

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA APLIKOVANÉ EKOLOGIE



Chlorované uhlovodíky v životním prostředí

Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Anna Petruželková, Ph.D.

Diplomant: Bc. Markéta Staňková

2021

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Markéta Staňková

Environmentální vědy
Aplikovaná ekologie

Název práce

Chlorované uhlovodíky v životním prostředí

Název anglicky

Chlorinated hydrocarbons in the environment

Cíle práce

Cílem diplomové práce je retrospektivní analýza vybraných složek životního prostředí (podzemní a povrchová voda) v lokalitě zasažené dlouhodobou kontaminací chlorovanými ethyleny.

Dílčí cíle diplomové práce:

1. zpracování literární rešerše k distribuci kontaminantu mezi vybranými složkami životního prostředí (horninové prostředí, podzemní voda, povrchová voda), shrnutí dostupných poznatků k šíření kontaminace z podzemních vod do povrchových vod (potoků, řek)
2. retrospektivní analýza kontaminace (podzemní vody, vodní tok)
3. analýza současného stavu kontaminace (podzemní voda, vodní tok)

Metodika

1. získání literárních podkladů
2. zpracování literární rešerše k dané problematice,
3. analýza dat
4. vyhodnocení a interpretace dosažených výsledků

Doporučený rozsah práce

cca 40 stran textu + přílohy

Klíčová slova

podzemní voda, povrchová voda, kontaminace, chlorované uhlovodíky

Doporučené zdroje informací

Conant Jr.B., Cherry J.A., Gillham R.W., 2004: A PCE groundwater plume discharging to a river: influence of the streambed and near river zone on contaminant distributions. J. Contam. Hydrol. 73: 249–279.
Chapman S.W., Parker L.B., Cherry J.A., Aravena R., Hunkeler D., 2007: Groundwater–surface water interaction and its role on TCE groundwater plume attenuation. J Contam Hydrol 91:203–232.
Riley R.G., Szecsody J.E., Sklarew D.S., Mitroshkov A.V., Gent P.M., Brown C.F., Thompson C.J., 2010: Desorption behavior of carbon tetrachloride and chloroform in contaminated low organic carbon aquifer sediments. Chemosphere 79:807–813.

Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Anna Petruželková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra aplikované ekologie

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2021

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2021

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 17. 03. 2021

Čestné prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Chlorované uhlovodíky v životním prostředí, vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědoma, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědoma, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze, dne 31.3.2021

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí diplomové práce Ing. Anně Petruželkové, Ph.D., za odborné vedení, vstřícný přístup, všechny předané informace, cenné rady a veškerý čas, který mi při konzultacích věnovala. Dále chci poděkovat své rodině a svému příteli, za jejich neustálou podporu při studiu.

Abstrakt

Chlorované ethyleny (CE), jejichž hlavními představiteli jsou tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylen (TCE), cis-1,2-dichlorethylen (cis-DCE), trans-1,2-dichlorethylen (trans-DCE), 1,1-dichlorethylen (1,1-DCE) a vinylchlorid (VC), jsou široce využívané látky v mnoha lidských činnostech, které slouží jako průmyslová odmašťovadla a čistidla, chemická rozpouštědla, lepidla či farmaceutika. Jejich rozsáhlá aplikace vedla k tomu, že se staly častými kontaminanty horninového prostředí a podzemních vod, tak i blízkých vodních ploch (potoků, řek, rybníků).

Podzemní i povrchová voda jsou mezi sebou ve vzájemné interakci, kontaminační mrak má schopnost drenovat z podzemní vody, a následně ovlivnit i vodu povrchovou.

Diplomová práce analyzuje úroveň koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemní a povrchové vodě, na lokalitě ovlivněné dlouhodobou kontaminací těmito látkami. V roce 2020 byly v podzemní vodě detekovány látky TCE, izomery DCE a VC, zatímco v povrchové vodě byl detekován pouze produkt PCE.

Klíčová slova

podzemní voda, povrchová voda, kontaminace, chlorované uhlovodíky

Abstract

Chlorinated ethylenes (CE), the main representatives of which are tetrachlorethylene (PCE), trichlorethylene (TCE), cis-1,2-dichlorethylene (cis-DCE), trans-1,2-dichlorethylene (trans-DCE), 1,1- dichlorethylene (1,1-DCE) and vinyl chloride (VC) are widely used substances in many human activities, serving as industrial degreasers and cleaners, chemical solvents, adhesives and pharmaceuticals. Their extensive application has led to them becoming frequent contaminants of the rock environment and groundwater, as well as nearby water bodies (streams, rivers, ponds).

Groundwater and surface water interact with each other, the contamination cloud has the ability to drain from groundwater, and subsequently affect surface water.

The diploma thesis analyzes the level of concentration of chlorinated ethylenes in groundwater and surface water, to a place affected by long-term contamination with substances. In 2020, TCE substances, DCE and VC isomers were detected in groundwater, and only the PCE product was detected in surface water.

Keywords

groundwater, surface water, contamination, chlorinated hydrocarbons

Obsah

1 Úvod	1
2 Cíl práce	3
3 Metodika	4
4 Literární rešerše	7
4.1 Chlorované ethyleny.....	7
4.1.1 Tetrachlorethylen	7
4.1.2 Trichlorethylen.....	8
4.1.3 1,2-Dichlorethylen	8
4.1.4 1,1-Dichlorethylen	9
4.1.5 Vinylchlorid	9
4.2 Redukční proces chlorovaných ethylenů.....	10
4.3 Distribuce kontaminantu ve vodním prostředí	12
4.3.1 Šíření CE v podpovrchovém prostředí.....	12
4.3.2 Mechanismus průniku CE z podzemní do povrchové vody	13
4.4 Vliv kontaminace na vybrané vodní ekosystémy	18
5 Charakteristika studijního území	20
5.1 Vymezení lokality	20
5.1.1 Geomorfologické a klimatické poměry	20
5.1.2 Geologické poměry.....	20
5.1.3 Hydrogeologické poměry	21
5.2 Historie znečištění území	22
6 Výsledky práce	26
6.1 Retrospektivní analýza 1994 – 2010	26
6.2 Stav v roce 2020	32
7 Diskuse	37

8 Závěr a přínos práce	40
9 Přehled literatury a použitých zdrojů	41
9.1 Seznam obrázků	50
9.2 Seznam tabulek.....	51

1 Úvod

Kontaminace životního prostředí je velmi řešeným tématem současné doby, které úzce souvisí i s naší minulostí. Velké nebezpečí představují zejména chlorované ethyleny (CE), které jsou častými kontaminanty podzemní vody a horninového prostředí (Tobiszewski et Namieśnik, 2012). CE patří mezi dlouhodobě vyskytující se látky, které ohrožují spodní vody na mnoha místech na světě. V horninovém prostředí mohou přetrvávat desítky, a v některých případech i stovky let (Steelman et al. 2020).

V zasažených lokalitách se CE mohou šířit v podpovrchovém prostředí a ohrozit zdroje pitné vody v přilehlých oblastech. Kontaminační mrak může na mnoha místech ovlivnit i kvalitu povrchové vody, kdy kontaminanty prosakují do blízkých vodních toků, jako jsou řeky či potoky (Conant et al. 2004; Ward et Stroo, 2010).

CE jsou široce využívané látky v mnoha oblastech lidské činnosti, slouží pro průmyslové, zemědělské i komerční účely. Nejčastěji se tyto látky používají jako odmašťovací prostředky, suché čisticí prostředky, chemická rozpouštědla, lepidla či farmaceutika (Olaniran, 2004; Grandel et Dahmke, 2004). Jejich rozsáhlá aplikace vedla k tomu, že se staly častými kontaminanty některých složek životního prostředí. Ke kontaminaci podzemních vod a horninového prostředí CE docházelo vlivem jejich špatného používání, skladování a nevhodnou likvidací odpadů, jíž jsou součástí (Huang et al. 2014).

CE jsou látky vysoce toxické, mutagenní a karcinogenní, jedná se o polutanty rizikové jak pro životní prostředí, tak pro lidské zdraví. Působením těchto látek na lidský organismus vyvolává ospalost, podráždění očí, záchvaty či respirační onemocnění. Vysoké koncentrace mohou způsobit poškození ledvin či dalších orgánů, negativně působí na imunitní systém člověka a v některých případech mohou způsobit i rakovinu (Grandel et Dahmke, 2004; Chen et Wu, 2017).

Existuje celá řada studií, které se zabývají problematikou CE v životním prostředí (Alvarez et Hunt, 2002; Hunkeler et al. 2004; Abe et al. 2009; Wanner et al. 2016; Filippini et al. 2020; Hellal et al. 2020; Wu et al. 2020). Navzdory tomuto relativně běžné jevu, kdy se kontaminační mrak šíří do blízkých vodních toků, bylo publikováno jen několik málo odborných prací, které by se věnovaly mechanismu průniku kontaminantu z podpovrchového prostředí do potoků a řek (Norman et al.

1986; Hess et al. 1989, Vroblesky et al. 1991; Avery, 1994; Vroblesky et al. 1996; Lorah et al. 1997; Lorah et Olsen, 1999; Savoie et al. 1999; Lyford et al. 1999; Church et al. 2002; Conant et al. 2004; Westbrook et al. 2005; Chapman et al. 2007).

Kontaminační mrak je ovlivněn složitými geologickými, hydrologickými a biochemickými procesy v blízké zóně povrchové vody a není úplně jasné, do jaké míry ovlivní tento složitý systém samotné kontaminanty (Brunke et Gonser, 1997; Huggenberger et al. 1998; Woessner, 2000; Conant, 2004). Chování CE ve vodním prostředí je velice proměnlivé a záleží vždy především na podmínkách životního prostředí.

2 Cíl práce

Cílem diplomové práce je retrospektivní analýza vybraných složek životního prostředí (podzemní a povrchová voda) v lokalitě zasažené dlouhodobou kontaminací chlorovanými ethyleny.

Diplomová práce je rozdělena do dílčích cílů:

- zpracování literární rešerše k distribuci kontaminantu mezi vybranými složkami životního prostředí (horninové prostředí, podzemní voda, povrchová voda), shrnutí dostupných poznatků k šíření kontaminace z podzemních vod do povrchových vod (potoků, řek),
- retrospektivní analýza kontaminace (podzemní vody, vodní tok),
- analýza současného stavu kontaminace (podzemní voda, vodní tok).

3 Metodika

V první sekci diplomové práce byla zpracována literární rešerše z odborných publikací. Literární rešerše se zaměřila na základní charakteristiku chlorovaných ethylenů, jejich osud ve vybraných složkách životního prostředí a v neposlední řadě na mechanismus průniku kontaminačního mraku do přilehlých vodních ploch.

V druhé sekci diplomové práce byla představena zájmová lokalita – stará ekologická zátěž v lokalitě SAP Mimoň. V rámci této kapitoly bylo vymezeno zájmové území, byly představeny geomorfologické, geologické a hydrologické poměry a hlavní část byla věnována historickému přehledu kontaminace.

Třetí sekce diplomové práce byla zaměřena na retrospektivní analýzu kontaminace vybraných složek životního prostředí (podzemní voda, vodní tok) v zájmové lokalitě. V rámci povrchové vody byla hodnocena data za období 1994 – 2010 a za rok 2020. V rámci podzemní vody byla hodnocena data za rok 1996 a 2000. Data byla čerpána z jednotlivých zpráv o sanaci na zájmové lokalitě (Soukup, 1998; Kovář, 2000; Macháčková et al. 2009; Zachař, 2011; Prokšová et Fadrhons, 2014). V roce 2020 byl proveden odběr vzorků podzemní a povrchové vody pro posouzení aktuální úrovně znečištění. V rámci vývoje chlorovaných ethylenů byl posouzen vliv zapojení sanačních technologií.

Vývoj kontaminace CE ve vodním toku byl hodnocen za období 1994 – 2010. Podél vodního toku byly hodnoceny čtyři odběrové úseky (bod I. – bod IV.) v různé vzdálenosti od zdroje DNAPL. První odběrový úsek (bod I.) byl 1500 m nad zdrojem DNAPL, bod II. – IV. byl pod zdrojem DNAPL. Jednotlivé odběrové úseky se od zdroje DNAPL vzdalovaly 50 m, 800 m, 4 300 m. Na odběrovém úseku bodu II. byly hodnoceny jednotlivé degradační produkty, zatímco na bodu II. a IV. byly sledovány sumární koncentrace CE a PCE. V minulosti vzorkování neproběhlo v pravidelných intervalech, byl proto zvolen chronologický průměr, který stanovil průměrné koncentrace CE za příslušný rok (Arlt et al. 2002).

Vzorec chronologického průměru:

$$\bar{y} = \frac{\frac{y_1 + y_2}{2} d_2 + \frac{y_2 + y_3}{2} d_3 + \dots + \frac{y_{T-1} + y_T}{2} d_T}{d_2 + d_3 + \dots + d_T}$$

Kde: y_T ...je hodnota ukazatele v daném období,

d_T ...je délka intervalu mezi dvěma časovými okamžiky (Hančlová et Tvrđý, 2003).

Ze získaných dat byly vypočteny základní popisné charakteristiky (n-platných, průměr, minimum, maximum, směrodatná odchylka). Výsledky analýz byly zapsány do databáze, která se zpracovává v prostředí tabulkového procesoru Excel od firmy Microsoft.

Pro zjištění, zda se koncentrace PCE liší v závislosti na vzdálenosti odběrového úseku na toku (bod II., bod III. a bod IV.), v jednotlivých letech, byl použit neparametrický Kruska-Wallisův test, který testuje nulovou hypotézu, že mezi jednotlivými odběrovými body není průkazný rozdíl v úrovni koncentrací CE oproti alternativní hypotéze, že se významně liší. Pokud hodnota signifikace Kruskal-Wallisova testu byla nižší než 0,05, byly změny koncentrace PCE mezi jednotlivými odběrovými úseky daného roku statisticky významné. Data byla zpracována v prostředí MedCalc statistical software. Grafické znázornění bylo provedeno za pomoci spojnicového grafu.

Výsledné koncentrace jednotlivých detekovaných CE byly porovnány s legislativními limity dle Vyhlášky č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod (tab. 1).

Tab. 1: Limitní hodnoty znečištění v povrchové vodě v České republice (Vyhláška č. 401/2015 Sb.).

Chlorovaný ethylen	Legislativní limit pro povrchovou vodu ($\mu\text{g/l}$)
Tetrachlorethylen (PCE)	10
Trichlorethylen (TCE)	10
cis-1,2-Dichloroethylen (cis-DCE)	1
trans-1,2-Dichlorethylen (trans-DCE)	6,8
1,1-Dichlorethylen (1,1 DCE)	-
Vinylchlorid (VC)	0,05

Vývoj kontaminace CE v podzemní vodě byl hodnocen porovnáním úrovně koncentrace CE v roce 1996 až 2000. V rámci analýzy bylo v oblasti zdroje DNAPL vybráno deset vrtů (vrt I. – vrt X.), na kterých proběhly odběry ve sledovaných letech. Získané výsledky byly zapsány do tabulky a graficky znázorněny za pomoci sloupcového grafu. Úroveň koncentrací PCE a jeho degradačních produktů byla zhodnocena ve vztahu k hodnotám koncentrací v povrchové vodě toku.

V rámci vzorkování povrchových vod v roce 2020 bylo odebráno 9 vzorků povrchové vody z vodního toku, který byl ovlivněn kontaminací chlorovanými ethyleny. Podél vodního toku bylo vybráno devět odběrových úseků (bod 1 – bod 9) v různé vzdálenosti od zdroje DNAPL. První odběrový úsek (bod 1) se nacházel nad zdrojem kontaminace, další odběrové úseky (bod 2 – bod 9) byly pod zdrojem DNAPL a postupně se vzdalovaly po směru proudu řeky. Vzdálenost jednotlivých odběrových úseků na vodním toku od zdroje DNAPL byla zjištěna v rámci kilometráže toku.

Vzorky vody byly odebrány za pomoci vzorkovače do skleněných vzorkovnic o objemu 100 ml, po hrdlo bez bublin, a řádně uzavřeny. Skleněné vzorkovnice byly v chladicím boxu převezeny do laboratoře, která stanovila koncentrace jednotlivých analytů.

V rámci vzorkování podzemních vod bylo v roce 2020 odebráno 20 vzorků podzemní vody z monitorovacích vrtů (vrt 1 – vrt 20) v oblasti zdroje DNAPL. Vzorky byly odebírány v dynamickém stavu za pomoci peristaltického čerpadla. Byly odebírány do skleněných vzorkovnic o objemu 100 ml, po hrdlo bez bublin a poté řádně uzavřeny. Skleněné vzorkovnice byly v chladicím boxu převezeny do laboratoře, kde byly stanoveny koncentrace jednotlivých analytů. Získané výsledky byly zpracovány do tabulek a grafů v prostředí tabulkového procesoru Excel od firmy Microsoft.

V rámci analýzy podzemní vody byly zpracovány 2 mapy za pomoci programu ArcGis PRO.

4 Literární rešerše

4.1 Chlorované ethyleny

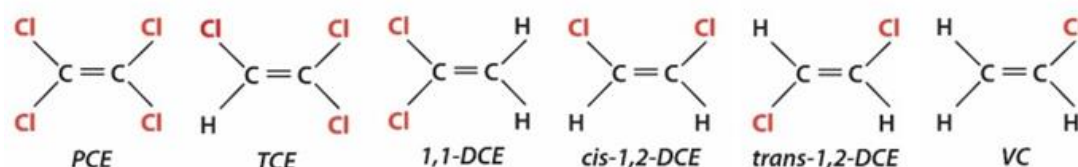
Chlorované ethyleny se řadí do skupiny organických chlorovaných uhlovodíků, jejichž hlavními představiteli jsou tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylen (TCE), cis-1,2-dichlorethylen (cis-DCE), trans-1,2-dichlorethylen (trans-DCE), 1,1-dichlorethylen (1,1-DCE) a vinylchlorid (VC) (EPA, 2000).

CE se skládají z dvojice atomů uhlíku, s různým počtem atomů chlóru. Počet substituovaných atomů chlóru ovlivňuje jejich fyzikální i chemické vlastnosti. Se zvyšujícím se počtem atomů chlóru se zvyšuje jejich molekulová hmotnost a hustota, naopak tlak páry a rozpustnost ve vodě klesá (EPA, 2000).

Tab. 2: Fyzikální a chemické vlastnosti CE při 25 °C (upraveno dle Mackay et al. 2006).

Chlorovaný ethylen	Molární Hmotnost	Hustota	Rozpustnost	Tlak páry	Bod varu
	(g/mol ⁻¹)	(g/cm ⁻³)	(g/l ⁻¹)	(kPa)	(°C)
Tetrachlorethylen	165,8	1,63	0,15	2,41	121,1
Trichlorethylen	131,4	1,46	1,1	9,87	87,2
cis-1,2-Dichloroethylen	96,9	1,28	3,5	27	60,2
trans-1,2-Dichlorethylen	96,9	1,26	6,26	44	48,5
1,1-Dichlorethylen	96,9	1,22	3,34	80,3	32
Vinylchlorid	62,5	0,91	2,76	353,8	-13,4

Obr. 1: Strukturální vzorce chlorovaných ethylenů (Ward et Stroo, 2010).



4.1.1 Tetrachlorethylen

Tetrachlorethylen (PCE) představuje nehořlavou bezbarvou kapalinu s mírným zápachem. Používá se jako rozpouštědlo pro odmašťování kovů a slouží jako prostředek pro suché čištění (Vlaanderen et al. 2014). Celkový objem výroby v USA činil v roce 2002 přibližně 195 000 tun. Produkce v Evropě činila v roce 1994 zhruba 164 000 tun, do roku 2004 poklesla na 44 000 tun (Huang et al. 2014). Právě používání PCE vedlo k jeho uvolnění do životního prostředí (Cichocki et al. 2016). Jedná se o těkavou látku, protože při uvolňování do povrchové vody má tendenci rychle těkat. Kontaminuje také půdu či podzemní vody. Ve vodě se rozkládá velmi pomalu. Je jednou z nejčastěji detekovaných chemikálií v interiérových zdrojích. Do

lidského těla proniká vdechnutím, požitím vody či přímým kontaktem s pokožkou. Jeho působení vyvolává silné bolesti hlavy, závratě, ospalost a může silně poškodit játra, ledviny a další orgány. Přispívá také ke vzniku určitých typů rakoviny. Jelikož je velmi toxický, nadměrné vystavení jeho výparům může vést u člověka až k depresi centrálního nervového systému, ztrátě vědomí a může nastat i smrt (ATSDR, 2019).

4.1.2 Trichlorethylen

Trichlorethylen (TCE) je těkavá, mírně hořlavá, organická látka, bez barvy a s lehce sladkým zápachem. Stejně jako PCE slouží k čištění kovů a používá se jako rozpouštědlo v chemických čistírnách a ve strojírenství (Miranda et Greenamyre, 2020). V roce 1991 se v USA vyrobilo 146 000 tun objemu TCE. Roční produkce v roce 1990 činila v západní Evropě 131 000 tun a v Japonsku 57 000 tun. Objem výroby v Číně se v roce 2011 pohyboval kolem 250 000 tun (Huang et al. 2014). V atmosféře se vyskytuje pouze v plynné fázi. Ve vodě se rozpouští pouze omezeně, naopak velmi dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Ve vodním prostředí je silně vázán na pevné částice a sedimentuje, nebo může tékat zpět do atmosféry (Arnika, 2014). Do organismu člověka se dostává dýcháním vzduchu, požitím či kožním kontaktem. Představuje karcinogenní látku, způsobuje rakovinu ledvin, plic, jater. Vyvolává nevolnost, bolest hlavy, poškození zraku, oběhové soustavy či jiných orgánů. Při dlouhodobém působení může dojít až ke smrti (Rusyn et al. 2014).

4.1.3 1,2-Dichlorethylen

1,2-Dichlorethylen (1,2-DCE) je bezbarvá kapalina, která produkuje ostrý štiplavý zápach. Rozděluje se na dva izomery, kterými jsou forma cis- a forma trans- dle navázání atomů Cl-. Někdy se tyto formy mohou společně nacházet v jedné směsi. Tyto kapaliny jsou těžší než voda a snadno rozpustné ve vodě. Jejich těkavost vzniká při teplotě varu mezi 48 - 60°. Mají vysokou toxicitu, dochází u nich často ke vznícení a při zahřátí mohou páry explodovat (ATSDR, 1996). V současné době je běžněji používanou formou 1,2-DCE trans- izomer. 1,2-DCE Může kontaminovat půdu i podzemní vodu. Používá se jako rozpouštědlo pro pryskyřice či vosky a při extrakci gumy slouží jako chladio (Ress, 2002). Po styku s člověkem může způsobit únavu, ospalost, nevolnost, závratě a pocit nitrolebního tlaku. Nadměrné množství může způsobit srdeční selhání a dokonce i smrt (EPA, 2010).

4.1.4 1,1-Dichlorethylen

1,1-Dichlorethylen (1,1-DCE) je bezbarvá kapalina s mírným sladkým zápachem. Kromě toho je také vysoce hořlavá. Při pokojové teplotě se rychle odpařuje. Ve vodě je poměrně dobře rozpustná. Jelikož je to látka vyrobená člověkem, nevyskytuje se přirozeně v životním prostředí (TCEQ, 2007). Slouží jako chemický meziprodukt k výrobě dalších produktů. Používá se k výrobě plastů, lepidel, obalových materiálů, a také jako rozpouštědlo při výrobě léčiv. Jeho únik do ovzduší přispívá k celkové atmosférické zátěži. Lidské tělo ho přijímá vlivem inhalace nebo pozřením. Je velmi toxický, což znamená, že při dlouhodobém působení má nepříznivý dopad na horní dýchací cesty a poškozuje fungování jater, ledvin a plic. Vykazuje i známky karcinogenity (ATSDR, 2019).

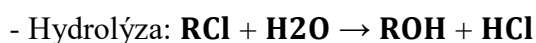
4.1.5 Vinylchlorid

Vinylchlorid (VC) je čistě syntetická těkavá látka, bez barvy a s mírným nasládlým zápachem. Používá se pro výrobu plastů, při níž je ve velkém množství uvolňován do prostředí. Slouží také k výrobě dalších chlorovaných uhlovodíků (Barsouk et al. 2021). Jedná se o hořlavou látku, při jejímž hoření dochází ke vzniku oxidu uhličitého a kyseliny chlorovodíkové. Při vysokých teplotách není stabilní. Ve vodním prostředí není vázán na sedimenty a je uvolňován do ovzduší. Je rozpustný ve vodě, ale lépe se rozpouští v organických rozpouštědlech. V prostředí může vznikat také přirozeně za pomoci anaerobní biodegradace jiných chemických sloučenin, které jsou antropogenního původu. Do organismu se nejčastěji dostává vdechováním, ale může být přijímán i kontaktem s povrchem těla. Po vdechnutí se začne projevovat ospalost a malátnost. Vysoké koncentrace v těle mohou způsobit poškození některých orgánů, jako jsou například játra a ledviny a není vyloučeno ani poškození srdce. Kromě toho zvyšuje riziko vzniku rakoviny a leukémie (Arnika, 2014).

4.2 Redukční proces chlorovaných ethylenů

Chlorované ethyleny mohou za běžných podmínek prostředí podléhat abiotické i biotické degradaci, zatímco za anaerobních podmínek často podléhají dechloraci. Mezi hlavní redukční mechanismy dechlorace chlorovaných ethylenů patří hydrolyza, dehydrogenace, hydrogenolýza a dichloreliminace (Tobiszewski et Namieśnik, 2012).

Tobiszewski et Namieśnik (2012), popisují tyto chemické reakce níže:



Proces hydrolyzy je v přírodních podmínkách extrémně pomalý.



Při dehydrogenaci dochází k vyloučení chlorovodíku z molekuly rozpouštědla. Výsledkem této reakce je tvorba méně nasycených a méně halogenových sloučenin.



Hydrogenolýza, též nazývána jako redukční dechlorace, je proces, při kterém dochází k nahrazení halogenu atomem vodíku se současným přidáním dvou elektronů k molekule. (Mohn et Tiedje, 1992)



Dichloreliminace představuje proces, při kterém dochází k přenosu dvou elektronů na molekulu, a zároveň k eliminaci dvou atomů chlóru. Konečnými reakčními produkty jsou dva chloridové ionty a méně nasycené alifatické uhlovodíky. U dichloreliminace rozlišujeme β eliminaci nebo α eliminaci. K eliminaci β dochází, když jsou atomy chlóru odstraněny ze dvou různých atomů uhlíků, zatímco u α eliminace jsou atomy chlóru odstraněny z jednoho atomu uhlíku (Tobiszewski et Namieśnik, 2012).

Redukční dechlorace je proces, který se přirozeně vyskytuje v životním prostředí (Abramowitz, 1995). Jedná se o rozpad, neboli transformaci prvků, což znamená, že než dojde k celkové přeměně chlorovaných ethylenů na výsledný produkt, probíhají změny CE mezi jednotlivými meziprodukty (Minařík et al. 2005).

Proces přeměny začíná PCE, následně pokračuje přes TCE, cis-DCE, VC a končí výsledným prvkem ethenem, který je v této formě přijatelný pro životní prostředí a nepředstavuje již riziko pro lidské zdraví (Tiehm et Schmidt, 2011).

Celý proces dechlorace u chlorovaných rozpouštědel lze vyjádřit vzorcem:



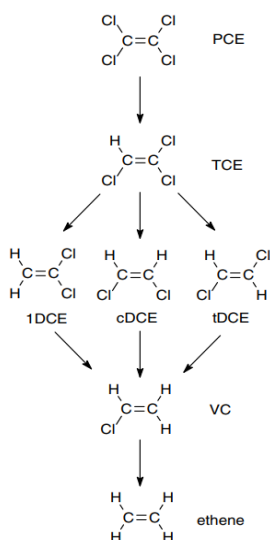
Tato přeměna probíhá pouze v anaerobním prostředí, kde je PCE dechlorován. Naopak nemůže probíhat v aerobním prostředí, protože PCE se zde vyskytuje v oxidačním stupni a nepodléhá tedy oxidaci (Futagami et al. 2008).

Existuje řada anaerobních bakterií, které se věnují transformaci chlorovaných organických sloučenin za pomoci redukční dechlorace. Patří mezi ně významná bakterie Dehalococcoides, která je schopná přeměnit toxický PCE na konečný, netoxický produkt ethen (Taş et al. 2010). Účinnost dechlorace Dehalococcoides je však nízká a vede k akumulaci toxických meziproductů (Li et al. 2019).

Průběh dechlorace u bakterie Dehalococcoides je z PCE na cis-DCE o mnoho rychlejší a příznivější, než u dechlorace z cis-DCE na Vinylchlorid. Naopak přeměna z Vinylchloridu na konečný produkt ethen je nejpomalejším dechloračním krokem celého procesu (Futagami et al. 2008).

Redukční dechlorace za pomoci bakterie Dehalococcoides nastává nahrazením atomu chlóru v chlorované sloučenině vodíkem, a poté vede k čistému vstupu jednoho protonu a dvou elektronů (Holliger et al. 1998).

Obr. 2: Anaerobní transformace z PCE na konečný ethen (Field et Sierra-Alvarez, 2004).



4.3 Distribuce kontaminantu ve vodním prostředí

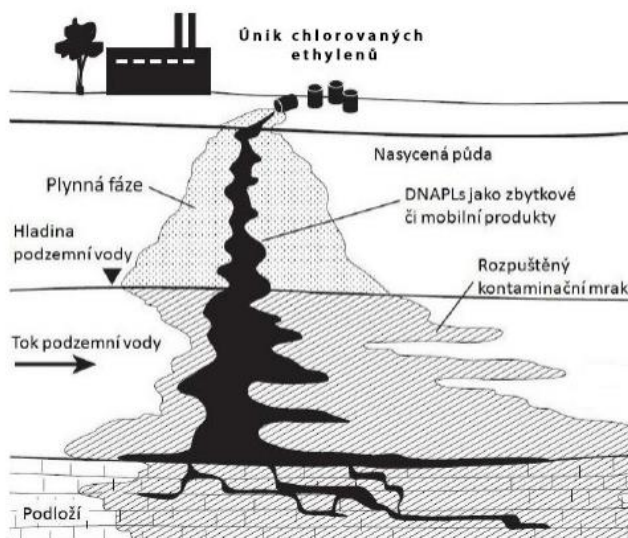
4.3.1 Šíření CE v podpovrchovém prostředí

CE řadíme do skupiny DNAPL (Dense non-aqueous phase liquid), což jsou tzv. husté nemísitelné kapaliny (Pankow et Cherry, 1996). Představují samostatnou kapalnou fázi nevodné látky s měrnou hustotou větší než voda, což jim umožňuje migrovat do výrazných hloubek pod hladinou vody (Trento et al. 2021). Pokud se v těchto místech uvolní dostatek DNAPL, dochází k vytváření vrstev kapalně fáze. Jsou jen málo rozpustné ve vodě, což znamená, že jejich pohyblivost je vzhledem k rychlosti proudění podzemní vody značně zpomalená. Z tohoto důvodu v ní mohou přetrvávat po mnoho desetiletí, v některých případech i stovky let (Environment Agency, 2003; Steelman et al. 2020).

V místech, kde se vytvářejí výše zmiňované vrstvy s malou propustností, vzniká zbytkový a mobilní DNAPL. CE představují velké nebezpečí, jelikož se při jejich uvolňování stávají dlouhodobým zdrojem kontaminace podzemní vody (WNDR, 2014). I velmi nízké koncentrace představují nepříznivé dopady na životní prostředí i lidské zdraví (Engelmann et al. 2019).

Rozsah kontaminace závisí na velikosti úniku DNAPL. Kontaminační mrak se může vyskytovat v celém vertikálním rozsahu zvodnělé vrstvy, avšak v případě malých úniků mohou DNAPL zůstat v nenasycené zóně půdy a nedosahovat úrovně podzemní vody. V tomto případě dochází ke kontaminaci půdního vzduchu, který migruje do uzavřených prostor a představuje kontaminaci mělkých podzemních vod (WNDR, 2014).

Obr. 3: Transport DNAPLs (WNDR, 2014).



4.3.2 Mechanismus průniku CE z podzemní do povrchové vody

Podzemní i povrchové vody jsou mezi sebou ve vzájemné interakci, která naznačuje, že i velmi malý kontaminační mrak VOC (těžké organické látky) vstupuje prosakováním z podzemní vody přímo do povrchové vody (Conant et al. 2004). V rámci odborné literatury je k dispozici jen několik málo publikací, které dostatečně dokumentují přirozený proces snižování kontaminace v případech, kdy dochází k interakci mezi podzemní a povrchovou vodou (Chapman et al. 2007).

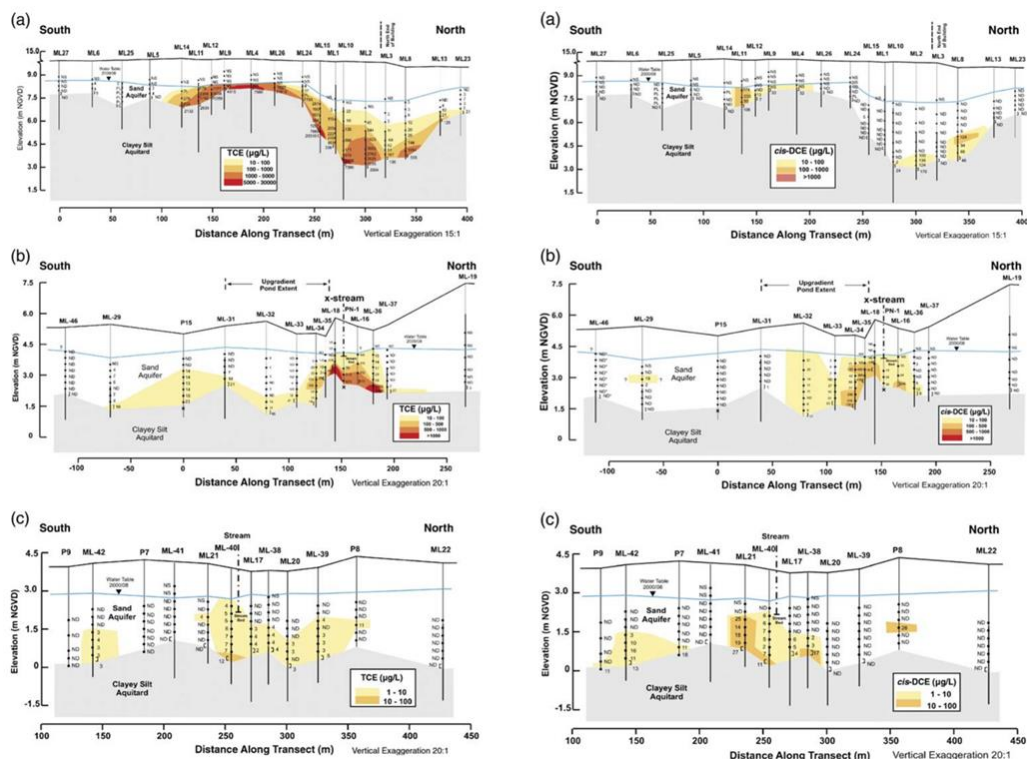
Přirozený pokles TCE v podzemní vodě byl předmětem mnoha studií (Bloom et al. 2000; Thouement et al. 2019). Ukazuje se, že v některých lokalitách, za příznivých hydrogeochemických a mikrobiálních podmínek v podzemní vodě, koncentrace TCE klesá z vysokých úrovní na úrovně, které splňují regulační limity. Jiné lokality naopak vykazovaly koncentrace TCE ve vodonosné vrstvě po dlouhou dobu (Chapman et al. 2007).

V některých studiích byly pro mapování kontaminačního mraku VOC při průniku do vodních toků použity difuzní vzorkovače (Vroblesky et al. 1991, Vroblesky et al. 1996; Church et al. 2002). Další studie využily mělkých piezometrů a průsakových měřičů (Norman et al. 1986; Hess et al. 1989; Avery, 1994).

Chapman et al. (2007) sledoval kontaminační mrak TCE, který se šířil ze zdrojové zóny jako DNAPL, přes mělké vrstvy písku až k řece. Během prvotního monitoringu za pomoci vrtů byl sledován velký pokles koncentrace mezi zdrojem kontaminace a řekou. Následný průzkum kontaminačního mraku TCE v podpovrchové vrstvě ukazuje, že interakce podzemní vody s povrchovou vodou silně ovlivňuje přirozená atenuace. V místě bývalého průmyslového podniku v Connecticutu, který představoval zdroj kontaminace, byl proveden podrobný monitoring podpovrchových struktur na třech transektech. Distribuce VOC byla v zóně podzemní vody stanovena pomocí neinvazivní techniky hloubkového průzkumu, jako jsou víceúrovňové vzorkovače a piezometry. Byl také proveden odběr vzorků ke zkoumání hydrogeochemických podmínek na vybraných místech, za účelem stanovení potenciálu degradace.

Studie byla provedena ve dvou fázích, v červenci a říjnu roku 1999 a v srpnu a prosinci roku 2000. Distribuce TCE a cis-DCE podél transektu 1(a), transektu 2 (b) a transektu 3 (c) z fáze 2 za srpen 2000, jsou uvedeny na následujícím obr. 4.

Obr. 4: Distribuce TCE a cis-DCE podél transektu 1,2,3, ze srpna roku 2000 (Chapman et al. 2007).



Maximální koncentrace TCE podél transektu 1 byly 34 000 µg/l v roce 1999 a 25 000 µg/l v roce 2000. U cis-DCE byly detekovány mnohem nižší koncentrace než u TCE, zatímco VC nebyl detekován vůbec. Distribuce TCE podél transektu 2 (b) byl obdobně široký jako podél transektu 1 (a), ale koncentrace byly mnohem nižší, s maximem 3900 µg/l v roce 1999 a 2400 µg/l v roce 2000. Distribuce cis-DCE podél transektu 2 (b) dosahovala maximálních hodnot 500 µg/l a překrývala se s TCE. VC podél transektu 2 nebyl detekován. Podél transektu 3 (c) na okraji řeky, byly koncentrace TCE a cis-DCE velmi nízké a činily < 30 µg/l. Distribuce cis-DCE se opět překrývala s TCE. VC nebyl podél transektu 3 (c) detekován (Chapman et al. 2007).

Studie ukazuje, že interakce podzemní vody s povrchovou vodou silně ovlivňují zdánlivý útlum kontaminačního mraku. Převládající kontaminační mrak VOC sahá 700 m od zdroje DNAPL k řece střední velikosti. Maximální koncentrace TCE podél transektu, vzdáleného 280 m od zdroje kontaminace, činily 1000 $\mu\text{g/l}$ s minimem degradačních produktů. Zemský povrch následně náhle klesal na nižší terasu, kde se vyskytoval mělký rybník a malé potoky. Dva transekty podél spodní terasy ukazují na velmi silnou přirozenou atenuaci. Koncentrace TCE a jeho degradačních produktů cis-DCE v řece dosahují maximální hodnoty 10s $\mu\text{g/l}$. Výsledný kontaminační mrak, který proniká z podzemní vody do řeky je nevýznamný. Ačkoli je při přirozené atenuaci důležitým procesem degradace, hlavním faktorem tohoto útlumu je průsak kontaminačního mraku do povrchové vody (do rybníku a malých toků), kde dochází k určité ztrátě výměnou vody a vzduchu. Společný monitoring podzemní a povrchové vody poskytuje větší jistotu při identifikaci a kvantifikaci přirozených procesů atenuace, než jen měření hodnot v podzemní vodě. Tato studie ukazuje, že měření koncentrace podzemní a povrchové vody společně poskytují větší jistotu při identifikaci přirozeného útlumu, než samotné měření podzemní vody (Chapman et al. 2007).

Conant et al. (2004) poskytl komplexní studii, zaměřenou na šířící se kontaminační mrak VOC do vodních toků. Zdroj kontaminace PCE pocházel z podniku na chemické čištění. Průzkum ukázal, že kontaminační mrak v mělkých ložiscích se významně lišil od charakteristik stoupajícího mraku. Usazeniny, které měly nízkou hydraulickou vodivost, ovlivňovaly, kde docházelo k vypouštění mraku do řeky, a také způsobily rozšíření mraku po celé šířce koryta toku. Nejdůležitější účinek v oblasti blízko řeky na kontaminační mrak představovala rozsáhlá anaerobní biodegradace, která se vyskytovala v horní části toku. Zhruba 54% plochy kontaminačního mraku v přítoku tvořily degradační produkty PCE, cis-DCE a VC. Přestože koncentrace VOC vypouštěného do řeky byly vysoké, říční voda vykazovala pouze velmi nízké hodnoty koncentrací, obecně pod limitem detekce s maximem okolo 10s $\mu\text{g/l}$, zapříčiněné v důsledku zředění kontaminace a ztráty vytěkáním z řeky. Přirozený útlum v řece byl slabý. Koncentrace PCE v povrchové vodě byly obvykle detekovány na úrovni 3,2 $\mu\text{g/l}$, ale s maximální hodnotou až 23,2 $\mu\text{g/l}$. Degradační produkty cis-DCE a VC nebyly detekovány.

V další studii byl proveden průzkum, který zjišťoval, zda stabilní poměry izotopů uhlíku zůstávají konstantní během rozpouštění a při následném transportu VOC, a zda je možné tyto poměry použít k propojení kontaminačních mraků s jejich zdroji. Hloubkové vymezení poměru izotopů uhlíku v oblaku PCE a TCE bylo provedeno podél průřezů, jež byly kolmé na proudění podzemní vody. V místě, kde se vyskytoval TCE, byly měřeny koncentrace TCE až do rozpustnosti v zóně s vysokou koncentrací, nacházející se v blízkosti dna vodonosné vrstvy. Byl proveden laboratorní experiment s použitím DNAPL, který ukázal, že během rozpouštění TCE dochází jen k velmi malé frakci izotopů uhlíku. Na základě toho bylo prokázáno, že poměry izotopů uhlíku je možné použít k rozlišení mezi různými zónami v oblacích chlorovaného ethylenu a také k propojení oblakových zón s jejich zdroji (Hunkeler et al. 2004).

Chování VOC ve vodním prostředí není vždy stabilní. Může se stát, že na některých kontaminovaných místech dojde k rychlému poklesu koncentrace VOC na zanedbatelnou úroveň, zatímco na jiných místech může být kontaminace poměrně konstantní (Chapman et al. 2007). Přirozený útlum VOC přítomných v podzemní a povrchové vodě může zahrnovat fyzikální, chemické nebo biologické procesy (Nobre et Nobre, 2004).

Než kontaminační mrak VOC dosáhne povrchové vody, mění se jeho koncentrace i složení (Conant et al. 2004). V povrchové vodě nejprve dochází k naředění kontaminantů čistou vodou, poté následuje hromadné vytěkání do atmosféry a do určité míry také k degradaci. Výskyt degradace je velice specifický, vždy záleží především na dané lokalitě, hloubce, a zároveň je ovlivňována také distribucí CE. Důležitou roli hraje také teplota, jelikož se snižující teplotou klesá i míra degradace, a to zejména v blízkosti rozhraní podzemní a povrchové vody (Chapman et al. 2007). Chlorované organické látky se z povrchových vod rychle odpařují, bohužel v podzemních vodách zůstávají po dlouhou dobu. Následkem toho mohou být podzemní vody více ohroženy (EPA, 2000).

Z hlediska kontaminace podzemních vod a horninového prostředí je další významnou kontaminující vlastností také rozpustnost, která představuje hmotnost určité rozpuštěné látky, která se rozpustí v jednotkovém objemu roztoku. Zároveň definuje maximální možnou koncentraci, která se vyskytuje jak v podzemních tak i povrchových vodách pro daný kontaminant (EPA, 1997).

K přepravě VOC může v podzemní vodě dojít v podobě částic nebo v rozpuštěné formě. V povrchových vodách dochází k přenosu částic po proudu klouzáním nebo válcováním, přičemž závisí na rychlosti proudění, turbulencích, velikosti zrna, tvaru a hustotě. V podzemních vodách se vyskytují částice menší velikosti zrn. Rozpuštěná přeprava látek je velmi důležitá a jedná se především o proces vyplavování. Tento proces závisí na pH půdy, redoxních podmínkách a také na biotických účincích. Na rozpuštěný transport mají velký vliv aerobní podmínky v povrchových vodách i anaerobní podmínky v podzemních vodách a může dojít ke srážení znečišťujících látek změnou redoxního stavu (Durães et al. 2018).

4.4 Vliv kontaminace na vybrané vodní ekosystémy

VOC obsahují několik nežádoucích vlastností. Mají vysokou karcinogenitu, toxicitu a perzistenci. Mohou způsobit vážné problémy v oblasti životního prostředí, protože jsou schopné hromadit se v živých i neživých složkách prostředí a mají nepříznivý dopad i na lidské zdraví (Huang et al. 2014).

Koncentrace VOC představují velmi nepříznivé účinky pro bentický život ve vodním prostředí, jelikož zde způsobují negativní dopady na vodní organismy. Do organismu pronikají požitím kontaminované látky a kumulují se v potravním řetězci (Baldwin et al. 2016). Následkem těchto negativních projevů mohou být vodní organismy vystaveny akutní i chronické toxicitě (Conant et al. 2004). Následně mohou vlivem kolísání fyzikálně-chemických faktorů zažívat různé stresory (Adams et Greeley, 2000). Je také důležité vědět, že každý organismus ve vodním prostředí má jinou míru citlivosti vůči kontaminujícím látkám, což znamená, že zdraví každého organismu je kontaminantem ovlivněno v jiném rozsahu (Conant et al. 2004).

V povrchové vodě toku, který je ovlivněn drenováním VOC z podzemní vody, je možno očekávat řádově nižší hodnoty koncentrace kontaminantu, než koncentrace v podzemní vodě. To znamená, že nastane výrazný pokles koncentrace v toku, avšak dlouhodobá expozice vodních organismů zapříčiní zase mnohonásobný nárůst koncentrací v jejich těle (Conant et al. 2004).

Byl proveden monitoring, který analyzoval dvacet sladkovodních úhořů, u nichž se zkoumal obsah 52 látek ze skupiny VOC. Na základě monitoringu bylo zjištěno, že úrovně koncentrace v mořských organismech byly až tisíckrát vyšší, než ve vnitrozemní vodě. Koncentrace VOC jsou ale obecně u mořských ryb výrazně nižší než u úhořů z vnitrozemských vod, k akumulaci dochází v tkáních bohatých na lipidy, zejména v játrech. Úhoř má vysoký podíl lipidů v těle, což usnadňuje akumulaci lipofilních látek (Roose et al. 2003).

CE patří mezi látky, které mají nízký potenciál k bioakumulaci v biotě, jelikož mají nízkou hodnotu log K_{ow}, která je obvykle v rozmezí 1-2. PCE má omezenou biokoncentrační kapacitu, nejeví sklony k bioakumulaci v rybách. Je tedy pravděpodobné, že vyšší hodnoty koncentrací PCE v těle úhořů jsou výsledkem

dlouhodobé expozice sladkovodních organismů, jež jsou v kontaktu s těmito látkami (Roose et al. 2003).

Bylo prokázáno, že TCE a VC se nehromadí v rybích tkáních, ale stejně jako u PCE v nich určité nízké hodnoty nalezeny byly (Arnika, 2014).

5 Charakteristika studijního území

5.1 Vymezení lokality

Zájmové území, v němž se rozkládá výrobní areál SAP Mimoň s.r.o., se nachází v okrese Česká Lípa, 2,5 km jižně od města Mimoň, v katastrálním území Boreček. Výrobní areál SAP se nachází na okraji obce Boreček, konkrétně na pravém břehu meandru řeky Ploučnice, v nadmořské výšce 272 m. n. m. Nedaleko se nachází i bývalá vodárna Boreček, která leží na levém břehu řeky Ploučnice, v katastrálním území Hradčany nad Ploučnicí, jihozápadně od zdroje kontaminace v SAP Mimoň. Přibližně 0,5 kilometru severovýchodně směrem od výrobního areálu SAP Mimoň se na pozemku Vojenských lesů a statků nacházejí kalové pole (Zachař, 2011).

5.1.1 Geomorfologické a klimatické poměry

Zájmové území patří geomorfologicky k Českolipské kotlině, což je součást Ralské pahorkatiny. Širší oblast je tvořena reliéfem s mělkými kotlinami a neovulkanickými vrchy, které představují krajinné dominanty (Zachař, 2011).

Nachází se v mírném teplém klimatu, s nízkou vlhkostí a mírnou zimou. Průměrná roční teplota se pohybuje kolem 6 až 8° C a roční úhrn srážek činí přibližně 600 až 800 mm (Soukup, 1998).

5.1.2 Geologické poměry

Toto území tvoří část České křídové pánve. Vyskytující se křídové sedimenty se mírně stáčejí jihovýchodním směrem k centru křídové pánve. Nedaleko severozápadního okraje zájmového území se rozprostírá strážský zlom, který je řazen mezi významné struktury Českého masivu. Nachází se zde i propustné tektonické linie, které se z areálu SAP ubírají jihozápadním směrem k jímacím vrtům vodárny Boreček, a následně do meandrujícího toku řeky Ploučnice. Na povrchu se vyskytují pískovce středního turonu, jejichž mocnost činí 65 až 75 metrů. Na písčitéch zvětralinách těchto pískovců se nachází kvartérní naplaveniny řeky Ploučnice, jejichž maximální mocnost je 0,6 metrů a tvoří jemnozrnné písky nebo šterkopísky. Ve vrchní profilové části, až do hloubky 30 metrů, se střídají jemně až hrubě zrnité pískovce okrové barvy. Jejich soudržnost je velice nízká. Jejich zrnitost postupně klesá směrem k bázi souvrství a kvádrové pískovce pomalu přecházejí do

jemnozrnných pískovců světle šedé barvy. Horninový profil je přikryt vrstvou navážek, které mají mocnost do 3 metrů. Uložený materiál zde představují převážně písčité hlíny, popel, škvára a na některých místech i komunální odpad (Kovář, 2000).

5.1.3 Hydrogeologické poměry

Dané území patří do hydrogeologického rajónu 464, který je v České republice bilančně nejvýznamnější a představuje Křidu Horní Ploučnice. Kromě toho spadá do Chráněné oblasti přirozené akumulace vod Severočeská křída. Součástí vyhlášených pásem hygienické ochrany zdrojů podzemních vod však areál SAP Mimoň netvoří (Zachař, 2011).

Nachází se zde středoturonský kolektor s volnou hladinou podzemní vody, který dosahuje mocnosti až 70 metrů a jeho propustnost je puklinově – průlinová. Tento kolektor je navíc hydraulicky spojen s kvartérním kolektorem, jehož zvodněná mocnost činí 3 až 5 metrů. Báze středoturonského kolektoru se nachází pod terénem, v hloubce přibližně 70 metrů. Hladina podzemní vody byla zjišťována na základě vrtného průzkumu a byla zastižena v hloubce 1,14 až 2,99 metrů pod úrovní terénu. Ve vrchní části středoturonského i kvartérního kolektoru dochází k přirozenému proudění podzemní vody, do hloubky přibližně 20 metrů pod terénem. Středoturonský kolektor je napájen infiltrovaným množstvím srážek a poté se odvodňuje do řeky Ploučnice (Zachař, 2011).

5.2 Historie znečištění území

Výrobní areál SAP Mimoň se v 2. polovině 20. století, konkrétně v letech 1963 – 1989, stal velmi významným zdrojem kontaminace podzemní vody a horninového prostředí chlorovanými ethyleny. Toto rozsáhlé ohnisko znečištění vzniklo v důsledku dřívější činnosti bývalého Veterinárního asanačního podniku (VAÚ) Mimoň, který při svém provozu používal technologii extrakce PCE. Za celou dobu této činnosti bylo spotřebováno přibližně 4000 tun PCE. Vlivem této činnosti uniklo zhruba 150 – 246 tun PCE do horninového prostředí (Macháčková et al. 2009).

Prvním projevem této ekologické havárie bylo zjištění velkého rozsahu kontaminace chlorovanými ethyleny v jímacích vrtech vodárny Boreček, která je od areálu SAP Mimoň vzdálená asi 350 metrů. Na tomto místě byla zjištěna koncentrace až 58 374 $\mu\text{g/l}$ CE. Jelikož se vodárna Boreček rozprostírá na opačném břehu řeky Ploučnice, v sousedství prostoru letiště Hradčany, byla za původce znečištění označena Sovětská armáda. V areálu SAP Mimoň došlo k vyhloubení indikačního vrtu HJ 105, jenž byl umístěn mimo ohnisko znečištění. Následně zjištěné koncentrace, které dosahovaly maximálně 3 589 $\mu\text{g/l}$ CE, nasvědčovaly indukcii kontaminace z blízkých prostorů, které využívala Sovětská armáda. Z tohoto důvodu zahájila v roce 1991 firma AQUATEST Praha sanační čerpání vodárny Boreček. V roce 1993 provedla firma KAP, s.r.o. Praha průzkum a sanaci kontaminace v prostoru letiště Hradčany. Rovněž provedla také atmogeochemický průzkum okolí vodárny Boreček, vrtný průzkum, jehož součástí bylo i vzorkování podzemní a povrchové vody, a také povrchové geofyzikální měření. Na základě průzkumu bylo jednoznačně prokázáno, že původcem znečištění je areál SAP Mimoň. V prosinci téhož roku provedla firma KAP ještě vrtný průzkum v areálu SAP Mimoň, přičemž byla ověřena koncentrace CE v podzemní vodě v podloží výrobních hal, která činila až 60 270 $\mu\text{g/l}$. V březnu roku 1994 došlo k ukončení sanačního čerpání vodárny Boreček, ale kontaminace v okolí vodárny byla stále monitorována na základě odběrů podzemní vody z hydrogeologických vrtů a odběrů povrchové vody z různých profilů na toku. V roce 1996 provedla firma KAP doplňkový průzkum na lokalitě SAP Mimoň, od září následujícího roku byla zahájena pilotní sanace kontaminace horninového prostředí CE, jejímž cílem bylo otestovat použití navržených sanačních technologií (Soukup, 1998).

Sanace kontaminace CE byla prováděna pomocí intenzivního čerpání podzemní vody, metodou ventingu pro sanaci nenasurované zóny, a také aplikací air spargingu. Sanační čerpání se provozovalo ve dvou ohniscích znečištění, kterými byly areál SAP Mimoň a bývalá vodárna Boreček. Cílem bylo oddělení kontaminačního mraku mezi ohnisky a jejich následná sanace. Sanační čerpání vodárny Boreček probíhalo v roce 1997 na základě čerpání dvou vrtů, avšak o měsíc později byl do systému zapojen ještě třetí vrt. Do července roku 1997 bylo odčerpáno a přečištěno 96 000 m³ podzemní vody kontaminované chlorovanými uhlovodíky. Sanační čerpání v areálu SAP Mimoň bylo zahájeno roku 1998 a do systému bylo zapojeno 11 sanačních vrtů (Soukup, 1998).

Současně se sanací podzemní vody byl na lokalitě SAP Mimoň zahájen venting nenasurované zóny, jenž využíval 14 ventingových vrtů. Z těch se dvojicí ventilátorů čerpal půdní vzduch, a následně docházelo k zachytávání kontaminantu na aktivním uhlí filtrů stripovací stanice podzemní vody. Koncentrace CE se sledovaly v měsíčních intervalech na základě odběrů vzorků půdního vzduchu. Ve sledovaném období bylo metodou ventingu vytěženo přibližně 2,85 tun CE. Průměrná koncentrace v půdním vzduchu byla 1645 mg/m³ CE, zatímco maximální zjištěná koncentrace činila 19 208 mg/m³ CE. Roku 1998 začal být používán air sparging, jenž využíval šest air spargingových vrtů. Jeho cílem bylo zefektivnit sanační čerpání i venting. Po zahájení air spargingu byl zjištěn nárůst obsahu CE v půdním vzduchu zhruba o 21%, zatímco v podzemní vodě se obsah CE zvýšil průměrně o 16% (Soukup, 1998).

V červnu roku 1998 došlo ke zpracování analýzy rizik migrace kontaminace CE, v rámci této analýzy byly vymezeny následující sanační limity. Suma CE pro podzemní vodu v areálu SAP Mimoň byla stanovena celkem na 5 000 µg/l a představovala součet koncentrací PCE, TCE a izomerů DCE. Koncentrace vinylchloridu byla na tomto území stanovena na 500 µg.l⁻¹. Celková suma CE pro podzemní vodu v areálu vodárny Boreček a jejího blízkého okolí byla vymezena na 1000 µg.l⁻¹ a vinylchlorid celkem na 100 µg.l⁻¹. Celková suma CE pro půdní vzduch v areálu SAP Mimoň byla stanovena na 500 mg.m⁻³. Analýza potvrdila závažnost kontaminace, v saturované zóně bylo odhadnuto vyskytující se množství kontaminace na 117 až 300 tun, v nenasurované zóně byl odhad CE stanoven přibližně na 18 tun (Soukup, 1998).

V roce 2000 byly na základě aktualizované analýzy rizik stanoveny nové sanační limity, zvláště pro areál SAP Mimoň, a zvláště pro oblast bývalé vodárny Boreček. Sanační limit v podzemní vodě pro PCE činil 3000 µg/l, zatímco limit pro celkový obsah CE činil 3600 µg/l a byl stanoven pro látky PCE, TCE, všechny izomery DCE a VC. Sanační limit pro okolí bývalé vodárny Boreček byl stanoven na 600 µg/l pro PCE, zatímco pro celkovou sumu CE byl 720 µg/l (Zachař, 2011).

Hlavním cílem sanace bylo maximalizovat výtěžnost polutantů, snížit následky kontaminace CE a zamezit dalšímu šíření znečištění podzemními vodami, včetně nesaturované zóny. Dalším úkolem sanace bylo také zamezit odvodňování znečištěné podzemní vody do řeky Ploučnice (Zachař, 2011).

Dle sanace se prokázalo, že kontaminace pronikla do kvartérního kolektoru, a v místech, kde bylo podloží kolektoru propustné, následoval průnik znečištění i do svrchní části středoturonského kolektoru. Znečištění vodárny Boreček bylo způsobeno transportem kontaminovaných vod středoturonským kolektorem, důsledkem intenzivního čerpání podzemních vod pomocí vodárenských vrtů (Macháčková et al. 2009).

Sanační čerpání vodárny Boreček bylo v únoru roku 2008 přerušeno. Čerpaná podzemní voda se v areálu SAP Mimoň čistila v šesti stripovacích věžích a poté byla vypouštěna do toku řeky Ploučnice. V areálu SAP Mimoň a vodárny Boreček se od roku 1997 do roku 2011 vytěžilo celkem 146,3 tun CE (Zachař, 2011).

Monitoring byl realizován za účelem zjištění kvality podzemní a povrchové vody. Monitoring se prováděl v areálu SAP Mimoň, v nivě řeky Ploučnice a také v okolí vodárny Boreček. Znečištění podzemní vody CE se monitorovalo ze sítě 16 vrtů, na základě pravidelných odběrů 4x – 6x ročně. Byl sledován obsah PCE, TCE, izomerů DCE a s poloviční četností se sledoval i obsah Vinylchloridu (Soukup, 1998).

Obsah CE v povrchové vodě řeky Ploučnice se sledoval na čtyřech odběrných profilech I., VI, VII, VIII. Jednalo se o místa nad areálem závodu, pod areálem závodu, blízko nové silnice Mimoň – Doksy a v obci Hradčany. Vzorky byly odebírány 4x ročně a sledoval se taktéž obsah CE (Zachař, 2011).

V květnu roku 2006 proběhl průzkum, při kterém byla v podloží kvartérních sedimentů řeky Ploučnice zjištěna zpevněná poloha středoturonských pískovců. Na

základě toho bylo zjištěno, že tato poloha významně zamezuje migraci CE do větších hloubek středoturonského kolektoru. V rámci toho byl proveden ještě doprůzkum, jehož realizací byla v únoru 2007 pověřena firma Earth Tech CZ s.r.o. (Zachař, 2011).

Bilance zbytkové kontaminace CE byla zjišťována a zpracována při doprůzkumu. V září roku 2009 se na území areálu SAP Mimoň nacházelo 13,2 až 26,3 tun CE. V roce 2011 se na lokalitě vyskytovalo ještě 15,9 tun kontaminantu (Zachař, 2011).

Hlavní složku znečištění podzemních vod v areálu SAP Mimoň a vodárny Boreček představovaly chlorované uhlovodíky, kde primárním polutantem byl PCE. Ostatními látkami byly meziprodukty rozpadu PCE. Maximální koncentrace CE byly zjištěny v blízkosti zdroje znečištění v areálu SAP Mimoň, a dále také jihozápadním směrem k řece Ploučnici. V minulosti se koncentrace CE vyskytovaly v hodnotách kolem meze rozpustnosti, někdy jej i přesahovaly. Byla zjištěna i přítomnost volné fáze PCE, který mohl být přítomný i ve vzorcích odebíraných vod (Kovář, 2000).

Rozsah kontaminace v areálu SAP Mimoň byl proměnlivý vzhledem k mocnosti zvodnělého kolektoru, který byl v rámci saturované zóny vymezen na tři zóny kolektoru. Nejvyšší stupeň kontaminace se nacházel ve svrchní zóně kolektoru, který se nacházel v hloubce přibližně 20 metrů. V tomto místě docházelo k intenzivnímu rozpuštění volné fáze PCE a byl zde prokázán i výskyt nasycených roztoků. Ve velkém množství se zde vyskytovaly také dceřiné produkty degradace PCE. Druhá zóna kolektoru se nacházela v hloubce 20 – 40 metrů, u níž došlo k setrvalému poklesu kontaminace. Třetí, spodní zóna kolektoru se nacházelo v hloubce pod 40 metrů, kde postupně došlo také k poklesu koncentrací (Kovář, 2000).

6 Výsledky práce

6.1 Retrospektivní analýza 1994 – 2010

Koncentrace CE v povrchové vodě, na odběrovém úseku bod I., byly hodnoceny v letech 1994 – 2010. Před zahájením sanace dosahovaly průměrné koncentrace v povrchové vodě 34 µg/l, s maximální koncentrací 49 µg/l v roce 1995. V letech 1997 – 2010 byla průměrná koncentrace CE pod 1 µg/l, tedy pod detekčním laboratorním limitem.

Koncentrace CE v povrchové vodě na jednotlivých odběrových úsecích (bod II., bod III., bod IV.), nacházející se pod zdrojem DNAPL, jsou uvedeny v následující tab. 3 - 5.

Tab. 3: Koncentrace CE (µg/l) na odběrovém úseku bod II., za období 1994 - 2010.

Odběrový úsek	Rok	cis-DCE	TCE	PCE	CE	Stupeň degradace (%)
bod II.	1994	5,65	3,81	49,27	58,73	16,11
bod II.	1995	7,1	4,7	60,74	72,54	16,27
bod II.	1996	7,15	4,58	55,2	66,93	17,53
bod II.	1997	4,6	2,34	49,91	58,21	14,26
bod II.	1998	3,34	1,32	6,5	11,15	41,7
bod II.	1999	1,18	0,62	1,21	3,16	61,71
bod II.	2000	1,13	0,55	1,36	3,05	55,41
bod II.	2001	0,48	0,41	1,1	1,96	43,88
bod II.	2002	0,75	0,38	2,89	4,35	33,56
bod II.	2003	1,29	0,54	7,87	9,71	18,95
bod II.	2004	0,59	0,18	0,6	1,37	56,2
bod II.	2005	0,91	0,24	0,93	2,08	55,29
bod II.	2006	1,06	0,36	2,21	3,64	39,29
bod II.	2007	0,48	ND	1,26	2,09	39,71
bod II.	2008	0,67	ND	1,8	2,95	38,98
bod II.	2009	ND	ND	2,97	3,3	10
bod II.	2010	ND	ND	0,32	0,32	-

Pozn.: Hodnoty pod mezí detekce byly započteny jako nulové (ND – no detection).

Tab. 4: Koncentrace CE ($\mu\text{g/l}$) na odběrovém úseku bod III., za období 1996 - 2010.

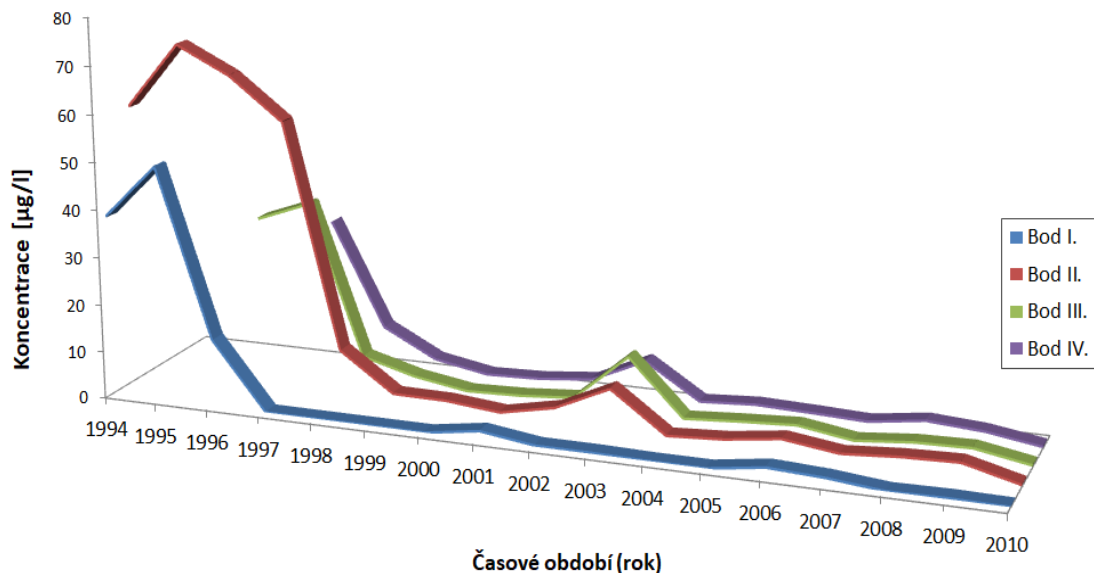
Odběrový úsek	Rok	PCE	CE	Stupeň degradace (%)
bod III.	1996	24,13	34,07	29,18
bod III.	1997	31,96	38,32	16,60
bod III.	1998	6,03	6,42	6,07
bod III.	1999	1,61	3,38	52,37
bod III.	2000	1,14	1,57	27,39
bod III.	2001	1,04	1,95	46,67
bod III.	2002	2,38	2,87	17,07
bod III.	2003	11,01	12,90	14,65
bod III.	2004	0,60	1,26	52,38
bod III.	2005	0,95	2,06	53,88
bod III.	2006	1,91	2,74	30,29
bod III.	2007	0,97	0,97	-
bod III.	2008	1,65	2,10	21,43
bod III.	2009	2,37	2,37	-
bod III.	2010	0,33	0,33	-

Tab. 5: Koncentrace CE ($\mu\text{g/l}$) na odběrovém úseku bod IV., za období 1997 - 2010.

Odběrový úsek	Rok	PCE	CE	Stupeň degradace (%)
bod IV.	1997	25,81	31,71	18,61
bod IV.	1998	5,43	9,60	43,44
bod IV.	1999	1,80	3,73	51,74
bod IV.	2000	1,15	1,70	32,35
bod IV.	2001	1,30	2,10	38,10
bod IV.	2002	2,41	3,29	26,75
bod IV.	2003	7,20	8,58	16,08
bod IV.	2004	0,60	1,24	51,61
bod IV.	2005	1,12	2,00	44,00
bod IV.	2006	1,56	1,66	6,02
bod IV.	2007	1,21	1,21	-
bod IV.	2008	1,64	2,83	42,05
bod IV.	2009	2,05	2,05	-
bod IV.	2010	0,28	0,28	-

Vývoj koncentrací celkového množství CE, na odběrových bodech (I. – IV.), je uveden na obr. 5.

Obr. 5: Vývoj koncentrace CE na jednotlivých odběrových bodech I. – IV, za období 1994 – 2010.



Z obr. 5 je patrné, že došlo ke strmému poklesu koncentrací CE na všech odběrových bodech mezi roky 1997 a 1998. Od roku 1998 bylo na lokalitě zahájeno sanační čerpání. Vlivem zapojení sanačních prací, při kterých se využívala také metoda ventingu a air spargingu, došlo na všech odběrových bodech k výraznému poklesu koncentrací CE. V dalších letech se hodnoty koncentrací CE udržovaly na konstantní úrovni až do roku 2003, kdy došlo opět k vychýlení hodnot CE, avšak od roku 2004 do roku 2010 koncentrace znovu poklesly.

Nejvyšší naměřené koncentrace CE na bodu II. vykazovaly 72,54 µg/l a stupeň nižších degradačních produktů činil 16,27 %. Průměrná koncentrace na bodu II. byly 17,97 µg/l. Na bodu III. byly naměřeny koncentrace 38,32 µg/l a na bodu IV. 31,71.

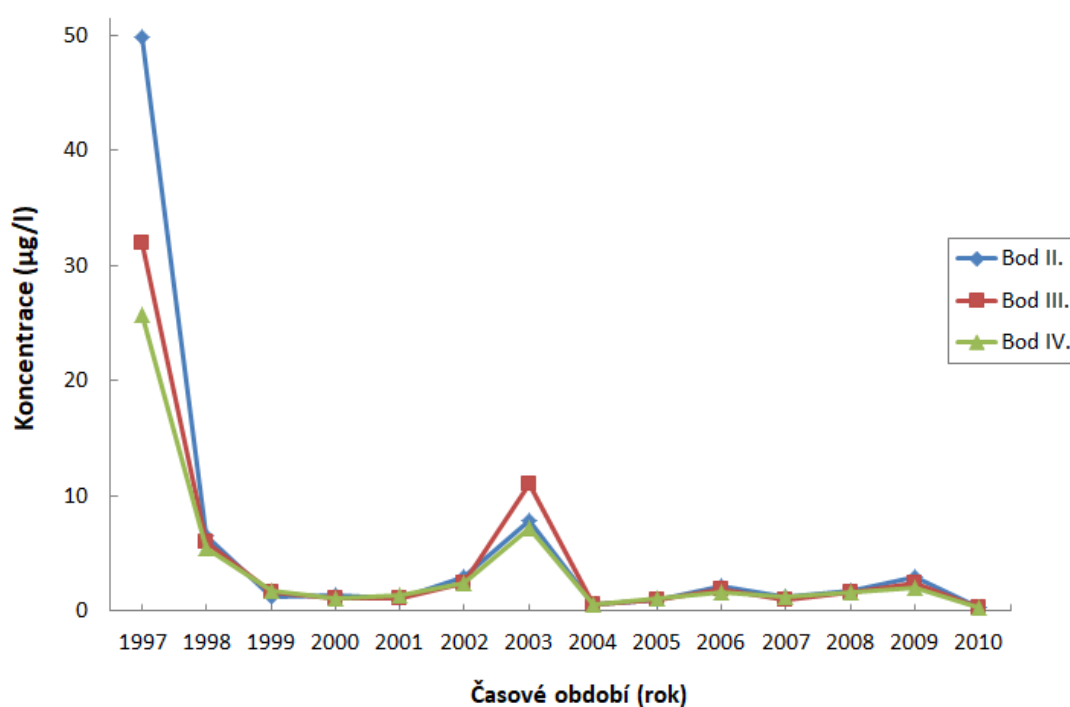
Pro zjištění, zda se úroveň koncentrace PCE mění v závislosti na vzdálenosti od zdroje DNAPL, byly porovnány hodnoty koncentrací na jednotlivých odběrových úsecích toku (bodů II. - IV.) v daném roce. Vývoj koncentrací PCE na odběrovém úseku bodů II. – IV. je uveden na obr. 6. Základní popisné statistiky pro jednotlivé odběrové úseky jsou uvedeny v tab. 6. V rámci statistických parametrů jsou vypočteny následující charakteristiky k jednotlivým proměnným: počet, průměr, minimum, maximum, směrodatná odchylka.

Tab. 6: Statistické parametry pro PCE.

Odběrový úsek	Bod II.	Bod III.	Bod IV.
n-platných	12	12	12
průměr (1997-2010)	5,78	4,57	3,83
průměr (1998-2010)	2,39	2,46	2,13
minimum	0,6	0,33	0,28
maximum	60,74	31,96	25,81
směrodatná odchylka	24,46	12,52	10,19

Poz.: Vzhledem k zahájení sanačních prací, byly průměrné hodnoty PCE pro jednotlivé body II. – IV., počítány od roku 1998. Byl uveden i průměr od roku 1997, což byly hodnoty před zahájením sanace.

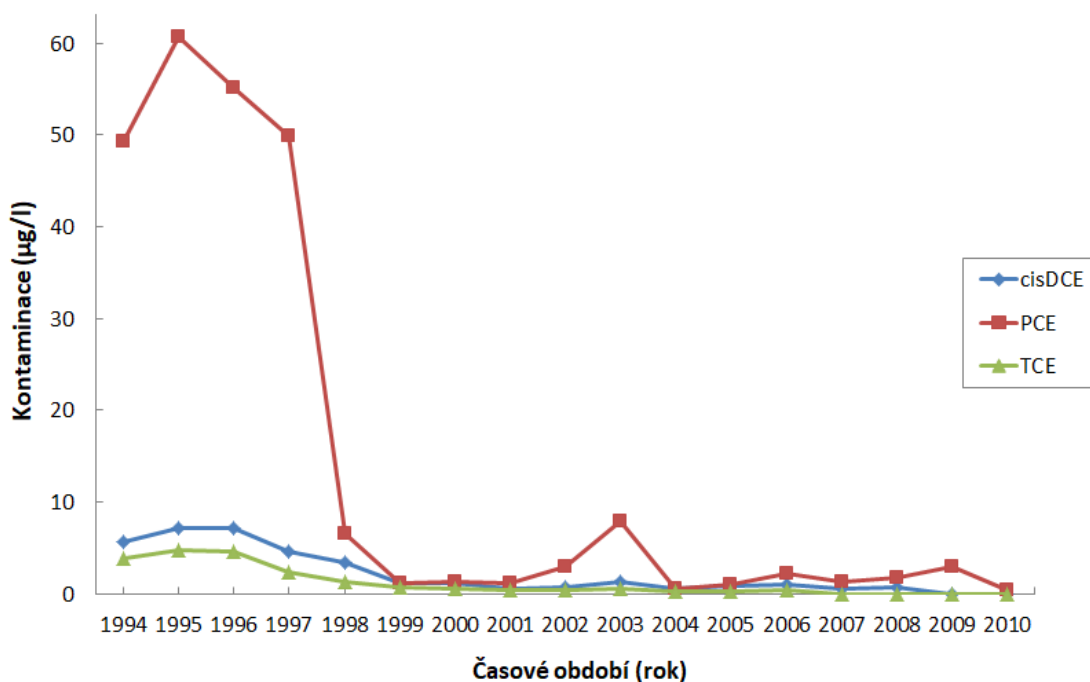
Obr. 6: Vývoj koncentrace PCE na jednotlivých odběrových bodech II. – IV., pod zdrojem DNAPL, za období 1997 – 2010.



Koncentrace PCE v roce 1997 v toku dosahovaly hodnoty na odběrovém úseku bod II. 49,91 µg/l, na bodu III. 31,96 µg/l a bodu IV. 25,81 µg/l. V dalších letech 1998 – 2010 dosahovaly průměrné koncentrace PCE hodnoty 2,39 µg/l na bodu II., 2,46 µg/l na bodu III. a 2,13 µg/l na bodu IV. Výsledek neparametrického Kruskal-Wallisův testu je pro rok 1997 $p < 0,0001$. Změna koncentrace PCE na jednotlivých odběrových úsecích pod zdrojem DNAPL, které se nacházejí v různé vzdálenosti po proudu řeky, byla v roce 1997 signifikantní. Ostatní testované roky 1998 – 2010 byly statisticky nevýznamné a změna koncentrace PCE nebyla ovlivněna místem odběru vzorku povrchové vody.

V rámci hodnocení povrchových vod za období 1994 – 2010, byly detekovány ve vodním toku tyto zástupci chlorovaných ethylenů: PCE, TCE a cis-DCE. Vývoj koncentrací jednotlivých chlorovaných ethylenů ve vodním toku na bodu II. je uveden na obr. 7.

Obr. 7: Vývoj koncentrace PCE, TCE a cis-DCE na odběrovém bodu II., za období 1994 – 2010.



Průměrné koncentrace PCE mezi lety 1994 – 1997 se pohybovaly na úrovni 54 µg/l, s maximální hodnotou 61 µg/l v roce 1995. Od roku 1998 se koncentrace PCE v povrchové vodě toku pohybovaly na průměrné hodnotě 2 µg/l a byly výrazně pod legislativním limitem, stanoveným ve Vyhlášce č. 401/2015 Sb. (Vyhláška č. 401/2015 Sb.). Přípustná hodnota pro znečištění povrchových vod je stanovena na 10 µg/l pro PCE a TCE. Průměrné koncentrace TCE mezi lety 1994 – 1997 se pohybovaly na úrovni 4 µg/l s maximální hodnotou 4,7 µg/l v roce 1995 a 4,6 µg/l v roce 1996. Od roku 1998 byla průměrná koncentrace TCE v povrchové vodě toku pod 1 µg/l. Koncentrace TCE nepřekračovaly ve sledovaném období legislativní limit stanovený Vyhláškou č. 401/2015 Sb. Průměrné koncentrace cis-DCE mezi lety 1994 – 1997 se pohybovaly na úrovni 6 µg/l s maximální hodnotou 7 µg/l v roce 1995 a 1996. Od roku 1998 byla průměrná koncentrace cis-DCE 0,91 µg/l. Cis-DCE jako přípustnou hodnotu pro znečištění povrchových vod stanovuje 1 µg/l. Legislativní limit dle Vyhlášky č. 401/2015 Sb. je stanoven na 1 µg/l.

Odběr vzorků podzemní vody byl proveden z jednotlivých vrtů (I. – X.), koncentrace CE v jednotlivých vrtech, jsou uvedeny v tab. 7. a tab. 8. Koncentrace PCE ve vrtu I. a II. v letech 1996 a 2000, byly porovnány s vrty 1 a 2 v roce 2020, což znázorňuje obr. 8.

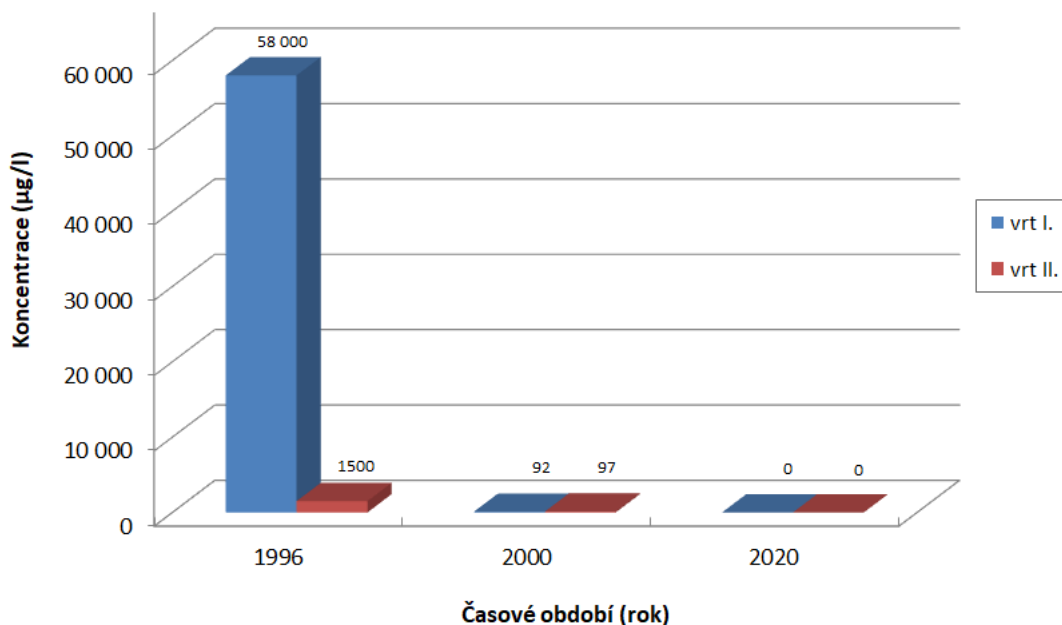
Tab. 7: Koncentrace CE v podzemní vodě (µg/l), v roce 1996.

Odběrový úsek	1,1-DCE	trans-DCE	cis-DCE	TCE	PCE	CE	Stupeň degradace (%)
vrt I.	<2	<2	46	75	58000	58121	0,21
vrt II.	<2	<2	4,6	3,3	1500	1506	0,4
vrt III.	<100	<100	21000	4700	110000	135700	18,94
vrt IV.	4,3	20	6200	2400	23000	31624	27,27
vrt V.	12	7,7	2400	1200	14000	17620	20,55
vrt VI.	-	<100	12000	3300	48000	63300	24,17
vrt VII.	-	<100	8700	4300	100000	113000	11,5
vrt VIII.	-	<0,3	3500	320	6700	10520	36,31
vrt IX.	11	18	14000	5800	57000	76829	25,81
vrt X.	2	2,4	690	440	11000	12134	9,35

Tab. 8: Koncentrace CE v podzemní vodě (µg/l), v roce 2000.

Odběrový úsek	VC	1,1-DCE	trans- DCE	cis-DCE	TCE	PCE	CE	Stupeň degradace (%)
vrt I.	<5	<2	<2	3	1,4	92	97	5,15
vrt II.	<5	<2	<2	5,3	2	97	104	6,73
vrt III.	<10	3	2	470	260	5900	6636	11,09
vrt IV.	130	10	6	930	1200	130000	132276	1,72
vrt V.	130	17	15	5700	910	49000	55772	12,14
vrt VI.	<10	<2	<2	180	94	7000	7274	3,77
vrt VII.	<5	<2	<2	2,6	2,5	1200	1205	0,41
vrt VIII.	<10	<2	3	770	370	16000	17143	6,67
vrt IX.	28	<2	6,6	1400	700	21000	23135	9,23
vrt X.	<5	<2	<2	<2	<0,1	0,24	0,24	-

Obr. 8: Koncentrace PCE v podzemní vodě ($\mu\text{g/l}$), ve vrtu I. a II., v letech 1996 a 2000, a ve vrtu 1 a 2, v roce 2000.



Pozn: Hodnoty pod mezí detekce byly započteny jako nulové. Vrtly I. a II. v letech 1996 a 2000, jsou totožné s vrtly 1 a 2 v roce 2020, ostatní vrtly se však liší.

Sloupcový graf znázorňuje porovnání koncentrací celkové sumy CE ve vrtu I. a II., v letech 1996 a 2000, v porovnání s vrtly 1 a 2 v roce 2020. Z obr. 8 je patrné, že nejvyšší koncentrace CE, které činily $58\,000\ \mu\text{g/l}$, se vyskytovaly ve vrtu I. v roce 1996, což bylo období, ve kterém neprobíhaly žádné sanační práce. Ve vrtu II. téhož roku byly koncentrace CE o mnoho nižší a vykazovaly $1\,500\ \mu\text{g/l}$. V roce 2000 koncentrace CE ve vrtu I. i II. výrazně poklesly vlivem provedení sanačního čerpání, probíhajícího od roku 1998. Koncentrace $92\ \mu\text{g/l}$ ve vrtu I. a $97\ \mu\text{g/l}$ ve vrtu II., splňovaly sanační limity, stanovené roku 2000, které činily $3\,600\ \mu\text{g/l}$. V roce 2020 se koncentrace CE ve vrtu 1 a 2 pohybovaly pod mezí detekce, tudíž byly započteny jako nulové.

6.2 Stav v roce 2020

Odběr vzorků povrchové vod z přilehlého toku byl odebíráán na 9 odběrových úsecích (bod 1 – bod 9). Bod 1 byl nad zdrojem DNAPL a sloužil jako tzv. kontrolní vzorek. Bod 2 – 9 byly pod zdroje DNAPL. Vzdálenost jednotlivých odběrových úseků uvádí tab. 9.

Tab. 9: Vzdálenost jednotlivých odběrových úseků od zdroje DNAPL.

Vzdálenost odběrových úseků (m)	Bod 1	Bod 2	Bod 3	Bod 4	Bod 5	Bod 6	Bod 7	Bod 8	Bod 9
nad zdroje DNAPL	2 300	-	-	-	-	-	-	-	-
pod zdrojem DNAPL	-	100	900	1 400	1 960	2 870	3 900	4 980	6 290

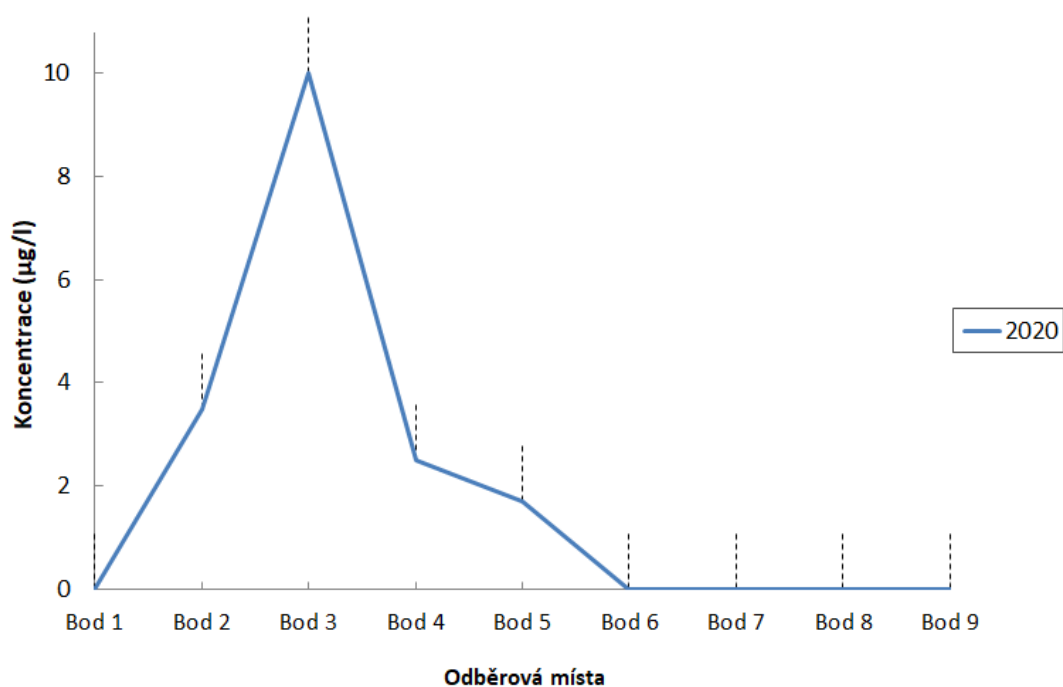
Koncentrace CE v odebrané povrchové vodě na jednotlivých odběrových úsecích (bod 1 – 9), jsou uvedeny v tab. 10. a na obr. 9.

Tab. 10: Koncentrace CE v povrchové vodě (µg/l), v roce 2020.

Odběrový úsek	VC	1,1-DCE	trans-1,2 DCE	cis-1,2 DCE	TCE	PCE
bod 1	<4	<1	<1	<1	<1	<1
bod 2	<4	<1	<1	<1	<1	3,5
bod 3	<4	<1	<1	<1	<1	10
bod 4	<4	<1	<1	<1	<1	2,5
bod 5	<4	<1	<1	<1	<1	1,7
bod 6	<4	<1	<1	<1	<1	<1
bod 7	<4	<1	<1	<1	<1	<1
bod 8	<4	<1	<1	<1	<1	<1
bod 9	<4	<1	<1	<1	<1	<1

Pozn.: Hodnoty pod mezí detekce byly vzaty jako střed intervalu.

Obr. 9: Vývoj koncentrace PCE v povrchové vodě na odběrových bodech 1 – 9, v roce 2020.



V roce 2020 byl ve vodním toku detekován z chlorovaných ethylenů pouze perchlorethylen. Koncentrace PCE byly naměřeny pod zdrojem kontaminace 4 µg/l na bodu 2, 10 µg/l na bodu 3, 2,5 µg/l na bodu 4 a 1,7 µg/l na bodu 5. Kontaminační mrak dosáhl ve vodním toku vzdáleností přes 2 km a vymizel z toku na rozhraní odběrového úseku bodu 5 a 6.

Odběr vzorků podzemní vody byl proveden z 20 vrtů (vrt 1 – vrt 20), v oblasti zdroje DNAPL. Koncentrace CE v jednotlivých vrtech jsou uvedena v tab. 11.

Tab. 11: Koncentrace CE v podzemní vodě (µg/l), v roce 2020.

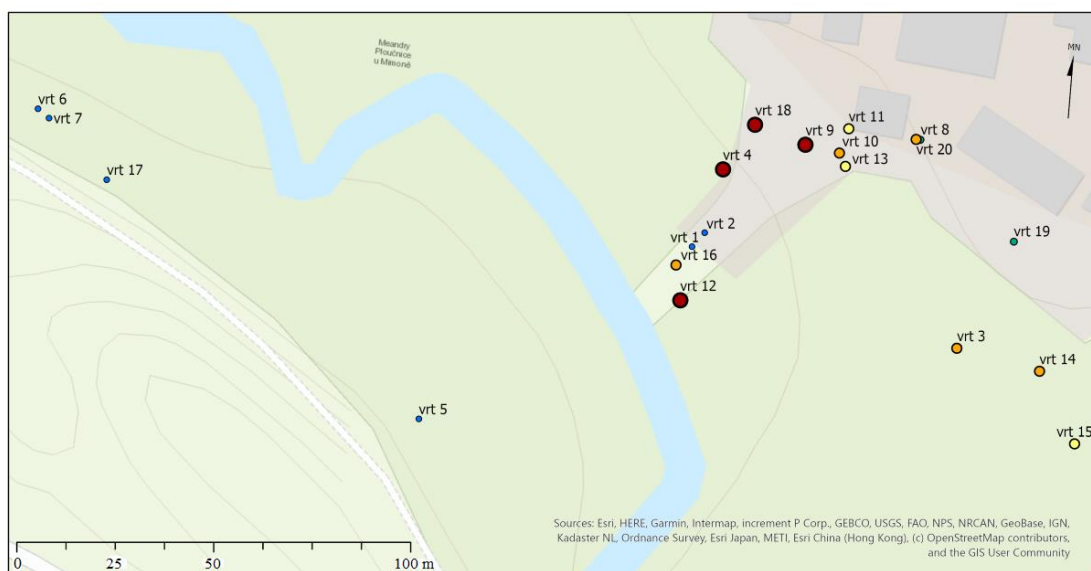
Odběrový úsek	VC	1,1-DCE	trans-DCE	cis-DCE	TCE	PCE	CE	Stupeň degradace (%)
vrt 1	<4	<1	<1	<1	<1	<1	<5	-
vrt 2	<4	<1	<1	<1	<1	<1	<5	-
vrt 3	<4	2,7	7,8	893	382	1020	2300	55,65
vrt 4	<400	<100	<100	335	111	10400	10800	3,7
vrt 5	<4	<1	<1	<1	<1	<1	<5	-
vrt 6	<4	<1	<1	<1	<1	<1	<5	-
vrt 7	<4	<1	<1	<1	<1	<1	<5	-
vrt 8	<4	<1	<1	3,6	1,8	41,6	47	11,49
vrt 9	<400	<100	<100	319	144	13100	13600	3,68
vrt 10	<40	<10	<10	49,1	33,9	3380	3460	2,31
vrt 11	<4	<1	1	51,2	20,5	627	700	10,43
vrt 12	<40	<10	<10	420	131	9740	10300	5,44
vrt 13	<4	<1	<1	47,6	30,2	254	332	23,49
vrt 14	<4	2,7	10,1	1040	190	310	1550	80
vrt 15	<4	<1	7,2	496	82,1	120	705	82,98
vrt 16	<40	<10	<10	103	43,3	2270	2420	6,2
vrt 17	<4	<1	<1	<1	<1	<1	<5	-
vrt 18	<40	<10	<10	606	192	4950	5750	13,91
vrt 19	<40	<10	<10	<10	<10	<10	<50	-
vrt 20	<40	<10	<10	1530	850	990	3370	70,62

Pozn.: Hodnoty pod mezí detekce byly vzaty jako střed intervalu.

V rámci analýzy podzemní vody byly detekovány všechny zástupci chlorovaných ethylenů. Maximální koncentrace CE činila 13 600 µg/l a PCE 13 100 µg/l ve vrtu 9. Minimální koncentrace CE < 5,0 µg/l byly stanoveny ve vrtech 1, 2, 5, 6, 7, 17 (PCE < 1,0 µg/l).

Rozmístění vrtů v zájmové lokalitě s úrovní koncentrací pro CE a pro PCE, s procentuálním zastoupením nižších degradačních produktů, je uvedeno na obr. 10 a obr. 11.

Obr. 10: Rozmístění jednotlivých vrtů v zájmové lokalitě s úrovní koncentrací pro CE.



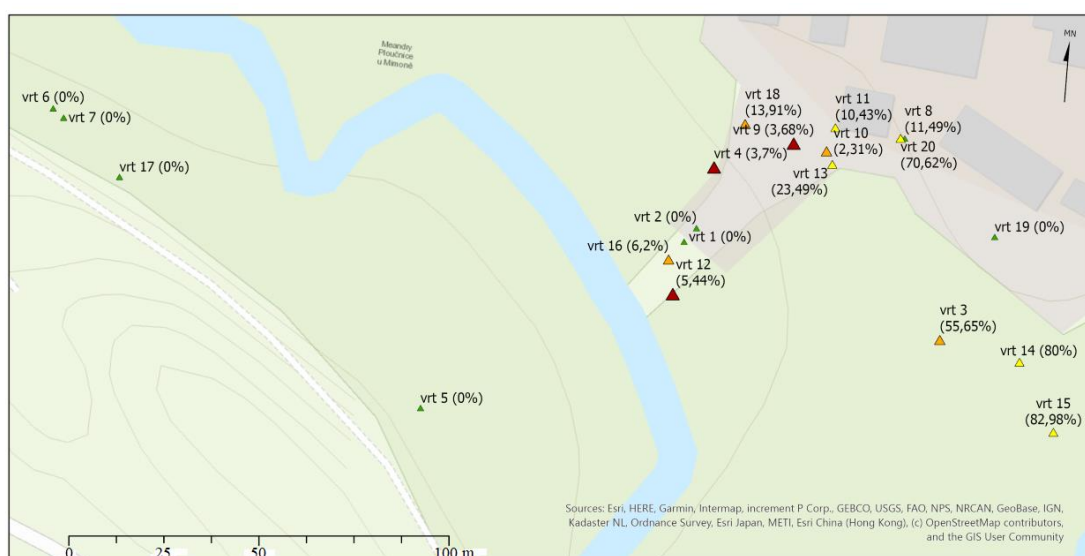
koncentrace CE v podzemní vodě [$\mu\text{g/l}$]

- ≤ 5
- ≤ 50
- ≤ 1000
- ≤ 3500
- ≤ 13600

monitorovací vrt



Obr. 11: Rozmístění jednotlivých vrtů v zájmové lokalitě s úrovní koncentrací pro PCE.



koncentrace PCE v podzemní vodě [$\mu\text{g/l}$]

- ▲ ≤ 50
- ▲ ≤ 1000
- ▲ ≤ 5000
- ▲ ≤ 13100

10% nižší degradační stupeň



monitorovací vrt



7 Diskuse

Obecně platí, že těkavé organické látky (VOC), sdílejí některé společné charakteristiky, jako je vysoká těkavost a silná perzistence v životním prostředí. Jsou to sloučeniny, které jsou široce používány jako rozpouštědla, čisticí prostředky, odmašťovačové a jsou součástí řady komerčních produktů. Vzhledem k jejich širokému použití v řadě lidských činností, patří VOC do skupiny „všudypřítomných“ kontaminantů životního prostředí, které jsou často detekované v půdě, vzduchu a v oblastech fluvialních sedimentů podél vodních toků. Toto silně propustné prostředí fluvialních sedimentů nechrání podzemní vodu před kontaminací z povrchu. Vzhledem k jejich vlastnostem zůstávají VOC v životním prostředí po dlouhou dobu, což má závažné dopady na životní prostředí a lidské zdraví (Huang et al. 2014).

Na celém světě existují tisíce veřejných i soukromých lokalit, které se potýkají se znečištěním podzemních vod souvisejících s chlorovanými rozpouštědly. Sanace těchto lokalit je obtížná a finančně nákladná. Časový horizont pro nápravu těchto kontaminovaných lokalit se měří v desetiletích a často se tyto lokality potýkají s nejednoznačným výsledkem. Pro dosažení uspokojivého řešení, které vede ke snížení rizika pro lidské zdraví a životní prostředí, vyžaduje nasazení několika kombinovaných sanačních technologií.

CE jsou látky, které se řadí do skupiny tzv. DNAPL, což určuje i šíření těchto látek v horninovém prostředí. Jelikož mají větší hustotu než voda, hromadí se na nepropustném podloží v saturované zóně horninového prostředí. Poté se z části rozpouštějí a následně šíří saturovanou zónou, spolu s podzemní vodou. Lehce přechází také do parní fáze, díky které se mohou šířit i půdním vzduchem v nenasycené zóně. Na rozdíl od jiných chlorovaných organických látek, mají CE rychlé tempo šíření, ale poměrně nízkou sorpci. Biologická degradace CE probíhá z velké části za anaerobních podmínek, kdy podléhají reduktivní dehalogenaci, v řadě $PCE > TCE > DCE > VC$. Takové meziproducty jsou často toxické, a v některých případech, jako například u VC a 1,1-DCE, jsou tyto meziproducty nebezpečnější, než samotné mateřské sloučeniny. Je zřejmé, že sanační technologie musí být schopny reagovat na meziproducty i na mateřské sloučeniny. Někdy jsou k dosažení uspokojivého výsledku nutné alternativní technologie, jako například stripování vzduchem a sorpcí na aktivním uhlí, jenž účinně odstraňuje PCE a TCE z

podzemní vody, kdežto VC se neabsorbuje, takže odstraňování aktivním uhlím není příliš efektivní. Potřebu alternativy pro VC lze uspokojit použitím katalytické oxidace odpadních plynů, ze stripování vzduchem.

Při monitoringu kontaminace horninového prostředí chlorovanými ethyleny, jsou dnes běžně odebírány vzorky podzemní vody, bodové vzorky zemin i půdní vzduch, je však potřebné věnovat pozornost i povrchové vodě.

Na lokalitě SAP Mimoň probíhalo pravidelné vzorkování povrchové vody, za účelem zjištění celkového množství koncentrací chlorovaných ethylenů (CE). Vzorkování povrchové vody probíhalo na čtyřech odběrových bodech (bod I. - IV.) v různé vzdálenosti od místa DNAPL, a na základě výsledků byly detekovány vysoké koncentrace produktu PCE, přičemž v menším množství byly nalezeny i látky TCE, cis-DCE a VC. V letech 1994 – 2010 dosahovaly nejvyšší hodnoty PCE 60,74 µg/l na bodu II., což bylo místo 50 metrů od zdroje DNAPL. Průzkum koncentrací CE v povrchové vodě provedl rovněž Pitkin (1994), ve vzdálenosti 29 metrů od místa zdroje kontaminace, kterým byl most King Street. Zde byl taktéž nalezen PCE jako hlavní kontaminant, který dle výsledků dosahoval hodnot až 221 µg/l, což v porovnání s předchozím průzkumem ukázalo, že koncentrace se na různých lokalitách mohou výrazně lišit. Kromě PCE detekoval i produkt TCE, který vykazoval mnohem nižší hodnoty než PCE, maximálně 9,9 µg/l.

Chapman et al. (2007) provedli průzkum podzemní vody v letech 1999 – 2000 podél tří transektů. Koncentrace byly zjišťovány pomocí víceúrovňových vzorkovačů a piezometrů. Obdobně jako v areálu SAP Mimoň v povrchové vodě, byly i zde v podzemní vodě detekovány látky TCE a cis-DCE, zatímco PCE a VC se zde vůbec nevyskytovaly. Podél transektu 1 byly naměřeny nejvyšší koncentrace látkou TCE, kdy v roce 1999 činila celková suma 34 000 µg/l a v roce 2000 pak 25 500 µg/l, což v porovnání se vzorkováním povrchové vody v areálu SAP Mimoň a dle průzkumu Pitkina (1994) byly v podzemní vodě až několikanásobně vyšší hodnoty. Cis-DCE byl také detekován, avšak s nižší četností než TCE. Kontaminační mrak TCE podél transektu 2 měl podobnou šířku jako transekt 1, vykazoval ale řádově nižší hodnoty, protože v roce 1999 byly koncentrace TCE 3 900 µg/l a v roce 2000 2 400 µg/l. Cis-DCE vykazoval hodnoty maximálně 500 µg/l. Podél transektu 3 na okraji řeky byly koncentrace TCE a cis-DCE < 30 µg/l.

Zatímco Chapman et al. (2007) během průzkumu za pomoci tří transektů zkoumali hydrogeochemické procesy z odebraných vzorků podzemní vody, za účelem zjištění potenciálu degradace kontaminantů, McCarthy et al. (1998) zkoumali geochemické a hydrologické procesy, za účelem stanovení potenciálu mineralizace. Zjištěné výsledky dat byly použity k útlumu znečišťujících látek CE. Hunkeler et al. (2005) provedli posouzení degradačních cest v podzemní vodě, která byla znečištěná CE, a na základě výsledků zjistili, že CE podléhají významné vnitřní dechloraci.

Conant et al. (2004) zkoumali koncentrace CE v podzemní vodě na území Kanady. Obdobně jako Chapman et al. (2007) zjišťovali koncentrace pomocí použití víceúrovňových vzorkovačů a piezometrů. Koncentrace PCE vykazovaly až 43 318 $\mu\text{g/l}$, což byly v porovnání s povrchovou vodou opět až několikanásobně vyšší hodnoty koncentrací, jelikož v povrchové vodě Conant et al. (2004) naměřili u PCE hodnoty na úrovni 3,2 $\mu\text{g/l}$, maximálně 23,2 $\mu\text{g/l}$. Na rozdíl od předchozích studií zde cis-DCE a VC detekovány vůbec nebyly.

Vzorkování podzemní vody provedli také Wanner et al. (2016) na lokalitě Borden, kde z víceúrovňových vrtů byla voda odebrána za pomoci peristaltických čerpadel. Nejvyšší hodnoty koncentrace, stejně jako u průzkumu Chapman et al. (2007), vykazoval produkt TCE, jehož hodnoty se vyskytovaly v rozmezí 16 000 až 210 000 $\mu\text{g/l}$. O něco později byl na tomto místě detekován i PCE, který činil 10 000 – 100 000 $\mu\text{g/l}$. Vyskytoval se zde i cis-DCE, u něhož byly koncentrace maximálně 1400 $\mu\text{g/l}$.

V roce 2020 vykazovaly koncentrace PCE v povrchové vodě v areálu SAP Mimoň 10 $\mu\text{g/l}$ na bodu III. Na bodu IV. klesly na hodnotu 2,5 $\mu\text{g/l}$ a na bodu V. na 1,7 $\mu\text{g/l}$. Od bodu VI. se koncentrace nacházely už jen pod mezí detekce. To znamená, že se zvyšující se vzdáleností po proudu toku od místa DNAPL koncentrace postupně ubývaly. Ostatní degradační produkty TCE, cis-DCE či VC se vyskytovaly pod mezí detekce po celou dobu. V podzemní vodě téhož roku dosahovaly koncentrace PCE v podzemní vodě až 13 100 $\mu\text{g/l}$, u TCE 850 $\mu\text{g/l}$, cis-DCE 1530 $\mu\text{g/l}$, VC byl pod mezí detekce.

8 Závěr a přínos práce

Závěrem lze říci, že chlorované ethyleny (CE) jsou poměrně častými, detekovanými kontaminanty v podzemních vodách a horninovém prostředí, které za sebou i po mnoho dalších desítek let zanechávají značné chemické stopy. Jejich přítomnost v akvatických systémech je důsledkem jejich nevhodného používání a následného skladování.

Jsou to látky, které mají schopnost pronikat z podpovrchových zón vody do povrchových oblastí vodního toku, a následně tyto místa v různém množství kontaminovat. Vlivem toho se dokáží šířit na dlouhé vzdálenosti, přičemž mají schopnost měnit míru koncentrace, v závislosti od zdroje DNAPL. Je zjevné, že čím více se kontaminant vzdaluje od zdroje DNAPL, tím dochází k poklesu jeho koncentrací na jednotlivých odběrových místech.

Jelikož se jedná se o látky, které vykazují vysokou toxicitu, mutagenitu a karcinogenitu, kontaminace podzemní i povrchové vody těmito látkami přináší řadu ekologických i zdravotních rizik. Jejich dlouhodobá expozice může mít nepříznivé účinky na lidské zdraví, poněvadž vyšší míra koncentrace může způsobit vážné zdravotní problémy.

Je tedy nezbytně nutné tyto polutanty v prostředí monitorovat a jejich celkové množství správně kvantifikovat. Aby bylo možné tyto kontaminanty v co největší míře eliminovat, je důležité podporovat rozvoj sanačních technologií, které by mohly příznivě ovlivnit průběh sanace a odstranit tyto nežádoucí látky z prostředí. Kromě odběru vzorků podzemní vody, bodových vzorků zemin a půdního vzduchu, je důležité věnovat také pozornost povrchové vodě.

V zájmové lokalitě dosahovaly koncentrace CE v podzemní vodě před zahájením sanace až 135 700 $\mu\text{g/l}$, v povrchové vodě 66,93 $\mu\text{g/l}$. Po zahájení sanačních prací došlo v podzemní i povrchové vodě k poklesu koncentrací CE na nižší hodnoty.

9 Přehled literatury a použitých zdrojů

ABE Y., ARAVENA R., ZOPFI J., PARKER B., HUNKELER D., 2009: Evaluating the fate of chlorinated ethenes in streambed sediments by combining stable isotope, geochemical and microbial methods. *J Contam Hydrol.* 107: 10 – 21.

ABRAMOWICZ D. A., 1995: Aerobic and anaerobic PCB biodegradation in the environment. *Environ Health Perspect* 5: 97-9.

ADAMS S. M., GREELEY M. S., 2000: ECOTOXICOLOGICAL INDICATORS OF WATER QUALITY: USING MULTI-RESPONSE INDICATORS TO ASSESS THE HEALTH OF AQUATIC ECOSYSTEMS. Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory Oak Ridge, Tennessee, 37831, U. S. A.

ALVAREZ P. J., HUNT C. S., 2002: The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. *Rev Latinoam Microbiol* 44: 83-104.

ARLT J., ARLTOVÁ M., RUBLÍKOVÁ E., 2002: Analýza ekonomických časových řad s příklady. Vysoká škola ekonomická v Praze. 147 s.

ARNIKA, ©2014: Trichlorethylen (online) [cit.5.12.2020], dostupné z: <https://arnika.org/trichlorethylen>.

ATSDR, ©1996: Toxicological Profile for 1,2-Dichloro ethene (online) [cit. 2020.11.01.], dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp87.pdf>.

ATSDR, ©2019: Toxicological Profile for Tetrachloroethylene (online) [cit.2020.11.01.], dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp18.pdf>.

ATSDR, ©2019: Toxicological Profile for 1,1-Dichloroethene (online) [cit.2020.11.01.], dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp39.pdf>.

AVERY, C., 1994: Interaction of ground water with the Rock River near Byron, Illinois. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 94-4034: 1-22.

BALDWIN A. K., CORSI S. R., CICCIO L. A. D., LENAHER P. L., LUTZ M. A., SULLIVAN D. J., RICHARDS K. D., 2016: Organic contaminants in Great Lakes tributaries: Prevalence and potential aquatic toxicity. *Sci Total Environ* 554-555: 42-52.

BARSOUK A., THANDRA K. CH., SAGINALA K., RAWLA P., BARSOUK A., 2021: Chemical Risk Factors of Primary Liver Cancer: An Update. *Hepat Med.* 12: 179 – 188.

BLOOM, Y., ARAVENA, R., HUNKELER, D., EDWARDS, E., FRAPE, S. K., 2000: Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: implications for assessment of natural attenuation. *Environ. Sci. Technol* 34: 2678–2772.

BRUNKE, M., GONSER, T., 1997: The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshw. Biol.* 37: 1 – 33.

CICHOCKI J. A., GUYTON K. Z., GUHA N., CH. W. A., RUSYN I., LASH L. H., 2016: Target Organ Metabolism, Toxicity, and Mechanisms of Trichloroethylene and Perchloroethylene: Key Similarities, Differences, and Data Gaps. *J Pharmacol Exp Ther.* 359: 110 – 123.

CONANT B. Jr., 2004: Delineating and quantifying ground-water discharge using streambed temperatures. *Ground Water* 42: 243 – 257.

CONANT B. Jr., CHERRY J. A., GILLHAM R. W., 2004: A PCE groundwater plume discharging to a river: influence of the streambed and near-river zone on contaminant distributions. *Journal of Contaminant Hydrology* 73: 249 – 279.

DURAES N., NOVO L. A. B., CANDEIAS C., da SILVA E. F., 2018: Chapter 2 - Distribution, transport and fate of pollutants. *Soil Pollution*: 29 – 57.

ENGELMANN CH., HANDEL F., BINDER M., YADAV P. K., DIETRICH P., LIEDL R., WALTHER M., 2019: The fate of DNAPL contaminants in non-consolidated subsurface systems - Discussion on the relevance of effective source zone geometries for plume propagation. *Journal of Hazardous Materials* 375: 233 - 240.

ENVIRONMENTAL AGENCY, 2003: An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. Environment Agency, Bristol, 63 s.

EPA, ©1997: Contaminant transport and fate (online) [cit.2020.11.15], dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/nbsect5.pdf>.

EPA, ©2000: Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications (online) [cit.2020.11.01], dostupné z: <https://clu-in.org/download/remed/engappinsitbio.pdf>.

EPA, ©2010: TOXICOLOGICAL REVIEW OF cis-1,2-DICHLOROETHYLENE and trans-1,2-DICHLOROETHYLENE (online) [cit.2020.11.01.], dostupné z: file:///C:/Users/admin/Downloads/0418TR.PDF.

FIELD J. A., SIERRA-ALVAREZ R., 2004: Biodegradability of chlorinated solvents and related chlorinated aliphatic compounds. *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology* 3: 185–254.

FILIPPINI M., PARKER B. L., DINELLI E., WANNER P., CHAPMAN S., GARGINI A., 2020: Assessing aquitard integrity in a complex aquifer – aquitard system contaminated by chlorinated hydrocarbons. *Water Research* 171: 115-388.

FUTAGAMI T., GOTO M., FURUKAWA K., 2008: Biochemical and genetic bases of dehalorespiration. *The Chemical Record* 8: 1–12.

GRANDEL S., DAHMKE A., 2004: Monitored natural attenuation of chlorinated solvents: assessment of potential and limitations. *Biodegradation* 15: 371-386.

HANČLOVÁ J., TVRDÝ L., 2003: Úvod do analýzy časových řad. *Ekonomická fakulta VŠB-TU Ostrava*. 34 s.

HELLAL J., JOULIAN C., URIEN CH., FERREIRA S., DENONFOUX J., HERMON L., VUILLEUMIER S., IMFELD G., 2020: Chlorinated ethene biodegradation and associated bacterial taxa in multi-polluted groundwater: Insights from biomolecular markers and stable isotope Analysis. *Science of The Total Environment* 763: 142950.

HESS, E. C., PARKS, J. H., COOK, J. K., 1989: The application of seepage meter technology to the monitoring of hazardous waste sites. *Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research*. Engineering Extension Kansas State University, Manhattan: 358 – 367.

HOLLIGER CH., WOHLFARTH G., DIEKERT G., 1998: Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria. *FEMS Microbiology Reviews* 22: 383-398.

HUANG B., LEI CH., WEI CH., ZENG G., 2014: Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment — sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. *Environment International* 71: 118-138.

HUGGENBERGER, P., HOEHN, E., BESCHTA, R., WOESSNER, W., 1998: Abiotic aspects of channels and floodplains in riparian ecology. *Freshw. Biol.* 40: 407 – 425.

HUNKELER D., CHOLLET N., PITTET X., ARAVENA R., CHERRY J. A., PARKER B. L., 2004: Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 74: 265-82.

CHAPMAN S. W., PARKER B. L., CHERRY J. A., ARAVENA R., HUNKELER D., 2007: Groundwater–surface water interaction and its role on TCE groundwater plume attenuation. *J Contam Hydrol* 91:203–232.

CHEN H. M., WU M. T., 2017: Residential exposure to chlorinated hydrocarbons from groundwater contamination and the impairment of renal function-An ecological study. *Scientific Reports* 7: 1-9.

CHURCH, P. E., VROBLESKY, D. A., LYFORD, F. P., WILLEY, R. E., 2002: Guidance on use of passive-vapor-diffusion samplers to detect volatile organic compounds in ground-water discharge areas, and example applications in New England. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 02-4186: 1-90.

KOVÁŘ M., 2000: Aktualizovaná analýza rizik závodu SAP Mimoň, s. r. o. KAP, s r. o., Praha, 83 s.

LAI K. C. K., SURAMPALLI R. Y., TYAGI R. D., LO I. M. C., 2007: Performance Monitoring of Remediation Technologies for Soil and Groundwater Contamination: Review. *Pract Periodical of Haz, Toxic, and Radioactive Waste Mgmt* 11: 132-157.

LI Y., WEN L. L., ZHAO H. P., ZHU L., 2019: Addition of *Shewanella oneidensis* MR-1 to the *Dehalococcoides*-containing culture enhances the trichloroethene dechlorination. *Environment International* 133: 105245.

LYFORD, F. P., FLIGHT, L. E., STONE, J. R., CLIFFORD, S., 1999: Distribution of trichloroethylene and geological controls on contaminant pathways near the Royal River, McKin Superfund site area, Gray, Maine. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4125: 1-20.

LORAH, M. M., OLSEN, L. D., SMITH, B. L., JOHNSON, M. A., FLECK, W. B., 1997: Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in a freshwater tidal wetland, Aberdeen Proving Ground, Maryland. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report: 97-4171: 1-108.

LORAH, M. M., OLSEN, D. L., 1999: Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in a freshwater tidal wetland: field evidence of anaerobic biodegradation. Water Resour. Res. 35: 3811 – 3827.

MACKAY D., SHIU W. Y., MA K. CH., LEE S. CH., 2006: Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Introduction and Hydrocarbons 1: 1-617.

MACHÁČKOVÁ J., HERČÍK F., PROKŠOVÁ S., 2009: Závěrečná zpráva o výsledcích doplňujícího průzkumu saturované zóny kontaminované chlorovanými uhlovodíky v SAP Mimoň s. r. o., Earth Tech CZ s. r. o., Praha, 63 s.

MCCARTHY K. A., LILLY M. R., BRADDOCK J. F., HINZMAN L. D., 1998: Natural attenuation of chlorinated-hydrocarbon contamination at Fort Wainwright, Alaska; a hydrogeochemical and microbiological investigation workplan. U.S. Geological Survey 98-198: 56 s.

MINAŘÍK M., SOTOLÁŘOVÁ M., MASÁK J., ČEJKOVÁ A., POHLUDKA M., SIGLOVÁ M., JIRKŮ V., 2005: Aerobní mikroorganismy umožňující bioremediaci půdní matrice kontaminované TCE, DCE. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 5 s.

MIRANDA B. R. D., GREENAMYRE J. T., 2020: Trichloroethylene, a ubiquitous environmental contaminant in the risk for Parkinson's disease. Environ Sci Process Impacts 22: 543 – 554.

MOHN, W. W., TIEDJE J. M., 1992: Microbial reductive dehalogenation. Microbiol Rev. 56: 482-507.

NOBRE R. C. M., NOBRE M. M. M., 2004: Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer. J Hazard Mat 110: 129–137.

NORMAN, W. R., OSTRYE, D. P., HOBIN, J. S., 1986: Use of seepage meters to quantify groundwater discharge and contaminant flux into surface water at the Baird and McGuire site. Proceedings of the Third Annual Eastern Regional Ground Water Conference, Springfield, Massachusetts. National Water Well Association: 472 – 493.

OLANIRAN A. O., PILLAY D., PILLAY P., 2004: Chloroethenes contaminants in the environment: Still a cause for concern. African Journal of Biotechnology 3: 675-682.

PANKOW J. F., J. A. CHERRY, 1996: Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPL in Groundwater: History, Behavior, and Remediation. Portland: Waterloo Press. ISBN 978-0964801417.

PITKIN S. E., 1994: A point sample profiling approach to the investigation of groundwater contamination. Department of Earth Sciences, University of Waterloo, 167 s.

PROKŠOVÁ Š., FADRHONS A., 2014: Zpráva o sanaci podzemní vody v areálu SAP s.r.o., AECOM CZ, s.r.o., Praha.

RESS N. B., 2002: NTP Technical Report on the toxicity studies of trans-1,2-dichloroethylene (CAS no. 156-60-5) administered in microcapsules in feed to F344/N rats and B6C3F(1) mice. Toxic Rep Ser. 55: 1 – 12.

ROOSE P., THUYNE G. V., BELPAIRE C., RAEMAEEKERS M., BRINKMAN U. A. Th., 2003: Determination of VOCs in yellow eel from various inland water bodies in Flanders (Belgium). J. Environ. Monit. 5: 876-884.

RUSYN I., CHIU W. A., LASH L. H., KROMHOUT H., HANSEN J., GUYTON K. Z., 2014: Trichloroethylene, a ubiquitous environmental contaminant in the risk for Parkinson's disease. Pharmacol Ther. 141: 55 – 68.

SAVOIE, J. G., LYFORD, F. P., CLIFFORD, S., 1999: Potential for advection of volatile organic compounds in groundwater to the Cochato River, Baird and McGuire Superfund site, Holbrook, Massachusetts, U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 98-4257: 1-19.

SOUKUP L., 1998: Zpráva o sanaci znečištění CIU v areálu závodu SAP s.r.o., Mimoň v období 08/97 - 07/98. KAP s. r. o., Liberec, 27 s.

STEELMAN C. M., MEYER J. R., WANNER P., SWANSON B. J., CONWAY-WHITE O., PARKER B. L., 2020: The importance of transects for characterizing aged organic contaminant plumes in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 235: 103728.

TAS N., EEKERT M. H. V., VOS W. M. D., SMIDT H., 2010: The little bacteria that can – diversity, genomics and ecophysiology of '*Dehalococcoides*' spp. in contaminated environments. *Microbial biotechnology* 3: 389-402.

TCEQ, 2007: Fact sheet 1,1-Dichloroethylene (online) [cit. 2020.11.01], dostupné z: https://www.tceq.texas.gov/assets/public/implementation/tox/dsd/facts/dichloroethylene_1-1_fact_sheet.pdf.

THOUEMENT H. A. A., KUDER T., HEIMOVAARA T. J., BREUKELLEN B. M., 2019: Do CSIA data from aquifers inform on natural degradation of chlorinated ethenes in aquitards? *J Contam Hydrol.* 226: 103520.

TIEHM A., SCHMIDT K. R., 2011: Sequential anaerobic/aerobic biodegradation of chloroethenes - aspects of field application. *Current Opinion in Biotechnology* 22: 415-421.

TOBISZEWSKI M., NAMIESNIK J., 2012: Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water. *Environmental Science and Pollution Research* 19: 1994-2006.

TRENTO L. M., TSOURLOS P., GERHARD J. I., 2021: Time-lapse electrical resistivity tomography mapping of DNAPL remediation at a STAR field site. *Journal of Applied Geophysics* 184: 104244.

VLAANDEREN J., STRAIF K., RUDER A., BLAIR A., HANSEN J., LYNGE E., CHARBOTEL B., LOOMIS D., KAUPPINEN T., KYIRONEN P., PUKKALA E., WEIDERPASS E., GUHA N., 2014: Tetrachloroethylene exposure and bladder cancer risk: a meta-analysis of dry-cleaning-worker studies. *Environ Health Perspect* 122: 661 – 666.

VROBLESKY, D. A., LORAH, M. M., TRIMBLE, S. P., 1991: Mapping zones of contaminated ground-water discharge using creek-bottom-sediment vapor samplers, Aberdeen Proving Ground Maryland. *Ground Water* 29: 7 – 12.

VROBLESKY, D. A., RHODES, L. C., ROBERTSON, J. F., HARRIGAN, J. A., 1996: Locating VOC contamination in a fractured rock aquifer at the ground-water/surface-water interface using passive vapor collectors. *Ground Water* 34: 223 - 230.

VROBLESKY D. A., CAMPBELL T. R., 2001: Equilibration times, compound selectivity, and stability of diffusion samplers for collection of ground-water VOC concentrations. *Advances in Environmental Research* 5: 1 - 2.

Vyhláška č. 401/2015 Sb., Nařízení vlády 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 platném znění.

WANNER P., PARKER B. L., CHAPMAN S. W., ARAVENA R., HUNKELER D., 2016: Quantification of Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Saturated Low Permeability Sediments Using Compound-Specific Isotope Analysis. *Environmental Science & Technology* 50: 5622 – 5630.

WARD C. H., STROO H. F., 2010: In situ remediation of chlorinated solvent plumes. SERDP and ESTCP remediation technology monograph series. Chapter 2 – Chlorinated solvents chemistry: structures, nomenclature and properties. ISBN 978-1-4419-1400-2.

WESTBROOK S. J., RAYNERA J. L., DAVIS G. B., CLEMENT T. P., BJERG P. L., FISHER S. J., 2005: Interaction between shallow groundwater, saline surface water and contaminant discharge at a seasonally and tidally forced estuarine boundary. *Journal of Hydrology* 302: 225 – 269.

WNDR, 2014: Understanding Chlorinated Hydrocarbon Behavior in Groundwater: Guidance on the Investigation, Assessment and Limitations of Monitored Natural Attenuation. Wisconsin Department of Natural Resources. Madison, 101 s.

WOESSNER, W. W., 2000: Stream and fluvial plain ground water interactions: rescaling hydrogeologic thought. *Ground Water* 38: 423 – 429.

WU M., YANG Y., LIN J., WU J., WU J., HU B. X., 2020: The co-effect of heterogeneity and solute concentration on representative elementary volume of DNAPL in groundwater. *Journal of Hydrology* 585: 124795.

ZACHAŘ Z., 2011: Zpráva o sanaci podzemní vody v areálu SAP s.r.o., Mimoň za období 03/2010 – 02/2011. AECOM CZ s.r.o., Liberec, 41 s.

9.1 Seznam obrázků

Obr. 1: Strukturální vzorce chlorovaných ethylenů (Ward et Stroo, 2010).

Obr. 2: Anaerobní transformace z PCE na konečný ethen (Field et Sierra-Alvarez, 2004).

Obr. 3: Transport DNAPLs (WNDR, 2014).

Obr. 4: Distribuce TCE a cis-DCE podél transektu 1,2,3, ze srpna roku 2000 (Chapman et al. 2007).

Obr. 5: Vývoj koncentrace CE na jednotlivých odběrových bodech I. – IV., za období 1994 – 2010.

Obr. 6: Vývoj koncentrace PCE na jednotlivých odběrových bodech II. – IV., pod zdrojem DNAPL, za období 1997 – 2010.

Obr. 7: Vývoj koncentrace PCE, TCE a cis-DCE na odběrovém bodu II., za období 1994 – 2010.

Obr. 8: Koncentrace PCE v podzemní vodě ($\mu\text{g/l}$), ve vrtu I. a II., v letech 1996 a 2000, a ve vrtu 1 a 2, v roce 2020.

Obr. 9: Vývoj koncentrace PCE v povrchové vodě na odběrových bodech 1 – 9, v roce 2020.

Obr. 10: Rozmístění jednotlivých vrtů v zájmové lokalitě s úrovní koncentrací pro CE.

Obr. 11: Rozmístění jednotlivých vrtů v zájmové lokalitě s úrovní koncentrací pro PCE.

9.2 Seznam tabulek

Tab. 1: Limitní hodnoty znečištění v povrchové vodě v České republice (Vyhláška č. 401/2015 Sb.).

Tab. 2: Fyzikálně chemické vlastnosti CE při 25 °C (upraveno dle Mackay et al. 2006).

Tab. 3: Koncentrace CE ($\mu\text{g/l}$) na odběrovém úseku bod II., za období 1994 – 2010.

Tab. 4: Koncentrace CE ($\mu\text{g/l}$) na odběrovém úseku bod III., za období 1996 – 2010.

Tab. 5: Koncentrace CE ($\mu\text{g/l}$) na odběrovém úseku bod IV., za období 1997 – 2010.

Tab. 6: Statistické parametry pro PCE.

Tab. 7: Koncentrace CE v podzemní vodě ($\mu\text{g/l}$), v roce 1996.

Tab. 8: Koncentrace CE v podzemní vodě ($\mu\text{g/l}$), v roce 2000.

Tab. 9: Vzdálenost jednotlivých odběrových úseků od zdroje DNAPL.

Tab. 10: Koncentrace CE v povrchové vodě ($\mu\text{g/l}$), v roce 2020.

Tab. 11: Koncentrace CE v podzemní vodě ($\mu\text{g/l}$), v roce 2020.