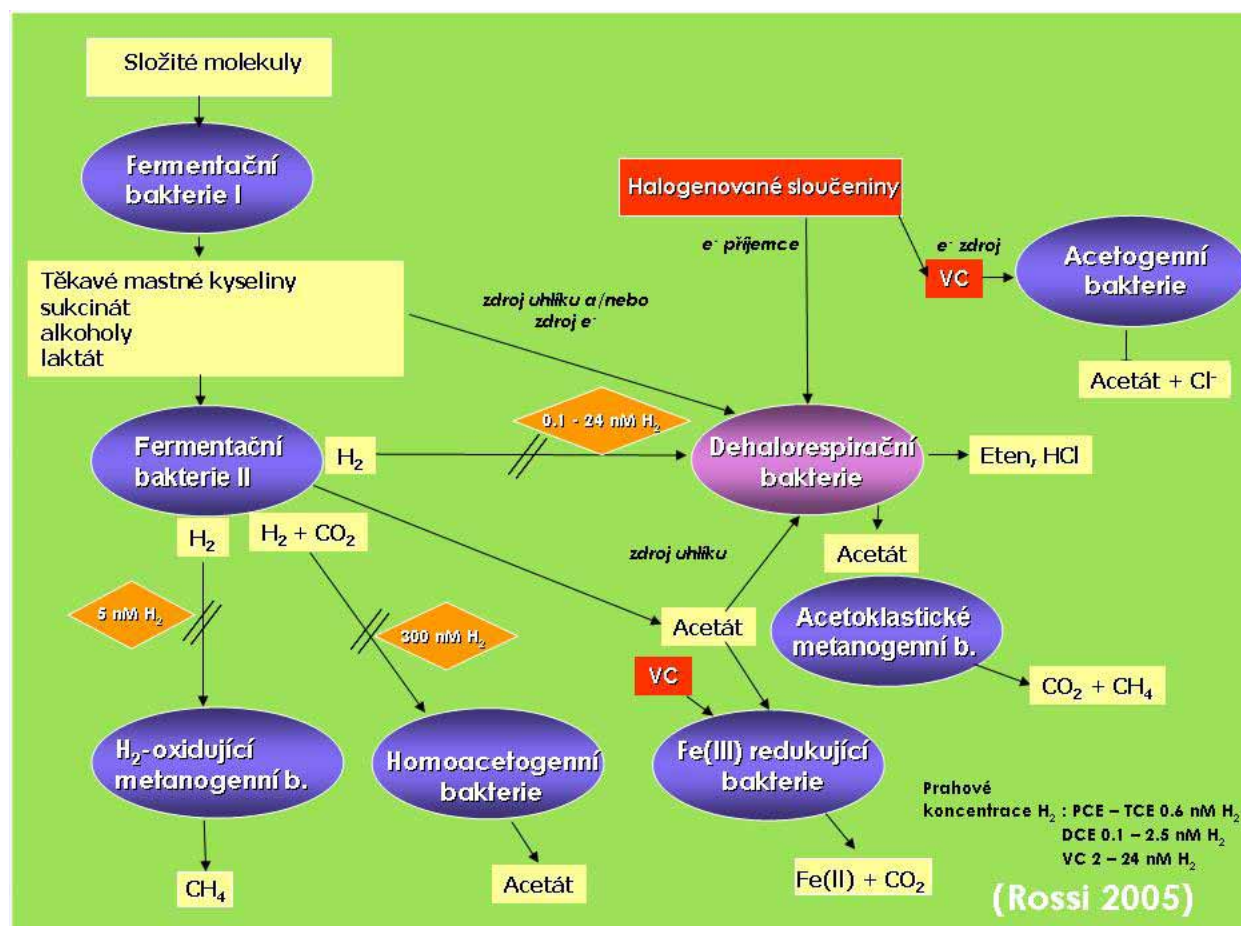


Úplná dechlorace však byla popsána i v řadě smíšených kultur, kde nebyla *Dehalococcoides ethenogenes* přítomna. Podle výsledků těchto studií je kompletní biologická dechlorace chloroetenů sekvenční a podílí se na ní řada mikroorganismů. Mikroorganismy, schopné dehalorespirace, byly detekovány pomocí metod molekulární biologie také v řadě nekontaminovaných anaerobních prostředích (mokřady, sedimenty). Předpokládá se proto, že schopnost dehalorespirace je v přírodě poměrně častá a mikroorganismy při ní využívají halogenované organické látky přírodního původu (Bradley, 2003; Henry et al., 2004).

Spolu s vědeckým zkoumáním mikrobiálních procesů reduktivní dechlorace se v 90. letech rozvíjelo i testování reduktivní dehalogenace jako sanační metody. První výsledky byly publikovány v druhé polovině 90. let, první metodika pro použití biologické reduktivní dechlorace jako sanační technologie byla vydána U.S. EPA v roce 2000 (EPA, 2000) a v následujících letech byla biologická reduktivní dehalogenace využita na řadě lokalit. Zkušenosti z použití této technologie shrnuje ucelená metodika z roku 2004 (Henry et al., 2004), která byla publikována agenturami americké armády AFCEE a NAVFAC.

Základním principem reduktivní dehalogenace jako sanační metody je aplikací organického substrátu do kontaminované zvodně vytvořit reaktivní zónu – bioreaktor in situ (IRZ) – kdy organický substrát slouží jako zdroj uhlíku pro přítomnou mikroflóru. Rozkladem aplikovaného substrátu dojde k vyčerpání kyslíku z prostředí, rozvoji anaerobního mikrobiálního konsorcia, a tím k vytvoření optimálních anaerobních podmínek pro průběh reduktivní dechlorace. Hlavní skupiny anaerobních mikroorganismů, zapojených v procesu reduktivní dehalogenace (viz Obrázek 3). Dehalorespirující mikroorganismy využívají jako zdroj energie vodík a některé jednoduché organické látky, vznikající při fermentaci aplikovaného substrátu (Bradley, 2003). K redukci PCE může docházet již za podmínek redukce dusičnanů, pro redukci cis-1,2-DCE a vinylchloridu je optimální prostředí na rozhraní sulfátové redukce a metanogenních podmínek (Henry et al., 2004).

Obrázek 3 – Skupiny bakterií zapojené v dehalogenaci CIU



V silně methanogenním prostředí může dojít ke zpomalení procesu, protože dochází ke kompetici mezi metanogeny a dehalorespirujícími organismy. Tento problém se však objevuje poměrně zřídka, protože v přírodních podmínkách je dotace organických látek zpravidla nedostatečná k tomu, aby tyto podmínky nastaly. Problémy může způsobit zejména nadměrné dávkování substrátu při sanaci (Kean, 2003). Naopak, pokud podmínky v kolektoru nejsou dostatečně anaerobní (nedostatečné dávkování substrátu, dotace kyslíku prouděním podzemní vody, vysoké koncentrace síranů či dusičnanů), dochází jen k částečné dechloraci a ke kumulaci meziproductů cis-1,2-DCE a VC, které jsou klasifikovány jako toxičtější než vyšší CIU (Henry et al., 2004). Kumulace meziproductů se může objevit také v důsledku nevhodného složení půdní mikroflóry, která není schopná po stimulaci substrátem úplné anaerobní dechlorace (Henry et al., 2004; Suthersan et al., 2002). Tento jev je však poměrně

řidký a lze jej řešit aplikací vhodného inokula s dokladovanou dehalorespirační aktivitou (bioaugmentace). V posledních letech je také věnována pozornost abiotické dechloraci na redukovaných oxidech kovů, která probíhá jako důsledek přechodu zvodně do reduktivních podmínek a redukci kovů (Fe, Mn) při anaerobním metabolismu.

2.1.2 Používané materiály, výhody a nevýhody metody a materiálů

2.1.2.1 Používané substráty a inokula

Byla ověřena řada vhodných organických substrátů (melasa, syrovátka, silážní šťáva, kvasničný extrakt, chitin, organické mulče, sušená syrovátka, laktát, propionát, vodík, ethanol, methanol, emulgované jedlé oleje, HRC), které proces reduktivní dechlorace stimulují (Henry, 2004). Pro úspěch ERD není určující použitý typ substrátu, ten se volí především s ohledem na použitou techniku aplikace (viz Tabulka 3, Tabulka 4), ale zejména správný přístup k aplikaci technologie. Obecně lze doporučit při výběru substrátu zohlednit počet aplikací (viz Tabulka 3, Tabulka 4) a provést literární rešerši s ohledem na úspěšné případové studie.

Pro bioaugmentaci lze použít některou z komerčně vyráběných bakteriálních kultur nebo inokulum získané z anaerobního vyhnívání čistírenských kalů, což je metoda popsaná literatuře (EPA 2000), která je ekonomicky výhodnější. Při aplikaci je však nutno dbát na legislativní rámec aplikace biologických metod pro dekontaminaci životního prostředí a deklarovat, že použité bakteriální kultury obsahují pouze nepatogenní mikroorganismy.

2.1.2.2 Výhody metody

V porovnání se sanačním čerpáním a chemickou oxidací je ERD zpravidla ekonomicky výhodnější a technologicky méně náročná. Není spojena s manipulací s nebezpečnými látkami tj. představuje menší riziko z hlediska bezpečnosti a ochrany zdraví při práci a ochrany životního prostředí. V současnosti se jedná o již prověřenou sanační technologii, aplikovanou na více než 500 lokalitách, která má při dodržení technologických postupů dobrou sanační účinnost (Henry et al. 2004).

2.1.2.3 Nevýhody metody

Jedná se o sanační technologii relativně náročnější na dobu sanace, minimální doba je dva roky, s přihlédnutím k potřebě minimálně pilotních testů spíše však 3 – 4 roky. Také z hlediska monitoringu se jedná o náročnější technologii, protože je potřeba sledovat širší řadu parametrů.

Látky používané ke stimulaci ERD jsou z pohledu vodního zákona tzv. závadné a pro jejich aplikaci do kolektoru je nutno získat výjimku příslušného vodoprávního úřadu. Jedním z dceřiných meziproduktů dechlorace je vinylchlorid, který je hodnocen jako nejtoxičtější z chloroetenů (dle US EPA i IARC prokázaný lidský karcinogen).

2.1.3 Jednotlivé etapy řešení

2.1.3.1 Přípravné práce

Cílem přípravných prací je vyhodnotit, zda je lokalita vhodná pro sanaci biologickou reduktivní dehalogenací a pomocí laboratorních, resp. pilotních zkoušek zjistit parametry pro projektování provozní sanace. Přípravné práce jsou obdobné jako při běžném průzkumu pro

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

zjištění znečištění a analýzu rizik. Vzhledem k tomu, že CIU jsou těžší než voda a často se vyskytuje jejich volná fáze na počevním izolátoru, doporučuje se přítomnost této „těžké“ volné fáze (DNAPL) ověřit. Z tohoto důvodu je vhodné odebrat vzorky podzemní vody zonálně, popř. využít některé z modernějších průzkumných technik (mebránovou kontinuální detekci – tzv. MIP, detekce DNAPL pomocí hydrofobních barviv ve vzorcích zeminy). Součástí úvodního průzkumu by také mělo být vyhodnocení přirozeného zatížení kolektoru biologicky rozložitelnými organickými látkami, které umožní lépe odhadnout potřebné dávkování substrátu a předejde případným problémům s metanogenezí.

Charakteristika lokality

Tabulka 2 uvádí základní parametry, které slouží jako vodítko při hodnocení lokality z hlediska aplikovatelnosti ERD.

Tabulka 2 – Vybrané parametry pro hodnocení vhodnosti ERD na lokalitě

Charakteristika	vhodná	podmíněně vhodná	nehodná
Přítomnost DNAPL	reziduální DNAPL, sorbované znečištění	nedostatečně definováno	přítomnost velkého objemu volné fáze
Velikost mraku	do 1 ha	nad 1 ha	velmi rozsáhlá
Atenuace CIU	pomalá, kompletní degradace	omezená, neúplná degradace	neprokázána
Propustnost kolektoru Rychlost proudění podzemní vody Hloubka HPV	$> 3 \times 10^{-4}$ cm/s 10 m/rok až 1,5 m/den do 15 m p.t.	$3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-6}$ cm/s 3 – 10 m/rok 1,5 – 3 m/den Do 35 m.p.t	$< 3 \times 10^{-6}$ cm/s < 3 m/rok, > 3 m/den
pH, koncentrace síranů	6 – 8 do 600 mg/l	5 - 6, 6 - 9 600 – 6000 mg/l	< 5, >9 > 6 g/l, přítomnost sádrovce
Přítomnost dalších kontaminantů	$\text{Cr}^{\text{VI}} < 5$ mg/l	Cr^{VI} 5 – 20 mg/l, ropné látky	koncentrace polutantů (TK, CN, BES) toxické pro mikroorganismy
Průnik plynů z podloží do infrastruktury	minimální riziko	blízkost citlivých infrastruktur	prokázaná migrace podložních plynů či problémy s metanem

Laboratorní zkoušky a terénní pilotní testy

Cílem laboratorních zkoušek je ověřit dehalorespirační kapacitu autochtoní půdní mikroflóry po stimulaci substrátem. Laboratorní testy mohou být vsádkové či kolonové, vzhledem k tomu, že většina mikroorganismů tvoří biofilmy, doporučuje se testovat v systému podzemní voda/zemina. Vzorkování, transport a manipulace se vzorky musí probíhat za aseptických a anaerobních podmínek. Vzorky se kultivují v několika paralelách s přidávkou různých typů substrátu, minimální doba kultivace je 6 - 8 měsíců. Pokud není do této doby pozorována úplná dechlorace, je pravděpodobné, že na lokalitě nebude možno aplikovat reduktivní dechloraci bez bioaugmentace. Výsledky laboratorních testů je však nutno interpretovat se značnou obezřetností, protože použité vzorky reprezentují jen malý

objem kontaminovaného kolektoru a mikrokosmové studie nejsou schopny postihnout heterogenitu horninového prostředí. Navíc jsou poměrně drahé a doporučuje se proto zvážit jejich přínos pro projektování sanace, protože pilotní test v polních podmínkách poskytne podstatně více informací při vynaložení srovnatelných, či jen málo vyšších nákladů (Henry et al., 2004).

Cílem pilotního testu je vedle ověření dechlorační kapacity autochtonní mikroflóry poskytnutí dat pro design provozní sanace – rozmístění injekčních vrtů, dosah aplikačních vrtů (tzv. ROI – radius of influence), nároky na typ, způsob aplikace, objem a frekvenci dávkování substrátu. Pro hodnocení rychlosti utilizace substrátu je možno využít push-pull testy, je však nutno zohlednit tzv. lag-fázi dechlorace a zvednout kondiciovat substrátem 2 – 4 měsíce před zahájením testů (Henry et al., 2004). Také je nutné zvážit, že po zasáknutí nebo injektáží substrátu dojde k jejich naředění, a tím se může snížit účinnost sanace. Proto je třeba brát v úvahu skutečnost, že dosah optimální účinnosti substrátu není shodný s hydraulickým dosahem. Velikost optimální účinnosti substrátu je dána kromě vzdálenosti hydraulického dosahu i naředěním substrátu na takovou koncentraci, která je schopna odstranit znečištění. Tato vzdálenost ovlivní vzdálenost mezi objekty zasakování nebo injektáže substrátu. Při návrhu množství zasakovaného množství substrátu je nutné vzít v úvahu množství, které může sanovaná zvodněný kolektor přijmout. To závisí kromě geometrie zvodněného kolektoru i na efektivní pórovitosti průtokové. Nadměrné množství aplikovaného substrátu může změnit hydraulické poměry ve zvodněném kolektoru a s nimi i nežádoucí migraci kontaminantu. Vlastní síť zasakovacích objektů musí být navržena tak, aby se efektivní dosahy substrátu překrývaly. Pilotní test by měl prověřit, zda zasakovaný substrát vnikne v dostatečné koncentraci na počevní izolátor a případně doporučit, zda substrát nebude nutno injektovat po etážích.

Dalším cílem terénních pilotních testů by mělo být posouzení proveditelnosti ERD jak pro sorbovaný, tak i pro rozpuštěný kontaminant, odhad času nezbytného pro odbourání různých koncentrací kontaminantů (zejména ve spojení s bilancí kontaminátu přítomného na lokalitě, odbouratelnost dalších kontaminantů, např. TK (pokud jsou přítomny na lokalitě).

Mezi další cíle patří: stanovení meziproductů ERD, které mohou být škodlivé s uvedením jejich neškodných koncentrací, resp. cílových koncentrací sanace, které by však měly být dány již AR. Je nutné zohlednit, že aplikace ERD vede k mobilizaci sorbovaného kontaminantu a zejména v kolektorech v vyšším podílem jílové frakce a organického uhlíku může dojít ke značnému nárůstu koncentrací chloroetenů, viz lokalita Monroe v kapitole 8.1.

Pokles pH a zmenšení Redox potenciálu jsou příznivé pro zvětšení mobility kovů přítomných v horninovém prostředí. Mezi kovy, které se snadněji rozpouští v důsledku uvedených změn, patří olovo, vanad, molybden, arsen a selen. Původ těchto kovů je buď přírodní nebo antropogenní. Vzhledem k riziku zvýšené migrace kovů je nutno věnovat pozornost jejich výskytu před ERD, v jejím průběhu i po ní a v průběhu příprav posoudit riziko uvolňování a migrace kovů.

2.1.3.2 Provozní sanace

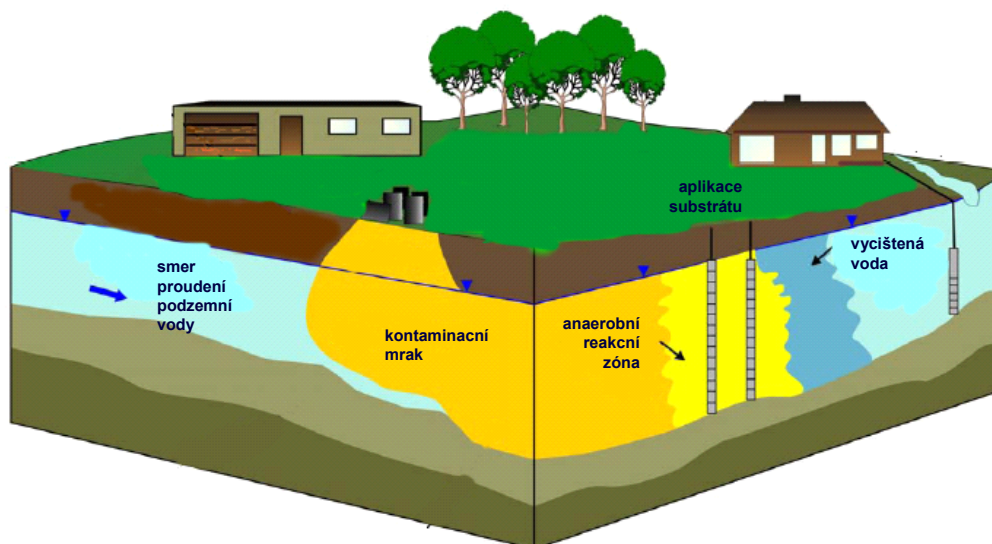
Primárním cílem provozní sanace je efektivní aplikace substrátu do cílové oblasti sanace s takovou intenzitou, která zajistí vytvoření bioreakční anaerobní zóny in situ, v níž budou optimální podmínky pro úplnou a kvantitativní dechloraci CIU. Schematické znázornění sanační zóny viz Obrázek 4. Při konstrukci tohoto systému je nutno vycházet ze zjištění pilotního testu, zohlednit hydrogeologické, geochemické, mikrobiologické a další podmínky, které jsou pro danou lokalitu specifické a mají zásadní vliv na konstrukci systému.

V blízkosti budov je nutno posoudit riziko narušení statiky budov, případně zpracovat statický posudek. Doporučuji, aby podle místních podmínek byly zejména při tlakové

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

injektáží substrátu instalovány na budovách situovaných u místa sanace instalovány odměrné body, které by se výškově zaměřily před injektáží a po ní nebo, aby alespoň byly instalovány sádrové terčíky. Tato měření prokáží, že budovy nebyly sanačními pracemi narušeny.

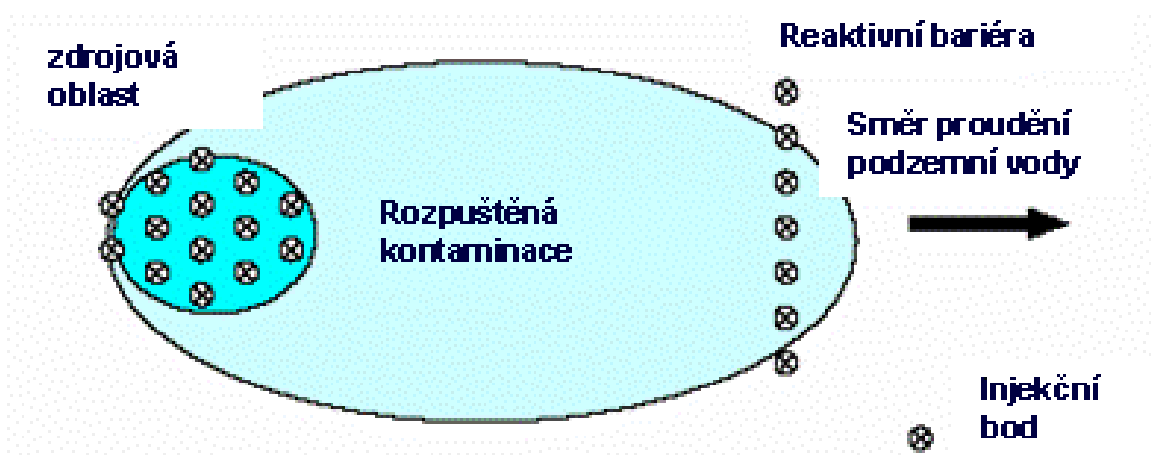
Obrázek 4 – Schematické znázornění in situ bioreakční zóny (podle Henry et al., 2004)



Pro aplikaci substrátu existují dva základní systémy (viz Obrázek 5):

- 1) pokrytí sanované oblasti sítí vrtů (zdrojová zóna)
- 2) vytvoření biobariéry napříč kontaminačním mrakem.

Obrázek 5 – Základní systémy aplikace substrátu (podle Henry et al., 2004)



Pro stimulaci reduktivní dechlorace byla ověřena řada organických substrátů: melasa, syrovátka, silážní šťáva, kvasničný extrakt, chitin, organické mulče, sušená syrovátka, laktát, propionát, vodík, ethanol, methanol, emulgované jedlé oleje, HRC a další. Substráty se dělí dle několika kritérií. Prvním je způsob výroby či získání substrátu. Dalším kritériem je typ substrátu, tj. zda se jedná o snadno rozpustné látky, které jsou v kolektoru rychle odbourávány či o pomalu rozpustné, dlouhodobě působící substráty (viz Tabulka 3 a Tabulka 4). Typ zvoleného substrátu určuje techniku aplikace, při výběru substrátu je také vhodné zohlednit, do jaké míry je daný substrát ověřen (tj. počet lokalit, kde byl aplikován, viz Tabulka 3 a Tabulka 4).

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ
při sanaci kontaminovaných míst

Tabulka 3 – Přehled rychle rozpustných substrátů a způsob jejich aplikace (podle Henry et al. 2004, Suthersan et al. 2002)

substrát	frekvence aplikací	počet sanovaných lokalit	doba setrvání ve zvodni	způsob aplikace injektáž do sítě vrtů, tlaková či gravitační s/bez recirkulace
laktáty, propionát, butyrát	kontinuální – 1 x za dva měsíce	Laktát > 20 Butyrát < 10	7 - 60 dnů	3 - 30 % vodný roztok
ethanol, methanol	kontinuální – 1 x za týden	< 10	1 - 7 dnů	3 - 30 % vodný roztok
melasa	denně - kvartálně	> 100	7 – 90 dnů	1 - 10 % vodný roztok
syrovátka čerstvá/sušená	měsíčně - ročně	< 10 (experimentální)	1 - 12 měsíců	přímo / 5 - 50% vodný roztok
vodík	kontinuální	< 5 (experimentální)	1 - 7 dnů	Air sparging - přímo / směs s dusíkem

Tabulka 4 – Přehled dlouhodobě působících substrátů a způsob jejich aplikace (podle Henry et al. 2004, Suthersan et al. 2002)

substrát	způsob aplikace	frekvence aplikací	počet sanovaných lokalit	doba setrvání ve zvodni
HRC (TM) polyester kys. mléčné	přímé vtláčení zaráženou sondou, gravitační vsakování	roční – 1x za dva roky	> 400	9 - 18 měsíců HRC, 3 - 5 let HRC-X
emulze jedlých olejů	přímé vtláčení zaráženou sondou, gravitační vsakování	jednorázová	> 40	2 - 5 let
mulče a komposty	reaktivní stěny	jednorázová	5 (experimentální)	až 5 let
Chitin	reaktivní stěny, pneumatické štěpení	jednorázová	5 (experimentální)	až 5 let

2.1.3.3 Hodnocení účinnosti sanace

Pro hodnocení kinetiky a účinnosti reduktivní dehalogenace je zásadní sledování změn koncentrací a vzájemného poměru jednotlivých CIU v podzemní vodě. Rozklad probíhá v řadě PCE, TCE, DCE (zejména cis-1,2-DCE), VC a eten.

Prvním důkazem úspěšně zahájeného biodegradačního procesu je výrazný pokles koncentrací PCE a TCE, spojený s nárůstem koncentrací cis-1,2-DCE. Další fází je transformace DCE přes vinylchlorid na eten.

Při dehalogenaci se odštěpuje atom chloru, pro sanaci je charakteristické i zvyšování koncentrací Cl⁻. Vzhledem k tomu, že chloridy patří k nejrozšířenějším anionům, jsou součástí

některých substrátů (syrovátka, melasa) a v areálech závodů jsou často používány jako posypový materiál v zimním období, má jejich monitoring sníženou vypovídací schopnost.

Doba transformace CIU závisí na propustnosti kolektoru, rychlosti rozvoje dechlorující mikroflóry a intenzitě kontaminace – zejména na objemu CIU, které jsou vázány na zeminu, popř. přítomny v kolektoru ve formě DNAPL. Doba, za kterou proběhne kompletní dechlorace se pohybuje od 16 do 48 měsíců (viz případové studie v příloze).

Vzorkování pro prokázání dosažení sanačních limitů lze provádět až po odbourání aplikovaného substrátu a navrácení kolektoru do podmínek blízkých stavu před zahájením sanace. Pokud je v kolektoru přítomen substrát, CIU desorbované ze zeminy podléhají biodegradaci a po vyčerpání substrátu může dojít k reboundingu.

Pro hodnocení účinnosti sanace a ovlivnění kvality podzemní vody se doporučuje vybudování sítě monitorovacích objektů, které mimo oblast sanace budou charakterizovat také podzemní vodu na vstupu a výstupu z kontaminovaného území.

2.1.3.4 Monitoring

Při monitoringu sanace jsou pro hodnocení efektivity určující změny v obsahu a vzájemném poměru chlorovaných ethylenů a etenu. Zásadním je proto sledování koncentrací všech chloroetenů a etenu v podzemní vodě. Vzhledem ke kolísání obsahů těchto látek a jejich těkavosti, která zatěžuje stanovení značnou chybou, je vhodné před zahájením sanace sledovat obsahy CIU v podzemní vodě opakovaně v delším časovém intervalu.

V průběhu sanace se pak doporučuje monitoring CIU v intervalu 2 – 4 měsíce, pro posanační monitoring dostačuje 2x – 3x ročně.

Při reduktivní dehalogenaci dochází v souvislosti s přechodem zvodně do redukčních podmínek a rozvoji anaerobní respirace ke změnám v řadě fyzikálně-chemických parametrů.

Základní ukazatele, které je doporučeno sledovat, jsou následující:

- NH_3^+ , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe, Mn, Cl, CH_4 , H_2S , H_2
- terénní měření redox potenciálu podzemní vody a obsahu O_2 (in situ)
- terénní měření pH a teploty podzemní vody
- TK, které mohou být mobilizovány přechodem zvodně do redukčních podmínek (Pb, As, Cd, Va, Se, Mo).

Přechod od aerobních procesů k anoxickým až anaerobním je charakteristický poklesem ORP. Při denitrifikaci se pohybuje v rozmezí 50 až -50 mV, při využívání dalších akceptorů elektronů postupně klesá, až k hodnotám pod -200 mV při metanogenezi.

Dále se sleduje koncentrace akceptorů elektronů. V průběhu sanace dochází k poklesu koncentrací dusičnanů a síranů, které se redukují na plynný dusík, resp. sirovodík. Naopak se zvyšují koncentrace železa a manganu, které redukcí přecházejí do sloučenin s vyšší rozpustností. Průběh metanogeneze indikuje přítomnost metanu. Frekvenci monitoringu změn fyzikálně-chemických parametrů lze doporučit shodnou se sledováním koncentrací CIU.

Dále je v průběhu sanace nutné kontrolovat koncentraci substrátu pomocí CHSK_{Cr} , stanovení TOC či těkavých mastných kyselin, popř. i sledovat koncentrace vodíku. Zde je nutná, zejména při zahájení sanace, frekvence monitoringu častější, aby bylo možno vyhodnotit kinetiku spotřeby substrátu v horninovém prostředí.

2.1.4 Použitá literatura

- Bradley P.M. (2003): *History and Ecology of Chloroethene Biodegradation: A Review*, *Bioremediation Journal*, 7(2):81–109 (2003)

- EPA, (2000): *Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications*, US EPA 2000, EPA 542-R-00-00, <http://www.epa.gov/tio/download/remed/engappinsitbio.pdf>
- Henry B. et al, (2004): *FINAL Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents*, (AFCEE, NFESC, ESTCP) <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/bioremediation/downloads/PrinciplesandPractices.pdf>
- Kean J.A. (2003): *Enhanced Reductive Dechlorination and The Relationship Between Cis-1,2-DCE Accumulation and Methanogenesis*, (Florida Department of Environmental Protection)
- Suthersan S.S, et al. (2002): *Technical Protocol for Using Soluble Carbohydrates to Enhance Reductive Dechlorination of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons*, (AFCEE, ESTCP) <http://www.estcp.org/viewfile.cfm?doc=CU-9920-PR-01.pdf>

2.2 Biologická stabilizace TK in situ

2.2.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody

Sanace horninového prostředí, kontaminovaného těžkými kovy, patří k velmi obtížným. Klasická technologie čerpání a čištění podzemní vody má vzhledem k vysokým distribučním koeficientům těžkých kovů nízkou účinnost, lze ji použít k zamezení migrace těžkých kovů podzemní vodou, ale pro odstranění kontaminace by bylo nutno čerpání provozovat desítky let. Další používané technologie – odtěžení kontaminovaných vrstev a solidifikace „in situ“ jsou velmi nákladné a často technicky velmi obtížně realizovatelné. Proto jsou intenzivně zkoumány další možnosti sanace.

Jedním z moderních přístupů posledních let je kontaminaci z prostředí neodstraňovat, ale převést kontaminant na jinou, méně škodlivou formu a/nebo méně migrabilní formu – v případě, že je takováto transformace proveditelná. Tento postup se často používá při sanaci kontaminace šestimocným chromem. Cr^{VI} je v horninovém prostředí přítomen ve formě chromanového či dvojjchromanového aniontu. Sraženiny Cr^{VI} jsou většinou dobře rozpustné a chromanový aniont se vzhledem k zápornému náboji málo sorbuje na jílové minerály. Proto je Cr^{VI} za normálních podmínek v horninovém prostředí málo retardován a kontaminace může migrovat podzemní vodou. Cr^{VI} je toxický a je považován za prokázaný lidský karcinogen. Cr^{III} je méně toxická forma chromu, ve vodném prostředí se vyskytuje jako jednoduchý či hydratovaný aniont. Rozpustnost solí je velmi malá a navíc se Cr^{III} výrazně sorbuje. K redukci Cr^{VI} na Cr^{III} dochází v redukčním prostředí, za přítomnosti dvojmocného železa a sulfanu. Redukcí Cr^{VI} na Cr^{III} dojde ke snížení toxicity kontaminantu a ke snížení jeho migračního potenciálu, Cr^{III} vytvoří v horninovém prostředí málo rozpustné sraženiny a sorbuje se na horninu, což znamená výrazný pokles koncentrací celkového chromu v podzemní vodě. Oxidace Cr^{III} na Cr^{VI} je v přírodních podmínkách velmi pomalá. Transformace Cr^{VI} na Cr^{III} tak znamená snížení rizika kontaminace pro životní prostředí. Vytvoření podmínek, vhodných pro redukci Cr^{VI} na Cr^{III} in situ lze provést dvěma postupy – aplikací chemických reduktantů (viz kap. 3.1) či aplikací biologického substrátu (Carlton et al., 2005; Willett a Koenigsberg, 2005; Lee, 2005).

Princip biologické metody spočívá v aplikaci organického substrátu s obsahem biologicky snadno rozložitelných látek do kontaminovaného horninového prostředí. Biologický rozklad substrátu vyvolá a dlouhodobě udrží redukční prostředí. Působením aerobních mikroorganismů, které tyto látky rozkládají, dojde nejprve k vyčerpání kyslíku, což

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

je v podzemních vodách hlavní oxidační činidlo, udržující oxidační podmínky. Po vyčerpání kyslíku se aktivují mikroorganismy, schopné metabolizovat organické láky pomocí fermentace či respiračních pochodů s využitím jiných látek, než kyslík. Jsou to mikroorganismy schopné využívat tzv. alternativní akceptory elektronu – denitrifikační bakterie, mikroorganismy redukující železo a mangan, desulfurikační bakterie a mikroorganismy schopné metanogeneze. (viz Tabulka 5) Pro průběh těchto anoxických procesů je nezbytná přítomnost alternativního akceptoru elektronu a pro sanaci šestimocného chrómu je důležité, že při anoxických pochodech vznikají látky nutné pro průběh redukce. Výsledkem metabolické aktivity bakterií redukujících železo je Fe^{II} , při síranové respiraci vzniká sulfan. Vznik sulfanu je klíčový také pro sanaci dalších těžkých kovů, které se srážejí jako málo rozpustné sulfidy v pořadí účinnosti $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn}$ (Addison et al. 2005). Další kovy, které byly pomocí biologické stabilizace in situ sanovány jsou Cd (Weber-Goeke et al. 2005) a Se (Kessel et al. 2005).

Klíčovým faktorem úspěšnosti sanace je aplikace snadno biologicky rozložitelné látky v takovém množství, aby v kolektoru podzemní vody vzniklo a udrželo se anaerobní prostředí po dobu, než proběhne redukce Cr^{VI} na Cr^{III} , popř. efektivní vysrážení sulfidů dalších těžkých kovů.

Tabulka 5 – Schéma respiračních pochodů

aerobní oxidace – akceptor elektronu kyslík
$\text{substrát} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{energie} + \text{biomasa}$
anaerobní oxidace – alternativní akceptory elektronu
denitrifikace
$\text{substrát} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
redukce manganu, redukce železa
redukce síranových iontů
$\text{substrát} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
methanogeneze
$\text{substrát} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

2.2.2 Jednotlivé etapy řešení sanace

2.2.2.1 Přípravné práce

V rámci přípravných prací je nutné získat informace o geologických a hydrogeologických parametrech lokality a rozsahu znečištění. Součástí přípravných prací by měly být kolonové promývací zkoušky v systému kontaminovaná voda/zemina, které ověří schopnost zeminy vázat TK po aplikaci substrátu a vytvoření redukčních podmínek. Součástí testu by měl být i návrat kolony do původních podmínek, kdy bude ověřena stabilita vytvořených sraženin, komplexů a síla sorbce. Další laboratorní testy by měly být cíleny na toxicitu TK pro mikroorganismy. Nejvyšší koncentrace Cr^{VI} , při kterých byla biologická stabilizace úspěšně uskutečněna, je 80 mg/l (byly dosaženy koncentrace do 50 $\mu\text{g/l}$) (Carlton et al. 2005).

2.2.2.2 Terénní pilotní testy

Cíle pilotního testu jsou obdobné jako při projektování reduktivní dechlorace – tj. poskytnutí dat pro design provozní sanace – rozmístění injekčních vrtů, dosah aplikačních vrtů (tzv. ROI – radius of influence), nároky na typ, způsob aplikace, objem a frekvenci dávkování substrátu. Dále je cílem ověřit zejména dobu potřebnou k redukci kovů – vzhledem k tomu, že k redukci dochází v rozmezí podmínek nitrátové a síranové respirace, je zapotřebí většinou nižších dávek substrátu a celý proces stabilizace TK trvá 3 – 4 měsíce. Dalším cílem pilotního testu je vyhodnotit toxicitu horninového prostředí, která může být limitujícím faktorem pro aplikaci metody.

Také by měla být vyhodnocena rizika průniku plynů do budov. Produktem anaerobního metabolismu jsou zejména metan a sirovodík, které mohou v nadměrných koncentracích znamenat zdravotní a bezpečnostní rizika.

2.2.2.3 Provozní sanace

Cíl a primární podmínka úspěchu biologické provozní sanace jsou stejné jako u reduktivní biologické dehalogenace - efektivní aplikace substrátu do cílové oblasti sanace s takovou intenzitou, která zajistí vytvoření bioreakční anaerobní zóny in situ, v níž budou optimální podmínky pro kvantitativní redukci a srážení TK. Schematické znázornění sanační zóny (viz Obrázek 4 na straně 12). Při konstrukci tohoto systému je nutno zohlednit hydrogeologické, geochemické, mikrobiologické a další podmínky, které jsou pro danou lokalitu specifické a mají zásadní vliv na konstrukci systému.

Pro aplikaci substrátu existují dva základní systémy (viz Obrázek 5 na straně 12):

- 1) pokrytí sanované oblasti sítě vrtů
- 2) vytvoření biobariéry napříč kontaminačním mrakem.

V provozním měřítku byly jako substráty pro biologickou stabilizaci kovů použity melasa, syrovátka, organický mulč, emulgované jedlé oleje a především MRCTM, výrobek společnosti Regenesis. Jedná se o polyester kyseliny mléčné, jenž obsahuje organicky vázanou síru, která přechází do sirnatého anionu a umožňuje vznik málo rozpustných sulfidů.

Pro aplikaci substrátu se využívá buď tlaková či gravitační infiltrace do sítě vystrojených vrtů, metoda direct push (tlaková aplikace z hrotu zarácené bory), nebo konstrukce biobariér.

2.2.2.4 Monitoring

Při monitoringu sanace jsou pro hodnocení efektivity určující změny v obsahu těžkých kovů v podzemní vodě. Vzhledem k tomu, že část kovů může být vázána na biomasu či jílový kal ve vzorku, doporučuje se při odběru vzorky filtrovat a analyzovat jak filtrovaný, tak i nefiltrovaný vzorek. V průběhu sanace se doporučuje monitoring TK v intervalu 1 měsíc, pro posadační monitoring dostačuje 2x – 3x ročně.

Po aplikaci substrátu dochází v souvislosti s přechodem zvodně do redukčních podmínek a rozvoji anaerobní respirace ke změnám v řadě fyzikálně-chemických parametrů.

Základní ukazatele, které je doporučeno sledovat, jsou následující:

- NH_3^+ , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe, Mn, Cl, CH_4 , H_2S , H_2

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

- terénní měření redox potenciálu podzemní vody a obsahu O₂ (in situ)
- terénní měření pH a teploty podzemní vody.

Přechod od aerobních procesů k anoxickým až anaerobním je charakteristický poklesem ORP. Při denitrifikaci se pohybuje v rozmezí 50 až -50 mV, při využívání dalších akceptorů elektronů postupně klesá, až k hodnotám pod -200 mV při metanogenezi.

Dále se sleduje koncentrace akceptorů elektronů. V průběhu sanace dochází k poklesu koncentrací dusičnanů a síranů, které se redukují na plynný dusík, resp. sirovodík. Naopak se zvyšují koncentrace železa a manganu, které redukcí přecházejí do sloučenin s vyšší rozpustností. Průběh metanogeneze indikuje přítomnost metanu. Frekvenci monitoringu změn fyzikálně-chemických parametrů lze doporučit shodnou se sledováním koncentrací TK.

Dále je v průběhu sanace nutné kontrolovat koncentraci substrátu pomocí CHSK-Cr, stanovení TOC či těkavých mastných kyselin, popř. i sledovat koncentrace vodíku. Zde je nutná, zejména při zahájení sanace, frekvence monitoringu častější (cca 2x měsíčně), aby bylo možno vyhodnotit kinetiku spotřeby substrátu v horninovém prostředí.

2.2.3 Použitá literatura

- EPA, (2000): *In Situ Treatment Of Soil And Groundwater Contaminated With Chromium* Technical Resource Guide <http://www.clu-in.org/download/remed/epa625r00005.pdf> M. Addison, V. D'Amato, D. Liles, J. Harrington, A. A. Bilgin, G. Levin, and R. Mongrain : *Bench-Scale Evaluation of Multiple Technologies for In Situ Metals Precipitation**
- R. Ludwig, D. Jewett, A. Keeley, S. Acree, F. Beck, P. Clark, D. Blowes, L. Spink, and D. Smyth : *Treatment of Arsenic and Metals in Groundwater Using a Combined Compost/ZVI PRB*.*
- C. Carlton, T. Ladaa, C. Bhullar, and W. Shaheen: *Field Demonstration of In Situ Bioremediation of Hexavalent Chromium at the Selma Pressure-Treating Superfund Site*. D.P. Leigh, L. Hudson,*
- Willett and S.S. Koenigsberg: *In Situ Metals Remediation with Metals Remediation Compound (MRC®)**
- W.J. Hunter C.A. Doughty: *Enhanced MNA of Metals and Chlorinated VOCs Using MRC™*.*
- S.A. Kessel, R.D. Norris, and R. Burt: *Removing Selenate from Contaminated Groundwater with Biobarriers: Laboratory Evaluation**
- M.A. Weber-Goeke and C.A. Spiers: *In Situ Treatment of Cadmium in Groundwater. Bench-Scale* *
- R.W. Lee: *Remediation of Cr(VI) in Groundwater at a Site in West Texas**

*. in: B.C. Alleman and M.E. Kelley *Proceedings of the Eighth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium* (Baltimore, Maryland; June 6–9, 2005). ISBN 1-57477-152-3, published by Battelle Press, Columbus, OH, www.battelle.org/bookstore

3 Fyzikálně – chemické metody

3.1 Redukční stabilizace těžkých kovů (TK) a radionuklidů in situ

3.1.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody

3.1.1.1 Základní principy a pojmy

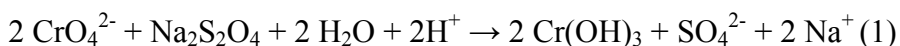
Základní princip metody redukční stabilizace in situ spočívá v chemické konverzi kontaminujících látek přítomných v horninovém prostředí na netoxické či méně toxické, případně méně mobilní produkty. Podstatou této konverze je redukční proces vyvolaný přidáním silného redukčního činidla (např. siřičitanu), zpravidla ve formě vodného roztoku, do saturované zóny, kde dochází k destrukci kontaminujících látek rozpuštěných ve vodě či nasorbovaných v horninovém prostředí.

Stejně jako v případě jiných sanačních metod aplikovaných in situ je nejdůležitější parametrem procesu zajištění optimálního kontaktu činidla a kontaminace nacházející se ve zvodni. Správně zvolený aplikační systém činidla spolu s vhodně vybraným redukčním činidlem je zpravidla významně ovlivněn místními podmínkami, které je nutné, spolu s povahou a distribucí kontaminace, charakterizovat geochemickým, hydrologickým a geologickým průzkumem. Mezi používané aplikační systémy patří zejména drény, infiltrační galerie, hydrogeologické vrty či přímá tlaková injektáž (Fruchter, 2002).

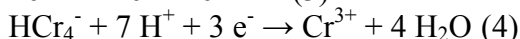
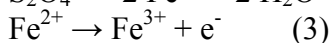
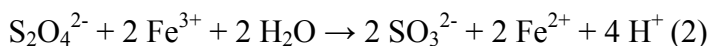
Chemická redukce může být použita samostatně nebo jako doplňující sanační metoda. Typ a rozsah kontaminace, čištěná matrice a způsob aplikace určují, které redukční činidlo je nejvhodnější pro danou situaci. Mezi provozně používané redukční činidla patří především dithioničitan sodný (= hydrosiřičitan sodný, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), polysulfid vápníku (CaS_x), metabisiřičitan sodný (= disiřičitan, pyrosiřičitan sodný, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), hydrosulfid sodný (NaHS), siřičitan sodný (Na_2SO_3), síran železnatý (Fe_2SO_4) a další (Fruchter, 2002; Storch a kol., 2004; U.S.EPA, 2000).

3.1.1.2 Sanovatelné kontaminanty

Chrom – v současnosti se ve světě metoda chemické redukční stabilizace in situ používá především k redukci šestimocného chromu $[\text{Cr(VI)}]$ na třímocný $[\text{Cr(III)}]$, který je méně toxický, méně rozpustný a mobilní. Navíc Cr(III) se může srážet jako hydroxid, zpravidla jako tuhý roztok s železitým iontem, který je možné tak efektivně imobilizovat. Tato redukce je zpravidla trvalá, jelikož Cr(III) se zpětně špatně reoxiduje na Cr(VI) ve většině běžných přirozených podmínek (Fruchter, 2002). Například při injektáži roztoku dithioničitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) dochází k přímé redukci Cr(VI) :



a dále také dochází k jeho nepřímé redukci před oxidací přirozeně se vyskytujícího se Fe(III) , viz rovnice (Williams a kol., 2000):



Nikl a další kovy – na rozdíl od chromu, kdy je při reduktivní chemické stabilizaci využito změny oxidačního stavu chromu ze šestimocného na třímocný, je u kovů jako rtuť,

kadmium, nikl, olovo, zinek či měď (Lutes a kol., 2003), využito změny oxidačně-redukčních podmínek jejich vysrážením v podobě nerozpustných komplexů jako následek redukce síranů na sulfidy. Významné při aplikaci reduktivní chemické stabilizace je vždy posouzení reversibility probíhajících procesů.

Radionuklidy (uran) – uran je v přírodě nejčastěji zastoupen jako izotop ^{238}U , dále jako ^{235}U a v malých množstvích jako ^{234}U (produkt rozpadu izotopu ^{238}U). Za běžných aerobních podmínek se uran vyskytuje jako šestimocný, v případě změny oxidačních podmínek na reduktivní je uran redukován na čtyřmocný vysrážením v podobě minerálu UO_2 (uraninit neboli smolinec), který lze za běžných podmínek vzhledem k jeho malé rozpustnosti považovat za stabilní.

Těchto vlastností uranu je možno využití právě při aplikaci reduktivní chemické stabilizace za použití například síranu železnatého jako reduktivního činidla (lokalita Fernald, Ohio), kdy při jeho dodání do zvodnělého systému došlo ke společnému srážení uraninitu a sulfidů železa fungujících jako určitý pufrovací (buffer) systém redukčních podmínek.

3.1.1.3 Historie metody

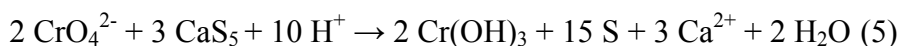
Chemická redukce in situ patří mezi jedny z novějších sanačních postupů. V kontrastu s touto skutečností je chemická redukce v současné době již dobře zavedeným postupem používaným ex situ v provozním měřítku například pro desinfekci pitné a pro čištění některých odpadních vod, zejména opět vod s obsahem šestimocného chromu (Burkhard, 2006).

3.1.2 Používané materiály, výhody a nevýhody metody a materiálů

3.1.2.1 Používaná činidla

Dithioničitan sodný nebo také hydrosířičitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) je silné redukční činidlo, které má řadu vhodných vlastností pro redukci těžkých kovů, zejména Cr(VI) , včetně nestability v životním prostředí, rychlosti reakce a tvorbě degradačních produktů, které se v zásadě oxidují na sírany. Nestabilita tohoto činidla je výhodou, protože znamená krátký reakční čas, a proto již za několik dní nejsou zbytky dithioničitanu přítomné ve zvodni. Do injektovaného roztoku tohoto činidla jsou přidávány jako pH pufr zpravidla uhličitan draselný (KCO_3) spolu s hydrouhličitanem draselným (KHCO_3) s cílem zvýšení stability dithioničitanu během redukce dostupného železa (vyrovnávání uvolňovaného H^+ vzniklého při redukci železa). Příklad redukce Cr(VI) pomocí tohoto činidla je uveden v kap. 3.1.1.

Polysulfid vápníku (CaS_x , kde $x = 2-5$) je také považován za efektivní redukční činidlo pro aplikaci in situ. Toto činidlo je stabilnější v podzemním prostředí než jiná redukční činidla (např. dithioničitan sodný), netvoří nerozpustné sraženiny při oxidaci (jako např. sulfid železa) a je to relativně bezpečné pro skladování a provozní manipulaci. Roztok je tvořen řadou sloučenin, především CaS_2 , CaS_3 , CaS_4 , CaS_5 a zpravidla je komerčně dodáván v koncentraci 29% (Rodová a kol., 2003). Příklad reakce činidla s kyselinou chromovou je uveden níže (Storch a kol., 2004):



Primárními produkty reakce jsou hydroxid chromitý, elementární síra a vápník. Vápník okamžitě reaguje s uhlíkem v podzemní vodě a tvoří uhličitan vápenatý, elementární

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

síra pomalu reaguje s rozpuštěným kyslíkem na SO_4^{2-} a s vápníkem tvoří CaSO_4 . Konečnými produkty jsou sírany, uhličitan vápenatý a síran vápenatý (Rodová a kol., 2003).

Síran železnatý (FeSO_4) – roztok směsi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a kyseliny chlorovodíkové byl úspěšně použit k redukci Cr(VI) na Cr(III) na řadě lokalit v USA, např. lokalita Odessa II, stát Texas (U.S.EPA, 2001), lokality South Carolina a Delaware River (U.S.EPA, 2000).

Metabisířičitan sodný, jinak disiřičitan či pyrosířičitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) byl aplikován k sanaci podzemních vod kontaminovaných Cr(VI) na několika lokalitách v USA – např. lokalita Turlock, stát Kalifornie (U.S.EPA, 2000).

Dalšími redukčními činidly mohou být hydrosulfid sodný (NaHS) a sířičitan sodný (Na_2SO_3).

3.1.2.2 Výhody

Mezi hlavní výhody metody chemické redukční stabilizace in situ jsou nejčastěji uváděny následující skutečnosti:

- relativně rychlý průběh destrukce kontaminantů,
- tvorba netoxických koncových produktů,
- možnost čištění zdrojové zóny
- při aplikaci prakticky nevznikají odpady.

3.1.2.3 Nevýhody

Použitelnost této metody může být v některých případech omezena v souvislosti s přísnými bezpečnostními pravidly, které je třeba dodržovat při manipulaci se silnými redukčními činidly. Dále platí:

- Úspěšnost metody je závislá na distribuci redukčního činidla v horninovém prostředí. Omezená použitelnost metody se předpokládá v málo propustném nebo velmi heterogenním prostředí.
- Při použití síranu železnatého může dojít ke snížení pH podzemní vody a k hydrogeochemickým změnám podobným interakcím kyselých důlních vod.
- Sraženiny hydroxidů kovů mohou významně snížit efektivní pórovitost horninového prostředí a způsobit tak nežádoucí vzduť hladiny podzemní vody.
- Aplikace metody může vést k vysokým koncentracím síranů a manganu v podzemní vodě, což může omezit jejich případné využití.
- Je třeba mít na paměti, že značná část činidla reaguje s přirozenými složkami podzemní vody a horninového prostředí a také, že proces je zpravidla neekonomický při aplikaci na vysoké koncentrace kontaminantů.

3.1.3 Jednotlivé etapy řešení

3.1.3.1 Přípravné práce

Přípravné práce zpravidla zahrnují geochemický, hydrologický a geologický průzkum. Potřebný rozsah prací závisí na dosavadním stupni prozkoumanosti zájmové lokality. Před každou aplikací metody chemické redukční stabilizace in situ je však nezbytné provést minimálně úvodní monitoring (viz kap. 3.1.3.5) a provést odběr vzorků zemin pro laboratorní

zkoušky chemické redukce a dále odhadnout (co nejpřesněji) velikost sanované plochy, celkovou bilanci kontaminace, vertikální dosah a distribuci činidla. Ve většině případů je doporučováno také provedení stopovacích zkoušek.

Cílem přípravných prací by mělo být zejména určení následujících parametrů:

- fyzikálních charakteristik zemin a zvodněného kolektoru (granulometrie, pórovitost zemin a efektivní pórovitost zvodněného kolektoru),
- hydraulických parametrů (pomocí hydrodynamických zkoušek) jako je propustnost zvodněného kolektoru, vsakovací rychlost, směr proudění podzemní vody a hydraulický gradient,
- plošného a prostorového vymezení kontaminace, stanovení distribuce kontaminace (nasorbovaný kontaminant vs. kontaminant rozpuštěný v podzemní vodě) a její celková bilance,
- chemických charakteristik horninového prostředí a podzemní vody (např. celkový organický uhlík (TOC), rozpuštěný organický uhlík (DOC), pH, oxidačně-redukční potenciál (Eh), obsah anorganických redukovatelných látek a kovů).

3.1.3.2 Laboratorní zkoušky

Cílem laboratorních experimentů je zejména ověření použitelnosti vybraných činidel k redukci přítomného znečištění a následně doporučení vhodného činidla pro pilotní a provozní aplikaci včetně stanovení základních technologických parametrů. Mezi cíle zkoušek pak dále patří:

- ověření proveditelnosti a účinnosti chemické redukce přítomných forem kontaminace (jak pro sorbovaný polutant, tak i rozpuštěný ve vodě),
- posouzení stability koncového produktu chemické redukce, příp. ověření možnosti vzniku vedlejších meziproduktů, posouzení jejich škodlivosti a stanovení jejich přijatelných koncentrací,
- ověření vlivu přítomnosti zeminy na spotřebu redukčního činidla (spotřebu potřebných pórových objemů) a kinetiku přeměny kontaminace,
- stanovení optimálních parametrů procesu (tj. pH, Eh, teplota),
- odhad času nezbytného k odbourání přítomné kontaminace,
- posouzení vlivu používaného redukčního činidla na vybrané parametry horninového prostředí (pH, TOC, DOC, obsah minerálů), přítomné mikroorganismy (zejména posouzení doby potřebné k oživení sanovaného horninového prostředí či stanovení ekotoxicity) a odbouratelnost doprovodné kontaminace (pokud je přítomna na sanované lokalitě).

Laboratorní zkoušky jsou zpravidla prováděny vsádkově (na podzemní vodě, zemině či jejich směsi) či na kolonách simulující promývání saturované zóny.

Vsádkové testování je založeno na principu aplikace vybraného roztoku redukčního činidla na kontaminované matrice pocházející ze sanované lokality. Ve vsádkových testech je tedy redukční činidlo o dané koncentraci přidáváno ke vzorkům zemin, podzemních vod či kombinaci obou kontaminovaných matric. Jako reakční lahve mohou být použity jakékoliv skleněné baňky (např. Erlenmayerovy). Lahve se vzorky jsou inkubovány za standardních podmínek (při atmosférickém tlaku a běžné laboratorní teplotě) po určitou dobu, zpravidla 300 až 500 hodin či do úplného vyčerpání činidla nebo přítomného znečištění. V rámci vsádkových testů jsou průběžně měřeny pH, teplota, ORP (nutno přepočítat na Eh) a vodivost pomocí vhodného detekčního přístroje (např. WTW Multi 340i). Před a po ukončení pokusu jsou provedeny analýzy obsahu vlastní kontaminace (TK, radionuklidy), meziproduktů či

koncových produktů rozkladu (ať už rozkladu redukováných látek či aplikovaného činidla) a dalších (např. DOC, TOC, anorganické sloučeniny) v testované matrici. Současně je doporučováno provést posouzení bakteriálního oživení a míry ekotoxicity vzorků před a po aplikaci redukčního činidla.

Kolonové uspořádání lépe simuluje podmínky aplikace redukčního činidla v reálu. Zkoušky mohou probíhat na kolonách o libovolném objemu a rozměrech. Principem kolonové zkoušky je promývání saturované zeminy roztokem redukčního činidla o dané koncentraci. Testovací kolona je tedy naplněna kontaminovanou zeminou ze sanované lokality a poté je saturována podzemní vodou ze stejné lokality. Následně je kolona kontinuálně promývána roztokem redukčního činidla za standardních podmínek. Zkouška je ukončena po promytí kolony určitým stanoveným množstvím roztoku (např. 20 pórových objemů) či po dosažení doby průrazu kolony. Vzorky na výstupu z kolony jsou zpravidla odebírány v určitých časových intervalech, příp. je možné je jímat po jednotlivých pórových objemech. Stejně jako v případě vsádkových zkoušek jsou ve vzorcích měřeny pH, teplota, ORP a vodivost pomocí vhodného detekčního přístroje. V jednotlivých vzorcích jsou analyzovány obsahy vlastní kontaminace, meziproduktů či koncových produktů rozkladu a dalších. Také v tomto případě je doporučováno provést posouzení bakteriálního oživení a míry ekotoxicity vzorků před a po aplikaci redukčního činidla. Všechny výše uvedené parametry jsou analyzovány především ve vzorcích vod odebraných na výstupu z kolony, je však doporučováno je také stanovit v zemině odebrané před a po ukončení kolonového experimentu. Na rozdíl od vsádkových zkoušek je současně nezbytné před zahájením zkoušek specifikovat výšku, objem a hmotnost zeminy v koloně, pórovitost zeminy, objem vody v zemině a výšku sloupce promývacího roztoku nad zeminou.

3.1.3.3 Terénní pilotní testy

Pilotní (poloprovozní testy) slouží k ověření efektivnosti redukčního činidla vybraného na základě laboratorních zkoušek (kap. 3.1.3.2) a dále ke specifikaci technického systému aplikace činidla v podmínkách konkrétní lokality. Mezi cíle pilotních testů patří zejména:

- stanovení dosahu optimální účinnosti redukčního činidla (hydraulický dosah injektáže není shodný s optimálním dosahem, na němž dosáhne koncentrace injektovaného činidla takové koncentrace, která je schopna odstranit znečištění),
- množství redukčního činidla, které budou moci zasakovací objekty přijmout, aniž by docházelo k zamokřování povrchu nebo k nežádoucí změně odtokových poměrů,
- změny propustnosti zvodněného kolektoru, protože ty mohou zhoršit efektivnost sanace,
- ověření, zda zasakovaný koncentrát zasáhne celou kontaminovanou mocnost zvodněného kolektoru.

Obecně existují dva přístupy provedení terénních pilotních zkoušek, které jsou následující:

- aplikace metody v malém měřítku, tj. aplikace na vybraném omezeném ložisku kontaminace,
- použití tzv. push-pull testu, zpravidla prováděném na jednom nebo více reprezentativních vrtech.

3.1.3.4 Provozní sanace

Provozní aplikace metody chemické redukční stabilizace in situ je vždy závislá na výsledcích předchozích etap (viz kap. 3.1.3.1 až 3.1.3.3) a specifických místních podmínkách, nicméně obecně zahrnuje zejména následující dílčí práce:

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

- příprava redukčních, příp. dalších potřebných činidel (pH pufr apod.) v nádržích zpravidla umístěných v záchytných vanách či havarijních jímkách,
- aplikace redukčního činidla (zpravidla do linie několika zasakovacích objektů – vrtů, drénů, zářezů, a to tlakově či gravitačně) včetně uvážení potenciálního rizika ovlivnění statiky blízkých budov (zejména při tlakové injektáži, kdy je doporučována instalace odměrných bodů, např. sádrové terčíky a jejich pravidelné výškové měření),
- průběžný monitoring sanačního procesu (viz kap. 3.1.3.5) včetně ověření, zda nedochází k nepřiměřenému snížení propustnosti zvodněného kolektoru v místě sanace, které by mohlo mít za následek snížení efektivního dosahu účinnosti injektáže,
- bezpečnostní opatření při skladování potřebných činidel (s ohledem na poměrně velkou nebezpečnost většiny redukčních činidel je nutné při manipulaci s nimi a při jejich skladování dodržovat stanovená bezpečnostní pravidla, příp. zpracovat bezpečnostní plán).

3.1.3.5 Monitoring (předsanační, sanační a postsanační)

Předsanační monitoring

Cílem předsanačního (úvodního) monitoringu je charakterizace stavu sanované lokality před aplikací redukčního činidla. Zpravidla se sestává z dynamického odběru vzorků podzemní vody z vybraných vrtů s následným analytickým stanovením vybraných parametrů. Obecně jsou zpravidla sledovány:

- koncentrace zájmových kontaminantů (TK, radionuklidy),
- základní terénní charakteristiky (pH, Eh, teplota, vodivost),
- obsah redukovatelných látek (TOC, DOC, anorganické sloučeniny, přirozeně se vyskytující kovy) a celková mineralizace,
- bakteriální oživení lokality a ekotoxicitu (za účelem pozdějšího srovnání).

Sanační monitoring

Sanační monitoring slouží ke kvalitní kontrole sanačního procesu s cílem sledování efektivity a nutných provozních parametrů aplikované metody. V zásadě by měly být sledovány obdobné parametry jako v případě úvodního monitoringu, konkrétně tedy:

- koncentrace injektovaného redukčního činidla a jeho spotřeba,
- koncentrace zájmových kontaminantů (TK, radionuklidy),
- koncentrace koncových produktů reakce, příp. meziproduktů reakce,
- základní terénní charakteristiky (pH, Eh, teplota, vodivost), příp. dále také obsah redukovatelných látek (TOC, DOC, anorganické sloučeniny, přirozeně se vyskytující kovy), celková mineralizace a ekotoxicitu.

Četnost monitoringu by se měla odvíjet od lokálních potřeb, v závislosti na poločas rozpadu aplikovaného redukčního činidla, možných negativních vlivech, rizicích apod. Každopádně je doporučováno provádět monitoring vždy po ukončení aplikace určité, stanovené dávky či série dávek redukčního činidla.

Postsanační monitoring

Cílem postsanačního monitoringu je ověření, zda bylo pomocí aplikace redukčního činidla docíleno úplné likvidace kontaminačního ohniska či, zda bylo dosaženo sanačních

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

limitů a zda nedochází k opětovnému uvolňování kontaminace (tzv. rebounding) v čase. Zpravidla jsou sledovány následující parametry:

- koncentrace zájmových kontaminantů (TK, radionuklidy),
- koncentrace koncových produktů reakce, příp. meziproduktů reakce
- základní terénní charakteristiky (pH, Eh, teplota, vodivost),
- obsah redukovatelných látek (TOC, DOC, anorganické sloučeniny, přirozeně se vyskytující kovy) a celková mineralizace,
- bakteriální oživení lokality a ekotoxicita (za účelem srovnání se stavem před aplikací redukčního činidla).

Frekvence a celková doba trvání postsanačního monitoringu je závislá na místních podmínkách, nicméně je doporučováno provádět ho v přibližně měsíčních intervalech po dobu alespoň 3 až 4 měsíců od ukončení aplikace redukčního činidla do horninového prostředí.

3.1.4 Použitá literatura

- Burkhard, J. (2006): Kap. 2.2.2.3 Chemická oxidace/redukce. In: Matějíř, V., ed. *Kompendium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim, 1. vydání, str. 70-71.*
- Fruchter, J. (2002): *In situ treatment of chromium-contaminated groundwater, new technologies show promise for removing chromium(VI) pollution at lower cost. Environ. Sci. Tech. 36(23): 464A-472A.*
- Lutes, C.C., Frizell, A., Thornton, T.A., Harrington, J.M. (2003): *In-situ chemical stabilization of metals and radionuclides through enhanced anaerobic reductive precipitation, U.S. Department of Energy [on-line]. Dostupný z WWW: <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/820029-zARdBO/native/820029.pdf>.*
- Němeček, J. (2006): *Poloprovozní ověření metody in-situ chemické redukce pro sanaci podzemních vod kontaminovaných šestimocným chromem. In: Halousková, O., ed. Sborník konference Sanační Technologie IX, 24.-25.5.2006, Luhačovice, Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., str. 133-138.*
- Rodová, A., Madronová, L., Vondrová, I., Veselá, L., Žáčková, P. (2003): *Výzkum a vývoj chemických oxidačních technologií k sanaci zemin a vod znečištěných organickými látkami polyaromatického a alifatického charakteru a těžkými kovy I. Výzkumná zpráva č. VZ-S-1408. Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem.*
- Storch, P., Messer, A., Barone, M., Pyrih, R. (2004): *In situ geochemical fixation of chromium (VI) in soil using calcium polysulfide. In: Gavaskar, A.R., Chen, A.S.C., eds. Proceedings of the Forth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 2004, Monterey, CA, Battelle Press, příspěvek 4C-20.*
- United States Environmental Protection Agency (2000): *In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium, technical resource guide, EPA/625/R-00/004 [on-line]. Dostupný z WWW: <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r00005/625r00005.pdf>.*
- United States Environmental Protection Agency (2001): *First five years review – Odessa chromium site II [on-line]. Dostupný z WWW: <http://www.epa.gov/superfund/sites>.*
- Williams, M.D., Vermeul, V.R., Szecsody, J.E., Fruchter, J.S. (2000): *100-D area in situ redox treatability test for chromate-contaminated Groundwater. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.*

3.2 Redukční rozklad organických látek, aplikace elementárních kovů (Fe^0)

3.2.1 Základní principy a pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody

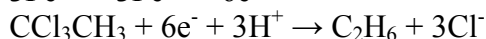
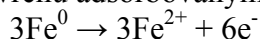
Historie metody: První návrh metody v roce 1995, první syntéza elementárního nanoželeza byla provedena v roce 1996, první terénní aplikace nanoželeza do horninového prostředí byla provedena v USA v roce 2000. Od té doby jsou registrovány ve světě první desítky aplikací nanoželeza za účelem dekontaminace horninového prostředí. Laboratorně byla prokázána dostatečná účinnost metody pro více než 80 typů kontaminantů.

Reduktivní dechlorace podpořená částicemi elementárního, případně bimetalického, kovu je ve své podstatě založená na stejném principu jako v současnosti již běžně používaná technologie in-situ degradace s využitím makroskopického elementárního železa (např. v případě reaktivních bran s výplní železnými šponami), avšak s tím, že se využívá zvyšující se reaktivity a migrační schopnosti částic se zmenšující se jejich velikostí.

V případě použití nanočástic umožňuje jejich extrémně malý rozměr jednak migraci horninovým prostředím spolu s podzemní vodou a jednak jejich velký aktivní povrch má vysokou reaktivitu. Z popisovaných technologií se jedná o nejnovější sanační metodu.

V systémech kolektorů podzemní vody je částice elementárního kovu čistě redukční činidlo. Korozi železa jsou produkovány železné ionty a vodík, které jsou redukčními činidly vzhledem k řadě přítomných kontaminantů. V případě chlorovaných uhlovodíků probíhají v horninovém prostředí při degradaci souběžně 4 procesy (Varadhi et al. 2005, Natural Gas Technologies Conference on February 1, 2005 in Orgando, Florida):

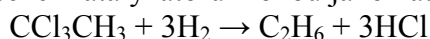
- 1) Železo působí jako redukční činidlo tím, že dodává elektrony přímo z jeho neutrálního povrchu adsorbovaným kontaminantům (např. chlorovaným uhlovodíkům):



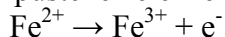
- 2) Plynný vodík je produkován při anaerobní korozi kovového železa vodou:



- 3) Kovové železo působí jako katalyzátor při reakci vodíku s kontaminantem, s využitím vodíku produkovaného na povrchu elementárního železa dle předchozí reakce. Teoreticky není tato reakce kineticky účinná bez přítomnosti katalyzátoru (předpokládá se, že při absenci katalyzátoru mohou jako katalyzátor působit i nečistoty či vady povrchu železa):



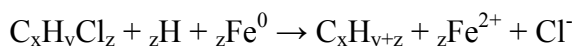
- 4) Rozpuštěné železné ionty mohou rovněž působit jako redukční činidlo:



Podobně popisuje degradační mechanismy i Scherer, Balko, and Tratnyek (in "Kinetics and Mechanisms of Reactions at the Mineral-Water Interface", D. Sparks and T. Grundl, Eds., ACS Symp. Ser. No. 715; pp. 301-322, 1998). Je pravděpodobné, že ve většině systémů a podmínkách podzemní vody hraje hydrogenace minoritní úlohu a že v konečném důsledku bude povrch železa z větší části pokryt sraženinami oxidů, či karbonátů a dalších látek (Matheson and Tratnyek /1994/ Environ. Sci. Technol. 28/12/: 2045-2053).

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

Z hlediska přítomných kontaminantů slouží kontaminant jako akceptor elektronu a elementární železo jako donor elektronu. V případě chlorovaných uhlovodíků lze napsat zobecněnou reakci:



Železo v této reakci dává elektron, funguje jako redukční činidlo a odstraňuje atomy chlóru a molekul chlorovaných uhlovodíků. Výše uvedená reakce vede k přímé, tzv. beta-eliminaci chlorovaných uhlovodíků bez vzniku meziproduktů rozkladu. Rychlost reakcí závisí na množství dostupných elektronů. Tímto způsobem poroste rychlost reakce se zvětšujícím se specifickým povrchem. Lze předpokládat, že se zmenšující se velikostí částice kovu se zvětšuje její specifický povrch, tím reaktivita a mobilita, a tím i účinnost sanačního zásahu.

Se snižující se reaktivitou nanočástic během jejich působení v horninovém prostředí může docházet k sekvenčnímu rozkladu a ke vzniku meziproduktů rozkladu (např. v případě chlorovaných ethylenů k postupnému rozkladu $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{cis-1,2-DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{ethen} \rightarrow \text{ethan}$).

Rozpoznáváme tedy celou škálu rozměrů používaných částic. Nejslibnější a v současnosti nejrozvíjenější směr je v tomto ohledu vývoj aplikací nanočástic vhodných elementárních kovů (Fe, Al). Jako výhodné se rovněž ukazuje být použití bimetalických materiálů. Technologie založené na použití kovových částic povrchově pokrytých dalším kovem (Pd, Pt, Ni, Ag, atd.) jsou velmi slibné materiály pro čištění vody či půdy od alifatických či aromatických uhlovodíků, chlorovaných uhlovodíků, některých dalších karcinogenních látek, PCB až po těžké kovy. Výhodou těchto částic je velký měrný povrch a velká koncentrace aktivních center pro chemický rozklad složitějších organických molekul.

Při aplikaci nanočástic do sanačních vrtů jich část ulpí na horninovém prostředí a část migruje s podzemní vodou a sanuje tak oblast okolo vrtu ve směru proudění podzemní vody. Oproti konzervativnímu stopovači je pozorována poměrně vysoká retardace v horninovém prostředí. Nanočástice tak fungují dvojím způsobem, jednak migrují s vodou a sanují tak postupně celý objem horninového prostředí (který je v kontaktu s injektovaným činidlem a jednak dochází k dekontaminaci vody, protékající oblastí ovlivněnou injektovaným činidlem (vlivem vyšší migrační schopnosti kontaminantů oproti činidlu).

Jak bylo uvedeno výše, bylo prokázáno, že využití elementárních kovů pro sanaci je účinné pro více jak 80 typů kontaminujících látek. Některé z nich jsou uvedeny v následující tabulce (Hepure Technologies, ARTEC, AQUATEST):

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ
při sanaci kontaminovaných míst

Tabulka 6 – Polutanty sanovatelné s využitím elementárních kovů

Skupina	Kontaminant
Metany	Tetrachlormetan (PCM) Chloroform Bromoform
Etany	Hexachloretan 1,1,1-Trichloretan (TCA) 1,1,2,2-Trichloretan 1,2,2-Tetrachloretan 1,1,1,2-Tetrachloretan 1,1-Dichloretan (DCA)
Etény	Tetrachlorethen (PCE) Trichlorethen (TCE) 1,1-Dichlorethen Trans-1,2-Dichlorethen (t-DCE) Cis-1,2-Dichlorethen (c-DCE) Vinylchlorid (VC)
Ostatní organické látky	1,1,2-Trichlortrifluoretan (Freon 113) Trichlorfluoretan (Freon 11) 1,2,3-Trichlorpropan 1,2-Dichlorpropan 1,2-Dobrom-3-chlorpropan 1,2-Dibrometan n-Nitrosomethylamid (NDMA) Nitrobenzen Polychlorované bifenylly (PCB)
Anorganické látky	Chrom Nikl Olovo Měď Zinek Arsen Uran Dusičnany

3.2.2 Používané materiály, výhody a nevýhody metody a materiálů

V současnosti je na trhu dostupná celá řada materiálů na bázi elementárních kovů a s rozvojem této technologie další a další vznikají. Popis těchto materiálů a jejich potenciální výhody či nevýhody jsou shrnuty v následující tabulce (Tabulka 7).

3.2.3 Jednotlivé etapy řešení

V následujícím textu jsou stručně popsány jednotlivé etapy, kterými je třeba projít při návrhu, optimalizaci i realizaci sanační technologie s využitím elementárních kovů. Elementárních kovů je využíváno rovněž v náplních reaktivních bran (s využitím totožných či obdobných chemických reakcí). Problematikou reaktivních bran se tento dokument nezabývá.

3.2.3.1 Přípravné práce

Injektovaná podpurná látka může v horninovém prostředí využívat stejných migračních cest jaké využívaly kontaminující látky. Na rozdíl od kontaminující látky má injektovaný reaktivní materiál většinou pouze omezenou dobu působnosti vzhledem ke své účinné reaktivní kapacitě a vzhledem k očekávaným termínům sanace. Z tohoto pohledu je kvalitní poznání stavby horninového prostředí a distribuce kontaminace nezbytnou podmínkou úspěšnosti sanačního zásahu. Stejně jako je tomu v případě ostatních in-situ sanačních technologií je třeba před každou realizací sanace provést detailní průzkum lokality v kombinaci s laboratorními a terénními zkouškami.

Detailní popis metodiky průzkumných prací není předmětem tohoto dokumentu, na druhou stranu je však třeba upozornit na minimální a nezbytné informace a činnosti, které by neměly chybět pro návrh a realizaci in-situ sanačního zásahu.

V rámci etapy přípravných prací je třeba předpokládat realizaci souboru aktivit vedoucích k:

- detailnímu poznání historie i aktuálního využití zájmového prostoru a situace technických a technologických zařízení souvisejících s tímto využitím zájmové lokality,
- detailnímu poznání historie předchozích sanačních aktivit a existenci starých podzemních technických a technologických prvků,
- detailnímu poznání geologické a hydrogeologické stavby lokality,
- detailnímu poznání fyzikálně chemických vlastností podzemní vody,
- detailnímu poznání distribuce kontaminace a její migrace do okolního prostředí.

Potřebný rozsah prací závisí na dosavadním stupni prozkoumanosti zájmové lokality.

Z hlediska informací týkajících se **historie i aktuálního využití zájmového prostoru** jsou pro sanační účely v první řadě zásadní ty skutečnosti, které pomohou odhalit a přiblížit se místům úniku kontaminace do horninového prostředí. Na základě těchto informací lze posoudit dobu působení znečištění v horninovém prostředí i odhadnout množství uniklého kontaminantu. Zároveň lze poukázat na místa kudy se kontaminace mohla preferenčně šířit do okolí (podél podzemních vedení inženýrských sítí apod.). Právě tato místa mohou kromě zvýšené pravděpodobnosti existence kontaminace představovat riziko možných technických obtíží při aplikaci podpurné látky do horninového prostředí. Rozmístění funkčních inženýrských sítí ovlivňuje prostorové rozmístění aplikačních objektů.

Stejně důležité jsou pro návrh budoucího sanačního systému rovněž informace o **dřívějších průzkumných a sanačních aktivitách na lokalitě**. Existence starých monitorovacích a sanačních objektů představuje nejen výhodu stávajících monitorovacích bodů ale na druhou stranu i riziko nevhodného propojení kontaminovaných zvodní s nekontaminovanými, riziko zkratování přirozeného proudění podzemní vody, a tím i eventuálně zmenšení poloměru dosahu sanačních objektů. Existence starých vrtů sice nabízí možnost zmenšení nákladů na vybudování nového sanačního systému, na druhou stranu pro nejistou funkčnost těchto objektů existuje zvýšené riziko nedostatečného dosahu aplikačních vrtů. Přítomnost podzemních subhorizontálních či ukloněných systémů přináší navíc riziko disperze injektované podpurné látky mimo zájmový kontaminovaný prostor. Na druhou stranu, v případě, že není dostatek informací o využívání zájmové lokality, mohou stará průzkumná a sanační díla poukázat na místa potenciálního výskytu kontaminace.

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ
při sanaci kontaminovaných míst

Tabulka 7 – Materiály na bázi elementárních kovů

Název/výrobce	Popis	Rozměr	Výhody	Nevýhody
Elementární nanoželezo (Zhang, Toda)	Částice o velikosti cca 100 nm a povrchem pokrytým Fe ₂ O ₃ (magnetit)	10 ⁻⁹ m	Ve zoxidovaném stavu jsou totožné s přírodními materiály, schopnost migrace porézním prostředím, postačující reaktivita, nezpůsobuje kolmataci horninového prostředí poměrně dobrá dostupnost v podmínkách ČR	V podmínkách některých lokalit příliš vysoká reaktivita, a tím nedostatečná účinnost či vysoká spotřeba materiálu
Bimetalické nebo porézní nanočástice (Lehigh University/CTI/GAI)	Částice o velikosti cca 100 nm a povrchem pokrytým Fe ₂ O ₃ (magnetit) s příměsí jiného kovu na povrchu (např. paladium)	10 ⁻⁹ m	Mimo výše uvedené, vyšší reaktivita, tím nižší spotřeba činidla.	Vyšší cena, v podmínkách některých lokalit příliš vysoká reaktivita (a tím nízká stabilita), prozatím obtížně dostupné v podmínkách ČR
Emulzifikované nanočástice (EZVI – NASA)	Částice o velikosti cca 100 nm a povrchem pokrytým Fe ₂ O ₃ (magnetit), emulgované	10-9 m	Mimo výše uvedené schopné řešit lokality kontaminované produktem organické fáze (DNAPL)	Vyšší cena, obtížně dostupné v podmínkách ČR
Mikročástice elementárního železa (Battelle, Adventus)	Jemný prach elementárního železa, často dodávaného ve směsi s biologicky rozložitelným materiálem podporujícím redukční procesy.	10 ⁻⁶ m	Stabilita, směs s dalšími látkami stimulujícími biodegradaci, použitelné rovněž pro dekontaminaci on-site	Nemigrují, nižší reaktivita, speciální zařízení pro injektáž ve formě hydraulického štěpení, sanační použití patentově chráněno
Milimetrové částice (Waterloo University) a paladizované milimetrové částice (PIRT - University of Arizona in Tucson a Oak Ridge National Laboratory)	Kovové piliny, alternativně paladizované pro zvýšení reaktivity, pro vytváření zemních filtrů	10 ⁻³ m	Nejdéle používaná technologie s řadou úspěšných referencí. V případě otevřených výkopů, jednoduchá manipulace a údržba, relativně nízká cena za materiál	Nemigrují, nižší reaktivita, speciální zařízení pro injektáž ve formě hydraulického štěpení, nižší reaktivita v porovnání s nanomateriály někdy kontaminovány ropnými látkami, sanační použití patentově chráněno

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

Detailní poznání **geologické a hydrogeologické stavby** lokality umožní:

- Zvolit správný způsob injektáže podpůrné látky do horninového prostředí. Jiným způsobem bude prováděna injektáž v nezpevněných a ve zpevněných horninách, jiným způsobem bude prováděna injektáž v hloubkách do 2 m pod trénem a jiným způsobem v hloubkách > jak 10 m pod terénem.
- Vyhodnotit fyzikální charakteristiky zemin i zvodněného kolektoru (granulometrie, efektivní pórovitost kolektoru). Efektivní pórovitost ovlivňuje skutečnou (advektivní) rychlost proudění podzemní vody, a tím i směry (horizontálně i vertikálně) šíření podpůrné látky horninovým prostředím.
- Odhadnout hltlost horninového prostředí: tato charakteristika je zásadní pro návrh provozu sanačního systému, zejména při aplikaci nanočástic je třeba dodržet doby aplikace, při nichž je zaručena stabilita připravované suspenze. Hltlost prostředí je odhadnuta pomocí hydrodynamických zkoušek. Hydraulické parametry získané z hydrodynamických zkoušek poslouží zároveň jako podklad pro numerický transportní a proudový model.
- Odhadnout směr přirozeného proudění podzemní vody a šíření podpůrných látek horninovým prostředím. Pro první odhad přirozených směrů a rychlostí proudění lze použít mapu hydrozioghyps. Ne vždy je však totožný směr přirozeného a indukovaného proudění podzemní vody. Tyto skutečnosti je vhodné ověřit numerickým modelem. S ohledem na přirozené i indukované směry proudění podzemní vody je navrhován aplikační systém.
- Vymezit místa cest preferenčního proudění podzemní vody: v případě tektonicky porušeného horninového masívu ovlivňují preferenční cesty migrace kontaminace obdobně i směry a rychlost šíření podpůrných látek horninovým prostředím. S ohledem na tyto cesty jsou umísťovány aplikační objekty a volen režim infiltrace.

Na základě znalosti pozadových vlastností podzemní vody (fyzikálních a chemických) lze již předem odhadnout zda je či není daná technologie vhodná pro použití redukčních sanačních technik. Pro kvalitnější vyhodnocení vhodnosti použití redukčních sanačních technologií lze využít i matematických nástrojů (např. volně stažitelný model BIOCHLOR). Při hodnocení použitelnosti redukčních technologií jsou sledovány zejména látky, jejichž přítomnost může vést ke konkurenčním reakcím s injektovaným činidlem (zejména rozpuštěný kyslík, dusičnany, sírany), a tudíž i ke zvýšené spotřebě podpůrné látky.

Detailní poznání **plošné i prostorové distribuce kontaminace** je základním podkladem jak pro volbu optimálního způsobu aplikace podpůrné látky do horninového prostředí, tak pro návrh rozmístění a konstrukce aplikačních objektů. Stejně tak bilanční odhad množství kontaminace je spolu s vyhodnocením geochemických vlastností kolektoru podkladem pro předběžné vyhodnocení použitelnosti sanační metody stejně jako pro předběžný odhad množství reaktivního materiálu.

V rámci etapy přípravných prací jsou odebrány vzorky zeminy a podzemní vody pro nezbytně nutné laboratorní zkoušky.

V případě možného ovlivnění statiky budov (při předpokládaném použití silnějších oxidantů, aplikaci pod budovami, tlakové injektáží, hydraulickým nebo pneumatickým štěpení vrstev apod.) je nutno provést **statické nebo geotechnické posouzení**. Posouzení je případně možno provést (nebo upřesnit) v dalších etapách prací, např. při pilotním pokusu.

3.2.3.2 Laboratorní zkoušky

Použitelnost nanočástic elementárního železa je silně závislá na typu kontaminace a zároveň na hydrochemických podmínkách kolektoru. Nevhodné hydrochemické poměry mohou výrazně zpomalit až zcela zastavit rozkladné reakce vedoucí k odbourávání kontaminace. Cílem laboratorních zkoušek je tedy především ověření proveditelnosti sanace s daným typem kontaminované podzemní vody a zeminy. Dalšími cíli laboratorních zkoušek mohou být: odhad času nezbytného pro odbourání kontaminantů, ověření odbouratelnosti dalších přítomných rozpuštěných (případně kontaminujících) látek a vzniku vedlejších produktů reakcí.

Laboratorní zkoušky jsou obecně prováděny v několika krocích s poněkud odlišným zaměřením:

- V první fázi je pomocí jednoduchých vsádkových experimentů ověřena funkčnost vybraného typu nanočástic pro daný typ kontaminace a reálný vzorek podzemní vody.
- Následujícím krokem jsou rovněž pomocí vsádkových experimentů ověřeny kinetické průběhy rozkladných reakcí jež jsou podkladem pro odvození provozně technických parametrů sanace.
- Na předešlé dva laboratorní testy mohou navazovat kolonové zkoušky, které ověří migrační schopnosti nanočástic.

Na základě poměrně jednoduchého a levného experimentu lze prokázat funkčnost daného typu reaktivního materiálu pro podmínky podzemní vody a zeminy z lokality a pro danou směs kontaminantů, stejně jako odhadnout funkční koncentraci činidla v použité suspenzi a potřebné množství činidla. Laboratorní testy ověří dobu, po kterou je stabilní připravovaná suspenze připravovaného nanomateriálu.

Laboratorní třepací zkoušky jsou realizovány na systému voda - nanomateriál či na systému voda – zemina - nanomateriál. I přes poměrně velký rozdíl mezi laboratorními a skutečnými podmínkami je snaha se co nejvíce přiblížit a co nejvíce simulovat reálné podmínky na lokalitě. Maximální důraz je přitom kladen na způsob přípravy suspenze, na minimalizaci kontaktu se vzduchem a na intenzitu třepání.

Suspenze musí být připravena obdobným systémem, jaký je uvažován při reálné aplikaci do horninového prostředí nejlépe s využitím technologické vody z lokality – té, která bude použita pro přípravu suspenze. Tím je zachována kontinuita mezi laboratorními a terénními podmínkami.

Omezením přístupu atmosférického kyslíku jsou minimalizovány reakce konkurující reakcím s kontaminujícími látkami. Přirozeně je přístup atmosférického kyslíku do podzemní vody omezen. Obdobným podmínkám je vhodné se přiblížit i při laboratorních experimentech.

Přirozeně nedochází v horninovém prostředí k intenzivnímu **míchání**. V porovnání s možnostmi laboratoře je přirozený systém kontaminovaného horninového prostředí pasivní. Obdobným podmínkám je tedy vhodné se přiblížit i v případě realizace laboratorních zkoušek. Zejména v systému voda – zemina – činidlo se doporučuje provádět míchání pomalé (např. několikrát denně otočit vzorkovnice) a s konstantní intenzitou. Intenzita míchání výrazným způsobem ovlivňuje rychlost průběhu reakcí, v případě provádění srovnávacích experimentu by tudíž měla být dodržena srovnatelná intenzita míchání.

3.2.3.3 Terénní pilotní testy

Terénní pilotní zkoušky jsou navrženy na základě výsledků provedených laboratorních zkoušek. Pro účely terénních pilotních zkoušek je vhodné vyjít z údajů laboratorních zkoušek. Nejsou-li tyto údaje k dispozici, lze s určitým rizikem provést terénní zkoušku na základě informací o chemickém složení podzemní vody a kontaminace a na základě analogie s jinými lokalitami obdobného charakteru.

Hlavním cílem terénních pilotních zkoušek je pak definice konkrétních podmínek pro návrh a provedení provozní aplikace nanočástic na zájmové lokalitě s ohledem na následující faktory:

- výběr nejvhodnějšího nanomateriálu;
- dávkování nanočástic, odvození celkového potřebného množství pro sanaci;
- kinetiku úbytku kontaminace a dalších rozpuštěných organických – anorganických látek ve zvodněném horninovém prostředí;
- stanovení poloměru dosahu účinku aplikačního objektu;
- ovlivnění vlastností horninového prostředí (propustnost, mikrobiální aktivita);
- některé nanomateriály mohou pro zachování migračních vlastností nanočástic obsahovat i malé množství organických povrchově aktivních látek;
- ověření způsobu aplikace činidla, ověření technologických parametrů a kapacity navrhovaných zařízení;
- posouzení vlivu na okolní objekty (statické nebo geotechnické posouzení);
- vznik meziproduktů.

Všechny výše uvedené informace tvoří základní podkladové materiály pro návrh sanačního systému. Na jejich základě je pak proveden návrh způsobu zapravení nanočástic do horninového prostředí, návrh sítě aplikačních a monitorovacích objektů, množství a koncentrace nanočástic, eventuálně je odhadnut i počet potřebných kol aplikace. Návrh sanačního systému je vhodné potvrdit numerickým modelem.

Doporučuje se realizovat pilotní zkoušky v obdobném systému, jaký je navrhován pro reálnou terénní aplikaci (způsob manipulace s činidly, způsob přípravy suspenze, způsob infiltrace). Průběh pilotních zkoušek dělíme do několika kroků:

- **Vybudování systému pilotních (aplikačních a monitorovacích) vrtů:** Pro každou lokalitu bude v závislosti na lokálních přírodních a technických podmínkách, finančním a časovém omezení systém pilotní zkoušky mírně odlišný. Pro realizaci pilotní zkoušky je třeba vybrat takové místo, které nejlépe reprezentuje zájmovou oblast, místo, kde bude možné následně provádět dlouhodobá sledování a měření. Zároveň je třeba mít oblast pilotních zkoušek dobře charakterizovanou i z hlediska proudění podzemní vody. Při návrhu systému pilotních vrtů je třeba tento systém navrhovat tak, aby byly zachyceny projevy infiltrovaného činidla nejen v aplikačním vrtu, ale i v sousedním monitorovacích objektech. Je prokázáno, že v aplikačních objektech je ve většině případů redukce kontaminace dostatečná. Bez potvrzení funkčnosti použitého činidla v některém ze sousedních monitorovacích objektů lze jen obtížně pilotní zkoušku vyhodnotit (množství a způsob dávkování činidla).
- **Stopovací zkouška:** Cílem stopovací zkoušky je ověření rychlosti proudění podzemní vody a přítomnosti preferenčních cest. Stopovací zkouškou je rovněž ověřena vzájemná komunikace infiltračního a monitorovacích objektů. Pro realizaci stopovací zkoušky se doporučuje použít kombinaci dvou odlišných stopovačů (např. NaBr + Na-fluorescein).

Jeden výrazně barevný pro vizuální kontrolu a druhý jednoduše a levně měřitelný pro získání přesných a dobře vyhodnotitelných výsledků. Některé stopovače mohou reagovat s použitými činidly a mohou tudíž měnit své vlastnosti v průběhu zkoušky (stát se neměřitelným). Doba monitorování může být obvykle 1 – 2 měsíce.

- **Instalace systému přípravy suspenze, dávkování činidla a rozvodné sítě:** Pro realizaci pilotních zkoušek si lze představit velmi jednoduchý technologický systém. V závislosti na finančních možnostech se však doporučuje se technicky co nejvíce přiblížit reálným podmínkám provoznímu provedení sanace. Řada nedostatků souvisejících s místními specifiky dané lokality tak může být odstraněna během pilotních zkoušek.
- **Příprava suspenze a aplikace činidla:** Cílem je připravit a infiltrovat do horninového prostředí takový materiál, který zajistí maximální možný dosah aplikačních objektů stejně jako maximální možnou reakční kapacitu činidla. Na způsobu a kvalitě připravené suspenze závisí migrační i reakční vlastnosti činidla. Tento parametr zásadně ovlivňuje poloměr dosahu aplikačních objektů stejně jako reakční kapacitu použitého materiálu. Koncentrace a dávkování činidla by měla být odvozena z laboratorních zkoušek a předpokládané hltlosti infiltračních objektů. Minimalizován by měl být kontakt s atmosférickým kyslíkem. Na základě předběžných analýz technologické vody je možné předpokládat i úpravy vody před jejím použitím; někdy lze zároveň s činidlem nadávkovat do prvních dávek vhodný stopovač. Při přípravě suspenze činidla je doporučeno řídit se pokyny výrobce.
- **Monitoring:** Základem úspěšného provedení pilotních testů je vhodně navržený monitoring (jak z hlediska měřených parametrů tak z hlediska správného nadimenzování časových kroků). Při monitoringu je nejvhodnější kombinovat odběr a laboratorní analýzu vzorků s kontinuálním měřením fyzikálně-chemických parametrů ve vrtech. Časové kroky odběru vzorků pro analýzy by měly být odvozeny na základě informací o rychlostech proudění podzemní vody a předpokládané migrační rychlosti činidla. Časové kroky vzorkování jsou následně upraveny dle výsledků stopovací zkoušky a průběžných výsledků monitoringu. Obecně lze předpokládat časové kroky odběru a analýzy vzorků v intervalech řádově týdnů až měsíců mezi jednotlivými koly monitoringu. Optimální je doba trvání monitoringu v rozsahu 6 – 12 měsíců. Monitoring pilotních zkoušek by měl být zaměřen minimálně na následující parametry: koncentrace sledovaných kontaminantů a to až po koncové produkty rozpadu, úhrnný chemický rozbor anorganických parametrů, koncentrace Fe^{2+} a Fe celk., CHSK, pH Eh, rozpuštěný kyslík, hladina podzemní vody.
- **Vyhodnocení:** Monitoringem je prováděno sledování průběhu pilotních testů až do okamžiku prokazatelného okamžiku navrácení podmínek v kolektoru do původního stavu (včetně nárůstu koncentrací CIU). Tímto způsobem je možné odhadnout jednak dobu působení zasáknutého množství činidla a jednak oblast ovlivněnou infiltrací činidla. Bilančními výpočty je pak odhadnuto jednotkové množství činidla, kterého bude třeba na dekontaminaci jednotkového množství kontaminovaného kolektoru či jednotkového množství kontaminované podzemní vody. Zároveň bude možné odhadnout dobu působení činidla v kolektoru maximální dosahované snížení koncentrací v jednom kroku aplikace. Tyto informace je pak možné použít pro odhad počtu kol dávkování činidla potřebných pro dosažení cílových parametrů sanace. Obecně, v závislosti na daných podmínkách lokality, je třeba počítat minimálně se dvěma koly aplikace činidla.

3.2.3.4 Provozní sanace

Cílem tohoto kroku je dosáhnout daných cílových parametrů sanace v daném časovém horizontu. Z provozního hlediska je v závislosti na rozsahu sanace možné předpokládat několik typů sanačních systémů:

- **Vyčištění ohniska znečištění** (např. s předpokládaným výskytem DNAPL): v tomto případě se předpokládá invazivní využití této sanační technologie na relativně malé ploše, přičemž kromě vyšší hustoty injektážích bodů a většího množství činidla je vhodné tomuto typu kontaminace přizpůsobit i výběr nejvhodnějšího činidla (které bude především zaručovat dostatečnou účinnost právě v oblastech například s výskytem volného produktu organické fáze).
- **Vyčištění kontaminačního mraku** kontaminací především v rozpuštěné a adsorbované formě: v tomto případě je předpokládáno použití metody na velkých plochách kontaminovaného území a na velkých objemech kontaminovaného horninového materiálu. Hustota sítě aplikačních bodů musí být v tomto případě přizpůsobena směřům a rychlostem proudění podzemní vody a migračním a reaktivním vlastnostem použitého činidla. V tomto případě je předpokládán relativně pomalý a dlouhodobý vícekolový zásak činidla s dlouhodobým monitoringem.
- **Dočištění lokálních výskytů nadlimitních koncentrací** kontaminantů: v tomto případě je předpokládána pokud možno jednorázová aplikace činidla do jednotlivých sanačních objektů, v jejichž okolí stále přetrvávají nadlimitní hodnoty koncentrací kontaminantů. Je předpoklad, že tento postup bude využíván zejména v závěrečných fázích sanací, přičemž důraz bude v tomto případě pravděpodobně kladen na finanční hledisko.

Z provozního hlediska je metoda realizována v níže popsanych krocích. Jedná se o činnosti velmi podobné, či totožné s aktivitami prováděnými v rámci pilotních zkoušek lišící se však rozsahem plnění. Na rozdíl od pilotních zkoušek je kladen menší důraz na získávání provozně technických parametrů a větší důraz na minimalizaci nákladů spojených s realizací sanace:

- **Vybudování systému aplikačních vrtů:** Stejně jako v případě ostatních in-situ sanačních technologií lze pro infiltraci činidel do horninového prostředí využít všech obvyklých způsobů aplikace. Maximální důraz by přitom měl být kladen na zajištění maximální komunikace s kolektorem, minimalizaci propojení jednotlivých zvodní, vhodné umístění otevřených úseků především do prokazatelně kontaminovaných poloh. Pro infiltraci lze využít následujících systémů: klasické vystrojené či nevystrojené vrty, přímé injektáže do nepevných horninových materiálů (direct push), infiltrační zářezy, stávající studny, hydraulické štěpení či nadávkování činidla přímo do výkopů. Prozatím nejsou známa materiálová omezení. Vzhledem k tomu, že se jedná o infiltraci pevného materiálu ve formě jemné suspenze, musí vrty zabezpečovat dobrou komunikaci s kolektorem, aby během infiltrace nedocházelo k separaci činidla a jeho akumulaci ve vrtu. Obvyklé jsou rozestupy mezi jednotlivými aplikačními objekty v řádech jednotek metrů.
- **Instalace systému přípravy suspenze, dávkování činidla:** Stejně jako je tomu v případě ostatních in-situ sanačních technologií, nepředpokládá se vzhledem k relativně malým množstvím injektovaného materiálu dlouhodobý a trvalý provoz technologických zařízení. Systém přípravy a dávkování suspenzí redukčních činidel na bázi elementárních kovů představuje většinou relativně jednoduché a malé zařízení, které nemá zvýšené prostorové nároky ani zvýšené nároky na dodávky energií. Pro přípravu suspenze je třeba zajistit dostatečné množství technologické vody.
- **Příprava suspenze a aplikace činidla:** V závislosti na lokálních podmínkách je třeba počítat kromě vlastní aplikace účinné látky s doprovodnými činnostmi souvisejícími zejména s úpravou pH a s mechanickou desagregací dávkovaného činidla. Kromě vlastní úpravy pH připravované suspenze je v některých případech vhodné suspenzi dávkovat souběžně s vápenným mlékem. Připravená suspenze má v závislosti na způsobu přípravy,

použitím materiálu účinné látky a použité technologické vodě zaručenou určitou dobu stability suspenze. Technologická procedura přípravy a infiltrace činidla do horninového prostředí by neměla překročit nezbytnou dobu stability suspenze ověřenou z laboratorních zkoušek či doporučenou výrobcem. Aplikace předpokládá koncentrace účinné látky v závislosti na lokálních podmínkách v rozsahu 0,5 – 15 g/l.

3.2.3.5 Monitoring (úvodní, sanační a postsanační)

Vzhledem k in-situ charakteru popisované sanační metody je monitoring základním prostředkem k získání podkladů pro návrh, optimalizaci a vyhodnocení sanace. Monitoring tedy sleduje několik cílů:

Cílem **úvodního monitoringu** je charakterizace současného stavu zájmové lokality. Jedná se především o dokumentaci stavu před započatím sanačního zásahu. Úvodní monitoring je většinou plošného charakteru.

Provozní a průběžný monitoring je prováděn během vlastní aplikace činidla do horninového prostředí. Během tohoto období je vhodné monitorovat především parametry dokumentující množství spotřebovaných médií (činidel, vody, energií apod.). Průběžný monitoring pak sleduje cíl sanace – dosažení cílových parametrů sanace a parametry dokumentující postup činidel horninovým prostředím a sledování jejich účinků. Na základě vyhodnocení výsledků průběžného monitoringu a v porovnání s výsledky úvodního monitoringu je dokumentována účinnost sanačního zásahu. V tomto případě je monitoring zaměřen především na dále zmiňované parametry.

Průběžný monitoring je prováděn s četností odpovídající rychlostem očekávaných změn v horninovém prostředí. Obecně je předpokládáno provádět častější monitoring v počátečních stádiích sanace (řádově v krocích odpovídajících dnům až týdnům), tyto intervaly se postupně prodlužují (až na období několika měsíců mezi jednotlivými koly monitoringu).

Pro průběžný monitoring je zásadní výběr vhodných monitorovacích objektů. Pro prokázání účinků sanace je třeba sledovat nejen objekty uvnitř sanovaného pole, nýbrž i body na nátoky a odtoků ze sanovaného prostoru.

Pro účely úvodního i průběžného monitoringu je třeba sledovat alespoň následující parametry:

- koncentrace zájmových kontaminantů včetně jejich potenciálních produktů a meziproduktů rozkladu,
- fyzikálně-chemické parametry měřené v terénu: pH, Eh, vodivost, teplota, rozpuštěný O₂,
- úroveň hladiny podzemní vody,
- koncentrace Fe_{celk.} a Fe²⁺,
- stanovení oxidovatelných látek – CHSK (chemická spotřeba kyslíku), TOC (celkový organický uhlík) / DOC (rozpuštěný organický uhlík), TIC (celkový anorganický uhlík),
- komplexní analýza základních anorganických parametrů – např. tzv. ÚCHR (úhrnný chemický rozbor) nebo tzv. ZCHR (základní chemický a fyzikální rozbor).

V závislosti na lokálních podmínkách pak může být třeba (například na základě požadavků vodoprávního úřadu) mimo výše uvedené parametry sledovat další látky, které mohou mít význam nejen pro účely hodnocení sanace, ale například i pro vyhodnocení

dopadů na životní prostředí apod. (například koncentrace injektovaných stopovačů, izotopové složení pro bilanční hodnocení, monitoring bakteriálního oživení lokality, apod.)

Po dosažení cílových parametrů sanace je třeba prokázat jejich udržitelnost. Prokázání udržitelnosti cílových parametrů sanace je cílem **postsanačního monitoringu**. V závislosti na způsobu prokazování udržitelnosti dosažených cílových parametrů sanace je proveden výběr monitorovacích objektů, četnosti monitoringu i sledovaných parametrů. Postsanační monitoring většinou předpokládá redukovanou monitorovací síť i množství analyzovaných parametrů. Monitorovací vrty jsou vybírány tak, aby dostatečně reprezentovaly poměry dříve kontaminovaného území, zároveň však s ohledem na projektovou dokumentaci a požadavky správních orgánů. Stejně jako je to v případě ostatních in-situ technologií, s prokazováním dosažení a udržitelnosti dosažených cílových parametrů sanace lze začít až v okamžiku, kdy došlo na lokalitě ke spotřebování veškerého aplikovaného činidla a kdy došlo k navrácení podmínek do původního stavu. Postsanační monitoring bývá většinou zaměřen na cílové kontaminanty. V některých případech je rozumné v rámci postsanačního monitoringu měřit a vyhodnocovat i další parametry charakterizující přirozené atenuační procesy.

3.2.4 Použitá literatura

- Arnold, W., Roberts, L., 2000, *Pathways and kinetics of chlorinated Ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles*, ES&T, 34(9): 1794-1805.
- Lien, H., Zhang, W., 2001, *Complete Dechlorination of Chlorinated Ethens with Nanoparticles*, Colloids and Surfaces, 191:97-105,
- Masciangioli T., a Zhang, W., 2003, *Environmental Technologies at the Nanoscale*, ES&T, Mar 1, 37(5):102A-108A.,
- Matheson, L.J., Tratnyek, P.G., 1994, *Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal*, ES&T 28(12): 2045-2053.
- Scherer, Balko, and Tratnyek, *Kinetics and Mechanisms of Reactions at the Mineral-Water Interface*, D. Sparks and T. Grundl, Eds., ACS Symp. Ser. No. 715; pp. 301-322, 1998
- Varadhi, S.N., Gill H., Apoldo L.J., Blackman R.A., Wittman W.K., 2005, *Full-scale nanoiron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons*, Natural Gas Technologies Conference on February 1, 2005 in Orgando, Florida
- Wang, C., Zhang W., 1997, *Synthesizing Nanoscale Metal Particles for Rapid and complete Dechlorination of PCE and PCBs*, ES&T, 31(7):2154-2156.

4 Kombinované sanační technologie

4.1 Základní principy, pojmy, sanovatelné kontaminanty, historie metody

Kombinované sanační technologie (KST) jsou inovačním prvkem v přístupu k realizaci sanací ekologických zátěží ať starých či nových. V angličtině se tento přístup nazývá "treatment train" a v podstatě vystihuje chronologické řazení jednotlivých sanačních technologií za sebou (Roote, 2003), popřípadě integraci jedné technologie do další. KST je ve většině případů sekvenční řazení jednotlivých sanačních technologií tak, aby se zvýšila účinnost sanace, sanační zákrok trval kratší dobu a aby došlo ke snížení nákladů na sanaci.

Někdy se nepodaří dosáhnout všech tří požadavků, avšak v drtivé většině vytvoření kombinovaných systémů přináší především to, že je dosaženo cílových limitů, které při využití jediné sanační technologie jsou dosažitelné za několik desítek let, nebo jsou nedosažitelné. Klasickým příkladem je sanace zvodní kontaminovaných primárně perchlorethylenem (PCE) nebo trichlorethylenem (TCE).

V České republice je bohužel v některých případech stále ještě možné ze státních či jiných prostředků financovat sanační projekt, který jeho zpracovatel postaví na sanačním čerpání se strippingem (ex situ - on site dekontaminace, zachyt vystripovaného kontaminantu na filtr s náplní aktivního uhlí) odčerpané podzemní vody a klidně zaručí, že dosáhne limitu sanace 200 µg/l PCE z počáteční koncentrace 25 000 µg/l za 3 či 4 roky. Ve 21. století však již každému, kdo zná podstatu sanačního čerpání, ví o rovnováze rozpuštěná-sorbovaná látka a zná desorpční rychlosti polutantů, musí být od počátku jasné, že pokud se nestane zázrak, nelze takto stanovený sanační limit v takto krátkém čase dosáhnout. Přesto dodnes jsou tímto způsobem navrhované sanace financovány.

Správná volba sanačních technologií v KST umožňuje překonat "neřešitelné" situace. Matematické modely proudění podzemní vody a transportu kontaminace poměrně přesně dokáží odhadnout potřebnou dobu čerpání na snížení koncentrace polutantů na požadovaný limit. Výsledek matematického modelování často určuje potřebnou dobu čerpání pro dosažení sanačního limitu v rozmezí 20 až 60 let. Je samozřejmé, že takové řešení, které by vyžadovalo tak neúměrný čas pro dosažení sanačního limitu, je naprosto nepřijatelné jak z časového, tak i ekonomického hlediska.

Na druhou stranu i dnes v ČR existují lokality, kde může být metoda sanačního čerpání (pump and treat) stále ještě dostatečně účinná. Toto však zpravidla platí pouze v počáteční fázi sanace, která na většině dosud sanovaných lokalit proběhla nejdéle na přelomu 20. a 21. století. Posouzení účinnosti této klasické sanační metody, bilanci sanačního zásahu a predikci dalšího vývoje je proto nutné provádět průběžně v průběhu sanace, např. po každém roce sanačního čerpání (v roční zprávě). Lze využít např. křivky časové závislosti kumulativní výtěžnosti polutantu z každého sanačního vrtu. Tato časová řada se asymptoticky blíží k nějaké horní hranici, pod touto hranicí je celková hmotnostní bilance kontaminantu v oblasti definované hydraulickým dosahem sanačního objektu (Pastuszek 2004). Pro správnou interpretaci je nutné, aby posloupnost časových hodnot kumulativních výtěžností byla v čase ekvidistantní, tj. časové intervaly mezi jednotlivými hodnotami musí být stejně dlouhé (např. hodnoty s krokem 1 rok apod.). Řadu lze aproximovat (proložit) vhodnou funkcí, např. logistický trend, Gompertzova křivka, modifikovaná (posunutá) exponenciála, resp. v prvním přiblížení „klasická“ exponenciála. Pak lze mj. provést i predikci dalšího vývoje. Pokud kumulativní výtěžnost již nadále neroste (asymptoticky se blížíme uvedené horní hranici), není již sanace polutantu metodou klasického sanačního čerpání v hydraulickém okolí daného vrtu efektivní. Pokud není dosaženo sanačního limitu, je tedy v sanaci nutno pokračovat metodou jinou.

Sekvenční řazení sanačních technologií do systému KST je zvláště výhodné při kontaminaci směsným polutantem. V těchto případech jedna skupina polutantů může být eliminována nebo transformována na počátku sanace. Následující technologie může odstranit další skupinu polutantů či transformačních produktů. Jiný přístup k tvorbě KST vychází z toho, že první použitá technologie je vhodná pro eliminaci polutantů z ohniska znečištění, kde jsou ve vysokých koncentracích. Po snížení koncentrace jsou použity další technologie pro dočištění zbytkových koncentrací. Tento přístup může být použit i tenkrát, kdy například technologie pro dočištění není současně vhodná pro eliminaci ohniska znečištění. Tímto způsobem lze dosáhnout i zlepšení ekonomiky sanačního zákroku (Roote, 2003).

Obecně je možné konstatovat, že ve většině případů není možné uvažovat o tom, že jedinou sanační technologií se podaří celou kontaminovanou lokalitu vyčistit v rozumném časovém horizontu. Důvodů je k tomu víc. Hlavním je přítomnost různých druhů kontaminantů jak organických, tak anorganických. Vliv na průběh sanace mají i hydrogeologické parametry horninového prostředí a mnoho dalších faktorů (Maxted a Kirkland, 2002).

Kombinací jednotlivých sanačních technologií je možné vytvořit velké množství různých sanačních systémů. KST je možné koncipovat podle konkrétních podmínek na lokalitě, přítomného polutantu, množství čerpané vody a mnoha dalších parametrů.

KST mohou být koncipovány buď jako skutečně integrované technologie jedna do druhé, nebo mohou být složeny ze sekvence technologií, které se do sanace zapojují postupně. KST jsou rozdělovány podle použitých technologií několika způsoby. Jedno z rozdělení KST navrhl GWRTAC (Roote, 2003). Toto rozdělení KST se využívá poměrně často a je založeno na principech použitých sanačních technologií:

- 1) anaerobní – aerobní bioremediace
- 2) chemickobiologické
- 3) bioremediace a stabilizace
- 4) fyzikální a biologické
- 5) fyzikální a chemické
- 6) integrace nebo sekvence více různých sanačních technologií.

Reduktivní sanační technologie mohou být včleněny do všech obecně výše uvedených skupin KST. Při začlenění reduktivní technologie do kombinovaného systému musí tento typ technologie přispívat k dosažení cíle, který je jinými technickými přístupy buď nedosažitelný, nebo dosažitelný za dlouhou dobu a s vysokými ekonomickými náklady.

V následujícím textu bude věnována pozornost pouze kombinovaným technologiím obsahujícím vždy reduktivní technologii.

Pojmy: čerpání sanační, ohnisko, kontaminační mrak, perchlorethylen, polutant, sanační čerpání, sanační technologie (chemické, biologické, fyzikální, kombinované, chemickobiologické), treatment train, trichlorethylen.

Použitelnost technologie: Vzhledem k tomu, že KST jsou integrované technologické systémy, jsou prakticky použitelné k odstranění nebo snížení koncentrace jakéhokoliv polutantu. Protože v tomto případě jsou předmětem zájmu pouze takové KST, které obsahují reduktivní technologii, přednostně jsou využitelné pro eliminaci takových polutantů, které

jsou redukovatelné. Jsou to především halogenované a polyhalogenované uhlovodíky, některé kovy, radionuklidy a anionty, karboxylové a karbonylové sloučeniny, hydroxylderiváty, nitrosloučeniny a perzistentní organické polutanty (Picken a Parkin, 1998, Ronen a Abeliowicz, 2000, Langenhoff a kol., 2002, Klasson a Abramowicz, 1996, Kümmling, 2000, U.S. EPA, 2000, Kümmling a kol., 2002, Lovley, 2003).

Historie metody: Kombinované sanační technologie jsou využívány velmi dlouho, patrně od počátku provádění sanací starých ekologických zátěží. V prvopočátku (konec 60. let minulého století) byly kombinovány například sanační čerpání podzemní vody s oddělováním nepolárních polutantů v gravitačních oddělovačích, venting s podporou biologických dekontaminačních procesů, sanační čerpání se strippingem, později air-sparging s ventingem, ohřev horninového prostředí s ventingem, sanační čerpání s biologickým dočištěním, chemická oxidace s biologickým dočištěním, vymývání horninového prostředí s biologickým dočištěním a mnoho dalších kombinací (Roote, 2003, Riser-Roberts, 1992, Schaffner a kol., 1994, Schaffner a kol., 1990, Wilson a Brown, 1990). Použití reduktivních sanačních metod v kombinovaných systémech se začalo objevovat nejprve v USA na počátku 80. let minulého století. Jednalo se téměř výhradně o dokončení sanace s podporou přirozených atenuačních procesů, především reduktivní dechlorace chlorovaných ethylenů. Strategie tohoto kombinovaného sanačního přístupu spočívala v tom, že při vysokých koncentracích polutantů v podzemní vodě byla sanace zahájena sanačním čerpáním kombinovaným se strippingem podzemní vody po vyčerpání na povrch. V určitém okamžiku došlo k tomu, že postupně klesající koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemní vodě podstatně snížila výtěžnost polutantů při sanačním čerpání a jeho pokračování strippingem bylo ekonomicky neúnosné. Proto se hledaly cesty, jak tento nedostatek původní technologie odstranit. Jednou z cest bylo použití přirozené atenuace, popřípadě její podpora především optimalizací podmínek pro činnost mikroorganismů. V tomto případě se využívalo biologické reduktivní dechlorace. Tento postup se postupně rozvíjel a vyústil v mnoho variant reduktivních biologických technologií. Jako další lze jmenovat kombinaci sekvenční biologické dehalogenace, která probíhá v prvním stupni za anaerobních podmínek a je cílená na eliminaci maximálně oxidovaných sloučenin (např. perchlorethylen, trichlorethylen). Po poklesu jejich koncentrace v prostředí se změnila podmínky na oxidační a probíhá dehalogenace produktů reduktivní dehalogenace (dichlorethylen, vinylchlorid). Využívání reduktivních metod v kombinovaných sanačních technologiích se postupně v 90. letech minulého století rozšířilo na využití reduktivních postupů na odstranění některých anorganických polutantů jako jsou nitráty, sulfáty, některé kovy a radionuklidy a arsen. Vesměs se jedná o kombinaci sanačního čerpání s biologickou nebo chemickou úpravou vyčerpané podzemní vody na povrchu v reaktorech (Kim a kol., 1999, Master a kol., 2002, Picken a Parkin, 1998, Wiedemeier a kol., 1996).

Reduktivní procesy s Fe^0 i s nano Fe^0 se většinou nekombinují s dalšími technologiemi. Proto tento reduktivní proces není popisován. Za zmínku stojí inovační proces s emulgovaným nanoželezem vyvinutý NASA a universitou Central Florida (O'Hara a kol., 2006). Tato inovační modifikace klasického použití nanoželeza zvyšuje účinnost sanace. Princip této inovace, která byla již prakticky použita, spočívá v tom, že nanoželezo je zapraveno do emulze oleje ve vodě se surfaktantem. Emulgované nanoželezo intenzifikuje destrukci chlorovaných ethylenů tím, že vytváří velice úzký kontakt mezi molekulami chlorovaných ethylenů a nanočásticemi železa. Vnější membrána micely má stejné hydrofobní vlastnosti jako chlorované ethyleny, a proto je emulze mísitelná s polutanty. Chlorovaný ethylen difunduje skrz olejovou membránu a je reduktivně dehalogenován nulmocným nanoželezem v micle. Protože nanočástice nulmocného železa zůstávají aktivní, chlorovaný ethylen je kontinuálně odbouráván v micle, takže je udržován koncentrační

gradient v olejové membráně, což zaručuje energii pro transport chlorovaných ethylenů do micely. Konečné produkty dehalogenace (nechlorované uhlovodíky jako je ethen) difundují ven z micely do okolní vody.

4.2 Výhody

Hlavní předností KST je možnost využívat různých technologií podle vývoje sanace, koncentrací polutantů, jejich forem a dalších parametrů. Je možné optimalizovat použití jednotlivých technologií podle konkrétní situace. Například při vysokých koncentracích polutantů je výhodné použít fyzikálních metod, které při vysokých koncentracích jsou ve většině případů nejvhodnější jak z technologického, tak ekonomického hlediska. Po poklesu koncentrací polutantu v prostředí, kdy klesne i výtěžnost fyzikálních metod, je možné využít například biologického dočištění nebo dočištění in situ chemickou oxidací. Tím se nejen urychlí průběh sanace, ale dojde i k podstatnému snížení nákladů na dočištění. V mnoha případech kombinace sanačních metod umožní dosažení sanačních limitů, které by jedinou technologií nebyly dosažitelné nebo jen za velmi dlouhou dobu. Možnost kombinovat technologie podle aktuálních podmínek na lokalitě tak přináší výhody jiným způsobem nedosažitelné.

4.3 Jednotlivé etapy řešení

Protože tento materiál je zaměřen na reduktivní technologie, budou v dalším diskutovány pouze takové kombinované sanační postupy, které jako jeden z článků využívají reduktivního kroku. Pozornost je věnována těm technologiím, které jsou prakticky využívány a s jejich aplikací již existují provozní zkušenosti jak u nás, tak v zahraničí.

4.3.1 Přípravné práce

Volba technologických sekvencí nebo integrace jedné technologie do druhé se provádí již při zpracování projektu sanace, který vychází z výsledků průzkumu a doprůzkumu. Velmi důležité proto je se při průzkumu a doprůzkumu zaměřit i na parametry, které se v klasickém hydrogeologickém přístupu k řešení sanace neobjevují, protože se s nimi v podstatě neuvažuje jako se zbytečnými nebo nadbytečnými. Hlavním důvodem k tomu je skutečnost, že jen ve velmi málo případech jsou u nás sanační projekty koncipovány jako integrované technologie. Jak bylo uvedeno v úvodu, velice často se navrhovaly (navrhují) pouze sanační zákroky s využitím klasických sanačních metod, často jen s jednou z nich nebo jen z kombinace klasických postupů jako je sanační čerpání a stripping, sanační čerpání a oddělování nepolárního kontaminantu v gravitačním odlučovači apod.

Pokud bude do sanačního projektu včleněna i reduktivní technologie, je třeba získat informace o konkrétních podmínkách na lokalitě, které jsou nezbytné pro rozhodnutí, zda zamýšlená reduktivní technologie je v konkrétní lokalitě vůbec použitelná. Podle druhu technologie je třeba volit i potřebné parametry. Podrobnosti jsou uvedeny v kapitolách 2.1, 2.2 a 3.1.

Pro reduktivní dehalogenaci či konkrétně dechloraci s využitím biologických pochodů je kromě fyzikálněchemických parametrů zvodně (redox potenciál, koncentrace rozpuštěného kyslíku, koncentrace alternativních finálních akceptorů elektronů jako trojmocné železo, sulfáty, nitráty, methan, popřípadě další specifické pro lokalitu) třeba stanovit i mikrobiologickou charakteristiku podzemní vody (anaerobní heterotrofní bakterie, aerobní

heterotrofní bakterie, popřípadě některé kmeny se specifickou funkcí) a posoudit na základě koncentrací perchlorethylenu, trichlorethylenu, cis-1,2-DCE a VC, zda biologická dehalogenace probíhá a jak intenzivně a rychle, zda nedochází k akumulaci cis-1,2-DCE, popřípadě VC v prostředí. Další podrobnosti o tomto procesu jsou uvedeny v kapitole 2.1 reduktivní dehalogenace.

Při kombinaci sanačního čerpání s biologickou redukcí síranů a následným snižování koncentrace některých kovů a radionuklidů je třeba znát koncentraci sulfátu v podzemní vodě a z mikrobiologického hlediska je třeba prokázat přítomnost sulfát-redukujících bakterií. Aby bylo možné navrhnout technologické parametry bioreaktoru, ve kterém budou reduktivní procesy probíhat, je třeba objektivně prokázat rychlost redukce. Rychlost redukce sulfátů je rovněž parametrem, který rozhoduje o využitelnosti technologie v praktických podmínkách. Při příliš pomalém průběhu je třeba na základě laboratorních zkoušek proces podpořit, jinak by velikost bioreaktoru mohla být omezující vzhledem k neúnosným investičním nákladům. Další podrobnosti o tomto procesu jsou uvedeny v kapitole 2.2.

Další možností integrace reduktivní technologie do kombinovaného sanačního postupu je biologická nebo chemická redukce kovů a radionuklidů po vyčerpání podzemní vody. V tomto případě je třeba zjistit vliv doprovodných látek v podzemní vodě na redukci a srážení cílových polutantů, potřebu úpravy podmínek, zejména kontrolu pH a další specifické parametry podle konkrétních podmínek na lokalitě. Při využití biologických metod je nejpodstatnější identifikace biologických procesů (disimilační kov-redukující bakterie, sulfát-redukující bakterie, fermentativní bakterie), které se podílejí na eliminaci či transformaci kovů či radionuklidů z podzemní vody. Bez této znalosti nelze biologické metody aplikovat. Další podrobnosti o těchto reduktivních procesech jsou uvedeny v kapitolách 2.2 a 3.1.

4.3.2 Laboratorní zkoušky

KST, které využívají mimo jiné i reduktivní technologie, ve většině případů slouží k úpravě vyčerpané podzemní vody nebo jsou aplikovány jako dočištění in-situ. Veškeré laboratorní testy související s aplikací reduktivních technologií jsou popsány v kapitolách 2.1, 2.2 a 3.1, které se zabývají jednotlivými konkrétními reduktivními technologiemi využitelnými v KST.

4.3.3 Terénní pilotní testy

KST, které využívají mimo jiné i reduktivní technologie, ve většině případů slouží k úpravě vyčerpané podzemní vody nebo jsou aplikovány jako dočištění in-situ. Veškeré pilotní testy související s aplikací reduktivních technologií jsou popsány v kapitolách 2.1, 2.2 a 3.1, které se zabývají jednotlivými konkrétními reduktivními technologiemi využitelnými v KST.

4.3.4 Provozní sanace

KST využívající sekvenčního uspořádání sanačního čerpání se strippingem následované přirozenou atenuací nebo podporou přirozené atenuace: Toto uspořádání bylo použito na množství lokalit. V případě této kombinace je nezbytné při zpracování sanačního projektu například určit, při jaké zbytkové koncentraci cílových polutantů či jakých koncentracích jednotlivých chlorovaných ethylenů bude sanační čerpání se strippingem odstaveno a zahájena podpora přirozené atenuace či využita jen přirozená atenuace. V závěrečné fázi sanačního čerpání je třeba provést monitoring zaměřený na zjištění

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

aktuálních podmínek ve zvodni po ukončení sanačního čerpání a zjistit, zda biologická přirozená (popřípadě podporovaná) atenuace je vůbec aplikovatelná (Wiedemeier a kol., 1996, Lloyd a kol., 2002, Turpeinen, 2002). Hodnotící kritéria a parametry pro posouzení využitelnosti přirozené (popřípadě podporované) atenuace jsou různé a zatím se nepodařilo sjednotit nejen názor celosvětově, ale ani v jednotlivých státech. V České republice je jeden z možných způsobů hodnocení uveden v metodickém pokynu č. 12 pro analýzu rizik (AR) kontaminovaného území (MŽP září 2005). Systém SINAS prezentovaný ve zmíněném metodickém pokynu je však obecně poněkud zjednodušený a dalo by se proti němu vznést několik námitek. Existuje však mnoho dalších protokolů, popisujících různé způsoby hodnocení lokalit a konkrétních parametrů pro posouzení použitelnosti přirozené atenuace, z nichž je možné vybírat. V současné době se přijímá jako nejsprávnější hodnocení podle tří základních kritérií:

- 1) Snižování koncentrace polutantu ve směru proudění podzemní vody od ohniska znečištění. Tento parametr se dá stanovit pomocí konzervativního (nereaktivního) stopovače (tracer), aby se odstranil vliv ředění (Wiedemeier a kol., 1995). Pokud nejsou přítomny biologicky nerozložitelné polutanty, snížení koncentrace polutantu v čase lze využít pro odhad intenzity degradačních procesů (Rifai a kol., 1995).
- 2) Pokles koncentrace potenciálních akceptorů elektronů (O_2 , NO_3 , SO_4) ve srovnání s nekontaminovanou částí zvodně (pozadové koncentrace se dají zjistit před ohniskem znečištění ve směru proti proudění podzemní vody). Dále je možné vycházet i z koncentrace dceřiných produktů kontaminantu, například lze stanovovat koncentrace parciálně dehalogenovaných produktů PCE popřípadě vedlejší produkty oxidačně redukčních reakcí jako je methan, ethen, ethan či Fe(II).
- 3) Prokázání průběhu biologických procesů v podzemní vodě lze provést i různými biotesty in-situ nebo laboratorními testy s materiálem ze zvodně.

Podle prvního kritéria je třeba prokázat snížení koncentrace polutantu. Ve druhém a třetím kritériu je třeba prokázat snížení celkové hmotnosti polutantu. Pro posouzení je třeba prokázat alespoň první a třetí kritérium.

Podle uvedených kritérií lze posoudit, zda v zájmové lokalitě přirozená atenuace probíhá či neprobíhá. Neumožňují však stanovit rychlosti procesů přirozené atenuace. V současné době je zatím k dispozici jen velmi omezený výběr metod, které by umožnily kvantifikaci přirozené atenuace.

Pro konkrétní řešení je třeba volit ze specifických podmínek v hodnocené lokalitě a vycházet ze skutečné situace hydrogeologické, mikrobiologické, chemické a dalších specifických na dané lokalitě.

Rozhodování o ukončení provozu fyzikálně-chemické sanace a její náhrady například biologickou redukcí vychází z priorit sanace v konkrétní lokalitě. Někdy se jedná o zkrácení potřebného času, jindy o snížení nákladů na sanaci, někdy i o jiné důvody. Zahájení další technologické sekvence proto nemůže být stanoveno obecně, ale musí vycházet z konkrétní situace na té které lokalitě a prioritách sanace. Rozhodování je věcí řešitele sanačního projektu. Podstatné však je, aby s kombinovanou sanační technologií bylo uvažováno od počátku zpracování sanačního projektu a ne, aby alternativní technologie v kombinovaném technologickém komplexu byla používána jako "záchranný systém" v případech, kdy pět let čerpání nemá žádné výsledky, takže na poslední rok se zkusí "nějaká další alternativa".

Takový přístup je nejen neprofesionální, ale celkem dobře ukazuje i na kvality řešitele sanačního projektu.

4.4 Použitá literatura

- Christ, J.A., Ramsburg, C.A., Abriola, L.M., Pennel, K.D.X., Löffler, F.E. (2005): *Coupling aggressive mass removal with microbial reductive dechlorination for remediation of DNAPL source zone: A review and assessment*, *Environ. Health Perspect.*, 113(4):465-477
- Kim, S.D., Kilbane, J.J., Cha, D.K. (1999): *Prevention of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria: Organic substrate addition to mine waste piles*. *Environmental Engineering Science* 16: 139-145.
- Klasson, K.T., Abramowicz, D.A. (1996): *Biodegradation of PCBs in Soil Using Sequential Anaerobic-Aerobic Reactions*, *Bioremediation of PCBs: CRADA Final Report*
- Kümmling, E. (2000): *Gas-Phase Chemical Reduction For The Treatment Of Pesticides And Other Persistent Organic Pollutants*, *National Pesticide Stewardship Alliance Conference, Florida, USA, October 2000*.
- Kümmling, K. E., Gray D.J., Power J.P., Woodland S.E. (2002): *Gas-phase chemical reduction of hexachlorobenzene and other chlorinated compounds: Waste treatment experience and applications*, 6th Int. HCH & Pesticides Forum, 20-22 March 2001, Poznan, Poland, February 2002
- Langenhoff, A.A.M., Staps, J.J.M., Pijls, C., Alphenaar, A., Zwiep, G. and Rijnaarts, H.H.M. (2002): *Intrinsic and Stimulated in situ Biodegradation of Hexachlorocyclohexane (HCH)*, *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 2:171-181
- Lloyd, J.R., Chesnes, J., Glasauer, S., Bunker, D.J., Livens, F.R., Lovley, D.R. (2002): *Reduction of Actinides and fission products by Fe(III)-reducing bacteria*, *Geomicrobiology J.*, 19:103-120
- Lovley, D. (2003): *Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction*, *J. Ind. Microbiol.* 14:85-89
- Master, E.R., Lai, V. W.-M., Kuipers, B., Cullen, W.R., Mohn, W.W. (2002): *Sequential Anaerobic-Aerobic Treatment of Soil Contaminated with Weathered Aroclor 1260*, *Environ. Sci. Technol.*, 36(1):100-103
- Maxted, M., Kirkland, M.C. (2002): *Soil and Water Treatment, Chapter 22*, dostupné na internetu http://www.asme.org/pro_dev/D&D/D&D-IV-Ch22AAM-Rev1_7_03.pdf
- O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Hood, E., Quin, J., Clausen, C., Geiger, C., Reinhart, D. (2006): *Reductive dehalogenation of DNAPLs using emulsified zero-valent iron*, dostupné na internetu <http://nasa.rti.org/ksc/Remediation/links/ezviRCRCCConference.pdf>
- ORNL/TM-13242, Oak Ridge National Laboratory, Remediation Technology Group, Oak Ridge, TN
- Pastuszek F. (2004): *Využití a interpretace kumulativních křivek při sanačních pracích*. *Sborník konference „Zpracování a interpretace dat z průzkumných a sanačních prací, 1. – 2. 12. 2004, Pelhřimov, Pecinová A., Halousková O., (Edit.), str. 84*.
- Picken, H.D., Parkin, G.F. (1998): *Sequential anaerobic/aerobic transformation of carbon tetrachloride, perchloroethylen, and 1,1,1-trichloroethane*, *Proceedings of the 12th Annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas City Airport Hilton, Kansas City, Missouri, May 19-22, 1997*
- Rifai, H.S., Borden, R.C., Wilson, J.T., Ward, C.H. (1995): *Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration*. In: R.E. Hinchee, J.T. Wilson, D.C. Downey (Eds.), 3rd

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ
při sanaci kontaminovaných míst

International In Situ and On-Site Bioreclamation Symposium, San Diego, Ca., 1995, 24.-27. April, Battelle Press, Ohio, USA, Vol. 3(1):1-29

- Riser-Roberts, E. (1992): *Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites*, CRC Press, Inc., 197 p.
- Ronen, Z., Abeliowich, A. (2000): *Anaerobic-Aerobic Process for Microbial Degradation of Tetrabromobisphenol A*, *Appl Environ. Microbiol.*, 66(6):2372-2377
- Roote, D.S. (2003): *Technology Statu Report: Treatment Trains for Remediation of Soil and Groundwater*, *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, CTC Document No. 021409*
- Schaffner, I.R., Jones, S.H., and Levergood, R.A. (1994): *Utilization of Microbial Enumeration for Assessing In-Situ Biodegradation: New England Treatability Case Studies*, in *proceedings, Focus Conference on Eastern Regional Ground Water Issues*, *National Ground Water Association*, p. 701-716
- Schaffner, I.R., Lee, Y., Holdaway, B.H., Seeley, R., Mayo, A.L., and Borup, M.B. (1990): *Bacterial Pore-Clogging as a Primary Factor Limiting the Enhanced Biodegradation of Highly Contaminated Aquifers*, in *proceedings, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: National Water Well Association and American Petroleum Institute*, No. 4, p. 401-415
- Turpeinen, R. (2002): *Interactions between metals, microbes and plants – Bioremediation of arsenic and lead contaminated soils*, *Department of Ecological and Environmental Sciences, University of Helsinki, Academic dissertation in environmental ecology, Lahti, 2002*
- U.S. EPA (2000): *Potential Applicability Of Assembled Chemical Weapons Assessment Technologies To RCRA Waste Streams And Contaminated Media*, *U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, EPA 542-R-00-004, August 2000*
- U.S. EPA (2004): *Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Eleventh Edition)*, *Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), EPA-542-R-03-009*
- Wiedemeier, T.H., M.A. Swanson, D.E. Moutoux, E.K. Gordon, J.T. Wilson, B.H. Wilson, D.H. Kampbell, J.E. Hansen, P. Haas, and F.H. Chapelle, 1996, *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater*, *Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, Texas*.
- Wiedemeier, T., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., Hansen, J.E. (1995): *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater*, *Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks AFB, San Antonio, TX, Volume I, II*
- Wilson, S.B., and Brown, R.A. (1989): *In-Situ Bioreclamation: A Cost-Effective Technology to Remediate Subsurface Organic Contamination*, *Ground Water Monitoring Review, Winter 1989, p. 173-179*

5 Bilancování odstraněného/stabilizovaného kontaminantu a hodnocení dosažení sanačních limitů

5.1 Metody nepřímého bilancování odbourané kontaminace

V případě systémů založených na extrakci kontaminantu závisí přesnost bilancování na výběru monitorovacích bodů a četnosti analýz. Bilancování v případě použití metod založených na in-situ degradaci kontaminace (reduktivní dechlorace, in-situ stabilizace těžkých kovů a radionuklidů) s využitím podpůrných látek je prováděno nepřímo. Jeho přesnost pak záleží na množství a kvalitě vstupních dat (geometrie a charakter kolektoru, distribuce kontaminace apod.) a na kvalitě vstupních parametrů pro výpočty (rovnovážné konstanty, pórovitost a nasycení pórů jednotlivými fázemi, oxidovatelnosti prostředí kontaminantů apod.).

Pro bilancování množství kontaminantu v horninovém prostředí a množství odbouraného kontaminantu lze použít tří základních metod:

- bilance odbouraného kontaminantu ze změny celkového množství kontaminace na lokalitě
- Bilance odbouraného kontaminantu na základě množství spotřebovaných podpůrných látek,
- bilance odbouraného kontaminantu na základě změny koncentrací produktů degradace,
- bilance odbouraného kontaminantu na základě změny poměru izotopů $C^{12/13}$ a $Cl^{35/37}$,

V následujícím textu jsou tyto techniky podrobněji diskutovány. Závěrečná kapitola je věnována způsobům prokazování dosažení cílových parametrů sanace.

5.1.1 Bilance ze změny celkového množství kontaminace

Bilance odbouraného kontaminantu je tímto způsobem prováděna periodicky vždy po ukončení každé jednotlivé etapy či prováděného sanačního cyklu. Nejprve je třeba rozdělit kontaminaci na jednotlivé složky dle jejího výskytu a ty pak bilancovat odděleně. Jedná se o:

- kontaminant rozpuštěný ve vodě,
- kontaminant adsorbovaný na povrchu zrn horninového prostředí,
- kontaminant přítomný v prostředí ve formě volné organické fáze (NAPL).

Bilance kontaminace rozpuštěné ve vodě se provádí na základě měřených koncentrací sledovaných polutantů ve vzorcích vody z monitorovacích objektů, plochy, mocnosti kontaminovaného kolektoru a odhadu pórovitosti horninového prostředí.

Bilance kontaminace přítomné ve formě adsorbované na povrch zrn horninového materiálu vychází rovněž z měřených koncentrací sledovaných látek ve vodě, objemu kontaminovaného kolektoru a vhodné rovnovážné konstanty.

Bilance kontaminace přítomné v horninovém prostředí ve formě volné fáze organického produktu (NAPL) se provádí na základě planimetrického odhadu plochy a mocnosti zasaženého horninového prostředí a odhadem procenta objemu pórů vyplněných produktem organické fáze.

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

Nejistotami výše uvedeného způsobu bilancování jsou:

- nepřesnosti v počítaných objemech kontaminované horniny či podzemní vody,
- nepřesnosti spojené s nedokonalou znalostí geologie a hydrogeologie horninového prostředí,
- nepřesnosti v měřených koncentracích vlivem malého množství monitorovacích objektů,
- nepřesnosti použitých rovnovážných konstant a dalších parametrů charakterizujících horninové prostředí,
- nepřesnosti v odhadu objemu prostředí kontaminovaného volnou fází.

Největší nejistotu pravděpodobně představuje poslední bod z výše uvedených. Množství kontaminantu rozpuštěného ve vodě a adsorbovaného na povrch zrn bývá v porovnání s celkovým množstvím kontaminantu přítomného ve formě volné fáze až o několik řádů nižší. Početní chyba v odhadu fáze tak ve skutečnosti může mnohokrát převyšovat veškeré množství rozpuštěného a adsorbovaného kontaminantu. Navíc v nehomogenním a puklinově propustném horninovém prostředí je výskyt volného produktu organické fáze obtížně měřitelný (a zvláště obtížně měřitelný i prokazatelný v případě formy těžší než voda – DNAPL), jeho výskyt pak bývá odhadován na základě výše koncentrací kontaminantu v podzemní vodě.

5.1.2 Bilance na základě množství spotřebovaných podpůrných látek

Způsob bilancování na základě spotřeby aplikovaných podpůrných látek je v porovnání s předchozí metodou jednodušší se srovnatelnou přesností. Pro diskusi je však vhodné oddělit chemický rozklad/stabilizaci a mikrobiologicky podpořený rozklad/stabilizace.

Chemicky podpořená degradace/stabilizace

Redukční činidlo je beze zbytku spotřebováno na:

- redukci kontaminantu,
- redukci dalších látek rozpuštěných ve vodě,
- redukci horninového materiálu.

Poslední dvě části bývají spojovány do parametru charakterizujícího „přirozenou spotřebu činidla“. První část bývá nazývána „stechiometrickou spotřebou činidla“, případně „spotřebou činidla na redukci kontaminantu“.

Parametr charakterizující přirozenou spotřebu činidla bývá v prvních fázích projektu získán na základě analogie s výsledky získanými z lokalit s obdobných charakterem horninového prostředí. Ve výpočtech se tyto hodnoty korigují poměrně vysokým faktorem nejistoty. Upřesněním parametru na základě výsledků laboratorních a terénních zkoušek lze snížit faktor nejistoty, a tím i zpřesnit prováděný výpočet.

Parametr charakterizující spotřebu činidla na degradaci kontaminantu je získán na základě stochiometrických výpočtů a laboratorních zkoušek redukovatelnosti kontaminace.

Tímto způsobem lze odhadnout poměr množství činidla spotřebovaného na chemickou reakci s vodou a prostředím ku množství činidla spotřebovaného na odbourání kontaminantu.

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

Nejistotami výše uvedeného způsobu bilancování jsou:

- Nepřesnosti v důsledku nehomogenit horninového prostředí – poměr spotřeby se může měnit v závislosti na poloze a hloubce.
- Nepřesnosti v důsledku přítomnosti dalších rozpuštěných látek a látek v pevné fázi spotřebovávajících reakční činidlo.
- Nepřesnosti v hodnocení redukováného objemu prostředí v důsledku malého množství monitorovacích bodů.
- Nepřesnosti v důsledku nerovnoměrného rozložení a složení kontaminace (změna složení mění spotřebu kontaminantu).
- Nepřesnosti v důsledku nepředvídatelných vlivů (puklinatost apod.).

Biologicky podpořený rozklad kontaminace/stabilizace

V případě biologicky podpořeného rozkladu je princip bilancování obdobný jen s tím, že přibývá další nejistota závislá na míře mikrobiální aktivity v kolektoru a vzniku vhodných fyzikálně-chemických podmínek pro rozklad kontaminace. Podpůrná látka je v případě řízených procesů degradace/stabilizace mikrobiálně rozkládána za současného vytváření redukčního prostředí a podmínek vhodných pro in-situ reduktivní degradaci/stabilizaci kontaminace. Míra nepřesnosti bilance provedené na základě množství spotřebované podpůrné látky je v tomto případě téměř rovna kvalifikovanému odhadu.

Použití této sanační metody je však předpokládáno v místech, v nichž se již nevyskytuje volný produkt organické fáze – v tzv. předpolí ohniska znečištění. V této oblasti tak mizí nejistota spojená s chybami v bilancování množství produktu volné organické fáze a je tak možné použít způsob založený na hodnocení změn celkového množství kontaminace.

5.1.3 Bilance odbouraného kontaminantu na základě změny koncentrací produktů degradace

V případě in-situ sanačních metod lze pro bilancování odbouraného kontaminantu provést sledováním změn koncentrací koncových produktů rozpadu. Pro bilancování však je třeba vybrat takovou látku, která

- je dostatečně stabilní v horninovém prostředí tak, aby bylo v průběhu monitoringu možné zachytit případné změny koncentrací,
- je dostatečně výrazná oproti přirozenému pozadí tak, aby relativně malé změny její koncentrace vlivem in-situ rozkladu se projeví na její celkové koncentraci,
- představuje relativně jednoduchý a levný způsob monitoringu, tak, aby bylo možné během sanačního zásahu možné zajistit dostatečné množství dat pro realizaci prostorových bilančních výpočtů.

V případě in-situ rozkladu chlorovaných uhlovodíků tak lze za vhodných podmínek realizovat bilanci odbouraného kontaminantu na základě změn koncentrací chloridů. Často však použití chloridů vylučují jejich vysoké pozadíové koncentrace v podzemní vodě.

5.1.4 Bilance na základě změny v poměru izotopů $C^{12/13}$ a $Cl^{35/37}$

Jedná se o nejnovější a pravděpodobně nejpřesnější způsob bilancování rozložených organických látek in-situ. Metoda je založená na sledování změn izotopového složení $C^{12/13}$ v důsledku in situ degradace kontaminace na uhlovodíkové bázi. V případě, že dochází k odbourávání kontaminantů, dochází v podzemní vodě k nabohacování přítomných

uhlovodíků těžším izotopem C^{13} , protože přednostně je odbouráván kontaminant s lehkým C. Vzorky se analyzují na hmotnostním spektrometru a pro vyjádření izotopového poměru je používána tzv. delta notace, kdy se uvádějí hodnoty $\delta^{13}C$ v promilích. Je třeba analyzovat každou zájmovou organickou sloučeninu zvlášť (tzv. compound-specific isotopic analyses), což znamená, že je třeba provést chromatografickou separaci organických kontaminantů před analýzou na hmotnostním spektrometru. V poslední době se také začíná používat izotopový poměr $Cl^{35/37}$, který se však při odbourávání mění méně než $C^{12/13}$ a je tak spíše používán k identifikaci zdroje kontaminace.

Porovnáním výsledků před, během i po aplikaci lze vyhodnotit množství odbouraných organických uhlovodíků. Interpretace může být (a) kvalitativní: odbourávání se projevuje změnou (nárůstem) hodnoty $\delta^{13}C$, čímž je prokázána účinnost metody nebo (b) kvantitativní: změna izotopového složení se přepočte na množství odbouraného kontaminantu (k tomu je nutné znát tzv. faktor nabohacení ϵ nebo frakcionační faktor α , které se určují experimentálně v laboratoři). Problémem může být použití parametrů odvozených v laboratoři při aplikaci v terénu.

Úskalím této metody je, že se dosud nepodařilo zajistit v ČR laboratoř, která provádí stanovení $C^{12/13}$ v podzemních vodách se zaměřením na hodnocení změn izotopového složení vlivem rozkladu organických látek. Analýzy pozadových hodnot izotopového složení podzemní vody u látek anorganického a organického uhlíku provádí laboratoře ČGS. V každém případě se pravděpodobně jedná o nejpřesnější způsob provádění bilance in situ odbouraných organických uhlovodíků.

5.1.5 Doporučení

Vzhledem k výše uvedeným nejistotám doporučujeme provádět hodnocení účinnosti v cca dvanácti měsíčních intervalech. Pro hodnocení účinnosti doporučujeme použít v současnosti nejlépe vypracovanou a nejvíce přesnou metodu bilancování odbouraného kontaminantu pro danou sanační metodu:

- bilance na základě změny celkového množství kontaminace,
- pro chemicky podpořenou degradaci/stabilizaci – výše uvedenou metodu kombinovat zároveň s metodou bilancování na základě množství spotřebované podpůrné látky.

V případě, že během následujícího období dojde k posunu ve znalosti možných technik bilancování odbouraného kontaminantu (zejména v případě metody založené na studiu změn izotopového složení $C^{12/13}$), doporučujeme jím v systému doplnit způsob bilancování na základě množství spotřebované podpůrné látky.

5.2 Hodnocení dosažení cílových parametrů sanace

Metodice hodnocení dosažení cílových parametrů sanace se věnuje velmi podrobně celá řada literárních zdrojů. Jedná se o komplexní problematiku, která se odvíjí zejména od lokálních podmínek dané zájmové oblasti rizikovosti přítomné kontaminace pro okolí a je tedy třeba v tomto smyslu definovat způsob prokazování dosažení cílových parametrů sanace a jejich udržení pro každou lokalitu zvlášť. V každém případě lze s prokazováním dosažení cílových parametrů sanace začít až **v okamžiku vymizení** podpůrné látky (čididla) a vlivů vyplývajících z její přítomnosti v horninového prostředí (nezreagované čididlo). Obecně však lze pro vyhodnocení dosažení cílových parametrů sanace využít několika základních přístupů:

- 1) Cílového parametru sanace je dosaženo v okamžiku, kdy na **všech** sanačních i monitorovacích objektech zájmového prostoru jsou měřeny podlimitní koncentrace

kontaminantů. Tento přístup představuje nulovou toleranci překročení cílového parametru sanace. Tento přístup vede k nejlepším výsledkům sanace, avšak na druhou stranu může vést k nadměrné nákladovosti sanace zejména v případě komplikovaných přírodních podmínek, kdy nelze za přijatelných technicko-ekonomických podmínek přesně definovat umístění a množství kontaminace v horninovém prostředí.

- 2) Cílového parametru sanace je dosaženo v okamžiku, kdy na **většině** sanačních a/nebo monitorovacích objektů zájmového prostoru jsou měřeny podlimitní koncentrace kontaminantů. Tento způsob představuje statistický přístup připouštějící určitou míru tolerance překročení cílových parametrů sanace. Monitorovací body jsou v tomto případě považovány za indikativní a musí být rozmístěny reprezentativně v celé zájmové ploše tak, aby bylo možné objektivně posoudit dosažení cílových parametrů sanace, zejména vzhledem k původní ploše kontaminačního mraku. Výsledky monitoringu jsou následně statisticky zpracovávány a interpretovány. Odlišně je pak přistupováno k bodům reprezentujícím místa s extrémními hodnotami a bodům reprezentujícím většinu plochy zájmového prostoru.
- 3) Cílového parametru sanace je dosaženo po odstranění/stabilizaci převážné části kontaminantu. Tento přístup předpokládá hodnocení na základě provedení bilančního hodnocení množství kontaminace před a po ukončení sanačního zásahu.
- 4) Cílového parametru je dosaženo v okamžiku, kdy rizikovost přítomné kontaminace pro okolí byla snížena na nejnižší únosnou míru, při technicky a ekonomicky přijatelném a odůvodnitelném sanačním zásahu. Tento přístup umožňuje ukončit sanační zásah v okamžiku, kdy zbytková kontaminace nepředstavuje zvýšené riziko pro okolí a zároveň její úplné odstranění by vyžadovalo technicky i ekonomicky neúnosný zákrok.

V případě prokázání dosažení cílových parametrů sanace následuje prokázání udržitelnosti dosažených cílových parametrů sanace. I v tomto případě se jedná úkol rovněž ryze specifický pro dané podmínky zájmové lokality. Udržitelnost dosažených cílových parametrů sanace lze prokázat pouze dlouhodobým monitoringem vhodně vybraných monitorovacích bodů. Na většině lokalit po ukončení aktivního zásahu lze očekávat následný nárůst koncentrací sledovaných kontaminantů, jehož míra je závislá na míře odbourání kontaminace z horninového prostředí. K největšímu nárůstu dochází tam, kde sanačním zásahem došlo pouze k částečnému odstranění znečištění (buď nadávkováním nedostatečného množství podpůrné látky nebo nepřesně cíleným sanačním zásahem mimo místa převažující kontaminace horninového prostředí) a kde v horninovém prostředí zůstala volná fáze. Z hydrogeologického pohledu by doba postsanačního monitoringu měla být závislá na rychlosti proudění a migrace kontaminace tak, aby byla monitorována celá plocha původního kontaminačního mraku a jeho okolí. Obecně je postsanační monitoring za účelem prokázání udržitelnosti cílových parametrů sanace navrhován na dobu prvních jednotek let.

6 Některé možné technické problémy

Aplikaci reduktivních metod in situ mohou provázet některé technické problémy. Při všech uvedených metodách je nutno prověřit přítomnost netěsných podzemních inženýrských sítí. Inženýrské sítě uložené pod hladinou podzemní vody mohou drénovat podzemní vody a odvádět aplikované roztoky činitel mimo sanovanou plochu. Netěsná kanalizace pod hladinou podzemní vody (zvýšenou během zasakování roztoku daného činitele) může drénovat aplikovanou látku a odvést ji do ČOV nebo do recipientu a omezit uvažované zvýšení hladiny podzemní vody po aplikaci oxidační látky. To by mělo za následek zmenšení účinnosti sanace a větší spotřebu aplikované látky. Únik zbytkového činitele do ČOV a následně do povrchových toků (recipientu) může způsobit potíže v ČOV a může vyvolat negativní ekologické důsledky. Z těchto důvodů by v rámci přípravy sanace měl být proveden **zákres všech inženýrských sítí uložených pod hladinou podzemní vody a проверка jejich stavu** (je-li to možné). Např. společnosti provádějící těsnící zkoušky uvádějí, že většina starších kanalizací je netěsná. Netěsné mohou být i podzemní kolektory (inženýrských sítí).

Při provozní aplikaci roztoků činitel je nutno zabezpečit, aby do horninového prostředí nebylo zasakováno nebo injektováno nadměrné množství roztoku, které by mohlo vyvolat **negativní změnu odtokových poměrů zájmové lokality**. V průběhu provozní sanace může být též vhodné monitorovat, zda aplikací činitele nedochází k nepřiměřenému snížení propustnosti zvodněného kolektoru v místě sanace, které by mohlo mít za následek snížení efektivního dosahu účinnosti injektáže.

Pro provozní aplikaci činitel je dále třeba uvážit potenciální riziko **ovlivnění statiky budov, zejména při tlakové injektáži**. Při aplikaci v blízkosti budov je nutno posoudit riziko narušení jejich statiky, případně zpracovat statický posudek. Lze doporučit, aby podle místních podmínek byly zejména při tlakové injektáži činitel na budovách situovaných poblíž místa aplikace instalovány odměrné body, které by se výškově zaměřily před injektáží a po ní, nebo aby alespoň byly instalovány sádrové terčíky. Tato měření prokážou, že budovy nebyly sanačními pracemi narušeny.

7 Legislativně právní a bezpečnostní aspekty reduktivních technologií

7.1 Ochranná a havarijní opatření

Při provádění prací, jichž se týká tato metodická příručka, je obecně nakládáno se závadnými, resp. nebezpečnými látkami a přípravky. Z těchto důvodů je doporučeno, resp. zákonnými normami uloženo, dodržovat určitá pravidla. Tato pravidla je nezbytné vypracovat v písemné formě. Tyto písemné materiály v některých případech podléhají projednání či schválení orgánem státní správy. Mezi základní písemné materiály patří provozní řád (provozně – manipulační řád, technologický postup, apod.) a havarijní plán (plán kontrolních a havarijních opatření, apod.)

Provozní řád by měl obsahovat následující závazné části:

- Název technologie.
- Stručný popis technologie - zejména její princip(y) a významné technologické parametry, důraz je třeba klást na úpravu podle konkrétních podmínek zájmové lokality.
- Způsob měření a zjišťování technologických parametrů (metody měření a stanovení sledovaných parametrů), technologický monitoring, četnost monitoringu.
- Minima a maxima technologických parametrů (tzn. v jakém rozmezí technologických parametrů se aplikovaná technologie musí pohybovat, aby její aplikace měla smysl a byla účinná za konkrétních podmínek zájmové lokality).
- Suroviny a materiály, které budou při aplikaci technologie využívány, jejich kvalitativní parametry a množství, která jsou potřebná pro zdárnou realizaci sanace.
- Způsob řízení technologické procesu (postup, jak se dosáhne toho, aby technologie byla aplikována za optimálních podmínek, tzn. aby se technologické parametry pohybovaly ve stanovených technologických mezích - viz výše).
- Opatření pro nápravu (co dělat, když technologie vybočí z vymezených technologických mezí).
- Zásady bezpečnosti práce a ochrany zdraví, nezbytné osobní ochranné pracovní prostředky.

V havarijním plánu (plánu kontrolních a havarijních opatření) by měl být definován plán opatření k zabránění vzniku mimořádné události (závažná událost, nebezpečný stav, závažná provozní nehoda – havárie, porucha technického zařízení) a při jejím vzniku opatření ke zmírnění jejich dopadů. Takovýto **havarijní plán** by měl obsahovat:

- seznam osob, které mohou manipulovat s používanými činidly
- seznam závadných látek, jejich identifikační údaje a vlastnosti
- popis skladování a manipulace se závadnými látkami
- popis preventivních opatření
- scénáře možných mimořádných událostí (havárií), scénáře odezvy na možné havárie, scénáře řízení odezvy na možné havárie
- popis možných dopadů mimořádné události (havárie)
- popis činností nutných ke zmírnění dopadu mimořádné události (havárie)
- přehled ochranných zásahových prostředků
- způsob vyrozumění dotčených správních úřadů, pracovníků v areálu, lidí mimo areál, apod.

Z hlediska **§ 39 zákona č. 254/2001 Sb. (vodní zákon)** v platném znění je provádění prací, jichž se týká tato metodická příručka, **vždy spojeno se zacházením se závadnými látkami**. Závadné látky jsou vodním zákonem v § 39 definovány jedinou jejich vlastností, tj. že jsou to **látky, které mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod**. Z tohoto hlediska, vyloučíme-li látky, které jsou obsaženy v odpadních nebo důlních vodách, může být závadnou látkou ve vztahu k povrchovým nebo podzemním vodám velmi mnoho různých látek, včetně např. pitné vody a jiných, z hlediska lidského zdraví zcela neškodných látek. Dle § 39 odst. 2) vodního zákona v případech, kdy uživatel závadných látek zachází s těmito látkami ve větším rozsahu nebo kdy zacházení s nimi je spojeno se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody, má uživatel závadných látek mj. **povinnost vypracovat plán opatření pro případy havárie (dále jen "havarijný plán")**. Havarijný plán schvaluje příslušný vodoprávní úřad; může-li havárie ovlivnit vodní tok, projedná jej uživatel závadných látek před předložením ke schválení s příslušným správcem vodního toku, kterému také předá jedno jeho vyhotovení. Náležitostmi nakládání se závadnými látkami, **náležitostmi tohoto havarijního plánu**, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků se zabývá **vyhláška č. 450/2005 Sb.**

7.2 Opatření minimalizující riziko poškození zdraví

Na všech pracovištích, kde jsou prováděny práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí být v platnosti opatření minimalizující riziko poškození lidského zdraví:

- Všechna pracoviště musí být technicky vybavena tak, aby byla minimalizována možnost kontaminace pokožky a vyloučeno překračování přípustných expozičních limitů chemických látek v pracovním ovzduší (PEL), resp. nejvyšších přípustných koncentrací chemických látek v pracovním ovzduší (NPK-P) podle zvláštního předpisu, tj. nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci v platném znění.
- Zaměstnavatelé musí provést zhodnocení rizika a případně zajistit pravidelné měření koncentrací chemických látek v pracovním ovzduší.
- Pro pracoviště, kde se vykonávají práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí být vypracována pravidla bezpečnosti a ochrany zdraví při práci. V případě některých nebezpečných chemických látek tuto povinnost upravuje zákon o ochraně veřejného zdraví: *Zaměstnavatel je povinen vydat pro pracoviště, na němž se nakládá s nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické, toxické, žíravé nebo karcinogenní označené R-větou 45 nebo 49, mutagenní označené R-větou 46 a toxické pro reprodukci označené R-větou 60 nebo 61, písemná pravidla o bezpečnosti, ochraně zdraví a ochraně životního prostředí při práci s těmito chemickými látkami a chemickými přípravky. Text pravidel je právnická osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání povinna projednat s orgánem ochrany veřejného zdraví příslušným podle místa činnosti. (§ 44a zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, v platném znění).*
- Zaměstnanci provádějící práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí být pro tuto práci zdravotně způsobilí. Musí se podrobit vstupním lékařským prohlídkám. Pokud jsou práce, jichž se týká tato metodická příručka, po zhodnocení míry rizika pracemi rizikovými podle zvláštního právního předpisu, jsou zaměstnanci povinni se zúčastňovat též periodických, mimořádných a výstupních lékařských prohlídek.
- Vstupní, periodické, mimořádné a výstupní lékařské prohlídky je oprávněn provádět lékař závodní preventivní péče. Zaměstnavatel je povinen při zařazování na práce, jichž se tato metodická příručka týká, postupovat podle výsledků těchto prohlídek.

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

- Zaměstnanci provádějící práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí být pro provádění práce dokonale vyškoleni a toto školení musí být v pravidelných lhůtách opakováno. Součástí tohoto školení jsou i opatření na ochranu zdraví a životního prostředí.
- Zaměstnanci vykonávající práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí dodržovat předepsané technologické postupy a používat předepsané osobní ochranné pracovní prostředky (OOPP), které nepropouští chemické látky a zamezují kontakt chemických látek s kůží zaměstnance.
- Pracoviště musí být řádně zajištěno a označeno, musí být zajištěny požadavky na bezpečný provoz a používání strojů, technických zařízení, přístrojů a náradí.

7.3 Zásady první pomoci

Obecné zásady první pomoci jsou uvedeny níže v textu. Pro konkrétní chemické látky jsou podrobnější informace uvedeny v příslušném bezpečnostním listu.

- **Při styku s kůží** – odložte veškeré kontaminované oblečení. Zasažené části pokožky umyjte pokud možno větším množstvím (teplé) pitné vody a mýdlem a dobře opláchněte. Při přetrvávajícím dráždění vyhledejte odbornou lékařskou pomoc.
- **Při zasažení očí** – při otevřených víčkách nejméně 15 minut vyplachujte, zejména prostory pod víčky, oční spojivky, a to čistou a pokud možno vlažnou tekoucí vodou. Ve vážnějších případech vyhledejte odbornou lékařskou pomoc.
- **Při požití** – postiženého umístěte v klidu. Ústa vypláchněte vodou (pouze za předpokladu, že postižený je při vědomí a nemá-li křeče); popř. nechte postiženého vypít větší množství pitné vody (min. 0,5 l), nikdy nevyvolávejte zvracení. Při přetrvávajících potížích neprodleně vyhledejte odbornou lékařskou pomoc a informujte lékaře o charakteru požití látky nebo přípravku.
- **Při nadýchání** – dopravte postiženého na čerstvý vzduch a zajistěte tělesný i duševní klid. Nenechte jej prochladnout. Přetrvávají-li dýchací obtíže, dráždění nebo objeví-li se jiné celkové příznaky, vyhledejte odbornou lékařskou pomoc.

7.4 Výběr ze související legislativy

7.4.1 Vodní zákon

Látky, které musí být aplikovány do horninového prostředí, jsou z hlediska zákona č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) v platném znění **jednoznačně látkami závadnými**. Vodní zákon proto v ustanovení § 39, odstavec 7 vyžaduje, aby **každé použití jakýchkoliv závadných látek v rámci schválených sanačních technologií, popř. k úpravě podzemních vod nebo povrchových vod bylo povoleno jako výjimka pro použití závadné látky** – § 39, odstavec 7, písmeno g), popř. d).

Protože zasakovaná činnidla nejsou povrchovou ani podzemní vodou, nejedná se o nakládání s těmito vodami a z hlediska vodního zákona tedy obecně není žádné další povolení potřeba. Výjimkou jsou však případy, kdy na lokalitě má zároveň probíhat i sanace metodou klasického sanačního čerpání (pump and treat), má být provozována hydraulická clona, k přípravě vodného roztoku činnidla má být používána čerpaná podzemní voda (např. po přečištění na sanační jednotce), apod. V těchto případech je dále nutné i **povolení k nakládání s vodami** dle § 8, odstavec 1, v případě podzemní vody písmeno b) nebo e).

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

K některým činnostem (zařízením, stavbám), k nimž není třeba povolení, které však mohou ovlivnit vodní poměry, může být nutný **souhlas** vodoprávního úřadu dle § 17 (např. ke stavbám v ochranných pásmech vodních zdrojů).

Žádost o povolení výjimky pro použití závadných látek se v návrhovém řízení předkládá vodoprávnímu úřadu, kterým je v tomto případě dle § 107 písmeno s) konkrétně příslušný **krajský úřad**. Na rozdíl např. od žádosti k povolení nakládání s vodami není forma žádosti o povolení výjimky pro použití závadné látky dle § 39 odst. 7 žádným prováděcím předpisem blíže specifikována. Obecně tedy záleží pouze na žadateli, jak krajský úřad přesvědčí, že:

- se nejedná o ropné látky,
- závadné látky budou používány pouze v nezbytně nutné míře, na omezenou dobu,
- jejich aplikací do zvodněného horninového prostředí na daném místě nedojde k ohrožení nebo zhoršení jakosti podzemních a povrchových vod.

Krajský úřad posoudí, zda jde o případ nezbytně nutný a určí dobu a způsob použití závadných látek. Žádosti o povolení výjimky z použití závadných látek i v případě sanace určitého území obecně nemusí vyhovět. Bez této výjimky, dle ustanovení § 39 odst. 7 vodního zákona nesmí být žádné závadné látky do prostředí, kde by mohly vniknout do vod podzemních nebo povrchových, aplikovány, a to i v případě, že jejich aplikací dojde ke snížení současného znečištění předmětného území. Nesplněním této povinnosti je naplněna skutková podstata uvedená v ustanovení § 116 odst. 1 písmeno c) vodního zákona. Sazba pokut za takovéto porušení povinností uložených vodním zákonem je 5 000 až 5 000 000 Kč, nejde-li o trestný čin (Nietscheová 2006).

Vodoprávní řízení upravuje § 115 vodního zákona. Vodoprávní úřady při řízení postupují podle správního řádu (zákon č. 500/2004 Sb. v platném znění) popř. podle stavebního zákona (v případě vodních děl – viz dále). Odstavec 4 uvádí, že „*Účastníkem řízení jsou též obce, v jejichž územním obvodu může dojít rozhodnutím vodoprávního úřadu k ovlivnění vodních poměrů nebo životního prostředí, pokud tento zákon nestanoví jinak*“. V odstavci 5 je uvedeno, že „*Účastníkem řízení je správce vodního toku v případech, kdy se řízení dotýká vodního toku; vodoprávní úřad pozve k řízení též příslušného správce povodí, jestliže může rozhodnutím dojít k ovlivnění vodních poměrů v povodí*“. Obvyklými účastníky řízení tedy jsou: majitel pozemku (většinou nabyvatel nebo investor), provádějící sanační firma, obec / statutární město, správce povodí, správce blízkého vodního toku a správce kanalizace. V § 9 vodního zákona je mj. uvedeno, že „*podkladem vydání povolení k nakládání s podzemními vodami je vyjádření osoby s odbornou způsobilostí, pokud vodoprávní úřad ve výjimečných případech nerozhodne jinak*“ (viz zákon č. 62/1988 Sb., o geologických pracích, v platném znění).

Příslušnými vodoprávními úřady jsou jednak obecní úřady obcí s rozšířenou působností a v případě prací, jichž se týká tato metodická příručka, zejména krajské úřady. Obecní úřady obcí s rozšířenou působností (§ 106) totiž vykonávají působnost, která podle vodního zákona přísluší vodoprávním úřadům, pokud ji tento zákon nesvěřuje jiným orgánům. Podle § 107 do působnosti krajských úřadů mj. patří:

- *l) povolovat čerpání znečištěných podzemních vod za účelem snížení jejich znečištění a jejich následné vypouštění do těchto vod, popřípadě do vod povrchových [§ 8 odstavce 1 písmeno e)],*
- *s) povolovat výjimky při použití závadných látek (§ 39 odstavec 7),*
- *t) povolovat vodní díla umožňující nakládání s vodami podle písmen j) až m).*

Závadné látky (§ 39 odstavec 1 vodního zákona) „jsou látky, které nejsou odpadními ani důlními vodami a **které mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod**“. Podle § 39, odstavec 2 vodního zákona, je v případech, „kdy uživatel závadných látek zachází s těmito látkami **ve větším rozsahu** nebo kdy zacházení s nimi je spojeno se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody“ povinností tohoto uživatele mj. „vypracovat plán opatření pro případy havárie (dále jen „**havarijní plán**“); havarijní plán schvaluje příslušný vodoprávní úřad; může-li havárie ovlivnit vodní tok, projedná jej uživatel závadných látek před předložením ke schválení s příslušným správcem vodního toku, kterému také předá jedno jeho vyhotovení“.

Náležitostmi nakládání se závadnými látkami, náležitostmi havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků se zabývá vyhláška č. 450/2005 Sb. Dle § 2 této vyhlášky je **nakládáním se závadnými látkami** „jejich těžba, výroba, zpracování, skladování, zachycování, doprava, použití, zneškodňování, distribuce, prodej nebo jiné zacházení s nimi“. **Havarijním plánem** je „písemný dokument, vypracovávaný podle § 39 odst. 2 písm. a) vodního zákona uživatelem závadných látek zacházejícím s nimi ve větším rozsahu nebo se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody“. „O zacházení se závadnými látkami ve větším rozsahu se **nejedná**, je-li s nimi nakládáno v kapalném skupenství v zařízení s celkovým množstvím v něm obsažených závadných látek do 500 l včetně nebo v přenosných, k tomu určených, obalech s celkovým množstvím v nich obsažených závadných látek do 1000 l včetně. O zacházení s pevnými závadnými látkami ve větším rozsahu se **nejedná**, je-li s nimi nakládáno v celkovém množství závadných látek do 1000 kg včetně“. „Zacházením se závadnými látkami, které je spojeno se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody podle § 39 odst. 2 vodního zákona“ je „zacházení s nebezpečnou závadnou látkou nebo zvláště nebezpečnou závadnou látkou, které je součástí podnikatelské činnosti právnických osob nebo podnikajících fyzických osob, a to v ochranných pásmech vodních zdrojů I. a II. stupně, v ochranných pásmech přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních vod, v záplavových územích, na vodních tocích či vodních nádržích nebo v jejich blízkosti nebo v bezprostřední blízkosti kanalizačních vpustí a šachet svedených do kanalizace pro veřejnou potřebu nebo do povrchových vod“.

V případě, kdy je zacházeno zároveň jak s činidlem v pevném stavu, tak je zasakován např. vodný roztok tohoto činidla, jedná se o závadnou látku jak v pevném, tak v kapalném skupenství. Tj. o zacházení se závadnými látkami ve větším rozsahu spojené s nutností zpracování havarijního plánu by se jednalo i pokud bychom sice nepřekročili množství 1000 kg pevného činidla, ale připravovali a do horninového prostředí zasakovali více jak 500 l jeho vodného roztoku.

7.4.2 Stavební zákon

Některé vsakovací objekty lze považovat za vodní díla (§ 55, odstavec 1, písmeno l vodního zákona – „jiné stavby potřebné k nakládání s vodami povolovanému podle § 8“). Za vodní díla se nepovažují (§ 55, odstavec 2 vodního zákona) průzkumné hydrogeologické vrty a další zařízení realizovaná v rámci geologických prací, viz zákon č. 62/1988 Sb. o geologických pracích v platném znění. Podle § 2, odstavce 1, písmeno g tohoto zákona se geologickými pracemi mj. rozumí i „**zjišťování a odstraňování antropogenního znečištění v horninovém prostředí**“. Vodními díly také nejsou vsakovací vrty používané pouze v rámci výjimky z použití závadné látky dle § 39 (nejedná se o nakládání s vodami povolené dle § 8).

Jedná-li se o vodní díla, místně příslušný vodoprávní úřad (§ 15 vodního zákona) pak vykonává i působnost speciálního stavebního úřadu podle § 120 zákona č. 50/1976 Sb. o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon) v platném znění (s výjimkou pravomoci ve věcech územního rozhodování a vyvlastnění). Od 1.1. 2007 pak působnost speciálního stavebního úřadu dle § 15 zákona č. 183/2006 Sb. o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon), kterým se výše zmíněný zákon č. 50/1976 Sb. ve znění pozdějších předpisů ruší.

7.4.3 Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích

Používaná činidla jsou chemické látky klasifikované dle zákona č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých dalších zákonů v platném znění (úplné znění tohoto zákona vyšlo ve sbírce pod číslem 434/2005). Vodné či jiné roztoky činidel jsou pak chemickými přípravky (roztoky složené ze dvou nebo více látek, § 2 odstavec 2). Obecné zásady klasifikace chemických látek a přípravků jsou uvedeny v § 3. Ke každé nebezpečné chemické látce nebo nebezpečnému chemickému přípravku musí být k dispozici **bezpečnostní list** (§ 23). Povinný obsah bezpečnostního listu udává vyhláška č. 231/2004 Sb. v platném znění. **Seznam závazně klasifikovaných nebezpečných chemických látek** a způsob jeho používání je uveden v příloze č. 1 k vyhlášce č. 232/2004 Sb., kterou se provádějí některá ustanovení zákona o chemických látkách a chemických přípravcích, týkající se klasifikace, balení a označování nebezpečných chemických látek a přípravků, v platném znění (viz vyhláška č. 369/2005 Sb.). **Konvenční výpočtové metody hodnocení nebezpečných vlastností přípravků** na základě vlastností fyzikálně-chemických, nebezpečných pro zdraví a nebezpečných pro životní prostředí jsou uvedeny v příloze 3 vyhlášky č. 232/2004 Sb. v platném znění.

Například **dithioničitan sodný**, číslo CAS 7775-14-6, ES (EINECS) 231-890-0 je dle přílohy č. 1 klasifikován jako **nebezpečná chemická látka, Xn** – zdraví škodlivý; R věty: „Může způsobit požár“ (R 7); „Zdraví škodlivý při požití“ (R 22); „Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami“ (R 31). Roztoky dithioničitanu sodného se klasifikují dle přílohy č. 3. Pro koncentraci < 25% odpadá klasifikace Xn, R-22.

7.4.4 Zákon o ochraně veřejného zdraví

Nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky je v zákoně č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, v platném znění upraveno § 44a, a také § 44b. V § 44a odstavci 1 je uvedeno: „**Nakládáním s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky je jejich výroba, dovoz, vývoz, prodej, používání, skladování, balení, označování a vnitropodniková doprava**“. Odstavec 2 zní: „**Při nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky je každý povinen chránit zdraví lidí a životní prostředí a řídit se výstražnými symboly nebezpečnosti, standardními větami označujícími specifickou rizikovost a standardními pokyny pro bezpečné zacházení podle zvláštních právních předpisů**“ (zákon č. 356/2003 Sb. v platném znění).

V § 44a odstavci 9 zákona je uvedeno: „*Fyzické osoby, které v rámci svého zaměstnání nebo přípravy na povolání nakládají s nebezpečnými chemickými látkami nebo přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické, toxické, žravé nebo karcinogenní označené R-větou 45 nebo 49, mutagenní označené R-větou 46 a toxické pro reprodukci označené R-větou 60 nebo 61, musí být prokazatelně seznámeny s nebezpečnými vlastnostmi chemických látek*

a chemických přípravků, se kterými nakládají, zásadami ochrany zdraví a životního prostředí před jejich škodlivými účinky a zásadami první předlékařské pomoci“.

§ 44a odstavec 10 uvádí: „Právníká osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání je povinna vydat pro pracoviště, na němž se nakládá s nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické, toxické, žravé nebo karcinogenní označené R-větou 45 nebo 49, mutagenní označené R-větou 46 a toxické pro reprodukci označené R-větou 60 nebo 61, **písemná pravidla o bezpečnosti, ochraně zdraví a ochraně životního prostředí při práci s těmito chemickými látkami a chemickými přípravky. Pravidla musí být volně dostupná zaměstnancům na pracovišti a musí obsahovat zejména informace o nebezpečných vlastnostech chemických látek a chemických přípravků, se kterými zaměstnanci nakládají, pokyny pro bezpečnost, ochranu zdraví a ochranu životního prostředí, pokyny pro první předlékařskou pomoc a postup při nehodě. Text pravidel je právníká osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání povinna **projednat** s orgánem ochrany veřejného zdraví příslušným podle místa činnosti“.**

Při pracích, jichž se týká tato metodická příručka, však takto klasifikované nebezpečné chemické látky obecně používány nejsou. Jedinou výjimkou může být např. doplňkové používání kyselin nebo hydroxidů, kteréžto jsou klasifikovány jako nebezpečné chemické látky C – žravé.

Ochranou zdraví při práci se zabývají § 37 až § 44 zákona č 258/2000 Sb. v platném znění. Kategorizací prací se zabývají § 37 a § 38, rizikovými pracemi § 39 a § 40, používáním biologických činitelů § 41.

7.4.5 Doprava

Přepravu nebezpečných věcí v silniční dopravě upravuje § 22 zákona č. 111/1994 Sb. o silniční dopravě v platném znění. V odstavci 1 je uvedeno: „*Nebezpečné věci jsou látky a předměty, pro jejichž povahu, vlastnosti nebo stav může být v souvislosti s jejich přepravou ohrožena bezpečnost osob, zvířat a věcí nebo ohroženo životní prostředí*“. Mezi nebezpečné věci jednoznačně patří i činidla, která jsou nebezpečnými chemickými látkami nebo přípravky. Odstavec 2 uvádí, že silniční dopravou je dovoleno přepravovat pouze nebezpečné věci vymezené mezinárodní smlouvou, kterou je ČR vázána, to za podmínek v ní uvedených. Tato mezinárodní smlouva je uvedena ve vyhlášce č. 64/1987 Sb., o Evropské dohodě o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí (**ADR**), ve znění pozdějších předpisů. Kompletní znění přílohy A („*Všeobecná ustanovení a ustanovení týkající se nebezpečných látek a předmětů*“) a B („*Ustanovení o dopravních prostředcích a o přepravě*“) restrukturalizované dohody ADR platné od 1.1. 2005 je uveřejněno ve Sbírce mezinárodních smluv, částce 16, pod číslem 33/2005 Sb.m.s.

Obecně lze říci, že nebezpečné chemické látky a přípravky daného stupně nebezpečnosti podléhají předpisům ADR při přepravě v určitém množství. Pro tuto přepravu musí být dle ADR řádně oklasifikovány, zabaleny, označeny a vybaveny příslušnými doklady pro přepravu. Přepravní informace jsou mj. zaznamenány například v kapitole 14 bezpečnostního listu dané látky nebo přípravku.

Například **dithioničitan sodný** má dle ADR číslo UN 1384, identifikační číslo nebezpečnosti (Kemlerův kód) 40, patří do třídy 4.2. (samozápalné látky), klasifikační kód S4, obalová skupina II, bezpečnostní značka (na obalu, každý kus) č. 4, oranžová bezpečnostní tabulka (označení dopravní jednotky) s čísly 40 (nahore) a 1384 (dole).

Vynětí z platnosti ADR, udávají kapitoly:

- Příloha A, kapitola 1.1.3 vynětí z platnosti, např. bod 1.1.3.6 vynětí z platnosti pro množství přepravovaná jednou dopravní jednotkou. Například **dithioničitan sodný** patří do přepravní kategorie 2, kdy nejvyšší celkové množství nepodléhající předpisům ADR je 333 kg na jednu dopravní jednotku. Podmínkou je, že přepravované nebezpečné věci musí patřit do stejné přepravní kategorie.
- Příloha A, kapitola 3.3 – zvláštní ustanovení pro určité látky nebo předměty.
- Příloha A, kapitola 3.4. – vynětí z platnosti týkající se nebezpečných věcí balených v omezených množstvích

Povinnosti vztahující se na subjekt, který předává nebezpečné věci k přepravě (odesílatel), dopravce a subjekt, který zajišťuje vykládku nebezpečných věcí (příjemce), jsou dány v § 23 zákona o silniční dopravě. Jednou z nich je například povinnost ustanovit **bezpečnostního poradce pro přepravu nebezpečných věcí** (platí i pro příjemce, § 23 odstavec 3). Povinnosti odesílatele, dopravce a příjemce přitom musí být zajištěny i v případě, že jde o přepravu pro vlastní potřeby (§ 23 odstavec 4). Činnost bezpečnostního poradce a další podrobnosti upravuje vyhláška č. 478/2000 Sb., kterou se provádí zákon o silniční dopravě, v platném znění. Výjimky z povinnosti ustanovit bezpečnostního poradce udává § 17, odstavec 1 této vyhlášky (obdobně jako vynětí z platnosti ADR).

Přepravu nebezpečných věcí v železniční dopravě upravuje zákon č. 266/1994 o drahách v platném znění a jeho prováděcí předpisy. Podmínky pro přepravu nebezpečných věcí upravuje přepravní řád (§ 37 zákona). V přepravním řádu pro veřejnou drážní nákladní dopravu (nařízení vlády č. 1/2000 Sb. v platném znění) je přeprava nebezpečných věcí upravena § 14. Obdobně jako v případě silniční dopravy, se při vnitrostátní přepravě nebezpečných věcí na dráze postupuje podle podmínek platných pro přepravu nebezpečných věcí v mezinárodní železniční přepravě stanovených mezinárodní smlouvou. Touto mezinárodní smlouvou je vyhláška č. 8/1985 Sb., o Úmluvě o mezinárodní železniční přepravě (**COTIF**), v platném znění. Součástí COTIF je Přípojek B – Jednotné právní předpisy pro smlouvu o mezinárodní železniční přepravě zboží (JPP CIM), Příloha I – Řád pro mezinárodní železniční přepravu nebezpečných věcí (**RID**). Znění předpisu RID platné od 1.1. 2005 je **harmonizováno se zněním předpisu ADR**, odlišná jsou pouze specifická ustanovení týkající se přepravy po železnici.

V § 14 odstavci 5 nařízení vlády č. 1/2000 Sb. v platném znění je uvedeno, že každá fyzická nebo právnická osoba, která je odesílatelem, dopravcem nebo příjemcem nebezpečných věcí ustanovuje bezpečnostního poradce pro přepravu nebezpečných věcí, jestliže celkový objem přepravovaných nebezpečných věcí přesahuje 50 tun za kalendářní rok. Další ustanovení týkající se bezpečnostních poradců jsou uvedena v § 15 a § 16.

7.4.6 Bezpečnost a ochrana zdraví při práci, požární ochrana

Základním předpisem v oblasti bezpečnosti a ochrany zdraví při práci (BOZP), apod. je **zákoník práce** (zákon č. 65/1965 Sb. v platném znění, resp. od 1.1. 2007 zákon č. 262/2006 Sb. v platném znění). § 273, resp. od 1.1. 2007 § 349 zákoníku práce (výklad některých pojmů) v odstavci 1 uvádí: *Právní a ostatní předpisy k zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci jsou předpisy na ochranu života a zdraví, předpisy hygienické a protiepidemické, technické předpisy, technické dokumenty a technické normy, stavební předpisy, dopravní předpisy, předpisy o požární ochraně a předpisy o zacházení s hořlavinami, výbušninami, zbraněmi, radioaktivními látkami, chemickými látkami a chemickými přípravky a jinými látkami škodlivými zdraví, pokud upravují otázky týkající se*

ochrany života a zdraví. Bezpečností a ochranou zdraví při práci se zabývá § 132 až § 138, resp. od 1.1. 2007 § 101 až § 108 (část pátá zákoníku práce). Obecně platí, že vyhodnocování rizik, kategorizaci prací, vedení dokumentace, školení, revize a kontroly, apod. provádí odborně způsobilí zaměstnanci (popř. externí odborně způsobilé osoby). Níže jsou uvedeny některé základní povinnosti zaměstnavatele, včetně vybraných prováděcích předpisů:

1. **Prevence rizik:** Nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví **podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci** v platném znění. Hodnocením zdravotního rizika chemických faktorů a prachu se zabývá § 14. Nejvyšší přípustné koncentrace chemických látek v pracovním ovzduší (**NPK-P**) a přípustné expoziční limity chemických látek v pracovním ovzduší (**PEL**) vyjádřené v mg/m^3 jsou uvedeny v příloze 2 tohoto nařízení. Hodnoty PEL jsou stanoveny pro 8 hodinovou pracovní expozici a rychlost plicní ventilace 20 l/min V případě vyšší plicní ventilace nebo delší doby výkonu práce se přípustné expoziční limity stanoví podle části E přílohy č. 5 k tomuto nařízení. Přípustné expoziční limity pro prach jsou uvedeny v příloze 3.
2. Dalším důležitým předpisem je vyhláška č. 432/2003 Sb., kterou se stanoví **podmínky pro zařazování prací do kategorií**, limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů, podmínky odběru biologického materiálu pro provádění biologických expozičních testů a náležitosti hlášení prací s azbestem a biologickými činiteli. Při kategorizaci prací (kategorie 1 až 4) je jedním z faktorů i expozice chemickými látkami a prachem. Dle přílohy č. 1 této vyhlášky (kritéria kategorizace prací) se práce s chemickými látkami, pro které **nejsou** stanoveny hodnoty PEL nebo NPK-P v pracovním ovzduší, kategorizuje individuálně na základě hodnocení jejich toxikologických vlastností a míry expozice při dané práci. Kategorizací prací, rizikovými pracemi se zabývají § 37 až § 40 zákona č. 258/2000 Sb. v platném znění.
3. **Osobní ochranné pracovní prostředky (OOPP):** Nařízení vlády č. 495/2001 Sb., kterým se stanoví rozsah a bližší podmínky poskytování osobních ochranných pracovních prostředků, mycích, čistících a dezinfekčních prostředků.
4. **Zajištění pracoviště:** Nařízení vlády č. 11/2002 Sb., kterým se stanoví vzhled a umístění bezpečnostních značek a zavedení signálů, v platném znění.
5. **Provoz prostředků a zařízení:** Nařízení vlády č. 378/2001 Sb., kterým se stanoví bližší požadavky na bezpečný provoz a používání strojů, technických zařízení, přístrojů a náradí.
6. **Podrobnější požadavky na pracoviště a pracovní prostředí** jsou dány nařízením vlády č. 101/2005 Sb. Toto nařízení stanoví podmínky, které musí být plněny po dobu provozu pracoviště, a podmínky, které musí být splněny již před uvedením pracoviště, včetně výrobních a pracovních prostředků, do provozu a používání.
7. **Další oblasti:** školení, závodní preventivní péče (zákon č. 258/2000 Sb. v platném znění, atd.), pracovní úrazy.

Dne 1.1. 2007 nabývá účinnosti **zákon č. 309/2006 Sb.**, kterým se upravují další požadavky bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v pracovněprávních vztazích a o zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při činnosti nebo poskytování služeb mimo pracovněprávní vztahy (**zákon o zajištění dalších podmínek bezpečnosti a ochrany zdraví při práci**). Dalšími požadavky bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v pracovněprávních vztazích, tj. předcházení ohrožení života a zdraví; požadavky na pracoviště a pracovní prostředí, výrobní a pracovní prostředky a zařízení, organizaci práce a pracovní postupy a bezpečnostní značky plus se zabývá část první. Zajištěním bezpečnosti a ochrany zdraví při činnosti nebo poskytování služeb mimo pracovněprávní vztahy se zabývá část druhá. Část třetí se zabývá dalšími úkoly zadavatele stavby, jejího zhotovitele, popř. fyzické osoby, která se podílí na zhotovení stavby, a koordinátora bezpečnosti a ochrany zdraví při práci na staveništi.

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ
při sanaci kontaminovaných míst

Dle § 23 tohoto zákona se do vydání prováděcích právních předpisů k provedení § 2 odst. 2, § 4 odst. 2, § 5 odst. 2, § 6 odst. 2 a § 7 odst. 7 tohoto zákona postupuje dle předpisů stávajících, tj. podle:

- a) nařízení vlády č. 362/2005 Sb., o bližších požadavcích na bezpečnost a ochranu zdraví při práci na pracovišti s nebezpečím pádu z výšky nebo do hloubky,
- b) nařízení vlády č. 101/2005 Sb., o podrobnějších požadavcích na pracoviště a pracovní prostředí,
- c) nařízení vlády č. 378/2001 Sb., kterým se stanoví bližší požadavky na bezpečný provoz a používání strojů, technických zařízení, přístrojů a nářadí,
- d) nařízení vlády č. 27/2002 Sb., kterým se stanoví způsob organizace práce a pracovních postupů, které je zaměstnavatel povinen zajistit při práci související s chovem zvířat,
- e) nařízení vlády č. 28/2002 Sb., kterým se stanoví způsob organizace práce a pracovních postupů, které je zaměstnavatel povinen zajistit při práci v lese a na pracovištích obdobného charakteru,
- f) nařízení vlády č. 406/2004 Sb., o bližších požadavcích na zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v prostředí s nebezpečím výbuchu,
- g) nařízení vlády č. 168/2002 Sb., kterým se stanoví způsob organizace práce a pracovních postupů, které je zaměstnavatel povinen zajistit při provozování dopravy dopravními prostředky,
- h) nařízení vlády č. 11/2002 Sb., kterým se stanoví vzhled a umístění bezpečnostních značek a zavedení signálů, ve znění nařízení vlády č. 405/2004 Sb.,
- i) nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci v platném znění.

Mezi další předpisy BOZP patří mj. vyhlášky **Českého úřadu bezpečnosti práce ČÚBP** (od 1.7. 2005 Státní úřad inspekce práce), vyhlášky **Českého báňského úřadu ČBÚ**, **technické normy**, například:

- Vyhláška ČBÚ č. 26/1989 Sb., o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci a bezpečnosti provozu při hornické činnosti a při činnosti prováděné hornickým způsobem na povrchu, v platném znění;
- Vyhláška ČÚBP a ČBÚ č. 324/1990 Sb., o bezpečnosti práce a technických zařízení při stavebních pracích, v platném znění;
- Vyhláška ČBÚ č. 239/1998 Sb., o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci a bezpečnosti provozu při těžbě a úpravě ropy a zemního plynu a při vrtných a geofyzikálních pracích a o změně některých předpisů k zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci a bezpečnosti provozu při hornické činnosti a činnosti prováděné hornickým způsobem, v platném znění;
- Vyhláška ČBÚ č. 447/2002 Sb., o hlášení závažných událostí a nebezpečných stavů, závažných provozních nehod (havárií), závažných pracovních úrazů a poruch technických zařízení;
- ČSN technické normy – například elektrotechnické (ČSN řady 33 2000), nevýbušná elektrická zařízení (ČSN EN 50014), svařování (ČSN třídy 05 0600), apod.

Oblast **požární ochrany (PO)** upravuje zejména zákon č. 133/1985 Sb., o požární ochraně, v platném znění a vyhláška č. 246/2001 Sb. stanovení podmínek požární bezpečnosti a výkonu státního požárního dozoru (vyhláška o požární prevenci). Mezi další vyhlášky patří například vyhláška č. 87/2000 Sb., kterou se stanoví podmínky požární bezpečnosti při svařování a nahřívání živců v tavných nádobách. Mezi základní povinnosti v oblasti PO patří: začlenění organizace, dokumentace PO, školení, preventivní požární prohlídky a vybavení

pracovišť prostředky PO. Členěním provozovaných činností do kategorií podle míry požárního nebezpečí se zabývá § 4 zákona.

Obecně platí, že před zahájením práce s jakýmkoliv činidlem musí být všichni pracovníci podrobně seznámeni s účinky této látky a opatřeními na ochranu zdraví, jak jsou uvedena např. v bezpečnostním listu. Ochranná opatření musí být trvale dodržována. Součástí průkazného školení BOZP musí být seznámení s pravidly vyplývajícími z příslušných právních předpisů (zákony, nařízení vlády, vyhlášky, technické normy), zásadami první pomoci a postupu při úrazech. Dále je nutno všechny zaměstnance seznámit s povinností používání OOPP a těmito je prokazatelně vybavit. Při manipulaci s pevným práškovými činidly musíme počítat i s tím, že může dojít k prašnosti látky. Při skladování (např. některé látky nutno skladovat samostatně) se řídíme pokyny uvedenými v bezpečnostním listu.

7.4.7 Biologické činitele, kaly z anerobního vyhnívání

Dle § 22 nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci v platném znění jsou **biologickými činiteli** všechny **mikroorganismy**, buněčné kultury a endoparaziti, kteří mohou vyvolat infekční onemocnění a alergické nebo toxické projevy. Pod pojmem mikroorganismus se rozumí mikrobiologický objekt buněčný nebo nebuněčný, schopný replikace nebo přenosu genetického materiálu. Pod pojmem buněčná kultura se rozumí buňky pocházející z mnohobuněčného organismu, které rostou in vitro. Biologické činitele se třídí podle míry rizika infekce do níže uvedených 4 skupin, seznam biologických činitelů s jejich zařazením do skupin je uveden v příloze č. 10 nařízení.

- **biologický činitel skupiny 1**, u něhož není pravděpodobné, že by mohl způsobit onemocnění člověka,
- **biologický činitel skupiny 2**, který může způsobit onemocnění člověka a může být nebezpečím pro zaměstnance. Je však nepravděpodobné, že by se rozšířil do prostředí mimo pracoviště. Obvykle je dostupná účinná profylaxe nebo léčba případného onemocnění,
- **biologický činitel skupiny 3**, který může způsobit závažné onemocnění člověka a představuje závažné nebezpečí pro zaměstnance i nebezpečí z hlediska možnosti rozšíření do prostředí mimo pracoviště. Obvykle je dostupná účinná profylaxe nebo léčba případného onemocnění,
- **biologický činitel skupiny 4**, který způsobuje u člověka závažné onemocnění a představuje závažné nebezpečí pro zaměstnance i nebezpečí rozšíření do prostředí mimo pracoviště, přičemž obvykle není dostupná žádná účinná profylaxe nebo léčba případného onemocnění.

Hodnocením zdravotního rizika při práci s biologickými činiteli se zabývá § 23 nařízení:

- Při jakékoliv činnosti, která může být spojena s expozicí zaměstnanců biologickým činitelům, musí být stanovena povaha, míra a doba expozice tak, aby bylo možné zhodnotit veškerá rizika pro zdraví zaměstnanců a rozhodnout o nezbytných opatřeních k ochraně jejich zdraví.
- Při činnostech, které zahrnují expozici několika skupinám biologických činitelů, musí být vyhodnoceno riziko na základě nebezpečí, které představují všechny přítomné biologické činitele, přičemž míru rizika vyjádřenou zařazením práce do kategorie druhé, třetí nebo čtvrté podle zvláštního právního předpisu (vyhláška č. 432/2003 Sb.) určuje nejnebezpečnější činitel.

- *Hodnocení musí být obnovováno vždy, kdykoliv dojde ke změně podmínek, která může mít vliv na expozici zaměstnanců biologickým činitelům.*

*Jestliže z výsledků hodnocení rizika vyplývá, že expozice nebo potenciální expozice se týká biologického činitele **skupiny 1**, není třeba uplatňovat zvláštní specifické požadavky na ochranu zdraví zaměstnance, ale musí být dodržovány obecné požadavky ochrany zdraví při práci (§ 24 odst. 1).*

*Dovoluje-li to povaha činnosti, je nutno se používání nebezpečného biologického činitele **vyhnout a nahradit** ho biologickým činitelem, který podle současného stavu poznání není v podmínkách, v nichž je používán, nebezpečný, případně je méně nebezpečný pro zdraví zaměstnanců (§ 24 odst. 3).*

Pokud z výsledků hodnocení vyplývá, že práce s biologickými činiteli je **spojena s rizikem, musí být expozice zaměstnanců zamezena**. Pokud to není technicky proveditelné, musí být riziko expozice sníženo na úroveň potřebnou k ochraně zdraví zaměstnanců. Za tím účelem se uplatňují v § 24 odst. 4 uvedená opatření k ochraně zdraví zaměstnanců. K základním uvedeným opatřením, nelze-li expozici jiným způsobem snížit, patří používání OOPP, hygienická opatření, minimální počet exponovaných nebo pravděpodobně exponovaných zaměstnanců, úprava pracovních a technických ochranných opatření, apod.

*Zaměstnavatel je povinen opatření k předcházení a omezení rizik souvisejících s používáním biologických činitelů **skupin 2 až 4 předem projednat s příslušným orgánem ochrany veřejného zdraví** (§ 41 odst. 3 zákona č. 258/2000 Sb. v platném znění).*

Nakládání s **kaly z čistíren odpadních vod (ČOV)** podléhá ustanovením zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů, v platném znění. Kaly z ČOV a dalšími biologicky rozložitelnými odpady se zabývá § 32 až § 33b. Neupravený kal je klasifikován jako nebezpečný odpad. Podmínkami použití upravených kalů na zemědělské půdě se zabývá vyhláška č. 382/2001 Sb. Jiné využití kalů, než je jejich aplikace na zemědělskou půdu však v současné době není v ČR přímo legislativně upraveno.

Při aplikaci čistírenských kalů do životního prostředí obecně vznikají dva okruhy potenciálních řetězců zdravotních rizik:

- rizika pro člověka, zvířata a rostliny vyplývající z patogenních a potenciálně patogenních mikroorganismů přítomných v kalu,
- toxicita způsobená akumulací těžkých kovů a dalších nebezpečných, látek v půdě, ze které přecházejí do rostlin, zvířat a lidí.

Pomineme-li rizika, která mohou vznikat vzhledem k vysokému obsahu některých toxických či karcinogenních chemických látek především v kalech z čištění průmyslových odpadních vod, hlavní zdravotní rizika lze specifikovat právě v oblasti **přítomnosti patogenních a potenciálně patogenních mikroorganismů v neupravených čistírenských kalech**. Hodnocením zdravotních rizik spojených s expozicí zaměstnanců biologickým činitelům se zabývají výše diskutované zákonné normy. Obecně je při jiném využívání nebo odstranění kalů z ČOV než ve smyslu vyhlášky č. 382/2001 Sb. nezbytné posoudit, zda kal má nebo nemá nebezpečné vlastnosti a zda je s ním možno nakládat jako s ostatním odpadem nebo s odpadem nebezpečným. V podstatě pokud není kal technologicky upraven **hygienizací** (inaktivace patogenů), má minimálně jednu nebezpečnou vlastnost odpadu, a to infekčnost. Obsahuje s největší pravděpodobností infekční agens a je nebezpečným odpadem ve smyslu zákona č. 185/2001 Sb. v platném znění, tj. dle § 6 odst. 1, písmeno b) smíšen nebo znečištěn některou ze složek uvedených v Seznamu složek, které činí odpad nebezpečným, uvedených

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

v příloze č. 5 zákona (C 35 infekční látky). Vyhláška č. 376/2001 Sb. o hodnocení nebezpečných vlastnostech odpadů, v platném znění stanoví postup vyloučení nebezpečných vlastností odpadů, a tedy i infekčnosti, která se vyskytuje u většiny neupravených kalů produkovaných v ČR. Základním předpokladem vyloučení infekčnosti tedy i zdravotní nezávadnosti kalů z ČOV pro využití jiným způsobem, než je jejich aplikace na zemědělskou půdu pak je důkaz, že technologie čistírny odpadních vod nebo následné úpravy kalů (chemická, fyzikální nebo biologická úprava), vyloučí dostatečným způsobem přítomnost patogenních mikroorganismů (Zimová 2005). *Poznámka: stabilizovaný kal ještě nemusí být hygienizovaný, a naopak.*

V některých případech lze teoreticky postupovat i dle zákona č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky a o změně a doplnění některých zákonů, v platném znění a jeho prováděcích předpisů.

7.4.8 Ostatní

Při likvidaci případných přebytků činidla nebo obalů je nutno postupovat dle zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech v platném znění (nakládání s nebezpečnými odpady), zákona č. 477/2001 Sb. o obalech v platném znění a jejich prováděcích předpisů. Obecně je nutno dodržovat i příslušná ustanovení zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší v platném znění a jeho prováděcích předpisů.

7.5 Použitá literatura

- Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in-situ (2006). [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJGFCHM5W8](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJGFCHM5W8)
- Nietzscheová J. (2006): Sanační technologie z hlediska vodního zákona. Sborník konference „Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, 4. – 5. října 2006, hotel Medlov, ČR, Burkhard J., Halousková O., (Edit.), str. 128
- Zimová M. (2005): Legislativní přístupy k řešení zdravotních a ekologických rizik při nakládání s kaly z ČOV. VODA, elektronický odborný časopis, ročník I, číslo 4/2005

8 Příklady praktického použití v ČR a případové studie

8.1 Příklady aplikace mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace

Provozní testování metody podporované reduktivní dehalogenace (ERD) bylo v ČR poprvé zahájeno okolo roku 2000. Technologie byla použita např. na níže uvedených pěti lokalitách.

Tabulka 8 – Souhrn výsledků aplikace ERD v ČR na vybraných lokalitách

Lokalita	Monroe Hodkovice	ABB Jablonec	Technolen Lomnice	Autodíly Jablonec	Polygraph Blatná
Dominantní kontaminant	TCE	PCE	PCE (30 %) Produkty rozkladu 70 %	TCE	PCE
Koncentrace CIU při zahájení ERD	5 - 200 mg/l	1,5 - 2 mg/l	3 - 10 mg/l	3 - 8 mg/l	5 - 13 mg/l
Limit	10 x krit. C dle MP pro jednotlivé CIU	10 x krit. C dle MP pro jednotlivé CIU	500 µg/l DCE 800 µg/l TCE 1000 µg/l PCE	1000 µg/l suma CIU	1200 µg/l suma CIU
Horninové prostředí	Zahliněné štěrkopísky říční terasy	Žulový masiv překrytý eluvii a navážkami	Hlinitopísčité říční terasa	Žulový masiv překrytý eluvii a navážkami	Žulový masiv překrytý eluvii a navážkami
Propustnost	nízká	střední	nízká	Střední až nízká	střední
Předchozí sanace	Airsparging, Venting, PAL	Čerpání, PAL	9 let čerpání	4 roky čerpání	Čerpání 2 roky, airsparging, venting
Substrát	5% roztok melasy	Syrovátka	Syrovátka	Syrovátka	syrovátka
Způsob aplikace	Ventingové rozvody + aplikační vrty	Vrty 5-14 m	Ventingové rozvody + vrty	Vrty 10 - 17 m	Drenážní systém a vrty
Množství substrátu	4,5 m ³	20 m ³	32 m ³	100 m ³	50 m ³
Plocha zásahu	2850 m ²	600 m ²	2650 m ²	3000 m ²	5000 m ²
% odstranění	97 %	95 %	99 %	90%	93-100 % ohnisko, 74-97 % okraje
Doba zásahu	2 roky	1 rok	1 rok	1,5 roku	1,5 roku
Poznámka	Došlo k imobilizaci Cr ^{VI}	Zásah po reboundingu	Náhrada sanačního čerpání	Pilotní test náhrada čerpání	Pokračuje

Na dvou z uvedených lokalit již byla sanace a posadační monitoring úspěšně ukončeny, na dvou je sanace v provozu s dosažením sanačních limitů na 80% sanované plochy. Na další lokalitě byla ERD testována v rámci pilotního testu, který ověřil úplnou dechloraci a snížení obsahu CIU pod sanační limit v prostoru pilotního testu. Výsledky jednotlivých lokalit jsou stručně shrnuty v tabulce (Tabulka 8), níže jsou podrobněji popsány výsledky z lokality Monroe v Hodkovicích n. Mohelkou a z lokality závodu vyrábějícího automobilové součástky v Jablonci nad Nisou.

Lokalita Monroe v Hodkovicích nad Mohelkou

Kontaminace podzemní vody chlorovanými eteny se nacházela v areálu závodu vyrábějícího autosoučástky. Podloží závodu tvoří kvartérní terasa řeky Mohelky o mocnosti cca 4 m, tvořená hlinitými štěrkopísky s vysokým podílem jílové frakce, překrytá vrstvou navážek o mocnosti 0,5 - 1 m. V podloží terasy se nachází izolátor tvořený křídovým jílovcem, rozvětralým do formy plastického jílu. Propustnost kvartérního kolektoru je nízká, hladina podzemní vody je v hloubce cca 2 m pod terémem.

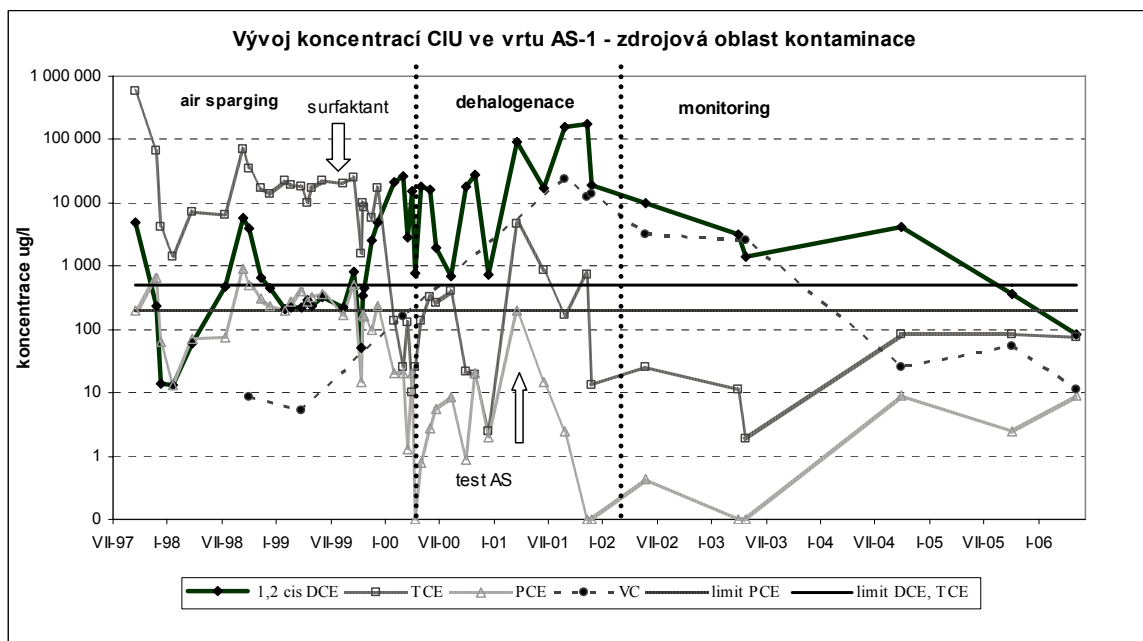
V areálu závodu bylo několik ohnisek kontaminace, z nichž nejvýznamnější bylo v místě bývalé odmašťovny, kde byly detekovány koncentrace TCE (primární polutant na lokalitě, používáno 20 let, PCE bylo používáno pouze 4 roky) ve výši až 500 mg/l. Sanace lokality byla zahájena v roce 1997 pomocí air spargingu (AS) v kombinaci s ventingem. Tato technologie odstranila cca 200 kg CIU, ale dosáhla limitu účinnosti na vyšších koncentracích, než byl sanační limit lokality (10x C, viz Obrázek 6). AS byl intenzifikován zasáknutím biodegradabilního surfaktantu s cílem zvýšit uvolňování CIU sorbovaných na zeminu do podzemní vody. Díky cyklickému provozu AS došlo zřejmě při degradaci surfaktantu k přechodu do částečné anaerobie a kontaminant rozpuštěný v podzemní vodě byl transformován na cis-1,2-DCE (Obrázek 6). Proto byla v roce 2000 změněna sanační technologie na ERD, která byla podporována cyklickým zasakováním 5% vodného roztoku melasy po dobu 18 měsíců. Jako poslední dávka byly zasáknuty 4 m³ syrovátky. Na obrázku níže je uveden průběh dehalogenace ve vrtu AS-1, který reprezentuje zdrojovou zónu kontaminace.

Koncentrace cis-1,2-DCE byly při zahájení ERD 20 mg/l, ale později vystoupaly až na 120 mg/l a koncentrace vinylchloridu byly vyšší než 10 mg/l. V kolektoru však byla detekována i přítomnost etylenu pomocí detekčních trubiček Draeger (měření ve vzduchu stripujícím vzorek podzemní vody v promývačce) v koncentracích 0,1-0,3 ppm. Nešlo tedy o případ stagnace dechlorace na toxických meziproduktech, ale nárůst dceřiných chloroetenů byl zřejmě způsoben desorpcí kontaminace ze zeminy a kinetickou disparitou dechlorace – TCE a PCE desorbované ze zeminy byly dechlorovány rychleji, než dceřiné CIU, a proto byly detekovány v podzemní vodě pouze v nízkých koncentracích. Dehalorespirace TCE a PCE je energeticky výhodnější než u níže chlorovaných ethenů a proto probíhá rychleji (Henry, 2004). Přítomnost větších obsahů TCE a PCE potvrdilo i pokusné obnovení air spargingu, jehož cílem bylo ověřit možnost aerobního odbourání cis DCE a VC. Po pokusném spuštění AS v únoru 2001 došlo k výraznému nárůstu koncentrací TCE a PCE v podzemní vodě – nejpravděpodobnější příčinou je zastavení anaerobních procesů dotací kyslíku, který je pro anaerobní mikroorganismy toxický. Po zastavení dechlorace nebyl TCE a PCE desorbovaný ze zeminy odbouráván, a proto byl zjištěn zvýšený obsah těchto látek v podzemní vodě. Po tomto zjištění byl AS zastaven a po zbylou dobu byla sanace provozována v anaerobním režimu. Dehalogenace pokračovala v kolektoru minimálně 1 rok po skončení aplikace substrátu. Při monitoringu v letech 2004-2006 byl zaznamenán mírný rebounding TCE a PCE

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

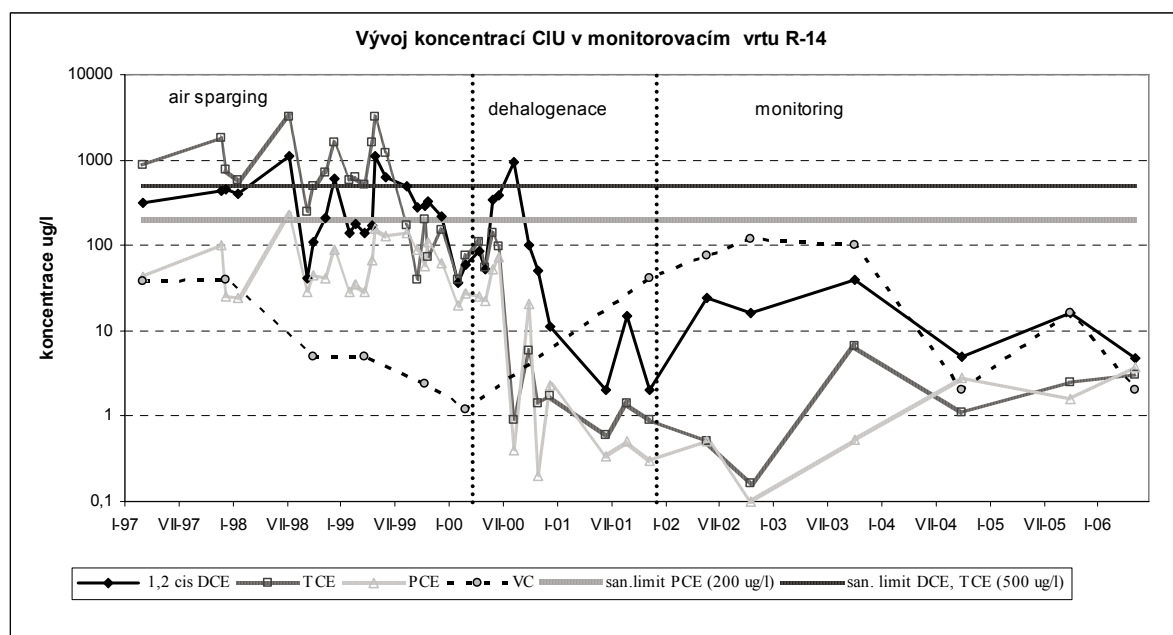
v důsledku zastavení dechlorace po vyčerpání substrátu, ale nedošlo k překročení sanačních limitů – koncentrace zůstaly řádově nižší než sanační limit.

Obrázek 6 – Lokalita Monroe v Hodkovicích nad Mohelkou vrt AS-1



Obrázek 7 znázorňuje obsahy CIU na okraji zdrojové oblasti v monitorovacím vrtu R-14, který monitoroval výstupní obsahy kontaminantu ze zdrojové zóny ve směru proudění podzemní vody. Vrt R-14 je od nejbližších sanačních vrtů vzdálen 5, resp. 20 m a rychlost proudění podzemní vody je odhadnuta v této oblasti závodu na 10 m/rok.

Obrázek 7 – Lokalita Monroe v Hodkovicích nad Mohelkou vrt R-14



Vliv sanace AS se na kvalitě podzemní vody v monitorovacím vrtu R-14 výrazněji projevil po dvou letech sanace, nicméně po zahájení dechlorace nastal mírný rebounding

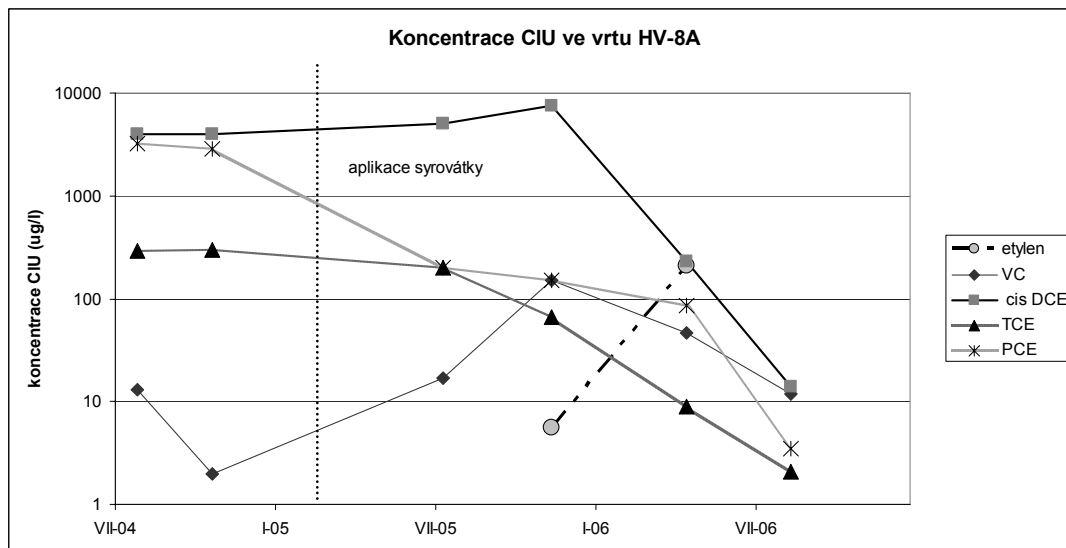
a podzemní voda vystupující z ohniska vykazovala změny v poměru CIU charakteristické pro proces reduktivní dechlorace až do roku 2003 (koncentrace CIU však byly výrazně nižší než sanační limit). V období 2004 - 2006 došlo ke stabilizaci znečištění a koncentrace jednotlivých CIU byly v rozmezí 1 – 12 µg/l. Použití ERD na lokalitě tak vedlo k ukončení sanace, dosažení sanačních limitů a zbytková kontaminace je o jeden až dva řády nižší než původní sanační limity. V průběhu dechlorace byly také pozorovány poklesy obsahu Cr^{VI} ve vrtu R-14 z 0,4 mg/l pod 0,005 mg/l. K poklesu došlo 6 měsíců po zahájení ERD a po dobu 5 let monitoringu nebyla zjištěna koncentrace vyšší než 0,005 mg/l.

Lokalita závodu na autodíly, Jablonec nad. Nisou

Lokalita závodu v Jablonci nad Nisou, produkujícího automobilové součástky, byla také kontaminována směsí TCE a PCE. Horninové prostředí lokality je tvořeno jizersko-krkonošským žulovým masivem, překrytým vrstvou eluvií, svahových hlín a navážek. Na eluvia je vázán mělký kolektor podzemní vody, který komunikuje s hlubším oběhem v puklinách masivu, propustnost kolektoru je nízká.

Na lokalitě bylo dva roky provozováno sanační čerpání, při kterém bylo odstraněno cca 500 kg CIU. Zvolená sanační technologie ale nebyla schopna dosáhnout sanačních limitů (1 mg/l sumy CIU). Proto byl navržen pilotní test ERD, který proběhl v letech 2004 - 2006. Jako substrát pro stimulaci ERD byla použita mléčárenská syrovátka, aplikace probíhala po dobu 12 měsíců. Po 12 měsících byl ve vrtech zaznamenán intenzivní průběh dechlorace s vývojem etylenu (Obrázek 8, Obrázek 9) a poklesem celkových obsahů chloroetenů ve vrtech (Obrázek 10). Pilotní test potvrdil, že aplikace ERD je metoda, která je na lokalitě efektivnější než sanační čerpání a její aplikací bude pravděpodobně možné dosáhnout sanačních limitů.

Obrázek 8 – Lokalita Jablonec nad Nisou vrt HV-8A



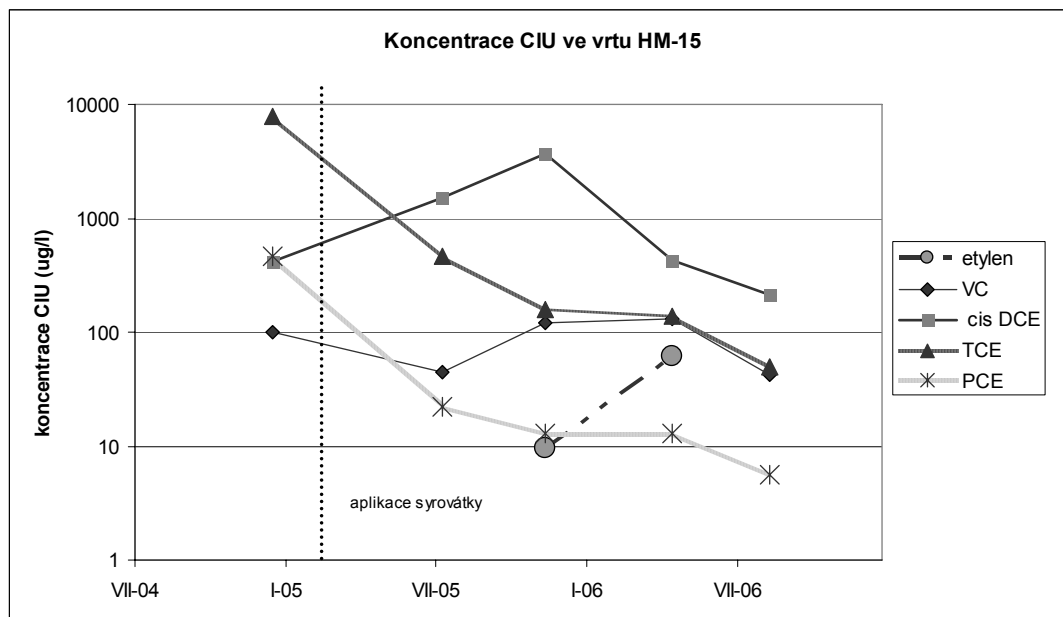
8.2 Příklad aplikace biologické stabilizace TK in situ

Společnost KAP, s.r.o., Praha aplikovala v letech 2000 - 2002 metodu stabilizace Cr^{VI} redukcí na 1 lokalitě. Na lokalitě byly aplikovány dva zdroje snadno rozložitelných organických látek – syrovátka a melasa. Do horninového prostředí se během 18 měsíců

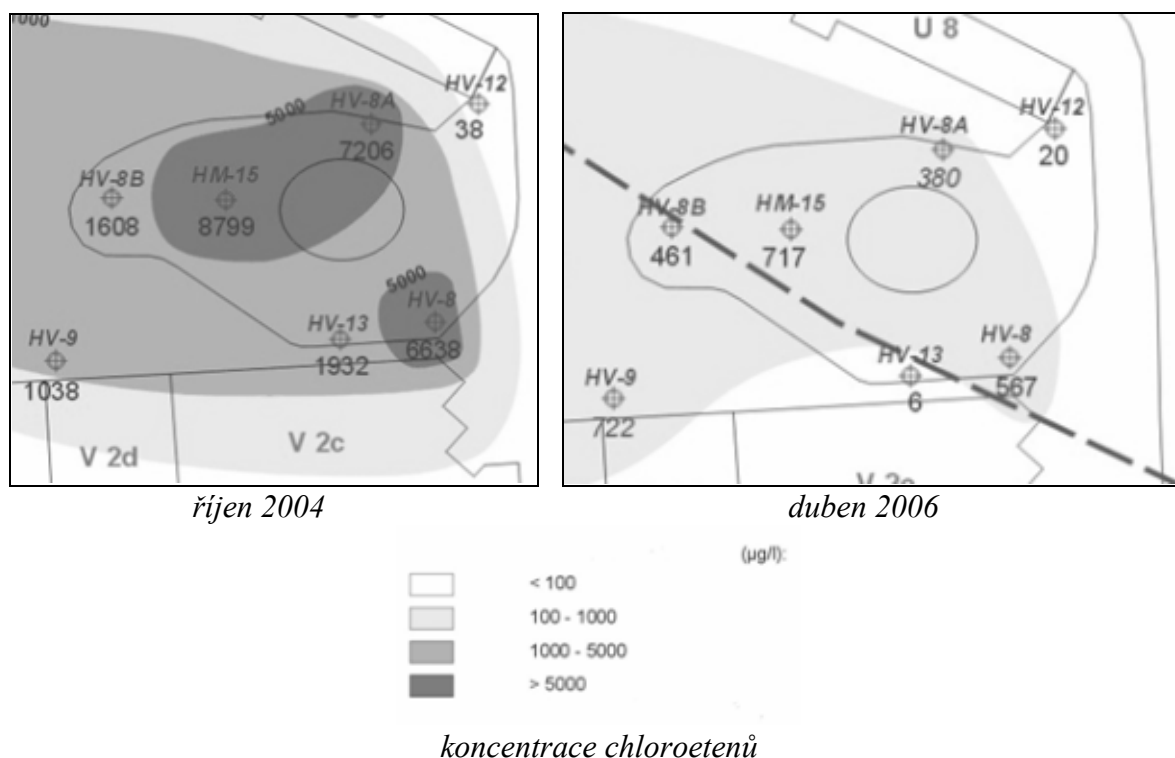
Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

(červen 2000 – listopad 2001) sítí air spargingových vrtů infiltrovalo 60 m³ roztoku melasy a 4 m³ syrovátky.

Obrázek 9 – Lokalita Jablonec nad Nisou vrt HM-15



Obrázek 10 – Lokalita Jablonec nad Nisou, změny v celkovém obsahu chloroetenů v podzemní vodě (sanační limit 1 mg/l sumy CIU)



Po přechodu zvodně do reduktivních podmínek došlo během čtyř měsíců po zavedení substrátu k redukci šestimocného chromu na trojmocný. Trojmocný chrom se silněji sorbuje a tvoří málo rozpustné sraženiny, což vede k výraznému snížení koncentrací celkového

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ
při sanaci kontaminovaných míst

i šestimocného chromu v podzemní vodě (Tabulka 9). Snížení koncentrací chromu v podzemní vodě je trvalé a bylo ověřeno i tři roky po ukončení aplikace substrátu.

Tabulka 9 – Biologická stabilizace TK in situ, koncentrace chromu v podzemní vodě

Vrt	datum odběru	Cr (mg/l)	Cr VI (mg/l)
R-14	4.3.1997	0,42	0,21
R-14	11.12.1997	0,12	0,08
R-14	19.3.1998	0,21	0,21
R-14	5.10.1998	0,41	0,39
R-14	30.3.1999	0,7	0,68
R-14	19.10.1999	0,4	0,4
R-14	8.3.2000	0,22	0,22
R-14*	19.12.2000	<0,005	<0,005
R-14	21.3.2001	<0,005	<0,005
R-14	19.3.2002	<0,005	<0,005
R-14	21.10.2003	<0,005	<0,005
R-14	19.10.2004	<0,005	<0,005
R-15	4.3.1997	0,220	0,140
R-15	11.12.1997	0,160	0,110
R-15	19.3.1998	0,220	0,220
R-15	6.10.1998	0,290	0,220
R-15	30.3.1999	0,120	0,120
R-15	8.3.2000	0,047	0,045
R-15*	19.12.2000	<0,005	<0,005
R-15	12.3.2002	<0,005	<0,005
R-15	21.10.2003	<0,005	<0,005
R-15	19.10.2004	<0,005	<0,005

* reduktivní dehalogenace zahájena 06/2000

8.3 Příklad aplikace redukční stabilizace TK

V důsledku úniku vod s obsahem Cr(VI) došlo v areálu průmyslového podniku ke kontaminaci podzemních vod vázaných na eluvium a navětralé skalní podloží tvořené žulou. Koncentrace Cr(VI) v podzemní vodě dosáhla v ohnisku znečištění až 2700 mg/l. Laboratorními kolonovými zkouškami a ekonomicko-technickou studií byla jako vhodná sanační metoda navržena technologie in situ chemická redukce s použitím dithioničitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) jako redukčního činidla. Jako alternativní metody byly kolonovými zkouškami testovány promývání (sanační čerpání) a in situ chemická redukce s použitím pyrosiřičitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Vybraná technologie byla v další etapě testována poloprovozní zkouškou metodou „push-and-pull“ a následně provozně aplikována ve zdrojové oblasti znečištění.

Provozní sanační zásah ve zdrojové oblasti znečištění (50 m x 25 m) představoval vsak redukčního roztoku do sítě 24 vsakovacích objektů (vsakovací vrty a šachtice). Redukční roztok tvořil dithioničitan sodný (10 g/l) a pH pufr (směs K_2CO_3 a KHCO_3). Cílem sanačního zásahu ve zdrojové oblasti znečištění je dosáhnout zbytkové koncentrace v podzemní vodě Cr(VI) 20 mg/l a $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ 25 mg/l.

Systém vsaku byl volen tak, aby bylo zabráněno zaplavení již vyčištěného horninového prostředí kontaminovanou podzemní vodou z oblasti proti proudu. Proto byla

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

síť vsakovacích vrtů rozdělena na 8 řad orientovaných kolmo na směr proudění podzemní vody. Každá řada se sestávala z 1 až 4 vsakovacích objektů. Hlavní vsakovací fáze začala vsakem do řady umístěné nejvýše proti směru proudění podzemní vody a pokračovala další řadou umístěnou ve směru proudění (Obrázek 11). Na základě výsledků monitoringu prováděného po dokončení hlavní vsakovací fáze vsaku, je plánována doplňková vsakovací fáze v místech, kde nedošlo k dostatečné redukci Cr^{VI} .

Pro zabránění šíření kontaminované podzemní vody během vsakování redukčního roztoku mimo sanovanou oblast a pro lepší distribuci redukčního roztoku, bylo prováděno sanační čerpání z 6 vrtů umístěných podél spodního okraje zdrojové zóny (ve smyslu hydraulického spádu podzemních vod) i ve vlastním ohnisku.

Obrázek 11 – Redukční stabilizace TK in situ, schéma zásaku redukčního roztoku



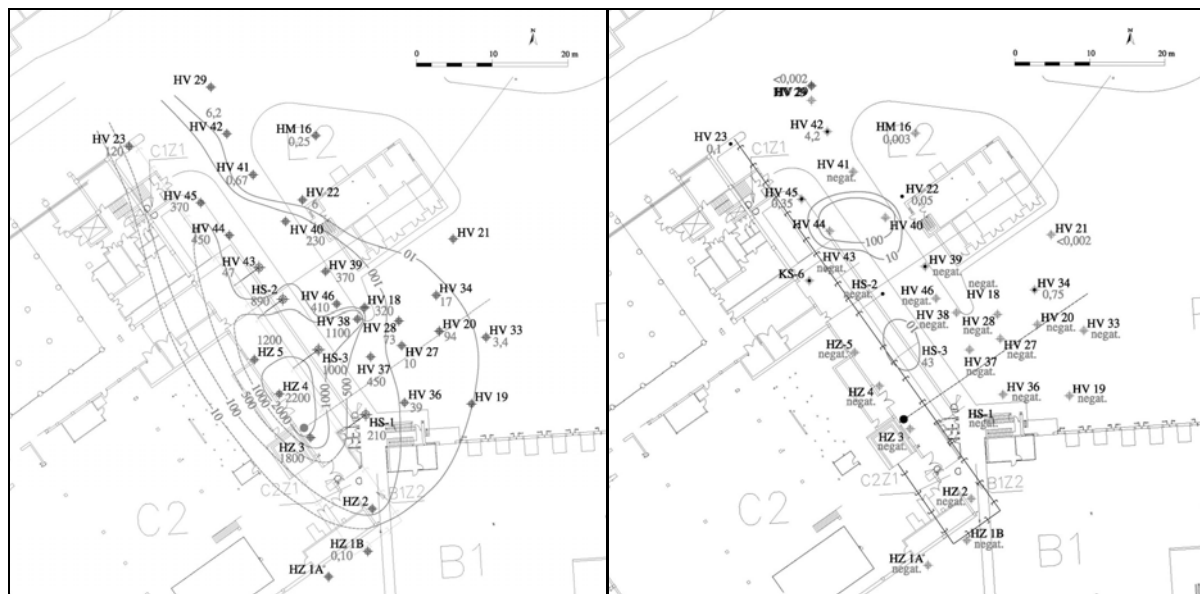
V rámci hlavní vsakovací fáze bylo zasáknuto 645 m^3 roztoku a 166 m^3 čisté vody. Pro doplňkovou vsakovací fázi je navrženo dalších 15% množství uvažovaného pro hlavní fázi. Hlavní vsakovací fáze trvala 49 dní.

Účinnost sanačního zásahu byla v průběhu hlavní vsakovací fáze sledována kvalitativním stanovením obsahu Cr^{VI} v podzemní vodě reakcí na difenyl-karbazid a ve vybraných vrtech rovněž kvantitativním laboratorním stanovením. Na dalším obrázku (Obrázek 12) je znázorněn rozsah znečištění podzemních vod hexavalentním chromem před zahájením hlavní vsakovací fáze a po jejím ukončení. Z porovnání obou obrázků je zřejmé, že

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

dosavadní aplikace redukčního roztoku vedla k výraznému poklesu obsahu Cr^{VI} v podzemní vodě v převážné části zdrojové oblasti. V centrální části a při sz okraji zůstaly dílčí plochy zvýšených obsahů Cr^{VI} v podzemní vodě pravděpodobně v důsledku nedostatečné distribuce roztoku v horninovém prostředí. Lze předpokládat, že může dojít k dalšímu nárůstu obsahů Cr^{VI} vyvolaném desorpcí hexavalentního chromu nebo jeho difuzí z málo propustných zón. Do těchto oblastí bude soustředěna doplňovací vsakovací fáze.

Obrázek 12 – Redukční stabilizace TK in situ, rozsah znečištění podzemních vod hexavalentním chromem před zahájením hlavní vsakovací fáze (vlevo) a k 21.9.2006 (vpravo), po ukončení hlavní vsakovací fáze



8.4 Příklad aplikace reduktivní dehalogenace pomocí nano- Fe^0

Úvod

Text prezentuje data získaná z laboratorních zkoušek a ze dvou po geologické stránce odlišných lokalit v ČR a na Slovensku. V případě terénních zkoušek se jedná o pilotní aplikaci nanočástic v rámci sanačního zásahu v předpolí ohniska znečištění na lokalitě Kuřívody (puklino-průlinové prostředí pískovců, dále jen Lokalita č. 1). Příspěvek ukazuje výsledky 12 ti - měsíčního postaplikačního monitoringu. Ve druhém případě se jedná o pilotní aplikaci nanočástic v rámci sanačního zásahu na lokalitě Piešťany (vysoce propustné průlinové prostředí šterkopísků údolní nivy s extrémně vysokými rychlostmi proudění podzemní vody, dále jen Lokalita č. 2). Prezentace ukazuje výsledky šestiměsíčního postaplikačního monitoringu.

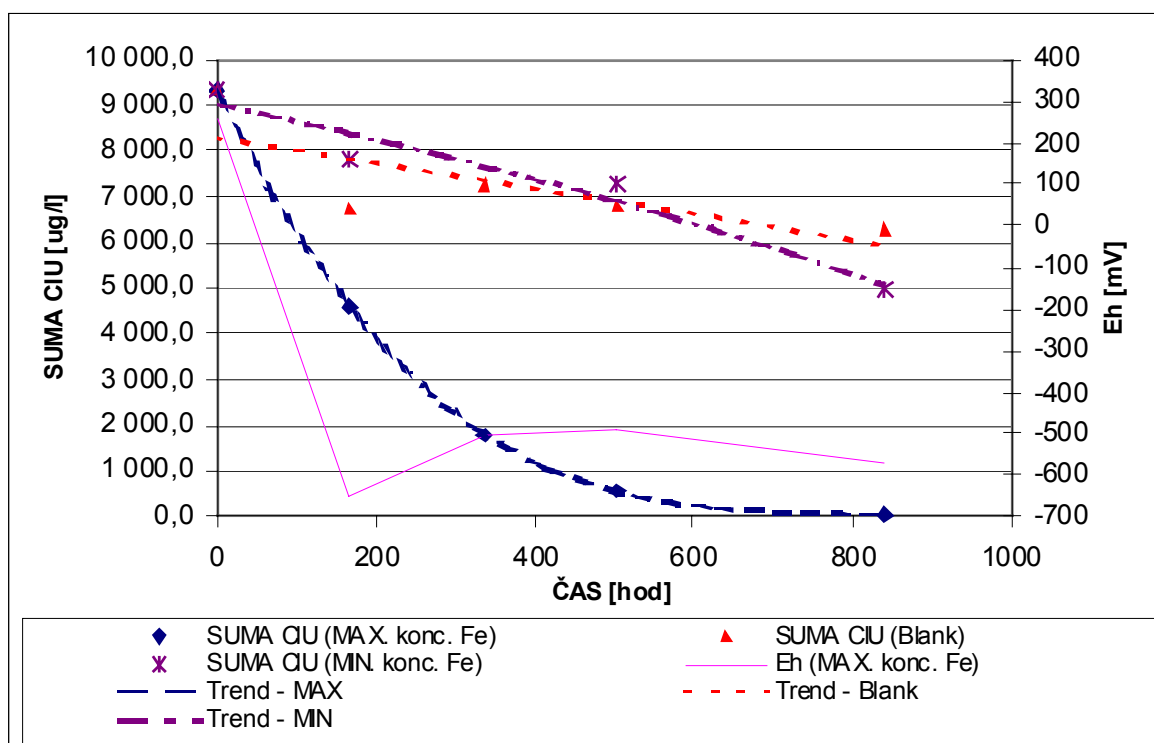
Laboratorní zkoušky

Laboratorní zkoušky jsou prováděny s cílem ověřit reaktivní a transportní vlastnosti použitých materiálů. Reaktivní vlastnosti nanočástic jsou ověřovány pomocí vsádkových laboratorních testů. Transportní vlastnosti nanočástic jsou laboratorně studovány na kolonách. Pro dimenzování terénních pilotních zkoušek je třeba znát především reaktivní vlastnosti použitých nanočástic. Znalost tohoto parametru vede především k upřesnění spotřeby nanočástic, a tím i k odhadu potřebného množství nanočástic. Je známo, že nanočástice mohou reagovat nejen s cílovými kontaminujícími látkami, ale reagují konkurenčně

i s dalšími organickými a anorganickými látkami v horninovém prostředí. Všechny tyto reakce ovlivňují spotřebu nanočástic a je proto velmi důležité v maximální možné míře simulovat podmínky panující v horninovém prostředí (provádět laboratorní zkoušky na vzorcích podzemní vody a horniny, pokud možno čerstvě odebraných na lokalitě, při zachování anaerobních podmínek testů).

Laboratorní testy byly prováděny pouze s podzemní vodou a horninovým materiálem Lokality č.1. Následující obrázek ukazuje kinetický průběh koncentrací chlorovaných uhlovodíků v sumě slepého vzorku a vzorků podzemní vody se zeminou, do nichž byly nadávkovány dvě různé koncentrace elementárního nanoželeza.

Obrázek 13 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano- Fe^0 , laboratorní test lokalita 1, kinetický průběh koncentrací chlorovaných uhlovodíků)

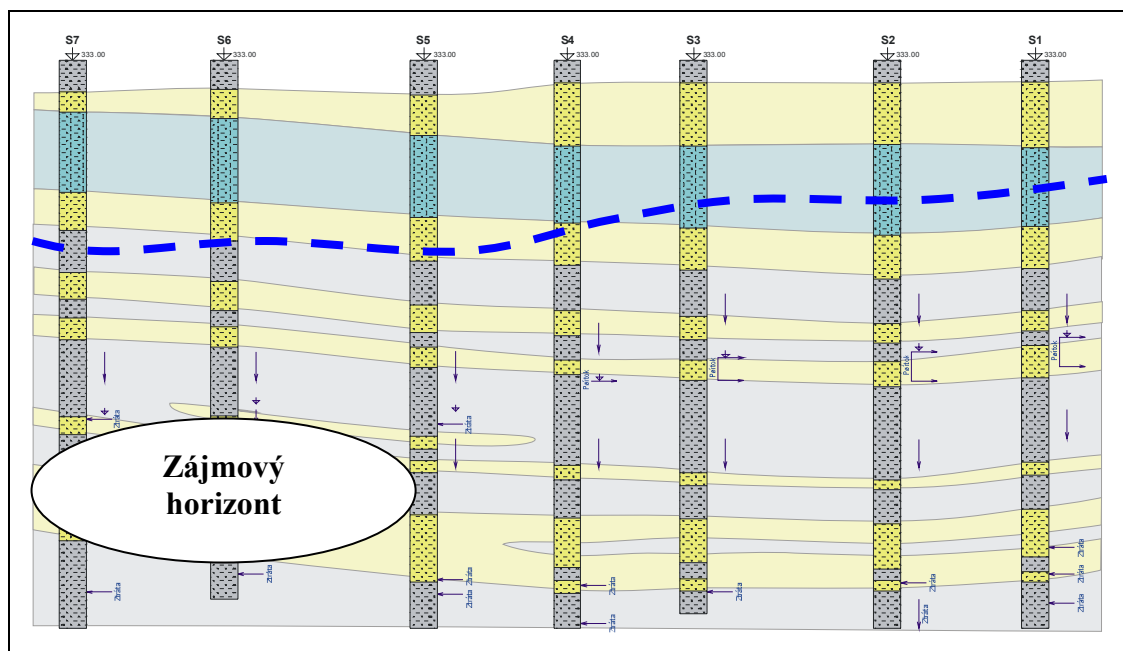


V případě nízké koncentrace Fe^0 v počátečních fázích dochází pouze k relativně malému poklesu koncentrací CIU. Výraznější pokles chlorovaných uhlovodíků oproti slepému vzorku je zaznamenán až v závěrečné fázi laboratorní zkoušky. Tento vývoj souvisí se změnami ve složení směsi chlorovaných uhlovodíků. Obecně při reduktivní dechloraci s využitím nanočástic elementárního železa dochází jednak k beta-transformaci chlorovaných uhlovodíků přímo až na koncový produkt a jednak k postupnému sekvenčnímu rozkladu chlorovaných ethenů. Při nízkých koncentracích Fe^0 převažuje právě sekvenční rozklad, kdy v koncové fázi laboratorního testu je odbouráván nejobtížněji rozložitelný cis-1,2-DCE (c-DCE). Protikladem tomuto vývoji byl vzorek s vyšší koncentrací Fe^0 . V tomto případě lze předpokládat cca 90% podíl přímé beta-transformace CIU oproti 10% sekvenčního rozkladu. Vývoj redox-potenciálu v počátečních fázích testu úzce souvisí s přítomností zbytkového rozpuštěného kyslíku ve studovaném vzorku vody, později pak s přítomností dalších anorganických komponent, ovlivňujících oxidačně redukční podmínky. Průběh reakcí ve vzorku s nízkou koncentrací elementárního železa představuje průběh dechlorace při okraji dosahu sanačního systému. Z obrázku je zřejmé, že při zachování stávající rychlosti

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

dechlorace (ve skutečnosti bude tato rychlost postupně klesat) by bylo třeba pro dosažení cílového parametru sanace (2,5 mg/l) minimálně 170 dní (5,5 měsíců). Minimálně na toto období je třeba plánovat terénní pilotní zkoušky. Ze spotřeby nanočástic a z bilance množství kontaminované podzemní vody lze odhadnout množství nanočástic pro aplikaci.

Obrázek 14 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe⁰, litologický profil lokalita 1



Po litologické stránce se v celém profilu jedná o prostředí turonských pískovců. Z výše uvedeného obrázku je zřejmá výrazná vrstevnatost horninového prostředí, která se obdobným způsobem projevuje i po hydrogeologické stránce. Mimo propustnější polohy (pravděpodobně průlinově propustné - znázorněné světlejší barvou) proudí podzemní voda i otevřenými puklinami. Zřejmě jsou rovněž přítoky i ztráta vody ve vrtech. Pro celou lokalitu je typické relativně pomalé proudění v řádech jednotek cm/den. Ve vertikálním směru má podzemní voda tendenci odtékat směrem dolů.

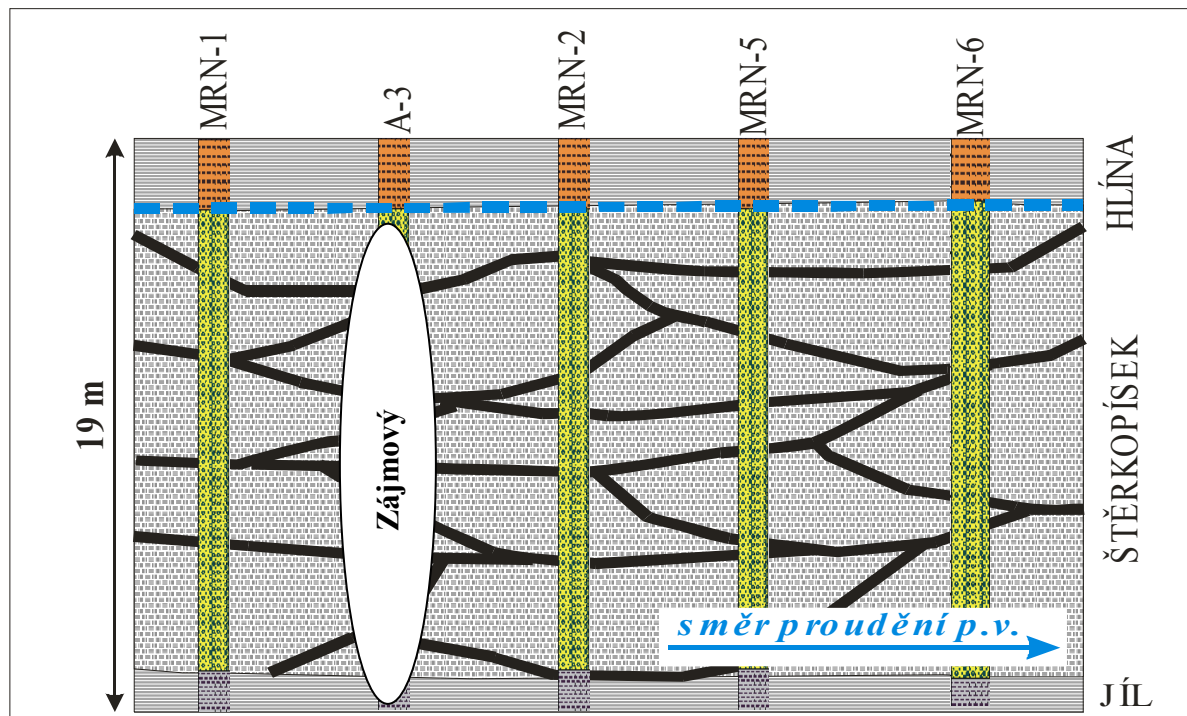
Lokalita č. 2 má poněkud odlišnou geologickou stavbu, která je zřejmá z obrázku dále v textu (Obrázek 15). Jedná se o kvartérní, velmi dobře propustné fluvialní, terasovité sedimenty (písky a štěrkopísky). Prostředí je zde nepravidelně vrstevnaté, jednotlivé propustnější, či méně propustné polohy jsou pouze lokálního charakteru. Na lokalitě převažuje horizontální či horizontálně sestupné proudění podzemní vody. Byly změřeny mimořádně vysoké rychlosti proudění, které se v místech aplikace nanočástic pohybovaly v řádech jednotek m/den.

Aplikace nanočástic

V případě obou lokalit byl použit totožný systém přípravy a dávkování nanočástic. Principem systému přípravy a dávkování nanočástic je vytvořit anaerobní podmínky pro infiltraci a zajistit takovou suspenzi s koncentrací nanočástic, která bude garantovat úspěšnou penetraci injektovaného materiálu do horninového prostředí. Vlastní řešení a průběh aplikace nanočástic je zásadním krokem pro zajištění nejvhodnějších podmínek reduktivní dechlorace.

V obou případech bylo dávkováno jednorázově přibližně stejné množství nanočástic (20 kg). Na lokalitě č. 1 byl předpoklad vysokých koncentrací a relativně málo zvodněného systému. Lokalita č. 2 naopak představovala relativně málo kontaminované prostředí s velkým množstvím protékající vody.

Obrázek 15 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe⁰, litologický profil lokalita 2



Monitoring

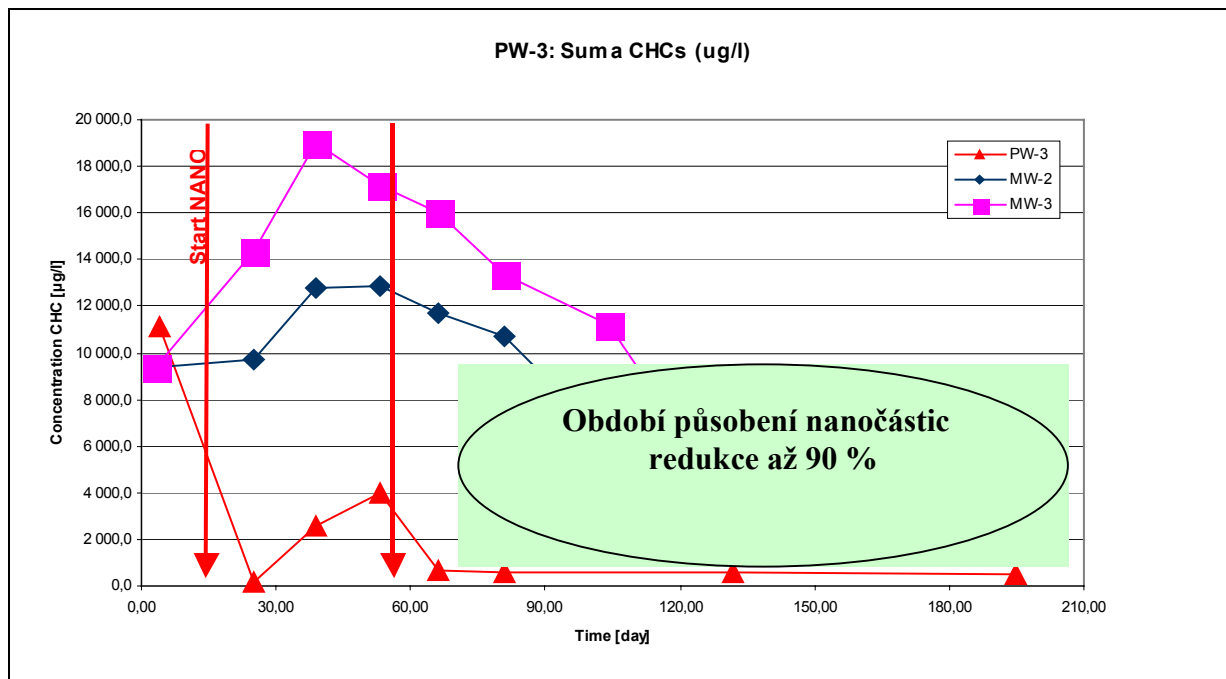
Základem kvalitního monitoringu pilotních testů je správně navržený monitorovací systém, který by měl vycházet se směřů a rychlosti proudění podzemní vody a z litologické stavby horninového prostředí. V případě Lokality č. 1 byl vytvořen jednoúrovňový systém, který se sestával z jednoho aplikačního a tří monitorovacích vrtů. V případě Lokality č. 2 byl vytvořen dvojúrovňový systém, který se sestával z jednoho aplikačního a šesti monitorovacích vrtů. V rámci monitoringu byly na obou lokalitách sledovány veškeré anorganické parametry (ÚCHR – úplný/úhrnný chemický rozbor), měřeny fyzikálně-chemické parametry a sledovány koncentrace zájmových kontaminantů.

Výsledek monitoringu koncentrací CIU v podzemní vodě Lokality č. 1 je zřejmý z obrázku dále v textu (Obrázek 16). Je patrné, že reakce v aplikačním vrtu (PW-3) byla téměř okamžitá (již během aplikace) na rozdíl od monitorovacích objektů. Ze stopovacích zkoušek vyplývá, že doběhová doba mezi aplikačním a monitorovacím vrtem MW-3 je za přirozeného stavu proudění podzemní vody cca 1 měsíc. Je laboratorně prokázáno, že při počáteční koncentraci CIU v podzemní vodě 15 mg/l je zapotřebí cca 9 měsíců pro dosažení cílových parametrů sanace (2,5 mg/l). V případě zájmového území byl pokles koncentrací pozorován po dobu 6 měsíců, přičemž v aplikačním i monitorovacích vrtech bylo dosaženo minimálních koncentrací CIU: 526 mg/l v aplikačním vrtu PW-3 a 1600 mg/l v monitorovacím vrtu MW-3. V aplikačním vrtu byl pozorován téměř okamžitý pokles koncentrací CIU. Zpomalení prudkého klesajícího trendu koncentrací CIU v monitorovacích vrtech bylo pozorováno po cca 3 měsících od aplikace nanočástic. Obdobný vývoj jako v monitorovacím vrtu MW-3

Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

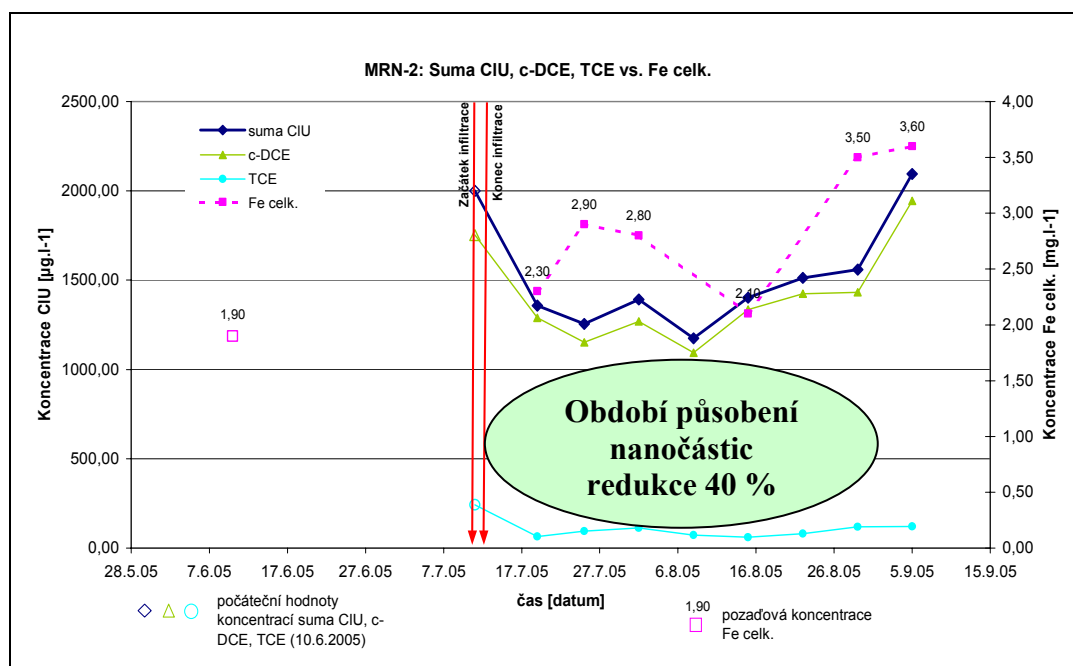
(vzdáleném 3 m od aplikačního vrtu) je pozorován vrtem MW-19 (posunutém o další 3 m dále ve směru proudění), avšak se zpožděním 3 měsíců.

Obrázek 16 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe⁰, monitoring koncentrací CIU v podzemní vodě, lokalita 1, aplikační vrt PW-3



Výsledek monitoringu koncentrací CIU v podzemní vodě Lokality č. 2 (monitorovací objekt vzdálený 3 m od aplikačního vrtu) je zřejmý z následujícího obrázku:

Obrázek 17 – Reduktivní dehalogenace pomocí nano-Fe⁰, monitoring koncentrací CIU v podzemní vodě, lokalita 2, monitorovací vrt MRN-2 vzdálený 3 m od místa aplikace



Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst

Obdobný průběh koncentračních křivek sumy CIU jako u aplikačního vrtu byl získán z provedených analýz podzemní vody z některých dalších monitorovacích vrtů situovaných dále ve směru proudění. V případě monitorovacích vrtů MRN-1 a MRN-2 (vzdálených 3 a 6 m od aplikačního vrtu A-3) dochází v časovém intervalu 14 dní od ukončení aplikace nanočástic k prudšímu poklesu koncentrace z cca 2000 µg/l na 1200 µg/l. Během následujících 14 dní setrvává koncentrace CIU přibližně konstantní. V dalším časovém období lze pozorovat nárůst koncentrace až téměř na původní hodnoty okolo 2000 µg/l.

Z provedených analýz bylo zjištěno, že ve vzorcích podzemní vody odebraných z vrtu MRN-2 je c-DCE zastoupen průměrně 93 % v celkové sumě CIU, (zbylá procenta tvoří z převážné části opět TCE). Z tohoto důvodu i koncentrační křivky cis-1,2-DCE (c-DCE) a sumy CIU mají téměř totožný průběh. Z výše uvedeného obrázku (vrt MRN-2) je dále patrné, že ke konci sledovaného období dochází ke zpětnému nárůstu koncentrace sumy CIU. Naměřené koncentrace Fe celk. se po celou dobu monitoringu pohybovaly nad požadovými koncentracemi (1,9 mg/l v okolí aplikačního vrtu). Stejně jako tomu bylo v případě aplikačního vrtu lze u MRN-2 vysvětlit opětovný nárůst CIU v září 2005 postupným vymýváním a pasivací nanočástic. Určité změny byly zaznamenány i u koncentrací TCE. Pro jeho nízké obsahy však tyto změny nebyly podstatné pro vlastní průběh dechlorace. Poslední kolo monitoringu potvrdilo ustálené, avšak stále nižší koncentrace CIU, než byly prokázány vstupním monitoringem. Trvale zvýšené koncentrace Cl^- mohou nasvědčovat o stále probíhajících procesech reduktivní dechlorace.

Závěr

Jak ukázaly výsledky, pouze v případě lokality č. 1 se podařilo pilotními testy nadávkovat přibližně optimální množství nanočástic. V obou případech jsou však dosažené výsledky postačující pro provedení návrhu sanačního systému a pro odhad množství potřebného materiálu na vyčištění jednotkového množství podzemní vody. V současnosti není v ČR známa lokalita, na níž by byl realizován sanační zásah s využitím nanočástic v plném měřítku.

9 Seznam použitých zkratk

ADR	mezinárodní předpis pro přepravu nebezpečného zboží po silnici
AS	air sparing
BES	bromoethanosulfonát, inhibitor methanogeneze
BOZP	bezpečnost a ochrana zdraví při práci
CIU	chlorované uhlovodíky (alifatické)
CN	kyanidy
COTIF	úmluva o mezinárodní železniční přepravě
Cr(III), Cr ^{III}	třímocný chrom
Cr(VI), Cr ^{VI}	šestimocný chrom
DCE	dichlorethylen
DNAPL	nerozpustné (relativně málo rozpustné) kapalné kontaminanty těžší než voda
DOC	rozpuštěný organický uhlík
Eh	oxidačně-redukční (redoxní) potenciál po přepočtení vzhledem k vodíkové elektrodě
ERD	podporovaná biologická reduktivní dehalogenace
Fe ⁰ , Fe ⁰	nulamocné (elementární) železo
CHSK _{Cr}	chemická spotřeba kyslíku (stanovená dichromanem draselným)
IRZ	reaktivní zóna – bioreaktor in situ
KST	kombinované sanační technologie
MIP	membránová kontinuální detekce
MP	metodický pokyn MŽP z roku 1996 – kritéria znečištění zemin a podzemní vody (Zpravidaj MŽP 8/1996)
NAPL	nerozpustné (relativně málo rozpustné) kapalné kontaminanty
NPK-P	nejvyšší přípustné koncentrace chemických látek v pracovním ovzduší
OOPP	osobní ochranné pracovní prostředky
ORP	oxidačně-redukční (redoxní) potenciál měřený např. Ag/AgCl sondou
PCE	perchlorethylen (tetrachlorethylen)
PEL	přípustné expoziční limity chemických látek (v pracovním ovzduší)
PO	požární ochrana
RID	předpis pro přepravu nebezpečného zboží po železnici
ROI	„radius of influence“ – poloměr dosahu aplikačních vrtů
TCE	trichlorethylen
TK	těžké kovy
TOC	celkový organický uhlík
ÚCHR	úhrnný chemický rozbor
VC	vinylchlorid (chlorethylen)
ZCHR	základní chemický rozbor