

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Metody remediace půdy kontaminované ropnými  
deriváty**

**Bakalářská práce**

**Autor práce: Kamila Pavková**

**Obor studia: Zahradní a krajinářské úpravy**

**Vedoucí práce: prof. Ing. Jiřina Száková, CSc.**

© 2017 ČZU v Praze

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Metody remediace půdy kontaminované ropnými deriváty" jsem vypracoval(a) samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor(ka) uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 18. 4. 2017

---

### **Poděkování**

Ráda bych zde poděkovala vedoucí bakalářské práce, prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc. a Jitce Pavkové za jejich rady a čas, který mi věnovaly při řešení dané problematiky. V neposlední řadě také děkuji všem respondentům, kteří mi poskytli potřebné informace.

# Metody remediace půdy kontaminované ropnými deriváty

## Souhrn

Jako příklad precizního postupu při remediaci půdy kontaminované ropnými látkami byl vybrán remediační postup v areálu leteckých pohonných hmot (ALPH), který patří k letecké základně v Čáslavi. Na této lokalitě byla připravena propracovaná sanační technologie, která měla snížit úroveň kontaminace dané oblasti ropnými uhlovodíky, a také zabránit průniku těchto látek do podzemních vod.

Po zhotovení průzkumných prací a dokončení likvidace hlavních primárních ohnisek kontaminace lze předpokládat, že vyšší obsahy ropných uhlovodíků v nesaturované zóně se budou v areálu vyskytovat pouze lokálně (zejména v hlubších horizontech v citlivých oblastech). Po těžbě primárních ohnisek kontaminace je reziduální kontaminace zemin na relativně nízké úrovni.

Pohyb kontaminantů nesaturované zónou je vázán zejména na místa antropogenních zásahů do horninového prostředí, kde jsou narušeny vrstvy spraší a sprašových hlín, které se chovají jako poloizolátor a vykazují nižší propustnost.

Pro odstranění volné fáze ropných uhlovodíků u hladiny podzemní vody se na lokalitě ve zvýšené míře uplatňují biodegradační a chemické procesy a lze předpokládat dostatečnou účinnost atenuačních procesů pro eliminaci znečištění. V případě nedostatečné účinnosti přirozených atenuačních procesů pak bude vhodné stimulovat přirozenou atenuaci například aplikací Fentonova činidla nebo jiného vhodného oxidačního činidla.

Tato práce shrnuje a charakterizuje nejvýznamnější remediační techniky vhodné a doporučené pro tento účel a charakterizuje jejich vhodnost a účinnost pro půdu kontaminovanou ropnými uhlovodíky.

**Klíčová slova:** ropné deriváty, půda, kontaminace, remediace, degradace

# Remediation techniques of the soil contaminated by oil derivatives

## Summary

An example of precise procedures for remediation of petroleum substances contaminated soil the remediation process in the area of aviation fuel (ALPH) which belongs to the military air base Čáslav. Sophisticated remediation technology was prepared there, which should reduce the level of petroleum hydrocarbons, as well as prevent the penetration of those substances into groundwater.

After the execution of investigations and completion of disposal of the main primary sources of contamination it can be expected that higher levels of petroleum hydrocarbons in the unsaturated zone will occur only locally (particularly in deeper horizons of sensitive areas). After the extraction of the primary sources of contamination the residual soil contamination is at relatively low level.

The movement of contaminants in the unsaturated zone is particularly bound to places of anthropogenic interference with the geological environment, where the layers of loess and loess loam are disrupted, which act as the semi-insulator and exhibit lower permeability.

To remove the free phase of petroleum hydrocarbons at the groundwater level in the area, biodegradation and chemical processes will increasingly apply in the area. Sufficient effectiveness of pollution eliminating attenuation processes can be assumed. In case of insufficient effectiveness of the natural attenuation process it might then be useful to stimulate the natural attenuation using a suitable oxidant, Fenton's reagent as one of the possible.

This thesis summarizes and characterizes the most significant remediation techniques suitable and recommended for this purpose. It describes their suitability and effectivity for remediation of petroleum hydrocarbons contaminated soil.

**Keywords:** oil derivatives, soil contamination, remediation, degradation

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Cíl práce</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Kontaminace půdy ropnými uhlovodíky</b>	<b>10</b>
<b>3.1</b>	<b>Toxikologické vlastnosti ropných uhlovodíků</b>	<b>10</b>
3.1.1	Ropné látky v půdě a vodě	10
3.1.2	Vliv na člověka	11
3.1.3	Vliv na ekosystém	11
3.1.4	Chování ropných látek v horninovém prostředí	12
<b>4</b>	<b>Zájmová lokalita</b>	<b>13</b>
<b>4.1</b>	<b>Všeobecné údaje</b>	<b>13</b>
4.1.1	Ochrana přírody a krajiny v zájmovém území	13
<b>4.2</b>	<b>Přírodní poměry zájmového území</b>	<b>13</b>
4.2.1	Geomorfologické a klimatické poměry	13
4.2.1.1	Geomorfologické poměry	13
4.2.1.2	Klimatické poměry	14
4.2.2	Geologické poměry	15
4.2.3	Hydrogeologické poměry	15
4.2.4	Hydrologické poměry	16
<b>5</b>	<b>Průzkumné práce</b>	<b>17</b>
<b>5.1</b>	<b>Popis lokality</b>	<b>17</b>
<b>5.2</b>	<b>Metodika geofyzikálního průzkumu</b>	<b>18</b>
5.2.1	Magnetometrie (MG)	18
5.2.2	Georadar (GPR)	18
5.2.3	Multielektrodová metoda (MEM)	19
<b>5.3</b>	<b>Metodika a rozsah odběrů vzorků zemin</b>	<b>19</b>
<b>5.4</b>	<b>Metodika a rozsah odběrů vzorků podzemní vody</b>	<b>20</b>
<b>6</b>	<b>Charakteristika doporučených remediačních technologií</b>	<b>21</b>
6.1.1	Sanační čerpání podzemních vod a jejich čištění	21
6.1.2	Promývání půdy	22
6.1.3	Air sparging	23
6.1.4	Venting	24
6.1.5	ISCO – <i>in situ</i> chemická oxidace (Fentonovo činidlo)	25
6.1.6	Aktivní bioremediace <i>in situ</i>	26
6.1.7	Adsorpce na aktivní uhlí a další sorbenty	27
6.1.8	Fytoremediace	28

6.2	Sled užití navrhovaných sanačních technologií na zájmové lokalitě .....	29
7	Závěr .....	32
8	Seznam literatury.....	33

# 1 Úvod

Ropa a její deriváty jsou pro lidskou civilizaci zcela nepostradatelné. Nicméně široké využití těchto látek bývá spojeno s kontaminací jednotlivých složek životního prostředí těmito látkami. Jedním ze sledovaných aspektů, který souvisí zejména se skladováním ropných produktů, je kontaminace půdy. Ropné látky se mohou v půdě vázat na půdní částice, ale mohou se uvolňovat i do vodního prostředí a být zdrojem kontaminace podzemní vody. Ropné látky rozpuštěné ve vodě i sorbované na půdní částice pak mohou představovat riziko pro půdní organismy. K šíření kontaminantu nesaturovanou zónou horninového prostředí dochází vertikálně vlivem infiltrace srážkových vod vlastní gravitací za uplatnění sorpčních procesů. V případě snížení kontaminace v okolím prostředí se mohou sorbované látky začít postupně uvolňovat.

Ropné deriváty nicméně patří mezi ty kontaminanty, které jsou degradovatelné půdními mikroorganismy. Serrano a kol. (2008) pozorovali v modelovém experimentu relativně krátkou dobu degradace alifatických uhlovodíků, kdy jako hlavní důvod dramatického poklesu koncentrace znečišťujících látek v půdě (krátce po úniku, mezi 0 a 18 dnem) uvedli odpařování. Následně alifatické uhlovodíky využívají půdní mikroorganismy jako zdroj uhlíku a energie. U indikátorů kvality půdy, půdní mikrobiální biomasy a aktivity dehydrogenázy, byly obnoveny původní hodnoty asi 200 dní po kontaminaci. Mezi vhodné metody sanace půdy kontaminované ropnými deriváty můžeme tedy zařadit metody biologické, které vhodným způsobem využívají aktivitu půdních mikroorganismů.

Mezi lokalitami se zvýšeným výskytem kontaminace půdy ropnými deriváty jsou ve vědecké literatuře často zmiňována území, na kterých se nacházejí vojenské základny a vojenské výcvikové prostory. Takovou lokalitou je i areál leteckých pohonných hmot (ALPH), který patří k letecké základně v Čáslavi. Na tomto místě probíhá v současné době komplexní systém sanace, který sestává z několika vzájemně provázaných remediačních postupů, využívajících chemické, fyzikální i biologické přístupy.



## 2 Cíl práce

Kontaminace půdy ropnými látkami patří k častým případům poškození životního prostředí. K únikům ropných látek dochází při těžbě ropy, zpracování ropy v petrochemickém průmyslu, při manipulaci s ropnými látkami (např. plnění skladových nádrží), skladování v podzemních nebo nadzemních nádržích v důsledku jejich netěsnosti, při dopravě ropných produktů apod. Znečištění ropou se projevuje zhoršením fyzikálních, chemických a zejména biologických vlastností půdy. K remediaci půdy znečištěné ropnými látkami byla testována celá řada fyzikálně-chemických i biologických metod, jejichž účinnost je ovlivněna druhem kontaminantu, intenzitou znečištění i vlastnostmi kontaminované půdy. Cílem práce je shrnout a charakterizovat remediační techniky vhodné pro remediaci půdy kontaminované ropnými látkami a dokumentovat jejich účinnost na konkrétním případě.

Hypotéza: Pro remediaci půdy kontaminované ropnými látkami je použitelná celá řada metod, přičemž oxidace těchto látek s využitím Fentonova činidla patří mezi ty nejúčinnější.

### **3 Kontaminace půdy ropnými uhlovodíky**

Hodnocení rizika vychází z principu uvedených v Metodickém pokynu MŽP č. 3/2011 pro analýzu rizik kontaminovaných území. Postup hodnocení zdravotního rizika předpokládá nejdříve identifikaci rizik spočívající v určení a zdůvodnění prioritních kontaminantů, v bližší identifikaci příjemců rizik a reálných expozičních scénářů. Následně je pro jednotlivé expoziční scénérie hodnocena nebezpečnost kontaminantů na zdraví obyvatel a životní prostředí, v případě že jsou překročeny limitní hodnoty legislativních norem, zejména zjištění závažného ohrožení znečištění povrchových nebo podzemních vod, vyžaduje již tato skutečnost nutnost nápravných opatření (Příbyl, 2011).

#### **3.1 Toxikologické vlastnosti ropných uhlovodíků**

##### **3.1.1 Ropné látky v půdě a vodě**

Základním a závažným skupinovým ukazatelem kontaminace horninového prostředí a vod ropnými látkami (RL) je obsah uhlovodíků C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> a obsah nepolárních extrahovaných látek (NEL) používaných dříve. Častým zdrojem kontaminace ropnými látkami jsou benzín, nafta, topné oleje a minerální mazadla. Ropné látky jsou směsí aromatických a alifatických látek, jejichž složení a vzájemný poměr závisí na zdroji kontaminace.

U alifatických ropných uhlovodíků se předpokládá jejich toxické působení na člověka. I v malých koncentracích ovlivňují organoleptické vlastnosti vod. Snadno biodegradují, patří k nejlépe biodegradabilním ropným uhlovodíkům. Jejich biodegradabilita ovšem s rostoucí délkou řetězce klesá. V nenasycené zóně při vyšších koncentracích způsobují významné snížení propustnosti zeminy.

Minerální oleje jsou odparafinované a odasfaltované destiláty z destilace ropy za sníženého tlaku. Obsahují uhlovodíky C<sub>24</sub> až C<sub>40</sub>, popřípadě i vyšší. Převládají alkylycyklany s několika krátkými a jedním delším alkyly. Zušlechťování mazacích olejů české provenience se provádí přidávkou aditiv v koncentraci 0,1 až 10 hmotnostních % vzácněji i větších (VUSS Pardubice, 2001)

### 3.1.2 Vliv na člověka

Ropné látky mohou při styku s pokožkou způsobovat dermatózy a v některých případech nádorová onemocnění kůže. Zvyšují rozpustnost organických látek a usnadňují jejich průnik kůží. Nebezpečí otravy přímým požitím je minimální, častější je ale možnost otravy inhalací zejména u lehkých uhlovodíků. Chronické působení při inhalaci se projevuje malátností, poruchami krvetvorby, bolesti hlavy, silným drážděním očí a plic. Při působení na pokožku dochází k degenerativním změnám na játrech, slezině a ledvinách (VUSS Pardubice, 2001)

### 3.1.3 Vliv na ekosystém

Významným negativním účinkem ropných látek je zhoršení organoleptických vlastností vody a znehodnocení vodních zdrojů při koncentraci od  $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ . Toxický efekt se projevuje až při vyšších koncentracích. Obecně platí, že ropné látky jsou toxičtější pro vodní ekosystémy než pro člověka.

Ekotoxicita je ovlivňována chemickým složením jednotlivých produktů, rozpustností různých uhlovodíků ropy a ropných produktů ve vodě, mění se v závislosti na stupni emulze. Uvádí se, že lehčí frakce ropy (benzín, petrolej) jsou toxičtější než těžší frakce (oleje). Nejvíce toxický je benzín, který v množství  $3 \text{ mg.l}^{-1}$  ve vodě pozastavuje biochemické pochody. Pro perloočky je velmi jedovatý, pro nitěnky středně jedovatý. Další ropné produkty jsou pro perloočky silně až velmi silně jedovaté. Ve vodě je letecký petrolej pro bezobratlé toxický v koncentraci  $7,7 \text{ mg.l}^{-1}$ , motorové oleje v koncentraci  $40 \text{ mg.l}^{-1}$ . Citlivost na ropné látky ve vodě je pro různé druhy ryb odlišná. Nejvíce citlivé na působení ropnými uhlovodíky je plůdek dravých ryb (candát, bolen, pstruh), plotice a sumec jsou považovány za odolnější. V důsledku turbulence vody ropné látky emulgují a zalepují dýchací orgány vodních organismů. Díky slunečnímu záření se z ropných látek uvolňují naftové kyseliny, které jsou prudkým jedem pro vodní organismy. Ropné látky v půdě způsobují zpomalení pohybu vody s roztoky živin půdními kapilárami ke kořenům rostlin a znemožňují jejich růst. Takto znehodnocená půda může trvat i desítky let než bude zase vhodná pro růst rostlin (VUSS Pardubice, 2001).

### 3.1.4 Chování ropných látek v horninovém prostředí

Ropné látky mají nepolární charakter, který je nemísitelný s vodou respektive ve vodě jen velmi málo rozpustné. Ke kontaminantům patří benzín, nafta, řezné a mazací oleje, topné oleje, petroleje. Při kontaminaci horninového prostředí látky migrují vlivem gravitace k hladině podzemní vody, která působí jako bariéra dalšímu šíření kontaminantů. Záleží ale na prostředí horninového typu, druhu kontaminující látky a množství kontaminantů. U malých úniků dojde k saturaci pórového objemu zeminy, kdy může kontaminace zůstat vázaná v nesaturované zóně. Pokud je zemina látkou saturována, dochází k toku pórovým prostředím směrem k hladině podzemní vody a na hladině podzemní vody, přičemž dochází k hromadění ropných látek. Při masivním úniku může dojít k zaklesnutí hladiny podzemní vody pod obvyklou úroveň. Ropné látky se začnou šířit ve směru proudění podzemní vody a začne se vytvářet zóna zašpinění.

V horninovém prostředí dochází k částečnému rozdělování ropných látek na jednotlivé složky. V nesaturovaném prostředí se rozdělují mezi půdní vzduch, pevnou složku a vodu, v saturované zóně mezi vodu a pevnou složku. Při masivním úniku ropných látek zůstává část v pórovém prostředí ve formě fáze, která působí jako dlouhodobý zdroj kontaminace. Rozlišuje se na volnou fázi, která se šíří v horninovém prostředí přenosnými procesy a na zbytkovou fázi, která zůstává imobilně vázaná. Přítomnost volné fáze se hodnotí měřením na hladině podzemní vody ve vhodně konstruovaných monitorovacích vrtech. Vazba na horninovou matici a šíření ropných látek v prostředí se určuje makrostrukturou a mikrostrukturou lokality, k faktorům mikrostruktury patří podíl organického uhlíku, který je určující pro sorpci organických látek a zrnitostní složení hornin, které ovlivňují sorpční procesy a určuje velikost pórů, které jsou hlavními faktory řídicích advekčních rychlostí tekutých látek a jejich zadržitelnost v horninovém prostředí. Geologickou makrostrukturou dané lokality se rozumí zvrásněnost nebo zvrstvení, tektonické predispozice a další faktory, které mohou determinovat způsob a rychlost šíření kontaminantu v prostředí (Macháčová, 2010).

## **4 Zájmová lokalita**

### **4.1 Všeobecné údaje**

Dané území, které tvoří areál leteckých pohonných hmot (ALPH) a okolí, se nachází ve východní části Kutnohorského okresu, zhruba 3 kilometry na severozápad od města Čáslav. Nadmořské výška činí 225-235 m n. m. Území je lehce svažité povahy, areál ALPH se svažuje k toku řeky Brslenky, tedy k severovýchodu až východu. Obklopující terén je přednostně využíván, jako zemědělská plocha.

Areál ALPH je nepravidelného tvaru, s rozměry cca 400 na 300 m. Nachází se asi 150 m východně od silnice Čáslav-Chotusice. Jeho západní strana je vzdálena cca 300 m od hranice areálu letecké základny (Mísař, 1983).

#### **4.1.1 Ochrana přírody a krajiny v zájmovém území**

Dle vyhlášky č. 252/2013 Sb., o rozsahu údajů v evidencích stavu povrchových a podzemních vod a o způsobu zpracování, ukládání a předávání těchto údajů do informačních systémů veřejné správy § 19, se vybraná oblast nenachází v žádném chráněném území dle zvláštních předpisů ani chráněné oblasti přirozené akumulace vod (Langhammer a kol., 2010).

## **4.2 Přírodní poměry zájmového území**

### **4.2.1 Geomorfologické a klimatické poměry**

#### **4.2.1.1 Geomorfologické poměry**

Podle geomorfologického členění se lokalita nachází ve střední části okrsku Ronovská kotlina v podcelku, Čáslavská kotlina, který je součástí Středolabské tabule, podsoustavy Středočeská tabule, soustavy Česká tabule a jednotky prvního řádu provincie Česká vysočina. Ronovská kotlina zaujímá členitější erozně denudační reliéf okrajové části tektonické sníženiny se strukturně denudačními plošinami na křídových horninách s reliktů staropleistocenních a mladotřetihorních teras s exhumovaným předkřídovým zarovnaným povrchem a těsnými erozními údolími v krystalinických horninách v povodí středního toku Klejnárky a Doubravy. Významnými body oblasti jsou Bambousek (360 m n.m.) a U Písku

(340 m n. m.). Oblast je nepatrně a málo zalesněná smrkovými prostory s příměsí borovic (Danek, 1987).

#### 4.2.1.2 Klimatické poměry

Vybrané území se řadí do klimatické oblasti T2. Průměrná roční teplota vzduchu dosahuje 8°C, ve vegetačním období 14°C. Období poklesu průměrných teplot pod bod mrazu ohraničují zhruba 11. prosinec a 21. únor. Období bez mrazu trvá průměrně 290 dní v roce a poslední mrazové dny se objevují před koncem.

*Tabulka č. 1: Charakteristika klimatické oblasti T2*

Klimatické charakteristiky klimatické oblasti T2	
Počet letních dnů	50-60
Počet dnu s průměrnou teplotou 10°C a více	160-170
Počet mrazových dnů	100-110
Počet ledových dnů	30-40
Průměrná teplota v lednu (°C)	-2 až -3
Průměrná teplota v dubnu (°C)	8-9
Průměrná teplota v červenci (°C)	18-19
Průměrná teplota v říjnu (°C)	7-9
Průměrný počet dnů se srážkami 1 mm a více	90-100
Srážkový úhrn ve vegetačním období (mm)	350-400
Srážkový úhrn v zimním období (mm)	200-300
Počet dnů se sněhovou příkrývkou	40-50
Počet dnů zamračených	120-140
Počet dnů jasných	40-50

(Voženílek a Květoň 2011)

Průměr atmosférických srážek dosahuje 550-600 mm ročně, více než polovina z toho (350-400 mm) jich připadá na vegetační období. Počet dnů se sněhovou pokrývkou se v této oblasti pohybuje kolem 50, první sníh se objevuje kole 21. listopadu a poslední

v druhé polovině března. Klimatická charakteristika klimatické oblasti T2 je uvedena v tabulce č. 1. (<http://portal.chmi.cz/historicka-data/pocasi/uzemni-teploty#>).

#### 4.2.2 Geologické poměry

Z regionálně geologického hlediska leží zájmová oblast v jižní části české křídové pánve, tzv. Čáslavské křídly. Křídové sedimenty náleží převážně labskému vývoji v převažujícím slínovcovém vývoji. V širším okolí zájmového území jsou ověřena litologická souvrství perucko-korycanské (cenoman) a bělohorské (spodní turon). Bazální perucko-korycanské souvrství je zejména v pískovcovém vývoji. Na bázi bělohorského souvrství zpravidla nalézáme polohy vápnitých šedozelených glaukonitických jílovců s obsahem drobných valounů křemene a organických zbytků. Nadloží bazální polohy tvoří charakteristické převážně světle šedé a žlutavé slínovce s prachovou příměsí (opuky). Svrchní část svrchnokřídových hornin zvětrává do slinitých a jílovitých eluvií. Mocnost peruckokorycanského souvrství byla ověřena průzkumnými pracemi v oblasti ALPH v rozmezí 3,7–6,5 m a mocnost souvrství bělohorského 23,5–19,4 m.

Kvartérní sedimenty jsou v zájmové lokalitě tvořeny vesměs pleistocénními sprašemi a sprašovými hlínami, charakteru prachovitých až jílovito-prachovitých hlín, svrchní část kvartérního profilu je lokálně tvořena i antropogenními navážkami. Pod nimi jsou uloženy štěrky a písky říčních teras pleistocénu o proměnlivé mocnosti, od desetin metrů až pod cca 5 m. Mocnost štěrkopísků obecně stoupá od JZ k SV, směrem k toku Brslenky. V blízkosti Brslenky jsou uloženy holocénní přeplavené hlíny. Celková mocnost kvartérních uloženin se v zájmové oblasti pohybuje od 2 do 11 m (Chlupáč, 2002)

#### 4.2.3 Hydrogeologické poměry

Mělký oběh podzemní vody je v oblasti soustředěn na průlinově propustné polohy kvartérních štěrkopísků. Jedná se o lokálně nesouvislé zvodnění s volnou, či mírně napjatou, hladinou vlivem překrytí sprašových hlín, s nízkou transmisivitou v řádu  $<1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , chemický typ Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>. Z kvalitativního hlediska je podzemní voda mělkého obzoru bezprostředně vystavena ohrožení vlivu antropogenní činnosti. Zdrojem podzemní vody v zájmovém území je téměř výhradně infiltrace atmosférických srážek.

Hlubší kolektor podzemní vody je vázán na puklinový systém podložních slínovců. Propustnost slínovců závisí především na charakteru zvětralin a na hustotě rozevření a výplni puklin. Kolektor můžeme charakterizovat též s nízkou transmisivitou v řádu  $<1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , chemický typ Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>. Zvodnění bývá většinou napjaté.

Další hluboký oběh podzemní vody je v oblasti vázán na klastické sedimenty (pískovce a slepence) perucko-korycanského souvrství cenomanu (kolektor A HG rajónu 4340 Čáslavská křída). Rajón zahrnuje území souvislého výskytu křída v jihozápadním podhůří Železných hor severně od Třemošnice. Křídové vrstvy mají mírné monoklinálně uložení k SV. Zvodnění je soustředěno na západní a východní část rajónu, v centrálních částech kolektor A chybí. Předpokládá se, že drenážní účinek Doubravy člení oběh podzemní vody na pravobřežní a levobřežní část. Jedná se o kolektor s napjatou hladinou, průlino-puklinovou propustností a chemického typu Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>. Území na levém břehu Doubravy má vody silně mineralizované (600–930 mg.l<sup>-1</sup>), pravý břeh má vody středně mineralizované (350–500 mg.l<sup>-1</sup>). V podzemní vodě se objevuje zvýšené množství železa a amoniakálního dusíku. Zranitelnost podzemních vod je střední až vysoká, zátěž potenciálními zdroji znečištění nízká (Jelínek, 1984).

#### 4.2.4 Hydrologické poměry

Zájmové území je odvodňováno Brslenkou, číslo hydrologického pořadí 1-03-05-058/0. Brslenka je levostranným přítokem Doubravy, do které se vlévá za obcí Žehušice, a pramenní cca 3 km západně až jihozápadně od Golčova Jeníkova. Plocha dílčího povodí odpovídá 11,079 km<sup>2</sup>, přičemž zájmové území se nachází mezi 3. až 6. říčním km. Zájmové území spadá pod povodí 3. řádu řeky Doubravy, povodí 1. řádu Labe a oblast povodí Horního a středního Labe. Průměrný dlouhodobý průtok na řece Doubravě Qa ve vodoměrné stanici Povodí Labe Žleby je 2,87 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> a M – denní průtok Q355 odpovídá 0,21 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (Stanzel, 1988).



## 5 Průzkumné práce

### 5.1 Popis lokality

Areál ALPH představuje samostatnou uzavřenou oblast nacházející se cca 300 m od 21. základny taktického letectva Čáslav (LZ) jihovýchodním směrem. Od padesátých do osmdesátých let dvacátého století byly v tomto areálu skladovány letecké pohonné hmoty ve čtyřech blocích podzemních nádrží (A, B, C a D), každý blok se čtyřmi nádržemi o objemu 50 m<sup>3</sup>, souvisejícími stavbami a zařízením, které obsahovalo dvě nádrže objemu 10 m<sup>3</sup>. Vlivem úniku při stáčení, přečerpávání ropných produktů, netěsnosti technologických rozvodů v prostoru podzemních úložišť a strojoven docházelo k úniku leteckých pohonných hmot (LPH). Od ohnisek kontaminace v nesaturované zóně docházelo ke kontaminaci podzemních vod a jejímu dalšímu šíření ve směru jejich proudění, primárně však prostřednictvím propustnějších štěrkových, pískových poloh a preferenčních cest podél podzemních vedení produktovodů. V souvislosti s výstavbou nových úložišť byla v letech 2004 – 2007 odstraněna primární ohniska kontaminace nesaturované zóny v prostorech úložiště „B“ a „D“, v roce 2008 úložiště „C“, nicméně v prostoru úložiště „C“ přetrvávají vysoké obsahy ropných látek v podzemních vodách a volná fáze na hladině podzemní vody. Úložiště „A“ bylo odstraněno v roce 2010. V současné době jsou tedy již sanovány všechny původní primární zdroje kontaminace včetně vytěžení kontaminovaných zemin, avšak v areálu přetrvává poměrně masivní reziduální kontaminace v saturované a místně pravděpodobně i nesaturované zóně horninového prostředí. V areálu se také ještě místy vyskytují zbytky původních stavebních konstrukcí a podzemního vedení.

Areál ALPH je součástí průzkumných a sanačních prací v areálu LZ Čáslav. Průzkumné a sanační práce byly v tomto prostoru zahájeny již v roce 1978. V současné době probíhá (ukončení aktuálního cyklu k 30. 11. 2013) sanace „reziduální“ kontaminace v areálu po odstranění všech primárních zdrojů kontaminace. V areálu jsou umístěny dvě sanační zařízení, přičemž každé pracuje na jiném principu čištění podzemních vod, obě technologie pracují ve střídavém režimu provozu a pravidelných odstávek (Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s r.o., 2013).

## 5.2 Metodika geofyzikálního průzkumu

- 1) **magnetometrií (MG)** k lokalizaci železných a železobetonových reliktnů úložišť
- 2) **georadarovou metodou (GPR)** k lokalizaci podzemních anomálních objektů, zejména potrubí
- 3) **multielektrodovou metodou (MEM)** k lokalizaci potrubí.

V místech, kde se dříve vyskytovala ropná úložiště, byly vytyčeny plochy, které byly podrobněji proměřeny magnetometrem s cílem zjistit přítomnost železných a železobetonových objektů. Na profilu P1 v blízkosti betonového krytu s potrubím (který je schematicky vyznačen v mapě) bylo testováno několik geofyzikálních metod. Profil P1 byl zvolen proto, že v těchto místech neprobíhaly v minulosti žádné výkopové práce, a proto byl předpoklad, že se zde staré potrubí v zemi nachází. Na základě testovacího měření na profilu P1 byly pak zvoleny výše uvedené metody. Mezi dřívějšími úložišti byly vytyčeny profily s cílem zjistit, zda mezi dřívějšími úložišti ještě nezůstalo v zemi potrubí. Profil P6 byl situován na západním okraji areálu s cílem zjistit, zda nevede nějaké potrubí mezi ALPH a LZ. Profily P9 až P12 byly vytyčeny přes železobetonové plochy v jižní části areálu, jestli se nejedná o nádrže (Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s r.o, 2013)

### 5.2.1 Magnetometrie (MG)

Magnetometrie citlivě reaguje na přítomnost magnetických materiálů - případných železných a železobetonových reliktnů dřívějších úložišť. Pomocí magnetometrie tak byly lokalizovány magnetické objekty pod zemí. Měření lze provádět protonovým magnetometrem OMNI PLUS kanadské firmy Scintrex v síti profilů  $5 \times 5$  m. V každém bodě je změřena hodnota totálního magnetického pole T (nT) a vertikálního gradientu mezi dvěma sensory metr nad sebou. Celkem bylo na čtyřech dílčích plochách změřeno 340 bodů. Plocha 1 má profilovou řadu 100, plocha 2 profilovou řadu 200, atd. (Hocke, 2001).

### 5.2.2 Georadar (GPR)

Georadarová metoda (GPR - ground penetrating radar) pracuje na principu snímání vysokofrekvenčních elektromagnetických pulzů vyslaných anténou pod měřený bod, které se odráží od objektů pod povrchem země. Měření lze realizovat georadarovou aparaturou

švédské firmy Malå GeoScience s anténami o frekvenci 250 MHz. Optimální nastavení bylo zvoleno následovně:

- vzájemná vzdálenost mezi vysílací a přijímací anténou 0,36 m,
- krok měření 0,05 m,
- počet opakování na jednom bodě 16,
- délka časového okna 300 ns,
- uspořádání antén kolmo na profil.

Naměřená data byla zpracována pomocí programu REFLEX německé firmy Sandmeier. Metodou GPR byly proměřeny profily P1 až P12 a P15 až P21 v místech, kde bylo očekáváno potrubí mezi dřívějšími úložišti. Celkem bylo změřeno přes 500 m georadarových profilů (Hocke, 2001).

### **5.2.3 Multielektrodová metoda (MEM)**

Multielektrodová (odporová) metoda (MEM) je moderní geoelektrická metoda, která kombinuje poloautomatickým způsobem elektrické sondování a profilování. Při terénním měření je položen a následně připojen speciální kabel k velkému počtu elektrod. Řídící jednotka se pak podle zvolené metody automaticky připojuje postupně k elektrodám a na vybraných párech elektrod měří el. napětí a proud. Tak proměří všechny možné páry a rozestupy zvolené metody a data uloží do paměti přístroje. Pro měření se používá aparatura ARES firmy GF Instruments (Brno, ČR). Měřená data jsou převedena do počítače a zpracována softwarem RES2DINV (Geotomo Software, Malajsie) (Hocke, 2001).

## **5.3 Metodika a rozsah odběrů vzorků zemin**

V rámci budování hydrogeologických vrtů se odebere a laboratorně analyzuje celkem 98 zonálních vzorků zemin z vrtného jádra pro stanovení uhlovodíků C10–C40 v sušině a 55 vzorků zemin z vrtného jádra pro stanovení uhlovodíků C10–C40 ve výluhu. Odběry jsou prováděny u většiny vrtů ze dvou úrovní: z úrovně nesaturované zóny a z úrovně mělce pod hladinou podzemní vody (saturovaná zóna). U vybraných vzorků jsou provedeny odběry ze zóny kapilární třásně. Odběry byly přizpůsobeny litologii a senzorickým vjemům, indikujícím znečištění.

Vzorky jsou označeny názvem vrtu a velkým písmenem označujícím horizont odběru: A... nesaturovaná zóna (směsný vzorek z úrovně 4 m nad naraženou hladinou až po hladinu) B... kapilární tráseň (vzorek 0,5 m nad naraženou hladinou až po hladinu), C... saturovaná zóna (vzorek od naražené hladiny až po úroveň 1 m pod hladinu).

Vzorkovnice jsou plněny zeminou tak, aby byly zcela zaplněny. Manipulace se vzorkovnicemi je omezena na minimální technologicky nezbytnou dobu mimo dosah vnějších zdrojů kontaminace. Vzorky zemin musí být dobře uzavřeny a chráněny před účinky světla a tepla v chladicím boxu (2–5 °C) a následně dopraveny do laboratoře, kde se vzorky zpracují (Zdvihal a Heřmánek 2015).

#### **5.4 Metodika a rozsah odběrů vzorků podzemní vody**

Ze vzorků podzemní vody bylo odebráno celkem 22 statických a 48 dynamických vzorků. Ve vzorcích je nejprve ověřena přítomnost volné fáze ropných uhlovodíků na hladině podzemní vody. V případě zjištění volné fáze je pozměněna její tloušťka a statický vzorek již nebude odebrán. Odběr vzorků ze statické hladiny u objektů, u kterých není zjištěn výskyt plynoucí fáze ropných látek na hladině podzemní vody byl proveden přelivným válcem z hladiny a vzorky jsou poté laboratorně analyzovány na obsah uhlovodíků C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub>.

Odběr vzorků podzemní vody je ze všech vrtů proveden v dynamickém stavu. Délka čerpání pro zajištění dynamického stavu z podzemní vody objektu před vlastním odběrem je odvozená od objemu vody v monitorovaném objektu, teploty a pH v čerpané podzemní vodě, od ustálení vodivosti se předpokládá odčerpání minimálně 3 objemů vodního sloupce v jednotlivých vrtech. Čerpadlo se bude zabudovávat do hloubky cca 1 m nade dnem vzorkovaného objektu, u objektů který mají nižším sloupcem podzemní vody je vzorkování provedeno přibližně z poloviny výšky vodního sloupce. Vzorky podzemní vody byly odebrány pomocí ponorného čerpadla Gigant a ponorného in-line čerpadla Whale od firmy Eijkelkamp. Při vyčerpání vrtu je vzorek odebrán po nastoupení hladiny.

Podzemní voda je odebírána do skleněných vzorkovnic s teflonovým těsněním a podřízeny požadavkům laboratoře. Manipulace se vzorkovnicemi se musí omezit na minimální technologicky nezbytnou dobu a mimo dosah vnějších zdrojů kontaminace. Vzorky podzemní vody jsou dobře uzavřeny a chráněny před účinky tepla a světla v chladicím boxu o teplotě 25°C a následně převezeny k analýze do laboratoře.

Taktéž je s odběrem vzorků zaměřena hladina podzemní vody ve vrtech pro určení režimu podzemních vod a zjištění směru proudění. Dále jsou při vzorkování změřeny polními přístroji základní fyz.-chem. parametry podzemní vody (teplota, pH, redox, měrná el. vodivost, rozp.O<sub>2</sub>). V rámci monitoringu kvality jsou na zkoumané lokalitě také provedeny dvě kola monitoringu tloušťky plovoucích fází ropných uhlovodíků na hladině podzemní vody a režimní měření hladiny podzemních vod (Kubizňák, 2013).

## **6 Charakteristika doporučených remediačních technologií**

### **6.1.1 Sanační čerpání podzemních vod a jejich čištění**

Sanační čerpání podzemních vod je opatření, které bylo v posledních letech soustředěno zejména na dekontaminaci gravitačních podzemních vod v hornině, kdy jsou využívány vrty, kterými je odčerpávána voda spolu s kontaminantem (Illangasekare a Reible, 2001; Theis a kol. 2003). Následně jsou kontaminanty z odčerpané vody odstraněny (viz dále) a vyčištěná voda může být vrácena do podzemní zásobárny, nebo vypuštěna do povrchové vody (Zheng a Wang, 2002)

V našem konkrétním případě sanační práce zahrnuje sběr plovoucí fáze ropných látek a odstraňování kontaminantu na dekontaminační stanici, zajištění zdroje vody pro promývání, hydraulickou ochranu vůči úniku aplikovaných látek mimo prostor sanace. Sanační čerpání pak probíhá v blízkosti pole B a C na stávajících HG vrtech. Vzhledem k nízké vydatnosti kolektoru je čerpání aplikováno elektrickými vzduchovými čerpadly (Slouka, 1999).

Čerpaná voda se přivádí na dvě oddělené dekontaminační stanice. Maximální předpokládané zatížení na každou sanační stanici je 1,0 l/s. Vzhledem k těkavosti a charakteru kontaminace bude při čištění vod využíváno těchto technologických prvků:

- gravitační odlučovač (odstranění plovoucí fáze ropných látek)
- průtočný bioreaktor s voštinami (dočištění vod, zasakování vod do systému)
- sorpční odlučovač (odstranění zbytků plovoucí fáze ropných látek ve formě filmu, rozpuštěné látky)

Objem průtočného reaktoru je minimálně 10 m<sup>3</sup> s aktivním objemem minimálně 9 m<sup>3</sup> (volná hladina uvnitř nádrže). S předpokládaným nízkým průtokem vod sanační stanici je průtočný bioreaktor provzdušňován aerátory, které jsou umístěny na dně reaktoru. Zdrojem vzduchu je dmychadlo, které je napojené na elektrickou energii. Uvnitř bioreaktoru budou voštiny instalovány jako pevné (přichycené ke stěně) a budou tvořeny plastovými plotnami. S využitím této technologie se předpokládá, že ropné látky bude dekontaminační stanice odstraňovat v účinnosti lepší než 50% sanačního limitu, tzn. uhlovodíky C10-C40 méně než 5 mg/l. Obsah sledovaných látek bude monitorován jak na vstupu, tak i na výstupu z dekontaminační stanice (Wiedemeier, 1998).

Sanační čerpání podzemních vod a jejich čištění plní dvojí úlohu: odstraňuje kontaminant a zabraňuje jeho šíření do dalších složek ekosystému. Nicméně se zdá, že tato metody má i významné nevýhody, zejména je zdoluhavá a relativně málo účinná (Illangasekare a Reible, 2001; Bayer a kol., 2002).

### **6.1.2 Promývání půdy**

Jedná se o metodu, která pomocí vhodné kapaliny (obvykle voda v kombinaci s vhodnými rozpouštědly) a mechanického působení uvolňuje kontaminanty vázané na půdních částicích. Ma a Feng (2011) zaznamenali, že voda byla schopna odstranit z půdy 11,6% motorové nafty, při použití 70% etanolu se odstranilo až 80,7% motorové nafty. Rozpouštědla jsou vybírána podle jejich schopnosti rozpouštět daný kontaminant a také podle toho, zda nemohou mít nepříznivý vliv na životní prostředí nebo zdraví člověka (Asante-Duah, 1996; Feng a kol., 2001; Urum a kol., 2003). Pokud bychom chtěli kontaminant z půdy odstranit, pak je třeba vzít v úvahu, že organické polutanty se váží

především na malé částice, které můžeme tímto způsobem z půdy odstranit a kontaminant z nich poté odstranit např. spalováním.

Šetrnějším způsobem odstranění kontaminace je pak způsob, kdy se kontaminant uvolní z půdy do půdního roztoku, čímž je zpřístupněn pro biodegradaci půdními mikroorganismy. Správnou volbou povrchově aktivní látky (PAL) se dosáhne zvýšené rozpustnosti ropných látek v půdním roztoku. Vymytí povrchově aktivní látkou zároveň přispívá k rušení sorpčních vazeb a tím ke zpřístupnění polutantu pro intenzivní biodegradaci, resp. chemickou oxidaci. Jako další pozitivní důsledek aplikace povrchově aktivní látky bývá emulsifikace a pseudorozpouštění polutantu, které přispívají k jeho mobilizaci a zpřístupnění pro eliminaci jinými metodami, například sanačním čerpáním.

Na naší zájmové lokalitě tento postup probíhá následovně: Aplikace povrchově aktivní látky probíhá ve třech cyklech, přičemž každý cyklus je rozdělen na 4 aplikační kola. V první dva cykly je roztok aplikován plošně při nárazové aplikaci přes aplikační sondy a vrty. V závěrečném cyklu je roztok aplikován na místa s potřebou uvolnění přetrvávající kontaminace (Slouka, 1999).

### **6.1.3 Air sparging**

Cílem air spargingu je saturace prostředí kyslíkem a následné uvolnění kontaminantu. Air sparging vytváří vhodné podmínky pro aerobní bioremediační procesy – dochází k rozvinutí aerobních bakteriálních kmenů schopných degradovat znečištění v horninovém prostředí. Provozem air spargingu dochází:

- 1) k mechanickému uvolňování volné fáze ropných látek do půdního roztoku;
- 2) k provzdušňování, které napomáhá ventingu (zvyšuje míru vytékávání ropných látek do půdního vzduchu).

Aktivní bioremediační proces pak zajišťuje dostatečnou koncentraci kyslíku v půdním roztoku. Při aerobní biodegradaci ropných látek hraje kyslík zásadní roli. V biochemických reakcích půdních mikroorganismů je využíván kyslík jako terminální akceptor elektronů (Johnson 2001). Sarouhan (1997) prezentoval praktické výsledky

tohoto postupu v případě půdy znečištěné motorovou naftou a benzínem na základně amerického námořnictva Salton Sea v jižní Kalifornii. Remediací byla kombinací air spargingu a dodávání dostatečného množství dostupných živin pro mikroorganismy. Tato metoda vedla k odstranění 77% ropných látek (jejich úplnou oxidací na CO<sub>2</sub>) v průběhu 6 měsíců.

#### 6.1.4 Venting

Cílem ventingu je odsávání kontaminovaného vzduchu a uvolněných plynů, například při air spargingu a dalších biologických a chemických způsobech degradace kontaminantů. Venting je řízené odvětrávání nesaturevané zóny a jeho základní metoda in situ pro sanaci těkavých organických látek (TOL) a některých částečně těkavých látek. Technologie ventingu byla vyvinuta na základě analogie s technikami odstraňování organických látek těkajících ze zeminy, zdiva a podlahy migrujících dovnitř budov. Principem ventingu je vakuem vyvolané proudění vzduchu, do kterého jsou strhávány plynné TOL z horninové matrice a z podzemní vody uvolňované absorbované resp. rozpuštěné TOL. Odsávaný vzduch z ventovacích vrtů a sond a je zbavován na čistícím zařízení od kontaminantů.

He et al. (2009) testovali v laboratorních podmínkách účinnost ventingu na půdě kontaminované motorovou naftou a pozorovali účinnost degradace kontaminantu v rozmezí 21,6-60,1% po 5 měsících trvání tohoto opatření. Brusturean a kol. (2007) se zaměřili na míru uvolňování jednotlivých TOL, které jsou složkou benzínu a motorové nafty. Testovali toluen, směs toluenu and n-heptanu, a poté směs toluenu + n-heptanu + ethylbenzenu + m-xylenu + p-xylenu. Na základě výsledků pak zkonstruovali matematický model, který může vést k přesnému odhadu chování těchto kontaminantů během ventingu.

Tato metoda je často kombinována s bioremediací kontaminované půdy, kdy provzdušňování půdy vede k rozvoji aerobních mikroorganismů schopných degradovat uvolněné kontaminanty. Tento přístup byl zvolen i na zájmové lokalitě, kde je nejprve využita fyzikální metoda ventingu, je pak v době přechodu do bioremediační části sanace převedena do režimu bioventingu, kdy je mírným odsáváním vzduchu podpořena biodegradace kontaminantů (Jelínek, 1999).



### 6.1.5 ISCO – *in situ* chemická oxidace (Fentonovo činidlo)

Vzhledem k navázání kontaminace jak na saturovanou tak nesaturovanou zónu horninového prostředí a přítomnosti jak rozpuštěného znečištění, tak filmu na hladině podzemní vody, je potřebné sanaci horninového prostředí intenzifikovat a současně také kombinovat. Z tohoto důvodu bude částečně sanováno také pomocí *in situ* chemických „oxidačních“ metod. Cílem provádění *in situ* chemické oxidace je tedy uvolnění a zpřístupnění kontaminantu pro biologické dočištění a dočištění obtížně sanovatelných míst.

Princip chemické oxidace *in situ* (ISCO) spočívá v infiltraci vodného roztoku oxidačního činidla do horninového prostředí tak, aby zde došlo k destrukci kontaminujících látek rozpuštěných v podzemní vodě, nasorbovaných v horninovém prostředí nebo přítomných ve formě zbytkové volné fáze (Camenzuli a Friedman, 2015). Zdaleka nejčastěji je metoda ISCO uváděna v souvislosti se sanací saturované zóny kontaminované chlorovanými etheny. Mezi dalšími cílovými kontaminanty jsou často zmiňovány benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny, polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly, chlorbenzeny a další (Kubal a kol. 2008).

Pro chemickou oxidaci je možno použít různá oxidační činidla. Fentonovo činidlo je směs peroxidu vodíku a železnatých iontů ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) v kyselém prostředí a v této souvislosti je uváděno nejčastěji. Organické kyseliny obsahující funkční skupiny a tvořící komplexy s kovy jsou často přidávány do směsi (vzniká tím modifikované Fentonovo činidlo). Použití kyselin zabraňuje vysrážení železa a celkově zabraňují snížení efektivity radikálové reakce. Intenzitu Fentonovy reakce je možné ovlivnit přidávkem stabilizátorů, přičemž tímto krokem vzniká tzv. modifikované Fentonovo činidlo. Stabilizátory jsou různé organické i anorganické látky, jejichž přítomnost ve směsi vede ke zpomalení reakce.

Kyselina citrónová se s výhodou používá jako organický stabilizátor. Díky třem karboxylovým skupinám a jedné hydroxylové skupině může až 4 násobně disociovat a tvoří tak komplexy s ionty železa. Na základě pilotních zkoušek bylo zjištěno, že aplikace 5% peroxidu za přítomnosti zdroje železa a kyseliny citronové v koncentraci 10 g/l dochází k nežádoucímu rozbíjení jílových minerálů a k následnému ucpávání aplikačních vrtů. Z tohoto důvodu je nutné aplikovat peroxid vodíku ve zředěné formě nejlépe 1 až 2% roztok

za přítomnosti stabilizátoru kyseliny citronové (10 g/l) a síranu železnatého (0,1 g/l) (Ferguson, 2004).

#### 6.1.6 Aktivní bioremediace *in situ*

Aktivní bioremediace *in situ* je nosnou technologií k odstranění rozpuštěné formy kontaminantu. Bioremediační technologie využívá aktivity konkrétního alochtonního mikroorganismu, který je schopen degradovat tento kontaminant a přeměnit ho na sloučeniny, kterou nejsou škodlivé životnímu prostředí ani člověku. Vlastní biotechnologie spočívá ve stimulaci těchto degradujících mikroorganismů, které využívají přítomné znečištění jako jediný zdroj uhlíku a energie ve všech místech sanované lokality pro vlastní růst a rozvoj. Tyto vybrané mikroorganismy jsou pomnoženy/stimulovány a následně jako inokulum aplikovány do sanovaných prostor. Marchal a kol. (2003) pozorovali vysokou biodegradabilitu benzínu (96%), ale u motorové nafty to bylo jen mezi 60 a 73%. Pro účinnost bioremediace se ukazuje jako rozhodující zastoupení jednotlivých uhlovodíků.

Aktivně řízenou bioremediační činností dochází k odbourávání (biologickému rozložení) ropných látek. Účinnost biodegradace je ovlivněna řadou environmentálních a biologických faktorů, jako je pH půdy, teplota, zásobenost kyslíkem, obsah živin, eúst a schopnost přežití degradujících mikroorganismů a dostupnost kontaminantu pro tyto organismy. Je tedy nutné vytvořit a udržovat na lokalitě optimální podmínky, tj. dostatek kyslíku a živin pro zdárný průběh biodegradace. Na počátku prací je nutná rychlá stimulace biodegradace - dochází tak k minimalizaci lag-fáze biodegradace a tím rychlému startu bioremediačních procesů. Biodegradace ropných uhlovodíků zpravidla trvá déle než fyzikální či chemické metody sanace, ale vedou k úplné degradaci kontaminantu (Koshlaf a Ball, 2017).

Jednou ze základních podmínek úspěšné bioremediační činnosti je tedy dostatek základních živin - dusíku a fosforu. Přítomnost dusíku a fosforu je důležitá zejména při zahájení bioremediační činnosti, kdy dochází k výraznému nárůstu počtu mikroorganismů. Později se jejich potřeba mění, snižuje se potřeba dusíku a zvyšuje potřeba fosforu. Významné zvýšení účinnosti biodegradace motorové nafty v půdě při aplikaci ventingu a dostatečného zásobování živinami popsali například Moller a kol. (1996).

Na zájmové lokalitě jsou kapalná média (roztok alochtonních degradujících mikroorganismů a roztoky živin) do sanovaných vrstev saturované a nesaturované zóny aplikována prostřednictvím systému aplikačních sond a vrtů při odstávce air-spargingu. K přípravě aplikačních roztoků je využita přečištěná voda ze sanačních technologií. Požadavky na aplikovaná množství vyplývá z monitoringu - dává se pouze takové množství živin, které mikroorganismy v rámci řízené bioremediační činnosti spotřebují (nedochází tedy k negativnímu ovlivnění životního prostředí a zatížení prostředí cizorodými látkami).

Pro nejefektivnější a nejrychlejší rozklad ropných látek je nutno v horninovém prostředí zajistit dostatek kyslíku. Kyslík vstupuje do reakce jako terminální akceptor elektronů (bakterie vdechují  $O_2$ , rozkládají ropné látky a vydechují  $CO_2$ ). V případě nedostatku  $O_2$  mohou být při sanaci využívány náhradní akceptory elektronů  $NO_3^- \gg MnIV \gg FeIII \gg SO_4^{2-}$ ; tyto jsou však jednoznačně méně efektivní pro pomalejší průběh degradace. Z těchto důvodů je třeba kontaminované místa dostatečně saturovat vzdušným kyslíkem. Ten je na zájmové lokalitě do sanovaných vrstev aplikován dmychadlem prostřednictvím hlubších air-spargingových sond v centru sanované oblasti. V rámci biotechnologie je do horninového prostředí aplikováno inkulum alochtonních mikroorganismů schopných degradovat ropné látky.

Inkulum obsahuje pouze vybrané otestované mikrobiální kmeny, které patří dle hodnotících kritérií WHO do skupiny s malou pravděpodobností vyvolat onemocnění u lidí nebo zvířat. Celkové množství inokula aplikovaného do horninového prostředí vlastní bioremediace *in situ* dosahuje cca 10% ošetřovaného prostředí a je aplikováno etapovitě, resp. dle vývoje znečištění a také klimatických podmínek. Větší objemy jsou do horninového prostředí přivedeny častěji aplikací přes léto, menší naopak přes chladnější měsíce roku. Obdobně jsou aplikovány i potřebné roztoky živin (Jelínek, 1999).

### **6.1.7 Adsorpce na aktivní uhlí a další sorbenty**

Kříž (2009) se věnoval zejména sorpci syntetické vysokooktanové složky automobilových benzínů methyl terc-butyl etheru (MTBE) na aktivní uhlí. Zjistil, že na aktivním uhlí je adsorpce MTBE do určité míry konkurenční adsorpci jiných organických

látek, které jsou obsažené ve vodě, jako jsou cyklické uhlovodíky, alifatické uhlovodíky, benzen - toluen - ethylbenzen - xylen, ale i rozpuštěné organické látky (DOM). Spotřeba aktivního uhlí pro desorpce může narůst díky vysokému obsahu DOM o více než 100%. Proto je důležité před použitím této metody zjistit složení čerpané znečištěné vody a zohlednit i určitý odhad výskytu dalších složek benzínu, jako je skupina látek BTEX (benzen - toluen - ethylbenzen – xylen).

Jako další sorbenty je možno použít například polymerizované pryskyřice, zeolity a uhličitanové pryskyřice. Při laboratorních pokusech bylo zjištěno, že lze dosáhnout výrazně vyšší sorpce MTBE při použití speciálních sorbentů než v případě aktivního uhlí. Většina syntetických sorbentů oproti aktivnímu uhlí má lepší schopnost regenerace, ke které se zpravidla používá horké páry. U použití tohoto postupu je nezbytná dobrá infrastruktura a logistika zásobování (horká pára, elektřina). Protože syntetické sorbenty dobře reagují na rušící látky a koloidy. Před samotnou sanací by se měla udělat analýz obsahu látek podzemní vody (Kříž, 2009).

Ciesielczuk a Rosik-Dulewska (2013) testovali různé typy sorbentů pro odstranění motorového oleje z prostředí s následnou biodegradací kontaminantu tak, aby bylo možno sorbent opakovaně použít. Ukázalo se, že vhodnou a také levnou alternativou komerčně dostupných sorbentů může být například kompost připravený z organického komunálního odpadu. Autoři v tomto případě zaznamenali dokonce vyšší účinnost i rychlost biodegradace adsorbované motorové nafty ve srovnání s komerčními sorbenty.

### **6.1.8 Fytoremediace**

Fytoremediace využívá přirozených schopností rostlin přijímat, akumulovat a nebo degradovat látky obsažené v půdě nebo vodě (Cobbett a Meagher, 2002; Singh a kol. 2003). Druhy používané pro fytoremediaci jsou obvykle vybírány na základě jejich možnosti růstu a tvorby biomasy, hloubky kořenového systému, evapotranspirace podzemní vody a schopnosti tolerance a bioakumulace konkrétních kontaminantů. Rozlišujeme 5 základních typů fytoremediace (Khan a kol., 2004):

- 1) rhizofiltrace, což je metoda vhodná pro čištění odpadní vody, kdy jsou kontaminanty z vody odebírány kořeny rostlin
- 2) fytoextrakce, která představuje odběr kontaminantu rostlinami z půdy

- 3) fytotransformace, která předpokládá, že kontaminant odebraný rostlinou z půdy bude degradován metabolickými procesy rostlin
- 4) fytostimulace, která předpokládá degradaci kontaminantu půdními mikroorganismy v oblasti rhizosféry rostlin, kdy rostlina stimuluje kořenovými exsudáty aktivitu mikroorganismů
- 5) fytostabilizace, kdy kořenový systém rostliny zabraňuje šíření kontaminantu v půdním prostředí.

Jako příklad uvádí Kříž (2009) čištění podzemní vody kontaminované MTBE pomocí rhizofiltrace s použitím kořenů topolů. V tomto případě zaznamenal snížení obsahu MTBE ve vodě o 37 – 67 % za 10 dní. Agnello a kol. (2016) porovnávali v modelovém pokusu 4 strategie remediace půdy kontaminované ropnými deriváty, a to a) přirozený proces, b) fytoremediaci s využitím vojtěšky seté (*Medicago sativa* L.), c) bioaugmentaci s využitím *Pseudomonas aeruginosa*, a nakonec d) kombinaci fytoremediace a bioaugmentace. Nejvyšší účinnost odstranění ropných uhlovodíků (68%) byla zaznamenána u fytoremediace kombinované s bioaugmentací, následuje samotná bioaugmentace (59%), pak fytoremediace (47%), a nejnižší účinnost degradace byla zjištěna u přirozeného procesu (37%). Je tedy zřejmé, že spolupůsobení rostlin a bakterií významně zvyšuje účinnost remediace půdy kontaminované ropnými uhlovodíky.

## **6.2 Sled užití navrhovaných sanačních technologií na zájmové lokalitě**

Na základě provedeného geofyzikálního průzkumu, analýzy odebraných vzorků vody a zeminy a dostupnosti a vhodnosti sanačních technologií navrhla Vojenská Ubytovací a Stavební Správa Pardubice (VUSS) postup, který vede ke komplexní dekontaminaci půdy a podzemní vody v zájmové lokalitě. Před vlastní sanací bylo provedeno aktuální vzorkování stavu kontaminace. Následuje dovybavení lokality navrhovanými technologiemi (systém aplikačních sond a ventingových sond do nesaturované zóny, aplikační sondy na strop zóny saturované. Při projektu sanace se v maximální míře vychází z využití stávajících hydrogeologických objektů situovaných v pravidelné síti v rozestupu cca 7 m. Tento krok v daném prostředí bylo nutné zahustit instalací úzkoprofilových aplikačních / ventovacích / air-spargingových sond.

Sanační čerpání z hladiny podzemní vody je zaměřeno na odstranění plovoucí fáze ropných látek pomocí elektrických čerpadel. Při provozu čerpání je prováděno intervalové čerpání k rozkolísání hladiny podzemní vody, což napomáhá k uvolnění a odčerpání dostupné mobilní fáze ropných látek. Odčerpané vody jsou čištěny na dekontaminační stanici. Vzhledem k praktické absenci BTEX (tedy skupiny látek benzen - toluen - ethylbenzen – xylen) a charakteru ropných látek (letecký petrolej) se jako velmi účinná technologie dekontaminace jeví gravitačně-sorpční odlučovač ropných látek s navazujícím průtočným bioreaktorem vybaveným voštinami pro lepší osídlení mikroorganismy. Z průtočného bioreaktoru jsou vody odčerpávány a zasakovány zpět do horninového prostředí skrze technologii promývání. Provoz sanačního čerpání v předpolí sanačních polí B a C zajišťuje hydraulickou ochranu předpolí nejen proti šíření kontaminace mimo areál ale i ochranu vůči úniku aplikovaných látek navazujících technologií.

V návaznosti na hydraulickou sanaci, po odčerpání volně dostupné volné fáze ropných uhlovodíků (mocnost  $\leq 5$  mm) je prostředí (zejména zóna kapilární třásně a nesaturovaná zóna ve zdrojových oblastech) promýváno povrchově aktivními látkami (PAL) k uvolnění a zpřístupnění vázané kontaminace pro přítomnou autochtonní populaci mikroorganismů. Promývání s PAL je na rozdíl od plynulého promývání s předčištěnou vodou realizováno ve 3 cyklech, s plošnou aplikací látek v úvodu prací - tzn. v 1. a 2. cyklu aplikace z důvodu navození skokové změny povrchového napětí v horninovém prostředí, překonání adsorpce nepolárních látek na horninové matrici. Ve 3. cyklu je do prostředí roztok aplikován cíleně do míst stagnace a míst s potřebou podpory uvolňování ropných látek. Technologie je provozována za provozu sanačního čerpání a promývání.

Pro plošnou podporu biodegradace a dále pak ve stagnujících místech sanovaného prostoru je k mobilizaci a rozštěpení ropných látek na jednodušší produkty využito technologie chemické oxidace *in situ* (ISCO). Tato technologie byla dle výsledků pilotních pokusů modifikována do podoby reakce s využitím silně zředěných roztoků peroxidu vodíku (0,5 – 2%), železnatých iontů a stabilizátoru. Nedílnou součástí provozu technologie ISCO je venting, jednak k odsávání vznikajících par a dále z důvodu snížení tlaků v systému při aplikaci peroxidu – odvod vznikajících plynů ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  a těkavých organických látek - TOL). Technologie je provozována za provozu sanačního čerpání a promývání. Dále pak v průběhu biodegradace probíhá dávkování silně zředěného roztoku peroxidu vodíku k podpoře biodegradace.

Aktivní bioremediace *in situ* zahrnující biostimulaci (aplikace základních živin – zejména amonného dusíku a fosforu), bioaugmentaci (aplikace alochtonních mikroorganismů schopných degradovat ropné znečištění ve formě inokula – koncentrovaného roztoku mikroorganismů) a dodávky terminálního akceptoru elektronů – v případě aerobní biodegradace formou air-spargingu nebo alternativní dodávky chemických akceptorů – např. peroxidu vodíku (ve formě vodných roztoků, nebo kapslí s náplní pevného peroxidu) následuje po ukončení úvodních kroků promývání s PAL a vstupní aplikaci ISCO. Při probíhajícím airspargingu je v provozu ventingový systém k odsávání par kontaminovaných ropnými látkami, uvolněnými provzdušňováním vody, nebo přímým atakem chemických látek na organické hmotě. Technologie je provozována za provozu sanačního čerpání a promývání, dále podporována dodávkou zředěných roztoků PAL a peroxidu vodíku.

Po dosažení cílových sanačních limitů pro podzemní vody (dosažení cílových sanačních limitů pro rozpuštěné ropné látky po období nejméně 6 měsíců) je možno přikročit k poslední fázi sanačního zásahu – postsanačnímu monitoringu. Prokázání trvalého dosažení cílových parametrů nápravných opatření bude provedeno v rámci závěrečného vzorkování a následujícího postsanačního monitoringu (VUSS Pardubice, 2001).

## 7 Závěr

Práce prezentuje nejdůležitější rizika, která vyplývají z kontaminace půdy a spodní vody ropnými látkami, shrnuje možný dopad na půdu, vodu, zdraví člověka i ekosystém jako celek.

Kontaminace, která představuje možné riziko pro rozšíření kontaminantu do okolních ekosystémů vyžaduje sanační zásah. Zejména v případě půdy se pak jako vhodné jeví metody *in situ*, které jsou méně nákladné a šetrnější k prostředí. Mezi těmito metodami pak mají z hlediska životního prostředí význam zejména ty, které jsou založeny na biologických principech, jako je bioremediace či fytořemediace. Z fyzikálních a chemických metod pak je v této souvislosti třeba zmínit venting, air sparging, či sorpci kontaminantu na různé materiály.

Poznatky vyplývající z citované literatury ukazují, že vyšší účinnosti degradace ropných uhlovodíků lze dosáhnout tehdy, jsou-li remediační metody vhodným způsobem kombinovány. Například venting může být upraven tak, aby provzdušňování půdy stimulovalo rozvoj půdních mikroorganismů schopných biodegradace ropných uhlovodíků.

Kombinace remediačních metod byla využita i ve studii sanace kontaminované půdy v areálu leteckých pohonných hmot (ALPH), který patří k vojenské letecké základně v Čáslavi. Remediační studie v tomto případě představuje vzorový příklad (uvedený do praxe), jak by měla postupovat sanace půdy a podzemní vody v podobné lokalitě, a jak by na sebe konkrétní opatření měla správně navazovat.



## 8 Seznam literatury

- Agnello, A.C., Bagard, M., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Huguenot, D. (2016) Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons co-contaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation. *Science of the Total Environment* 563, 693-703
- Asante-Duah, D.K. (1996): *Managing Contaminated Sites: Problem Diagnosis and Development of Site Restoration*, Wiley, New York, NY.
- Bayer, P., Finkel, M., Teutsch, G. (2002): Reliability of Hydraulic Performance and Cost Estimates of Barrier-Supported Pump-and-Treat Systems in Heterogeneous Aquifers, *IAHS-AISH Publication 277*: 331–338.
- Bento FM, Camargo FAO, Okeke BC, Frankenberger WT (2005): Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresource Technology* 96:1049–1055
- Brusturean, G.A., Todinca, T., Perju, D., Carre, J., Bourgos, J. (2007): Soil clean up by venting: Comparing between modelling and experimental voc removal results. *Environmental Technology* 28: 1153-1162
- Camenzuli D., Freidman B.L. (2015): On-site and in situ remediation technologies applicable to petroleum hydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic. *Polar Research* 34: 24492
- Ciesielczuk, T., Rosik-Dulewska, C. (2013): Degradation of diesel oil on municipal solid waste composts and sorbents in laboratory experiment. *Rocznik Ochrona Srodowiska* 15: 766-779
- Cobbett, C. (2003): Heavy metals and plants – model systems and hyperaccumulators. *New Phytologist* 159: 289-293
- Demek, J., Mackovčín P., Balatka B., Buček A., Cibulková P., Culek M., Čermák P., Dobiáš D., Havlíček M., Hrádek M., Kirchner K., Lacina J., Pánek T., Slavík P., Vašátko J. (2006): *Hory a nížiny. Zeměpisný lexikon ČR. 2. upravené vydání*. Brno:

MŽP ČR, 2006. 582 s. Zeměpíský lexikon ČR, 2. upravené vydání. ISBN 80-86064-99-9

Feng, D., Lorenzen, L., Aldrich, C., Mare, P.W. (2001): Ex-situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods. *Minerals Engineering* 14: 1093–1100.

Ferguson S.H., Woinarski A.Z., Snape I., Morris C.E., Revill A.T. 2004. A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil. *Cold Regions Science and Technology* 40: 47– 60

He, W., Chen, H.H., Liu, F., Yang, J.F., Sun, Y.Y. (2009): Venting remediation of unsaturated soil contaminated by diesel hydrocarbon. *Proc. 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, Beijing, Jun 11-16, 2009*, str. 5629.

Hocke J. (2001): Letiště Čáslav. Specifikace změn sanačních prací. G-servis Praha

Chlupáč, I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2002): *Geologická minulost České republiky*. – Academia, Praha.

Illangasekare, T.H., Reible, D.D. (2001): *Pump-and-Treat for Remediation and Plume Containment: Applications, Limitations, and Relevant Processes, Manuals and Reports on Engineering Practice*, American Society of Civil Engineers, vol. 100., pp. 79–119.

Jelínek J. (1984): Čáslav – I. etapa. Závěrečná zpráva o hydrogeologickém průzkumu v areálu VSB 0112 Čáslav. *Stavební geologie*, n. p. Praha

Jelínek J. (1999): Čáslav – sanační čerpání – Informační zpráva o sanačním čerpání na Čáslavském letišti v roce 1998. *AQUATEST – Stavební geologie*, a. s Johnson, R.L et al (2001): *Diagnosis of In Situ Air Sparging Performance Using Transient Groundwater Pressure Changes during Startup and Shutdown*, CRC Press

Khan F.I., Husain T., Hejazi R. (2004) An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management* 71: 95–122

Koshlaf, E., Ball, A.S. (2017): Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. *AIMS Microbiology* 3: 25-49

- Kubal, M., Janda, V., Beneš, P., Hendrych, J. (2008): Metoda in situ chemické oxidace a její použití při nápravě starých ekologických zátěží. *Chemické Listy* 102: 493–499
- Kubizňák, P., Dobiáš, V., Kamas, J., Lajk, V. (2013): Doplnující průzkumné práce a zajištění podmínek pro dokončení sanace ropného znečištění v prostoru ALPH LZ Čáslav. Projekt dokončení sanace lokality ALPH. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o. Chrudim
- Kříž, L. (2009): Kontaminace saturované zony ropnými látkami, rizika, metody sanace, disertační práce. ČZU Praha
- Ma, Y., Feng, X. (2011): Factors affecting remediation of diesel oil polluted soil. Proc. International Conference on Energy and Environmental Science (ICEES) Location: Singapore, Oct. 2011. Book Series: Energy Procedia 11: 3164-3168.
- Macháčová, J. (2010): Faktory ovlivňující intenzitu biodegradace leteckého petroleje v horninovém prostředí, disertační práce. ČZU Praha
- Marchal, R., Penet, S., Solano-Serena, F., Vandecasteele, J.P. (2003): Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D IFP Energies Nouvelles* 58: 441-448
- Mísař Z.et. at. (1983): Geologie ČSSR I. Český masiv. SPN Praha
- Moller, J., Winther, P., Lund, B., Kirkebjerg, K., Westermann, P. (1996): Bioventing of diesel oil-contaminated soil: Comparison of degradation rates in soil based on actual oil concentration and on respirometric data. *Journal of Industrial Microbiology* 16: 110-116
- Příbyl J. (2011): Ministerstvo životního prostředí, Impax, spol. s r.o. Praha
- Sarouhan, B.J. (1997): Monitoring microbial activity in elevated saline conditions. Proc. 4th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Book Series: Bioremediation Series 4: 359-364
- Serrano, A., Gallego, M., González, J. L., Tejada, M. (2008): Natural attenuation of diesel aliphatic hydrocarbons in contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution*. 151: 494-502.

- Singh, O.V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R., Jain, R.K. (2003): Phytoremediation: an overview of metalloid ion decontamination from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology* 61: 405-412.
- Slouka J. (1999): Posouzení účinnosti sanačního čerpání – letiště Čáslav. *Vodní zdroje Holešov*
- Stanzel M. (1988): Čáslav II. Zpráva o výsledcích geologicko-průzkumných prací. *Stavební geologie Praha*
- Theis, T.L., O'Carroll, D.M., Vogel, D.C., Lane, A.B., Collins, K. (2003): Systems analysis of pump-and-treat groundwater remediation. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 7: 177–181.
- Urum, K., Pekdemir, T., Gopur, M. (2003): Optimum conditions for washing of crude oil-contaminated soil with biosurfactant solutions. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B* 81: 203–209.
- Voženílek V., Květoň V. (2011): Klimatické oblasti Česka: klasifikace podle Quitta za období 1961-2000 1. vyd. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2011, 20 s. M.A.P.S. (Maps and Atlas Product Series), num. 3. ISBN 978-80-244-2813-0.
- VUSS Pardubice, (2001): Analýza rizik související s rozsahem znečištění horninového prostředí a podzemní vody, G-servis Praha spol. s r. o
- Wiedemeier T. H. (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. US EPA – EPA/600/R-98/128
- Zdvihal, A., Heřmánek, R. (2015): Dokončení sanace lokality ALPH LZ Čáslav, CE 01 06 27. A. S. A. spol. s r. o. Praha.
- Zheng, C., Wang, P.P. (2002): A field demonstration of the simulation optimization approach for remediation system design. *Ground Water* 40: 258–265.

### **Internetové zdroje**

<http://portal.chmi.cz/historicka-data/pocasi/uzemni-teploty#>