



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

### **Stav realizace projektu Národní inventarizace kontaminovaných míst**

Suchánek, Zdeněk; Řeřicha, Jaroslav; Krhovský, Jan  
2021

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-533100>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 18.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://www.nusl.cz) .



# ĚKOMONITOR

MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR  
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICO-TECHNOLOGICKÁ  
UNIVERZITA PARDUBICE  
UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVĚ  
MASARYKOVA UNIVERZITA  
ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

# SANAČNÍ TECHNOLOGIE XXIII

27. A 28. KVĚTNA 2021

## SBORNÍK KONFERENCE



**EPS**  
biotechnologie

# **SANAČNÍ TECHNOLOGIE XXIII**

**27. A 28. KVĚTNA 2021**

## **SBORNÍK KONFERENCE**

Tretiruka  cz

Envi  
Web   
www.enviweb.cz

**Mediální partneři**



**Pořádající organizace:**

**Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o.**

Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III

**Univerzita Pardubice**

**Fakulta chemicko-technologická**

Studentská 573, 532 10 Pardubice

**Vysoká škola chemicko-technologická  
v Praze**

Technická 5, 166 28 Praha 6

**Masarykova univerzita**

Žerotínovo nám. 617/9, 601 77 Brno

**Mediální partner akce:**

**Tretiruka.cz**

**EPS biotechnology, s.r.o.**

V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice

**Univerzita Komenského v Bratislave**

**Prírodovedecká fakulta**

Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

**Technická univerzita v Liberci**

Studentská 2, 461 17 Liberec

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

Kamýcká 129, 165 00 Praha 6

**EnviWeb s.r.o.**

Březová 6, 637 00 Brno

***Předsednictvo konference, programový a organizační výbor***

čestný předseda konference

**prof. Ing. Milan Pospíšil, CSc.**, prorektor pro strategie a rozvoj VŠCHT Praha

**doc. Ing. Josef Janků, CSc.**

předseda programového a organizačního výboru

**Ing. Karel Bláha, CSc., prof. RNDr. Ivan Holoubek, CSc.,**

**doc. RNDr. Josef Zeman, CSc., RNDr. Richard Přibyl, Mgr. Lukáš Čermák,**

**Ing. Petr Beneš, Ph.D., Ing. Vlastimil Pištěk, Ing. Miroslav Minařík,**

**RNDr. Lubomír Jurkovič, Ph.D., doc. Mgr. Peter Šottník, Ph.D., Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.,**

**Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D., Mgr. Martina Vítková, Ph.D., Mgr. Pavel Vančura, Dr. Ing. Jiří**

**Marek, Ing. Dagmar Bartošová, Mgr. Marián Petrák, Ph.D., Bc. Alena Pecinová, Bc. Klára Petránková Kánská**

***Editor sborníku:***

Alena Pecinová

***Heslo pro stažení prezentací:***

STXXIII210527

***Citace sborníku:***

Sanační technologie XXIII, 27. – 28. května 2021, Praha, Alena Pecinová (Edit.), str. 120

Remediation technologies XXIII, May 27 - 28, 2021, Praha, Alena Pecinová (Edit.), p. 120

**K tisku předáno dne 21. 5. 2021, formát A4, počet výtisků 10, počet stran 120, brož. vydání.  
Vytiskla Tiskárna Grafion, Pardubice.**

**1. vydání**

© Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim 2021

**ISBN 978-80-88238-20-1**



# IMPLEMENTACE SMĚRNICE 2004/35/ES O ODPOVĚDNOSTI ZA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ V SOUVISLOSTI S PREVENČÍ A NÁPRAVOU ŠKOD NA ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ V ČESKÉM I MEZINÁRODNÍM KONTEXTU

**Alexandra Skopcová, Šárka Mikundová**

*Ministerstvo životního prostředí, Vršovická 65, 100 10 Praha, e-mail:alexandra.skopcova@mzp.cz*

## Úvodem

Ačkoliv do českého právního řádu byla Směrnice 2004/35/ES o odpovědnosti za životní prostředí v souvislosti s prevencí a nápravou škod na životním prostředí (dále Směrnice) implementována již v roce 2008 zákonem 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a o její nápravě (dále ZEÚ), její využití v praxi se napříč evropskými státy různí. Východiskem pro vznik směrnice obecně byla potřeba uplatňování principu znečišťovatel platí (dále PPP – polluter pays principle), který je zakotven ve Smlouvě o Evropské unii (dále EU). Rozdílný je tak totiž nejenom způsob implementace Směrnice v jednotlivých státech EU, ale i způsob (právní rámec) podle kterého je potom členskými státy princip znečišťovatel platí uplatňován v běžném životě. Evropská komise (dále EK) si je z pozice gestora směrnice uvedených disparit vědoma, stejně jako skutečnosti, že cesta k případnému sjednocení postupů v řešení a nápravě škod na životním prostředí bude složitá.

V případě, že je v článku zmiňována „ekologická újma“, jedná se vždy o ekologickou škodu dle ZEÚ potažmo Směrnice.

## Využívání Směrnice v jednotlivých členských státech

Aby mohla být Směrnice skutečně nástrojem k zabezpečení fungování PPP, snaží se EK o její širší zavedení do praxe v jednotlivých státech EU. Výchozí pozice skutečného využívání Směrnice v problematice řešení ekologických škod v současné době napříč členskými státy EU udávají následující tabulky.

Počet případů skutečné a bezprostřední hrozby ekologické újmy (počet skutečných případů ekologické újmy v závorkách) do roku 2020

Rakousko	0
Belgie	1 (1)
Bulharsko	4 (0)
Kypr	1 (1)
Česká republika	0
Dánsko	0
Estonsko	4 (2)
Finsko	2 (2)
Francie	0
Německo	60 (60)
Řecko	51 (40)
Maďarsko	563 (563)
Irsko	0
Itálie	až 150 (17)
Lotyšsko	13 (13)
Litva	4 (4)
Lucembursko	0
Malta	0
Nizozemsko	0
Polsko	506 (506 maximum)
Portugalsko	8 (2)

Rumunsko	5 (4)
Slovensko	0
Slovinsko	0
Španělsko	11 (11)
Švédsko	4 (4)
(UK)	20 (13))

Zdroj: Valerie Fogleman, Consultant, Stevens & Bolton LLP, Professor of Law, Cardiff University School of Law and Politics, 2020

Tabulka nezahrnuje Chorvatsko, neboť se připojilo k EU až v roce 2013.

Počet případů ekologické újmy celkem (do roku 2020):

11 členských států	žádný případ
8 členských států	1 až 5 případů
4 členských států	6 až 20 případů
Řecko	51 případů
Německo	60 případů
Polsko	506 případů
Maďarsko	563 případů

Zdroj: Valerie Fogleman, Consultant, Stevens & Bolton LLP, Professor of Law, Cardiff University School of Law and Politics 2020

Celkový počet případů ekologické újmy napříč EU byl do roku 2020 **1245**. Důvodem proč některé státy legislativu „ekologické újmy“ nevyužívají je často skutečnost, že jejich kompetentní orgány využívají stávající legislativu v oblasti životního prostředí a nejsou ochotné přistoupit na změnu. Dle Valerie Fogleman je příčinou především nedostatečná znalost legislativy týkající se ekologické újmy. Minimálně v oblastech škod na půdě a vodě je však stávající legislativa ve státech EU dostatečná a funkční. Na jisté mezery poukazuje Valerie Fogleman pouze u škod na biodiverzitě.

Počet případů ekologické újmy v jednotlivých členských státech EU do jisté míry odráží i vlastní přístup těchto států k implementaci Směrnice v rámci praktické aplikace práva životního prostředí v těchto státech.

Pro zajímavost uvádím jednoduchou sondu, kterou jsme si psaní toho článku neodpustily. Při snaze o zjištění situace u našich sousedů jsme se snažily dohledat informace o aplikaci Směrnice na stránkách příslušných ministerstev v Rakousku, Německu a na Slovensku. Zatímco v Rakousku jsme se na informace o ekologických škodách nebo Směrnici nedoklikaly ani po výslovném zadání čísla směrnice (Rakousko má podobně jako ČR nula zaznamenaných případů), obdobně u našich slovenských sousedů (ani tam ještě žádný případ ekologické újmy nezaznamenali), v Německu jsme Směrnicí našly hned ve druhém odkazu při hledání výrazu „umweltschaden“ (ekologické škody). Německo zaznamenalo doposud případů 60.

Zcela odlišným příkladem je v tomto směru Španělsko, které se vydalo naprosto opačnou cestou. Tamní ministerstvo životního prostředí (Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico) vytvořilo zcela komplexní systém k posuzování ekologických škod ve světle Směrnice. V rámci evropské pracovní skupiny patří španělští kolegové k těm nejaktivnějším a při všech debatách přinášejí opravdu věcné a promyšlené argumenty. Obecně můžeme dle našeho názoru považovat španělský přístup k aplikaci Směrnice za jeden z nejpropracovanějších. Potřebné dokumenty na webových stránkách ministerstva mají kromě španělštiny dostupné i v angličtině.

Problematika finančního zajištění

Aby mohla Směrnice skutečně fungovat jako nástroj k zajištění plnění principu PPP, je podle EK nutné, aby v jednotlivých státech existoval dostatečně funkční (všeobecně dostupný atd.) systém finančního zajištění provozovatelů (dle přílohy 1 ZEÚ). V ČR je problematika finančního zajištění provozovatelů



ošetřena §14 ZEÚ. Provozovatel je povinen mít finanční zajištění po celou dobu výkonu činnosti, a to v rozsahu možných nákladů k nápravě potenciálně způsobené ekologické újmy, resp. dle závažnosti možného rizika způsobení ekologické újmy. Dle ZEÚ §14 odst. 3 není povinen mít finanční zabezpečení provozovatel, který na základě hodnocení rizik může způsobit ekologickou újmu, jejíž náprava si vyžádá náklady nepřesahující 20 000 000 Kč. Nebo případně, pokud si náprava možné způsobené ekologické újmy sice vyžádá náklady vyšší než 20 000 000 Kč, ale daný provozovatel je současně registrován v Programu EMAS (či prokazatelně zahájil kroky k zaregistrování) nebo má certifikovaný systém environmentálního řízení dle ČSN EN ISO 14000. Způsob hodnocení rizika je dán Nařízením vlády 295/2011 Sb. o způsobu hodnocení rizik ekologické újmy a bližších podmínkách finančního zajištění.

Povinné finanční zajištění dle ZEÚ má ČR jako jeden ze čtyř států EU. Dalšími státy jsou Portugalsko, Slovensko a Španělsko.

Pouze dva členské státy (Portugalsko a Španělsko) zřídily fondy, které poskytují financování pro sanaci škod na životním prostředí podle Směrnice.

Jak již bylo naznačeno EK stále pracuje na rozvoji implementace Směrnice v členských státech EU. Z tohoto důvodu si EK nechala zpracovat řadu studií, které se týkají praktického využívání Směrnice, a to i externě. Jednou z těchto studií je práce zabývající se finančním zabezpečením provozovatelů v jednotlivých členských státech. Byla realizována mezi lety 2019 a 2020 agenturou Stevens & Bolton LLP a universitou v Cardiffu, pro něž ji zpracovala profesorka práva Valerie Fogleman.

Tato studie zkoumá nejenom podmínky finančního zajištění odpovědnosti za životní prostředí v EU, ale i veškeré možné faktory, které jej ovlivňují, a to včetně srovnání se situací v USA.

Závěrečná zpráva je podrobnou několikasetstránkovou analýzou, která (poněkud nepřekvapivě) konstatuje, že v podmínkách přístupu provozovatelů k produktům zabezpečujícím finanční zajištění ve světle Směrnice existuje v jednotlivých členských státech EU velká nerovnováha. To je dáno tím, že tato část Směrnice byla implementována různě v jednotlivých státech, na základě jejich „národních zvyklostí“. To je především proto, že určitá forma „finančního zabezpečení“ zde byla a je vyžadována i jinou legislativou životního prostředí (např. odpady). Takže třeba pojišťovny přidali do nabídky pojištění „škod na životním prostředí“ jen další „produkt“.

Zpráva nedoporučuje, aby EK navrhla vytvoření centrálního fondu EU k řešení škod v rámci Směrnice pro případy, kdy se původce ocitne např. v insolventi. Zpráva rovněž nedoporučuje, aby EK zaváděla jednotný přístup ve věci povinného finančního zajištění závazků za škody vyplývající z Směrnice.

Naopak zpráva doporučuje, aby členské státy povinné finanční zabezpečení k řešení škod na životním prostředí zavedli, a to, jak co se týče ekologické újmy dle Směrnice, tak v ostatních oblastech životního prostředí, které pokrývá jiná legislativa (odpady, SEVESO III, zařízení na skladování těžebního odpadu...).

Zpráva dále doporučuje (docela zajímavou myšlenku), aby členské státy zvážily zavedení druhotné odpovědnosti podle pro osoby, jako jsou ředitelé a vedoucí pracovníci provozovatelů/společností, které způsobily škodu na životním prostředí a nemohou zaplatit za její odstranění kvůli insolventi nebo nedostatku potřebných financí.

Aktuální práce EK na rozvoji implementace Směrnice

Co se působnosti týče, je Směrnice úzce tematicky propojena s dalšími směrnici a zákony týkajícími se životního prostředí, jedná se např. o rámcovou směrnici o vodách, SEVESO III, o průmyslových emisích, o ptácích nebo habitatovou směrnici.

Začátkem března 2021 EK po několika letech příprav vydala „Sdělení“ neboli „Guidelines“, jejichž úkolem je odstranit možné odlišnosti ve výkladech směrnice v rámci národních legislativ jednotlivých členských států. Zároveň by tento dokument, jakožto oficiální právní výklad EK ke Směrnici měl zabezpečit, aby byla Směrnice s ostatní legislativou týkající se životního prostředí propojena i funkčně

právně a všechny pojmy byly v rámci práva životního prostředí jednotně a jednoznačně vymezeny. To je v guidelines zabezpečeno třeba i celými statěmi, kde je odkázáno na výklad jednotlivých pojmů v ostatních směrnících (např. Rámcové směrnici o vodách, pokud se týče škod na podzemních či povrchových vodách apod.). Tímto by tedy měl být odstraněn jeden z velkých nedostatků Směrnice (po právní stránce), na nějž bylo poukazováno jak ze strany odborné veřejnosti, tak samotných provozovatelů, jichž se legislativa v praxi týká.

Jak již bylo řečeno EK se již od vlastního zavedení Směrnice v roce 2004 snaží různými prostředky o lepší/větší implementaci Směrnice v jednotlivých členských státech. Kromě pravidelných setkání v rámci pracovní skupiny (která z pochopitelných důvodů nyní probíhají prostřednictvím videokonferencí) tato snaha v posledních letech zahrnuje i zpracování nejrůznějších projektů a studií za účasti několika evropských universit a předních konzultačních společností. Tyto (často dlouhodobé – několikaleté) studie mají za úkol podrobně zmapovat problematiku ekologických škod z různých hledisek ve všech jednotlivých členských státech EU. Před asi dvěma lety jsme zaznamenali rovněž snahy o zavedení veřejné celoevropské evidence případů škod na životním prostředí. V rámci mezinárodního projednávání ovšem nebyla nalezena shoda ani na samotném zveřejňování případů ani na případných parametrech a formě tohoto eventuálního zveřejňování. V rámci diskusí byla nejčastěji zmiňována určitá forma databáze přístupná veřejnosti. V tomto ohledu má Česká republika poměrně ojedinělou veřejně přístupnou databázi SEKM, která dle našeho názoru většinu požadovaných nároků plně pokrývá.

#### **Použitá literatura:**

- [1] Směrnice 2004/35/ES o odpovědnosti za životní prostředí v souvislosti s prevencí a nápravou škod na životním prostředí
- [2] Zákon 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a o její nápravě
- [3] Nařízení vlády 295/2011 Sb. o způsobu hodnocení rizik ekologické újmy a bližších podmínkách finančního zajištění
- [4] Obecné zásady za účelem dosažení jednotného chápání pojmu „škody na životním prostředí“ ve smyslu článku 2 směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/35/ES o odpovědnosti za životní prostředí v souvislosti s prevencí a nápravou škod na životním prostředí (2021/C 118/01)
- [5] Improving financial security in the context of the Environmental Liability Directive, No 07.0203/2018/789239/SER/ENV.E.4 , May 2020 ,Study, Valerie Fogleman
- [6] Annex I, Czech Republic, Improving financial security in the context of the Environmental Liability Directive, No 07.0203/2018/789239/SER/ENV.E.4, May 2020, Final, Valerie Fogleman
- [7] Annex II, Member State Summaries, Improving financial security in the context of the Environmental Liability Directive, No 07.0203/2018/789239/SER/ENV.E.4, May 2020, Final, Valerie Fogleman
- [8] Guía se usuario de la aplicación informática integrada ARM-IDM-MORA, Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico

## NOVÝ METODICKÝ POKYN MŽP PRO PRÁCI SE SYSTÉMEM SEKM 3 - CO JE NOVÉHO?

**Jan Gruntorád**

*Ministerstvo životního prostředí, Vršovická 65, 100 10 Praha, e-mail:jan.gruntorad@mzp.cz*

Nový metodický pokyn MŽP pro práci se systémem SEKM 3 navazuje na úspěšný vývoj a zavedení modernizovaného systému SEKM 3 do plného provozu. Podklady pro tento pokyn byly vytvořeny v roce 2020 týmem expertů s největší praxí a největšími zkušenostmi z práce v systému, jeho plnění, administrace a vývoje. Návrh metodického pokynu využil maximum poznatků a mechanismů, které jsou aplikovány v rámci projektu 2. etapy Národní inventarizace kontaminovaných míst. Kromě toho bylo třeba pokyn zmodernizovat i s ohledem na změněnou legislativu (stavební zákon, ekologická újma), požadavky GDPR, podmínky pro práci s open daty a požadavky na poskytování dat a krizové řízení. V rámci metodického pokynu byla rovněž aktualizována metodika hodnocení priorit pro odstraňování starých ekologických zátěží, resp. kontaminovaných míst. Zpětně byl i aktualizován systém SEKM 3 a některé jeho části získaly nový význam. Také se zvýšila informační schopnost tohoto systému. Nový metodický pokyn však klade větší nároky na anotátory, to vyplývá z jeho vazby na příslušnou legislativu a z rostoucího významu informačního systému SEKM.

Přístupme nyní k jednotlivým částem metodického pokynu. Kromě vlastního pokynu jsou jeho součástí ještě dvě přílohy, kdy Příloha č. 1 „Hodnocení priorit – kategorizace kontaminovaných a potenciálně kontaminovaných míst“ obsahuje aktualizovaný metodický postup hodnocení priorit v procesu odstraňování starých ekologických zátěží, resp. kontaminovaných míst. Díky tomu máme nyní k dispozici jednotnou metodiku využívanou jak v rámci projektu 2. etapy Národní inventarizace kontaminovaných míst, tak i v běžném provozu hodnocení a kategorizace priorit, které se v SEKM rutinně provádí již od roku 2010 a které se následně využívá při stanovování priorit pro odstraňování starých ekologických zátěží vzniklých před privatizací, způsobených činnostmi sovětské armády nebo při hodnocení žádostí o poskytnutí podpory z Operačního programu Životní prostředí. Druhou, neméně důležitou součástí metodického pokynu je Příloha č. 2, „Pojmy“, která jednoznačně definuje pojmy používané v metodickém pokynu, resp. i ve vlastním systému SEKM. Ve Věstníku MŽP sice nebyl vydán, ale třetí, byť zcela nezávislou součástí, na kterou nelze zapomenout, je tzv. Manuál, který je nedílnou součástí aplikace SEKM 3. Jedná se o přátelský, plně navigovatelný systém, který je pomocí „aktivních bodů!“ propojen s „Uživatelskou příručkou“ a umožňuje zvládnout bez problémů práci v systému.

Vlastní metodický pokyn je členěn na pět článků a závěr. Má 11 stran, přílohy č. 1 a č. 2 jsou jeho nedílnou částí a jsou zveřejněné spolu s ním v lednovém čísle Věstníku MŽP z roku 2021. Manuál a Uživatelská příručka jsou součástí nápovědy v systému SEKM. Metodický pokyn je také k dispozici ke stažení na webové stránce MŽP v rámci dokumentu „*Metodiky k problematice starých ekologických zátěží, resp. kontaminovaných míst*“. Všechny informace a aktuality k SEKM, popřípadě k metodickému pokynu jsou také k dispozici na webové stránce MŽP, a to v rámci dokumentu: „*Informace k IS MŽP Systém evidence kontaminovaných míst*“. Nejdůležitější informace, zejména o plánovaných odstávkách systému, budou vždy v předstihu zveřejňovány přímo na titulní stránce vstupu do systému SEKM 3.

K jednotlivým článkům lze v rámci přehlednosti a stručnosti uvést tyto skutečnosti.

V prvním článku je metodický pokyn zasazen do legislativního rámce, který je v první řadě tvořen zákonem č. 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmě a o její nápravě a o změně některých zákonů, dále pak zákonem č. 183/2006 Sb., o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon) a v neposlední řadě i vyhláškou č. 369/2004 Sb., o projektování, provádění a vyhodnocování

geologických prací, oznamování rizikových geofaktorů a o postupu při výpočtu zásob výhradních ložisek. Dále je uveden přehled subjektů, pro které je metodický pokyn určen.

Druhý článek ve stručnosti vymezuje hlavní pojmy používané v metodickém pokynu a v systému SEKM. Všechny pojmy jsou uvedeny v příloze 2, v článku 2 jsou jen ty nejdůležitější, jako například: „Kontaminované místo, potenciálně kontaminované místo“, SEKM – Systém evidence kontaminovaných míst“, „Lokalita“, „Hodnocení priority“ nebo „Anotátor“.

Třetí článek metodického pokynu seznamu informuje uživatele systému o procesech, kterými prochází záznam lokality v SEKM. Kromě toho je tam popsán i postup vedoucí k získání oprávnění k pořizování dat. Tento článek je důležitý pro anotátory, neboť rovněž uvádí požadavky na pořízení, resp. aktualizaci záznamu lokality v systému SEKM a definuje minimální rozsah informací nutných pro založení záznamu lokality. V této souvislosti chci upozornit na to, že minimální rozsah informací povinných pro založení záznamu rozhodně nestačí k vytvoření záznamu o lokalitě, ten je třeba doplnit ve všech dále uvedených povinných položkách.

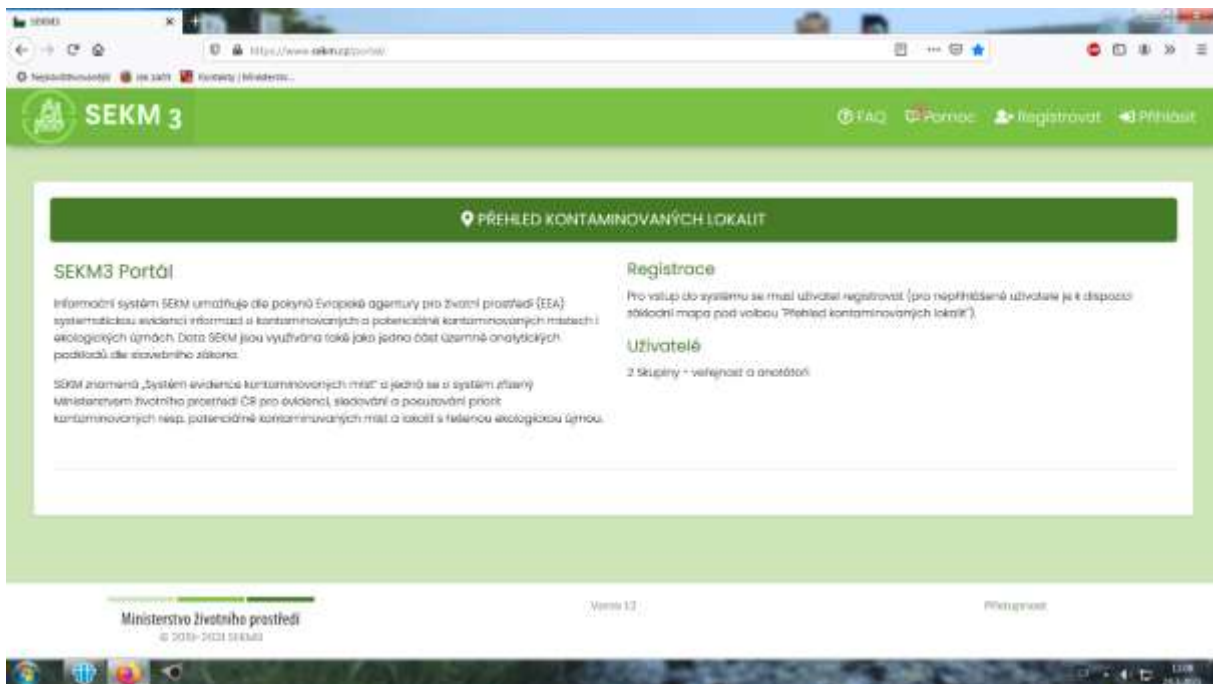
Čtvrtý článek stručně uvádí problematiku hodnocení priority, která je nedílnou součástí záznamu a není možné tento proces opominout a prioritu nevyhodnotit. Podstatné je, že záznam nebude možné schválit bez jejího vyhodnocení. Postup schvalování záznamu je na vyhodnocení priority úzce navázán a popis tohoto postupu je uveden v závěru tohoto článku. Podrobně se metodice hodnocení priorit věnuje, jak je již výše uvedeno, Příloha č. 1 tohoto metodického pokynu.

Pátý článek pokynu sumarizuje informace, které byly před jeho vydáním zveřejněny na webových stránkách MŽP, což bylo nepřehledné a byly časté problémy a dotazy, jak v daných případech postupovat. Článek se týká způsobů poskytování dat ze systému, neboť, jak je výše uvedeno, SEKM je v návaznosti na stavební zákon datovou základnou pro tzv. Územně analytické podklady a postupy pro poskytování těchto dat jsou předepsány v příslušných vyhláškách, které na stavební zákon navazují. Kromě toho, přestože je SEKM zdrojem open dat, i pro jejich poskytování a odpovědnost za ně platí určitá pravidla, která je třeba dodržet. Ze systému lze sice volně stahovat data a jednotlivé texty, ale pouze pod podmínkou, že bude zdroj informací řádně citován a stažená data a texty nebudou využity ke komerčním účelům (tj., že se staženými nebo poskytnutými daty nebude dále obchodováno). Samozřejmě, že bude možné poskytnutá nebo volně stažená data dále využívat jako podklady pro zpracování studií, přehledů nebo nějakých dalších materiálů, ale MŽP o tom musí být informováno a zdroj dat bude třeba řádně citovat.

Posledním článkem metodického pokynu je závěr, který shrnuje nejdůležitější informace k platnosti nového metodického pokynu, k lokalizaci systému SEKM a informací o něm na internetu. Je také podána kompletní informace k vydávání dokladů o schválení, resp. potvrzení o zpracování a schválení záznamů do databáze SEKM.

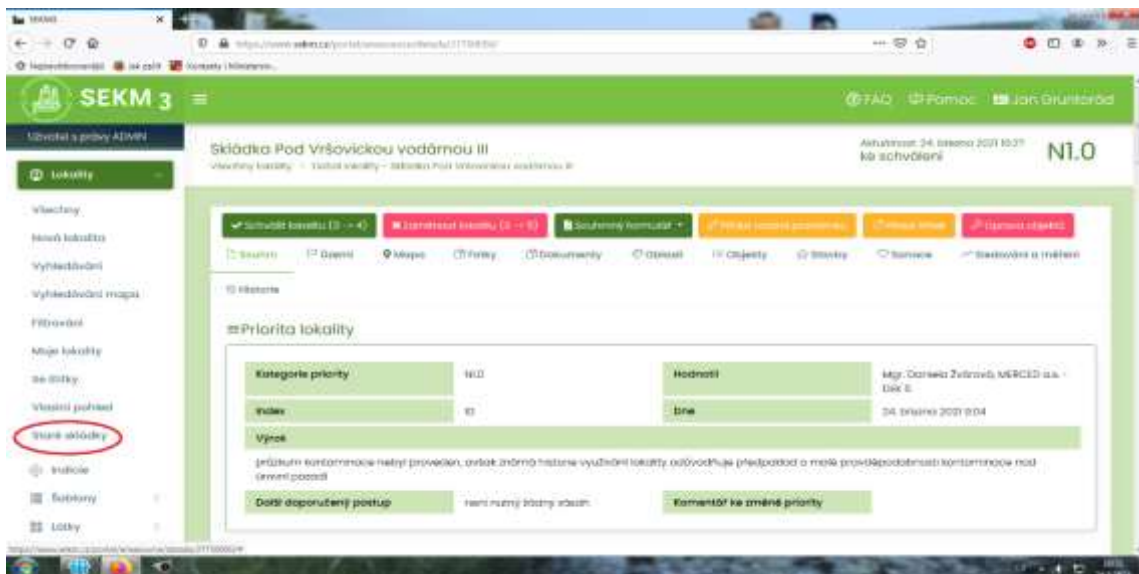
Závěrem mi dovoluje demonstrovat na několika obrázcích informace, které byly výše k systému SEKM a k nové metodice uvedeny.

Na prvním obrázku je zobrazen vstupní obrazovka systému. Byla sdělena informace o tlačítku „Pomoc“, které stále červeně bliká, a dále o tom, že na této stránce budou podávány také aktuální informace o plánovaných odstávkách systému. Budou nepřehlédnutelné v oranžové barvě, v prostoru mezi názvem systému (SEKM 3) vlevo a tlačítkem FAQ vpravo.



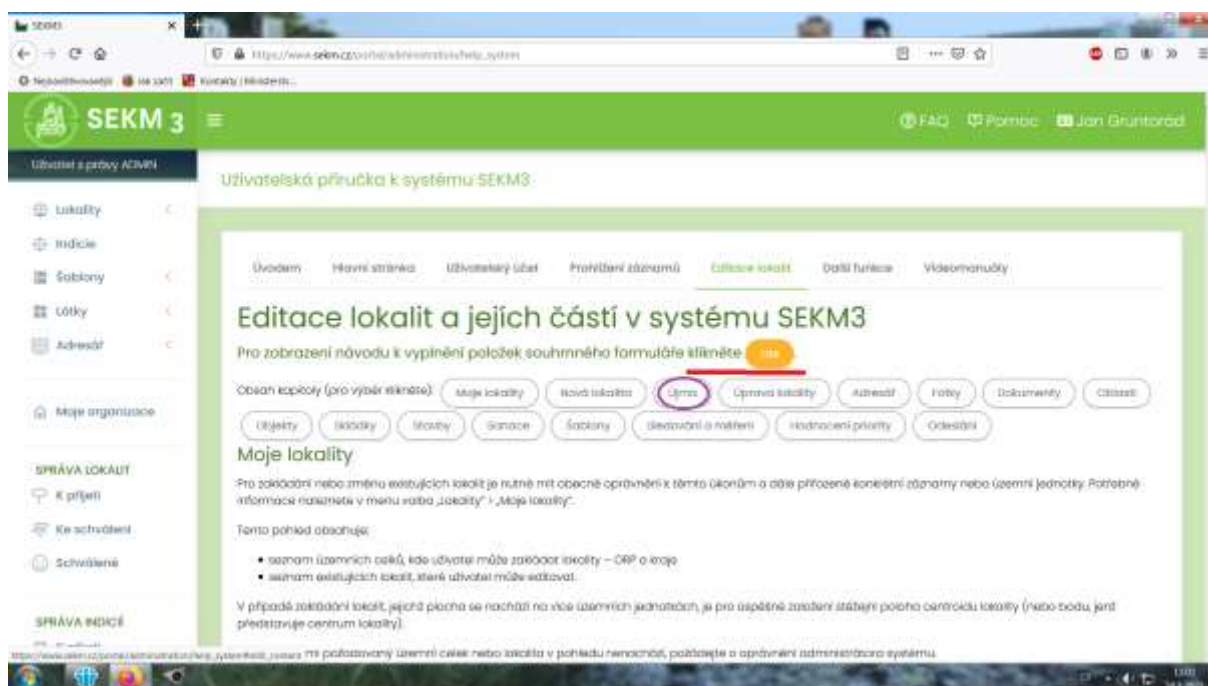
Obr. 1: Vstupní obrazovka systému

Druhý obrázek je připomínkou změny v SEKM, ke které došlo v případě podsubjektu „Skládky“, který z databáze zmizel a byl nahrazen tlačítkem „Staré skládky“, které je umístěno mimo hlavní podsubjekty, a jeho aktualizace je podmíněna zvláštním souhlasem MŽP. Po studiu dat z podsubjektu „Skládky“ bylo totiž zjištěno, že většina anotátorů v minulosti tento subobjekt ignorovala a vyplňovala informace o skládkách přímo do záznamu o lokalitě. Proto bylo přistoupeno na návrh oponenta podkladů pro metodický pokyn a tato data byla ponechána jako archivní zdroj informací pro práci v databázi, který by se neměl měnit. Nepodařilo se to úplně, neboť několik záznamů bylo v průběhu dosavadní existence databáze přece jen aktualizováno. Jedná se tak o kompromis, protože opravit tento problém a vyplnit tento subobjekt pro všechny skládky evidované v SEKM není v současné době reálné. Původní data jsou v případě aktualizovaných záznamů v subobjektu „Staré skládky“ vždy ta nejstarší v seznamu historických záznamů v přehledu „Historie“, kde jsou uchovávány pro kontrolu starší záznamy. Z archivních dat „Staré skládky“ jsou nejdůležitější data z bývalého úkolu OODp (z let 1999–2000), což je databáze původně okresních úřadů a obsahuje skládky uzavřené před platností prvního zákona o odpadech.



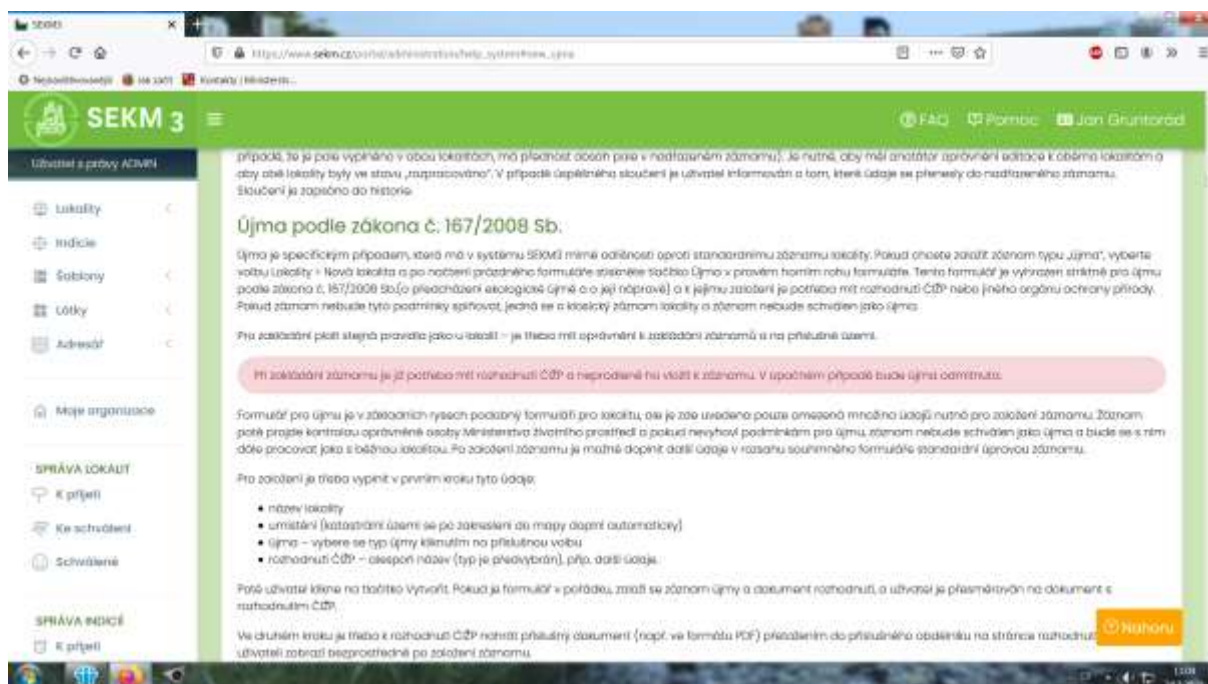
Obr. 2: SEKM 3

Třetí obrázek zobrazuje onen tzv. aktivní bod (červeně podtrženo), kterými je v systému SEKM propojen „Manuál“ s „Uživatelskou příručkou“.



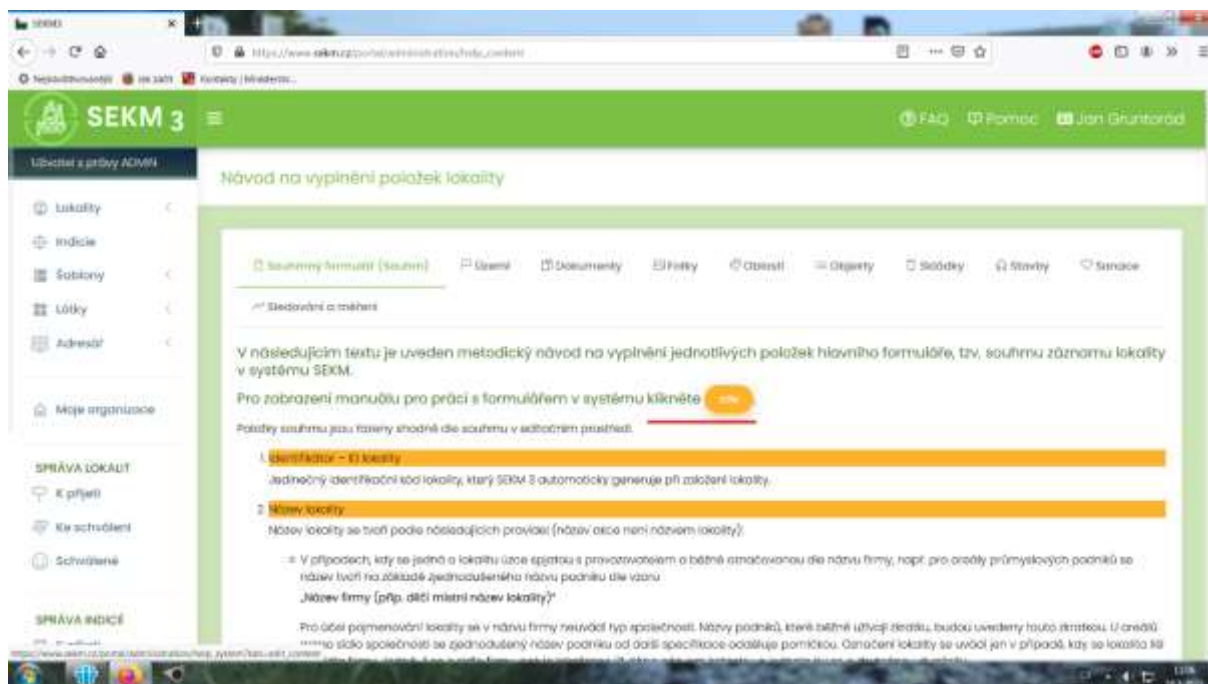
Obr. 3: Aktivní body

Čtvrtý obrázek pak dokumentuje místo v „Uživatelské příručce“, kam výše dokumentovaný „aktivní bod“ po odkliknutí vede:



Obr. 4: Uživatelská příručka

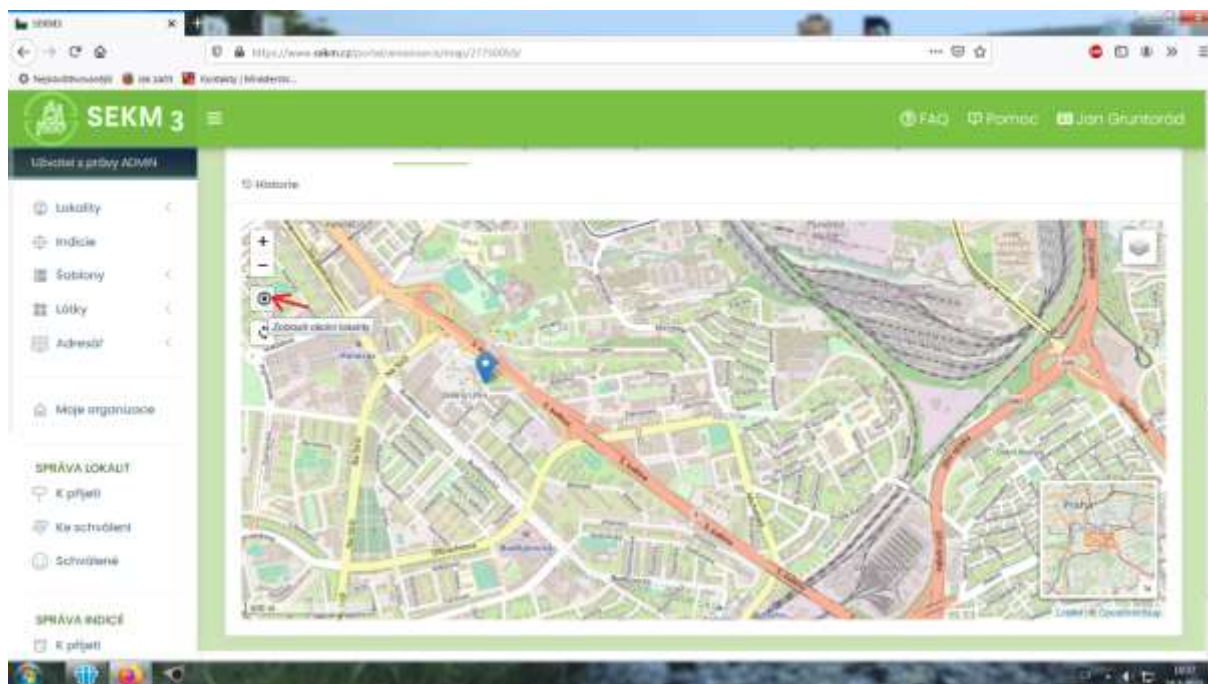
A pátý obrázek pak ukazuje, že se z „Uživatelské příručky“ můžete pomocí dalšího „aktivního bodu“ vrátit zpět do „Manuálu“.



Obr. 5: Manuál

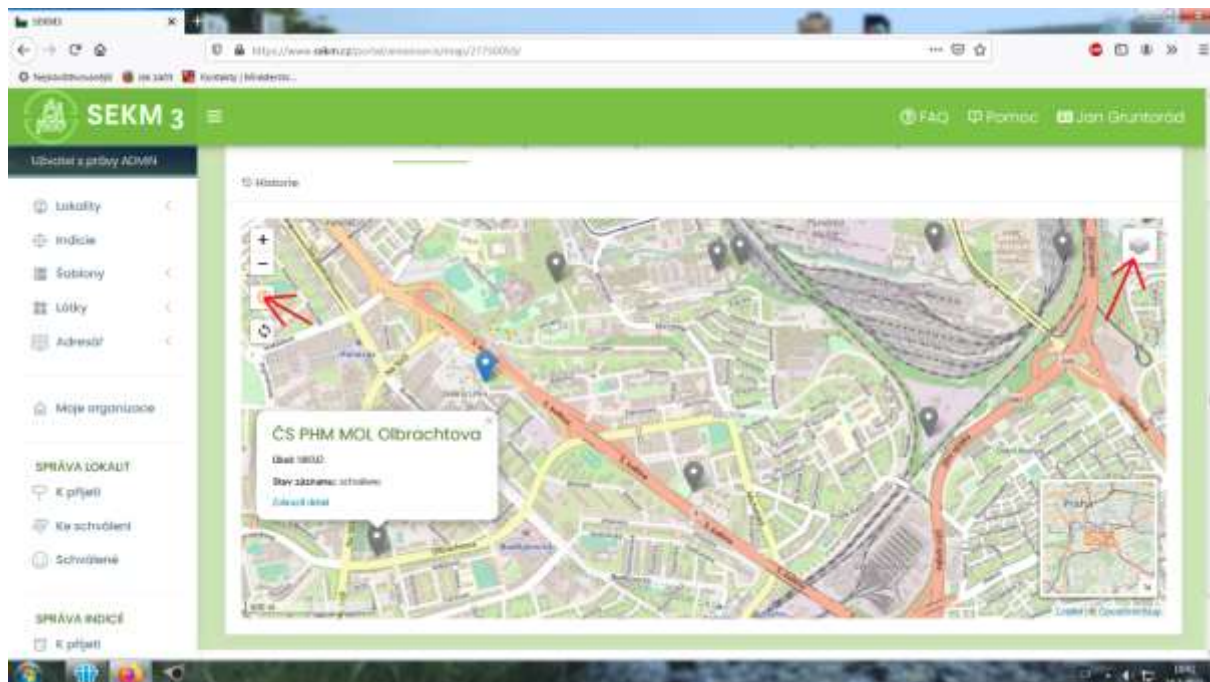
Závěrem bych vás ještě rád seznámil s novinkou v systému, která přímo s metodickým pokynem nesouvisí, ale přináší obohacení informační úrovně systému především pro státní správu a samosprávu. Jde o to, že v SEKM byla zavedena možnost zobrazení sousedních lokalit k prohlíženému záznamu.

Věnujme prosím pozornost jedné lokalitě na následujícím šestém obrázku, kde na mapě, která se standardně v SEKM při prohlížení záznamu zobrazí, přibylo nové tlačítko vlevo nahoře, jak ukazuje červená šipka. Toto tlačítko umožní zobrazení okolních lokalit a práci s nimi.



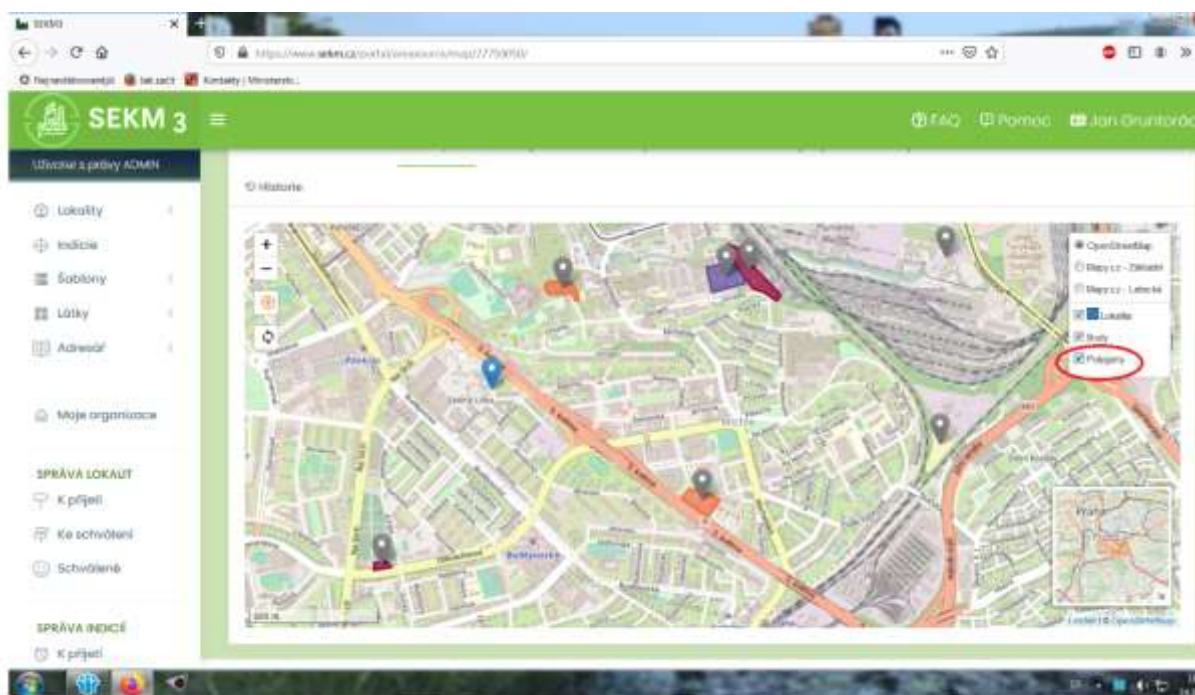
Obr. 6: Mapa

Na sedmém obrázku vidíme, že po jeho odkliknutí se sousední lokality v mapě zobrazí a při poklepání na jednotlivé body lze zjistit, o jakou lokalitu se jedná. Kliknete-li na modrý text „Zobrazit detail“, propojíte se do plného záznamu k zvolené lokalitě v databázi.



Obr. 7: Lokalita

To ale ještě není všechno. Tuto informaci můžete dále obohatit o zobrazení celých areálů (polygonů) vybraných lokalit. Tentokrát zaměřím vaši pozornost na pravý horní roh mapy, kde lze zobrazovat různé dostupné datové podklady (viz šipka na obrázku výše). Po rozbalení této nabídky naleznete novou volbu „Polygony“ a po jejím zaškrtnutí pak získáte obraz, demonstrováný v tomto článku na následujícím, osmém obrázku. Polygony jsou představovány různými barvami, aby byly dobře vidět hranice jednotlivých areálů.

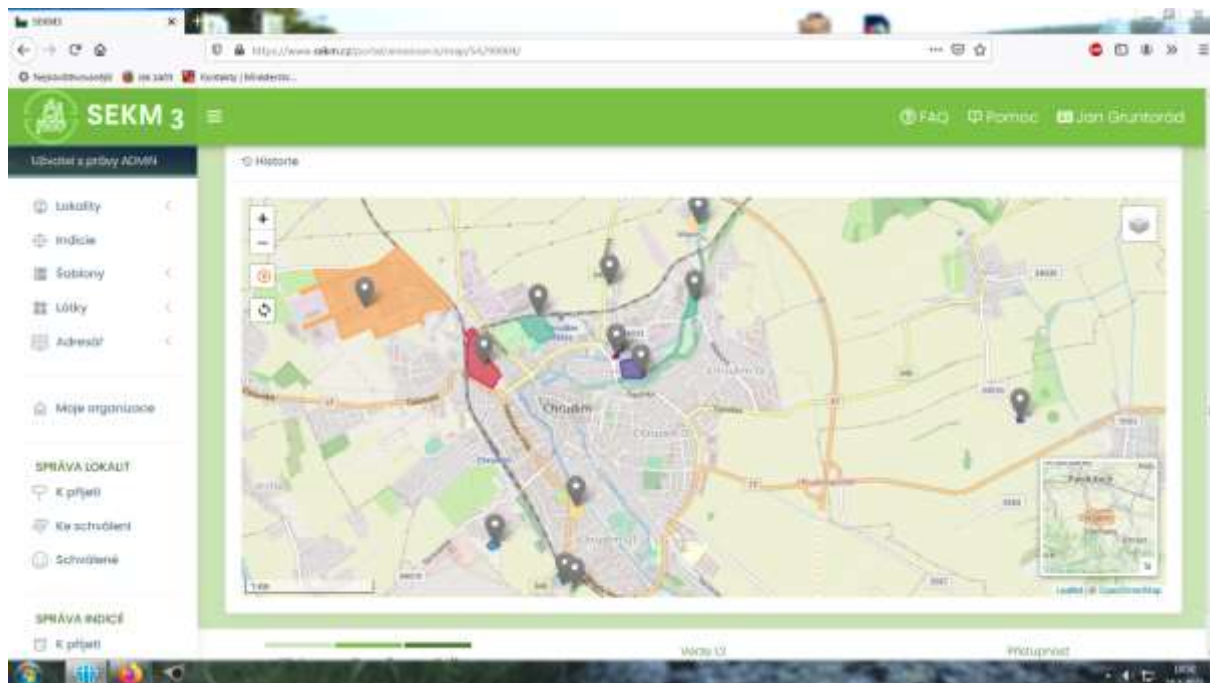


Obr. 8: Vybrané lokality



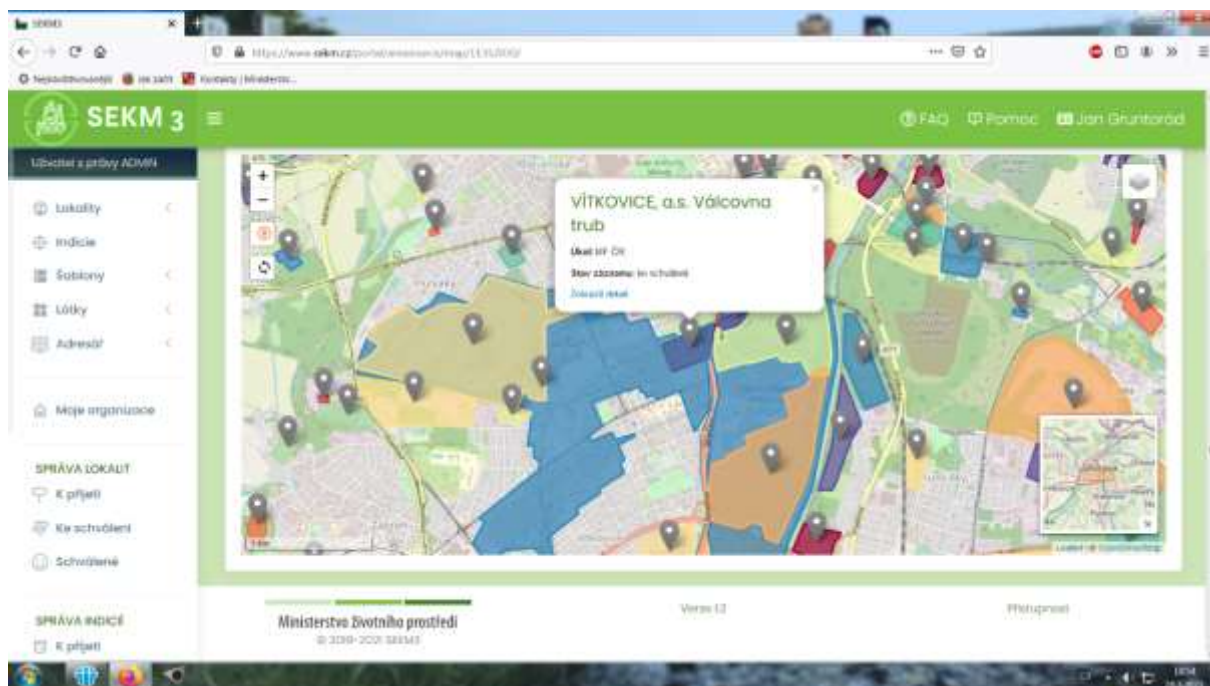
Nic moc, že. Samozřejmě, že to lépe vynikne například pro celá města nebo městské části zatížené průmyslem víc, než obytná část Prahy 4.

Na devátém obrázku tak vidíte výběr provedený pro Chrudim:



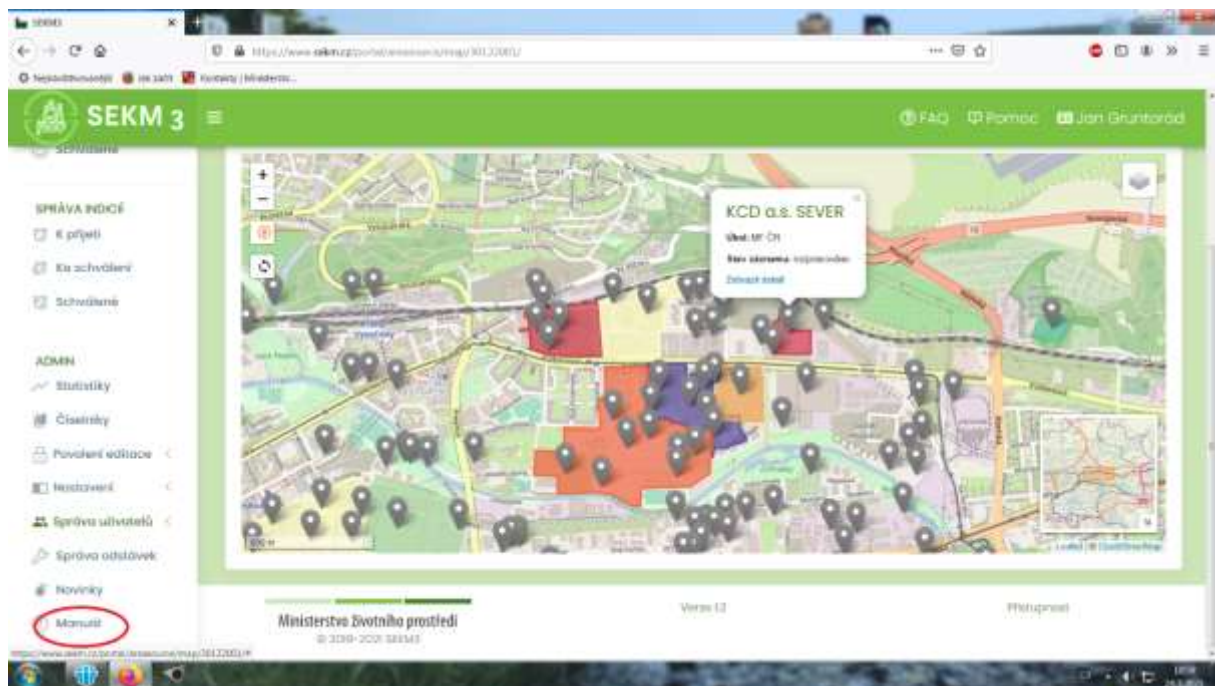
Obr. 9: Lokalita Chrudim

Na desátém byl jako příklad použit výběr části města Ostravy:



Obr. 10: Lokalita Ostrava

A na jedenáctém pak aktuálně sanovaný a revitalizovaný brownfield v Praze ve Vysočanech:



Obr. 11: Lokalita Praha Vysočany

# STAV REALIZACE PROJEKTU NÁRODNÍ INVENTARIZACE KONTAMINOVANÝCH MÍST

**Zdeněk Suchánek, Jaroslav Řeřicha, Jan Krhovský**

*CENIA, česká informační agentura životního prostředí, Vršovická 1442/65, 100 10 Praha 10*

## Souhrn

První dva roky realizace projektu Národní inventarizace kontaminovaných míst [1] přinesly řadu poznatků pro úpravu harmonogramu a doladění metodického postupu inventarizace [2]. Úspěšně byl zvládnut přechod z plnění databáze SEKM 2 na práci v inventarizačním modulu a databázi SEKM 3 uskutečněný v říjnu-listopadu 2019. K polovině dubna 2021 byla dokončena inventarizace v 52 okresech. V SEKM je již uloženo 6403 záznamů tj. 70,7 % z plánovaného parametru (cílový počet min. 9053 záznamů). Inventarizaci je již pokryto 68,5 % inventarizovaného území. Do konce projektu zbývá dokončit 25 okresů. Inventarizace v krajích již byla završena zprávami za kraje Jihočeský, Liberecký, Karlovarský, Královéhradecký a Pardubický. Sledování a kontrolování „výťažnosti“ jednotlivých zdrojů (SEKM, indicie získané pomocí dálkového průzkumu Země – DPZ, nové lokality) vyústilo do průběžného metodického usměrňování inventarizačních týmů (kontrolní dny, školení, konzultace, příručky a metodická doporučení). Probíhající pandemie COVID 19 a návazná protiepidemická opatření silně ovlivňují průběh terénních prací. K překonání logistických a organizačních problémů přijal management projektu postupně 18 úprav harmonogramu prací, tč. bez vlivu na termín dokončení projektu. Lineární extrapolace počtu stávajících schválených záznamů SEKM na celé území ČR umožňuje předpokládat, že předepsaný parametr - 9053 záznamů kontaminovaných míst s vyhodnocenou prioritou – bude dosažen v termínu. Projekt bude dokončen do 31. 12. 2021.

## 1. Vstupy do inventarizace kontaminovaných míst

V únoru 2019 byla stávající databáze SEKM doplněna údaji ze samostatného registru kontaminovaných míst používaného v územním plánování (tzv. územně analytické podklady – ÚAP), které tvořily počáteční datové úložiště 13 233 záznamů. V další, oddělené databázi SEKM (17011 záznamů) byly v počáteční fázi projektu NIKM uloženy indicie kontaminovaných míst shromážděné pomocí metod dálkového průzkumu. Na obrázku 1 je znázorněna skladba vstupních dat.



Obr. 1: Vstupy pro inventarizaci KM



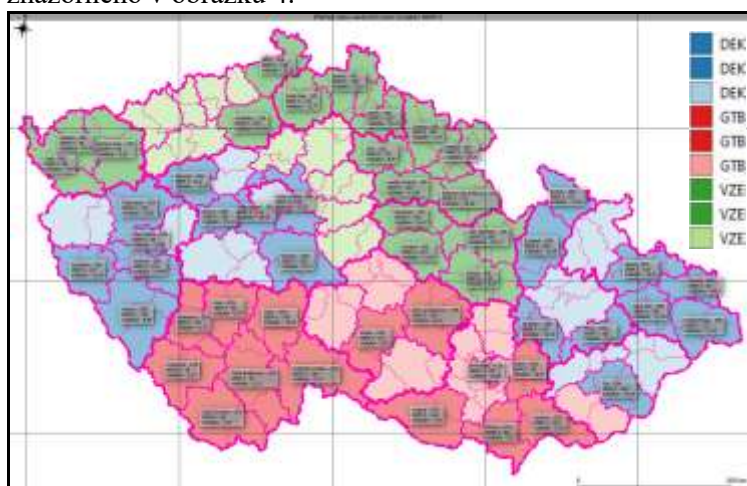
Obr. 2: Výstupy z inventarizace KM

## 2. Stav inventarizace

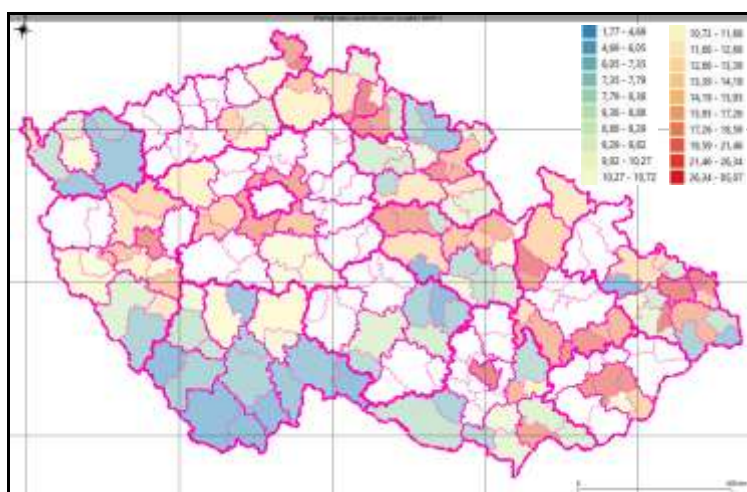
Stav prací k srpnu 2020 byl předmětem našeho příspěvku do sborníku nerealizované konference Contaminated Sites, Trnava 2020 [3]. Nyní, po dokončení prací v 52 okresech (68,5 % inventarizované plochy ČR) je v databázi SEKM evidováno 6403 záznamů lokalit s vyhodnocenou prioritou. Podíly výstupů ze tří hlavních zdrojů pro inventarizaci jsou uvedeny v obrázku 2.

Inventarizační práce (tj. plošná inventarizace) jsou rozděleny mezi tři členy „Společnosti DEKONTA, VZ Ekomonitor, GEOtest – NIKM 2“ (viz obrázek 3) - DEKONTA (modré okresy na mapě), GEOtest (červené a růžové okresy) a Vodní zdroje Ekomonitor (zelené okresy). Intenzivně zbarvené okresy znázorněné na obrázku 3 jsou již dokončeny. Vyhodnocení hustot inventarizovaných míst

(počet/100 km<sup>2</sup>, sumarizovány jsou všechny tří kategorie priority) v ORP již dokončených okresů je znázorněno v obrázku 4.



**Obr. 3:** Pokrytí území ČR dokončenou inventarizací v 52 okresech



**Obr. 4:** Hustoty inventarizovaných míst v ORP 52 okresů

Od počátku inventarizačních prací průběžně vyhodnocujeme počty hodnocených a vyloučených lokalit podle jednotlivých zdrojů dat. To nám umožnilo vydat několik navazujících metodických usměrnutí postupu a výkonu terénních pracovníků. Optimalizaci výstupů účinně podporují dodávané služby administrace SEKM (ProGeo Consulting s.r.o.) a supervize (Ing. Jiří Tylčer, CSc.). Přehled hlavních parametrů projektu je uveden v tabulce 1.

**Tabulka 1:** Souhrn základních dat inventarizace kontaminovaných míst (stav k 20. 4. 2021, 52 okresů)

	Záznamy SEKM			Indicie DPZ a záznamy			Nově záznamy KM	Vstup záznamy KM celkem	Výstup záznamy KM celkem	Vyloučené záznamy celkem
	Vstup SEKM	hodnocené	vyloučené	vstup DPZ	hodnocené	vyloučené				
Záznamy – vstup k 02/2019	13 233			17 011				31 260		
Záznamy – výstup k 12/04/2021		4 431			1 138		834		6 403	
Vyloučené záznamy k by 12/04/2021			3 133			10 494				13 627
Data k 20/04/2021	8 725	4 431	3 133	11 632	1 138	10 494	816	20 626	6 403	13 627
Průměrný počet na okres	168	85	60	224	22	202	16	408	123	262

Průměrná výtěžnost indicií DPZ v 52 okresech je 9,8 % (min. 1,5 %, max. 56,6 %), což odpovídá předpokladům zahrnutým do projektu na základě zkušeností z 1. etapy NIKM.

Projekt nyní vstupuje do své poslední třetiny. V květnu 2021 budou dokončeny 4 okresy, v červnu 5, v červenci 2, v srpnu 1, v září 4, v říjnu 8 a v listopadu poslední okres (Brno-venkov). Od září do listopadu 2021 budou zpracovány zbývající krajské zprávy (9 krajů) a projekt bude ukončen zprávou za celou Českou republiku.

### 3. Distribuce kontaminovaných míst podle kategorií rizika

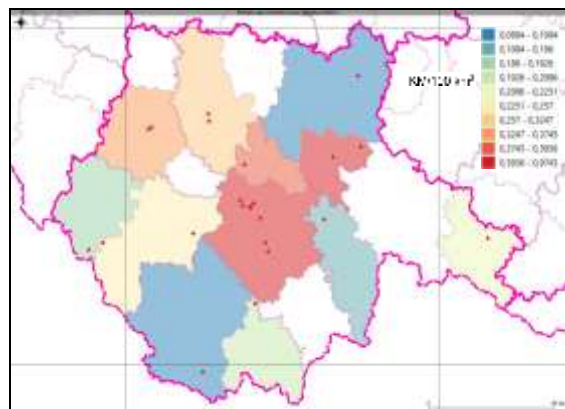
Na základě údajů již zpracovaných pěti krajských zpráv je možné demonstrovat distribuci evidovaných / inventarizovaných kontaminovaných a potenciálně kontaminovaných míst (KM, PKM) ve správních obvodech obcí s rozšířenou působností (SO ORP, dále jen ORP).

V jednotlivých ORP grafický výstup zachycuje lokalizaci a hustotu KM (počet lokalit na 100 km<sup>2</sup>) pro jednotlivé kategorie priority vyhodnocené podle Metodického pokynu MŽP č. 1/2021 [4]. Každá hodnocená lokalita je jednoznačně zařazena do kategorie podle toho, jaký další postup vyžaduje v závislosti na její předpokládané či ověřené kontaminaci a na důsledcích této kontaminace pro lidské zdraví a životní prostředí. Jsou rozlišovány tři základní kategorie – lokality kontaminované (A), potenciálně kontaminované (P) anebo nekontaminované (N). Každá z těchto tří základních kategorií je ještě podrobněji členěna. Lokality kategorie A1, nebo A2 či A3 jsou ty, u nichž kontaminace znamená existující a potvrzený problém. U lokalit P1 až P4 znamená kontaminace problém potenciální, není dostatek informací pro definitivní závěry. Skutečnou závažnost kontaminace musí u této kategorie ověřit průzkum a/nebo analýza rizik. Lokality kategorie N0, N1, N2 nevyžadují žádný zásah. Níže uvádíme grafické zpracování a interpretaci pro první dvě – nejvýznamnější – kategorie A a P.

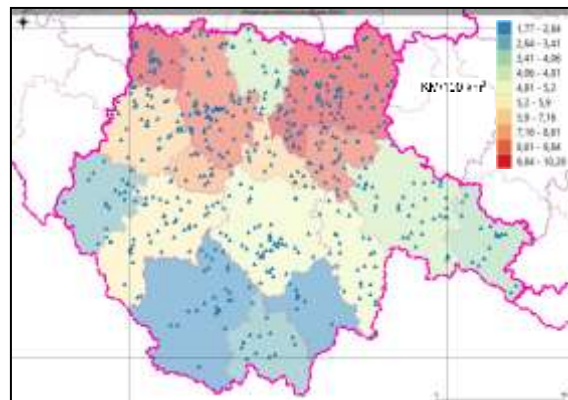
#### Jihočeský kraj [5]

**Tabulka 2:** Kontaminovaná místa v Jihočeském kraji podle kategorií priority

Kategorie priority	Počet lokalit	%
A	24	3,70
P	574	88,58
N	50	7,72
<b>Celkem</b>	<b>648</b>	<b>100,00</b>



**Obr. 5:** Hustoty a lokalizace KM kategorie A



**Obr. 6:** Hustoty a lokalizace KM kategorie P

Těžiště výskytu lokalit kategorie A z pohledu hustot je v centrální části kraje – v ORP České Budějovice, Týn n./V. a Soběslav. Počtem vyniká ORP České Budějovice – 8 lokalit. Kontaminovaných míst, na kterých je nutné nebo žádoucí provést nápravné opatření, tj. kategorie A (A3, A2, A1), je celkem 24 a představují 3,70 % všech jihočeských lokalit.

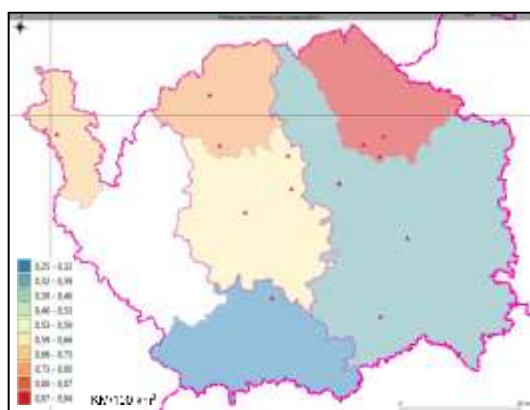
Výskyt lokalit kategorie P je z pohledu hustot největší v severní části kraje – v ORP Tábor, Blatná, Písek a Soběslav. Co do počtu vyniká ORP Tábor – 105 lokalit. Celkem je v kraji 574 lokalit této kategorie (P4, P3, P2, P1), tj. 88,58 % počtu lokalit všech kategorií. Mezi 449 lokalitami kategorie P4 je zaznamenáno 324 skládek TKO, což je přesně 50 % všech lokalit v kraji.

Ze zobrazených hustot kontaminovaných míst lze dovodit vyšší kontaminační zatížení území v ORP centrální, severozápadní a severovýchodní části kraje.

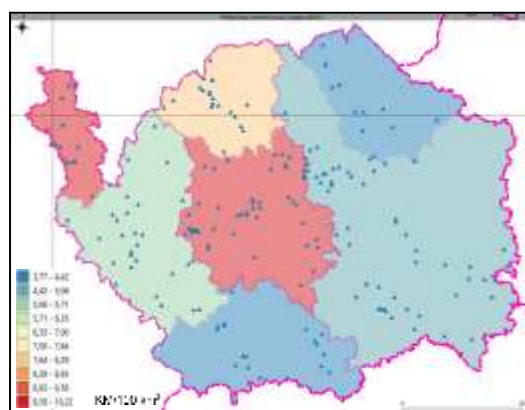
### Karlovarský kraj [6]

**Tabulka 3:** Kontaminovaná místa v Karlovarském kraji podle kategorií priority

Kategorie priority	Počet lokalit	%
A	14	5,58
P	195	77,69
N	42	16,73
<b>Celkem</b>	<b>251</b>	<b>100,00</b>



**Obr. 7:** Hustoty a lokalizace KM kategorie A



**Obr. 8:** Hustoty a lokalizace KM kategorie P

Z pohledu hustot je nejvyšší hodnota pro lokality kategorie A na severovýchodě kraje – v ORP Ostrov n./O., a dále ORP Kraslice a Aš na severu a

ORP Sokolov ve středu kraje. Nejvyšší počet lokalit této kategorie je v ORP Karlovy Vary – 4 lokality. Kontaminovaných míst, na kterých je nutné nebo žádoucí provést nápravné opatření, tj. kategorie A (A3, A2, A1), je celkem 14 a představují 5,58 % všech lokalit.

Výskyt lokalit kategorie P je z pohledu hustot největší v centrální a severozápadní části kraje – v ORP Sokolov a Aš. Početně je jich nejvíce v ORP Karlovy Vary (53) a Sokolov (50). Celkem je v kraji 195 lokalit této kategorie (P4, P3, P2, P1), tj. 77,69 % počtu lokalit všech kategorií.

Nejvíce záznamů všech tří kategorií je v ORP Karlovy Vary (72 lokalit), což je 28,7 % všech lokalit v kraji. Z hustot kontaminovaných míst a počtu lokalit lze dovodit vyšší kontaminační zatížení území ve středu a na severu a severozápadě kraje. Nízké kontaminační zatížení lze konstatovat pro ORP Karlovy Vary a Mariánské Lázně.

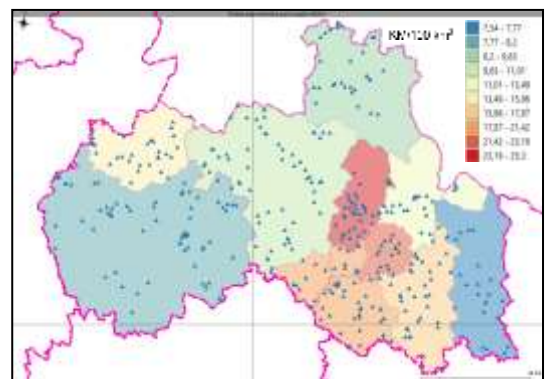
### Liberecký kraj [7]

**Tabulka 4:** Kontaminovaná místa v Libereckém kraji podle kategorií priority

Kategorie priority	Počet lokalit	%
A	37	7,91
P	373	79,70
N	58	12,39
<b>Celkem</b>	<b>468</b>	<b>100,00</b>



**Obr. 9:** Hustoty a lokalizace KM kategorie A



**Obr. 10:** Hustoty a lokalizace KM kategorie P

Těžiště výskytu lokalit kategorie A z pohledu hustot je v centrální části kraje – v ORP Jablonec n./N., a Liberec, s dalším pokračováním do ORP na západě (Nový Bor, Česká Lípa) a jihovýchodě (Semily). Co do počtu vyniká ORP Liberec – 10 lokalit. Kontaminovaných míst, na kterých je nutné nebo žádoucí provést nápravné opatření, tj. kategorie A (A3, A2, A1), je celkem 37 a představují 7,91 % všech lokalit.

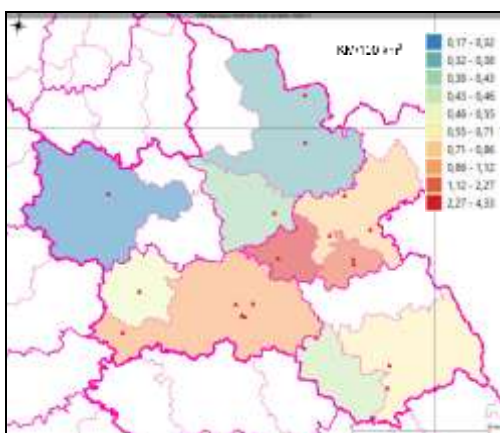
Výskyt lokalit kategorie P je z pohledu hustot největší v centrální a jižní části kraje – v ORP Jablonec n./N., Železný Brod, Turnov a Semily. Z hlediska počtu vynikají ORP Česká Lípa (68), Liberec (59) a Turnov (52). Celkem je v kraji 373 lokalit této kategorie (P4, P3, P2, P1), tj. 79,70 % počtu lokalit všech kategorií.

Nejvíce záznamů všech tří kategorií je v ORP Česká Lípa (102 lokalit), což je cca 22 % všech lokalit v kraji. Ze zobrazených hustot a z počtů kontaminovaných míst lze dovodit vyšší kontaminační zatížení území v pásu od ORP Liberec přes ORP Jablonec n./N. a Železný Brod po ORP Semily. Nejnižší kontaminační zatížení je v ORP na severovýchodě kraje.

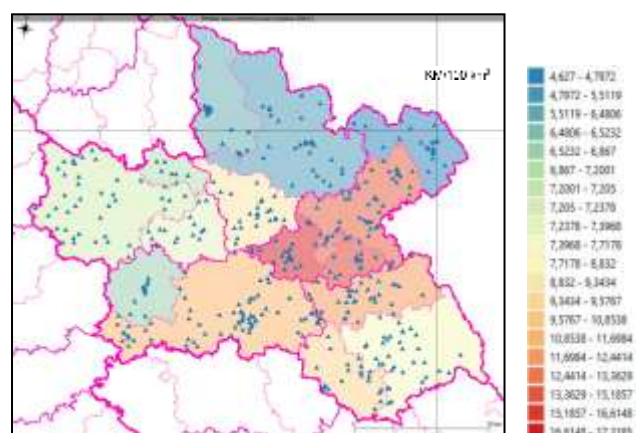
## Královéhradecký kraj [8]

**Tabulka 5:** Kontaminovaná místa v Královéhradeckém kraji podle kategorií priority

Kategorie priority	Počet lokalit	%
A	22	4,31
P	434	84,92
N	55	10,77
<b>Celkem</b>	<b>511</b>	<b>100,00</b>



**Obr. 11:** Hustoty a lokalizace KM kategorie A



**Obr. 12:** Hustoty a lokalizace KM kategorie P

Těžiště výskytu lokalit kategorie A z pohledu hustot je v centrální části kraje – v ORP Jaroměř, Nové Město n./M., s pokračováním do ORP na SZ a JV (Náchod a Dobruška) a na jih (Hradec Králové). Nejvíce je jich v ORP Jaroměř a Hradec Králové – po 6. Kontaminovaných míst, na kterých je nutné nebo žádoucí provést nápravné opatření, tj. kategorie A (A3, A2, A1), je celkem 22 a představují 4,31 % všech lokalit.

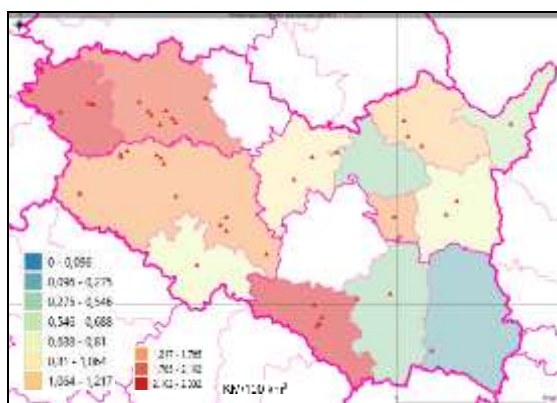
Hustota lokalit kategorie P je největší v centrální a jihovýchodní části kraje – v ORP Jaroměř, Náchod, Nové Město n./M., Dobruška a Hradec Králové. Nejvíce kontaminovaných míst bylo zjištěno v ORP Hradec Králové (76), Náchod (48), Jičín (43), Rychnov n./K. (37) a Dobruška (34). Celkem je v kraji 434 lokalit této kategorie (P4, P3, P2, P1), tj. 84,92 % počtu lokalit všech kategorií.

Nejvíce záznamů všech tří kategorií je v ORP Hradec Králové (88 lokalit), což je 17,2 % všech lokalit v kraji. Ze zobrazených hustot a z počtů kontaminovaných míst lze dovodit vyšší kontaminační zatížení území v pásu od ORP Hradec Králové přes ORP Jaroměř, Nové Město n./M. a Dobruška po ORP Náchod. Nejnižší kontaminační zatížení je v ORP na západě a severu kraje.

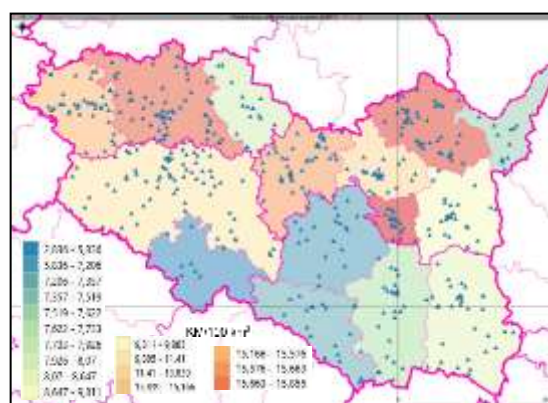
## Pardubický kraj [9]

**Tabulka 6:** Kontaminovaná místa v Pardubickém kraji podle kategorií priority

Kategorie priority	Počet lokalit	%
A	42	7,43
P	495	87,61
N	28	4,96
<b>Celkem</b>	<b>565</b>	<b>100,00</b>



**Obr. 13:** Hustoty a lokalizace KM kategorie A



**Obr. 14:** Hustoty a lokalizace KM kategorie P

Lokality kategorie A se koncentrují na jihozápadě a v centru kraje – v ORP Přelouč, Pardubice, Chrudim, Vysoké Mýto a Polička, další zvýšené hustoty jsou i na severovýchodě – v ORP Česká Třebová a Žamberk. Největší počet lokalit kategorie A byl evidován v ORP Chrudim (12). Kontaminovaných míst, na kterých je nutné nebo žádoucí provést nápravné opatření, tj. kategorie A (A3, A2, A1), je celkem 42 a představují 7,43 % všech lokalit.

Výskyt lokalit kategorie P je z pohledu hustot největší v severní polovině kraje – v ORP Přelouč, Pardubice, Chrudim, Vysoké Mýto, Ústí n. Orlicí, Žamberk a Česká Třebová. Z hlediska počtu vynikají ORP Chrudim (69) a Pardubice (62). Celkem je v kraji 495 lokalit této kategorie (P4, P3, P2, P1), tj. 87,61 % počtu lokalit všech kategorií. Obvyklý další postup u této kategorie je provedení průzkumu znečištění horninového prostředí a analýza rizik.

Nejvíce záznamů všech tří kategorií je v ORP Chrudim (103 lokalit), což je 18,23 % všech lokalit v kraji. Z hustot a z počtů kontaminovaných míst lze dovodit vyšší kontaminační zatížení území



v pásu od ORP Přelouč, Pardubice a Chrudim na západě, přes ORP Vysoké Mýto, Ústí n. Orlicí a Česká Třebová po ORP Žamberk. Nejnižší kontaminační zatížení je v ORP na jihu kraje.

#### 4. Projekce počtu lokalit evidovaných v rámci inventarizace

Na základě dat získaných k 20.4.2021 z 68,5 % inventarizovaného území je lineární projekcí pro zbytek území možno předpokládat dosažení počtu 9251 záznamů, což představuje 103,3 % indikátoru projektu (9053 záznamů KM s vyhodnocenou prioritou).

#### 5. Závěr

Podle stávajícího průběhu a stavu inventarizace se domníváme, že jsme na dobré cestě k dosažení cílů projektu. Lineární „prognóza“ z počtu dnes schválených záznamů SEKM na konci inventáře (31. 12. 2021) nám umožňuje očekávat, s mírným optimismem, naplnění předepsané cílové hodnoty (indikátoru) 9053 kontaminovaných míst s vyhodnocenou prioritou. Průběžné výsledky projektu jsou uveřejňovány na adrese <https://www.cenia.cz/projekty/aktualni-projekty/nikm-2/vystupy-projektu-nikm2/>.

#### Použitá literatura

- [1] SUCHÁNEK Z. (2016): Projekt inventarizace kontaminovaných míst k realizaci v rámci OPŽP 2014-2020. Sborník konference Sanační technologie XIX, Třeboň. Vodní zdroje Ekomonitor. ISBN 987-80-86832-92-0, Chrudim, s. 98-100.
- [2] PROJEKT NIKM (2018): Metodika a Manuál plošné inventarizace, manuskripty, CENIA, 2018.
- [3] SUCHÁNEK Z., ŘEŘIČKA J., KRHOVSKÝ J. (2020): National Inventory of Contaminated Sites in progress – the State and Outlook. International Conference Contaminated Sites 2020, Trnava, Conference papers. Banská Bystrica, December 2020. ISBN: 978-80-8213-030-3, s. 113-119.
- [4] MŽP (2021): Metodický pokyn MŽP pro práci se systémem SEKM 3. Věstník MŽP, ročník XXXI, leden 2021, částka 1, Metodické pokyny a dokumenty.
- [5] SZURMANOVÁ Z., VODIČKOVÁ E. ET AL. (2020): Krajská zpráva – Jihočeský kraj. Manuskript, zářím 2020, Projekt NIKM 2. Společnost DEKONTA, VZ Ekomonitor, GEOtest – NIKM 2, s. 1-57.
- [6] SZURMANOVÁ Z., LELKOVÁ T. ET AL. (2020): Krajská zpráva – Karlovarský kraj. Manuskript, 2020, Projekt NIKM 2. Společnost DEKONTA, VZ Ekomonitor, GEOtest – NIKM 2, s. 1-53.
- [7] SZURMANOVÁ Z., LELKOVÁ T. ET AL. (2020): Krajská zpráva – Liberecký kraj. Manuskript, 2020, Projekt NIKM 2. Společnost DEKONTA, VZ Ekomonitor, GEOtest – NIKM 2, s. 1-56.
- [8] SZURMANOVÁ Z., ČECHLOVSKÝ J. ET AL. (2020): Krajská zpráva – Královéhradecký kraj. Manuskript, 2020, Projekt NIKM 2. Společnost DEKONTA, VZ Ekomonitor, GEOtest – NIKM 2, s. 1-58.
- [9] SZURMANOVÁ Z., ČECHLOVSKÝ J. ET AL. (2020): Krajská zpráva – Pardubický kraj. Manuskript, 2021, Projekt NIKM 2. Společnost DEKONTA, VZ Ekomonitor, GEOtest – NIKM 2, s. 1-59.

*Projekt NIKM 2 je spolufinancován z fondů Evropské unie – z Fondu soudržnosti v rámci Operačního programu Životní prostředí (oblast podpory 4.2. - Odstraňování starých ekologických zátěží)*

## OPŽP – PROGRAMOVACÍ OBDOBÍ 2014-2020 VS. 2021-2027

**Lukáš Čermák**

*Ministerstvo životního prostředí, Vršovická 65, 100 10, Praha 10, lukas.cermak@mzp.cz*

S blížícím se zahájením programovacího období 2021-2027, které bude již třetím intervalem OPŽP je nezbytné nastínit „evoluci“ tohoto programu a oblasti zaměřené na řešení starých ekologických zátěží. Poprvé se řešení problematiky ekologických zátěží objevilo již v programovacím období 2007-2013, kde bylo pro tehdejší oblast 4.2. přiděleno 256,25 mil. € (tehdy cca 7,5 mld. Kč, částka byla později snížena na cca 5 mld. Kč) z Fondu soudržnosti (dále jen „FS“). V rámci prvního období bylo realizováno 126 projektů Analýz rizik za cca 406 mil. Kč, projekt první etapy NIKM za cca 85 mil. Kč, a 54 projektů sanací závažně kontaminovaných lokalit za cca 4,604 mld. Kč. Přidělená alokace tedy byla zcela vyčerpána i přes to, že neúspěšné projekty dosahovaly výše cca 3,5 mld. Kč. Na první programovací období plynule navázal v roce 2015 specifický cíl 3.4, který využíváme do této chvíle. Alokační pro oblast ekologických zátěží byla pro toto období výrazně snížena na cca 116 mil. € (3,1 mld. Kč) a byl tedy očekáván výrazný, zhruba poloviční pokles počtu řešených projektů. Toto očekávání se ovšem naplnilo pouze částečně v případě projektů Analýz rizik, kde bylo dosud řešeno 64 projektů za cca 92 mil. Kč, nicméně v tuto chvíli jsou přijímány projekty v rámci poslední výzvy (č. 155). U projektů sanací tento poklesový trend nebyl pozorován, neboť v průběhu období bylo řešeno 46 projektů za 2,85 mld. Kč (tedy jen o 8 projektů méně). Tento jev tedy potvrzuje, že zejména o projekty sanací je nadále vysoký zájem. Na projekt dokončení inventarizace ekologických zátěží bylo z FS přispěno celkem 116,8 mil. Kč. Alokační přidělená problematice starých ekologických zátěží byla tedy opět beze zbytku vyčerpána, přičemž dalších 58 projektů za celkem 1,48 mld. Kč bylo během žádostí neúspěšných (některé ovšem uspěly při opakovaném podání žádosti).

Přestože bylo na řešení problematiky starých ekologických zátěží z Fondu soudržnosti uvolněno více než 10 miliard korun v uplynulých 13 letech, přetrvává na území ČR velké množství lokalit s významnou rizikovou ekologickou zátěží, a také lokalit, které jsou opuštěné a jejich environmentální a technický stav neumožňuje či znesnadňuje jejich další využití. To zapříčiňuje nejen přetrvávající rizika z expozic lidí a ekosystémů, obecně ale také v těchto lokalitách dochází ke zvýšenému sociálnímu zatížení resp. vyloučení či nadměrnému záboru ZPF. Přetrvávající problém ekologických zátěží byl v těchto souvislostech vyzdvihnout a zařazen mezi prioritní investice i ve zprávě o České republice, příloze D. vydané evropskou komisí v roce 2019.

Z výše uvedených informací tedy vychází MŽP při přípravách nového programu, který bude vyhlášovat výzvy v letech 2022-2027. Nový program dostane zcela novou strukturu, v jejímž rámci již problematika SEZ nebude přiřazena k problematice odpadového a oběhového hospodářství, ale bude spadat pod specifický cíl 6. Biodiverzita a znečištění, opatření Sanace kontaminovaných lokalit. Dle posledních informací se předpokládá nárůst alokace pro tuto problematiku až na 150 510 263 € (tj. cca 3,91 mld. Kč). Kromě celkové výše alokace pro danou oblast je nezbytným hlediskem z pohledu žadatele také míra kofinancování projektu. V prvním cyklu OPŽP bylo kofinancování projektů sanací nastaveno na 90 % uznatelných nákladů, v aktuálním pak podpora klesla na 85 %. V případě programovacího období 2021-2027 předpokládáme strukturování výše podpory od 85 % do 70 % patrně podle typu žadatele. Tato problematika ovšem stále prochází intenzivní diskusí jak v rámci resortu ŽP, tak v rámci Technické pracovní skupiny Sanace (dále jen „TPS“), jejím členem je i zástupce Asociace Sanačních společností. MŽP má v novém programovacím období v úmyslu rozšíření základny možných žadatelů, a to zejména o vlastníky nemovitostí zatížených ekologickou zátěží, kterou v minulosti

způsobilo některé z družstev. Je totiž zjevné, že velkou část ekologických zátěží v minulosti způsobila poměrně častá výrobní nebo zemědělská družstva, která přestože byla oficiálně formou soukromého vlastnictví, byla plně pod kontrolou státu. Protože program inventarizace kontaminovaných míst (NIKM) bude plně ukončen svojí právě probíhající druhou etapou, nebude již tato aktivita zahrnuta v připravovaném programu. Její pozici doplní, vedle tradičních průzkumů a zpracování Analýz rizik a sanací nejzávažněji kontaminovaných lokalit, aktivita převzatá z oblasti odpadů, tedy rekultivace starých skládek (dosud SC 3.3). Ve všech podporovaných aktivitách hodlá MŽP co nejvíce podpořit evoluci oboru podporou nejmodernějších technologií průzkumu, rekultivací i sanací. S ohledem na změny v legislativě i získané zkušenosti pak MŽP plánuje změnit hodnotící kritéria projektů tak, aby lépe reflektovala potřebu sanace lokality. Nová hodnotící kritéria by tedy měla zohlednit např. množství a typ jednotlivých druhů kontaminantů, jejich vazbu na prostředí, nebo jaká rizika pro lidské zdraví a životní prostředí lokalita představuje. Takto získané informace mohou následně sloužit i pro lepší evaluaci jednotlivých projektů i celého programu.

Lze předpokládat, že v průběhu roku 2021 získá nadcházející OPŽP jasnější kontury díky pokračujícím přípravám a vyjednávání s Evropskou komisí, přípravám Programového dokumentu a Pravidel pro příjemce a žadatele, i v rámci Platformy pro přípravu OPŽP a TPS. Výše nastíněný stav je nicméně pevným rámcem, který umožní kontinuální přípravy projektů pro nadcházející období.

# NOVÉ PERSPEKTIVY SANACÍ V PROSTŘEDÍ PETROCHEMICKÉHO PRŮMYSLU

**Karel Waska<sup>1</sup>, Jiří Kamas<sup>1</sup>, Karel Horák<sup>1</sup>, Vlastimil Píštěk<sup>1</sup>, Boris Bodáčz<sup>2</sup>**

1)EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, [eps@epsbiotechnology.cz](mailto:eps@epsbiotechnology.cz)

2)EPS Slovensko, s.r.o., Vlčkovce 110, 919 23 Vlčkovce, [eps@epsslovensko.sk](mailto:eps@epsslovensko.sk)

## 1. Úvod

Sanační zakázky posledních let ve střední Evropě vč. ČR často upřednostňují cenové a časové hledisko projektů nad kvalitou a odborností řešení. Navíc, na rozdíl od období na přelomu tisíciletí, se větší část soutěžených zakázek týká lokalit s komplikovanými geologickými či provozně-technickými podmínkami. Klasickým příkladem takových lokalit jsou areály petrochemické výroby, budované ve 20. století, jejichž geologické podloží je často silně ovlivněno lidskou činností – např. odstranění přirozených izolátorů v rámci terénních úprav při zakládání staveb, heterogenita podložních antropogenních navážek, nezřídka též přítomnost pohřbených konstrukcí po předchozí zástavbě a funkčních i nefunkčních inženýrských sítí. Komplikovaná stavba podloží bývá doplněna neméně komplikovanými podmínkami na povrchu s aktivní petrochemickou produkcí doprovázenou přítomností výrobních technologií, zásobních nádrží, budov a nad zemí vedených sítí. Pracovní podmínky v areálu nakonec rámuje oprávněně přísná bezpečnostní opatření a pravidla s úměrně složitým administrativním aparátem pro udělování povolení k vstupu, povolení k práci, nebo dokonce výjimek. Nikoli překvapivě právě tyto lokality nesou dědictví ekologických zátěží z dob více či méně minulých. Aplikace *ex situ* technologií (např. odtěžba) či tradičních postupů (např. sanační čerpání) jsou v takových podmínkách obvykle omezeny prostorovými, finančními, respektive časovými možnostmi zadavatele a volba následně padá na pokročilé technologie *in situ*.

Předkládaný příspěvek uvádí tři příklady zakázek řešených společností EPS biotechnology v podmínkách petrochemického průmyslu areálu ORLEN Unipetrol a.s.

## 2. Laboratorní a semi-pilotní testy ISCO versus PAL versus volná fáze ropných látek

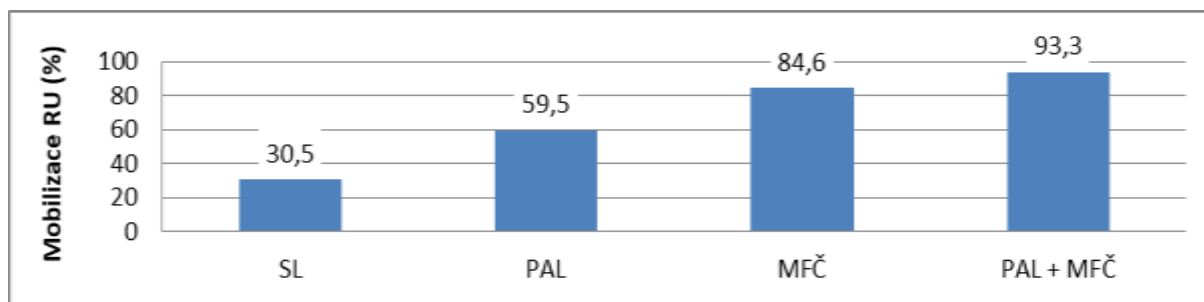
Kontaminační mraky KM-11, KM-5 a KM-7b jsou velmi specifické svým prostředím, druhem kontaminace a příležitostným výskytem VFRL (volné fáze ropných uhlovodíků). V daných podmínkách se jeví jako nanejvýše vhodné využít pro dekontaminaci těchto oblastí intenzifikace sanačních procesů pomocí inovativních technologií, jako je ISCO (*in situ* chemická oxidace), případně PAL (povrchově aktivní látky – REO-801), které umožňují a urychlují dosažení stanovených sanačních cílů. V kontextu probíhajícího sanačního zásahu a potřeby maximálního urychlení dosažení sanačních limitů byly provedeny níže popisované laboratorní a semi-pilotní testy interakce ISCO / PAL / VFRL s cílem ověření bezpečnosti a účinnosti aplikace.

Laboratorní interakce PDS (peroxodisíran sodný,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) nebo MFČ (modifikované Fenotonovo činidlo, oxidant na bázi  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a vody s výskytem LNAPL's (VFRL lehčí než voda; reprezentativní terénní vzorek) ověřily vhodnost technologie pro aplikaci v reálném prostředí. Sledovanými parametry byly kinetika rozkladu oxidačního činidla, bezpečnost oxidační reakce (vývoj reakční teploty), vliv oxidace na bilanci VFRL a míra mobilizace VFRL v systému s pevnou maticí (modelový hrubozrnný písek) a s přítomností PAL.

Obě oxidační činidla vykázala v přítomnosti VFRL pouze pozvolný trend rozkladu oxidantu, v případě MFČ byly rychlost rozkladu činidla a nárůst reakční teploty dokonce nepřímo úměrné množství přítomné fáze. Tento jev lze pravděpodobně interpretovat jako efekt pasivace mezifázového rozhraní mezi kapalinou a VFRL:

V prvním sledu reakce dochází k oxidaci (RU) ropných uhlovodíků rozpuštěných ve vodné fázi (prioritně lehčích molekul), ve druhém sledu pak k pomalé dotaci lehčích uhlovodíků z VFRL do vody. Na rozhraní obou fází se následně hromadí těžší uhlovodíky a vytváří se (pomaleji reagující) pasivační vrstva, která zabraňuje rozpouštění dalších lehčích RU do vodné fáze, čímž dochází k posunu chemické rovnováhy a výraznému zpomalení reakce. Experimenty ukázaly, že aplikace zvolených oxidantů do prostředí s výskytem VFRL nepředstavuje bezpečnostní riziko. Na základě bilančního experimentu bylo stanoveno celkové množství oxidantu, potřebného pro kompletní oxidaci přítomné VFRL: v případě MFČ se jedná o 3,7-násobek stechiometrického množství vzhledem k RU a v případě PDS dokonce o 4,3-násobek stechiometrického množství vzhledem k RU.

Dalším pozorovaným jevem byla závislost účinnosti degradace na počtu uhlíků jednotlivých frakcí RU: S rostoucím počtem uhlíků v molekule klesá míra oxidace RU ve fázi, což je v souladu s výše uvedenou myšlenkou o pasivaci mezifázového rozhraní těžšími molekulami. V experimentu byla dále potvrzena schopnost použitých činidel mobilizovat použitou VFRL z horninové matrice (Obr. 1): V blanku (SL) došlo (vlivem separační tendence LNAPL's a vody) k mobilizaci 30,5 % přítomných RU. V uspořádání PAL došlo k navýšení mobilizace RU vůči blanku o 29 %. V uspořádání MFČ došlo k navýšení mobilizace RU vůči blanku o 54,1 % a v uspořádání PAL + MFČ došlo k navýšení mobilizace vůči blanku o 62,8 %. V posledním uspořádání bylo mobilizováno (a zároveň částečně odstraněno) 93,3 % přítomné VFRL z pevné matrice. Výsledek je rovněž opticky patrný z Obrázku



Obr. 2.

Nasazení	Pevná Matrice (g)	Vodná fáze (ml)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	HCl (pH)	FeSO <sub>4</sub> (g/l)	PAL (g/l)	Fáze RU (ml)
SL	50	100	0	0	0	0	1
PAL	50	100	0	0	0	10	1
MFČ	50	100	10	3	1	0	1
MFČ + PAL	50	100	10	3	1	10	1

Obr. 1.: Výsledek testu mobilizace VFRL z pevné matrice s tabulkou nasazení.

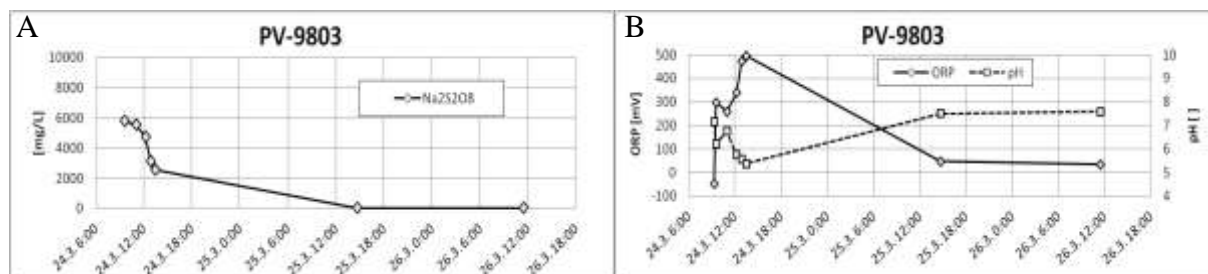
Při porovnání s blankem (na obrázku zcela vlevo), kde je fáze pozorována jako ulpívající na zrnech písku vykazují ostatní vzorkovnice znatelné rozdíly: Aplikace PAL způsobila micelaci RU v celém objemu kapalné fáze, došlo k úbytku fáze na hladině, nicméně na povrchu zrn pevné matrice fáze zůstává. U dalších dvou vzorkovnic, kde bylo aplikováno MFČ, případně kombinace PAL + MFČ, došlo pravděpodobně díky vzniku plyných produktů k výraznému uvolnění VFRL z povrchu pískových zrn. V praxi je tento efekt velmi žádoucí, neboť v důsledku umožňuje intenzivní mobilizaci VFRL a její následné odčerpání.

Následný semi-pilotní terénní test měl za cíl ověřit bezpečnost a efektivitu aplikace ISCO do objektů s přítomností VFRU. V prostoru tří kontaminačních mraků (majoritní polutanty – BTEX, fenoly a další RU) byly provedeny aplikace MFČ a PDS. Obecné výsledky lze shrnout na příkladu následujícího vrtu.



Obr. 2.: Mobilizace VFRU – uspořádání zleva: blank, PAL, MFČ, PAL + MFČ.

Aplikace PDS do vrtu PV-9803 proběhla z bezpečnostního hlediska bez problémů (data teploty a HPV nezobrazena). Byl pozorován vesměs dvouступňový úbytek oxidačního činidla, způsobený nejprve rychlou spotřebou v oxidační reakci s přítomným polutantem a následně zpomalením oxidačních reakcí vlivem úbytku reakčních partnerů (Obr. 3A). Sledování ORP (oxidačně-redukční potenciál) a pH vykazovalo nárůst, respektive pokles, v reakci na zasáknutí oxidačního činidla a následnou stabilizaci v okolí původních hodnot (Obr. 3B).



**Obr. 3.:** Úbytek oxidačního činidla (A), vývoj ORP a pH p.v. (B) po aplikaci PDS do vrtu PV-9803.

Monitoring přítomnosti VFRL ve vrtu PV-9803 měl následující průběh (Obr. 4): 1) Před aplikací PDS byla detekována cca 2 mm mocná vrstva VFRL; 2) V čase 1,0 h po aplikaci byl pozorován postupný rozvoj oxidační reakce s genezí drobných bublinek, ( $\text{CO}_2$  a dceřiné produkty oxidace). Oproti aplikaci MFČ je pomalejší nástup oxidace PDS znakem mírnějšího průběhu reakce; 3) Až v čase 2,5 h po aplikaci došlo k rozvoji intenzivní oxidační reakce (četné bubliny), což dokládá také vývoj ORP (po 12:00 dne 24.03.) a prudký pokles koncentrace činidla v první části koncentrační křivky; 4) Dva dny po aplikaci byl pozorován úbytek bublin a došlo k poklesu koncentrace oxidantu pod mez detekce. VFRL na hladině nebyla zjištěna.



**Obr. 4.:** Vývoj přítomnosti VFRL po aplikaci MFČ do vrtu PV-9803: 1) 24-03-15, 09:26, 2) 24-03-15, 10:58, 3) 24-03-15, 12:54, 26-03-15, 11:28.

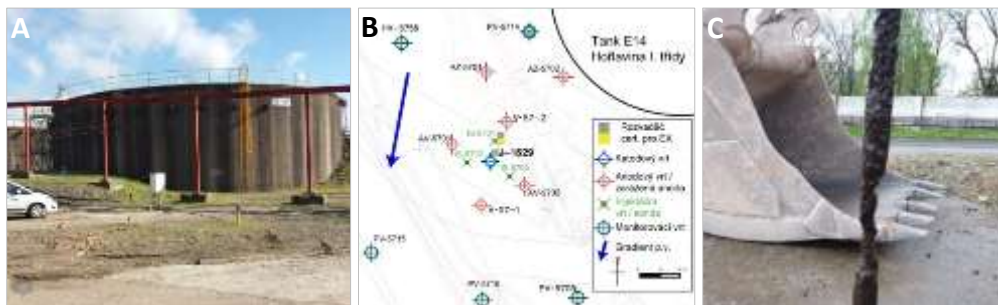
Na základě výše popsaných laboratorních a semi-pilotních testů byl konstatován pozitivní vliv aplikace ISCO (MFČ a PDS) do horninového prostředí s přítomností VFRL. V podmínkách předmětných kontaminačních mraků, byly zjištěny skutečnosti, které lze shrnout do několika základních bodů: 1) Z bezpečnostního hlediska má zasáknutí MFČ (5-10 %, v/v) i PDS (1-5%, w/w) při simultánním monitoringu a řízení procesu bezproblémový průběh; 2) fyzikálně-chemický charakter oxidačních reakcí působí agitaci polutantu sorbovaného na pevné složce prostředí, čímž dochází k jeho mobilizaci pro odčerpání z vrtů; 3) pro fyzickou desorpci polutantu je zapotřebí vyššího množství zvoleného činidla.

### 3. Aplikace technologie ISCO s aktivací reakce elektrickým proudem

Aktivace oxidační reakce PDS prostřednictvím elektrického proudu byla realizována v rámci řešení projektu „Pokročilé *in situ* sanační technologie podporované elektrickým polem - TA04020431“ ve spolupráci se společností MEGA a.s. Geologické podmínky části kontaminačního mraku M5b jsou charakterizovány přítomností antropogenních navážek s hojným výskytem cihlové suti a pohřbených konstrukcí v celé mocnosti cílové zvodně, která je v hloubce 6-7 m pod terénem izolována terciárními

prachovitými jíly a silty. Kontaminace je tvořena převážně polutanty typu BTEX. Nadložní navážky mají navíc relativně nízkou propustnost ( $K \sim 10^{-7} - 10^{-8}$  m/s) vyžadující nasazení alternativní metody aktivace oxidantu PDS polem stejnosměrného elektrického proudu.

Zájmový prostor se nachází v oblasti aktivního petrochemického provozu s bezpečnostními podmínkami stanovenými mezinárodní normou EX-1 (OSHA standard 1910.399).

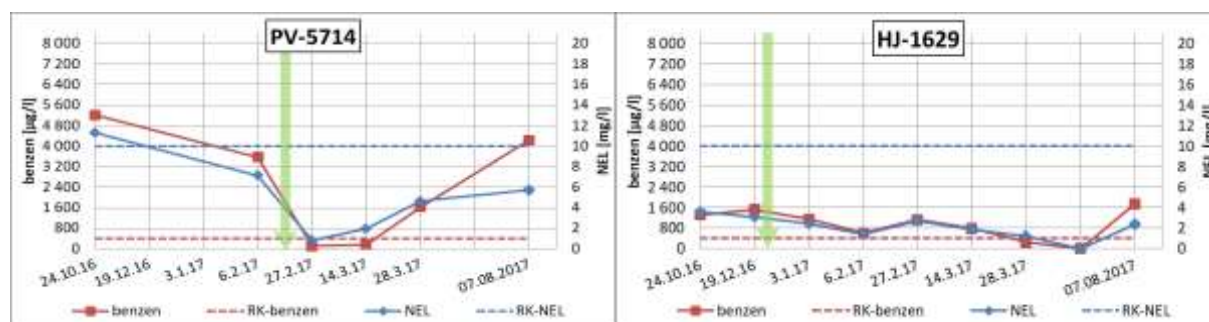


**Obr. 5.:** Situace prostoru M5b – pohled od západu (A), situační mapa prostoru M5b (B), opotřebování anody AV-5701 po ukončení provozu (C).

Precizní monitoring a řízení reakce v horninovém prostředí jsou podmínkou realizace popisovaného sanačního zásahu. Samozřejmostí je sledování výšky hladiny p.v. (HPV), jejich fyzikálně-chemických parametrů, koncentrací oxidantu a odběru elektrického proudu (data nezobrazena), neboť všechny tyto parametry vykazují v souvislosti s aplikací technologie dynamický vývoj v čase: sledování HPV má zásadní význam pro bezpečnost v zemi uložených inženýrských sítí, vývoj ORP dokládá intenzitu redoxních dějů, hodnoty pH indikují probíhající děje v katodových (nárůst) a anodových (pokles) vrtech, terénní měření koncentrace oxidantu slouží k vyhodnocení potřeby další aplikace činidla, množství odebíraného el. proudu dokládá míru opotřebování elektrod (Obr. 5C). Součástí monitoringu v popisované studii bylo rovněž sledování mikrobiálního oživení ošetřeného prostoru pomocí kultivačních i molekulárních mikrobiologických metod.

Účinky aplikace PDS aktivovaného el. proudem dokládá

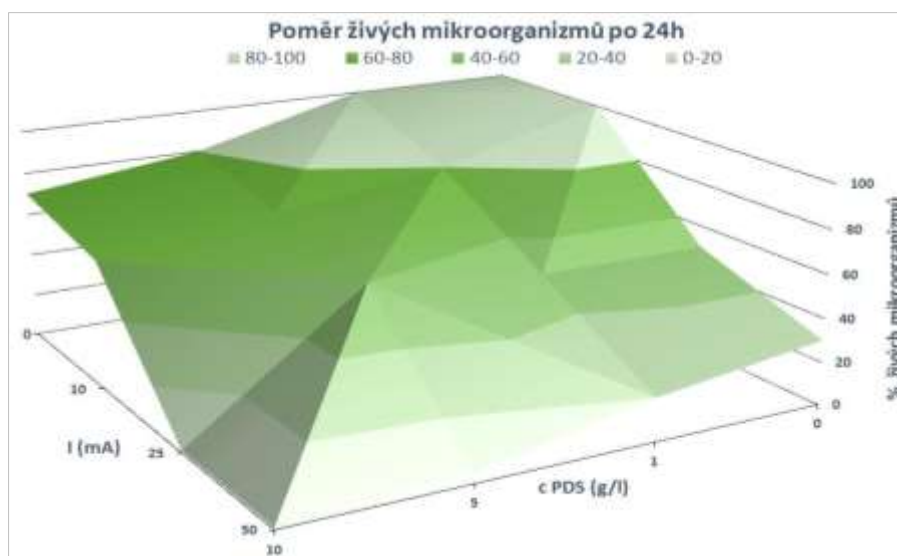
Obr. 6, z něhož je dobře patrný pokles koncentrací sledovaných polutantů v období po aplikaci. Z vývoje koncentrací polutantů ve všech pozorovaných objektech byl ovšem rovněž patrný „rebound efekt“, tedy opětovný nárůst hodnot po ukončení aplikací v důsledku desorpce polutantu z pevné horninové matrix.



**Obr. 6.:** Vývoj koncentrací polutantů ve sledovaných objektech. Zelená šipka = první zásah v bezprostředním okolí objektu.

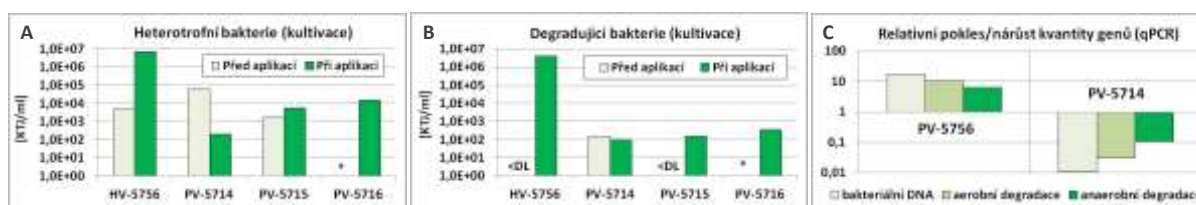
Laboratorní experimenty studující růstová optima mikrobiálních společenstev při expozici různým intenzitám základních parametrů popisované technologie (oxidant a elektrický proud) vykazovaly optimální rozsah pro zachování maximální životaschopnosti přítomných mikroorganismů (Obr. 7; fluorescenční mikroskopie „Life&Dead“ po 24hodinové expozici dané kombinací parametrů). Ze zobrazených dat je patrné, že čím nižší jsou koncentrace PDS a intenzita elektrického proudu, tím vyšší je procento přeživších mikroorganismů. Lze tedy předpokládat, že při reálné aplikaci budou nejvýrazněji ovlivněna společenstva v injektážních objektech osazených elektrodami (nebo v jejich

bezprostřední blízkosti) v období bezprostředně po aplikaci. Tyto škodlivé účinky by pak měly ustupovat s přibývajícím vzdáleností a časem od aplikace.



**Obr. 7.:** Předběžné laboratorní experimenty: expozice bioty klíčovými parametry technologie (kombinace různých koncentrací PDS a různé intenzity elektrického proudu).

Obr. 7 znázorňuje výsledky sledování vlivu popisované technologie na oživení mikrobiálních společenství v reálném prostředí. V souladu s předpoklady laboratorních experimentů (Obrázek 2) byl při aplikaci činidla a elektrického proudu v katodovém aplikačně-monitorovacím vrtu PV-5714 pozorován pokles mikrobiálního oživení ve všech studovaných parametrech. Na druhou stranu monitorovací vrty HV-5756 a PV-5715 vykázaly při aplikaci technologie nárůst počtů heterotrofních i degradujících mikroorganismů v rozmezí až několika řádů (významný rozvoj degradujících bakterií v rámci celého konsorcia ve vrtu HV-5756). Tento trend byl v případě vrtu PV-5756 potvrzen rovněž násobným nárůstem kvantity sledovaných genů v analýze qPCR.



**Obr. 8:** Vliv aplikací PDS aktivovaného el. polem na mikrobiální oživení prostředí: kultivace (A, B) – počty kolonie-tvořících jednotek v jednotce objemu; PCR (C) – relativní četnost genů při aplikaci vůči jejich četnosti před aplikací technologie; <DL – pod mezí detekce; \* – neměřeno.

Výsledky aktivace PDS el. proudem dokládají použitelnost této technologie v reálném prostředí, v mimořádně bezpečnostně náročných podmínkách ochranného pásma explozivní zóny EX-1 a v geologicky anizotropním prostředí antropogenních navážek. Toto technicky nenáročné řešení nejen výrazně lépe aktivuje zasakovaný oxidant plošnou dotací železnatých iontů ( $Fe^{2+}$ ) uvolňovaných železnými tyčovými anodami, ale zároveň napomáhá jeho řízené migraci v ošetřovaném prostoru tzv. efektem elektromigrace. Jak ukazují výsledky mikrobiologického monitoringu, vliv metody na místní mikrobiální společenstva není destruktivní.

#### 4. Kombinovaná aplikace MFČ a PDS

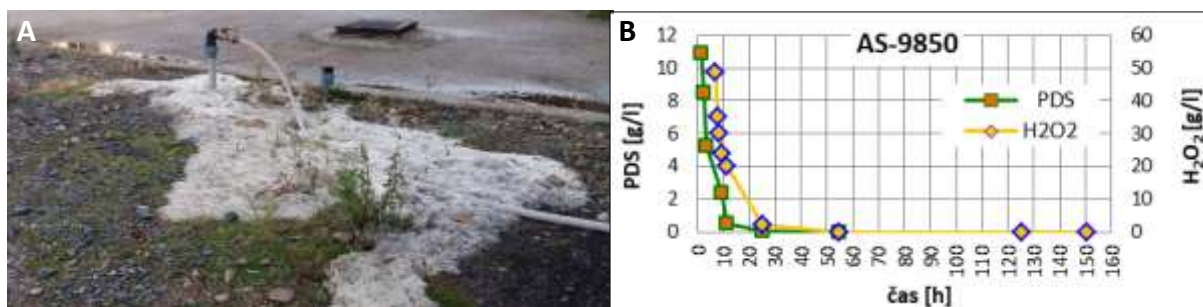
Rychlejší a intenzivnější řešení bylo aplikováno rovněž v případě sanace horninového prostředí znečištěného směsí BTEX, naftalenu a vyšších RU. Souběžně s provozem plošného systému sanačního



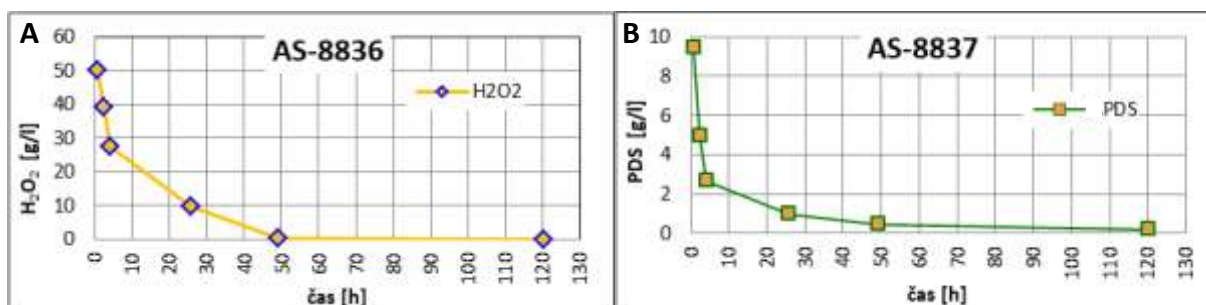
čerpání v kontaminačním mraku č. 11 byla testována a následně úspěšně aplikována metoda ISCO kombinující obě dosud diskutovaná činidla (MFČ a PDS) v těsném, téměř simultánním, sledu. Důvodem pro toto inovativní řešení byl požadavek maximálního urychlení prací ze strany nabyvatele. Přestože MFČ vykazuje v horninovém prostředí rychlou reakci, provázenou exotermními projevy, celkovou dobu potřebnou pro jeho aplikaci značně prodlužuje právě rychlost jeho vsakování do horninového prostředí. Samotná rychlost (gravitačního) vsakování je pak závislá především na dvou faktorech: propustnosti horninového prostředí a množství uhlíku (organického – např. polutant i anorganického – např. karbonáty) dostupného pro oxidaci – potažmo množství v reakci vznikajícího plynu. Ačkoli cílovou zvedněn v prostoru KM11 tvoří převážně kvartérní písčito-hlinité štěrky a štěrkopísky s relativně vysokou porozitou ( $n \sim 0,25$ ), aplikace MFČ byla snižována především v důsledku množství přítomných rozpuštěných RU a vznikajících bublin plynu. Tyto bubliny mají tendenci kolmatovat pórový prostor v bezprostředním okolí zasakovaného objektu, čímž výrazně snižují jeho hltnost a nezřídka zapříčiní výron zasakovaného činidla na povrch po preferenční proudové cestě (Obr. 9A) nebo protitlak v aplikačním potrubí.

Funkční alternativou, urychlující sled sanačních prací ISCO, je kombinovaná aplikace činidel (Obr. 9B): prvotní zásah je proveden pomocí PDS (bez nadměrné tvorby plynu), jehož prostřednictvím dochází k odstranění organických látek z bezprostředního okolí aplikačního objektu, druhotný zásah již může být veden pomocí MFČ do širšího okolí, čímž dochází k rozšíření reakční zóny a významné úspoře času potřebného na sanační zásah.

Pro lepší srovnání jsou níže uvedeny rovněž křivky kinetiky rozpadu oxidantů v samostatných aplikacích, provedených v téže oblasti KM11 (Obr. 10). Oproti samostatné aplikaci jednoho či druhého činidla je úbytek obou oxidačních reagens při kombinované aplikaci významně rychlejší. To svědčí o vzájemné interakci oxidantů vedoucí k ještě vyšší účinnosti reakce. Podle Siegrist *et al.* (2011) je jedním z možných aktivátorů radikálové reakce PDS právě přítomnost  $H_2O_2$ . Lze tedy konstatovat, že doznívající oxidační reakce zbytkového PDS v horninovém prostředí je pomocí následné aplikace MFČ dodatečně aktivována, čímž dojde k dalšímu zvýšení její účinnosti.



Obr. 9.: A) Výron aplikovaného MFČ po kolmataci okolí sondy; B) kinetika rozpadu oxidačních činidel po kombinované aplikaci.



Obr. 10.: Samostatná aplikace jednotlivých oxidačních činidel v téže oblasti KM11: A) MFČ, B) PDS.

## 5. Závěr

Předkládaný příspěvek popisuje nejnovější zkušenosti odborného kolektivu EPS biotechnology z řešení zakázek v areálech petrochemické výroby. I přes složitost a unikátnost sanačních podmínek každé konkrétní lokality lze dosahovat uspokojivých výsledků v souladu se zadáním.

Jak patrně z uvedených příkladů, sanační práce v podmínkách (petro)chemické výroby zhusta vyžadují kombinace běžných a inovativních postupů, což umožňuje ekonomické balancování vstupních nákladů a požadovaných výstupních parametrů znečištění, daných na základě analýzy rizik a rozhodnutí veřejné správy.

Logickou podmínkou pro realizaci takových postupů je podrobná znalost lokality, potřebné laboratorní zázemí pro detailní ověření uvažovaného řešení a zkušenosti z řízení *in situ* remediačních procesů přímo na lokalitě.

## Použitá Literatura

- [1] SIEGRIST, R. L., CRIMI, M., & SIMPKIN, T. J. (2011). In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Springer Science & Business Media. doi: 10.1007/978-1-4419-7826-4.

## MŮŽE BÝT BIOTECHNOLOGIE PRAKTICKY POUŽITELNÝM NÁSTROJEM PRO ELIMINACI PESTICIDŮ Z VOD?

**Martina Siglová, Petr Beneš, Karel Waska, Richard Ježdík, Miroslav Minařík**  
*EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, [eps@epsbiotechnology.cz](mailto:eps@epsbiotechnology.cz)*

### Úvod

V ČR je problematika znečištění životního prostředí pesticidními látkami (dále jen PL) řešena zejména na národní a evropské úrovni. Je nutné podotknout, že řešení výzkumných projektů již není otázkou pouze výzkumných organizací typu univerzit a specializovaných výzkumných pracovišť, ale stále více se touto problematikou včetně výzkumné agendy zabývají i soukromé organizace, ať už se jedná o firmy, které pesticidy produkují, analytické laboratoře, které testují jejich výskyt v nejrůznějších matricích, vodohospodářské společnosti nebo firmy zabývající se nápravou vadného stavu životního prostředí.

K poslední jmenované skupině patří i společnost EPS biotechnology, s.r.o., která se k této problematice připojila prostřednictvím řešení dvou výzkumných projektů. První z nich s názvem „Metody dekontaminace a detekce perzistentních chloracetanilidových pesticidů a jejich metabolitů, které jsou legislativně sledované“ se v současné době nachází v posledním roce svého řešení a poskytl již celou řadu velmi zajímavých výsledků, z nichž si ceníme zejména pořízení zcela unikátní sbírky mikroorganismů s degradačními schopnostmi vůči chloracetanilidovým pesticidům. Druhý projekt s názvem „Kombinovaný postup eliminace chloracetanilidových pesticidů z kontaminovaných vod a zemin“ byl započat v druhé polovině roku 2020 a rozšiřuje firemní výzkum i do oblasti kontaminovaných zemin a směrem k propojení biotechnologických přístupů a fyzikálně-chemických metod odstraňování pesticidních látek do tzv. „treatment-train“ technologií.

Cílem tohoto příspěvku je představit několik myšlenek, které společnost EPS biotechnology, s.r.o. díky výzkumu, progresivní spolupráci a týmům špičkových praktiků rozpracovala a hodlá je v blízké budoucnosti dovést až do zdárného praktického využití.

### Klíčová slova:

Chloracetanilidové pesticidy, relevantní a nerelevantní metabolity, kontaminace vod, biodegradace, treatment-train technologie, výzkum.

### Pesticidy kolem nás

Pesticidy představují rozsáhlou a z chemického hlediska velmi různorodou skupinu látek. V současnosti je celosvětově registrováno více než 800 účinných látek s pesticidním účinkem, z nichž se zhruba polovina používá v ČR k prevenci, regulaci a ničení škůdců nebo k eliminaci různých onemocnění. Podle konkrétního účelu využití rozeznáváme dvě základní skupiny pesticidů – přípravky na ochranu rostlin a biocidní přípravky. První zmíněná skupina má mnohonásobně větší uplatnění nežli ta druhá a proto bývá častějším zdrojem kontaminantů v životním prostředí.

V ČR se spotřebuje každý rok více než 3 000 tun účinných PL. Jejich zastoupení a spotřeba se liší regionálně v závislosti na typu a množství pěstovaných plodin na daném území. Z celkového hlediska patří mezi vůbec nejpoužívanější účinnou látku glyfosát, avšak chloracetanilidové pesticidy, na které se soustředí firemní projekty VaV patří rovněž do první desítky nejčastěji užívaných pesticidů v České republice. Jejich metabolity (produkty rozkladu mateřské látky) jsou navíc častým kontaminantem všech typů vod, včetně vody pitné.

### Legislativní požadavky na jakost vod v ČR z pohledu pesticidních látek

V ČR jsou stanoveny povolené limity pro koncentrace PL a jejich metabolitů ve vodách pitných, povrchových, podzemních i v surové vodě pro úpravu na vodu pitnou. Naopak legislativně dané limity neexistují pro zeminy (kromě MP MŽP 1/2014), přestože se v poslední době ukazuje, že právě půdní prostředí je rezervoárem PL a jejich primárním recipientem a voda je až sekundárním příjemcem tohoto znečištění. Žádná další významná skupina chemikálií z množiny mikropolutantů (látek vyskytující ve vodě v množstvích odpovídajících setinám, desetinám nebo jednotkám mikrogramů určité látky v litru kapaliny) dosud do české legislativy nepronikla. Ale přejděme ke konkrétním hodnotám, jež jsou českými zákony vyžadovány:

- a) Pitná voda: pro každou jednotlivou PL a relevantní metabolit v pitné vodě je stanovena nejvyšší mezní hodnota 0,1 µg/l, s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru a heptachlorepoxydu, pro něž platí přísnější limit, a to 0,03 µg/l. Pro sumu jednotlivých PL a jejich relevantních metabolitů je pak stanoven limit na 0,5 µg/l.
- b) Surová voda: (povrchové nebo podzemní) pro úpravu na vodu pitnou, je rozdělena dle jakosti na tři skupiny a mezní hodnoty PL se tedy liší právě dle skupiny jakosti, kam se surová voda řadí. V zásadě se ale mezní hodnota pohybuje od 0,1 do 0,5 µg/l pro každou jednotlivou PL, s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru a heptachlorepoxydu, kde platí limit 0,03 µg/l, a mezní hodnota pro sumu PL je stanovena na 0,5 µg/l.
- c) Povrchová voda: se řídí tzv. normami environmentální kvality (NEK). Zde se v závislosti na typu pesticidu stanovuje buď nejvyšší přípustná koncentrace PL anebo její celoroční průměrná hodnota, příp. kombinace obojího. V případě povrchových vod je nutno postupovat případ od případu, protože není stanovena žádná jednoznačná mezní hodnota pro celou skupinu PL, ale je nutno vyhledat NEK pro konkrétní pesticid, který je uveden v seznamu pesticidů a jejich metabolitů v nařízení vlády č. 401/2015 Sb.
- d) Podzemní voda: v zásadě pracuje se stejnými limity jako voda pitná, tedy limit pro jednotlivou PL a její relevantní metabolit, produkt rozkladu nebo reakční produkt je stanoven na 0,1 µg/l a pro úhrn těchto látek na 0,5 µg/l.

Ať už jsme zastánci volnějších limitů, nebo se naopak řadíme k vyznavačům principů předběžné opatrnosti, jistě se shodneme na tom, že legislativní limity mají být dodržovány, dokud nedojde k jejich přepracování. A právě z těchto důvodů je výskyt nadlimitních hodnot PL v současné době vůbec nejčastější příčinou udělení výjimky pro užití pitné vody z veřejného vodovodu. Budeme-li si klást otázku proč tomu tak je, přijdeme hned na několik příčin:

- a) pesticidy jsou látky s velice širokým využitím. Jsou využívány nejen v zemědělství, ale i v lesnictví, při údržbě vodních či městských ploch, železnic, silnic a dálnic atd.;
- b) i při správné aplikaci pesticidů na rostliny pouze 65 % přípravku je aplikováno přímo na ošetřovanou rostlinu, zbytek zasáhne půdu nebo se již během aplikace odpaří;
- c) rovněž čistírny odpadních vod nedokáží tyto látky běžnými metodami z vody eliminovat a stávají se tak zdrojem znečištění vodních recipientů;
- d) řada pesticidů, příp. produktů jejich degradace (metabolitů) vykazuje poměrně vysokou rezistenci ke všem druhům rozkladu a mohou v prostředí přetrvávat i řadu let;
- e) některé PL se velmi dobře transportují napříč všemi složkami ŽP a jsou tudíž k nalezení nejen v půdě, vodě, ve vzduchu, ale i v biotické složce;
- f) nedostatečné nastavení ochranných pásem okolo vodních zdrojů, ale i okolo chráněných krajinných oblastí apod. rozhodně v současné podobě neplní svou funkci a neomezuje vstup PL do těchto oblastí.

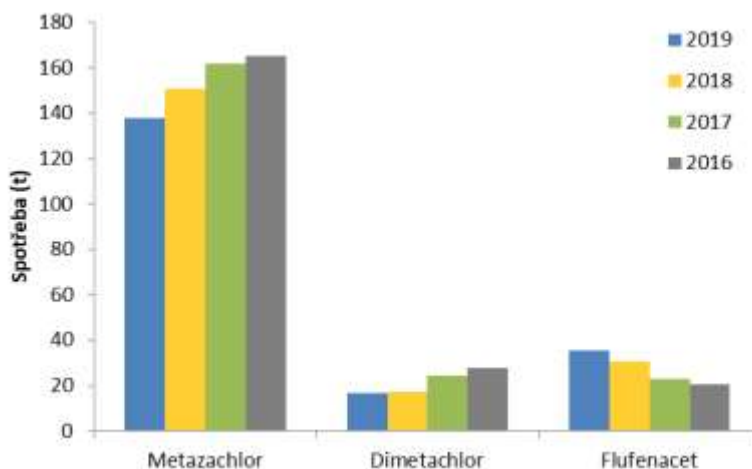
Tento stručný výčet příčin nadměrného výskytu PL rozhodně není kompletní, avšak zaměřme nyní pozornost na možnosti nápravy tohoto stavu, kterými může přispět společnost EPS biotechnology, s.r.o., jejímž hlavním posláním je práce v oblasti aktivního přístupu k řešení kontaminace. Vzhledem k tomu, že se naše společnost dlouhodobě specializuje na výzkum a vývoj inovativních dekontaminačních technologií, především z oblasti biotechnologií, případně jejich kombinaci s fyzikálně-chemickými remediačními přístupy, vydali jsme se od roku 2018 do neprobádaných oblastí možnosti likvidace mikropolutantů z řad PL.

### **EPS biotechnology, s.r.o. spoluřešitel projektů zaměřených na pesticidy**

Oba výše uvedené výzkumné projekty propojuje společné téma a tím je aktivní řešení kontaminace životního prostředí způsobené látkami ze skupiny chloracetanilidových pesticidů. Jedná se o velmi rozšířené PL, ať už v podobě účinných látek nebo produktů jejich rozkladu. Typickými zástupci této skupiny jsou následující pesticidy: *acetochlor*, *alachlor*, *dimethachlor*, *flufenacet*, *metazachlor* a *metolachlor*.

Chloracetanilidové pesticidy řadíme mezi systémové, selektivní herbicidy. Používají se při pěstování celé řady plodin, jakými jsou kukuřice, obilí, brambory, okurky, řepa, bobovité rostliny a peckoviny. Používání acetochloru aalachloru je v ČR zakázáno z důvodu jejich vysoké rizikovitosti (acetochlor se nepoužívá od roku 2013,alachlor od roku 2007). Ostatní výše uvedené látky se stále používají a dle

roční spotřeby je nejvíce využívaným pesticidem, ze skupiny chloracetanilidů, metazachlor (viz. obr. 1).



**Obr. 1.: Roční spotřeba vybraných pesticidů ze skupiny chloracetanilidů v letech 2016-2019 dle databáze Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského.**

Chloracetanilidové pesticidy jsou dobře rozpustné ve vodě a vykazují nízkou tendenci k sorpci na půdní částice. Díky tomu jsou častými kontaminanty povrchových a podzemních vod. V závislosti na podmínkách prostředí jsou většinou nestálé (jejich poločas rozpadu se pohybuje v řádu několika týdnů) a rychle se rozkládají na metabolity, deriváty karboxylové (OA) a sulfonové (ESA) kyseliny, které ovšem vykazují nežádoucí vysokou perzistenci. Stále se proto setkáváme s pozitivními nálezy metabolitů acetochloru aalachloru, přestože tyto látky jsou již 14, resp. 8 let zakázány.

Pesticidy podléhají v životním prostředí rozkladu, zapříčiněnému fyzikálními (teplota, záření), chemickými (oxidačně-redukční reakce, hydrolýza) nebo biologickými (činnost mikroorganismů) vlivy a často tak dochází k jejich přirozené eliminaci. V případě PL ze skupiny chloracetanilidů však často dochází k neúplné degradaci a k hromadění metabolitů, které vykazují vysokou stabilitu vůči dalšímu rozkladu a mohou vykazovat obdobnou nebo vyšší toxicitu než původní účinná látka. Z tohoto důvodu se některé metabolity PL rovněž promítly do legislativy a jsou pro ně stanoveny maximální přípustné limity. Metabolity jsou rozděleny na relevantní a nerelevantní. Metabolit se považuje za relevantní, existuje-li důvod předpokládat, že jeho přirozené vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi mateřské látky, pokud jde o účinek na biologický cíl, nebo pokud představuje pro organismy vyšší riziko než mateřská látka nebo riziko srovnatelné anebo má určité toxikologické vlastnosti, jež jsou považovány za nepřijatelné. Při posuzování, který metabolit je a který není relevantní, se vychází ze seznamu metabolitů účinných látek obsažených v přípravných na ochranu rostlin, který zveřejňuje dvakrát ročně na svém webu Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ). Seznam pesticidů (a jejich metabolitů), jejichž aplikace již není na našem území povolena, ale mohou v podzemních vodách stále přetrvávat a být nalézány v měřitelných koncentracích, lze najít na webu Státního zdravotního ústavu (SZÚ).

#### Seznam relevantních metabolitů chloracetanilidových pesticidů:

##### Acetochlor

- Acetochlor ESA
- Acetochlor OA

##### Metazachlor

- *N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N*-(1*H*-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfinyl acetic acid
- methyl *N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N*-(1*H*-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfoxide

#### Seznam nerelevantních metabolitů chloracetanilidových pesticidů:

<b>Alachlor</b>
• Alachlor ESA
• Alachlor OA
<b>Metazachlor</b>
• Metazachlor ESA
• Metazachlor OA
<b>Metolachlor</b>
• Metolachlor ESA
• Metolachlor OA

Jak již bylo výše uvedeno společnost EPS biotechnology, s.r.o. participuje společně s dalšími spoluřešiteli z řad předních výzkumných institucí, českých univerzit či komerčních pracovišť na výzkumných grantových projektech, z nichž se v současnosti dva projekty zabývají právě chloracetanilidovými pesticidy a jejich metabolity a jejich náplň je krátce shrnuta v následujícím textu.

### **Metody dekontaminace a detekce perzistentních chloracetanilidových pesticidů a jejich metabolitů, které jsou legislativně sledované**

*Označení:* TAČR TH03030118

*Doba trvání:* 2018–2021 (probíhající projekt)

*Spoluřešitelé:* • Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i. • ALS Czech Republic, s.r.o.

*Charakteristika:* Cílem projektu je optimalizace moderních výzkumných metod s využitím OMICS přístupu pro cílené získání mikroorganismů využitelných pro dekontaminaci xenobiotik. Projekt si rovněž klade za cíl získat mikrobiální izoláty využitelné pro detoxifikaci perzistentních chloracetanilidových pesticidů včetně jejich metabolitů, které jsou v ČR legislativně sledované v pitných vodách. Součástí výsledků využitelných v praxi bude ověřená technologie na odstraňování pesticidů a jejich metabolitů z vod a validované metody detekce chloracetanilidových pesticidů včetně metabolitů v půdním prostředí.

*Ukázka výsledků společnosti EPS biotechnology, s.r.o.:* Tento projekt byl pro naši společnost prvním přiblížením se k problematice mikropolutantů a tak na jeho počátku vyvstala řada palčivých otázek. Namátkou např. zda lze z prostředí dlouhodobě kontaminovaného nepatrným množstvím PL vůbec izolovat mikroorganismy s metabolismem namířeným na rozklad pesticidů? Je možné adaptovat tyto mikroorganismy na velice malé koncentrace organických látek, tak aby došlo k jejich biodegradaci? Jsme schopni eliminovat hromadění nežádoucích metabolických produktů rozkladu PL?

Na počátku projektu byl na několika převážně jihomoravských lokalitách proveden monitoring výskytu chloracetanilidových pesticidů ve vodách a v půdě, a to za účelem získání vzorků dlouhodobě kontaminovaných matric, které byly podrobeny mikrobiologické prospekci. Cílem této prospekce byl získ mikroorganismů využitelných pro rozklad chloracetanilidových pesticidů a jejich metabolitů z vod, případně zemin. Tohoto cíle bylo dosaženo již v prvním roce řešení projektu a do firemní sbírky mikroorganismů bylo zařazeno 31 mikrobiálních izolátů s degradačním potenciálem. Tato skupina mikrobiálních činitelů byla následně zúžena na 8 nejzdatnějších mikrobiálních zástupců. V roce 2020 pak vstoupily do finálních experimentálních prací 3 bakteriální a 2 kvasinkové kmeny se schopností biodegradace a reprodukční aktivity naalachloru, acetochloru, metalochloru, dimethachloru a acetochloru OA (obecně nejrozšířenější relevantní metabolit chloracetanilidových pesticidů). Tyto mikroorganismy se staly klíčovým nástrojem pro biologický rozklad chloracetanilidových pesticidů v laboratorním reaktoru, který byl zkušebně uveden do provozu v laboratoři společnosti a je v kontinuálním provozu od srpna 2020.

Jedním z cílů naší studie bylo otestovat, zda omezená mikrobiální degradace při nízkých koncentracích pesticidů může vysvětlit rozpor mezi celkovou rozložitelností prokázanou v laboratorních testech a jejich skutečnou perzistencí v životním prostředí. Studie o degradaci

pesticidů se často provádějí za použití nerealisticky vysokých aplikačních dávek, které se v přírodním prostředí zřídka vyskytují. Míra biodegradace stanovená pro vyšší dávky pesticidů však nemusí být nutně extrapolována na nižší koncentrace. V této souvislosti jsme porovnali kinetiku degradace pesticidů při různých koncentracích ve vodném prostředí a vyjasnili si, zda existuje koncentrační prahová hodnota, pod níž již degradace pesticidů neprobíhá.

Identifikovali jsme dva různé koncentrační prahy pro růst a aktivitu degradérů. Koncentrace chloracetanilidů mezi 1 000 a 5 000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  umožňuje sice pomalé odbourávání PL, ale životaschopnost mikroorganismů s časem klesá. Při koncentracích mezi 5000 - 20 000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  dochází nejen k rychlejšímu rozkladu PL, ale rovněž životaschopnost a fyziologický stav mikrobiální populace se zlepšuje společně se stoupající koncentrací PL. Při koncentracích nižších než 5 000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  dochází s největší pravděpodobností k posunu od katabolického k anabolickému využití PL. Významné rozdíly v kinetice degradace chloracetanilidů mezi nízkou a vysokou koncentrací pesticidů nicméně ilustrují potřebu studií zkoumajících degradaci pesticidů v koncentracích významných pro životní prostředí, protože rychlosti degradace pozorované při vyšších koncentracích nelze nutně přenést na chování degradace při nižších koncentracích.

Námi sledovaný proces degradace probíhal za mikrobiálního využití PL jako jediného zdroje uhlíku i energie, avšak při poklesu koncentrací PL na hodnoty kolem 1000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  bylo nutné od tohoto konceptu ustoupit a přidat k odbourávané PL další dodatečný zdroj uhlíku a energie. Degradace nízkých koncentrací pesticidů tedy neprobíhá bez mikrobiálního příjmu další látky jako zdroje energie nebo uhlíku. Naše hypotéza zní, že pokud jsou koncentrace pesticidů nízké, zvyšuje se vzdálenost mezi molekulou a mikroorganismy, čímž se minimalizuje pravděpodobnost jejich kontaktu. Tento nedostatek energetického používání pesticidů v nízkých koncentracích může vysvětlovat jejich neúplnou mikrobiální degradaci pozorovanou v přírodě. Při nízkých koncentracích by se kompromis mezi získáváním energie z degradace organických sloučenin a energií a zdroji potřebnými pro expresi specializovaných enzymů zapojených do degradační dráhy mohl stát negativním. Mikroby také nemusí být schopné rozložit pesticid, nejen kvůli energetickým omezením, ale proto, že není k dispozici žádný růstový substrát (zdroj uhlíku) v požadované koncentraci. V důsledku toho, když koncentrace pesticidů klesnou pod určitou prahovou hodnotu, může být omezen růst degradaujících mikrobů i exprese souvisejících funkčních genů. Dekontaminační technologie založená na biotechnologickém principu, případně na kombinaci bioremediace a některé z fyzikálně-chemických metod, se musí umět s výše uvedenými aspekty vypořádat.

Odpovědi na většinu výše uvedených otázek, se kterými jsme vstupovali do tohoto projektu, již v současné době známe anebo jsme na správné cestě k jejich zodpovězení a můžeme s hrdotí konstatovat, že jsme na poli degradace PL vykonali velký kus výzkumné práce. Protože však každá zodpovězená otázka otevřela zároveň mnoho dalších podotázek, nezastavili jsme se jen u jednoho projektu a v roce 2020 jsme začali s řešením druhého výzkumného úkolu:

### **Kombinovaný postup eliminace chloracetanilidových pesticidů z kontaminovaných vod a zemin**

*Označení:* TAČR TJ04000226

*Doba trvání:* 2020–2022 (probíhající projekt)

*Spoluřešitelé:* • Univerzita Pardubice • Univerzita Tomáše Bati Zlín

*Charakteristika:* V rámci projektu se očekává navržení a otestování kombinovaného postupu eliminace chloracetanilidových pesticidů z kontaminovaných vod a dále bioremediační přístup určený k dekontaminaci zemin. Kombinovaná technologie založená na fyzikálně-chemických a biodekontaminačních postupech bude doplněna vývojem technologického zařízení vhodného pro jednoduchou reálnou aplikaci tohoto postupu. Účinnost a vhodnost navržených postupů bude hodnocena nejen na základě eliminace chloracetanilidových pesticidů, ale také na základě

ekotoxikologického hodnocení. V neposlední řadě bude pomocí molekulárních metod provedena identifikace zástupců mikrobiomu půdy a vody před a po provedení nápravných opatření.

*Ukázka výsledků společnosti EPS biotechnology, s.r.o:* Vzhledem k tomu, že díky předešlému grantovému projektu bylo do firemní sbírky mikroorganismů zařazeno 31 mikrobiálních kmenů s biodegradačním potenciálem vůči chloracetanilidovým pesticidům, staly se tyto taxony základním stavebním kmenem druhého projektu zabývajících se rovněž PL ze skupiny chloracetanilidů (a to konkrétně pesticidy, které jsou v současnosti stále používány v zemědělské praxi), tentokrát již nejen ve vodách, ale i v zeminách a jejich možným využitím při kombinaci s fotodegradací pesticidů pomocí UV záření. Možnost navázat na náš původní projekt považujeme za velkou výhodu, neboť kroky izolace, selekce a založení sbírky mikroorganismů s biodegradačním potenciálem vůči PL zabraly firemním odborníkům téměř 2 roky soustavné práce. V současnosti je řešena nejen posloupnost technologických celků, ale i nejvhodnější podmínky jejich fungování s ohledem na maximální účinnost výsledného dekontaminačního procesu. Více informací o obou projektech je k nalezení na webových stránkách EPS biotechnology, s.r.o.

### **Poděkování**

Výše byly prezentovány příklady vysoce inovativního uchopení biologického činitele a možnosti jeho kombinace s fyzikálně-chemickými technologiemi, které jsou nyní velmi moderním trendem na poli tzv. „treatment-train“ technologií. Z tohoto pohledu patří naše díky Technologické agentuře ČR, která tyto projekty finančně spolupodporuje a umožnila nám otevřít nové směry výzkumu a vývoje. Dále míří naše poděkování k našim spoluřešitelským pracovištím (Univerzita Pardubice, Univerzita Tomáše Bati Zlín, Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., ALS Czech Republic, s.r.o.), která jsou na vynikající vědecké úrovni a díky nimž jsme hrdnou součástí špičkových výzkumných konsorcií, jež v rámci realizovaných projektů dosahují výsledků, které posouvají kupředu současnou úroveň technického poznání.

*Výsledky byly realizovány za podpory TAČR projektů TH03030118 a TJ04000226*



# VYUŽÍVÁNÍ LABORATORNÍCH RESPIROMETRICKÝCH ZKOUŠEK PRO ŘÍZENÍ BIODEGRADACE HŮŘE ODBOURATELNÝCH ORGANICKÝCH KONTAMINANTŮ

**Robin Kyclt, Simona Vosáhllová, Vít Matějů, Sandra Pšeničková**  
ABITEC, s.r.o., Radiová 1285/7, 102 31 Praha 10

## Úvod

Výzkumem a aplikacemi biologických a kombinovaných (chemicko-biologických) technologií pro eliminaci organických polutantů z kontaminovaných zemín, podzemních vod, kalů, odpadů, nebo odpadních vzdušín se zabýváme již více než dvacet pět let. Naše technologie jsou založené zejména na biologickém rozkladu organických kontaminantů heterotrofními bakteriemi. Nejvíce využíváme technologii biodegradace pro eliminaci ropných uhlovodíků a jejich derivátů z horninového prostředí, nebo z vytěžených zemín za aerobních, nebo mikroaerofilních podmínek. Při biologické oxidaci organických polutantů jsou konečnými produkty oxid uhličitý, voda, bakteriální biomasa a energie [3]. Znečištění odstranitelné biodegradací zahrnuje mnoho organických polutantů, jako jsou alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, některé polycyklické aromatické uhlovodíky a deriváty ropných uhlovodíků, například halogenderiváty, thioly, karbonylové sloučeniny, karboxylové kyseliny a další. Při biodegradaci za aerobních podmínek je na biologickou oxidaci organických polutantů spotřebováván molekulární kyslík. Biodegradační aktivitu v zeminách lze proto sledovat pomocí měření rychlosti spotřeby kyslíku v půdním vzduchu, případně měřením rychlosti vzniku oxidu uhličitého. Při biodegradacích prováděných metodami *in-situ* je měření rychlosti spotřeby kyslíku využíváno pro monitoring a řízení procesu například při bioventingu [4], kdy je měření prováděno přenosnými analyzátoři přímo v terénu v respiračních sondách. Laboratorně jsou respirometrické zkoušky prováděny mezinárodně standardizovanými metodami. V naší akreditované zkušební laboratoři využíváme manometrickou respiometrii jako jednu z metod pro hodnocení průběhu a řízení biodegradace. Manometrické respirometrické laboratorní zkoušky jsou velmi dobrým nástrojem pro stanovení maximální dosažitelné účinnosti procesu biodegradace pro některé hůře odbouratelné kontaminanty. Obdobně se metoda používá pro stanovení známého parametru AT<sub>4</sub>, při hodnocení stability biologicky rozložitelných odpadů. Při biodegradaci lze touto metodou hodnotit vedle stanovení maximální dosažitelné účinnosti procesu i efektivitu intenzifikačních zákroků, například využití povrchově aktivních látek (tenzidů) pro zvýšení biologické dostupnosti cílových kontaminantů.

## Metoda stanovení rychlosti respirace v půdě (ÖNORM S 2027-4, ČSN EN ISO 16072, ISO 17155)

Stanoví se rychlost mikrobiální respirace pevného vzorku v mg O<sub>2</sub> na g sušiny vzorku za stanovenou dobu (například za 4 dny v případě stanovení hodnoty AT<sub>4</sub>), vyjadřuje se obvykle v μgO<sub>2</sub>/(g<sub>suš.</sub>h). Zkouškýmáme akreditované podle ČSN EN ISO/IEC 17025. Systém OxiTop® Control slouží pro respirometrická měření, kdy se provádí měření změny tlaku ve srovnání s počátečním nulovým stavem.



Pokud se kyslík v uzavřené vzorkové lahvi spotřebovává, vzniká podtlak. Když se uvolňuje plyn, vzniká přetlak. Tato tlaková změna je detekována a uložena v měřicí hlavici po celou dobu odstartovaného měření. Během respirace organismů se spotřebovává kyslík při současně produkci oxidu uhličitého, který je absorbován v absorpčním roztoku, a proto se v systému nevyskytuje ve formě volného plynu. Proto je změna tlaku v systému způsobena pouze spotřebou kyslíku. Řídící jednotka OxiTop® OC 110 sbírá hodnoty změny tlaku z měřicích hlavic a dále je zpracovává, po přenosu do PC se výsledky vyhodnocují. Z údajů tlaku v nádobě se zkoušeným vzorkem se vypočítá spotřeba kyslíku na gram sušiny zkoušeného vzorku za hodinu.

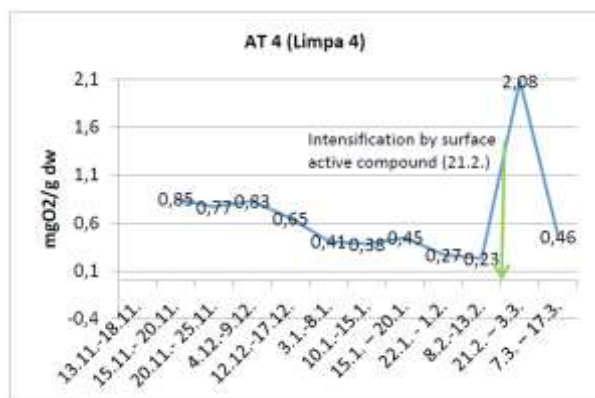
Obr. 1.: Systém OxiTop® Control, výrobce WTW

### **Využití manometrické respirometrie při řízení procesu biodegradace**

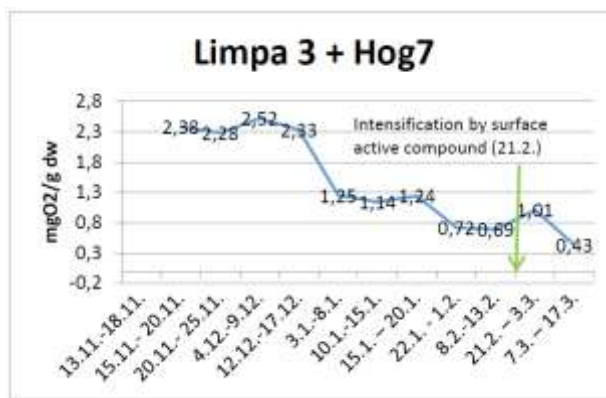
Technologii biodegradace využíváme nejvíce pro dekontaminaci zemin znečištěných ropnými uhlovodíky a jejich deriváty. Proto lze na tomto typu kontaminace dobře ilustrovat způsob využití manometrické respirometrie pro hodnocení procesu biodegradace vedené za aerobních podmínek. Zdrojem znečištění jsou obvykle pohonné hmoty motorových vozidel, motorové, převodové i hydraulické oleje a nejrůznější mazadla. Technologie biodegradace za aerobních podmínek je pro tyto typy znečištění běžně využívanou technologií pro její dobrou účinnost a nízké finanční náklady v porovnání s jinými fyzikálně-chemickými metodami, jako například vymývání a praní půdy, extrakce rozpouštědly, termální desorpce či spalování [1]. Pro dobrý a účinný průběh biodegradace je nezbytné zajistit bakteriím degradujícím cílové polutanty pokud možno optimální podmínky. Řízení procesu spočívá především ve sledování změn hodnot technologických parametrů procesu a provádění odpovídajících technologických zákroků jako je udržování vlhkosti, dodávka zdrojů makrobiotických prvků, zajištění dostupnosti kyslíku, inokulace bakteriálními kmeny s vysokou biodegradační aktivitou apod. Hlavními sledovanými technologickými parametry jsou vedle zbytkových koncentrací kontaminantů obvykle mikrobiální osídlení, koncentrace makrobiotických prvků, pH, sušina, nebo půdní vodní kapacita. Obvykle dochází ke snížení koncentrace ropných uhlovodíků v průběhu biodegradace za relativně krátkou dobu, pokud je proces dobře monitorován a řízen. Jsou však i případy, kdy k poklesu koncentrací ropných uhlovodíků nedochází s potřebnou rychlostí a účinností. Obvykle se jedná o jemnozrnné materiály (například dnové usazeniny) s vysokým podílem jílu, dlouhodobě kontaminovaných znečištěním tvořeným uhlovodíky s vyšším počtem uhlíků v molekule. Proces biodegradace je pak limitován například sorpcí ropných uhlovodíků na pevné částice, ale i kvalitativními vlastnostmi kontaminace. Ta bývá do značné míry zvětralá, kdy lehce odstranitelné podíly kontaminace již nejsou v materiálu obsaženy díky jejich dřívějšímu biologickému rozkladu, vymytí vodou, případně i vytěkání [5]. Zbytková kontaminace je pak pevně sorbována na pevné částice zeminy, má nízkou rozpustnost ve vodě a obsahuje i hůře biologicky odbouratelné podíly, jako jsou vyšší větvené n-alkány s kvartérním uhlíkem, nebo cykloalkany [2]. Proces biodegradace je pak limitován a ani při dobrých podmínkách nepracuje s potřebnou rychlostí a účinností. V takových případech se nevyplatí provádět další technologické zákroky „naslepo“, ale je lepší si přesně stanovit, jaká technologická opatření povedou k požadovanému snížení koncentrací zbytkové kontaminace, případně zda je to reálné a také za jakých finančních nákladů. Například pomůže-li ke zvýšení účinnosti procesu inokulace alochtonními bakteriemi, změna dodávaných množství zdrojů minerálních živin, nebo aplikace povrchově aktivní látky pro zvýšení dostupnosti zbytkové kontaminace, či jiná optimalizace podmínek procesu. K tomu lze velmi dobře využít manometrickou respirometrii.

Po cca 6 měsících biologického čištění několika tisíc tun zeminy naší technologií se snížily počátečních hodnoty ropných uhlovodíků o více než 50%. Zbytkové koncentrace však stále přesahovaly místně specifické limitní hodnoty. Bylo to neobvyklé a tak jsme byli zákazníkem dotázáni, zda opakování předchozích zákroků povede ke snížení až pod stanovené limitní koncentrace. Dohodli jsme se na provedení laboratorních zkoušek, kterými stanovíme reálně dosažitelnou účinnost procesu a současně upřesníme, co vše je nutné provést ke zvýšení účinnosti procesu. V odebraných vzorcích zeminy jsme nejprve stanovili základní technologické parametry, jakou jsou počty aerobních heterotrofních bakterií, počty bakterií degradujících ropné uhlovodíky, koncentrace amoniakálního dusíku a orthofosforečnanů, obsah vlhkosti a pH. Zkoušky provedla naše akreditovaná laboratoř. Mikrobiální osídlení zeminy bylo zcela vyhovující. S využitím stanovených hodnot základních parametrů a po provedení potřebných výpočtů jsme nastavili podmínky pro další intenzifikaci procesu, která v tomto případě spočívala v první fázi ve změně dávkování minerálních živin, vlhčení a zintenzivnění dodávky vzdušného kyslíku pro biodegradaci a ve druhé fázi v aplikaci neionogenní povrchově aktivní látky pro zvýšení biologické dostupnosti zbytkové kontaminace. Testy s reálnými vzorky byly prováděny v laboratorním OxiTop systému za aerobních podmínek při teplotě regulované na 20°C. Vliv úpravy podmínek na průběh procesu tak byl sledován stanovováním hodnoty respirační aktivity po 4 dnech (AT4). Po 92 dnech došlo ke snížení hodnoty respirační rychlosti a bylo tak zjevné, že další dodávka živin, udržování potřebné vlhkosti a zajištění aerobního prostředí nepovede ke zvýšení biodegradační aktivity (viz. Obrázek 2 a obrázek 3). Proces byl proto dále intenzifikován dodávkou neionogenní povrchově aktivní látky pro podporu vymytí zbytkové kontaminace a tím i jejím zpřístupnění pro degradující heterotrofní bakteriální

společností. Rychlost spotřeby kyslíku se ihned zvýšila. Testování pokračovalo dalších 41 dní. Průběh je graficky znázorněn na následujících grafech (Obrázek 2 a obrázek 3).



**Obr. 2.:** Rychlost respirace v průběhu testu bioremediace v laboratorních podmínkách, vzorek „Limpa 4“



**Obr. 3.:** Rychlost respirace v průběhu testu bioremediace v laboratorních podmínkách, vzorek „Limpa 3 + Hog7“

Na obrázku 2 a 3 je patrný nárůst respirační aktivity po intenzifikaci procesu ve druhé fázi přidavkem neionogenní povrchově aktivní látky. Čas přidavku je vyznačen zelenou šipkou. Před aplikací povrchově aktivní látky byl proces bioremediace podporován pouze dodávkou minerálních živin, řízenou na základě stanovování jejich zbytkové koncentrace v zemině.

V následující tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty dosažené účinnosti biodegradace vypočtené na základě zbytkových koncentrací alifatických uhlovodíků v zemině. Stanovení provedla externí akreditovaná laboratoř. Rozdělení na jednotlivé skupiny bylo provedeno dle místně specifických limitů hodnocení zbytkové kontaminace v zemině po bioremediaci.

**Tabulka 1** – Dosažená účinnost biodegradace zbytkové kontaminace tvořené alifatickými uhlovodíky po intenzifikaci procesu přidavkem povrchově aktivní látky

Označení vzorku	C8 - C12	C12 – C16	C16 – C40
Limpa 3+Hog7	86,50 %	78,80 %	64,70 %
Limpa 3+Hog7 (intenzifikace)	95,80 %	89,90 %	73,70%
Limpa 4	> 95%	88,90 %	66,30 %
Limpa 4 (intenzifikace)	> 95%	89,60 %	66,50 %

Výsledky testů byly velmi dobré, uvážíme-li, že v polních podmínkách se biodegradace v podstatě zastavila, respektive nedocházelo k dalšímu snižování koncentrací alifatických uhlovodíků ani při kypření a provzdušňování čištěné zeminy. Z výsledků provedených zkoušek bylo zcela jasné, že další optimalizací procesu lze dosáhnout podstatného snížení zbytkových koncentrací kontaminace. Vedle sledování rychlosti spotřeby kyslíku manometrickou metodou byly v průběhu testů prováděny i stanovení zbytkových koncentrací makrobiotických prvků a sledovány změny v počtech aerobních heterotrofních bakterií a počtů bakterií degradujících ropné uhlovodíky (výsledky nejsou prezentovány). Dle získaných výsledků bylo vypočteno potřebné dávkování zdrojů minerálních živin. Dodávka minerálních živin byla následně v provozních podmínkách realizována jednosložkově, kdy nebyla používána vícesložková hnojiva, ale byl použit samostatný zdroj amoniakálního dusíku, orthofosforečnanů i draslíku a hořčíku. Tím bylo možné zajistit množství a vzájemný poměr makrobiotických prvků, který odpovídal podmínkám laboratorního testování. Na obrázcích 2 a 3 lze pozorovat, že se přidavek povrchově aktivní látky do obou vzorků zemin vedl ke vzrůstu rychlosti

spotřeby kyslíku. V tabulce 1 je pak vidět zvýšení účinnosti biodegradace všech skupin alifatických uhlovodíků u vzorku označeného „Limpa 3 + Hog7“ o cca 10%, zatímco u vzorku označeného „Limpa 4“ se zvýšení rychlosti respirace prakticky neprojeví na zvýšení účinnosti procesu biodegradace. Použitá povrchově aktivní látka je velmi dobře biologicky rozložitelná. Po jejím vnesení do zeminy dochází tak k její mineralizaci s dalšími obsaženými organickými látkami. U vzorku „Limpa 3 + Hog7“ se podařilo zvýšit použitím povrchově aktivní látky biologickou dostupnost ropných uhlovodíků a zvýšit účinnost procesu biodegradace. U vzorku „Limpa 4“ odpovídalo zvýšení rychlosti spotřeby kyslíku biologické oxidaci samotné přidané povrchově aktivní látky, bohužel ne spotřebě na biodegradaci zbytkové kontaminace. Z technologického hlediska měla tato informace cenný význam. Intenzifikace bioremediace zeminy aplikací povrchově aktivní látky je poměrně nákladná. Ověřit efektivitu tohoto zákroku v laboratoři s využitím manometrické respirace stojí spolu s dalšími zkouškami řádově několik tisíců korun. Aplikovat povrchově aktivní látku do tisíce tun zeminy pak stojí řádově desítky tisíc korun. V tomto případě by intenzifikace biodegradace přidávkou povrchově aktivní látky do čištěné zeminy, charakterizované vzorkem „Limpa 4“, byla prováděna zcela zbytečně. Proces byl dále intenzifikován v provozních podmínkách pouze změnou dávkování minerálních živin, úpravou vlhkosti a čtenějším zapravováním vzdušného kyslíku do zemin až do splnění limitních hodnot. Pro ilustraci jsou limitní hodnoty uvedeny v tabulce 2.

**Tabulka 2** – Místně specifické limitní hodnoty zbytkových koncentrací uhlovodíků v zemině po biodegradaci

		limitní koncentrace	počáteční koncentrace (vzorek „Limpa 3“)
<b>C8 - C12</b>	mg/kg suš.	500	2490
<b>C12 – C16</b>	mg/kg suš.	500	4430
<b>C16 – C40</b>	mg/kg suš.	1000	13000

### Závěr

Manometrická respirometrie je dobrým nástrojem pro sledování změn mikrobiální aktivity v průběhu aerobní biodegradace. Vedle využití pro výpočet rychlosti biodegradace na základě stanovené rychlosti spotřeby kyslíku ji lze s výhodami využívat pro změny mikrobiální aktivity vyvolané řízenými technologickými zákroky v průběhu biodegradace. Proces biodegradace lze vyhodnocovat a řídit mnohem přesněji při znalosti vztahů mezi intenzitou respirace, prováděnými změnami technologických parametrů a vývojem zbytkových koncentrací organických kontaminantů.

### Použitá literatura

- [1] LEE, T.H., BYUN I.G., KIM Y.O., HWANG I.S., PARK T.J. (2006): Monitoring biodegradation of diesel fuel in bioventing processes using in situ respiration rate, *Water Science & Technology* Vol 53 No 4–5 pp 263–272, doi: 10.2166/wst.2006.131.
- [2] 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*, Institut Français du Pétrole, 58 (4), pp.441-448. doi10.2516/ogst:2003027, hal-02043884.
- [3] FERNÁNDEZ-LUQUEÑO, F., VALENZUELA-ENCINAS, C., MARSCH, R., MARTÍNEZ-SUÁREZ, C., VÁZQUEZ-NÚÑEZ, E., DENDOOVEN, L. (2011): Microbial communities to mitigate contamination of PAHs in soil – possibilities and challenges: a review. *Environ.Sci. Pollut. Res.* 18, 12–30.
- [4] HINCHEE, R. E., ONG, S.K. (1992): A Rapid In Situ Respiration Test for Measuring Aerobic Biodegradation Rates of Hydrocarbons in Soil, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 42:10, 1305-1312, DOI: 10.1080/10473289.1992.10467077
- [5] BRASSINGTON K.J., POLLARD S.J.T., COULON F. (2010): Weathered Hydrocarbon Biotransformation: Implications for Bioremediation, Analysis, and Risk Assessment. In: Timmis K.N. (eds) *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-77587-4\\_183](https://doi.org/10.1007/978-3-540-77587-4_183)

# ELIMINACE VLIVU PŘÍTOKU PODZEMNÍCH VOD DO TĚLESA VÝSYPKY S OBSAHEM BALASTNÍCH IZOMERŮ HCH

**Jan Bartoň<sup>1</sup>, Roman Hadacz<sup>1</sup>, Zdeněk Macka<sup>1</sup>, Petr Brůček<sup>2</sup>,  
Libor Polách<sup>3</sup>, Irena Šupíková<sup>3</sup>**

1) *GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: barton@geotest.cz*

2) *DIAMO, státní podnik, odštěpný závod Správa uranových ložisek, 28. října 184, 26101 Příbram,*

3) *AQUATEST, a.s., Geologická 988/4, 152 00 Praha 5 – Hlubočepy*

## Úvod

Výsypka vznikala na konci 60. let 20. stol. poblíž Karlových Varů, a to v bývalém povrchovém uranovém dole. Současně s následnou těžbou kaolinu zde probíhalo zavážení jámy hlušinou z okolí a zároveň se bylo navezeno přes 5 000 tun čistých balastních izomerů HCH ze Spolany Neratovice. Vzhledem k jejich hlubokému uložení (cca 30 až 40 m pod současným povrchem tělesa výsypky) bylo rozhodnuto o pasivním odvodnění, a to takovým způsobem, aby byly eliminovány výluhy kontaminujících látek, které by se dostávaly dále do recipientu.

## Historie výsypky

V zájmovém území mezi obcemi Háječek a Hroznětín (cca 8 km SV od Karlových Varů, v infiltrační oblasti Kyselka, známé jako zdroj minerálních vod) probíhala do roku 1968 těžba uranu. Od roku 1971 byl na lokalitě těžen kaolin. Zároveň s těžbou předchozích dvou surovin probíhala v předpolí odkluzu těžba čediče a bentonitu [7].

Vytěžený prostor byl v průběhu těžebních prací zpětně zavážen, především hlušinou z drtící linky. Těžbou vznikl lom o celkové ploše cca 18 ha, při maximálních rozměrech 600 × 370 m. Těleso lomu vykazuje velmi nejednotné převýšení koruny nad nejhlubším místem – tj. absolutní hloubku, která se pohybuje od 90 m proti severnímu úseku koruny až do 40 m proti jižnímu úseku koruny lomu. Hlušina z těžby na tomto lomu byla ukládána do tělesa haldy jižně od lomu. Bezejmenná lesní bystřina, protékající územím na severovýchod do východních hranic odvalu do ostrovských rybníků, nebyla během těžby i po jejím ukončení narušena.

Do odvalu lomu Háječek bylo v letech 1966 až 1968 uloženo cca 5 000 tun balastních izomerů a chlorovaných benzenů z výroby HCH ze Spolany Neratovice. Kontaminanty byly ukládány rozptýleně a chaoticky.

V roce 1977 se část odvalu o ploše cca 10–12 ha sesunula. Základová spára sesuvu ležela na dvou dílčích údolnicích. Byly dotovány srážkovou a pravděpodobně i puklinovou vodou. Toto zvodněné sedimentární prostředí přispělo ke vzniku sesuvu haldoviny. Při sesuvu došlo k přesunu výše uložených kontaminantů pod hladinu podzemní vody, která kontaminanty rozpouští a transportuje.

Od roku 1991 je na lokalitě monitorován vývoj kontaminace. V podzemních a povrchových vodách se stanovují chlorované benzeny (CB) a jednotlivé izomery hexachlorcyklohexanu (HCH). V roce 1993 se do životního prostředí uvolnilo 10,71 kg HCH a 3,98 kg CB, v roce 1994 14,52 kg HCH a 7,84 kg CB.

V 60. letech Spolana Neratovice zahájila výrobu chlorovaných pesticidů, vyráběl se zde i herbicid 2,4,5-T (sodná sůl kyseliny 2,4,5-trichlorfenoxyoctové) kontaminovaný dioxiny. Účinná látka byla prodávána i do zahraničí a míchána s 2,4-dichlorfenoxyoctovou kyselinou (2,4-D) do směsi známé jako Agent Orange, používané armádou USA během války ve Vietnamu. Při výrobě vážně onemocněla řada zaměstnanců a došlo k rozsáhlému zamoření dioxiny a dalším perzistentními organickými látkami.

## Problematika uložených odpadů

Lindan může způsobit akutní otravu (chronická otrava lindanem je netypická, neboť HCH se poměrně rychle vylučuje ledvinami). V tělese vnitřní výsyvky lomu Hájek jsou uloženy zbytky výchozích surovin z výroby lindanu, balastní doprovodné produkty – nízkochlorované benzeny: chlorbenzen, dichlorbenzen, trichlorbenzen-, tetrachlorbenzen. Sorpce HCH je přímo úměrné množství organické hmoty a nepřímo obsahu jílové hmoty, to znamená, že HCH je sorbován na organické hmotě velmi mírně a na jílech nepatrně s poměrně snadnou opětovnou desorpčí. U lindanu je prokázána mikrobiální dechlorace na trichlor-benzeny a tetrachlor-benzeny, dechlorace probíhá rychleji v anaerobním než v prostředí aerobním [2].

Při sesuvu v roce 1977 došlo k obnažení části uložených odpadů i k porušení jejich obalů. Řešení situace trvalo 9 let (1977–1986), kdy byla zpracována projektová dokumentace sanace, realizovaná v roce 1986. Tato sanace se již v roce 1989 ukázala jako nedostatečná (ve vodě z drenážního systému byl zjištěn HCH) a hodnotí realizovaný drenážní systém jako nezabezpečující systematické plošné odvodnění sesuvného tělesa. Převažuje v něm málo účinná podélná drenáž. Drenážní potrubí není dimenzováno, chybí výpočet specifického drenážního odtoku, rozchodu drenáže. Mělo být (ale nebylo) použito dvouprofilové drenážní potrubí. Realizovaný drenážní systém neumožňuje oddělení podzemní vody přírodní od kontaminované.

Postupem doby bylo na 6 místech uloženo celkem přes 5 000 tun odpadů HCH. Kromě izomerů HCH obsahovaly vzorky ještě 15–20 látek blíže neidentifikovatelných.

Současně s balastními izomery bylo odvezeno cca 100 tun ostatních závadných odpadů (parachlorid, nevyhovující pesticidy). Již v 60. letech docházelo ke stížnostem na převážení balastních izomerů. Při jejich svážení nebylo použito plachet a vločky byly rozsypávány po cestách.

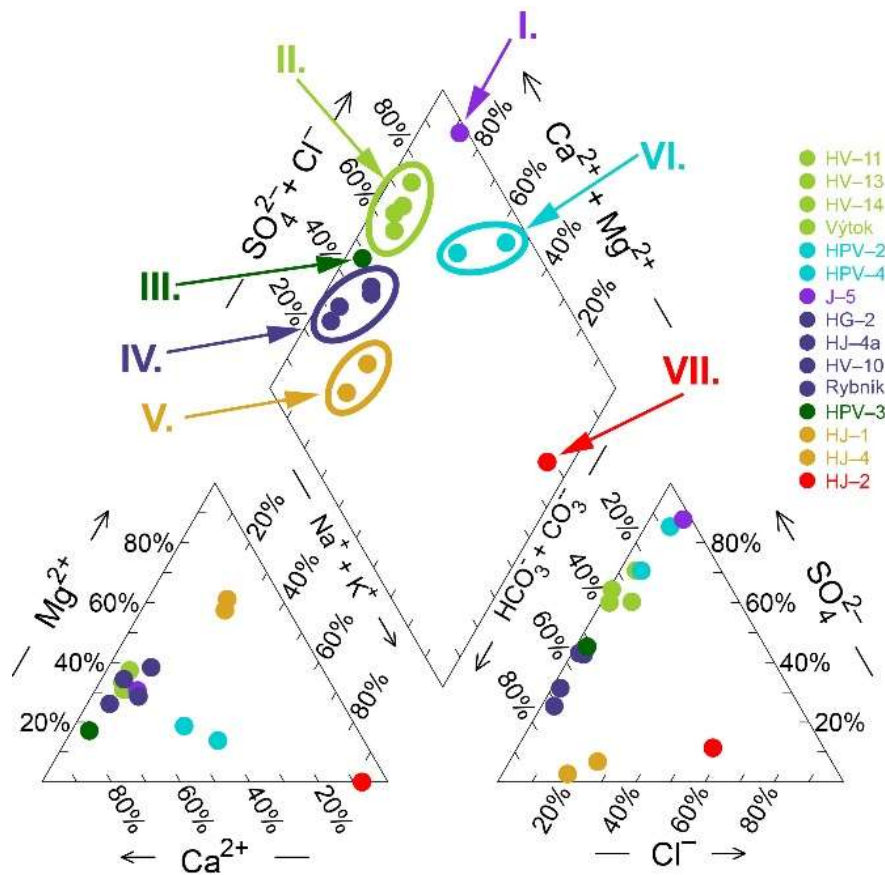
### **Průzkumné práce**

Na základě studia archivních materiálů a starých map, analýzy archivních leteckých měřických snímků, analýzy satelitních snímků metodami dálkového průzkumu země (DPZ) byla provedena rekonstrukce historie výsyvky a byla vypracována morfohydrogeometrická analýza. Účelem metod bylo pokusit se neinvazivním přístupem lokalizovat místa s výskytem nestandardně uložených materiálů, a především balastních izomerů HCH.

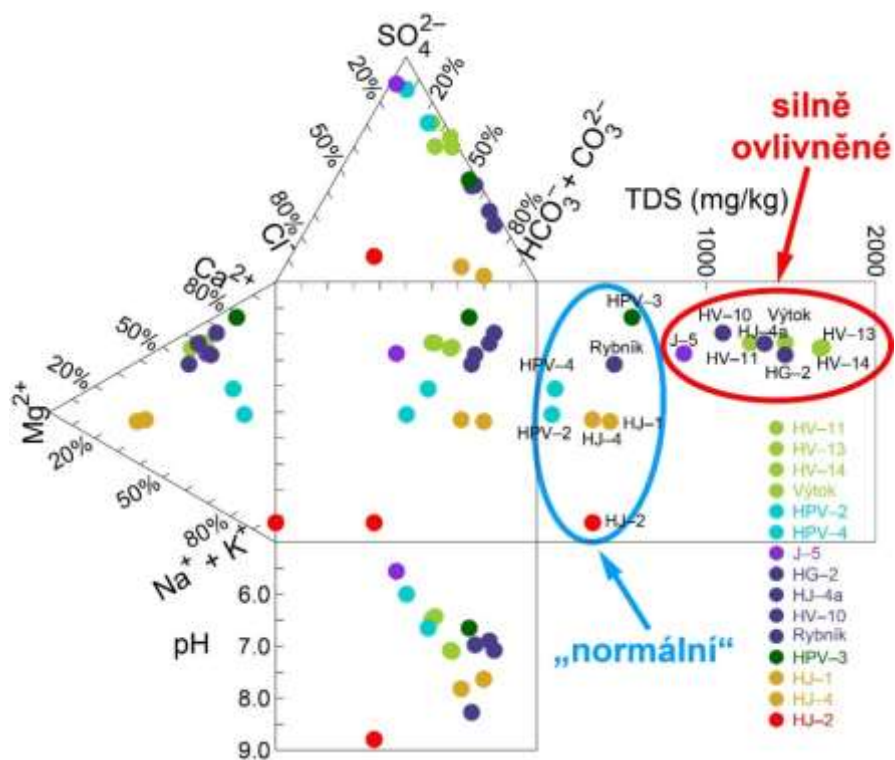
### **Vyhodnocení geochemie vod**

Pro geochemické vyhodnocení složení podzemních vod (obr. 1 a 2) byly použity výsledky chemických analýz podzemních a povrchových vod a program Geochemist's Workbench.

První čtyři skupiny představují geochemický vývoj vod od čistě Ca-SO<sub>4</sub> typu (skupina I.) s přechodem k bikarbonátovému typu (skupina IV.). Skupina V. má ve srovnání s předchozími skupinami vyšší zastoupení alkalických kovů. Další dvě skupiny vod se zřetelně vymykají z předchozího trendu vývoje chemického složení vod, který lze charakterizovat jako přechod od síranového k bikarbonátovému typu. Úplně odlišným typem od všech předchozích vod je voda ve skupině VII., která je principiálně vodou Na-Cl s částečnou dotací bikarbonátů. Nejvíce zasažené antropogenní činností jsou vody II. a IV. skupiny, které mají několikanásobně vyšší mineralizaci, než je obvyklé pro typické povrchové a podzemní vody. Nízce mineralizované vody skupiny VI. by mohly odpovídat vodám hluboké zvodně. Extrémní je vzorek z vrtu HJ-2 a složení této vody by mohlo být určeno uloženými průmyslovými odpady [10].



Obr. 1.: Rozdělení vrtů do skupin v Piperově diagramu



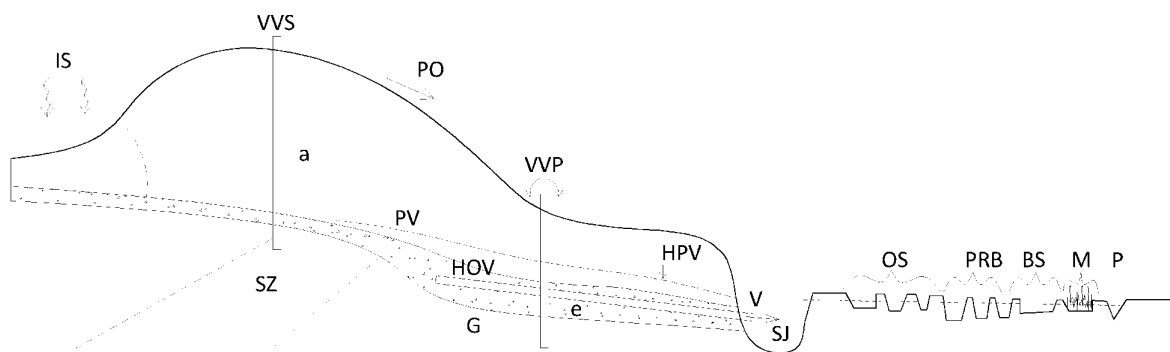
Obr. 2.: Porovnání chemického složení podzemních a povrchových vod odvalu lomu Hájek s TDS a pH pomocí Durova diagramu

## Odvodnění tělesa výsypky

Idea odvodnění tělesa výsypky je založena na zabránění nátoky čistých vod do tělesa skládky jejich odvedením mimo tento prostor. Odvedením nekontaminovaných vod (vod, které natékají do tělesa odvalu) by se mělo snížit množství kontaminovaných vod (vod, které vytékají z tělesa odvalu a saturovaly se kontaminanty).

Omezení přítoku podzemní vody do tělesa výsypky bude provedeno odvodňováním kritických míst subhorizontálním vrtem. Princip metody spočívá v odvodnění kolektoru podzemní vody v eluviu žulového podloží (zpravidla rozhraní žulového masívu a tělesa výsypky) tak, aby byl snížen kontakt podzemní vody s kontaminanty.

Vrtání odvodňovacího vrtu HOV1 bylo prováděno technologií subhorizontálního dovrchního hloubení ze startovací jámy situované nad mokřadním systémem, sloužícím k dočišťování vytékajících vod. Vrt byl proveden pomocí ocelových perforovaných trubek profilu 89/6 mm (ocel S235) na tzv. ztracené dláto. Perforování trubky bylo navrženo z 1/3. Na úvodní ocelové trubce byla osazena ztracená ocelová zaváděcí korunka, která byla po dovrtní ponechána v počvě vrtu. Vrt byl perforován od úrovně 10 m od ústí vrtu. Dvrchní sklon odvodňovacího vrtu HOV1 jsou 2–3 stupně [11].



**Obr. 3.:** Schematický řez odvalem bývalého lomu Hájek

*IS – infiltrace atmosférických srážek; A – antropogén (těleso výsypky); e – eluvium; G – žulový masív porušený (puklinové proudění); SZ – systém zlomů (pukliny); VVS – vertikální vrt suchý (pouze rychlá infiltrace); VVP – vertikální vrt s přetokem (vykazuje přetok po cca 12–14 dnech po vydatných srážkách); PO – povrchový odtok, resp. hypodermický odtok, omezená infiltrace; PV – pramenní vývěr (nátok podzemní vody do tělesa výsypky); HPV – hladina podzemní vody (napjatá); HOV – horizontální odvodňovací vrt; V – výtok z ústí vrtu; SJ – startovací jáma (šachta); OS – oxidace a sedimentace; PRB – propustná reakční bariéra (Fe-špony); BS – biosorpce (rašelina, aktivní uhlí); M – mokřad (mokřadní rostliny, borka); P – potok*

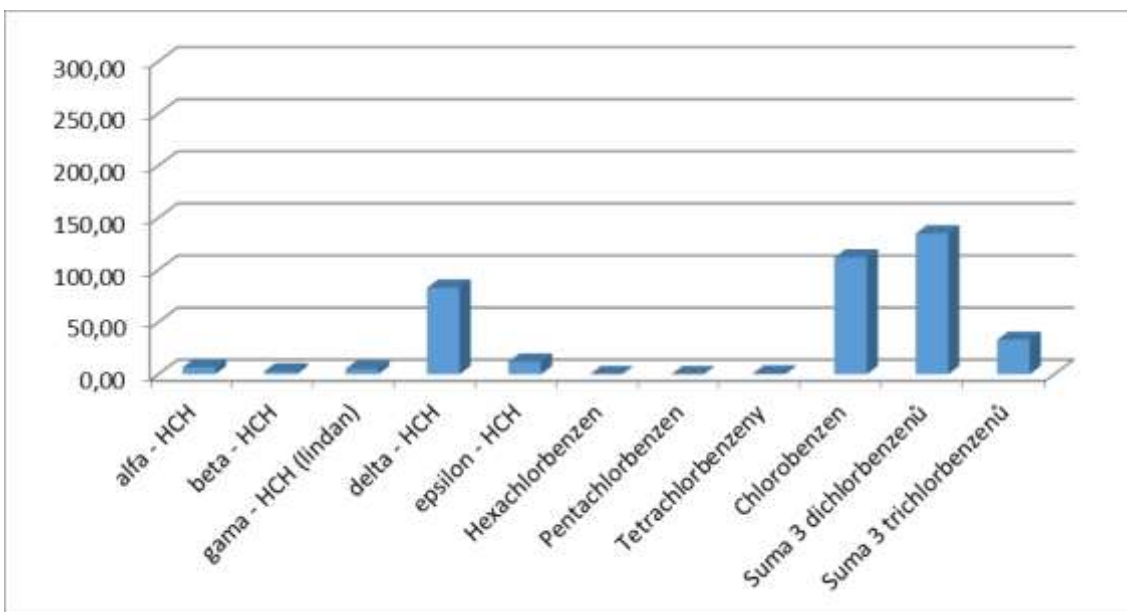
## Posační monitoring

Po provedení subhorizontálního vrtu (září 2020) probíhalo měření kvality vody, vytékající z tohoto vrtu. Primárním účelem bylo ověřit, zda dochází k poklesům koncentrací HCH a CB díky změně napjatostních podmínek ve výsypce v blízkosti původního pramenního místa, a tím snížení doby vyluhování balastních izomerů HCH a CB do natékající podzemní vody.

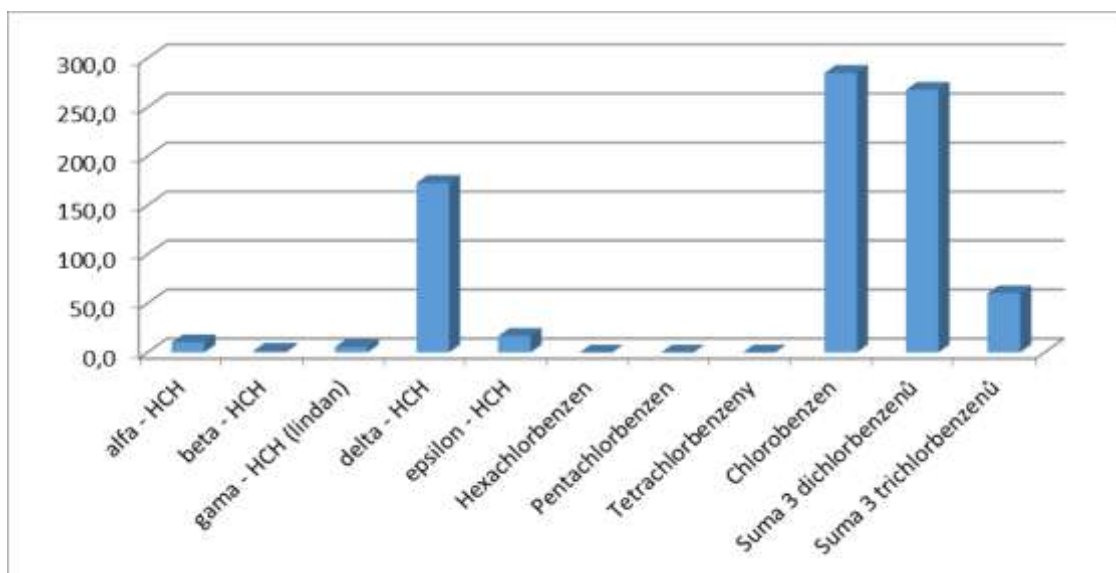
Tento monitoring probíhal v měsíčním intervalu, a to pouze do března 2020, kdy byl ze strany zadavatele (DIAMO, státní podnik, odštěpný závod Správa uranových ložisek) ukončen.

Již v průběhu provádění odvodňovacího subhorizontálního vrtu byl odebrán vzorek vytékající vody a tento byl porovnán se vzorkem ze stávajícího drenážního systému, který je umístěn v tělese výsypky a odvádí tak vody už nabohacené balastními izomery HCH a CB. Na obrázcích 4 a 5 lze vidět porovnání chemismu z hlediska koncentrací balastních izomerů HCH a CB.





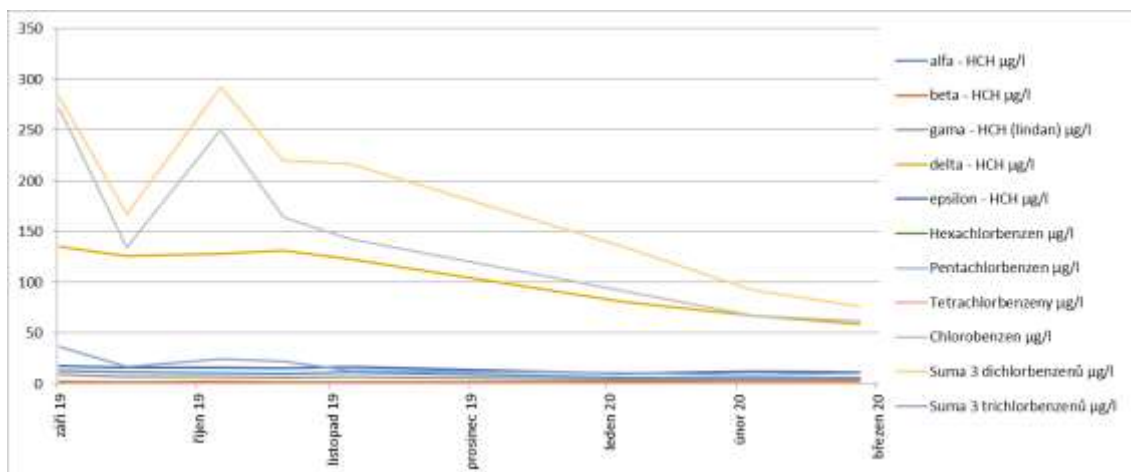
**Obr. 4.:** Zastoupení kontaminantů ve vodě ze starého drenážního systému (únor 2019)



**Obr. 5.:** Zastoupení kontaminantů ve vodě vyvěrající z odvodňovacího subhorizontálního vrtu během jeho hloubení (září 2019)

Z porovnání obrázků lze vidět, že se jedná o naprosto stejný typ kontaminace (viz poměrné zastoupení hlavních izomerů delta-HCH : CB :  $\sum$ DCB :  $\sum$ TCB), pouze v případě vody vyvěrající ze subhorizontálního vrtu se jedná o vyšší koncentrace – ústí tohoto vrtu je o několik metrů níže než ústí drenážního systému a došlo tak pravděpodobně k odvodnění trvale saturované kontaminované části výsypky.

Při prozatím posledním kole monitoringu kvality vod z výstupu odvodňovacího subhorizontálního vrtu byly zjištěny nižší koncentrace sledovaných izomerů, při zachování stejného poměru sledovaných kontaminantů. Pozvolný pokles sledovaných kontaminantů lze pozorovat z grafického vyjádření vývoje kontaminace – viz obrázek 6. Nelze ovšem s jistotou potvrdit, že pokles koncentrací sledovaných kontaminantů je způsoben účinnějším odvodněním výsypky, resp. zkrácením doby saturace natékající podzemní vody kontaminanty ve výsypce, jelikož monitoring neprobíhal po dobu celého hydrologického roku a jeho součástí nebylo měření hladiny ve vertikálních monitorovacích vrtech, nacházejících se v blízkosti subhorizontálního vrtu.



**Obr. 6.:** Vývoj kontaminace vytékajících vod po provedení odvodnění výsypky

Vypouštěná voda je následně čištěna přes pasivní dočišťovací systém (viz obrázek 3), který má za úkol dočistit vytékající vodu tak, aby na odtokovém profilu, tedy těsně před vtokem Ostrovského potoka do rybníka Horní Štít (cca 1,4 km od výsypky) splňovaly limitní koncentrace balastních izomerů HCH a CB dle Nařízení vlády 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.

## Závěry

Odvodňovací subhorizontální vrt odvodnil těleso výsypky tak, že veškerá voda v současnosti odtéká tímto vrtem – došlo tak k vysušení stávajícího drenážního systému, a to díky změně napjatostních podmínek v tělese odvalu. Vytékající voda má prozatím stejné chemické složení jako měla drenážní voda (drenáž se nachází nad odvodňovacím vrtem). Vzhledem ke skutečnosti, že počva odvodňovacího subhorizontálního vrtu se nachází v blízkosti původní strže, tedy místa, kde vyvěrala podzemní voda před zavážením tělesa a kde dosud dochází k primární dotaci podzemní vody do tělesa výsypky, lze předpokládat, že zdržení podzemní vody bude významně kratší a nebude saturovat kontaminovanou část výsypky, jelikož dojde k jejímu rychlejšímu odvedení z tělesa výsypky nově vytvořenou privilegovanou cestou pod samotným tělesem výsypky (v eluvii žuly a podložním jílu).

## Použitá literatura

- [1] BÁRTA, V. (1994): Hájek u Karlových Varů, Odvodnění odvalu, Geofyzikální průzkum. Geofyzika a.s., Brno
- [2] BEBA, J. (1993): Hájek – doplňkový průzkum, Aquatest Stavební geologie, a.s., Praha
- [3] DOLEŽEL, M. (1972): Likvidační zpráva ložiska Hájek–jih – Československý uranový průmysl Zadní Chodov
- [4] DURAS, R. ET AL. (2013): Zpráva z geofyzikálního průzkumu, GEOtest, a.s., Ostrava
- [5] DVOŘÁK, P. (1991): Expertiza pro průzkum a eliminaci vlivu balastních izomerů HCH ve výsypce lomu Hájek na životní prostředí. Stavební fakulta ČVUT Praha
- [6] KOHOUT, P. (2013): Hájek – Technicko-ekonomická studie, Atmogeochemický průzkum, Forsapi, s.r.o., Praha
- [7] NOVOTNÝ, J., PÝCHA, R., PARÁK, J., BUKOVSKÝ, P. (1995): Sanace lomu Hájek – Zpracování podkladových materiálů – Inerprojekt odpady, Praha
- [8] POLÁCH, L., BARTOŇ, J. et al. (2015): Technicko-ekonomická studie sanace odvalu lomu Hájek, II. a III. etapa, Závěrečná zpráva, AQUATEST, a.s., Praha
- [9] ŠKÁRA, J. ET AL. (2019): Sanace lomu Hájek – Realizace, Eliminace vlivu přítoku podzemních vod do tělesa výsypky, Projektová dokumentace pro provádění stavby, AQUATEST, a.s., Praha
- [10] ZEMAN, J. (2014): Vyhodnocení geochemie vod z vrtů na odvalu lomu Hájek 2013–2014, PřF MU Brno
- [11] ZÝMA, Z., BARTOŇ, J. ET AL. (2019): Sanace lomu Hájek – Eliminace vlivu přítoku podzemních vod do tělesa výsypky, G-servis Praha spol. s r.o., Ostrava

# BIOLOGICKÁ TRANSFORMACE A DEGRADACE POLYCHLOROVANÝCH DIBENZO-P-DIOXINŮ A DIBENZOFURANŮ

**Robin Kycil<sup>1</sup>, Vít Matějů<sup>1</sup>, Simona Vosáhlavá<sup>1</sup>, Sandra Pšeničková<sup>1</sup>, Michal Strejček<sup>2</sup>, Jáchym Šuman<sup>2</sup>, Andrea Zubrová<sup>2</sup>, Ondřej Uhlík<sup>2</sup>, Josef Kozák<sup>3</sup>, Helena Bartáková<sup>3</sup>**

1) ABITEC, s.r.o., Radiová 1285/7, 102 31 Praha 10

2) VŠCHT Praha, FPBT, Technická 5, 166 28 Praha 6

3) GEO Group a.s., Jana Masaryka 26, 120 00 Praha 2

## Úvod

Odstranění polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F) z životního prostředí je velkou výzvou z důvodu jejich perzistence a obtížné biologické rozložitelnosti. Díky chemické a tepelné stabilitě, odolnosti vůči mikrobiální degradaci a toxicitě pro organismy patří PCDD/F mezi nejkontroverznější kontaminanty v životním prostředí [1]. PCDD/F jsou pevně adsorbované na organickou hmotu a minerální povrchy v půdách a sedimentech díky své vysoké hydrofobicitě [2]. Pro eliminaci kontaminantů typu PCDD/F jsou proto mnohdy využívány velmi nákladné technologie pracující na principu termické desorpce a katalytického spalování. Dekontaminace s využitím biologických technologií je tak stále žádaná, ale stále ne dostupná pro průmyslové aplikace jako jsou úprava nebezpečných odpadů, nebo remediací kontaminovaných území. Odstranění dioxinů biologickou cestou je považováno za ekonomicky i ekologicky příznivější náhradu za konvenční fyzikálně-chemické přístupy [3]. Uplatnění takový biotechnologický postup najde zejména pro prostředí a odpady obsahující nižší koncentrace dioxinů, které představují stále vážnou hrozbu pro okolní ekosystémy a zdraví lidí, ale jejichž odstranění fyzikálně-chemickými technologiemi je finančně neschůdné. Díky podpoře získané na řešení projektu číslo FV10471 formou dotace z výdajů státního rozpočtu na výzkum, vývoj a inovace z programu TRIO, jsme se mohli této problematice cíleně věnovat. Řešením projektu byl vyvinut ucelený technologický postup kometabolického aerobního mikrobiálního odbourávání polychlorovaných organických sloučenin pro sanaci a stabilizaci území s kontaminací perzistentními organickými látkami, zahrnující přípravu kometabolického heterotrofního substrátu pro podporu biotransformace PCDD/F. Využití je plánováno pro bioremediace území znečištěných PCDD/F a potenciálně i podobných polychlorovaných organických sloučenin.

## Bioremediace zemin kontaminovaných PCDD/F

Pro biotransformaci PCDD/F se ve většině případů využívá sekvenční biologická technologie střídající anaerobní a aerobní podmínky, přičemž v anaerobní fázi dochází k dehalogenaci nejvíce chlorovaných sloučenin biologickou reduktivní dechlorací [4]. Vznikají při tom níže chlorované sloučeniny, protože za anaerobních podmínek nejsou polychlorované polutanty úplně mineralizovány. Druhá aerobní fáze slouží k eliminaci níže chlorovaných sloučenin vzniklých parciální biotransformací za anaerobních podmínek, protože níže chlorované sloučeniny jsou za aerobních podmínek lépe biologicky odbourávány [5,6,7] a v anaerobním prostředí se mohou hromadit. Aerobní biodegradace a biotransformace PCDD/F, PCB a některých dalších polychlorovaných polutantů může být podpořena i zavedením podmínek pro kometabolické aerobní odbourávání [8]. Kometabolismus je transformace látek, které nejsou využívány k růstu mikroorganismů a nemají energetickou hodnotu v přítomnosti kometabolických (růstových) substrátů [9]. Znamená to tedy, že pokud je přítomný růstový substrát, může docházet k biotransformaci či biodegradaci dalších látek (např. i polutantů), které mikroorganismy jinak nemohou využít k zisku energie [10].

Na aerobní biodegradaci dioxinů se podílí řada mikroorganismů, např. *Sphingomonas sp.*, *Agrobacterium sp.*, *Burkholderia sp.*, *Ralstonia sp.*, *Proteobacteria*, *Rhodococcus sp.*, *Pseudomonas resinovorans*, *Pseudomonas putida*, *Terrabacter (Janibacter) sp.*, *Bacillus sp.* [3]. To vedlo k hledání řešení eliminace kontaminace způsobené PCDD/F izolací těchto mikroorganismů, jejich externí pomnožovací kultivací a zpětnou inokulací do prostředí s kontaminací PCDD/F. V mnoha studiích, kde byla provedena inokulace bakteriemi s cílem degradace kontaminantu, došlo k selhání procesu. Předpokládalo se, že důvodem byly fyzikálně-chemické parametry. Podle Thompsona a kol. [11] se obvykle jedná o selhání právě z důvodu bioaugmentace, tj. cílené inokulace mikroorganismy. Ty se po

přenesení z laboratorních do reálných podmínek často nedokážou „prosadit“ v konkurenci autochtonní mikrobiální populace. Řešení by mělo proto spíše směřovat k hledání způsobu stimulace biodegradční aktivity přítomných bakteriálních společenství a zajištění biologické dostupnosti kontaminantů. Prostředí dlouhodobě kontaminované PCDD/F obvykle obsahuje bakterie schopné jejich biologické transformace. Problémem je ale zejména sorpce kontaminantů na částice hornin, jejich nízká rozpustnost ve vodě a nízké koncentrace v prostředí, kdy přítomné heterotrofní mikroorganismy preferují jiné organické substráty v prostředí.

Byla hledána řešení založená na posílení prostředí o velkou škálu potencionálních degradujících mikroorganismů využitím materiálů s bohatými bakteriálními společenstvy, jako jsou například komposty, které také obsahují i velký podíl organických látek využitelných mikroorganismy pro svůj růst a množení. Redukce PCDD/F v zeminách byla prováděna například v bioreaktoru za hypoxických podmínek, kdy byly použity různé druhy kompostů jako zdroje mikroorganismů [12]. Bakteriální spektrum se rozšířilo v závislosti na druhu a původu kompostu. Převládaly druhy *Actinobacteria*, *Alphaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria* a *Firmicutes*. Rychlost degradace PCDD/F korelovala s růstem bakterií. Huang a kol. [13] sledovali degradaci zeminy kontaminované PCDD/F a bakteriální společenstva v průběhu aerobní degradace s využitím kompostu z potravinářského průmyslu. Ve stanovené mikrofloře dominovaly bakterie z oddělení *Firmicutes*, další převažující byly bakterie ze skupin *Actinobacteria*, *Proteobacteria* a *Bacteroidetes*, zatímco *Bacillus* byl dominantní rod, který byl zodpovědný za 75%ní snížení toxického ekvivalentu. I přes slibné výsledky se nezdá, že by technologické řešení bylo možné založit na bioaugmentaci a nabídce širokého spektra různých organických substrátů, které umožní rozvoj mikrobiálních populací, z nichž některé mohou i podpořit biotransformaci PCDD/F.

Pro kometabolické aerobní biologické odbourávání či biotransformaci polychlorovaných polutantů se prakticky využívají nejrozličnější heterotrofní kometabolické substráty, které slouží jako primární zdroj energie a uhlíku pro mikroorganismy při odbourávání polychlorovaných polutantů, například jednoduché cukry, organické kyseliny a jejich soli, alkoholy, některé specifické chemické látky jako *o*-chlorbenzen, některé exudáty kořenů rostlin apod. [14, 15]. V posledních letech se objevovaly zprávy o podpoře aerobního kometabolického odbourávání a biotransformace polychlorovaných polutantů rostlinnými exudáty a sekundárními metabolity rostlin (SMR), využívanými jako kometabolický substrát [16]. Rostlinné exudáty zahrnují velkou škálu chemických látek dobře využitelných jako růstový substrát pro aerobní kometabolické odbourávání polychlorovaných polutantů; jako příklady lze uvést cukry, aminokyseliny, peptidy, enzymy, vitaminy, organické kyseliny, lipidy, alkoholy, SMR a mnoho dalších. SMR jsou látky, které rostliny produkují, ale nepotřebují je pro svoje přežití, využívají je v různých obranných mechanismech a při řízení interakcí rostlin s mikroorganismy a hmyzem [17]. Výzkumy však ukázaly, že některé SMR snižují toxicitu prostředí kontaminovaného polychlorovanými polutanty [18], mohou podporovat aerobní biologický rozklad či transformaci jako růstový kometabolický substrát [19], nebo indukovat některé mikrobiální katabolické procesy a tvorbu enzymů degradujících polutant [20].

Sekundární metabolity rostlin (SMR) tvoří několik skupin podle chemické povahy: např. fenolové látky, terpeny, alkaloidy a další. Jejich známý počet dosahuje několika set tisíc sloučenin. Vzhledem k této rozmanitosti je zřejmé, že ne všechny SMR mohou být využity pro podporu biodegradace a biotransformace polychlorovaných polutantů. Bylo však prokázáno, že některé ze SMR mohou výrazně urychlit kometabolickou aerobní biodegradaci a biotransformaci polychlorovaných polutantů [21]. Jako příklady SMR majících vliv na biodegradaci a biotransformaci polychlorovaných polutantů lze uvést například některé flavonoidy (naringenin, kvercetin, naringinin), fenolové látky (kyselina kávová) a terpeny (limonen, karvon) [22].

Problémem využitelnosti SMR pro podporu biodegradace a biotransformace polychlorovaných polutantů v provozním měřítku je jejich vysoká cena. Obvykle jsou komerčně dostupné jen ve velice čisté formě. Je to dáno jejich následným praktickým využíváním v doplňcích stravy a léčivých přípravcích [23]. Vysoká cena je omezujícím parametrem pro jejich praktické využití při provozních aplikacích bioremediace kontaminované půdy polychlorovanými polutanty. Přes prokázané pozitivní

vlivy SMR na účinnost a rychlost biodegradace a biotransformace polychlorovaných polutantů nejsou SMR prakticky využívány, i když výsledky laboratorních a poloprovozních testů potvrdily výhody jejich aplikace [24]. Druhým omezením pro praktické využití je dostupnost těchto SMR na trhu. Značná část produkovaných flavonoidů a dalších SMR se spotřebovává v doplňcích stravy a různých léčivých prostředcích, takže velkoobjemová produkce technických SMR prakticky neexistuje. Podobná situace je i v dostupnosti technického kvercetinu, naringeninu a kyseliny kávové pro bioremediaci a biotransformaci polychlorovaných polutantů aerobní kometabolickou biodegradací. Použití sekundárních metabolitů v čisté formě bylo proto donedávna považováno v průmyslovém měřítku za prakticky neproveditelné a doporučováno bylo využít zdroje ve formě odpadů např. z potravinářských výrobníků, s výhodou např. výlisky a kůra pomerančů, grapefruitů nebo citronů, odpady ze zpracování cibule apod. Zdrojem SMR může být např. listí břízy bílé, eukalyptu, břečťanu, jehličí borovice [25]. Významným zdrojem sekundárních metabolitů rostlin jsou citrusové plody. Pomeranče jsou nejčastěji pěstované ovoce na světě a jejich produkce vede ke vzniku desítek megatonů odpadu (výlisky slupek, dužniny, pecky) ročně [26].

### Metodika čtvrtprovozních pokusů biotransformace PCDD/F v zemině

Aerobní biotransformace PCDD/F byla prováděna v bioreaktoru, který byl zhotoven z plastové nádoby válcového tvaru (materiál HDPE) s těsnícím odnímatelným víkem o celkovém objemu 20L (Obrázek 1). Dno reaktoru bylo opatřeno kameninovou rozdělovací vrstvou vzduchu, krytou geotextilií. Přívod vzduchu byl do spodní části reaktoru napojen polyamidovou hydraulickou hadicí. Hmotnost vsádky zeminy kontaminované PCDD/F byla v rozmezí od cca 10 do 16 kg. Ve středu vrstvy zeminy byl osazen v nádobě vstup pro vzorkování půdního vzduchu a měření teploty po dobu kultivace zeminy. Hadicí byl odsáván půdní vzduch do analyzátoru plynů (A.I.R. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, výrobce Aseko) (Obrázek 2). Teplota se měřila elektronickým teploměrem s vpichovací sondou (výrobce GMH 3250, GRESINGER electronic). Vzduch byl do reaktoru vtlačován membránovým kompresorem (Air Compressor ACO-009, výrobce Hailea). Intenzita vzdušnění byla řízena podle spotřeby kyslíku v reaktoru. Vedle měření teploty a složení půdního vzduchu byly z reaktorů průběžně odebírány vzorky zeminy pro chemické, mikrobiologické a ekotoxikologické zkoušky, stanovení koncentrací PCDD/F a analýzu mikrobiální diverzity. Obsah vsádky bioreaktoru byl před odběrem vzorků vždy důkladně homogenizován míchadlem pevných materiálů. Vzorky byly buď ihned zpracovány, nebo uchovávány za definovaných podmínek (například zmražení na teplotu  $-70^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ , uchovávání v mrazáku při  $-18^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ , případně v lednici při teplotě  $4^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) pro pozdější zpracování. Zkoušky odebíraných vzorků byly prováděny akreditovanými laboratořemi dle standardních operačních postupů.



Obr. 1.: Bioreaktory pro čtvrtprovozní pokus



Obr. 2.: Měření odplynů analyzátořem plynů

### Hlavní výsledky a diskuze

Jedním z cílů řešení našeho výzkumného projektu bylo nalezení postupu přípravy organického substrátu, jehož složení podpořilo kometabolickou transformaci níže chlorovaných kongenerů PCDD/F v kontaminované zemině. Složení substrátu jsme proto volili tak, aby se využilo co nejvíce odpadních materiálů, které mají prakticky zápornou hodnotu. Podstatnou složkou byl perikarp citrusů. Složení kometabolického substrátu bylo řízeno tak, abychom v zemině kontaminované PCDD/F dosáhli

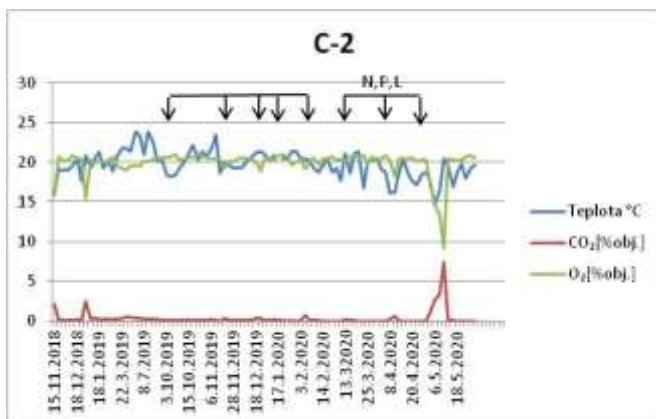
požadovaných koncentrací vybraných SMR. Při provádění testů s reálnými vzorky zemin znečištěných PCDD/F se ukázaly některé nevýhody tohoto přístupu. Eliminace PCDD/F se zvyšovala až po opakovaném dávkování SMR. Řešením by tedy bylo opakovat i přídavky organických substrátů, obsahujících SMR, když přídavky SMR v čisté formě představují extrémní náklady. Jenže to v praxi znamená zvýšení nákladů na logistiku, mechanické manipulace, vše spojené se zajištěním dostupnosti kyslíku v prostředí (většina se ho spotřebuje na mineralizaci přidávané organiky, tedy z hlediska eliminace cílových kontaminantů velmi neefektivně) a v neposlední řadě i zvyšování objemu dekontaminovaného materiálu.

Nezbývalo než pokračovat systematicky v testování a hledání řešení dalšího cíle projektu a to nalezení vhodného heterotrofního substrátu pro podporu aerobní kometabolické biologické transformace PCDD/F, respektive níže chlorovaných a také více toxických kongenerů PCDD/F. Vybrané modelové látky ze skupiny sekundárních metabolitů rostlin byly testovány jako vhodné substráty pro růst heterotrofních půdních bakterií a pro indukci enzymatického aparátu pro odbourávání dibenzodioxinů a dibenzofuranů. Bakterie pro testování byly v počátku vybrány ze sbírky izolátů Laboratoře aplikované mikrobiální ekologie Ústavu biochemie a mikrobiologie VŠCHT Praha na základě zvolených kritérií. Později jsme získávali pro testování další izoláty bakterií z reálných vzorků zemin získaných z lokalit dlouhodobě kontaminovaných PCDD/F v České republice a ve Švédsku. Postupně jsme získali desítky izolátů. Fylogeneticky byl největší počet zástupců identifikován jako *Pseudomonas*, dále byly izolovány bakterie rodů *Stenotrophomonas*, *Achromobacter*, *Burkholderia*, *Janthinobacterium*, *Flavobacterium* či gram-pozitivní *Paenibacillus*, *Streptomyces* a *Rhodococcus*. Sekundární metabolity, které byly zahrnuty do testování jako potenciální induktory exprese dioxygenas hydroxylujících aromatický kruh, čítaly následující látky: flavon, flavanon, fisetin, naringenin, apigenin, katechin, kvercetin, myricetin, morin, kumarin, chrysin, (S)-(-)-limonen, (R)-(+)-limonen,  $\alpha$ -pinen, p-cymen, (S)-(+)-karvon, vanilovou kyselinu, salicylovou kyselinu, ferulovou kyselinu, kávovou kyselinu, trans-skořicovou kyselinu, p-hydroxybenzoovou kyselinu, umbelliferon a floroglucinol. Mezi nejefektivnější induktory hydroxylující dioxygenasy patřily obecně terpenoidy, především limonen či p-cymen, a flavanon. Limonen se zdál jako výhodný i z důvodu jeho relativně dobré komerční dostupnosti. Zkoušky provedené s limonenem při řešení projektu prokázaly, že stimuluje rozvoj potřebné enzymatické aktivity pro degradaci PCDD/F u bakteriálních společenství přítomných v kontaminovaných zeminách izolovaných z nejrůznějších zdrojů. Limonen samotný není však k praktickému využití příliš vhodný. Jedná se o těkavou látku s velmi omezenou rozpustností ve vodě. Jeho vyšší koncentrace v prostředí mohou působit baktericidně. Museli jsme proto najít způsob, jak jej v potřebné koncentraci do zemin zapravit. Hledané řešení muselo být proveditelné i v provozním měřítku, kdy je třeba technologicky ošetřit stovky i tisíce tun kontaminovaných zemin. Nakonec jsme se vydali cestou vytvoření směsi s povrchově aktivními látkami, ve které může být obsažen zvolený SMR a která bude přispívat i ke zvýšení biologické dostupnosti PCDD/F pro jejich biologickou transformaci. Současně ale muselo být zaručeno, že výsledný produkt bude biologicky rozložitelný, nebude pro mikroorganismy toxický, nebude působit inhibičně a bude prokazatelně podporovat rozvoj a požadovanou aktivitu bakteriálních společenstev. Konečné řešení tak dalo vzniknout výslednému přípravku s názvem ABI-Dioxin. Přípravek samotný je při správném dávkování induktorem hydroxylující dioxygenasy. Biologická rozložitelnost přípravku ABI-Dioxin byla ověřena standardizovaným postupem dle předpisu OECD 301F. Biologická rozložitelnost zaručuje, že se přípravek nebude akumulovat při jeho používání v dekontaminovaných zeminách, kalech, či sedimentech a nebude tak způsobovat sekundární znečištění akumulací vnášených látek do prostředí. V posledních etapách výzkumných prací našeho projektu s ním bylo pracováno při testech podpory kometabolické transformace PCDD/F za aerobních podmínek, prováděných s reálnými vzorky zemin.

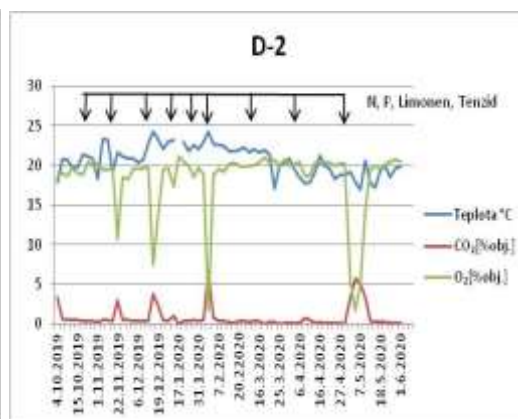
Sorpce dioxinů na pevné částice hornin patří k hlavním limitujícím faktorům procesu bioremediace. Zaměřili jsme se proto i na podporu vymytí kontaminace tvořené PCDD/F z reálných vzorků zemin. Začínali jsme výběrem různých povrchově aktivních látek na základě studia literatury. Cílem výběru byla povrchově aktivní látka pro zvýšení dostupnosti hydrofobních polychlorovaných organických polutantů pro mikroorganismy, které je budou dále biologicky transformovat, nebo degradovat. Byly hledány povrchově aktivní látky, které mají dobrou účinnost pro extrakci hydrofobních organických polutantů, tedy látky vynikají velmi omezenou rozpustností ve vodě, které jsou

v horninovém prostředí obvykle silně sorbovány zejména na organické podíly, mají vysoké hodnoty  $K_{ow}$  ( $\log K_{ow} > 6$ ). Současně s ohledem na plánované využití (technologie pro remediaci znečištěných území) byla důležitá jejich toxicita vůči mikroorganismům využívaným pro biologickou transformaci cílových polutantů a jejich dobrá biologická odbouratelnost, aby jejich využití v provozním měřítku nedocházelo k druhotnému znečištění životního prostředí. Důležitá byla i dostupnost a cena vybraných povrchově aktivních látek. Testy vymytí byly prováděny v suspenzním systému. Suspenze byla třepána na třepače IKA KS 260 basic při  $200 \text{ min}^{-1}$  po dobu 96 h. Suspenze byla odstředěna 20 min při 4000 g a v pevné fázi byla stanovena koncentrace dioxinů. Cílem bylo dosáhnout účinnosti extrakce při testech alespoň cca 10% (celková koncentrace PCDD/F se v zemině po vymytí povrchově aktivní látkou sníží o cca 10%), kdy šlo o to prokázat, že využitím zvolené povrchově aktivní látky skutečně dochází k uvolňování PCDD/F z pevných částic testovaného materiálu a zvyšuje se tím i dostupnost pro přítomné mikroorganismy. Účinnost vymytí byla pro vybrané povrchově aktivní látky v rozmezí od 17,9% do 56,5%. Pro další testy byla vybrána modifikace neionogenní povrchově aktivní látky ABI-REM a v poslední etapě projektu byla připravena povrchově aktivní látka nového složení, se kterou bylo možné vytvořit směs s vybraným heterotrofním substrátem, monoterpenem limonenem.

Pro testy podpory kometabolické transformace PCDD/F za aerobních podmínek byly získány reálné vzorky zemin, získaných z lokalit dlouhodobě kontaminovaných PCDD/F. Jednalo se o vzorky odebrané v lokalitách bývalých závodů pro impregnaci dřeva ve Švédsku. Podmínky testování byly průběžně modifikovány, tak jak byly získávány nové poznatky z laboratorních prací pro výběr vhodných heterotrofních substrátů, či testů vymytí PCDD/F z kontaminovaných zemin povrchově aktivními látkami. Testy byly rozloženy do několika etap. V prvních etapách byly prováděny testy v laboratorním měřítku (objem cca 2,5 L s využitím testovací aparatury OxiTop, výrobce WTW). Při závěrečné etapě testy probíhaly ve čtvrtprovozním měřítku (objem 30L) v aerovaných reaktorech. Intenzita vzdušnění byla řízena na základě měření obsahu kyslíku a oxidu uhličitého v půdním vzduchu. Současně byla měřena a zaznamenávána teplota v bioreaktorech. V průběhu biologické transformace byly ze zeminy v bioreaktorech odebírány vzorky ke zkouškám na stanovení fyzikálně-chemických, chemických a mikrobiologických ukazatelů, ke stanovení aktuální ekotoxicity a zbytkové koncentrace dioxinů. Vzorky byly odebírány také k sekvenční analýze, jejichž cílem bylo určit změny ve struktuře mikrobiálních společenstev během kometabolické transformace. Byla sledována i respirační aktivita (Obrázek 3 a Obrázek 4). Takto získané výsledky monitoringu procesu biologické transformace PCDD/F byly cenné pro stanovení potřebných technologických parametrů procesu a byly využity k vypracování technologického reglementu.



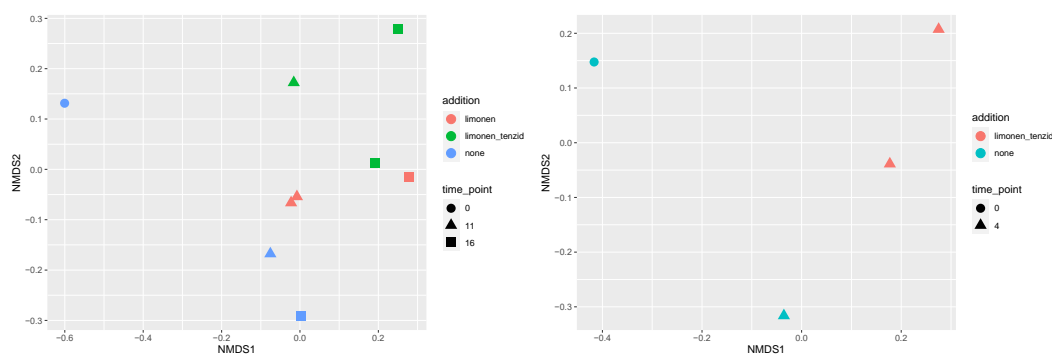
**Obr. 3.:** Měření složení půdního vzduchu a teploty vsádky bioreaktoru C-2 (N= dusík, P=fosfor, L=limonen)



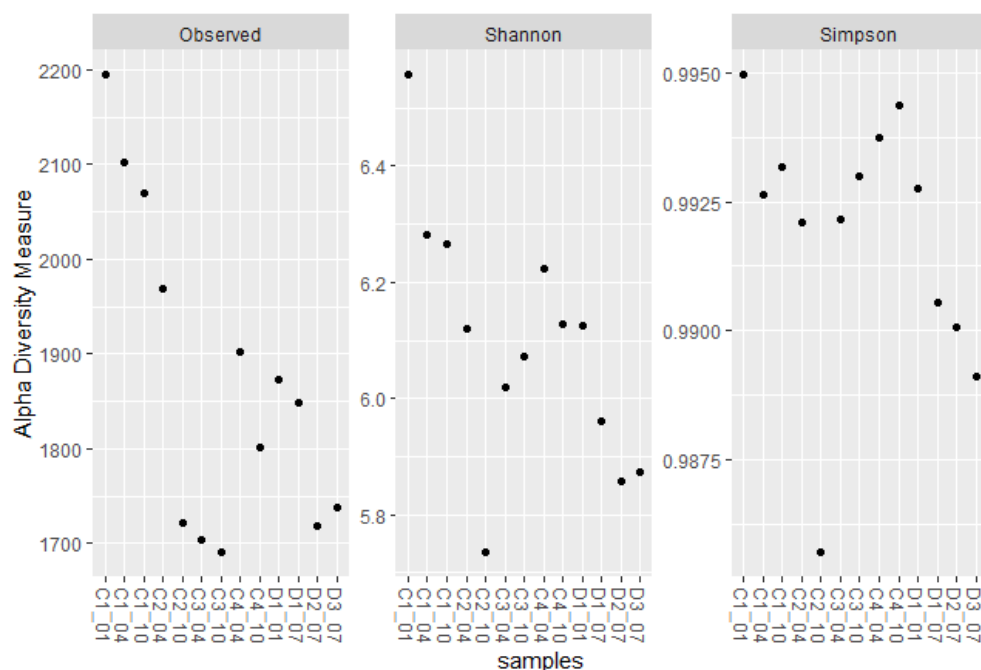
**Obr. 4.:** Měření složení půdního vzduchu a teploty vsádky bioreaktoru (N= dusík, P=fosfor, L=limonen, T=tenzid)

Vzorky zemin z experimentů podpory kometabolické transformace PCDD/F za aerobních podmínek byly podrobeny izolaci DNA a následné amplifikaci genů pro 16S rRNA. Změny ve struktuře mikrobiálních, konkrétně bakteriálních společenstev během kometabolické transformace byly provedeny na základě vysokokapacitní amplikonové sekvenace na platformě Illumina MiSeq. K hodnocení byly vybrány ty varianty, kde byly očekávány slibné výsledky a kde byl zaznamenán

i významný pokles koncentrací PCDD/F. S dlouhodobým přidavkem limonenu stoupalo relativní zastoupení rodů *Pseudomonas* a *Rhodococcus*, což jsou typické heterotrofní taxony, které obecně disponují schopnostmi degradovat široké spektrum organických látek včetně toxikantů, mimo jiné i chlorovaných dioxinů a dibenzofuranů, a sekundárních metabolitů rostlin včetně limonenu. Zvýšení relativní četnosti zástupců právě těchto dvou bakteriálních rodů může vést k indukci exprese genů podílejících se na aerobním odbourávání dioxinů a dibenzofuranů, jak bylo v rámci našeho výzkumného projektu experimentálně demonstrováno na modelových zástupcích těchto dvou rodů. Při posuzování vlivu přidavku limonenu a tenzidu na strukturu bakteriálních společenstev (Obrázek 5) i jejich diverzitu (Obrázek 6) lze konstatovat, že s přidavkem limonenu a kombinace limonenu a tenzidu (přípravek ABI-Dioxin) docházelo ke změnám ve struktuře společenstev a k určitému snížení bakteriální diverzity. Tyto změny ale mohou být vyvolány právě zvýšením relativní četnosti určitých taxonů, např. *Pseudomonas* a *Rhodococcus*, jejichž zvýšená relativní četnost naopak může úzce souviset s intenzivnější respirací v zeminách obohacovaných o limonen a tenzid.



**Obr. 5.:** Ordinační diagram (NMS) ukazující strukturu bakteriálních společenstev v zeminách C (vlevo) a D (vpravo).



**Obr. 6.:** Diverzita bakteriálních společenstev v jednotlivých vzorcích. *Observed* – počet detekovaných taxonů při analýze 17 tisíc sekvencí; *Shannon* – Shannonův diverzitní index; *Simpson* – Simpsonův diverzitní index.

Vývoj poklesu koncentrací PCDD/F v průběhu testů s reálnými vzorky zemin byl nejpříznivější ve variantách, kde byl používán jako heterotrofní substrát limonen, nebo v projektu připravený přípravek ABI-Dioxin (obsahuje směs neionogenních a anionaktivních povrchově aktivních látek a limonen). Stanovení koncentrací PCDD/F v zeminách z testů byl prováděn akreditovanou laboratoří. Nejvyšší



pokles PCDD/F na 25,5 % původní koncentrace byl zaznamenán po 8 měsících biotransformace. Zbytkové koncentrace PCDD/F, vyjádřené jako toxický ekvivalent (TEQ) byly 520 ng TEQ/kg sušiny až 930 ng TEQ/kg sušiny. Kontrolní zemina pouze s přidavkem minerálních živin a vzdušením nevykázala žádný pokles koncentrací PCDD/F. Dosažené výsledky jsou uspokojivé. Plánujeme proto provedení ověřené účinnosti procesu v provozních podmínkách.

### Závěr

Biologická transformace a degradace PCDD/F je proveditelná. Proces lze v aerobní fázi intenzifikovat využitím mikrobiálního kometabolismu přidavkem SMR. Díky výsledkům získaným při řešení projektu dokážeme SMR do kontaminované zeminy v průběhu bioremediace vnést v jeho prakticky čisté formě formou přípravku ABI-Dioxin. Odpadá tak nutnost vnášení balastní organiky do procesu při využití přírodních zdrojů SMR. Pro optimální průběh biotransformace PCDD/F je třeba postupné/opakované dávkování minerálních živin i heterotrofního organického substrátu, a to po 2 až 3 týdnech.

### Poděkování

Publikované výsledky byly dosaženy s podporou projektu TRIO č. FV10471.

### Použitá literatura

- [1] KAISER, J. (2000): Toxicology. Just how bad is dioxin? *Science* 288:1941–1944.
- [2] ROSE, M. (2014): Environmental contaminants: Dioxins, furans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls A2. In: Motarjemi Y (ed) *Encyclopedia of food safety*. Academic Press, Waltham, pp 315–322.
- [3] SAIBU, S., ADEBUSOYE, S.A. A OYETIBO, G.O. (2020): Aerobic bacterial transformation and biodegradation of dioxins: a review. *Bioresour. Bioprocess.* 7(7). Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s40643-020-0294-0>.
- [4] BUNGE, M. A LECHNER, U. (2009): Anaerobic reductive dehalogenation of polychlorinated dioxins, *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 84:429-444.
- [5] WITTICH, R.M. (1998): Degradation of dioxin-like compounds by microorganisms. Degradation of dioxin-like compounds by microorganisms, *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 49:489-499.
- [6] MEGHARAJ, M., RAMAKRISHNAN, B., VENKATESWARLU, K., SETHUNATHAN, N. A NAJDU, R. (2011): Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective *Environ.International* 37(8):1362-1375.
- [7] RODENBURGH, I., KRUMIS, V. A CROWE, C. (2015): Microbial Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls, Dibenzop-dioxins, and -furans at the Portland Harbor Superfund Site, Oregon, USA, *Environ.Sci.Technol.* 49:7227-7235.
- [8] KEIM, T., FRANCKE, W., SCHMIDT, S. A FORTNAGEL, P. (1999): Catabolism of 2,7-dichloro and 2,4,8-trichlorodibenzofuran by *Sphingomonas* sp. strain RW1. *J. Ing. Microbiol. Biotechnol.* 23(4-5):359-363.
- [9] DALTON, H. A STIRLING, D.I. (1982): Co-metabolism, *Phil.Trans.Royal Soc.London, Ser.B., Biol.Sci.* 297 (1088):481-496.
- [10] ALVAREZ-COHEN A SPEITEL JR. (2001): Kinetics of Aerobic Cometabolism of Chlorinated Solvents, *Biodegradation* 12(2):105-126.
- [11] THOMPSON, I.P, GAST, C.J., CIRIC, L., SINGER, A.C. (2005): Bioaugmentation for bioremediation: the challenge of strain selection, *Society for Applied Microbiology and Blackwell Publishing Ltd, Environmental Microbiology*, 7, 909–915, doi:10.1111/j.1462-2920.2005.00804.x.
- [12] CHEN, W.Y., WU, J.H., LIN, S.C. A CHANG, J.E. (2016): Bioremediation of polychlorinated-p-dioxins/dibenzofurans contaminated soil using simulated compost-amended landfill reactors under hypoxic conditions. *J. Hazard. Mater* 312:159–168.
- [13] HUANG, W.Y., NGO, H.H., LIN, C., VU, C.T., KAEWLAOYOONG, A., BOONSONG, T., TRANA, H.T., BUI, X.T., VOA, T.D.H. A CHEN, J.R. (2019): Aerobic co-composting degradation of highly PCDD/F-contaminated field soil. A study of bacterial community. *Sci. Total. Environ.* 660:595–602.
- [14] SHUKLA, K.P., SHARMA, S., SINGH, V., TIWARI, K. A SINGH, S. (2011): Nature and role of root exudates: Efficacy in bioremediation, *Afr.J.Biotechnol.* 10(48):9717-9724.
- [15] DU, X., ZHU, N., XIA, X., BAO, Z. A XU, X. (2001): Enhancement of biodegradability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, *J.Environ.Sci.Health* A36(9):1589-1595.
- [16] BARDON, C.,PIOLA, F., BELLVERT, F., HAICHAR, F.Z., COMTE, G., MEIFFREN, G., POMMIER, T., PUJALON, S., TSAFACK, N. A POLY, F. (2014): Evidence for biological denitrification inhibition (BDI) by plant secondary metabolites. *New Phytologist* 204(3):620-630. Dostupné z: <https://doi.org.ezproxy.techlib.cz/10.1111/nph.12944>.

- [17] JHA, P., PANWAR, J. A JHA, P.N. (2015): Secondary plant metabolites asnd root exudates: guiding tools for polychlorinated biphenyl biodegradation, *Int.J. Environ.Sci.Technol.* 12:789-802.
- [18] ASHIDA (2000): Suppressive effect of flavanoids on dioxin toxicity, *BioFactors* 12:201-206.
- [19] SINGER, A. (2006): The chemical ekology of polutant degradation. Bioremediation and phytoremediation from mechanistic and ecological perspectives. In: *Phytoremediation and rhizoremediation, Theoretial backgrounds*, M. Mackova a kol. Eds, Dodrecht, Springer, 5-22.
- [20] PINO, N.J., MUNERA, L.M. A PENUELA, G.A. (2016): Root exudates and plant secondary metabolites of different plants enhance polychlorinated biphenyl degradation by rhizobacteria, *Bioremed.J.* 20(2):108-116.
- [21] ARSLAN, M., IMRAN, A., KHAN, Q.M. A AFZAL, M. (2017): Plant–bacteria partnerships for the remediation of persistent organic pollutants. *Environ Sci Pollut Res* 24:4322–4336. Dostupné z: DOI 10.1007/s11356-015-4935-3.
- [22] MUSILOVÁ, L., UHLÍK, O., MACKOVÁ, M. A MACEK, T. (2012): Úloha sekundárních metabolitů rostlin v bakteriální degradaci organických xenobiotik, *Chem.Listy* 106:1029-1033.
- [23] JONGEDIJK E, CANKAR K, BUCHHAUPT M, SCHRADER J, BOUWMEESTER H, BEEKWILDER J. (2016): Biotechnological production of limonene in microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol.* 100(7):2927-2938. doi:10.1007/s00253-016-7337-7.
- [24] ITE, A.E. A SEMPLE, K.T. (2015): The effect of flavonoids on the microbial mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *Int.J. Environ.Bioem.Biodeg.* 3(3):66-78.
- [25] TOUSSAINT, J.P., PHAM, T.T.M., BARRIAULT, D. A SYLVESTRE, M. (2012): Plant exudates promote PCB degradation by a rhodococcal rhizobacteria. *Appl Microbiol Biotechnol* 95:1589–1603. Dostupné z: DOI 10.1007/s00253-011-3824-z.
- [26] CALABRÒ, P.S., PONTONI, L., PORQUEDDU, I., GRECO, R., PIROZZI, F. A MALPEIC, F. (2016): Effect of the concentration of essential oil on orange peel waste biomethanization: Preliminary batch results, *Waste Management* 28: 440-447.

# PRIESKUM A NÁVRH SANÁCIE ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE PEZINOK – RUDNÉ BANE – ODKALISKÁ

## SURVEY AND DESIGN FOR THE REMEDIATION OF THE ENVIRONMENTAL BURDEN PEZINOK - ORE MINES - TAILING IMPOUNDMENT

**Peter Šottník<sup>1)</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>1)</sup>, Jaroslav Vozár<sup>2)</sup>, Jozef Čopan<sup>3)</sup>, Ondrej Brachtýr<sup>1)</sup>**

1) *Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, e-mail: [peter.sottnik@uniba.sk](mailto:peter.sottnik@uniba.sk);*

2) *Ekologické laboratória spol. s r.o., Radlinského 17/4 Spišská Nová Ves, e-mail: [vozar@elsro.sk](mailto:vozar@elsro.sk);*

3) *Dekonta Slovensko, spol. s r.o., Odeská 49, 821 06 Bratislava, e-mail: [copan@dekonta.com](mailto:copan@dekonta.com)*

### Abstract

The subject of the solved geological task was a supplementary geological survey of the environmental load PK (017) / Pezinok - Rudné bane - sludge ponds (SK / EZ / PK / 656), including the elaboration of an update of the contaminated area risk analysis, which will focus on the extent, extent, spread, development and changes of serious pollution in the studied area and recommendations for the implementation of the remediation work itself.

**Keywords:** *antimony, arsenic, Fe oxyhydroxides, remediation, environmental burden*

### Úvod

Oblasť okolia ťažby rúd v Pezinku môžeme považovať za typickú modelovú lokalitu s prejavmi vplyvu ťažby nerastných surovín na povodie recipientu odvodňujúceho údolie v ktorom je situovaných viacero zdrojov znečistenia. Identifikácia jednotlivých zdrojov znečistenia, ich charakterizácia a kvantifikácia ich vplyvu sú podstatné pre správne posúdenie environmentálnych a následne aj zdravotných rizík potvrdenej environmentálnej záťaže ako ja správne navrhnutie sanačných zásahov. Dôležitým faktorom pri interpretácii je dobré poznanie geochemie geologického podložia a genetických typov ložísk vyskytujúcich sa v skúmanom území.

Cieľom doplnkového geologického prieskumu životného prostredia na lokalite EZ PK (017) / Pezinok - Rudné bane – odkaliská (SK/EZ/PK/656) bolo na základe vyhodnotenia chemických analýz odobratých geologických matric verifikovať rozsah znečistenia v záujmovom území a aktualizovať údaje v analýze rizika pre nasledujúcu etapu geologickej úlohy, ktorou bude sanácia environmentálnej záťaže. Preto boli všetky prieskumné diela tejto geologickej úlohy projektované tak, aby charakterizovali spôsob a smer šírenia kontaminantov v alúviu toku Blatina a jeho vybraných prítokov. Doplnkový prieskum nadväzoval na realizovaný podrobný prieskum spracovaný v správe Tupý et al., 2015.

### Výsledky( a diskusia)

#### **Banské vody**

Najvyššie položenými zdrojmi znečistenia v študovanej lokalite sú banské vody z oblasti štôlne Trojárová (+/- Čmele). Tieto vody vytekajú z prostredia ložiska ťaženého pre prítomnosť Sb-Au rúd. Typicky pre banské vody z tejto štôlne je nízky obsah Fe, čo je spôsobené tým, že pyrit a arzenopyrit sa na ložisku vyskytuje je v malom množstve, čo dokazuje aj relatívne nízky obsah As vo vodách (nižší ako v potoku Blatina, neprekračuje ID limit). Tieto banské vody, ako aj väčšina banských vôd na tomto ale aj ostatných Sb ložiskách Slovenska, z dôvodu nízkeho obsahu pyritu a prítomnosti karbonátov minerálnych fáz vykazuje pH blízke neutrálnej hodnote. Môžeme teda konštatovať, že výrazné prejavy acidifikácie na tomto ložisku neboli pozorované. Oxidované sú v banských priestoroch teda hlavne sulfidy Sb, čo sa prejavuje na zvýšenom obsahu antimónu vo vodách vytekajúcich zo štôlne Trojárová.

Ďalšie tri štôlne sa nachádzajú v dolnej časti ložiska Pezinok v okolí závodu Rudných baní a odkalísk. Ide o štôlne Pyritová, Sirková a Budúcnosť. Tieto vody sú typické svojim pH blízke neutrálnym podmienkam (od 7,61 – 8,28), vysokým obsahom Sb (prekračujúcim IT limit – Sirková len ID limit) a zvýšeným obsahom

As prekračujúcim ID limit pri všetkých troch štôlnach. Na rozdiel od banských vôd štôlne Trojárová vody majú zvýšený obsah Fe od (1-9 mg/l), čo sa prejavuje tvorbou okrových zrazenín pred štôlnami. Samostatným zdrojom znečistenia v skúmanom území je zberná resp. „sedimentačná“ nádrž prevádzkovaná Rudnými baňami š.p., ktorá zachytáva vody vytekajúce drenážnym systémom Nového odkaliska a zrejme aj vody vytekajúce z priestoru bývalého banského závodu v rátane vôd zo štôlne Pyritová. Voda v tejto zbernej nádrži vykazuje extrémne vysoké obsahy As aj Sb (15-násobné prekročenie IT limitu pre Sb a až 267-násobné pre As). Výrazne zvýšený je v tejto vode aj obsah Fe, Mn, síranov, Na a K, čo sa prejavuje aj na zvýšených hodnotách vodivosti a TDS.

### **Množstvo pevnej fázy v banských vodách.**

Na kvantifikáciu množstva transportovaných potenciálne toxických prvkov bola použitá metóda filtrácie banských vôd pomocou vákuovej filtračnej aparatury s použitím filtra zachytávajúceho častice nad 0,45  $\mu$ m. Z predchádzajúcich štúdií vieme, že prevažná časť častíc oxyhydroxidov zrážajúcich sa priamo z banských vôd má veľkosti od 0,45 do 1  $\mu$ m. Pri filtrácii sme použili 2 litre vody z jednotlivých štôlní. Použitý filter sme odvážili na analytických váhach pred použitím a následne po filtrácii a vysušení.

Množstvá pevnej fázy zachytené na filtroch korelujú z obsahom železa v banských vodách, čo vizuálne potvrdzuje aj sfarbenie zachytenej suspenzie na filtroch. Najmenej pevnej fázy (suspenzií) sa nachádza v banskej vode zo štôlne Trojárová a to čo sa na filtri zachytilo môžeme považovať za organické zvyšky rastlín, resp, iné nečistoty, ktoré nepredstavujú Fe oxyhydroxidy. Potvrdzujete to aj zloženie samotnej banskej vody, hlavne nízky obsah Fe ako aj absencia okrových zrazenín pre samotnou štôľňou (Tab. 1.).

Najväčšie množstvo suspenzií bolo zachytené vo vode vyvierajúcej na povrch v priestore pod štôľňou Bezmenná (Hermína, Rýhová). Jedná sa o vody, ktoré zrejme pôvodne vytekajú z ložiska Trojárová - Čmele, následne drénujú pyritové ložisko Augustín a potom sa pri ceste na Pezinskú babu strácajú do podlažia. Tieto vody potom vyvierajú o niekoľko výškových metrov nižšie v priestore pod štôľňou Bezmenná (resp. Hermína, Rýhová) a miešajú sa následne s vodami toku Sedláčkov jarok.

Menšie množstvá suspenzií sú transportované vo vodách zo štôlne Budúcnosť a zbernej nádrže Rudných baní, ešte menšie množstvo obsahujú vody zo štôlne Sirková a Pyritová. Množstvo suspenzií však nesúvisí len s obsahom Fe ale aj od stupňa prevzdušnenia banskej vody, ktorá vyteká z redukčného prostredia uzatvorených banských diel do oxidačných povrchových podmienok.

**Tabuľka 1:** Množstvá pevnej fázy zachytené na filtroch (0,45  $\mu$ m) z 2 litrov banských vôd.

vzorka	pevná fáza [g/l]
PK TROJÁROVÁ	0,00070
PK POD RYHOVOU	0,02045
PK SIRKOVÁ	0,00775
PK BUDÚCNOSŤ	0,01320
PK PYRITOVÁ	0,00375
PK NÁDRŽ RB	0,01430

### **Zloženie pevnej fázy chemické (analýzy okrov) a mineralogické (RTG)**

Podľa RTG analýzy okrovej zrazeniny vznikajúcej v zbernej nádrži Rudných baní pod Novým odkaliskom (PK-O-6), môžeme konštatovať, že zrazenina je tvorená ferrihydritom. Prítomnosť rovnakej fázy reprezentujúcej okrové zrazeniny, resp. oxyhydroxidy Fe môžeme (aj na základe predchádzajúcich štúdií Chovan et al., 2006, Lalinská, 2009, Majzlan et al., 2007) predpokladať aj u ďalších vzoriek okrov z tejto lokality. Pri starších okroch, ktoré sú dlhodobo uložené v pôde alebo vo vodnom toku mohlo prísť k premene na stabilnejší goethit.

Analýza chemického zloženia okrových zrazenín jasne (Tab.2.) poukazuje na fakt že sa jedná o zrazeniny tvorené minerálnymi fázami oxyhydroxidov Fe. Celkový obsah železa sa pri „čistých“ Fe okroch, ktoré bolo možné odobrať ako precipitáty vznikajúce priamo z banskej vody pohybuje okolo 30 % (vzorky PK-O-1, PK-O-2, PK-O-3, PK-O-5, PK-O-6). Vo zvyšných vzorkách, kde bola pri odbere zachytené aj iné zložky geologického prostredia - pôda, riečny sediment) majú celkový obsah Fe od 10-20 %. Typické pre okrové zrazeniny je aj to, že prítomná síra už nie je v sulfidickej forme (tak ako v primárnych ložiskách alebo

úložiskách ťažobných odpadov, v tomto prípade hlavne odkaliskách) ale vyskytuje sa prevažne v síranovej forme, čo je spôsobené vplyvom oxidácie primárnych sulfidov.

Hlavné kontaminanty vyskytujúce sa na študovanej lokalite – As a Sb sa nachádzajú v okrových zrazeninách vo veľmi vysokých koncentráciách. Obsah arzénu, ktorý je známi svojou afinitou k väzbe na oxyhydroxidy, dosahuje pri niektorých extrémnych vzorkách 16-18 % (PK-O-3, PK-O-7). Obsahy Sb sú v porovnaní s obsahmi As nižšie a dosahujú maximálne hodnoty 8 %, vo väčšine vzoriek však obsah varíruje od 0-4 %. Tento fakt je spôsobený tým, že As prednostne obsadzuje voľné pozície na oxyhydroxidoch a nie všetok Sb nachádzajúci sa v systéme sa môže naviazať na okrové zrazeniny. Z tohto dôvodu tak môžeme pozorovať zásadný trend vyšších obsahov Sb ako As v banských, povrchových a podzemných vodách a naopak vyššie koncentrácie As ako Sb v riečnych sedimentoch. Môžeme teda konštatovať, že pri As dochádza k výraznejšie akumulácii v riečnych sedimentoch a to hlavne pri zdrojoch znečistenia a naopak pri Sb dochádza k výraznejšiemu šíreniu znečistenia v rozpustenej forme vo vode..

**Tabuľka 2:** Chemické zloženie okrových zrazenín z lokality Pezinok.

označenie	Fe	Al	Mn	TOC	S celk.	S sulf.
	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.
PK-O- 1	333 177	10 972	35 479	3,27	1 824	29
PK-O- 2	313 622	10 730	10 120	6,01	1 230	133
PK-O- 3	240 471	1 535	291	0,00	5 549	13
PK-O- 4	148 037	14 462	8 536	4,01	985	108
PK-O- 5	289 003	11 530	18 515	8,39	1 240	20
PK-O- 6	292 357	1 105	5 662	0,00	8 254	901
PK-O- 7	157 534	9 370	980	4,07	2 256	481
PK-O- 8	211 191	5 288	1 057	8,18	30 010	660
PK-O- 9	110 763	29 453	997	0,00	1 735	239
PK-O- 10	155 665	32 271	479	0,00	2 239	308

označenie	As	Sb	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.
PK-O- 1	3 248	2 015	17,80	97,60	1 142	25	1 703
PK-O- 2	2 282	804	11,90	121,80	212	21	1 127
PK-O- 3	185 390	79 648	4,40	5,20	9	16	54
PK-O- 4	20 211	4 165	33,30	67,40	195	59	260
PK-O- 5	2 970	1 530	12,90	92,60	608	38	2 134
PK-O- 6	160 042	2 442	4,10	21,90	28	21	115
PK-O- 7	86 427	14 367	22,60	15,70	30	16	83
PK-O- 8	72 325	2 781	13,00	20,60	54	28	52
PK-O- 9	383	101	73,40	219,70	146	14	468
PK-O- 10	198	84	86,30	336,70	126	16	720

### Výdatnosti zdrojov

V rámci doplnkového prieskumu boli realizované merania výdatnosti výtokov zo štyroch štôlní a zo zbernej nádrže Rudných baní š. p. Merania boli vykonané v dvoch etapách pomocou odmernej nádoby s objemom 3 respektíve 10 litrov v závislosti od výdatnosti zdroja. Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke 3. Zároveň boli z každého zdroja odobrané 2 l vody, ktorá bola následne prefiltrovaná a boli zmerané zachytené množstvá pevnej fázy tak ako je uvedené v tabuľke 3. Výdatnosť vody vyvierajúcej v priestore pod štôľňou Rýchová nebolo možné zmerať, bol tu však zrealizovaný hydrometrický profil, ktorý však reprezentuje už vody spojené z výveru a toku Sedláčkov jarok. Výdatnosť výveru bola kvalifikovaným odhadom stanovená na cca 2 l/s.

Namerané množstvá suspenzie predstavujú množstvo suspenzie obsiahnuté v banskej vode priamo vytekajúcej z banských priestorov. Môžeme predpokladať, že vplyvom následného prekysličovania vody v povrchových tokoch reálne prichádza k vyvráždaniu oveľa väčšieho množstva pevnej fázy v závislosti aj od dostatku Fe obsiahnutého priamo vo vytekajúcej banskej vode. Na základe uvedeného môžeme množstvá pevnej fázy transportované za určité časové obdobia uvedené v tabuľke 3 považovať za minimálne hodnoty.

**Tabuľka 3:** Výdatnosti študovaných štôlní, obsahy pevnej fázy a prepočet na množstvo transportovanej pevnej fázy pre jednotlivé bodové zdroje znečistenia.

	výdatnosť	pevná fáza			
		(g/l)	(g/s)	(g/deň)	(kg/rok)
27.02.2020	(l/s)				
Trojárová:	0,99	0,00070	0,000691	29,84	10,89
drenáž RB	3,77	0,01430	0,053962	2331,17	850,88
Pyritová	3,13	0,00375	0,011719	506,25	184,78
Sirková	0,99	0,00775	0,007699	332,58	121,39
Budúcnosť	2,43	0,01320	0,03207	1385,42	505,68
pod Rýhovou	2,00	0,02045	0,0409	1766,88	644,91
celkovo RB PK					2318,53

### **Prevzdušnenie banských vôd.**

V rámci dodatkového prieskumu bolo nad rámec projektu realizované testovanie možného využitia prevzdušnenia banských vôd a následného vyvráždania oxyhydroxidov a väzby potenciálne toxických prvkov (hlavne As a Sb) ako novej sanačnej technológie.

Na otestovanie bolo použité tri vzorky v objeme 5 litrov vody zo štôlní Budúcnosť, Pyritová a Sirková. Z každej banskej vody bola odobratá vzorka nefiltrovannej vody (vzorka A), ktorá bola okyslená (HNO<sub>3</sub>) aby prišlo k rozpusteniu pevnej fázy. Táto vzorka predstavuje celkovú (maximálnu, v rozpustenej aj nerozpustenej forme) koncentráciu stanovovaných potenciálne toxických prvkov (PTP). Druhá vzorka (vzorka B) bola prefiltrovaná na filtri 0,45 μm a následne okyslená. Tieto vzorky predstavujú koncentráciu PTP v rozpustenej forme a rozdiel medzi prvou a druhou vzorkou reprezentuje podiel koncentrácie PTP viazanej na pevnú fázu (suspenzie – hlavne oxyhydroxidy Fe, Mn a Al). Posledná vzorka (vzorka C) predstavuje vzorky prefiltrovanú a okyslenú po 24 hodinovom prevzdušňovaní vo valci za použitia prevzdušňovača (komerčný akvaristický prevzdušňovač). Táto vzorka predstavuje účinnosť použitia prevzdušňovania ako sanačnej metódy.

Prechod PTP z rozpustenej do pevnej fázy je limitovaný hlavne dostatočnou koncentráciou Fe v systéme. Ako vidno v tabuľke 4 v podstate všetko Fe prechádza do pevnej fázy a precipituje vo forme oxyhydroxidov. Pri vysokom obsahu Fe v systéme (štôlna Budúcnosť) je účinnosť väzby As na oxyhydroxidy veľmi vysoká (95-97%) a aj približne 50% Sb je tiež viazaného na pevnú fázu. Pri nižšom obsahu Fe v systéme (štôlna Sirková) už môžeme pozorovať nižšiu účinnosť prechodu As (cca 90%) a Sb (cca 40%) do pevnej fázy. V systéme s nedostatkom Fe (štôlna Pyritová) môžeme pozorovať, že iba cca 40% As je prechádza do pevnej fázy a skoro všetok Sb zostáva v rozpustenej forme v banskej vode. Táto skutočnosť je spôsobená faktom, že As prednostne obsadí všetky voľné pozície pre povrchovú väzbu PTP na oxyhydroxidy a zvyšok As a v podstate všetok Sb zostane v rozpustenej forme v roztoku. Môžeme konštatovať, že 24-hodinové prevzdušňovanie nemalo zásadný vplyv na účinnosť väzby a prechodu Sb a As do pevnej fázy (suspenzia oxyhydroxidov Fe). Pozitívny vplyv prevzdušňovania banských vôd na prechod sledovaných prvkov do pevnej fázy môžeme pozorovať pri mangáne a zinku.

**Tabuľka 4:** Obsahy vybraných prvkov v pôvodných a upravených vzorkách a prepočet na percentuálnu účinnosť odstránenia sledovaných parametrov (A - nefiltrovaná, okyslená vzorka, B – filtrovaná na 0,45 μm a okyslená vzorka, C - 24 hod prevzdušnenie, filtrovaná na 0,45 μm a okyslená vzorka).

		Al	Mn	Fe	As	Sb	Zn	Cu	Pb
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Budúcnosť	A	0,78	1,760	10,200	0,170	0,119	0,090	0,01	-0,01
	B	0,08	0,930	0,034	0,005	0,055	0,042	-0,005	-0,01

	C	0,10	0,857	0,013	0,008	0,060	0,008	-0,005	-0,01
Pyritová	A	0,13	0,241	0,720	0,074	0,472	0,007	-0,005	-0,01
	B	0,11	0,201	0,003	0,044	0,468	0,010	-0,005	-0,01
	C	0,10	0,151	0,002	0,048	0,461	0,008	-0,005	0,01
Sirková	A	0,32	2,200	7,500	0,053	0,044	0,099	-0,005	-0,01
	B	0,09	2,140	0,006	0,005	0,027	0,070	-0,005	0,01
	C	0,10	1,970	0,010	0,007	0,024	0,009	-0,005	-0,01

		Al	Mn	Fe	As	Sb	Zn
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Budúcnosť	A	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	B	89,74	47,16	99,67	97,06	53,78	53,33
	C	87,18	51,31	99,87	95,29	49,58	91,11
Pyritová	A	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	B	15,38	16,60	99,58	40,54	0,85	-42,86
	C	23,08	37,34	99,72	35,14	2,33	-14,29
Sirková	A	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	B	71,88	2,73	99,92	90,57	38,64	29,29
	C	68,75	10,45	99,87	86,79	45,45	90,91

Dlhodobejšie experimenty zamerané na možnosti využitia sorpcie PTP na oxyhydroxidy Fe boli realizované pre banskú vodu vytekajúcu zo zbernej nádrže Rudných baní priamo do potoka Blatina cez drenážny kanál. V tomto prípade bola okrem prevzdušňovania testovaná aj prirodzená sedimentácia počas piatich dní. Banskú vodu z tejto drenáže môžeme považovať za banskú vodu s nižším obsahom Fe. Ako vidno v tabuľke 5 prevzdušnením a sedimentáciou sa podarilo všetko Fe previesť do pevnej fázy. Prevzdušnenie ani sedimentácia banskej vody po 5 dňoch dokázali zvýšiť účinnosť odstránenia As z rozpustenej formy o cca 10%. Ako sa preukázalo 1-dňové prevzdušnenie je pre zvýšenie odstraňovania As neúčinné, resp. nedostatočné.

**Tabuľka 5:** Obsahy vybraných prvkov v pôvodných a upravených vzorkách a prepočet na percentuálnu účinnosť odstránenia sledovaných parametrov pre 5 dňový experiment s vodou z drenážnej nádrže.

Vzorky:

- PK-1 nefiltrovaná, okyslená na mieste, potom prefiltrovaná
- PK-2 ihneď filtrovaná na 0,45 m, okyslená
- PK-3 ihneď filtrovaná na 0,2 m, okyslená
- PK-4 sedimentovaná 5 dní, prefiltrovaná na 0,45 m, okyslená
- PK-5 prevzdušňovaná 1 deň, prefiltrovaná na 0,45 m, okyslená
- PK-6 prevzdušňovaná 5 dní, prefiltrovaná na 0,45 m, okyslená

	Al	Fe	Mn	Sb	As	Zn
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
<b>PK-1</b>	2,17	2,67	0,55	0,41	1,56	0,15
<b>PK-2</b>	0,03	0,60	0,49	0,39	1,07	0,02
<b>PK-3</b>	0,03	0,39	0,50	0,39	1,04	0,04
<b>PK-4</b>	0,04	0,00	0,41	0,39	0,86	0,01
<b>PK-5</b>	0,06	0,00	0,37	0,41	1,02	0,00
<b>PK-6</b>	0,05	0,00	0,06	0,41	0,89	0,00

	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<b>PK-1</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>PK-2</b>	98,81	77,37	10,79	5,73	31,13	87,01
<b>PK-3</b>	98,61	85,23	10,09	5,66	33,24	76,27
<b>PK-4</b>	98,08	100,00	25,05	5,36	44,88	92,13
<b>PK-5</b>	97,14	100,00	33,20	1,35	34,68	98,70
<b>PK-6</b>	97,90	100,00	89,66	1,50	43,11	98,97

## Záver

Z tohto dôvodu bolo navrhnuté a zapracované do aktualizácie návrhu sanácie danej lokality (pôvodný návrh je uvedený v správe Schwarz et al., 2018), za účelom zvýšenia účinnosti sanačných opatrení, do systému vybudovaných prevzdušňovacích hrádzí a mokradí zaradiť aj nádrže s odpadovým železom. Odpadové Fe<sup>0</sup> by dodávalo vplyvom oxidácie a vzniku oxidov a oxyhydroxidov Fe na svojom povrchu do systému dostatok Fe a umožňovalo by aj zvyšku rozpustených potenciálne toxických prvkov – hlavne Sb a As – naviazať sa ich povrch a následne umožnilo ich sedimentáciu v pevnej minerálnej fáze. Navrhujeme odpadové Fe<sup>0</sup> umiestniť v gabiónových košoch do vybetónovaných kanálov. Najvhodnejšie poradie v systéme by bolo:

**prevzdušňovacia kaskáda → sedimentačná nádrž I. → nádrž s odpadovým Fe<sup>0</sup> → sedimentačná nádrž II. → sedimentačná a dočist'ovania mokrad'**

## Pod'akovanie

Práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci projektu APVV-17-0317 Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi a Grantu UK 135/2020.

Doplňkový geologický prieskum životného prostredia na predmetnej lokalite sa realizoval na základe Zmluvy o dielo medzi objednávateľom: Rudné bane, štátny podnik, (Banská Bystrica) a zhotoviteľom: skupina dodávateľov v zložení DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., DEKONTA a.s., MM REVITAL a. s., zo dňa 13.11.2019, ktorá nadobudla účinnosť dňa 20.11.2019.

## Použitá literatúra

- [1] CHOVAN, M. a kol, 2006: Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au, S ložiska Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia, ZS Prírodovedecká fakulta UK. Úloha aplikovaného výskumu MŠ SR. 225 str.
- [2] LALINSKÁ, B., 2009: Mineralogické a geochemické štúdium zdrojov kontaminácie a návrh na remediáciu na území opusteného Sb ložiska Pezinok - Kolársky vrch. Dizertačná práca. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie.
- [3] MAJZLAN, J., LALINSKÁ, B., CHOVAN M., JURKOVIČ L., MILOVSKÁ, S., GÖTTLICHER, J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71. s. 4206–4220
- [4] SCHWARZ, J., TUPÝ, P., MASIAR, R., ILKANIČ, A., JASOVSKÝ, Z., PONIŠT, ŠKARBA, R., ČERMÁK, P., ČERMÁKOVÁ, Z., 2018: Plán prác na odstránenie environmentálnej záťaže PK (017) / Pezinok - Rudné bane – odkaliská (SK/EZ/PK/656). ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica, 2018
- [5] TUPÝ, P., SCHWARZ, J., HOVORIČ, R., LICHÝ A. a kol., 2015 Prieskum environmentálnej záťaže Pezinok – oblasť rudných baní a starých banských diel, vrátane odkalísk (SK/EZ/PK/653, SK/EZ/PK/654, SK/EZ/PK/656). Záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia. ENVIGEO, a.s., Banská Bystrica.



# SANAČNÍ ZÁSAD NA LOKALITĚ HLAVNÍHO ZÁVODU SPOLEČNOSTI PARAMO, A.S.

**Petr Kubizňák**

*Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III, petr.kubiznak@ekomonitor.cz*

## Úvod

Za více jak stoletou výrobní činnost na území podniku dnešní akciové společnosti PARAMO, a.s. v Pardubicích docházelo průběžně ke kontaminaci horninového prostředí nesaturované i saturované zóny horninového prostředí ropnými látkami prakticky na celé ploše areálu. Tato skutečnost byla ověřena souborem průzkumných, vzorkovacích a analytických prací, realizovaných na území podniku a v jeho okolí v letech 1973 až 1988. Po zjištění rozsahu a míry kontaminace horninového prostředí byly postupně realizovány dílčí sanační práce, zaměřené především na podzemní vodu. V letech 1991 až 1992 byla vybudována soustava hydraulické ochrany podzemních vod HOPV, která je provozována doposud. V roce 2002 byla pro lokalitu zpracována analýza rizik, která identifikovala nejvíce rizikové ekologické zátěže v areálu hlavního závodu společnosti v Pardubicích.

V roce 2004 byla společnosti PARAMO, a.s. rozhodnutím ČIŽP OI Hradec Králové uložena realizace nápravných opatření. Nápravná opatření zahrnovala zpracování projektové dokumentace I. etapy sanace nejvíce kontaminovaných lokalit na území hlavního závodu společnosti prioritně s cílem zajištění hlavních ohnisků kontaminace stavebních konstrukcí a horninového prostředí v prostorech:

- Sklad olejů a aditiv (prostor „O“)
- **Surovinový žlab (prostor „P“)**
- **Staré koryto Jesenčanského potoka (prostor „S“)**
- Úložiště zaolejovaných kalů u podnikové ČOV (prostor „X“)

Cílem sanačních prací je odstranění škodlivých následků a rizik spojených s výskytem masivního množství ropných látek v nesaturované a v saturované zóně horninového prostředí a zabránění nežádoucího šíření kontaminace na bázi kolektoru podzemních vod mimo vlastní areál závodu.

Pro provedení prací byly stanoveny následující sanační limity v ukazateli NEL:

- Zeminy a stavební konstrukce
  - a. areál závodu 10 000 mg/kg
  - b. prostor skládek a okolí závodu 2 500 mg/kg
- Podzemní vody v areálu závodu odstranění fáze NEL

Součástí uložených opatření bylo i zabezpečení regenerace, doplnění a provozu systému hydraulické ochrany podzemních vod a tím v maximální možné míře eliminovat možnost nežádoucí migrace ropné kontaminace mimo vlastní areál závodu PARAMO. Po provedení sanačních prací etapy I. bude zpracována aktualizace analýzy rizik, na jejímž základě bude rozhodnuto o případné nutnosti pokračování sanace areálu hlavního závodu v rámci II. etapy sanace zájmového území

Projektová dokumentace nápravných opatření pro I. etapu sanačních prací byla zpracována v roce 2007, následně v roce 2012 byla aktualizována a rozdělena na 2 etapy - etapu I. A (zahrnující prostory „P“ a „S“) a etapu I. B (zahrnující prostory „O“ a „X“). Etapa sanačních prací I. A byla provedena v letech 2016-2020, etapa I. B dosud nebyla realizována.

## **Odstranění SEZ na lokalitě hlavního závodu společnosti PARAMO, a.s. Pardubice – etapa I. A**

Koncepce a náplň Etapy I. A nápravných opatření vedoucích k odstranění staré ekologické zátěže v areálu PARAMO a.s. byla následující:

### Surovinový žlab - sektor „P“:

- Odstranění kovových zásobníků a technologií, jejich základů. Demontáž železniční vlečky.
- Odtěžení kontaminovaných zemin v určeném sektoru (na ploše cca 5 020 m<sup>2</sup>) do úrovně hladiny podzemní vody (max. cca 3 m p.t.) a likvidaci vzniklých odpadů.
- Hutněný zásyp výkopové jámy, úprava pláně na niveletu okolního terénu, obnova vlečky.

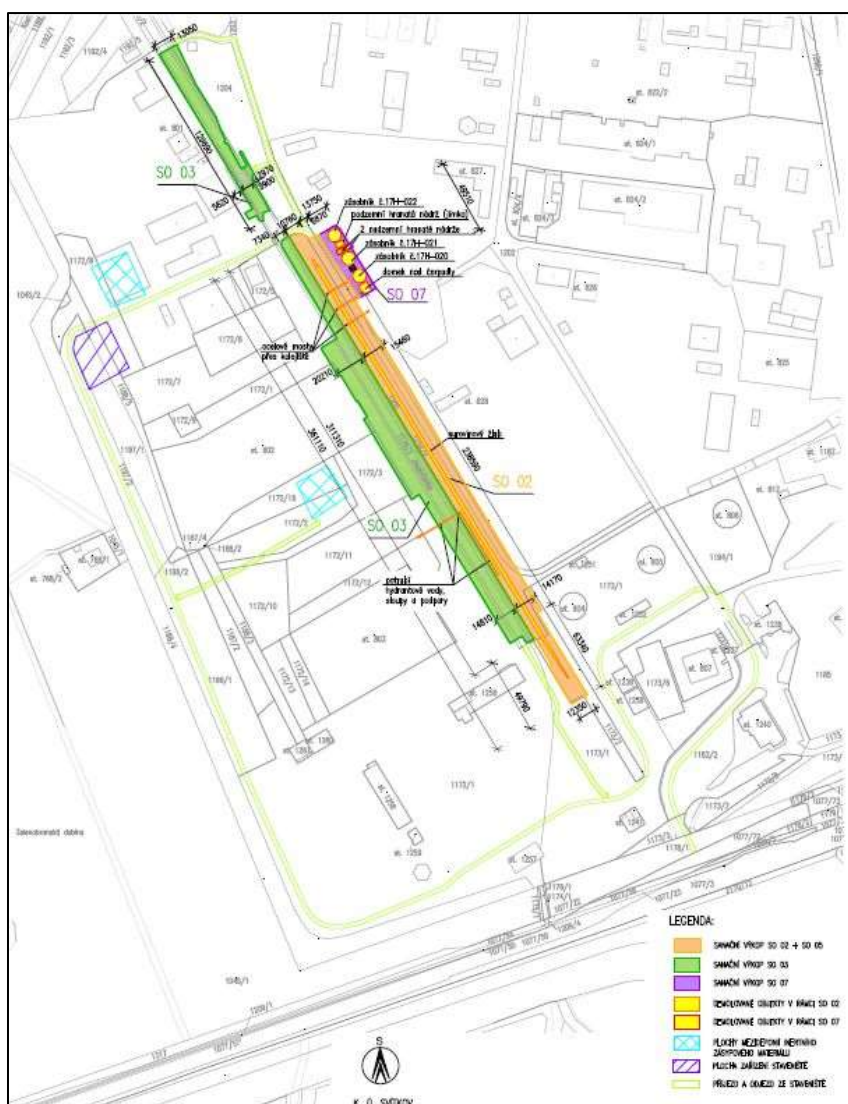
Sanace v sektoru „P“ byla organizačně rozčleněna na SO 02 (vlastní demolice objektu, odtěžení kontaminovaných podložních zemin), SO 05 (přeložky vlečkových kolejí, odtěžení kontaminovaných zemin) a SO 07 (odstranění zásobníků, odtěžení kontaminovaných zemin).

### Staré koryto Jesenčanského potoka - sektor „S“:

- Odtěžení kontaminovaných zemin v určeném sektoru (na ploše cca 5 395 m<sup>2</sup>) do úrovně dna bývalého koryta Jesenčanského potoka (max. cca 3 m p.t.) a likvidaci vzniklých odpadů.
- Stavebně sanační čerpání z výkopové jámy.
- Hutněný zásyp výkopové jámy, úprava pláně na niveletu okolního terénu.

Sanace v sektoru „S“ byla organizačně rozčleněna pouze na SO 03 (vlastní demolice objektu, odtěžení kontaminovaných podložních zemin).

Monitoring sanačních prací byl popsán ve stavebním objektu SO 10 Sanační a postsanační monitoring.



Obr. 1: Rozsah sanačních výkopů a demoličních prací

## Popis technického řešení sanačních prací v rámci etapy I. A

Sanační práce v rámci etapy I. A spočívaly v následujících krocích:

- Přípravné práce, vytyčení a zabezpečení staveniště.
- Demolice kolejiště, nadzemních částí zásobníků a rozvodů, demolice podzemních konstrukcí.
- Hydrogeologický a inženýrskogeologický průzkum lokality.
- Zpracováním Realizačního projektu a Změny závazku.
- Pyrotechnický průzkum a dohled v průběhu odtěžby.
- Selektivní odtěžba, deponování, odvoz a odstranění, případně využití vzniklých odpadů.
- Stavební čerpání vod ze stavebního výkopu a jejich přečištění na sanační jednotce.
- Zpětný zásyp inertními materiály a jejich hutnění na předem danou nivelitu.
- Sanační a postsanační monitoring, inženýring.
- Zpětná montáž kolejiště, zpracování závěrečné zprávy a doplnění databáze SEKM.

V rámci přípravných prací byla provedena rešerše dostupných materiálů o zájmovém prostoru, zejména o míře kontaminace horninového prostředí a podzemní vody. Rovněž byla provedena podrobná rekognoskace zájmového prostoru a zpracovány realizační projekty hydrogeologického a inženýrskogeologického průzkumu, pasport stavebních objektů. Pro řádné provedení pyrotechnického průzkumu bylo nutné před započítím veškerých prací snést kovové části kolejové svršku a zdemolovat nadzemní části zásobníků a technologických rozvodů ve stavebních objektech SO 02 a SO 07.

Před započítím průzkumných prací byl vypracován a schválen realizační projekt vedoucí k odstranění vlečky - SO 05 Vlečkové koleje, následně byl tento projekt předložen na Drážní úřad, kde bylo vydáno rozhodnutí povolení k odstranění vlečky. Po nabytí právní moci bylo přikročeno k započítí prací. Technické práce v rámci odstranění vlečky byly provedeny v listopadu a prosinci 2017.

Před samotným započítím prací schválených předsanačních doprůzkumů (hydrogeologického a inženýrskogeologického průzkumu) bylo nutné demontovat zásobníky a jejich viditelné technologické rozvody. Přítomnost zásobníků a rozvodů znemožňovala nejen řádný pyrotechnický průzkum, ale i vrtné práce prováděné v rámci průzkumů. Pro provedení těchto prací byl zpracován projekt odstranění staveb v rámci SO 02 surovinový žlab a SO 07 zásobníky, na jehož základě bylo vydáno povolení k odstranění stavby. Nejprve bylo provedeno čištění nádrží a trubních vedení. Vzniklý odpad charakteru ropného kalu byl odstraněn na koncovém zařízení. Před demolicemi proběhla instalace lešení a následně bylo provedeno odizolování nádrží. Technické demolice nádrží, jímek, konstrukcí a trubních vedení, byly provedeny v průběhu měsíce února a března 2018. Demolice se týkaly objektů 3 zásobníků (ocelové nádrže s průměrem 9,0 m a výškou 7,9 m osazené na cihlovém základu zalitým betonem), souvisejících technologických rozvodů a nádrží a surovinového žlabu. Potrubí před zásobníky a trubní vedení surovinového žlabu bylo demontováno, případně rozřezáno a průběžně očištěno. Ropný kal a produkty obsažené ve valné většině demontovaného potrubí byly zachytávány do jímek a následně předány k odstranění oprávněné osobě.



**Obr. 2:** Odstranění nadzemních zásobníků

Na konci roku 2017 a v průběhu prvního kvartálu roku 2018 byl proveden detailní hydrogeologický průzkum míry a rozsahu kontaminace v prostoru surovinového žlabu (prostor „P“) a starého koryta Jesenčanského potoka (prostor „S“). Dopřůzkum zahrnoval pyrotechnický průzkum, geofyzikální průzkum, odběry a analýzy vzorků zemín, stavebních konstrukcí a podzemních vod, vybudování nových HG vrtů a provedení HDZ s následným vyhodnocením výsledků provedených prací. V rámci dopřůzkumu byla potvrzena vysoká míra kontaminace stavebních konstrukcí a nesaturované zóny horninového prostředí i přítomnost volné fáze ropných uhlovodíků na hladině podzemní vody v zájmovém prostoru a byl navržen rozsah a způsob stavebně stavebně-sanačního čerpání. V prostoru starého koryta Jesenčanského potoka byly také identifikovány 2 laguny s odpadním produktem tuhého až polotekutého charakteru o celkovém objemu cca 500 m<sup>3</sup>.

Současně s hydrogeologickým průzkumem byl také proveden inženýrsko-geologický průzkum lokality. Ten zahrnoval provedení inženýrsko-geologických vrtů a penetračních sond, pasportizaci stavu exteriérů budov, nádrží a potrubních mostů, odběry vzorků pro provedení geotechnických laboratorních zkoušek a instalaci trigonometrických a nivelačních bodů. Na základě výsledků inženýrsko-geologického průzkumu bylo doporučeno oproti zadávací dokumentaci využít ke statickému zajištění sanačních výkopů kromě štětových stěn a svahování také metodu tryskové injektáže.

Na základě výsledků hydrogeologického a inženýrsko-geologického průzkumu byl zpracován realizační projekt nápravných opatření, v němž byly jejich výsledky zohledněny a zároveň zpracována změna závazku ze smlouvy zahrnující nové a nepředpokládané skutečnosti, zjištěné z průběhu průzkumných prací (zejména změna způsobu statického zajištění sanačních výkopů, odstranění lagun s odpadním produktem tuhého až polotekutého charakteru ze starého koryta Jesenčanského potoka a další dílčí změny). Tyto nové skutečnosti měly vliv na jednotlivé položky rozpočtu realizačního projektu a byly promítnuty v jednotlivých kapitolách změny závazku, nicméně veškeré změny rozpočtu byly řešeny mezipoložkovým přesunem a neměly vliv na celkovou cenu zakázky. Realizační projekt byl schválen v říjnu 2018 a následně změna závazku v listopadu 2018.



**Obr. 3:** Materiál z lagun s odpadním produktem

Po schválení realizační projektové dokumentace nápravných opatření, změny závazku ze smlouvy a vydání stavebního povolení (říjen 2018) byly na konci roku 2018 zahájeny vlastní sanační práce. Nejprve bylo v období listopadu 2018 až února 2019 provedeno statické zajištění budoucích sanačních výkopů a přilehlých objektů. Statické zajištění bylo provedeno kombinací svahování, štětových stěn a souvislých stěn ze sloupů tryskové injektáže. Po ukončení dílčích úseků a následné kontrole autorizovaným technikem započala postupná sanace nesaturované zóny v jednotlivých sektorech. Sanace nesaturované zóny spočívala zejména v selektivní odtěžbě kontaminovaných zemín a stavebních konstrukcí na základě výsledků průběžného sanačního monitoringu. Celkem bylo z lokality odvezeno téměř 58 tis. tun nadlimitně kontaminovaných zemín a stavebních konstrukcí. Veškeré tyto práce byly prováděny vždy až po provedení pyrotechnického průzkumu v daném sektoru a za průběžného pyrotechnického dohledu.

V průběhu odtěžby bylo prováděno stavebně-sanační čerpání podzemních vod z výkopů v jednotlivých sektorech. S ohledem na kontaminaci ropnými uhlovodíky v čerpaných podzemních vodách tato voda byla přes několik odsazovacích nádrží a odlučovačů ropných látek vedena do tlakových filtrů s aktivním uhlím a fibroilovou náplní. Následně byla voda vypouštěna přes zasakovací drenáž do horninového prostředí. Přebývající voda byla do vybudování drenáže vypouštěna do zaolejevané kanalizace nabyvatele. Celkem bylo v rámci sanačních prací přečištěno téměř 50 tis. m<sup>3</sup> podzemních vod.

Po provedení odtěžeb v jednotlivých sektorech a prokázání dosažení cílových parametrů nápravných opatření byl postupně prováděn hutněný zásyp sanačních výkopů podlimitně kontaminovanými zemínami a externě dodaným inertním materiálem a recyklátem. Svrchní části sanačních výkopů byly obnoveny na původní niveletu, případně navázáním na niveletu okolního terénu. Konečný povrch sanačních ploch byl urovnán a jako finální vrstva byla použita biologicky oživitelná zemina. Vlastní sanační práce byly ukončeny v červnu 2019.



**Obr. 4:** Provedení výkopových prací

V období září až listopadu 2019 byla provedena obnova železniční vlečky v prostoru sektoru „P“, zakončená kolaudačním souhlasem povolením užívání stavby dráhy – obnovy kolejiště vydaným Drážním úřadem. V červnu a červenci 2020 byla provedena obnova místní komunikace, odstraněné v průběhu výkopových prací. Tím byly v červenci 2020 ukončeny technické práce na lokalitě. Následně v srpnu 2020 byla zpracována Závěrečná zpráva ze sanačních prací a po jejím odsouhlasení a předání lokality v listopadu 2020 byla sanační práce v rámci etapy I. A na lokalitě ukončeny.

### **Zhodnocení výsledků sanačních prací**

Sanačním zásahem byly odstraněny prakticky veškeré kontaminanty z řešeného prostoru, který byl vymezený okrajovými liniemi technologických trubních rozvodů, používaných objektů včetně cyklicky plněných nádrží, místních komunikací a budov. V rámci odstraněných stavebních konstrukcí, železničního svršku a nadlimitně kontaminovaných zemin bylo odstraněno celkem téměř 1 390 t ropných uhlovodíků (kvantifikovaných jako NEL). K výše uvedené bilanci odstraněného kontaminantu je nutné dále připočítat celkem cca 1 240 t směsných ropných kalů deponovaných na lokalitě. Tento odpad byl obsažen v jímkách, nádržích, rozvodech a přímo v lagunách. Další nezanedbatelnou hodnotou v rámci bilancí odstraněných kontaminantů z lokality je odloučená fáze ropných látek v gravitačních odlučovačích, používaných při stavebních čerpání vod z výkopu. Souhrnná hodnota za období sanačně stavebního čerpání činí cca 7 m<sup>3</sup>. Celkově tedy bylo odstraněno z lokality cca 2 640 t ropných uhlovodíků.

V areálu hlavního závodu PARAMO, a.s. v Pardubicích se však nadále na většině jeho plochy vyskytuje volná fáze ropných látek na hladině podzemních vod a i v okolních vrtech sanačních ploch sanovaných v rámci etapy I. A se tato fáze ropných látek nacházela prakticky po celou dobu sanace. Tato volná fáze je zčerpávána v rámci provozu systému hydraulické ochrany podzemních vod. Na lokalitě také dosud zůstávají neodstraněna další významná ohniska kontaminace zejména v prostorech skladu olejů a aditiv (prostor „O“) a úložišti zaolejovaných kalů u podnikové ČOV (prostor „X“).

## SANACE NESATUROVANÉ ZÓNY STARÉ GALVANOVNY BÝVALÉHO PODNIKU JIHLAVAN, S. P.

**Dagmar Bartošová**

*Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III,  
e-mail: dagmar.bartosova@ekomonitor.cz*

### **Abstrakt**

Příspěvek popisuje nápravná opatření v prostoru staré galvanovny bývalého podniku Jihlavan, s.p., konkrétně demolici stavebních konstrukcí a sanaci nesaturované zóny horninového prostředí. Dominantními kontaminanty jsou těžké kovy, konkrétně chrom, chrom šestimocný, kadmium a olovo a chlorované uhlovodíky.

Galvanovna bývalého podniku Jihlavan, s. p. byla postavena v roce 1952 a provozována podnikem Jihlavan, s. p. do roku 1995, kdy část haly vyhořela. V galvanovně se provádělo elektrolytické pokovení součástek, konkrétně chromování, zinkování, kadmiování a mědění. Odpadní vody ze sociálních zařízení v galvanovně byly odváděny splaškovou kanalizační sítí. Technologické odpadní vody obsahující úkapy elektrolytů z galvanizačních van a oplachové vody byly vypouštěny na sníženou podlahu pod rošty a odtud kanalizací vedeny do neutralizační stanice. V neutralizační stanici byly odpadní vody zbaveny těžkých kovů jejich převedením na sraženiny. Zahuštěné kaly byly odváženy na likvidaci.

V roce 2010 budova galvanovny s přílehlými pozemky změnila majitele. Nový majitel zamýšlel galvanovnu rekonstruovat na skladové prostory. Při vyřizování stavebního povolení bylo překvapením nejen zjištění, že na lokalitě se nachází stará ekologická zátěž, ale především existence rozhodnutí ČIŽP z roku 1995, kterým byla předchůdci uložena nápravná opatření. Nápravná opatření byla specifikována jako sanace půdy a podzemních vod tak, aby nedocházelo k dalšímu rozšiřování znečištění způsobeného provozem galvanovny. S ohledem na rozsah znečištění a nemalé finanční náklady na sanační práce byla naráz přestavba budovy galvanovny na skladové prostory v nedohlednu.

V říjnu 2016 byla zpracována společností Čistá příroda východních Čech o.p.s. Analýza rizik kontaminace způsobené provozem staré galvanovny bývalého podniku Jihlavan, s.p., která zhodnotila aktuální míru kontaminace způsobené provozem bývalé galvanovny podniku Jihlavan, s.p. na okolní ekosystémy a zdraví lidí. Předmětem prací bylo mimo jiné provedení průzkumných prací za účelem doplnění informací o stávajícím rozsahu znečištění stavebních materiálů, zemin, půdního vzduchu, sedimentů, podzemních a povrchových vod a o preferenčních cestách šíření kontaminantů a dále pak určení rizik shrnující výsledky průzkumných prací s vyhodnocením reálných rizik v souvislosti s existencí znečištění stavebních konstrukcí, saturované i nesaturované zóny horninového prostředí. Součástí vyhodnocení bylo rovněž posouzení závažnosti znečištění včetně variant nápravných opatření. Analýza rizik prokázala kontaminaci stavebních konstrukcí a zemin těžkými kovy, především chromem, chromem šestimocným, olovem a kadmium. Bylo zjištěno, že podzemní voda v areálu bývalé galvanovny a jejím okolí je kontaminována chlorovanými uhlovodíky (CIU), přičemž převažující složkou je trichlorethylen (TCE). Plošný rozsah kontaminace korespondoval s historickým využitím technologických procesů (chromovna, eloxovna, zinkovna, lakovna, odmašťovna atd.) a provedenými průzkumnými pracemi bylo prokázáno, že zdrojem znečištění je vlastní objekt bývalé galvanovny a vznik staré ekologické zátěže souvisí s historickým dlouhodobým provozem galvanovny. Analýzou rizik byly identifikovány varianty nápravných opatření, z nichž byly dvě zhodnoceny jako potenciálně vhodné. Jednalo se o variantu imobilizace polutantů v kombinaci s ochranným sanačním čerpáním a dále o komplexní variantu nápravných opatření spočívající v odstranění bývalé galvanovny jakožto primárního zdroje znečištění, odtěžení kontaminovaných zemin v podloží a provozování ventingu a sanačního čerpání s doplňkovými podpůrnými sanačními metodami.

V návaznosti na závěry Analýzy rizik (říjen 2016) byla v prosinci 2016 vypracovaná Studie proveditelnosti nápravných opatření, která byla podkladem pro odpovědný konečný výběr varianty nápravného opatření k realizaci. Jako neoptimálnější byla Studií proveditelnosti vyhodnocena varianta komplexního sanačního zásahu, která povede k odstranění ekologické zátěže na lokalitě, eliminaci rizik z této zátěže vyplývající a dosažení souladu s platnou legislativou.

Optimální varianta sanace byla rozpracována v projektové dokumentaci, která byla podkladem pro žádost o poskytnutí dotace Operačního programu životní prostředí. Dotace byla žadateli poskytnuta a výběrovým řízením byla dodavatelem sanace zasmluvněna „Společnost VZE-AQT“, kde vedoucím účastníkem společnosti je společnost Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o. Chrudim a účastníkem společnosti je Aquatest, a.s.

Realizační dokumentace původně vypracovaná v listopadu 2019 byla aktualizovaná v květnu 2020.

**Princip nápravných opatření** spočívá v systému sanačních technologií kombinovaných tak, aby bylo možno efektivně eliminovat nadlimitně kontaminované stavební konstrukce a především horninové prostředí. Navrženo je provedení následujících kroků:

- Přípravné práce
- Odstranění kontaminovaných stavebních konstrukcí
  - Sanační doprůzkum
  - Demolice objektu galvanovny
- Sanace nesaturované zóny
  - Sanační doprůzkum
  - Odtěžení a odstranění kontaminovaných zemín
  - Venting
- Sanace saturované zóny
  - Sanační doprůzkum
  - Geochemická bariera
  - Sanační čerpání ze svrchní části horninového prostředí
  - Technologie reduktivní dechlorace
- Monitoring
  - Sanační monitoring
- AAR zpracovaná v závěru sanačních opatření nezávislým subjektem na zhotoviteli sanačních prací

### **Demolice budovy galvanovny**

Vlastní technické sanační práce byly zahájeny po vydání příslušných legislativních povolení (stanoviska k realizační dokumentaci, souhlas s odstraněním stavby atd.) a následně po přípravě staveniště dne 15.6.2020 sanačním doprůzkumem a demolicí objektu galvanovny.

Objekt bývalé galvanovny, který byl tvořený železobetonovým montovaným skeletem o půdorysných rozměrech 55 x 36,55 m, byl demolován. Objekt byl založen na železobetonových monolitických patkách o rozměru 2400 x 2400 mm a tl. 1000 mm. Základové patky byly na úrovni -2,2 m v prostoru jednopodlažní části objektu a -4,955 m v prostoru podsklepené části objektu. Vnitřní nosné a nenosné zdivo v prostoru jednopodlažní části objektu bylo před zahájením demoličních prací vybouráno a uloženo na hromadách v přízemí původní galvanovny. Výplně otvorů byly dřevěné (okna, dveře), ocelové (vrata) a sklobetonové. Světlíky byly ocelové. Otvory v obvodových stěnách byly z větší části zazděny vybouranými plnými cihlami pro tl. zdiva 300 mm. Ocelové světlíky nad jednopodlažní částí objektu byly odstraněny. Podlahové konstrukce byly betonové tl. min. 200 mm vyztužené ocelovými výztužnými sítěmi. Stropy nad suterénem byly betonové tl. 250 mm bez původních nášlapných vrstev. Na západním průčelí objektu se nacházela zastřešená nákladová rampa.



Odstranění objektu bývalé galvanovny bylo prováděno postupným rozebíráním jednotlivých stavebních prvků a konstrukcí.

- odstranění klempířských a zámečnických konstrukcí,
- odstranění střešního pláště ve skladbě živičná krytina + tepelná izolace z plastických hmot tl. cca 100 mm,
- odstranění výplní otvorů ze dřeva a skleněných tvárnic,
- vybourání vnitřních nenosných a výplňových konstrukcí z plných cihel. Tato část je z větší části provedena viz hromady kontaminované stavební suti v prostoru přízemí bývalé galvanovny. Zděné konstrukce zajišťující stabilitu železobetonové nosné konstrukce byly vybourány až s konstrukcemi, které zajišťují,
- vybourání vnějších výplňových konstrukcí z plných cihel pro tl. zdiva 300 a 450 mm,
- demontáž střešních žebírkových panelů,
- demontáž střešních vazníků,
- odstranění sloupů v prostoru 1 NP,
- vybourání stropů nad podsklepenou částí galvanovny a vybourání železobetonových podlah 1. NP,
- vybourání základových patek a základových prahů za současného provádění zemních prací,
- dokončení zemních prací.

Velkoobjemové konstrukce ze železobetonu byly na staveništi děleny na menší části z důvodu přepravy k další likvidaci se separací ocelové výztuže a uložení na skládkách odpovídající kategorie podle zjištěné kontaminace. Před zahájením bouracích a zemních prací bylo provedeno vytýčení všech stávajících podzemních vedení.

#### Sanační odtěžba

Sanační výkopy v prostoru bývalé galvanovny a přilehlých pozemcích byly provedeny v závislosti na výsledcích sanačního monitoringu a uložení zvětralínového pláště skalního masivu do hloubky cca 3 - 4 m. Stěny sanačního výkopu byly jištěny mikrozáporovým pažením. Vybouraný materiál byl průběžně tříděn a odvážen k odstranění nebo využití. Celkový objem sanační odtěžby je projektován ve výši 9 600 m<sup>3</sup>.

**Tabulka 1:** Přehled materiálů vzniklých při zemních a demoličních pracích během realizace nápravných opatření

kód odpadu	kat. odpadu	název odpadu	množství (t)
17 05 03	N	Zemina a kamení obsahující nebezpečné látky	13 440
17 01 06	N	Směsi nebo oddělené frakce betonu, cihel, tašek a keramických výrobků obsahující nebezpečné látky	3 517,5
17 09 03	N	Jiné stavební a demoliční odpady včetně směsných a stavebních demoličních odpadů obsahující nebezpečné látky	20
17 09 04	O	Směsné stavební a demoliční odpady neuvedené pod čísly 17 09 01, 17 09 02 a 17 09 03	40
17 01 07	O	Směsi nebo oddělené frakce betonu, cihel, tašek a keramických výrobků neuvedené pod kódem 17 01 06	1 755
<b>Odpady celkem</b>			<b>18 772,5</b>

## **Venting**

Venting bude použit jako nosná sanační metoda pro dekontaminaci svrchní části skalního masívu, kde lze očekávat značně vysokou kontaminaci CIU. Předpokládaná instalace ventingových polí je v prostoru odmašťovny, pračky, lakovny a v okolí vrtu HJ-8. Ventingové pole bylo vybudováno v místech indikované masivní kontaminace zvětralinového pláště CIU. Bylo provedeno 42 ks vrtů. Součástí ventingových polí budou i čerpací vrty, jejichž účelem bude snižování hladiny podzemních vod po dobu provozu ventingu, a tím i zpřístupnění svrchní části kolektoru pro venting. Reálně udržitelné zaklesnutí hladiny podzemních vod, dle orientačních čerpacích zkoušek, hydrokarotáže a lokalizace území je cca 4 m při jímání 2 l/s podzemní vody.

Odstup ventingových vrtů je projektován v síti 4 m, přičemž při očištění povrchu skalního masívu budou vyhodnoceny zóny se stopami silnějšího zvětrání nebo indiciemi přítomnosti puklinových systémů. Vrty budou vystrojeny v celém svém profilu ocelovou perforovanou pažnicí. Nezbytné je zatěsnění povrchu ventingových polí před finálním zavezením sanačních výkopů, aby bylo zabráněno jímání vzduchu z nadloží. Pro odtěsnění nadloží postačuje 0,5 m mocná ztuhlejší poloha jílovitých zemin s přesahem 4 m od kontury ventingového pole. Před zavezením výkopu byly ventingové vrty napojeny na svodná potrubí.

Venting bude řízen na základě bilance extrahované kontaminace. Účelem zásahu je dosažení co největšího odstranění kontaminace z nesaturované zóny a svrchní části saturované zóny osušené sanačním čerpáním. Z tohoto důvodu nebyly stanoveny pracovní koncentrační limity, ale limity bilanční. Je navrženo odstavení technologie po poklesu extrahované kontaminace pod 5 % množství odloučeného produktu dosaženého na počátku sanačního zásahu.

Sanace saturované zóny horninového prostředí bude realizována metodou sanačního čerpání, dekontaminace a zasakování dekontaminované vody a následně aplikací částic nanoželeza do ohnisek kontaminace. Současně bude provozována geochemická bariéra.

## **Použitá literatura**

- [1] VANČURA, P., BARTOŠOVÁ, D. (2020): Sanace staré galvanovny bývalého podniku Jihlavan, s.p. Realizační dokumentace, Vodní zdroje Ekomonitor Chrudim.

# SANACE SATUROVANÉ ZÓNY V OBLASTI STARÉ GALVANOVNY BÝVALÉHO PODNIKU JIHLAVAN, S. P.

**Vendula Cencerová**

*MEGA a.s. Drahojlova 1452/54, 190 00 Praha 9, e-mail: vendula.cencerova@mega.cz*

## **Abstrakt**

Saturovaná zóna v prostoru staré galvanovny bývalého státního podniku Jihlavan je masivně kontaminovaná CIU, převážně PCE a TCE a šestimocným chromem. Znečištění je na lokalitě způsobené dvěma různými zdroji, z nichž v jednom převažuje PCE a ve druhém TCE. Ohnisko PCE je pravděpodobně umístěno severně od sanovaného areálu a zdrojem TCE je prostor bývalé galvanovny. Z tohoto důvodu je zde navržený specifický způsob sanace, který kombinuje standardní a moderní sanační metody. Sanace saturované zóny je v ohnisku řešena sanačním čerpáním, ventingem a aplikací suspenze nanoželeza do hlavních ohnisek. Okraje areálu jsou navíc ohraničeny dvěma reaktivními geochemickými bariérami, které tvoří důležitý sanační a současně ochranný prvek.

## **Klíčová slova:**

Sanace saturované zóny, inovační sanační metody, elektroredukce, geochemická bariéra, halogenované kontaminanty

## **Úvod**

Cílem sanace staré galvanovny bývalého státního podniku Jihlavan je odstranění znečištění chlorovanými uhlovodíky a těžkými kovy ze stavebních konstrukcí a z nesaturované a saturované zóny horninového prostředí, které se v prostoru budovy galvanovny a v jejím blízkém okolí kumulovalo od roku 1952. Na lokalitě již proběhla kompletní odtěžba kontaminovaných stavebních konstrukcí a svrchní nezpevněné části nesaturované zóny. V současnosti probíhá instalace ventingového pole, neutralizační stanice a ukončují se vrtné práce na jižní geochemické bariéře. Společnost MEGA a.s. realizuje jako subdodavatelská firma sanaci saturované zóny, která bude probíhat souběžně třemi různými způsoby dle typu znečištění a umístění v kontaminačním mraku.

## **Geologické a hydrogeologické poměry**

Zájmová oblast náleží do hydrogeologického rajónu 655, který je budován horninami Strážeckého moldanubika a obecně se vyznačuje puklinovou propustností, nízkou transmisivitou, mineralizací 0,3-1 g/l a volnou hladinou podzemní vody. Převažující horninou v moldanubiku jsou ruly (případně migmatizované ruly až migmatity). Vrtnými pracemi byly na lokalitě zastiženy migmatity Strážeckého moldanubika. Migmatity jsou směrem do nadloží zvětralé a přechází do souvislé vrstvy hnědé hlíny a antropogenních navážek o mocnosti 2-4 m. Během sanačních odtěžeb kontaminovaných konstrukcí a podložních zemín těžkými kovy byly na lokalitě původní hlíny téměř kompletně odtěženy až na zvětralé skalní podloží. Hladina podzemní vody se ve výkopové jámě nyní pohybuje přibližně v úrovni 3 m pod terénem.

## **Rozsah kontaminace horninového prostředí**

V průzkumu z roku 2016 bylo zjištěno, že ve vzorcích stavebních konstrukcí překročila koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  v sušině hodnotu indikátoru MP MŽP až 1226krát, ve výluhu až  $2 \times 10^7$  a koncentrace celkového chromu překročila přípustné hodnoty 34násobně. Monitoringem v roce 2021 byly zastiženy koncentrace celkového chromu v podzemní vodě pod hlavním ohniskem až 37 mg/l a koncentrace CIU v podzemní vodě dosahovali v některých vrtech hodnot až 60 mg/l s převážným zastoupením TCE.

## **Popis způsobu sanace**

Prvním sanačním zásahem do saturované zóny byla tlaková aplikace suspenze 500 kg nanoželeza, za účelem zabránění masivnímu rozvlečení kontaminace těžkými kovy z nesaturované do saturované zóny v prostoru, kde bylo hlavní ohnisko kontaminace těžkými kovy (především Cr), a to pod bývalými provozy chromovny, eloxovny a zinkovny. Bylo provedeno 33 šestimetrových návrtů cca 2 m pod hladinu podzemní vody v pravidelné síti v ploše cca 50 x 10 m. Vrtnými pracemi byl zastižen

rozsáhlý systém puklin, který tvoří preferenční cesty pro proudění podzemní vody a s tím spojený pohyb kontaminace saturovanou zónou. Cílem bylo prosycení těchto puklinových zón a makroskopicky kontaminovaných partií skalního podloží suspenzí, a proto proběhla aplikace ve třech etapách, pokaždé v několika denních intervalech.

Samotné aplikaci předcházela série laboratorních testů s podzemní vodou odebranou z lokality, které byly provedeny v laboratořích na Technické univerzitě v Liberci. Laboratorní testy byly cíleny na výběr nejvhodnějšího typu nanoželeza (nZVI), za účelem redukce CIU a současně stabilizace těžkých kovů. Byly uvažovány dva typy nanoželeza, nZVI se sulfidickou povrchovou úpravou (NANOFER 25DS) a NANOFER STAR od dodavatele Nanoiron, s.r.o. Po vyhodnocení série testů, byl pro aplikaci vybrán NANOFER 25DS, přičemž rozdíl v použitých produktech nZVI je v povrchové úpravě nanočástic. NANOFER 25DS má povrchovou anorganickou sulfidickou slupku, která zvyšuje reaktivitu železa.



**Obr.1.:** a) realizace návrtů, b) tlaková aplikace suspenze nanoželeza.

V ohnisku a jeho širším okolí bude následně podpořená technologie reduktivní dehalogenace mikrobiologickou asistencí dotací sanačního činidla v podobě směsi laktátu sodného a železa, které podpoří rozvoj sulfát a železo redukujících bakterií. Tímto způsobem bude dehalogenace podpořena v několika kolech přímo v prostoru speciálně upraveného ventingového pole, které bude pro tyto účely vždy dočasně odstavené.

Dalším sanačním a současně ochranným prvkem na lokalitě bude provoz dvou injektovaných geochemických reaktivních bariér na nátokové (severní) a odtokové (jiho-západní) straně v oblasti odstraněné budovy galvanovny. Tyto geobariéry vytvoří zónu s odlišnými chemicko-fyzikálními podmínkami a zároveň neovlivní hydraulické poměry protékající podzemní vody. Bariéry budou sloužit také jako pojistný prvek pro zabránění dalšího šíření kontaminace podzemními vodami do přilehlé obytné zástavby a dále za hranice zájmového území. Účinnost a životnost geochemických reaktivních bariér bude podpořena působením elektrického proudu. Celý systém bude nepřetržitě online monitorován a vzdáleně řízen, což zásadně zvýší jeho efektivitu a účinnost.

### **Poděkování**

Tato práce byla realizována za podpory Technologické agentury ČR v rámci výzkumného projektu TH03030374 „Pokročilé real-time řízení sanačních technologií“

Speciálně bych na tomto místě chtěla poděkovat RNDr. Jaroslavu Hrabalovi, otci elektrogeochemie a zastánci inovativního a individuálního přístupu ke každé kontaminované lokalitě za jeho celoživotní přínos tomuto oboru, za spojování lidí napříč různými obory a za lásku, s jakou se celý život tomuto oboru věnoval.

### **Použitá literatura**

- [1] HRABAL J., NOSEK J. (2014): Použití elektrického proudu k sanaci lokalit kontaminovaných organickými látkami. Závěrečná zpráva projektu TAČR TA01021304. MEGA a.s., Stráž Pod Ralskem.
- [2] VANČURA, P., BARTOŠOVÁ, D. (2020): Sanace staré galvanovny bývalého podniku Jihlavan, s.p. Realizační dokumentace, Vodní zdroje Ekomonitor Chrudim.

# ZPRACOVÁNÍ ANALÝZY RIZIK PRO BÝVALÉ SKLÁDKY ODPADŮ V K. Ú. BUDISLAV

**Marián Petrák**

*Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III, marian.petrak@ekomonitor.cz*

## **Úvod**

V předkládaném příspěvku prezentujeme kompletní výsledky průzkumných prací a analýzy rizik potenciálně kontaminovaného území bývalé skládky odpadů v k. ú. Budislav. Analýza rizik byla zpracována v souladu se zadávací dokumentací a podmínkami Operačního programu Životní prostředí. Rozsah a technické průzkumné práce vycházely ze schválené z projektové dokumentace [1] k žádosti o dotaci z OPŽP z podporované prioritní osy 3 „Odpady a materiálové toky, ekologické zátěže a rizika“, cíl 3.4. „Dokončit inventarizaci a odstranit staré ekologické zátěže“. Zájmovou lokalitou je část území jižně od intravilánu obce Budislav u Tábora, kde docházelo od r. 1960 do r. 1980 k ukládání popílku, průmyslového odpadu a komunálního odpadu. Skládkováno bylo v několika sektorech, historicky nesly označení jako skládky Budislav I, II a III a skládka TKO (dříve označované jako PDO tj. popeloviny a domovní odpad). Odpady byly ukládány do dvou terénních depresí za obcí, které sloužily k těžbě vátých písků. Tyto jsou dnes zcela zaplněny odpadem a jsou víceméně zarovnané s okolním terénem nevelkou vrstvou původně úrodné zeminy. Prostor skládek I, III a TKO leží po levé straně, skládka II po pravé straně silnice Budislav - Katov. Napříč skládkou III je vedena zpevněná komunikace. Celková rozloha území s uloženými odpady činí odhadem cca 90-100 tis. m<sup>2</sup>. Dle územního plánu a informací vedení obce Budislav je v předmětném území plánována výstavba silniční přeložky II/135. Tato přeložka by měla vést přes dotčenou skládku II a III v jihozápadní části území obce Budislav. Průzkumné území tvořilo 48 pozemků převážně se zemědělským využitím.

## **Provedené práce**

Vlastní průzkum a monitoring složek životního prostředí probíhal v období 05/2019 až 08/2020. Pro situování průzkumných děl, konturaci skládek a mocností skládkových těles byl proveden poměrně rozsáhlý plošný geofyzikální průzkum, který postihnul předpokládanou skládkovou plochu přibližně 150 tis. m<sup>2</sup>, celková metráž profilů DOP (profily P1 až P7) dosáhla délku 3 370 m, celkový počet profilů 30, celková dosažená metráž měřených profilů byla 6 770 m. Průzkumné, terénní a vzorkovací práce byly prováděny v souladu s platnými metodickými postupy pro průzkum kontaminovaného území [3, 4, 5].

## **Vrtné práce**

Dle projektu byly provedeno celkem 95 ks nevystrojených sond (max. hloubka 5,5 m) v prostorech jednotlivých skládek I., II., III. a částečně TKO. Dále byly provedeno celkem 21 hg monitorovacích vrtů (8 ks hloubky 10 m, 10 ks hloubky 15 m, 3 ks hloubky 30 m) Dle zastižených podmínek byly vrtnými pracemi ověřeny popílky, antropogenní navážky, zeminy, zvětralé skalní podloží v prostoru skládkových těles. Během vrtných prací (Obrázek č. 3A) byly průběžně dokumentovány a vzorkovány výnosy jádra závrtů. Místa vrtů byla geodeticky zaměřena, dle místních podmínek byla místa upřesněna v terénu.

## **Vzorkování matric, režimní monitoring**

Celkem bylo z mělkých nevystrojených sond odebráno celkem 120 ks vzorků zemin na laboratorní rozbor (TOC, As, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn, Cd, B, V, Ba, Be, Co, Ni, fenoly, kyanidy celkové, C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>). Z vybraných horizontů a sond bylo dále odebráno celkem 50 ks vzorků na širší analytický rozbor (PAU, EOX, CIU, BTEX, PCB). Z nevystrojených sond byly dále odebrány směsné vzorky (6 ks) skládkových popílků pro stanovení třídy vyluhovatelnosti dle vyhlášky č. 294/2005, Sb. dle Tabulky č. 2.1. - Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti.

Odběry vzorků podzemních vod byly provedeny z nově provedených i ze stávajících monitorovacích vrtů na plochách skládek, z domovních studní kolem skládek. Celkem byly provedeny 3 selektivní vzorkovací cykly, celkem 83 vzorků podzemních vod. Vzorky podzemních vod byly podrobeny laboratornímu rozboru v rozsahu: pH, vodivost, mineralizace, Fe, Mn, amonné ionty, dusičnany,

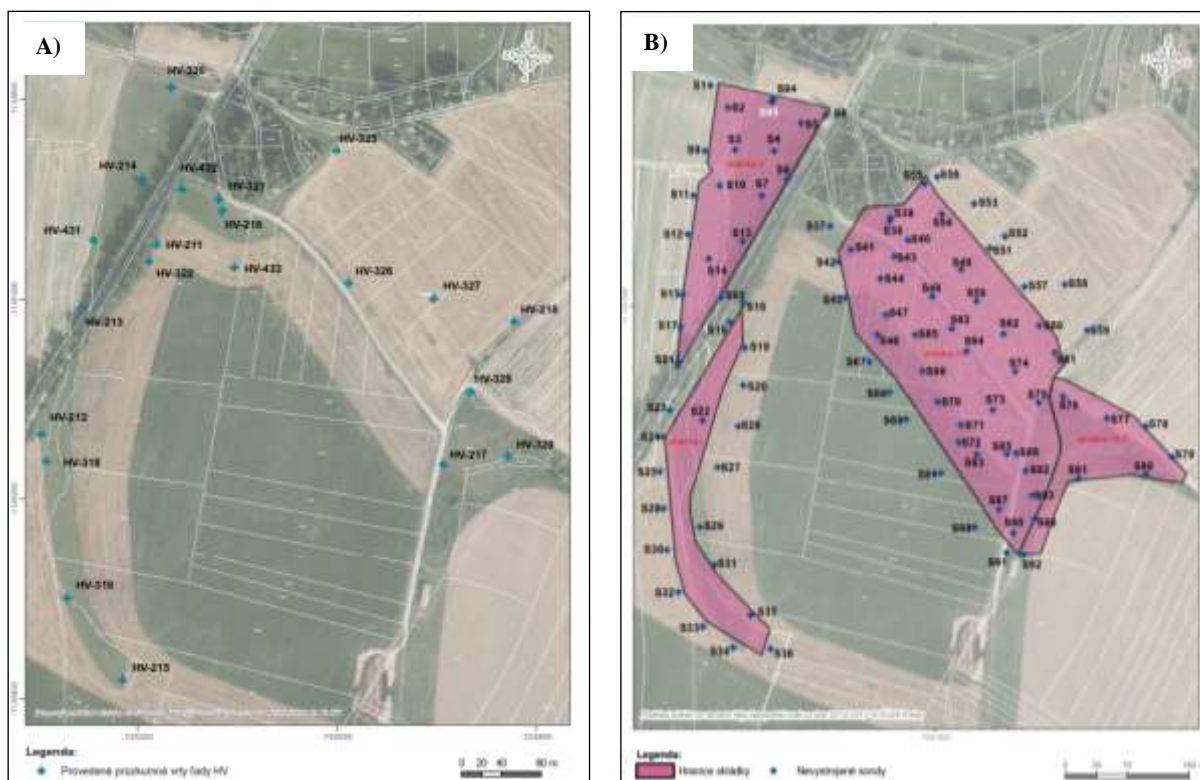
dusitany, chloridy, sírany, fluoridy, TOC, tenzidy anion., kyanidy volné, Cd, B, As, Cu, Cr<sub>celk.</sub>, Hg, Pb, Ni, Zn, V, Ba, Be, Co, Al, NEL, C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, fenoly, CHSK<sub>Cr.</sub>, na vybraných S<sub>sulf.</sub>, CIU, PAU, PCB. A také ekotoxicita a organochlorované pesticidy.

Na osmi profilech přilehlé vodoteče (celkem 16 ks) a drenážním systému skládkových těles (celkem 12 ks) bylo v rámci 2 kolového cyklu odebrány a stanoveny vytipované kontaminanty a ukazatele v rozsahu: teplota, pH, BSK5, CHSK<sub>Cr.</sub>, Fe, Mn, amoniakální dusík, dusičnanový dusík, P celk., chloridy, sírany, fenoly jednosytné, C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, kyanidy, B, Hg, Cd, Pb, As, Cu, Cr<sub>celk.</sub>, Ni, Zn, V, Se, Ba, Be, Co, na vybraných také CIU, PAU, PCB, organochlorované pesticidy.

Vzorky dnových sedimentů byly odebírány z povrchové vodoteče vytékající z jezírka pod skládkou a z povrchové vodoteče Černovického potoka v rozsahu: TOC, As, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn, Cd, B, V, Ba, Be, Co, Ni, fenoly, kyanidy celkové, C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>.

S ohledem na charakter předpokládaného znečištění a vlastnost některých polutantů akumulovat se v živých organismech byl proveden rozbor rybího masa z ryby odlovené v rybníku Pokoj. Odběr vzorku kapřího masa byl proveden vlastníkem rybníka společností Rybářství Třeboň a.s. Rozbor rybí svaloviny byl proveden v rozsahu: As, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn, Cd, B, V, Ba, Be, Co, Ni, fenoly, kyanidy celkové, C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, PAU, PCB a organochlorované pesticidy.

Na vystrojených monitorovacích vrtech, vybraných domovních studnách, povrchových tocích a nádržích proběhla 4 kola režimního monitoringu. Monitorovací systém zahrnoval staré i nově provedené monitorovací vrty, vybrané šachty odvodňovacího systému skládek, nejbližší domovní studny (pod skládkou, po směru proudění podzemní vody) a 2 určené profily na Černovickém potoce (nad skládkou a pod skládkou). Celkem bylo měřeno 43 monitorovacích objektů (21 nových vrtů, 12 starých vrtů, 6 šachet, 2 domovní studny, 2 profily na toku).



**Obr. 1:** A) umístění vystrojených monitorovacích hydrogeologických vrtů řady HV, B) Umístění nevystrojených sond S-1 až S-95 v prostoru skládek I., II., III. a TKO.

## Výsledky

Maximální mocnosti skládkového materiálu a kvartérních sedimentů 7–9 m, průměrná mocnost skládky je kolem 5 m. V polohách, které zasahují mimo skládky, je mocnost kvartérních sedimentů 1,5–2 m, tzn. skutečná mocnost skládky je zřejmě o tuto hodnotu nižší. Dle zastižených podmínek byly vrtnými pracemi ověřeny popílků, antropogenní navážky, zeminy, zvětralé skalní podloží v prostoru skládkových těles. Z důvodu velkého rozsahu chemických analýz neuvádíme výsledky v tabelární podobě. Uvádíme zde pouze bilanci hlavních identifikovaných kontaminantů v nesaturované zóně horninového prostředí

Mocnost nesaturované zóny je odhadem 3,0 m v hloubkové úrovni 1,0 – 4,0 m (hlavní část popílků). Objem materiálu pro jednotlivé skládky je uveden v následující tabulce č. 1. Měrná hmotnost zeminy byla určena na cca 1 200 kg/m<sup>3</sup>.

**Tabulka 1:** Bilance kontaminantů v nesaturované zóně

Kontaminant	Arsen	C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	vanad	kobalt	PCB	BTEX
C <sub>suš</sub> (mg/kg)	34,7	283	163,1	20,4	0,094	0,19
<b>Objem kontaminované zeminy (m<sup>3</sup>)</b>						
skládky I	36 000					
skládky II	33 000					
skládky III	150 000					
Měrná hmotnost (kg/m <sup>3</sup> )	1 200	1 200	1 200	1 200	1 200	1 200
skládky I	1 499 kg	12 225 kg	7 045 kg	881 kg	4 kg	8 kg
skládky II	6 246 kg	50 940 kg	29 358 kg	3 672 kg	17 kg	34 kg
skládky III	4 580 kg	3 735 kg	2 152 kg	269 kg	1 kg	2,5 kg
<b>Celkem</b>	<b>12 325 kg</b>	<b>66 900 kg</b>	<b>38 555 kg</b>	<b>4822 kg</b>	<b>22 kg</b>	<b>44,5 kg</b>

Provedené analýzy potvrdily nadlimitní koncentrace arsenu (301 mg/kg, S-39, hl. 3,0-5,0 m), vanadu (302,5 mg/kg, S-44, hl. 2,5-5,0 m), ojediněle kobaltu (35,6 mg/kg, S-55, hl. 1,0-3,0 m) a také uhlovodíků C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> (až 2 230 mg/kg, S-93, hl. 4,0-5,5 m) a arsen (až 101 mg/kg, S-16, hl. 1,0-2,0 m). Na základě porovnání dosažených výsledků složení zemin a stavebních konstrukcí do hloubky 5,0-5,5 m můžeme hodnotit, že na lokalitě jsou přítomny kontaminující látky (ropné uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, Co, V, As) v koncentracích převyšující jak indikační hodnoty MP MŽP Indikátory znečištění, tak i limitní hodnoty pro ukládání odpadů na povrch terénu.

Hloubková distribuce koncentrací kontaminantů nebyla výrazně stratifikována, obecně byly nejvyšší koncentrace v hloubkách 1,0 až 3,0 m pod úrovní terénu. Pro hlubší zjištění míry kontaminace byly na vybraných vzorcích zemin (hlavně popílků) dodatečně analyzovány PAU, EOX, CIU, BTEX, PCB v celkovém počtu 46 ks. Uvedené látky nebyly zjištěny ve významných koncentracích. Zjištěny byly pouze lokálně EOX (1 až 3 mg/kg), PCB v koncentraci do 1,0 mg/kg a suma BTEX v koncentracích nepřekračující 2 mg/kg. Tyto koncentrace mají pouze lokální charakter, a tudíž koncentrace jen zřídka překročily limitní hodnotu.

Výsledky vzorkování zemin a materiálů ze skládek potvrdily koncentrace sledovaných antropogenních kontaminantů z předešlých průzkumů. Komunální odpady však nebyly ve větší míře identifikovány, byly zjištěny i stavební odpady. Hlavní objem popílků se nachází v nesaturované zóně horninového prostředí, mocnost popílků dosahuje místy až 5 m p.ú.t. (ověřeno mělkými sondami) a až 8 m p.ú.t. (ověřeno ve vystrojených vrtech).

Z pohledu hodnocení distribuce kontaminace a potenciální možnosti sanace byly provedeny hydrodynamické zkoušky. Na vytipovaných 6 ks nových vrtů byly provedeny čerpací zkoušky v rozsahu 24/6 hod (24 hod čerpací zkouška/6 hod stoupací zkouška, nebo dle vydatnosti vrtu).

Výčet vypočtených hydraulických parametrů horninového prostředí je následující:

**Tabulka 2:** Srovnání základních hydraulických parametrů v průzkumných vrtech

Hg objekt	HV-318	HV-320	HV-325	HV-431	HV-432	HV-433
transmisivita ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
koeficient filtrace ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$

Na základě uvedených základních hydraulických parametrů z pohledu proveditelnosti aktivních sanačních prací na lokalitě lze hodnotit dané horninové prostředí v saturované zóně (kromě vrtu HV-320) dle klasifikace propustnosti hornin [6] jako slabě propustné až velmi slabě propustné, třída propustnosti VI až VII, a bude se dle klasifikace [7] pravděpodobně jednat o obtížně sanovatelnou lokalitu. Horninové prostředí kolem vrtu HV-320 vzhledem k blízkosti toku Černovického potoka lze hodnotit jako dosti slabě propustné, třída propustnosti V a dle klasifikace [7] se bude jednat o pravděpodobně obtížně sanovatelnou lokalitu.

V rámci průzkumných prací lze na lokalitě vymezit minimálně 2 oběhy podzemní vody. První, přípoверхový oběh reprezentuje mělké vrstvy antropogenních materiálů a fluvialně deluviální vrstvy na bázi eluviálních sedimentů. Tento mělký oběh může být spojitý, nebo v různých místech, hlavně v přítomnosti jílových nehomogenit, i nespojitý, případně zavěšený. Oběh vody podél toku Černovického potoka (skládky I Beranova louka) je silně vázán na fluvialní náplavy s mocností až do 10 m s vydatností až 0,5 l/s, hladina zastižena od hloubky cca 4,5 m p.ú.t.

Ve svahových částech skládky (skládky I a III) fluvialní obzor absentuje, ale je přítomný deluviální vrstva a relativně vysoce propustné písčité eluvium. Zvodnění v těchto vrstvách bylo ověřeno v hloubkách od 7 do 10 m p.ú.t. v závislosti na pozici vrtu ve svahu. Hlubší puklinovou zvodněň reprezentují pararuly jihočeského moldanubika. Jednotlivé zvodněň jsou hydraulicky odděleny, puklinová zvodněň byla zastižena od hloubky cca 17 m p.ú.t. V místech aktivace puklinového systému byla ověřena vydatnost 0,2 l/s, jinak kolektor vykazuje minimální propustnost s vydatností cca 0,04 l/s. Oběh podzemní vody ve svrchní zóně (v antropogenních sedimentech) má značně lokální charakter a nelze ho nazvat zvodněním, ale pouze zvodněním.

Na šesti vybraných vzorcích směsných zemin byl proveden vodní výluh pro stanovení tříd vyluhovatelnosti dle vyhlášky č. 294/2005 Sb., v platném znění. Byly použity a vybrány vzorky s nejvyššími zjištěnými obsahy kontaminantů a reprezentují tak minimum objemu odpadů uložených na skládku. Odpady spadají hlavně do I. a II. třídy vyluhovatelnosti odpadů. Negativní jsou obsahy rozpuštěného organického uhlíku, které ve všech vzorcích ve výluhu určují odpady do III. třídy vyluhovatelnosti, tedy Nebezpečných odpadů. V tomto ohledu a z pohledu celkového hodnocení materiálu není tento výsledek zcela odpovídající.

V podzemních vodách v nově provedených vrtech i ve stávajících HG objektech byly zjištěny zvýšené koncentrace (porovnáno s MP Indikátory znečištění a vyhl. č. 252/2004 Sb., pro pitné vody) hlavně železa (max. 44 mg/kg – HV-329), manganu (max. 14,7 mg/kg), překvapivě vysoké obsahy hliníku (max. 97 mg/kg HV-101). Vysoké koncentrace uvedených prvků byly ověřeny v obou odběrných kolech vzorkování. Zvýšené byly také obsahy arsenu, kobaltu, niklu, beryllia, bóru. Zhoršenou kvalitu podzemních vod dokladují i vysoké hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , kde většina vrtů překračovala limitní hodnotu pro až do 208 mg/l. Kontaminanty jako PCB, PAUa CIU nebyly v podzemních vodách zjištěny ve významných množstvích.

V povrchových vodách drénujících okolí skládky a v toce Černovického potoka byly zjištěny nadlimitní hodnoty (NV č. 401/2015 Sb.) pro fosfor, dusík dusičnanový, dusík amoniakální, zvýšené byly také koncentrace arsenu, bóru, beryllia, manganu. Plošně byly zjištěny zvýšené obsahy železa (max. 14,5 mg/l) a dusičnanového dusíku (až 25 mg/l). Lokálně byly zjištěny ropné uhlovodíky (PV-1) s koncentrací 1,6 mg/l, fluoranthen (0,019 mg/l v PV-4). Ekologickou kvalitu vod dokresluje nevyhovující



hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> (až 89 mg/l) a BSK5 (až 55 mg/l, obě ve vzorku PV-8) - chemická spotřeba kyslíku a biologická spotřeba kyslíku.

Říční sedimenty toku Černovického potoka vykazují výrazně zvýšené obsahy ropných uhlovodíků C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> (max. 822 mg/kg) a lokálně zvýšené obsahy PCB (max. 0,66 mg/kg.). Opětné odběry a analýzy sedimentů přítomnost ropných uhlovodíků nepotvrdily a lze je tedy pokládat za důsledek zemědělské činnosti v okolí skládek, nežli za negativní vliv působení výluhu s obsahem ropných uhlovodíků ze skládkového materiálu.

Vody drenážního systému skládky obsahují zvýšené koncentrace amoniakálního i dusičnanového dusíku (až 35 mg/l, Š-8), fosforu (0,33 mg/l, Š-4), bóru (1,6 mg/l, Š-5), arsenu (0,022 mg/l, Š-7) a beryllia (0,00068 mg/l). Nejvyšší koncentrace dosáhlo železo 12 mg/l a mangan 2,46 mg/l (oba v šachtě Š-5). Tyto obsahy v ukazatelích železo, mangan, dusičnany, dusitany korelují s přecházejícími výsledky. Dusičnany pocházejí ze zemědělské výroby v okolí a původ zvýšených obsahů dusitanů není jednoznačný - může být ze zemědělské výroby, ale i z odpadů.

Vzorek kapří svaloviny vyloveného v rybníka Pokoj obsahoval koncentrace vybraných prvků a kontaminantů v následujících obsazích: zinek 1,7 mg/kg, baryum 4,5 mg/kg, chrom 4,1 mg/kg, nikl 2,6 mg/kg, naftalen 0,15 mg/kg. Koncentrace sledovaných prvků nepřekračují limitní hodnoty pro biotu dle NV č. 401/2015 Sb., v platném znění. Výsledky rozborů hlavně u rybího masa představují pouze jednorázovou informaci, kterou v rámci navrhovaných nápravných opatření bude zapotřebí ověřit.

### **Závěr**

Hydrogeologický průzkum a analýza rizik v prostoru skládek v katastru obce Budislav a v nejbližším okolí poukázala na kontaminaci složek životního prostředí s potřebou jeho doprůzkumu a monitoringu především svahových pohybů a kvality podzemních vod v tělese skládky a monitoringu ekosystému rybníka Pokoj [2].

Z uvedených údajů lze vyvodit, že bez odhalení složení povrchových vod v rybníce Pokoj a ověření složení dnových sedimentů na prioritní kontaminanty zjištěné v rybím mase je distribuce a obohacení rybího masa o uvedené kontaminanty ve spojitosti negativních vlivů skládky značně neprůkazná. Navrhovaná nápravná opatření mají jednak charakter ekologického a geotechnického monitoringu, rozsah vlastních sanačních prací vyplyne dle závěrů monitoringu.

Geotechnický a geodetický monitoring lze časově odhadnout na min 1 rok. Následně budou výsledky vyhodnoceny a bude přistoupeno k zajištění stability svahu. Eventuálně lze uvažovat a vybudování zpevňovací stěny pro projíždění automobilů v postižené části s předešlým odlehčením svahu v daném místě. Návrh a samotné provedení realizace nápravných opatření doporučujeme nejdřív zvážit až v návaznosti na výstavbu silničního obchvatu, tak aby nedocházelo ke kolizi udržitelnosti projektu sanace a výstavby obchvatu.

### **Použitá literatura**

- [1] POSPÍŠILOVÁ, M., SEDLÁČKOVÁ, J., KRYBUS, M., 2016: Bývalé skládky odpadů – hydrogeologický průzkum pro analýzu rizika. Projektová dokumentace. 40 stran, 3 tabulky, 5 příloh.
- [2] PETRÁK, M., POTOČÁROVÁ, L., VANČURA, P., 2019: Zpracování analýzy rizik pro bývalé skládky odpadů v k.ú. Budislav. Závěrečná zpráva Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s r.o., Píšťovy 820, 537 01 Chrudim. 114 stran, 21 příloh.
- [3] METODICKÝ POKYN Ministerstva životního prostředí České republiky – vzorkovací práce v sanační geologii, prosinec 2006.
- [4] METODICKÝ POKYN Ministerstva životního prostředí České republiky pro analýzu rizik kontaminovaného území, leden 2011.
- [5] METODICKÝ POKYN Ministerstva životního prostředí České republiky č. 13 pro průzkum kontaminovaného území, září 2005.

- [6] JETEL, J., 1982: Určování hydraulických parametrů hornin hydrodynamickými zkouškami ve vrtech. Praha: Knihovna ÚÚG, sv. 58.
- [7] SLOUKA, J. & BENEŠ, P., 2011: Význam hydraulických parametrů zemin pro určení obtížně sanovatelných lokalit ve vztahu k in situ technologiím. Sanační technologie XIV(sborník konference), p. 92-98.

# ANALÝZA RIZIK VLIVU ZDROJŮ KONTAMINACE V KATASTRU MĚSTYSU KŘIŽANOV NA PODZEMNÍ A POVRCHOVÉ VODY

**Roman Nedbal**

*Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III,  
e-mail: roman.nedbal@ekomonitor.cz*

## **Abstrakt**

Příspěvek popisuje hodnocení rizik vlivu zdrojů kontaminace – areálu bývalého strojírenského podniku Metal Impuls a bývalé nelegální varny omamných látek, na podzemní a povrchové vody v katastru městyse Křižanov v souladu s metodickým pokynem Ministerstva životního prostředí Analýza rizik kontaminovaného území lokality.

## **Nástin problematiky**

Na základě realizační smlouvy, uzavřené s Městyssem Křižanov, zpracovala v letech 2019 – 2020 společnost Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s r.o., Píšťovy 820, 537 01 Chrudim analýzu rizika vlivu zdrojů kontaminace v katastru městyse Křižanov na podzemní a povrchové vody.

Předmětem průzkumných prací a analýzy rizik byly provozy a skládky na území městyse Křižanov a v jeho okolí potenciálně ovlivňující kvalitu podzemní a povrchové vody starou ekologickou zátěží.

Na území městyse a v jeho okolí bylo navrženo provedení podrobného průzkumu a zpracování analýzy rizik vzhledem k následujícím okolnostem:

- Provedenými průzkumnými pracemi v roce 2016 byl zjištěn negativní vliv historického provozu bývalé provozovny kovovýroby (bývalé v. d. SONA, později Metal Impuls) a bývalé nelegální varny na výrobu metamfetaminu na okolní vodní zdroje a ekosystémy.
- V provozovně kovovýroby docházelo k vypouštění odpadních látek do blíže nespecifikované jímky, následně do povrchové vody, k prosakování do okolního horninového prostředí se šířením kontaminace do podzemních vod. S tímto provozováním byla spojena prokázaná kontaminace CIU.
- Výsledky průzkumných prací v letech 2016 poukázaly na překročení legislativních limitů u podzemních vod pro CIU (zejména v ukazateli PCE) uvedenými dle vyhlášky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů a Metodickým pokynem MŽP ČR Indikátory znečištění z roku 2013.
- Kontaminace acetonem, jódem, fosforem a metamfetaminem souvisela s výrobou omamných látek v místě bývalé nelegální varny (č. p. 191) a jejího bezprostředního okolí (č. p. 190 a 192).
- Na území městyse se dále nacházel podnik Ferostar s.r.o., kde dle sdělení pamětníků bylo nakládáno s odmašťovadly a v tomto prostoru nebyly doposud realizovány žádné průzkumné práce.
- V okolí Křižanova se nacházely 3 skládky (Skládka u hřbitova, Skládka Nový rybník a Skládka v lomu), kam byly historicky ukládány odpady z podniků na území městyse. Doposud nebyl zjišťován vliv skládek na podzemní vodu ani okolní ekosystémy.

Průzkumné práce a analýza rizika neprokázaly závažná rizika, vyplývající z vlivu definovaných skládek a podniku Ferostar s.r.o. na podzemní a povrchové vody. Z daného důvodu se jimi dále v tomto příspěvku nezaobíráme. Dále se budeme věnovat vlivu ekologických zátěží areálu Metal Impuls a bývalé nelegální varny omamných látek na podzemní a povrchové vody.

## Výsledky aktuálních průzkumných prací

V rámci analýzy rizik byl realizován geofyzikální průzkum, vrtné práce za účelem odběrů vzorků zemin a půdního vzduchu v předpokládaných ohniscích kontaminace, vybudování hydrogeologických vrtů, hydrodynamické zkoušky, monitoring podzemní vody ze stávajících a nově budovaných vrtů, monitoring povrchové vody a sedimentů, odběry vzorků odpadní vody, laboratorní analýzy, geodetické zaměření a vyhodnocení prací a zpracování závěrečné zprávy analýzy rizik.

### *Lokalita A: Areál Metal Impuls*

Znečištění půdního vzduchu na lokalitě Metal Impuls bylo ověřeno v parametrech chlorované alifatické uhlovodíky, konkrétně PCE a TCE. Znečištění zemin s překročením hodnot indikátorů znečištění MP MŽP (2013) nebylo oproti předpokladům zjištěno v parametrech CIU.

Maximální míra znečištění podzemní vody ve sledovaných ukazatelích nad hodnoty indikátorů znečištění dle MP MŽP bylo zaznamenáno v parametru chlorované alifatické uhlovodíky – zejména PCE. Maximální míra znečištění byla zjištěna v průzkumném vrtu HVA-3, u vjezdu do areálu Metal Impuls. PCE zde dosahoval koncentrace 4380  $\mu\text{g/l}$  (prosinec 2019). U PCE byl kromě vrtu HVA-3, který ležel v pravděpodobném ohnisku znečištění, překročen indikátor znečištění dle MP MŽP u vrtů HVA-7, HVA-8 a u 9 domovních studní, nacházejících se ve směru proudění podzemní vody od areálu Metal Impuls. U těchto studní byl zároveň překročen v parametru PCE limit pro pitnou vodu. Jedná se o studny č.p. 176, 181, 219, 220 a zejména o studny č.p. 186, 187, 188, 189 a 190. Indikátor znečištění dle MP MŽP v parametru TCE byl překročen kromě vrtu HVA-3 u 5 studní. U studny č. p. 190, 186 a 189 byly překročeny i limity pro pitnou vodu. Studna č.p. 190 formálně spadala pod lokalitu B, ale zjištěné znečištění zcela jistě souviselo se sousední lokalitou Metal Impuls (šíření znečištění pravděpodobně puklinovým systémem v saturované zóně).

V povrchové a v odpadní vodě nebylo významné znečištění chlorovanými alifatickými uhlovodíky ověřeno.

Srážková voda se v prostoru areálu Metal Impuls v současnosti přirozeně nemůže vsakovat z důvodu přítomnosti zpevněných povrchů. V místě, kde by toto zpevnění chybělo, je infiltrace do podložních vrstev jílovito-písčitých sedimentů možná. K tomuto procesu mohlo docházet a docházelo v minulosti, v případě absence zpevněných povrchů či technologické nekázně a špatným nakládáním se znečišťujícími látkami. Pohyb srážkové vody v podloží je významně ovlivněn přítomností jílovité složky v podložní vrstvě. Jejich slabší propustnost infiltraci do podzemní vody může omezit a zpomalit. Ke kontaminaci nesaturovanou zónou docházelo v minulosti výše uvedenou cestou, přičemž část kontaminantů pak byla sorbována zeminou, druhá část znečištění postupovala póry horninovým prostředím až ke skalnímu podloží, kde se podzemní voda vyskytuje v puklinách či v pásmu přípovrchového rozvolnění.

Podzemní voda na lokalitě je vázána na puklinový kolektor masívu moldanubických rul s napjatým charakterem, příp. na pásmo rozvolnění skalních hornin, které se vyznačuje spíše volnou hladinou. Směr proudění podzemní vody na zájmové lokalitě je od západu na východ, k lokální drenážní bázi, jíž je potok Libochovka. Prostředí zvodně je mírně až dosti slabě propustné, koeficient filtrace odpovídá hodnotám  $n \cdot 10^{-6}$  -  $n \cdot 10^{-5}$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Vzhledem k charakteru hydrogeologického prostředí, kde převládá puklinová zvodně, není šíření kontaminace podzemní vodou, co se směrových charakteristik týče, jednoznačné. Pevládající směr proudění podzemní vody je k lokální drenážní bázi, jíž je Libochovka, ovšem puklinovým systémem se může šířit i jinam, např. do prostoru bývalé nelegální varny omamných látek, jak naznačuje znečištění CIU v prostoru studny č.p. 190. Kontaminace se po dosažení hladiny podzemní vody v závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech polutantu buď zcela rozpustí, nebo se rozpustí jen částečně a zbytek může migrovat jako volná fáze.

### *Lokalita B: Okolí nelegální varny omamných látek*

Znečištění zemin v prostoru okolí bývalé nelegální varny omamných látek bylo zaznamenáno v parametrech těžké kovy (arzen a chrom šestimocný), jednotlivé PAU a metamfetamin. U 6 vzorků sond na nádvoří domu č.p. 191 byly zjištěny zvýšené koncentrace metamfetaminu (v jednotkách až desítky  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), související s provozem nelegální varny omamných látek (pervitinu).

Znečištění podzemní vody ve sledovaných ukazatelích nad hodnoty indikátorů znečištění dle MP MŽP bylo zaznamenáno v parametrech těžké kovy – arzen a mangan, PAU – benzo/a/anthracen, benzo/b/fluoranthen a benzo/a/pyren. Nejvíce kontaminovaná byla podzemní voda u vrtu HVB-1 a u domovní studny č. p. 190.

Mimo uvedené polutanty, srovnatelné s metodickými či legislativními limity, je daná lokalita znečištěna látkami, které jsou pozůstatky nelegální výroby omamných látek v domě č.p. 191. Jedná se o metamfetamin, který byl ve zvýšených koncentracích ověřen v podzemní vodě u studny č.p. 295, v povrchové vodě u obou odběrných bodů a zejména v odpadní jímce, kde jeho koncentrace odpovídala vzorkům komunálních odpadních vod z městských aglomerací.

Dotace podzemní vody předpokládáme ze srážkové činnosti a z břehové infiltrace z povrchové vody Libochovky. Srážková voda se v prostoru domu č.p. 191 a jeho okolí může vsakovat v případě nezpevněných povrchů. V případě zpevněných povrchů (zastavěné části domu č.p. 191, kde k výrobě omamných látek docházelo) je vsak srážkové vody omezen či znemožněn. V místě, kde zpevněné povrchy chybí, je infiltrace do podložních vrstev jílovito-písčitých sedimentů možná. Pohyb srážkové vody v podloží je pak významně ovlivněn přítomností jílu v dané vrstvě. Jejich slabší propustnost infiltraci do podzemní vody může omezit a zpomalit. Další možností šíření kontaminace je na zájmové lokalitě dotace z odpadní jímky na nádvoří, odkud se šíření může šířit do nasaturované, resp. saturované zóny netěsnostmi v její konstrukci. Ke kontaminaci nesaturovanou zónou dochází přímo pod zdrojem kontaminace (bývalou varnou). Část kontaminantů je sorbována zeminou, druhá část znečištění postupuje póry horninovým prostředím až k hladině podzemní vody, která se na lokalitě vyskytuje v hloubkách od 0,5 – 1,5 m p.t.

Na lokalitě se vyskytují 2 druhy zvodní: podzemní voda mělkého oběhu je vázána na fluvialní uložení a vyznačuje se volnou hladinou, podzemní voda hlubšího oběhu je vázána na puklinový kolektor masívu moldanubických rul s napjatým charakterem. Směr proudění podzemní vody na zájmové lokalitě je od JJV na SSZ (generelně od východu k západu), k lokální drenážní bázi, jíž je potok Libochovka. Z hlediska hydraulické charakteristiky je prostředí mírně propustné až dosti silně propustné, s koeficientem filtrace v rozmezí  $n \cdot 10^{-5}$  –  $n \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Kontaminace se po dosažení hladiny podzemní vody v závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech polutantu buď zcela rozpustí, nebo se rozpustí jen částečně a zbytek může migrovat jako volná fáze. Přírodními procesy se v závislosti na čase a prostoru intenzita znečištění postupně snižuje až dosáhne hranice detekčních limitů analytických stanovení nebo přirozeného pozadí.

### **Hodnocení zdravotních a ekologických rizik**

#### *Lokalita A: Areál Metal Impuls*

Rizikovým faktorem pro zájmové území areálu Metal Impuls byla hustá zástavba rodinnými domy s vlastními vodními zdroji a neúplným pokrytím veřejným zásobováním pitnou vodou.

Transportní cestou, aktualizovanou na základě provedených průzkumných prací, je potenciální únik CIU přes nesaturovanou zónu do saturované zóny, v saturované zóně rozpouštění a migrace CIU podzemní vodou do domovních studní.

Příjemci rizik jsou obyvatelé městyso Křižanov – majitelé a uživatelé studní v blízkém okolí ve směru proudění podzemní vody v ulici Budín, s expozičními scénáři dermální kontakt, inhalace a náhodná ingesce. Terénním šetřením bylo zjištěno, že podzemní vodu z kontaminovaných studní ve směru proudění podzemní vody od areálu Metal Impuls využívali bez možnosti jiného vodního zdroje pouze obyvatelé domu č.p. 189, a to jako užitkovou. Jako pitnou vodu ji nevyužívala žádná z domácností. Ohniskem kontaminace pro účely posouzení zdravotních rizik byla vzhledem k expozičním scénářům

exponovaná domovní studna č.p. 189. Byly použity hodnoty při aktuálním posledním vzorkování (červenec 2020).

Další transportní cestou je transport a migrace podzemní vodou do povrchových vodotečí a rybníků, kde se příjemcem stávají povrchová voda (potok Libochovka) a vodní a na vodu vázané ekosystémy.

#### *Lokalita B: Okolí nelegální varny omamných látek*

Rizikovým faktorem pro zájmové území bývalé nelegální varny omamných látek byla zástavba rodinnými domy s vlastními vodními zdroji v bezprostředním okolí bývalé nelegální varny a odpadní jímka se zjištěnými vysokými koncentracemi metamfetaminu, o které nebyly k dispozici žádné upřesňující informace.

Transportní cestou, aktualizovanou na základě provedených průzkumných prací, je potenciální únik metamfetaminu přes nenasurovanou zónu do saturované zóny, v saturované zóně rozpouštění a migrace metamfetaminu podzemní vodou do domovních studní.

Příjemci rizik pro zájmové území jsou obyvatelé městysu Křížanov – majitelé a uživatelé studní v blízkém okolí ve směru proudění podzemní vody, s expozičními scénáři dermální kontakt, inhalace a náhodná ingesce. Terénním šetřením bylo zjištěno, že podzemní vodu z kontaminovaných studní nevyužívali bez možnosti jiného vodního zdroje žádní obyvatelé. Jako pitnou vodu ji nevyužívala žádná z domácností.

Další transportní cestou je transport a migrace podzemní vodou do povrchových vodotečí a rybníků, kde se příjemcem stávají povrchová voda (potok Libochovka) a vodní a na vodu vázané ekosystémy.

### **Shrnutí celkového rizika a návrh nápravných opatření**

#### *Lokalita A: Areál Metal Impuls*

**V podzemní vodě** u domovních studní č.p. 181, 186, 187, 188, 189, 190, 219, 220 a obecní studny u č.p. 176 byly překročeny legislativní limity (z hlediska pitné vody) v ukazateli **PCE** a **TCE**. Podzemní voda na lokalitě není aktuálně jako pitná využívána, pro podzemní vodu ze studny u č.p. 189, využívanou jako užitkovou, však vyplývá **nepříjemné nekarcinogenní riziko** pro souhrn rizik pro dermální kontakt, náhodnou ingesci a inhalaci podzemní vody **u dětí**.

**V povrchové vodě** byly legislativní limity překročeny v ukazatelích **uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, mangan, benzo/a/pyren, fluoranthen**. Překročení legislativního limitu v parametru mangan je považováno za přirozený stav na lokalitě, a ne za projev kontaminace a předmět posuzování nápravných opatření. **Ve dnových sedimentech** byly legislativní limity překročeny v ukazatelích **benzo/a/pyren a fluoranthen**.

Pro danou dílčí lokalitu byly stanoveny cílové parametry nápravných opatření takto:

Podzemní voda na lokalitě není aktuálně jako pitná využívána, nicméně pro eventualitu, že by využívána byla, bylo navrženo dodržovat limity stanovené dle Vyhlášky č. 70/2018 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Pro povrchovou vodu v Libochovce a v navazujícím Podhradském rybníku, a to konkrétně pro v dané AR definované profily bylo navrženo dodržovat limity NEK-RP a NEK- NPK dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, v ukazatelích uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, benzo/a/pyren a fluoranthen.

Pro dnové sedimenty v Libochovce a v navazujícím Podhradském rybníku, konkrétně pro v dané AR definovaná odběrná místa, bylo navrženo dodržovat limity NEK-RP dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., přílohy 3, tabulky B, v ukazatelích benzo/a/pyren a fluoranthen.

Pro danou lokalitu byla doporučena následující varianta nápravných opatření:

#### ***Realizace monitoringu a předsanační doprůzkum***

Tato varianta předpokládala provedení ročního monitoringu kvality podzemních a povrchových vod a dnových sedimentů. Dané opatření představuje snížení nejistot způsobených absencí dat v delším časovém horizontu. Úkolem předsanačního doprůzkumu je nalezení zdroje znečištění CIU v nesaturované a v saturované zóně v areálu Metal Impuls. Tato varianta byla doporučena, protože bude podkladem pro komplexní řešení rizikové kontaminace saturované i nesaturované zóny geoprostředí v areálu Metal Impuls i v jeho okolí.

#### ***Lokalita B: Okolí nelegální varny omamných látek***

Na základě provedeného hodnocení zdravotních rizik autorizovanou osobou k hodnocení zdravotních rizik dle zákona č. 258/2000 Sb. (Tomášek, I., 2020) nevyplynulo nepřijatelné nekarcinogenní riziko pro populaci působením metamfetaminu. Rizikovým faktorem na lokalitě zůstala odpadní jímka se zjištěnými vysokými koncentracemi metamfetaminu, o které nebyly k dispozici žádné upřesňující informace.

**V povrchové vodě** byly legislativní limity překročeny v ukazatelích **uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, mangan, benzo/a/pyren, fluoranthen**. Překročení legislativního limitu v parametru mangan je považováno za přirozený stav na lokalitě, a ne za projev kontaminace a předmět posuzování nápravných opatření. **Ve dnových sedimentech** byly legislativní limity překročeny v ukazatelích **benzo/a/pyren a fluoranthen**.

Pro danou dílčí lokalitu byly stanoveny cílové parametry nápravných opatření takto:

Podzemní voda na lokalitě není aktuálně jako pitná využívána, nicméně pro eventualitu, že by využívána byla, bylo navrženo dodržovat limity stanovené dle Vyhlášky č. 70/2018 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Pro povrchovou vodu v Libochovce a v navazujícím Podhradském rybníku, a to konkrétně pro v dané AR definované profily bylo navrženo dodržovat limity NEK-RP a NEK- NPK dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, v ukazatelích uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, benzo/a/pyren a fluoranthen..

Pro dnové sedimenty v Libochovce a v navazujícím Podhradském rybníku, konkrétně pro v dané AR definovaná odběrná místa, bylo navrženo dodržovat limity NEK-RP dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., přílohy 3, tabulky B, v ukazatelích benzo/a/pyren a fluoranthen.

Pro danou lokalitu byla doporučena následující varianta nápravných opatření:

#### ***Realizace monitoringu a předsanační doprůzkum***

Tato varianta předpokládala provedení ročního monitoringu kvality podzemních a povrchových vod a dnových sedimentů. Dané opatření představuje snížení nejistot způsobených absencí dat v delším časovém horizontu. Úkolem předsanačního doprůzkumu je ověření rizika znečištění odpadní vody metamfetaminem v jímce na nádvoří bývalé nelegální varny. Tato varianta byla doporučena, protože bude podkladem pro komplexní řešení rizikové kontaminace saturované i nesaturované zóny geoprostředí v areálu bývalé nelegální varny omamných látek a v jeho okolí.

#### **Použitá literatura**

- [1] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ (2011): Analýza rizik kontaminovaného území. Metodický pokyn MŽP.
- [2] NEDBAL, R. (2020): Městys Křižanov – analýza rizik vlivu kontaminace v katastru městysu Křižanov na podzemní a povrchové vody, závěrečná zpráva, Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s r.o.

# NÁPRAVNÁ OPATŘENÍ K ODVRÁCENÍ ŠKOD ZPŮSOBENÝCH VLIVEM STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE BÝVALÉ SKLÁDKY VLČÍ DŮL V K. Ú. ZÁSMUKY NA PODZEMNÍCH A POVRCHOVÝCH VODÁCH

**Hana Jambrichová**

*Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Pišřovy 820, 537 01 Chrudim III,  
e-mail: hana.jambrichova@ekomonitor.cz*

## **Historie území**

Cca od roku 1960 do roku 1984 se do prostor bývalého lomu na cihlářskou hlínu a cihelny vyvážely tekuté odpady z výroby syntetického ethylvanilinu, který produkoval závod Aroma Praha, provoz Zásmyky, později koncernový podnik Astrid, závod Zásmyky. Pozemky, na kterých probíhala těžba, a pozemky bývalé cihelny nikdy nepatřily podniku Astrid. Vzhledem k dopravní dostupnosti a způsobu tehdejšího hospodaření, se však začaly využívat.

Při výše uvedené výrobě syntetického ethylvanilinu vznikaly frakce, které dále nebyly zpracovávány. Kromě tuhých odpadů spalovaných v kotli přímo v závodě nebo individuálně v domácnostech, a odpadních vod z výroby, které byly vypouštěny do blízkého parku (bažantnice), vznikaly výše zmíněné tekuté odpady. Ty byly ukládány právě na skládce "Vlčí důl", kde prosakovaly propustnými stěnami tzv. kalových polí a dnem skládky, vyvěraly na níže položené pozemky a vnikaly do vod říčky Špandavy, kterou odtékaly do vodního toku Výrovka. Později byly tyto tekuté odpady vyváženy do Chvaletické elektrárny, kde byly spalovány.

V roce 1984 odbor VLHZ tehdejšího ONV Kolín uložil k.p. Astrid Praha pokutu za nedovolené nakládání s látkami ohrožujícími jakost a zdravotní nezávadnost povrchových a podzemních vod. Zároveň tento orgán uložil předmětnému subjektu provedení nápravných opatření a k datu 30. 5. 1984 zakázal provozování skládky "Vlčí důl". Od roku 1984 do roku 1988 byla skládka, s tichým souhlasem tehdejších orgánů státní správy, využívána ke skládkování odpadu komunálního, vč. odpadu stavebního.

V roce 1989 tehdejší příslušné orgány státní správy povolily k.p. Astrid rekultivaci skládky "Vlčí důl" (od roku 1991 se stal právním nástupcem k.p. Astrid podnik Arovanillon, s.p. Zásmyky, který rekultivaci dokončil).

Vzhledem k tomu, že nebylo možno zvodnělé odpady (kaly), po mnoho let ukládané do prostor bývalé cihelny, odtěžit a celý prostor izolovat, řešení rekultivace spočívalo v provedení terénních úprav povrchu skládky (navezení násypu, navezení kontaminované zeminy vytěžené na níže položených pozemcích a navezení vrstvy šterkopísku), a dále na takto upravený povrch byla položena fólie, svahy skládky byly následně překryty navážkou a zatravněny.

Za účelem ochrany před zatopením povrchovými vodami byly po vnějším obvodu rekultivované skládky vybudovány dva příkopy zaústěné do cestního odvodňovacího žlabu. Kontaminované vody ze samotného tělesa rekultivované skládky byly svedeny do záchytného filtračního příkopu s revizní šachtou, zřízeného podél spodní části skládky. Jelikož toto řešení se ukázalo jako nedostatečné, protože výluhy ze skládky nadále kontaminovaly podzemní a povrchové vody, byla dodatečně vybudována dvoukomorová jímka, do které byly tyto kontaminované vody svedeny.

Časově omezenou dobu byla záchytná jímka (2 komory, každá o obsahu 26 m<sup>3</sup>) provozována v souladu s provozním řádem zařízení. Obsah byl vyvážen fekálním vozem. Znečištěná voda byla buďto opětovně využita ve výrobě Arovanillonu nebo byla odvážena do elektrárny v Opatovicích ke spálení.

V roce 1996 Arovanillon, s.p. Zásmyky zanikl. Dle dostupných dokladů následný vlastník, společnost VANZAS, s.r.o. a postupně další vlastníci, získali majetek tehdejšího státního podniku, avšak bez



skládky “Vlčí důl“, resp. bez povinnosti převzít závazky za tuto starou ekologickou zátěž (pozemky pod skládkou nikdy nepatřily podniku Astrid s.p., ani jeho právnímu nástupci Arovanillon, s.p.).

### **Analýza rizik a studie proveditelnosti**

Od roku 1996 byla předmětná lokalita v podstatě bez jakékoliv údržby a bylo zřejmé, že sanace, resp. rekultivace, skládkového tělesa byla provedena se závadami, vybudovaný drenážní systém, vč. zaizolování skládkového tělesa je nefunkční a podzemní a dešťové (povrchové) vody zjevně nadále pronikají do skládkového tělesa. Výluhy ze skládky, tmavohnědé barvy a silně zapáchající, volně vytékaly na povrch. Jímky k jejich zachycení nebyly dlouhodobě vyváženy. Poklopy jímek, které byly původně opatřeny zámkem, byly porušeny, a obsah přetékal na terén. Okolní pozemky i přilehlý vodní tok jevil známky kontaminace skládkovou vodou. V okolí skládky se šířil typický zápach.

V roce 2011 začalo Město Zásmyky velmi intenzivně řešit situaci týkající se předmětného území. Za účelem pořízení si aktuálních dat byla zrealizována Analýza rizik. Průzkumnými pracemi byla prokázána významná kontaminace prostředí polutanty antropogenního původu: především byly zjištěny látky ze skupiny fenolů (velmi složitá matrice fenolických sloučenin a jejich derivátů), látky BTEX, polyaromatické uhlovodíky a uhlovodíky C10-C40 (kvantitativně největší podíl vzorku tvoří ropné uhlovodíky C10-C15). Přítomnost těchto látek byla ověřena v horninovém prostředí zkoumaného prostoru skládky a v okolních ekosystémech.

Největší znečištění bylo zjištěno v centrální části skládkového tělesa s největší mocností odpadů. Kontaminované vody vytékaly také z nedokonalého drenážního systému v patě skládky na povrch do údolní nivy blízkého toku Špandavy. V některých partiích údolní nivy kontaminovaná podzemní voda vystupuje na terén a vytváří tůňky a jezírka. Kontaminace v přípovrchovém kolektoru se rozprostírá v celém prostoru mezi tělesem skládky a tokem Špandava až do jeho soutoku s řekou Výrovkou. V nízkých koncentracích bylo znečištění prokázáno i na pravém břehu Špandavy. Podzemní voda odebraná z hydrogeologických vrtů v předpolí skládky ve směru odtoku kontaminovaných vod vykazuje úroveň znečištění BTEX v řádech tisíců  $\mu\text{g/l}$ , hodnoty fenolů a uhlovodíků C10-C40 se pohybují v desítkách  $\text{mg/l}$ . Vody lze označit jako velmi toxické. Koncentrace PAU se v těchto vodách pohybují v hodnotách, které mohou mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí.

V rámci Analýzy rizika bylo jako prioritní transportní cesta určeno vymývání znečištění do podzemní vody a potažmo do vody povrchové: ohrožení povrchové vody vodního toku Špandava, následně vodního toku Výrovka, a s tím související narušení ekosystémů na vodní toky navázané. Následně možné ohrožení kvality podzemní vody ve zdrojích určených k zásobování obyvatel (obce Toušice, která nemá veřejný vodovod a obyvatelstvo je zásobeno z individuálních zdrojů).

V rámci geofyzikálního průzkumu byl určen plošný rozsah skládky a průběh podloží, mocnost a litologický charakter skládky a podloží, vč. lokalizace porušených zón v podloží. Rozsah skládky byl stanoven: rozloha cca 13 860  $\text{m}^2$ , obvod skládky 503 m, hloubkový dosah v rozmezí 9,7 – 10,1 m, ve střední a východní části skládky, na jižním okraji skládky cca 4,5 m, v jihovýchodní části skládky na cca 7 m. Objem skládkového tělesa na základě průzkumu dosahuje kubatury cca 110 000  $\text{m}^3$ . Hladina podzemní vody se vyskytuje cca 3 - 4 m pod úrovní terénu

V rámci AR, potažmo studie proveditelnosti, byly navrženy 4 varianty řešení od nulové varianty sestávající jen z monitoringu po kompletní odstranění skládky s následnou rekultivací. Součástí všech variant bylo sledování míry kontaminace v povrchovém toku a tím vyloučení hlavního stanoveného rizika: významného rozvlečení kontaminace do širšího okolí včetně zdrojů pitné vody v obcích níže po proudu toku.

Studie proveditelnosti doporučila při posouzení technických možností, finančních nákladů a zbytkových rizik variantu 2 – Kompletní technické zabezpečení (enkapsulace) a rekultivace. Tato varianta by byla doporučena a následně schválena jako jednoznačně nejvhodnější k eliminaci hlavních v současnosti

prokázaných rizikových faktorů plynoucích z existence ekologické zátěže lokality i k eliminaci rizik plynoucích z další migrace kontaminace z tělesa skládky podzemními a povrchovými vodami.

S ohledem na technický stav skládkového tělesa a rozsah plošného a prostorového zasažení zájmové lokality kontaminací, kdy není předpoklad samovolného navrácení zájmové oblasti na úroveň přirozeného prostředí, lze cílovým parametrem označit opatření vedoucí k zamezení další migrace kontaminace z prostoru ohniska. Jako cílový limit bylo stanoveno nepřekročení stanovených limitů NEK-RP dle Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. v aktuálním platném znění, pro prioritní kontaminanty na profilu vodního toku Výrovka za soutokem s tokem Špandava (P-5). Pro fenoly, pro které v současné platné legislativě není limit stanoven, bylo využito limitu daného v předchozí platné úpravě nařízení vlády č. 61/2003 Sb. pro ostatní toky, je stanoven ve výši max. 100 µg/l.

**Tabulka 1:** Cílové limity pro profil vodního toku Výrovka P-5

ukazatel		Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. v aktuálním platném znění NEK-RP
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>		<b>100 µg/l</b>
BTEX	benzen	<b>10 µg/l</b>
	toluen	<b>5 µg/l</b>
	ethylbenzen	<b>1 µg/l</b>
	o-xylen 3	<b>3,2 µg/l</b>
	suma (m+p)-xylen	<b>4 µg/l</b>
PAU	ΣPAU 1)	<b>0,1 µg/l</b>
	naftalen	<b>2,4 µg/l</b>
	fenanthren	<b>0,03 µg/l</b>

### Vlastní sanační zásah

Poskytovatelem dotace na realizaci tohoto projektu je Ministerstvo životního prostředí. Dotace je poskytována z Operačního programu životního prostředí 2014-2020. ve výši 85.183.311,73 Kč-jedná se o finanční prostředky EU. Středočeský kraj poskytl na tento projekt účelovou dotaci z Havarijního fondu pro ochranu jakosti vod Středočeského kraje ve výši 10, 172.009,50 Kč. Z vlastních zdrojů město Zásmyky zaplatí 4,860.339,64 Kč. Celkové finanční prostředky, které budou na projekt vynaloženy jsou ve výši 100,215.660,87 Kč.

Smlouva o dílo byla uzavřena dne 15. 6. 2018 mezi městem Zásmyky (objednatel) a sdružením „VZE-FCC“ (zhotovitel). Sanace byla zahájena v září 2019.

Návrh technického řešení podzemní těsnicí stěny kolem skládky vycházel z navrženého půdorysného umístění v prostoru vymezeném plochou skládky, z geofyzikálního průzkumu a geologické a hydrogeologické dokumentace vrtů, provedených v rámci projektu Analýza rizik. Podzemní těsnicí stěna byla vzhledem ke geologickým podmínkám na lokalitě projektována metodou převrtávané pilotové podzemní těsnicí stěny minimální tloušťky 600 mm (vrtným průměrem 900 mm), vyplněné jílocementovou směsí odolnou proti agresivním vodám (vzorky podzemní vody vytékající ze skládkového prostoru vykazují velmi silné agresivní prostředí z hlediska nízkého pH cca 5,3, vysokých obsahů síranů, chloridů, agresivního CO<sub>2</sub> a dalších látek škodlivých pro životní) s maximální propustností v řádu  $k = 1 \cdot 10^{-9}$  m/s a pevností v tlaku 2,9 MPa. Celková délka PTS byla projektována 503 m, hloubka cca 8-15 m p.t., dle reliéfu nepropustného skalního podloží tak, aby byla stěna vetknuta pevně do nepropustného podloží.

Vlastní realizaci PTS předcházely přípravné práce sestávající z přípravy sanačního centra pro čištění kontaminovaných podzemních vod a zřízení zpevněné betonové plochy jištěné mikropilotami pro míchací centrum v centrální oblasti bývalé skládky. V přípravné fázi byly také provedeny odběry vzorků vod pro posouzení stávající kontaminace vod a technologické zkoušky pro sanační technologii. Pro upřesnění hloubky založení jednotlivých pilot byl prováděn před a v průběhu prací podrobný inženýrsko-geologický průzkum.

Hloubení PTS bylo zahájeno v lednu 2020 pomocí převrtávané stěny. Realizace jednotlivých pilot probíhala přes předem vybudované betonové vodící zídky pro zajištění pevné polohy a svislosti vrtné kolony a tím symetrické a bezpečné propojení přerežovaných vrtů. Výplň byla speciální jílocementovou směsí s jemně mletou struskou. Beton pro piloty musel vykazovat vysokou odolnost proti agresivnímu prostředí a byl navržen na třídu C 30/37 – XA3 s přísádkou proti agresivitě uvedené v rozboru vody. Vytěžený materiál z vrtů PTS byl přechodně ukládán na mezideponii v prostoru skládky a po jeho vyschnutí byl rozprostřen na skládce pro zarovnění podkladu pod těsnící vrstvu rekultivačního souvrství. Vodící betonové zídky byly po provedení PTS upraveny spádováním a využity pro konstrukci drénu pro svod srážkové vody z nepropustného povrchu uzavřené skládky směrem k vodoteči Špandava.

Na závěr bylo těleso skládky zatěsněno pro zamezení vniku srážkových vod dle požadavků normy ČSN 83 8035 Skládkování odpadů – Uzavírání a rekultivace skládek. Rekultivovaný prostor skládky byl zatravněn. Okolo skládky bylo vybudováno trvalé oplocení, a to z důvodu, že lokalita leží mimo zastavěnou oblast, a tím se stává obtížně kontrolovatelnou, především z pohledu nežádoucího pohybu dopravních prostředků (např. terénních motocyklů a čtyřkolek), což by mohlo mít za následek narušení těsnícího souvrství rekultivovaného povrchu skládky.

Práce probíhaly v souladu s projektovou dokumentací, nicméně v rámci realizace byl realizační tým nucen čelit různým výzvám, s kterými v původním projektu počítáno nebylo.

V první řadě v prakticky po celou dobu realizace probíhal nouzový stav v souvislosti s nemocí Covid-19, který postupně poslal jednotlivé členy týmu do pracovní neschopnosti, popř. karantény, zkomplikoval některé dodávky a kontrolní dny přesunul do online prostoru. S touto situací si však tým dobře poradil a nakonec tyto skutečnosti neměly na samotný průběh prací významný vliv.

V rámci přípravných prací byly provedeny vstupní ověřovací testy stavu míry kontaminace a aktuálních podmínek na lokalitě. Při testech bylo zjištěno, že koncentrace fenolů v čerpaných vrtech je velice proměnlivá, výjimkou nebyly koncentrace až 2x vyšší oproti uvažovaným. Při provzdušnění vstupní kapaliny byla navíc zjištěna vysoká pěnivost. Tyto faktory by velmi negativně ovlivňovaly dávkování a mísení oxidačního činidla s čištěnou kapalinou (horší průchodnost provzdušňovacích věží, horší styk oxidačního činidla a čerpané vody v reaktoru a ulpívání oxidačního činidla na pěně). Z tohoto důvodu byla navržena úprava technologie spočívající v doplnění předstupně biologické úpravy podzemních vod k projektované technologické lince za účelem zlepšení její funkce a účinnosti.

V zimních měsících v počátku stavby bylo počasí velmi deštivé bez mrazivých dnů, což výrazně ztěžovalo postup budování PTS. Klíčová byla stabilita vrtné soupravy jednak z hlediska bezpečnosti pracovníků, ale i zajištění správného sklonu pilot. To vyžádalo jednak opakované technické odstávky, jednak zvýšené nároky na stavební práce: opakované úpravy únosností podloží pracovních plošin a přístupových cest pro přístup vrtného stroje, ale i např. závozu míchacího centra. Únosnost plošin a přístupových cest dosti komplikovalo založení na jilech, popř. kalech. Pro odlehčení nátoky pozadové vody do tělesa skládky byly realizovány 4ks odlehčovací vrtů na nátokové straně skládky tak, aby nepřitahovaly vodu ze skládkového tělesa.

Monitoring prostředí: Vzhledem k vysokým koncentracím škodlivých látek v půdním vzduchu i dlouhodobým hlášením ohledně zápachu, šířícího se ze skládky byl v souladu s plánem BOZP na lokalitě prováděn monitoring koncentrace TOL v pracovním prostředí, který nezjistil žádné překročení sledovaných parametrů. Přesto se na pracovišti vyskytla hlášení o nepříjemných pocitech, bolestech

hlavy, popř. nevolnosti pracovníků. Vzhledem k nepříjemným pocitům hlášeným pracovníky v důsledku zápachu na pracovišti bylo provedeno akreditované měření pracovního prostředí v okolí obou vrtných souprav v delším časovém úseku. Provedená měření nakonec nezjistila překročení přípustného expozičního limitu v žádné ze sledovaných látek, výsledky analýz byly u obou souprav téměř všechny pod mezí detekce. Pouze silnou vůni vanilky si každý odnesl domů.

Nejvýznamnější odchylkou od projektu byla konečná hloubka PTS. V rámci inženýrsko-geologického průzkumu a dalšího upřesňování geologie v trase PTS geologem byly zjištěny významné odchylky v geologické stavbě v trase PTS. Zejména významné odchylky byly zjištěny podél cesty na severní hraně skládky, kde bylo dokumentováno, že skalní podloží ortorul se nachází v hloubce 20-22 m p.t., tedy zhruba o 8-10 m níže, než předpokládal projekt. Bylo nutno rychle za běhu prací hledat řešení tak, aby mohla být zachována kvalita i cena prací. V rámci inženýrsko-geologického průzkumu bylo dále dokumentováno, že v nadloží ortorul se vyskytuje v tomto úseku mocná vrstva plastických nepropustných jíílů, dle odborného odhadu je možné tyto jíily zařadit do VII. Třídy propustnosti - prostředí Velmi slabě propustné s hydraulickou vodivostí  $1.10^{-7}$  až  $1.10^{-8}$  m/s (dle Jetela (1973)), tedy prakticky izolátor. Vzhledem k těmto skutečnostem byly v rámci úspor sekundární piloty zahlobeny do prostředí nepropustných plastických jíílů, nosné primární piloty byly v souladu s RP realizovány do podložních ortorul z důvodu nosnosti systému PTS. Vzhledem k hydraulickým charakteristikám těchto hornin nebude toto mít nepříznivý vliv na propustnost resp. nepropustnost a zároveň stabilitu systému PTS. Další úspory pak byly nalezeny v technologickém postupu při bourání konstrukcí železobetonových záchytných jíimek v patě skládky. V rámci zemních prací byla po obvodu jíimek odhalena pažící konstrukce z ocelových štetovnic, která umožnila změnu v provedení PTS v jejím okolí. Původně zde byla projektována železobetonová konstrukce, byla nahrazena konstrukcí v jíilocementovém provedení, tak jako je provedena PTS v ostatních úsecích. Navržená změna nebude mít vliv na stabilitu ani životnost konstrukce podzemní těsnící stěny. S ohledem na agresivitu skládkové vody bude jíilocementové provedení pro životnost uvedených úseků PTS ještě příznivější.

Se všemi výzvami se realizační tým vypořádal ke spokojenosti všech zúčastněných, v souladu s projektem a 4 metodickými změnami. V současné době na lokalitě probíhá posanační monitoring.

### **Použitá literatura**

- [1] DOLEŽALOVÁ, KUBIZNÁK, KOŘÍNEK (2011): Projektová dokumentace nápravných opatření k odvrácení škod způsobených vlivem staré ekologické zátěže bývalé skládky "Vlčí důl", Bioanalytika, Chrudim.
- [2] KOŘÍNEK, STROUHAL (2019): Realizační projekt nápravných opatření k odvrácení škod způsobených vlivem staré ekologické zátěže bývalé skládky Vlčí důl v k.ú. Zásnuky na podzemních a povrchových vodách“, Společnost VZE & FCC
- [3] STROUHAL, JONÁŠOVÁ (2020): Projekt nápravných opatření k odvrácení škod způsobených vlivem staré ekologické zátěže bývalé skládky Vlčí důl v k.ú. Zásnuky na podzemních a povrchových vodách, Etapová zpráva za roky 2019 / 2020, Společnost VZE & FCC.

Zprávy pro kontrolní dny a Metodické změny

<https://www.zasmuky.cz/vlci-dul>

## SIDEROFORY A JEJICH ENVIRONMENTÁLNÍ APLIKACE

**Zuzana Rošková, Lenka McGachy, Radek Škarohlíd**

*VŠCHT Praha, ÚCHOP, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: roskovaz@vscht.cz*

### **Abstrakt:**

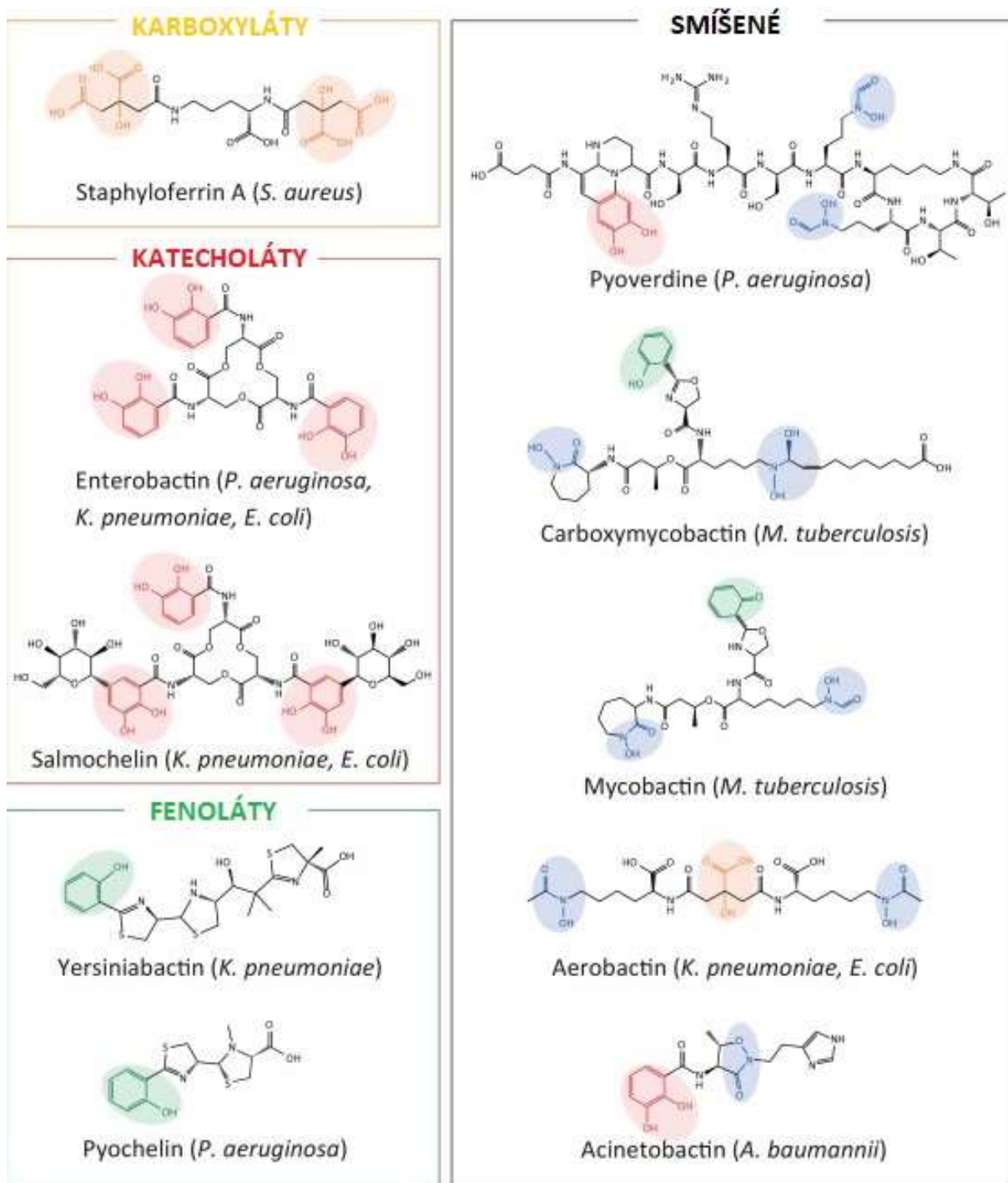
Siderofory jsou přírodní nízkomolekulární železo-chelatující činidla. K jejich produkci mikroorganismy a rostlinami, popřípadě houbami, dochází v prostředí s nízkým obsahem především železa, ale i jiných prvků potřebných pro růst buněk. Siderofory primárně komplexují železo v oxidačním stavu III. Podle funkčních skupin se siderofory dělí do skupin na: karboxyláty (staphyloferin A, achromobactin), katecholáty (enterobactin, vibriobactin), hydroxamáty (desferioxamin B, alcaligin) a fenoláty (pyochelin). Některé siderofory, například pyoverdin, nelze kategorizovat, jelikož obsahují směsici výše zmíněných funkčních skupin. Další dělení sideroforů bývá podle organismu, jenž je produkuje. Některé siderofory jsou využívány při fytoremediaci toxických kovů (TK) (např. Co, Cu, Hg, Ag, Al aj.). Mechanismus remediace TK je založen na jejich chelataci prostřednictvím sideroforů, čímž je ovlivněna jejich mobilita a sorpce v půdách. Díky sideroforům jsou TK zpřístupněny rostlinám, které je extrahují z půdy. Tím se zvyšuje koncentrace kovu v biomase rostlinných částí a snižuje jeho koncentrace v půdě. Avšak účinnost této remediace je závislá na druhu TK, jeho koncentraci a dalších aplikovaných podmínkách. Další významnou, a ne příliš probádanou schopností sideroforů je jejich možnost podílet se na detoxifikaci organických kontaminantů díky jejich přítomnosti při redoxních reakcích Fentonova typu. Cílem tohoto příspěvku je shrnout možnosti využití sideroforů v oblasti technické péče o životní prostředí. Především jejich využití při odstraňování TK (mikrobiálně podpořená fytoextrakce), či rozklad organických kontaminantů, jako jsou léčiva, nano-uhlíkové struktury a další organické molekuly. Příspěvek může sloužit jako výchozí bod pro orientaci v dané problematice či jako výchozí bod pro budoucí výzkum.

### **Klíčová slova:**

Siderofory, chelatace, toxické kovy, fyto/remediace, rozklad organických kontaminantů

### **Úvod:**

Siderofory jsou nízkomolekulární chelatační činidla [1]. Jejich název vznikl spojením řeckých slov „*pherin*“ železo (dále jen Fe) a „*sideros*“ nosič [2]. Bakterie, houby a rostliny je biosyntetizují převážně při nedostatku Fe, jelikož účel sideroforů spočívá právě v získávání Fe z prostředí navázáním Fe na siderofor za vzniku komplexu [3-5]. Proto, aby mohly siderofory navázat Fe z prostředí, jsou vybaveny funkčními skupinami, kde je důležitý negativně nabitý atom kyslíku, potřebný pro vytvoření donor-akceptorové vazby s Fe. Čím větší je negativní náboj okolo kyslíku, tím silnější je vazba mezi sideroforem a Fe [2]. Podle druhu funkčních skupin se tak siderofory dělí do čtyř až pěti tříd. Jedná se o katecholáty, karboxyláty, fenoláty a smíšené siderofory [6-8] či samostatné hydroxamáty. Na Obr. 1. je možné vidět siderofory karboxylátového, katecholátového, fenolátového a smíšeného typu, přičemž často vyskytující se funkční skupinou ve smíšených sideroforech je právě hydroxamát (na Obr. 1 rozlišen modře) [7]. Významnými producenty hydroxamátových sideroforů jsou nejčastěji mikromycety či aktinobakterie [9, 10]. Známým a hojně využívaným hydroxamátovým sideroforem je desferrioxamin B (DFOB) produkovaný například bakteriemi rodu *Streptomyces* [10].



**Obr. 1.:** Struktury molekul sideroforů rozdělené do tříd podle obsažených funkčních skupin (převzato z: [7])

Skelet sideroforů je tvořen peptidy a neproteinogenními aminokyselinami, které vedou ke vzniku neribozomálního peptidu. Jak již z názvu struktury vyplývá k biosyntéze sideroforů tohoto skeletu dochází pomocí ne-ribozomálních peptidových syntetáz (NRPS). Mohou však vznikat i cestou, jenž je na NRPS nezávislá (NRPSN). Vznik sideroforů pomocí NRPSN enzymů je složitější proces. Nejčastěji probíhá oligomerací a makrocyclizací  $\omega$ -aminokarboxylových kyselin [11, 12].

Siderofory, jak bylo popsáno výše slouží k získávání Fe z prostředí. Mají vysokou afinitu k Fe v oxidačním stavu (III) [13]. Pro některé biochemické procesy jsou potřeba i jiné kovy, například měď (Cu), zinek (Zn), nikl (Ni), které však mohou být pro organismy ve vyšších koncentracích či za

normálního stavu toxické. Siderofory jsou schopny vázat z prostředí i tyto kovy, což má vysoký potenciál při odstraňování toxických kovů (TK) ze životního prostředí [14].

Dalším slibným přínosem sideroforů je jejich účast při oxidačně-redukčních reakcích. Fe-sideroforový komplex podléhá biologickému rozkladu uvnitř buňky, během něhož zároveň dochází k redukci z Fe(III) na Fe(II) [15]. Na druhou stranu podle studie Hersman a kol. (2000) při nedostatku Fe v prostředí dochází k vyšší produkci sideroforů, přičemž dochází k extracelulární redukci Fe, zatímco v prostředí bohatém na Fe podléhá mikrobiální redukci uvnitř buňky [16]. Jednou z možností je využití tohoto jevu při odstraňování organických kontaminantů (viz níže).

#### **Vliv těžkých kovů na syntézu sideroforů a podmínky pro využití sideroforů při remediacích:**

S možností odstraňování TK z životního prostředí se pojí i jistá úskalí. Proto, aby mohlo dojít k odstranění TK bioremediací či mikrobiálně podpořenou fytořemediací musí být splněno několik podmínek, jako například koncentrace kovu a sideroforu, pH prostředí či experimentálně ověřená teplota. Rolí však mohou hrát i další faktory, například sorpce v hornině a další vztahy v prostředí ovlivňující tzv. biodostupnost kovu [17]. Samotné TK kovy či jejich určité oxidační stavy mohou ovlivnit ať už pozitivně či negativně produkci sideroforů. Například ve studii Ghosh a kol. (2018) zjistili, že produkce sideroforů bakterií *Bacillus aryabhathi* je pozitivně podpořena v přítomnosti arseničného iontu [As(V)], kdežto ion arsenitý [As(III)] produkci sideroforů naopak inhibuje [18].

Kromě podmínek prostředí závisí účinnost odstraňování TK i na výběru vhodného taxonu. Na základě několika studií bylo pozorováno, že vyšší odolnost a schopnost produkce sideroforů vykazovali ty mikroorganismy, které byly odebrány z kontaminovaného prostředí či byly laboratorně prekultivovány za přítomnosti nižší koncentrace TK [19, 20].

Mechanismy mikrobiálního odstraňování TK jsou různé. Mezi běžně využívané patří snížení propustnosti buněčné membrány, redukce a vysrážení kovu [21-23]. Redukcí a vysrážením TK se zabývala i studie Edberga a kol. (2010), v rámci které bylo studováno odstraňování uranu (U) z vodního prostředí. Autoři studie zjistili, že díky přítomnosti bakteriálních sideroforů (konkrétně pyoverdinu) docházelo k uvolňování U z testované horniny jako uranylový kation (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. Přičemž následně docházelo k vysrážení U v podobě minerálu uramfitu, jenž je ve vodě dále nerozpustný [23].

Některé bakterie nebo rostliny jsou schopny přijímat komplex kov-siderofor. V některých případech pak dochází k bioakumulaci příslušného kovu v dané organismu, a tím ke snížení jeho koncentrace v lokalitě či testovaném vzorku. Příkladem může být *Pseudomonas brenneri* se schopností produkovat siderofory s vysokou afinitou k chromovému iontu [Cr(VI)], a dále je přijímat do buňky [24]. Dalším případem je kombinace sideroforu syntetizovaného jiným organismem, než který ho využívá k biosorpce či bioakumulaci TK. Mikrobiálním odstraňováním TK se zabýval výzkum Khan a kol. (2020), popisující využití houbových hydroxamátových sideroforů ke zvýšení biosorpce kadmia (Cd) bakteriemi rodu *Bacillus*. Avšak, studie ukázala i koncentrační závislost účinnosti biosorpce, kdy při překročení hraniční koncentrace kovu docházelo k inhibici růstu bakterií [25]. Navázání TK na siderofor rovněž působí jako obranný mechanismus některých bakterií (např. *Pannonibacter phragmitetus*). Vznik sideroforového komplexu s kovem znemožní jeho průnik do buňky, přičemž může docházet k extracelulární redukci a vysrážení kovu [26].

Častěji než s akumulací kovu v mikrobech se setkáváme s extrakcí kovu z rhizosféry rostlinami [27]. Jelikož siderofory patří mezi látky podporující růst rostlin a v některých případech jsou aplikovány jako biohnojiva [28]. Princip mikrobiálně podpořené fytořemediace je založen na několika schopnostech sideroforů:

- 1) přivádění TK do roztoku i z těžko rozpustných materiálů a hornin;

- 2) získávání Fe, které je potřebné pro správné prospívání rostlin [29];
- 3) zmírňování toxicity odstraňovaných kovů pro rostlinu [30].

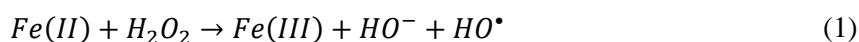
Siderofory podpořená fytoextrakce je využívána nejčastěji k odstraňování As, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, Pb aj. Využívány jsou při tom rostliny jako *Pteris vittata* či *Oryza sativa* a jiné obiloviny. Ze sideroforů jsou aplikovány nejčastěji desferrioxaminy či pyoverdiny [31, 32]. Siderofory mohou mít rozlišnou konstantu stability s různými kovy, což může mít vliv na účinnost fytořemediace [33, 34]. Například pyoverdin pevněji váže Cd než Cu, což ve výsledku znamená vyšší účinnost v odstraňování Cd [35]. Další komplikace mikrobiálně podpořené fytořemediace může nastat za přítomnosti vysoké koncentrace Fe ve vzorku, která ovlivňuje jak produkci sideroforů negativním směrem, tak může dojít i k inhibici růstu mikrobiální populace [36].

Rostlinou extrahované TK se posléze hromadí v její biomase. Většinou se zvlášť pozoruje účinnost akumulace TK ve výhoncích nebo v kořenech. Bakterie využívané při fytořemediacích vykazují vysokou produkci sideroforů, kyseliny indol-3-octové (z angl. *Indole-3-acetic acid* -IAA) a deaminázy kyseliny 1-aminocyklopropan-1-karboxylové (z ang. *1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid deaminase* - ACCD). K dalším z jejich vlastností patří i solubilizace fosfátů a fixace dusíku. Tyto vlastnosti jsou obecně spojovány jako podpůrné mechanismy pro růst rostlin [37, 38].

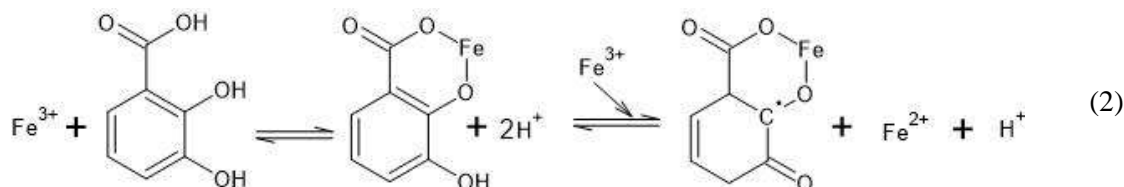
#### Účast sideroforů při rozkladu organických kontaminantů:

Vzhledem k faktu, že komplex kov-siderofor podléhá biodegradaci ať už vně či uvnitř buňky, dochází často k přeměně oxidačního stupně vázaného kovu. Nejběžněji je redukce Fe(III) na Fe(II) [15]. Nicméně, byla však pozorována i oxidace či redukce mezi As(V) a As(III) či v případě pyoverdinu, sideroforu produkovaném bakteriemi rodu *Pseudomonas*, i oxidace Mn(II) přes Mn(III) až na Mn(IV)[39, 40].

V přírodě běžně dochází k rozkladu dřeva parazitickými houbami, čímž se zabýval výzkum Goodell a kol. (1997), který popisuje degradaci dřeva Fentonovou reakcí zprostředkovanou houbovými siderofory. Studie blíže specifikuje, že v závislosti na koncentraci Fe v prostředí, mohlo Fe zůstat buď navázáno na siderofor fenolátového typu, či být uvolněno v redukované formě Fe(II). Tato zredukováná forma Fe(II) poté v půdě interagovala s různými oxidanty jako je například peroxid vodíku ( $H_2O_2$ ) za vzniku reaktivních kyslíkových radikálů (ROS a angl. *Reactive oxygen species*) podle rovnice 1 [41].

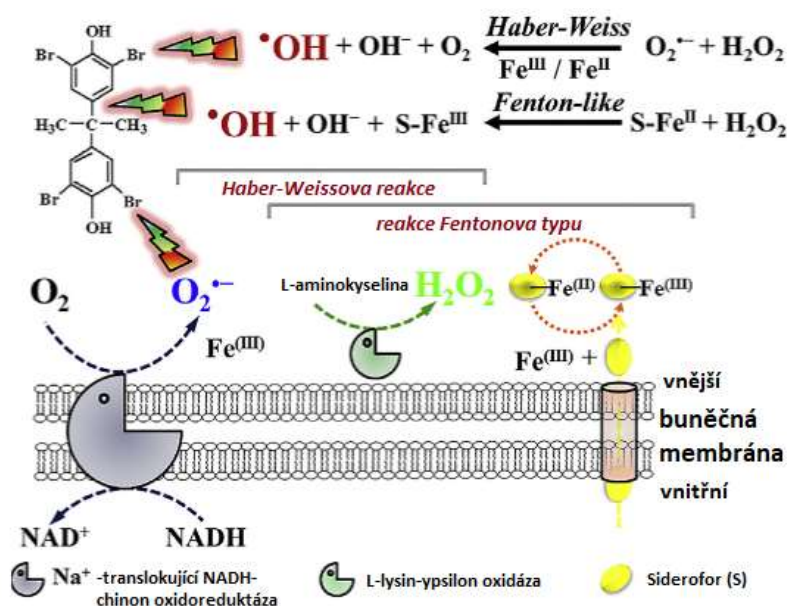


Podobný typ reakce může probíhat přímo se siderofory katecholátového typu. Ku příkladu s kyselinou 2,3-dihydroxybenzoovou (DHB) kdy rovněž dochází ke vzniku peroxidového radikálu podle rovnice 2 [15, 41, 42].



Při této reakci dochází ke katalyzované redukci Fe(III) na Fe(II) za přítomnosti NAD či NADH, Vzniklý Fe(II) se váže na chelátor ferrozin [42]. Biodegradace organické hmoty může kromě Fentonovy reakce probíhat i Haber-Weissovou reakcí, jež je iniciována Fentonovou reakcí. Při obou reakcích bývají využívány ionty Fe (viz Obr. 2) [43].





Obr. 2.: Schématické znázornění biogenního vzniku ROS (upraveno z: [43])

Na biodegradaci sedimentů kontaminovaných ropnými uhlovodíky se podílejí například mořské bakterie *Alcanivorax borkumensis*. Ty rozkládají uhlovodíky uvnitř buňky. Aby k tomu došlo potřebují i vhodné podmínky jako je dostatek Fe. Pokud nemají dostatek Fe, tak produkují siderofory pro jeho získání z okolí, díky čemuž jsou schopny následné produkce a využití enzymů k rozkladu organické hmoty, kterou mimo jiné dále využijí jako zdroj uhlíku pro další biosyntézy [44]. Dalším způsobem degradace organické hmoty se zabývali ve studii Kim a kol. (2009), která popisuje biodegradaci nitroaromatických molekul pomocí redoxních procesů, přičemž důležitou roli zde hrají hydroxylové skupiny v molekulách hydroxamátových sideroforů například DFOB. Aby byla forma DFOB reaktivní musí být v komplexu s Fe(II). Komplex s Fe(III) je tímto způsobem inaktivní [45]. Podobně probíhá i extracelulární rozklad polutantu organického původu (př. tetrabrombisfenol A, propanolol, uhlíkové nanomateriály: fullerén C60 aj.), kde je využívána výše zmíněná reakce Fentonova typu, kdy jsou k rozkladu organické hmoty využity vzniklé ROS jako peroxidový a hydroxidový radikál či superoxidový radikál anion [43, 46, 47].

Na rozkladu organických polutantů se mohou podílet i komplexy sideroforů s jinými kovy. Například siderofor pyoverdin je schopný oxidovat Mn(II) na Mn(III) a vytvořit s ním stabilní komplex. Tento komplex posléze slouží jako kvalitní zdroj redukčně-oxidačního činidla v podobě Mn [40]. Zajímavostí je i to, že pyoverdin nebo jiný siderofor ze skupiny pyoverdinů zvyšuje efektivitu mikrobiální degradace organických sloučenin cínu (tributylcín a trifenylocín) po přidavku dvojmocných iontů Zn, Mn a kobaltu (Co) [48, 49].

### Závěr:

Chelatační činidla přírodního původu, v tomto případě molekuly označované jako siderofory, nabízí poměrně širokou škálu aplikací v oblasti technické péče o životní prostředí neinvazivní a šetrnou formou k biotě.

Nejčastěji jsou siderofory využívány při odstraňování TK prostřednictvím biologické extrakce kovů z prostředí tzv. remediací. Při remediacích slouží siderofory jako rozpouštědlo, zvyšující biologickou dostupnost odstraňovaného kovu jeho mobilizací z nerozpustných sloučenin a hornin. Dalšími kladnými vlastnostmi sideroforů v souvislosti s odstraňováním TK je snížení toxicity kovu a zvýšení dostupnosti minerálů potřebných pro růst a vývoj rostlin nebo mikrobuů využitých při bioakumulaci kovů z prostředí. Ovšem ani aplikace sideroforů se neobejdou bez jistých úskalí. Častým problémem je vysoká

koncentrace Fe, která může inhibovat produkci sideroforů nebo zastavit růst populace siderofory-produkujících mikroorganismů. Dalšími faktory ovlivňujícími účinnost remediace může být teplota, pH a vlastnosti sanovaného prostředí.

Další potenciál sideroforů spočívá v jejich roli při přirozeně probíhajících Fentonových reakcích. Siderofory mohou intracelulárně či extracelulárně oxidovat nebo redukovat některé kovy, přičemž dochází ke vzniku ROS, které mohou rozkládat organickou hmotu ať už přírodního či antropogenního původu.

#### **Poděkování:**

*Tento výstup byl podpořen v rámci Specifického vysokoškolského výzkumu – projektem č. A1\_FT0P\_2021\_003 a projektem č. A2\_FT0P\_2021\_002.*

#### **Použitá literatura:**

- [1] PATEL P.R., SHAIKH S.S., SAYYED R.Z. (2018): Modified chrome azurol S method for detection and estimation of siderophores having affinity for metal ions other than iron. *Environmental Sustainability*. 1. 81-87.
- [2] HIDER R.C., KONG X. (2010): Chemistry and biology of siderophores. *Natural Product Reports*. 27. 637-657.
- [3] SINHA A.K., PARLI B.V. (2020): Siderophore production by bacteria isolated from mangrove sediments: A microcosm study. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 524.
- [4] WINKELMANN G. (1992): Structures and functions of fungal siderophores containing hydroxamate and complexone type iron binding ligands. *Mycological Research*. 96. 529-534.
- [5] DIVTE P., YADAV P., JAIN P.K., PAUL S., SINGH B. (2019): Ethylene regulation of root growth and phytosiderophore biosynthesis determines iron deficiency tolerance in wheat (*Triticum* spp). *Environmental and Experimental Botany*. 162. 1-13.
- [6] SCHALK I.J., HANNAUER M., BRAUD A. (2011): New roles for bacterial siderophores in metal transport and tolerance. *Environmental Microbiology*. 13. 2844-2854.
- [7] WILSON B.R., BOGDAN A.R., MIYAZAWA M., HASHIMOTO K., TSUJI Y. (2016): Siderophores in Iron Metabolism: From Mechanism to Therapy Potential. *Trends in Molecular Medicine*. 22. 1077-1090.
- [8] MIETHKE M., MARAHIEL M.A. (2007): Siderophore-Based Iron Acquisition and Pathogen Control. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 71. 413-451.
- [9] RENSHAW J.C., ROBSON G.D., TRINCI A.P., WIEBE M.G., LIVENS F.R., COLLISON D., TAYLOR, R.J. (2002): Fungal siderophores: structures, functions and applications. *Mycological Research*. 106. 1123–1142.
- [10] DE LIMA PROCÓPIO R.E., DA SILVA I.R., MARTINS M.K., DE AZEVEDO J.L., DE ARAÚJO J.M. (2012): Antibiotics produced by *Streptomyces*. *The Brazilian Journal of INFECTIOUS DISEASES*. 16. 466-471.
- [11] VISCA P., IMPERI F., LAMONT I.L. (2007): Pyoverdine siderophores: from biogenesis to biosignificance. *Trends in Microbiology*. 15. 22-30.
- [12] CROSA J.H., WALSH C.T. (2002): Genetics and Assembly Line Enzymology of Siderophore Biosynthesis in Bacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 66. 223-249.
- [13] PETRIK M., ZHAI C., HAAS H., DECRISTOFORO C. (2017): Siderophores for molecular imaging applications. *Clinical and translational imaging*. 5. 15-27.
- [14] PUSCHENREITER M., GRUBER B., WENZEL W.W., SCHINDLEGGER Y., HANN S., SPANGL B., SCHENKEVELD W.D.C., KRAEMER S.M., OBRUGER E. (2017): Phytosiderophore-induced mobilization and uptake of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn by wheat plants grown on metal-enriched soils. *Environmental and Experimental Botany*. 138. 67-76.
- [15] RODRÍGUEZ J., CONTRERAS D., PARRA C., FREER J., BAEZA J., DURÁN N. (1999): Pulp mill effluent treatment by Fenton-type reactions catalyzed by iron complexes. *Water Science and Technology*. 40. 351-355.

- [16] HERSMAN L.E., HUANG A., MAURICE P.A., FORSYTHE J.H. (2000): Siderophore Production and Iron Reduction by *Pseudomonas mendocina* in Response to Iron Deprivation. *Geomicrobiology Journal*. 17. 261-273.
- [17] DE SERRANO L.O. (2017): Biotechnology of siderophores in high-impact scientific fields. *Biomolecular Concepts*. 8. 169-178.
- [18] GHOSH P.K., MAITI T.K., PRAMANIK K., GHOSH S.K., MITRA S., DE T.K. (2018): The role of arsenic resistant *Bacillus aryabhatai* MCC3374 in promotion of rice seedlings growth and alleviation of arsenic phytotoxicity. *Chemosphere* 211. 407-419.
- [19] HESSE E., O'BRIEN S., TROMAS N., BAYER F., LUJÁN A.M., VAN VEEN E.M., HODGSON D.J., BUKLING A. (2018): Ecological selection of siderophore-producing microbial taxa in response to heavy metal contamination. *Ecology letters*. 21. 117-127.
- [20] GIOVANELLA P., CABRAL L., COSTA L., DE OLIVIERA CAMARGO F.A., GIANELLO C., BENTO F.M. (2017): Metal resistance mechanisms in Gram-negative bacteria and their potential to remove Hg in the presence of other metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 140. 162-169.
- [21] BRUINS M.R., KAPIL S., OEHME F.W. (2000): Microbial Resistance to Metals in the Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 45. 198-207.
- [22] LOVLEY D.R. (1993): Dissimilatory metal reduction. *Annual Review of Microbiology*. 47. 263-290.
- [23] EDBERG F., KALINOWSKI B.E., HOLMSTRÖM S.J.M., HOLM K. (2010): Mobilization of metals from uranium mine waste: the role of pyoverdines produced by *Pseudomonas fluorescens*. *Geobiology*. 8. 278-292.
- [24] BANERJEE S., KAMILA B., BARMAN S., JOSHI S.R., MANDAL T., HALDER G. (2019): Interlining Cr(VI) remediation mechanism by a novel bacterium *Pseudomonas brenneri* isolated from coalmine wastewater. *Journal of Environmental Management*. 233. 271-282.
- [25] KHAN A., GUPTA A., SINGH P., MISHRA A.K., RANJAN R.K., SRIVASTAVA A. (2020): Siderophore-assisted cadmium hyperaccumulation in *Bacillus subtilis*. *International Microbiology*. 23. 277-286.
- [26] LI Y., MA Q. (2017): Iron Acquisition Strategies of *Vibrio anguillarum*. *Frontiers in cellular and infection microbiology*. 7. 342-342.
- [27] DIMKPA CH.O., SVATOŠ A., DABROWSKA P., SCHMIDT A., BOLAND W., KOTHE E. (2008): Involvement of siderophores in the reduction of metal-induced inhibition of auxin synthesis in *Streptomyces* spp. *Chemosphere*. 74. 19-25.
- [28] SHARMA A., JOHRI B.N. (2003): Growth promoting influence of siderophore-producing *Pseudomonas* strains GRP3A and PRS9 in maize (*Zea mays* L.) under iron limiting conditions. *Microbial Research*. 158. 243-248.
- [29] YANG C., HO Y.N., MAKITA R., INOUE CH., CHIEN M.F. (2020): A multifunctional rhizobacterial strain with wide application in different ferns facilitates arsenic phytoremediation. *Science of The Total Environment*. 712.
- [30] YANG C., HO Y.N., INOUE CH., CHIEN M.F. (2020): Long-term effectiveness of microbe-assisted arsenic phytoremediation by *Pteris vittata* in field trials. *Science of The Total Environment*. 740. 140137.
- [31] LIU X., YANG G.M., GUAN D.X., GHOSH P., MA L.Q. (2015): Catecholate-siderophore produced by As-resistant bacterium effectively dissolved FeAsO<sub>4</sub> and promoted *Pteris vittata* growth. *Environmental Pollution*. 206. 376-381.
- [32] PRAMANIK K., MITRA S., SARKAR A., MAITI T.K. (2018): Alleviation of phytotoxic effects of cadmium on rice seedlings by cadmium resistant PGPR strain *Enterobacter aerogenes* MCC 3092. *Journal of Hazardous Materials*. 351. 317-329.
- [33] DUCKWORTH O.W., BARGAR J.R., SPOSITO G. (2009): Quantitative Structure–Activity Relationships for Aqueous Metal–Siderophore Complexes. *Environmental Science & Technology*. 43. 343-349.
- [34] HARRINGTON J.M., BARGAR J.M., JARZECKI A.A., ROBERTS J.G., SOMBERS L.A., DUCKWORTH O.W. (2012): Trace metal complexation by the triscatecholate siderophore protochelin: structure and stability. *BioMetals*. 25. 393-412.
- [35] CORNU J.Y., ELHABIRI M., FERRET C., GEOFFROY V.A., JEZEQUEL K., LEVA Y., LOLLIER M., SCHALK I.J., LEBEAU T. (2014): Contrasting effects of pyoverdine on the phytoextraction of Cu and Cd in a calcareous soil. *Chemosphere*. 103. 212-219.
- [36] SUN H.Q., LU X.M., GAO P.J. (2011): The Exploration of the Antibacterial Mechanism of FE(3+) against Bacteria. *Brazilian journal of microbiology* : [publication of the Brazilian Society for Microbiology]. 42. 410-414.

- [37] FARH M.E.-A., KIM Y.J., SUKWEENADHI J., SINGH P., YANG D.CH. (2017): Aluminium resistant, plant growth promoting bacteria induce overexpression of Aluminium stress related genes in *Arabidopsis thaliana* and increase the ginseng tolerance against Aluminium stress. *Microbiological Research*. 200. 45-52.
- [38] WANG G., ZHANG Q., DU W., AI F., YIN Y., JI R., GUO H. (2021): Microbial communities in the rhizosphere of different willow genotypes affect phytoremediation potential in Cd contaminated soil. *Science of The Total Environment*. 769. 145224.
- [39] GHOSH P., RATHINASABAPATHI B., TEPLITSKI M., MA L.Q. (2015): Bacterial ability in AsIII oxidation and AsV reduction: Relation to arsenic tolerance, P uptake, and siderophore production. *Chemosphere*. 138. 995-1000.
- [40] PARKER D.L., MORITA T., MOZAFARZADEH M.L., VERITY R., MCCARTHY J.K., TEBO B.M. (2007): Inter-relationships of MnO<sub>2</sub> precipitation, siderophore–Mn(III) complex formation, siderophore degradation, and iron limitation in Mn(II)-oxidizing bacterial cultures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71. 5672-5683.
- [41] GOODELL B., JELLISON J., LIU J., DANIEL G., PASZCZYNSKI A., FEKETE F., KRISHNAMURTHY S., JUN L., XU G. (1997): Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. *Journal of Biotechnology*. 53. 133-162.
- [42] GAINES C.G., LODGE J.S., ARCENEUX J.E., BYERS B.R. (1981): Ferrisiderophore reductase activity associated with an aromatic biosynthetic enzyme complex in *Bacillus subtilis*. *Journal of Bacteriology*. 148. 527.
- [43] GU C., WANG J., GUO M., SUI M., LU H., LIU G. (2018): Extracellular degradation of tetrabromobisphenol A via biogenic reactive oxygen species by a marine *Pseudoalteromonas* sp. *Water Research*. 354-362.
- [44] DENARO R., CRISAFI F., RUSSO D., GENOVESE M., MESSINA E., GENOVESE L., CARBONE M., CIAVATTA M.L., FERRER M., GOLYSHIN P., YAKIMOV M.M. (2014): *Alcanivorax borkumensis* produces an extracellular siderophore in iron-limitation condition maintaining the hydrocarbon-degradation efficiency. *Marine Genomics*. 17. 43-52.
- [45] KIM D., DUCKWORTH O.W., STRATHMANN T.J. (2009): Hydroxamate siderophore-promoted reactions between iron(II) and nitroaromatic groundwater contaminants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73. 1297-1311.
- [46] WANG Z., LIU Z., YU F., ZHU J., CHEN Y., TAO T. (2013): Siderophore-modified Fenton-like system for the degradation of propranolol in aqueous solutions at near neutral pH values. *Chemical Engineering Journal*. 229. 177-182.
- [47] WANG J., MA Q., ZHANG Z., DIKO C.S., QU Y. (2020): Biogenic Fenton-like reaction involvement in aerobic degradation of C60 by *Labrys* sp. *WJW. Environmental Pollution*.
- [48] INOUE H., TAKIMURA O., KAWAGUCHI K., NITODA T., FUSE H., MURAKAMI K., YAMAOKA Y. (2003): Tin-Carbon Cleavage of Organotin Compounds by Pyoverdine from *Pseudomonas chlororaphis*. *Environmental Microbiology and Biodegradation*. 69. 878-883.
- [49] INOUE H., TAKIMURA O., FUSE H., MURAKAMI K., KAMIMURA K. YAMAOKA Y. (2000): Degradation of Triphenyltin by a Fluorescent *Pseudomonad*. *Applied and Environmental Microbiology*. 66. 3492.

# MAPOVÁNÍ ANTROPOGENNÍ KONTAMINACE SEDIMENTŮ PŘEHRADNÍCH NÁDRŽÍ V POVODÍ VÁHU

**Martin Židek**

*Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra geologie, Křížkovského 511/8, 779 00 Olomouc, e-mail: martin.zidek01@upol.cz*

## **Souhrn**

Nové možnosti mapování antropogenní kontaminace přehradních sedimentů z vrtných jader odebíraných přímo ze dna vodních nádrží z plovoucí vrtné platformy, limity této metody a vyhodnocení pomocí geologických a geochemických metod.

## **Klíčová slova**

Kontaminace, sedimenty, přehrady, Váh, vrtné jádro

## **Summary**

New possibilities of mapping anthropogenic contamination of reservoir sediments from drilling cores taken directly from the bottom of water reservoirs from a floating drilling platform, limits of this method and evaluation using geological and geochemical methods.

## **Keywords**

Contamination, sediments, reservoirs, the Váh River, drill core

## **Úvod**

Přehradní nádrže, jejichž počet celosvětově narůstá, představují významnou bariéru v transportu říčních sedimentů. Zanášení přehradních nádrží přináší nezanedbatelné problémy environmentálního charakteru kvůli potenciální kontaminaci a snižující se zásobní kapacitě, čímž může dojít k omezení původní funkce nádrže. Porozumění přehradní sedimentaci je naprosto zásadní pro předpovídání budoucího vývoje nádrže, včetně možného odtěžení a následné likvidace kontaminovaných sedimentů.

Většina přehradních nádrží je údolního typu, což vytváří proximálně-distální trendy v sedimentaci. Při klesání unášecí schopnosti toku s rostoucí vzdáleností od vyústění do přehrady dochází k sedimentaci nejdříve hrubozrnných a následně jemnozrnnějších částic. Některé velmi jemnozrnné částice jílové povahy (pod 0,004 mm) prochází dále přes přehradu. Zachycovací schopnost vyjadřuje schopnost nádrže zadržet příchozí sedimenty a vyjadřuje se tedy procentuálním množstvím zachycených sedimentů. Čím vyšší zachycovací schopnost, tím rychlejší zanášení. Zachycovací schopnost se mění v důsledku měnící se kapacity (kolísání hladiny vody) a postupem času klesá vlivem zanášení nádrže. Zachycovací schopnost se může kumulovat v případě přehradní kaskády a výrazně tak redukovat množství sedimentů transportovaných do moří a oceánů. Nedostatek transportovaného materiálu dále pod přehradou způsobuje efekt tzv. „hladových vod“ a podporuje hloubkovou erozi dna a břehů koryta toku. Nejznámější případ v ČR je tok Morávky, kde došlo k zahloubení koryta až o 7 m oproti původnímu terénu (obrázek 2) [2].

Sedimentace hrubozrnných částic při vtoku do nádrže často vede k vytvoření deltové akumulace. Vznik delty je spojen s poklesem energie proudění a vstupem toku do tělesa stojaté vody, což vede k vypadávání sedimentárních částic z vodní suspenze a rychlé akumulaci uloženin většinou v tělesech vějířovitého tvaru. S postupným zpomalováním toku sedimentují nejdříve u vyústění řečiště hrubozrnná klastika, a dále směrem do otevřeného prostoru pak jemnozrnnější písky, silty a jíly.

Sedimenty uložené v přehradních nádržích jsou heterogenní směsí půdních částic, horninových fragmentů a organické hmoty různého původu transportovaných z povodí, příp. atmosférickou cestou.

Dominantní složku tvoří částice minerální povahy, které představují cca 95-98 % hmoty a jen 2-5 % připadá na organické a antropogenní částice. Rychlost zanášení nádrží závisí na mnoha faktorech, především charakteristice povodí (geologická stavba, reliéf, klima, land-use a další) a parametrech samotné nádrže (geometrie a velikost). Akumulaci sedimentů dochází ke zmenšování zásobního prostoru a zásobní kapacity, což představuje problém z hlediska snížení životnosti nádrže, obecně je životnost nádrží v rozmezí 22 až 100 let. Zejména menší nádrže jsou více náchylné k zanášení z důvodů malého akomodačního prostoru [1].

Cílem příspěvku je představení metodiky pro analýzu sedimentárního záznamu z vybraných nádrží na řece Váh. Výsledky budou využity pro odhad rychlostí sedimentace a celkového množství usazených sedimentů, zachycovací schopnosti a úrovní kontaminace. Dílčím cílem je zhodnocení úlohy parametrů vnitřních (topografie dna, velikost nádrže, pelagická organická produkce) a vnějších (hrazení řeky na horním toku, regulace řeky) ovlivňujících sedimentaci v nádržích.

### **Případové studie**

Řeka Váh má jako nejdelší řeka Slovenska na svém 406 km dlouhém toku (obrázek 1) vybudováno 22 přehrad (průměrně jedna přehrada na 18,5 km). V rámci Slovenska se také jedná o území s vyšší koncentrací průmyslu. Vzhledem k četnosti přehradních nádrží a velmi rozmanité geologii nabízí řeka Váh vynikající příležitost studovat účinky přehrazení na transport, akumulaci, architekturu, složení a míru kontaminace sedimentů.

Zájmová oblast vykazuje vzhledem ke své rozsáhlosti velkou dynamiku proměn geologického podloží, v podstatě se dá říci, že geologická stavba podloží se mění každých několik kilometrů. I přes tuto variabilitu je svrchní vrstva erodována nejvíce, splachový materiál tedy tvoří převážně kvartérní sedimenty a recentní půdy, případně antropogenní navážky. Výše uvedené platí obecně s výjimkou povodňových eventů a přímé eroze odkrytého skalního povrchu.

Terénní práce byly prováděny na přehradách Hričov a Žilina (obrázek 1). Vodní nádrž Hričov byla postavena v letech 1958–1962, délka vzdušné hladiny dosahuje 6 km, zatopená plocha je 2,53 km<sup>2</sup>. V současnosti jsou sedimentem zaneseny odhadem 2/3 objemu nádrže, což značně snižuje její akumulační možnosti. Z této nádrže bylo odebráno šest vrtných jader o délce: 34 cm (HRI1), 58 cm (HRI2), 60 cm (HRI3), 94 cm (HRI4), 10 cm (HRI5), 74 cm (HRI6).

Vodní nádrž Žilina byla dokončena v roce 1998, délka vzdušné hladiny dosahuje 7,5 km. Vodní dílo se potýká s problémy s kvalitou vody kvůli rozkolísaným přítokům v průběhu roku. Z této nádrže bylo odebráno pět vrtných jader o délce: 78 cm (ZIL1), 30 cm (ZIL2), 72 cm (ZIL3), 79 cm (ZIL4), 53 cm (ZIL5).

Cílem odběrů bylo odebírat sedimenty z různých částí nádrže se záměrem získat prostorovou představu o distribuci sedimentů.

Ze sedimentů byly odebrány vrtná jádra odebírané přímo ze dna jednotlivých přehrad pomocí plovoucí vrtné platformy (obrázek 3). U takto odebraných vzorků sedimentu lze provést vybrané analytické, geologické a chemické metody pro analýzu kvalitativních i kvantitativních parametrů. V případě vzorků z přehrady Hričov a Žilina bylo provedeno měření spektrální odrazivosti (kolorimetrie), magnetické susceptibility, datování sedimentu metodou eventové stratigrafie pomocí obsahu <sup>137</sup>Cs, zrnitostní analýzy, rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) a celkového organického uhlíku (TOC).



**Obr. 1.:** Povodí Váhu na území Slovenska s vyznačeným umístěním přehrad Hričov a Žilina [7]



**Obr. 2.:** Přírodní památka profil Morávky [3]

Přirozené i umělé sladkovodní nádrže jsou velmi rozšířené, mnohdy bývají mělké (tzn. hloubka v prvních jednotkách metrů), sedimenty se zde vyskytují nejvíce jílové a prachové, často s obsahem pyritu ( $\text{FeS}_2$ ) a vivianitu ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) – zdroj fosforu je v odpadních vodách.

### **Charakteristika sedimentů a jejich kontaminace**

Těleso delty (i jiných sedimentů) však není homogenní a mění se u něj zrnitostní složení ve vertikálním i horizontálním směru. V zásadě platí, že menší frakce váže více polutantů díky svému jemnozrnějšímu charakteru, jelikož menší frakce sedimentu má obecně vyšší podíl jílových minerálů a organické hmoty, přičemž kontaminanty jsou zde vázány chemickými vazbami na povrchu částic nebo do mezivrstevních struktur [5].

Nejčastějšími kontaminanty bývají těkavé organické látky (styren, chloroform, tetrachlorethylen a vinylchlorid), semitěkavé organické sloučeniny (pesticidy, polychlorované bifenoly), ropné látky (benzín, nafta, letecký petrolej, oleje a maziva), anorganické látky (těžké kovy Pb, Hg, Cd, Cr, Cu, Zn, kyanidy, azbesty), radionuklidy ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ) a výbušniny [6].

Míra ohrožení ŽP závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech kontaminantu. Zásadní rozdíly v chování kontaminantů lze vysledovat v závislosti na jejich skupenství. Plynné kontaminanty

(například  $\text{SO}_2$ ) představují přímé ohrožení kvality ovzduší, zatímco ostatní složky (zeminy, podzemní vody) v první fázi prakticky neovlivňují.

Tuhé kontaminanty (nerozpustné) zůstávají nejvíce deponovány ve svrchních centimetrech povrchové vrstvy zeminy. Do spodnějších částí se mohou dostávat pouze transportem srážkovými vodami puklinami v půdách. Migrace z místa primární kontaminace nastává téměř výhradně větrnou erozí a přenosem jemných půdních částic. Pokud mají měřitelnou tensi par (organické kontaminanty), mohou být jako páry transportovány vzduchem do vzdálenějších oblastí. Rozpustné tuhé kontaminanty jsou srážkami transportovány do spodních vrstev půdního horizontu a představují akutní ohrožení kvality podzemních vod.

Výrazně složitější je chování kapalných (téměř výhradně organických) kontaminantů. Kontaminanty rozpustné ve vodě jsou vždy akutním ohrožením pro podzemní vody, jelikož jejich transport srážkovými i podzemními vodami je relativně rychlý.

## Metodika

Plovoucí vrtná platforma vlastní konstrukce (obrázek 3) umožňuje přímý odběr vrtných jader ze dna nádrže do hloubky vodního sloupce až 50 m. Samotný odběrák je zavěšen na ocelovém lanku, (Uwitec, Rakousko) a funguje na gravitačním principu (nedochází ke kompakci jádra). Jádra byla odebírána do plastových tubusů a poté uchována v chladicím boxu až do dalšího zpracování (dělení, sušení, analýzy...). Vybraná jádra byla podrobena RTG densitometrii (obrázek 5). Tato metoda je založena na pronikání RTG paprsků přes jádro a jejich následnému záznamu. Heterogenity v jádře se projeví jako kontrastní rozdíly (světlé nebo tmavé), kdy tmavší vrstvy představují materiál jílové nebo organické povahy, zatímco světlé vrstvy absorbující více RTG záření odpovídají hrubozrnnějším frakcím. V laboratoři byla jádra vytažena z tuby, zdokumentována (obrázek 4) a navzorkována ve vertikálním intervalu 1-2 cm (v závislosti na délce jádra). Vzorky byly vysušeny při teplotě  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a poté umístěny do připravených uzavíratelných plastových sáčků. Pro účely některých analýz byly alikvóty podrceny na analytickou jemnost.

Vzorky byly podrobeny měření magnetické susceptibility a spektrální odraznosti. Dále byla měřena hmotnostní aktivita radioizotopu  $^{137}\text{Cs}$ , která slouží pro datovací účely. U vybraných vzorků byla změřena zrnitostní distribuce na laserovém granulometru, podíl celkového organického uhlíku (TOC), koncentrace vybraných litogenních a stopových prvků metodou EDXRF a stanovení vybraných organických polutantů – PAH, PCB, farmaka a hormony, C10-C40.

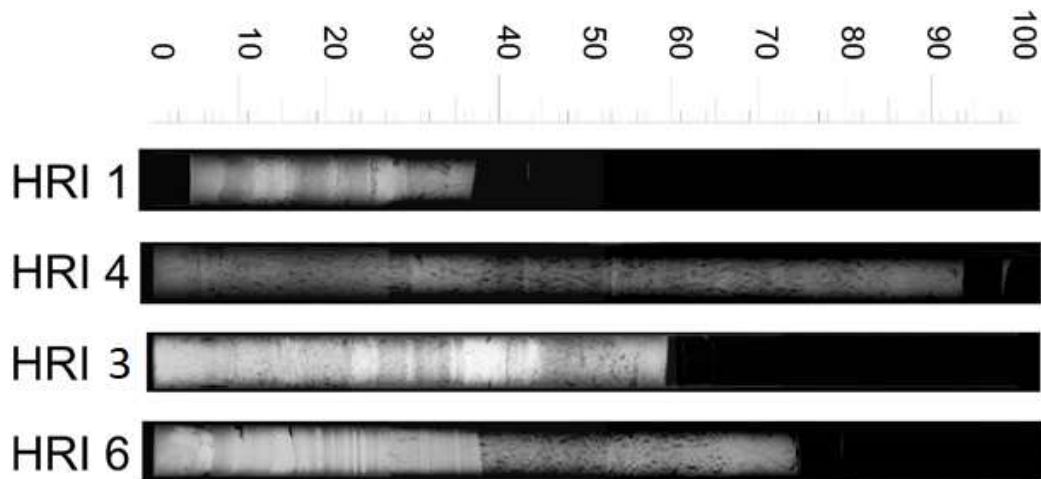


**Obr. 3.:** Plovoucí vrtná platforma a odebírání vrtného jádra ze dna přehrady





**Obr. 4.:** Fotodokumentace vrtného jádra z přehrady Hričov s viditelnou proměnou v zrnitostní frakci sedimentace



**Obr. 5.:** RTG odebraných vrtných jader z přehrady Hričov s viditelnou proměnou v zrnitostní frakci sedimentace

## Závěr

Odběr vzorků sedimentů pomocí plovoucí vrtné platformy umožňuje mapovat rozsah kontaminace přehradních sedimentů z vrtných jader odebíraných přímo ze dna vodních nádrží a jejich kvantitativní a kvalitativní stanovení a vyhodnocení pomocí geologických a geochemických metod bez nutnosti vypuštění vodní nádrže, což eliminuje znehodnocení kompletního sedimentárního záznamu při vypuštění, kdy je sediment často erodován vodou stékající po jeho povrchu. Vzorky je tak možno získat v podstatě z libovolného místa nádrže nezávisle na hloubce či přístupu ze břehu. Nutností je ovšem přítomnost dostatečné vrstvy jemnozrnného sedimentu, neboť vzorkovací zařízení není schopno odebírat vzorky v sedimentech hrubší zrnitostní frakce než písek (i ten způsobuje při odběrech problémy).

Tato metoda umožňuje odběr neporušeného profilu sedimentu do potřebné hloubky dle mocnosti sedimentu (provedeny odběry o délce jádra od 1 do cca 100 cm). Vzorek sedimentu je pak možno

analyzovat klasickými analytickými, geologickými a chemickými metodami pro analýzu kvalitativních i kvantitativních parametrů.

### **Použitá literatura**

- [1] Mahmood (1987): Reservoir Sedimentation: Impact, Extent and Mitigation. World Bank Technical Paper No. 71, Washington D.C.
- [2] Rumlová S. (2011): Podélná variabilita říčního stylu Morávky
- [3] [https://www.msk.cz/cz/zivotni\\_prostredi/profil-moravky-92/](https://www.msk.cz/cz/zivotni_prostredi/profil-moravky-92/)
- [4] Palanques (2014): Massive accumulation of highly polluted sedimentary deposits by river damming
- [5] Ciszewski, Grygar (2016): A Review of Flood-Related Storage and Remobilization of Heavy Metal Pollutants in River Systems
- [6] <https://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/3-kontaminanty/4-1.html>
- [7] <https://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%A1h>

# SANAČNÍ PRÁCE V AREÁLU SPOLEČNOSTI JIHOČESKÁ PLYNÁRENSKÁ, A.S. V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

**Petr Řežábek, Romana Jurnečková**

*GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: rezabek@geotest.cz*

## Úvod

Článek se zabývá sanačním zásahem, který řeší zbytkovou kontaminaci podzemní vody, částečně i nesaturované zóny (NEL, BTX, PAU, fenoly) v areálu JČP v Českých Budějovicích. Pro sanaci, bylo kromě odtěžení kontaminovaných zemín, použito metody promývání horninového prostředí anioaktivními tenzidy (PAL) a chemické oxidace in situ (ISCO).

Provoz plynárny v Českých Budějovicích byl zahájen v roce 1868, v průběhu druhé světové války byla v jihovýchodní části dnešního areálu zřízena krakovací stanice. Po úpravě technologie výroby plynu byla v období 1958 až 1971 v provozu i karbonizační plynárna. V tomto období byly v západní části areálu umístěny další dva plynojemy, ve východní části areálu byla vybudována nová technologie pro výrobu svítíplynu a provozní objekty s touto výrobou související (peciště, čistící stanice, dehtové zásobníky, podzemní jímka, vlečka, sklady, dílny). Výroba svítíplynu v Jihočeské plynárně byla ukončena v roce 1970, většina původních objektů a technologických zařízení byla postupně demolována.

## Stav území

V období 2007–2011 byl na lokalitě proveden sanační zásah saturované i nesaturované zóny (DEKONTA, a.s.). Během sanace bylo na lokalitě zřízeno celkem 8 sanačních výkopů. Z lokality bylo odvezeno 78 845 tun kontaminovaného materiálu, v rámci provedených sanačních prací bylo z areálu JČP odstraněno celkem 1 215 t směsí dehtů na bázi polycyklických aromatických uhlovodíků, fenolů a dalších organických látek. Odtěžením a odvozem ostatních kontaminovaných materiálů bylo orientačně odstraněno cca 333 tun látek ropného původu (NEL) a cca 10 tun naftalenu. Během sanačního a ochranného čerpání bylo z podzemní vody odstraněno přibližně 268 kg RL, 11,4 kg PAU, 6,8 kg naftalenu, 67,4 kg benzenu, 54,4 kg toluenu a 62,5 kg xylenu.

Pro snadnější orientaci jsou zbytková ohniska rozdělena na 4 oblasti: Oblast SEVEROZÁPAD, oblast JIHOZÁPAD, oblast JIH a oblast VÝCHOD (viz obr. č. 1).

## Nesaturovaná zóna

Předsanačním průzkumem bylo na lokalitě Jihočeské plynárenské, a.s. zjištěno ohnisko znečištění zemín ropnými látkami v oblasti SEVEROZÁPAD. Bylo zde detekováno nadlimitní znečištění zemín NEL až 45 700 mg/kg suš. a naftalenu až 2 880 mg/kg suš.

## Saturovaná zóna

Dále bylo předsanačním průzkumem prokázáno nadlimitní znečištění podzemních vod pro prioritní látky (NEL, naftalen, benzo(a)pyren, fenoly a BTEX) ve všech čtyřech výše uvedených oblastech.

Bilance celkového znečištění v saturované zóně byla stanovena následovně: **NEL 12,343 kg, benzen 0,419 kg, naftalen 34,609 kg.**

## Oblast SEVEROZÁPAD:

- maximální koncentrace NEL – 11,1 mg/l, benzen – 2 700 µg/l, naftalen – 24,6 µg/l. Odhadovaná plocha znečištění pro NEL byla cca 100 m<sup>2</sup>, pro benzen cca 65 m<sup>2</sup> a pro naftalen cca 150 m<sup>2</sup>.

### Oblast JIHOZÁPAD:

- maximální koncentrace NEL – 10,7 mg/l, benzenu – 250 µg/l, naftalenu – 9 590 µg/l. Odhadovaná plocha znečištění činila cca 100 m<sup>2</sup> v případě NEL a benzenu, plocha znečištění naftalenem byla odhadnuta na cca 355 m<sup>2</sup>.

### Oblast JIH:

- maximální koncentrace NEL – 7,22 mg/l, benzenu – 2 220 µg/l, naftalenu – 3 720 µg/l, Odhadovaná plocha znečištění NEL činila cca 130 m<sup>2</sup>, předpokládaná plocha znečištění benzenem činila cca 140 m<sup>2</sup> a odhadovaná plocha znečištění podzemních vod naftalenem byla cca 175 m<sup>2</sup>.

### Oblast VÝCHOD:

- maximální koncentrace NEL – 7,7 mg/l, benzenu – 1 740 µg/l, naftalenu – 3 200 µg/l, benzo(a)pyrenu – 11,6 µg/l. Odhadovaná plocha znečištění benzenem byla cca 500 m<sup>2</sup>, plocha kontaminace naftalenem činila cca 600 m<sup>2</sup>.



Obr. 1.: Uspořádání sanačních prací

## Průběh sanace (GEOtest, a.s., 2019–2020)

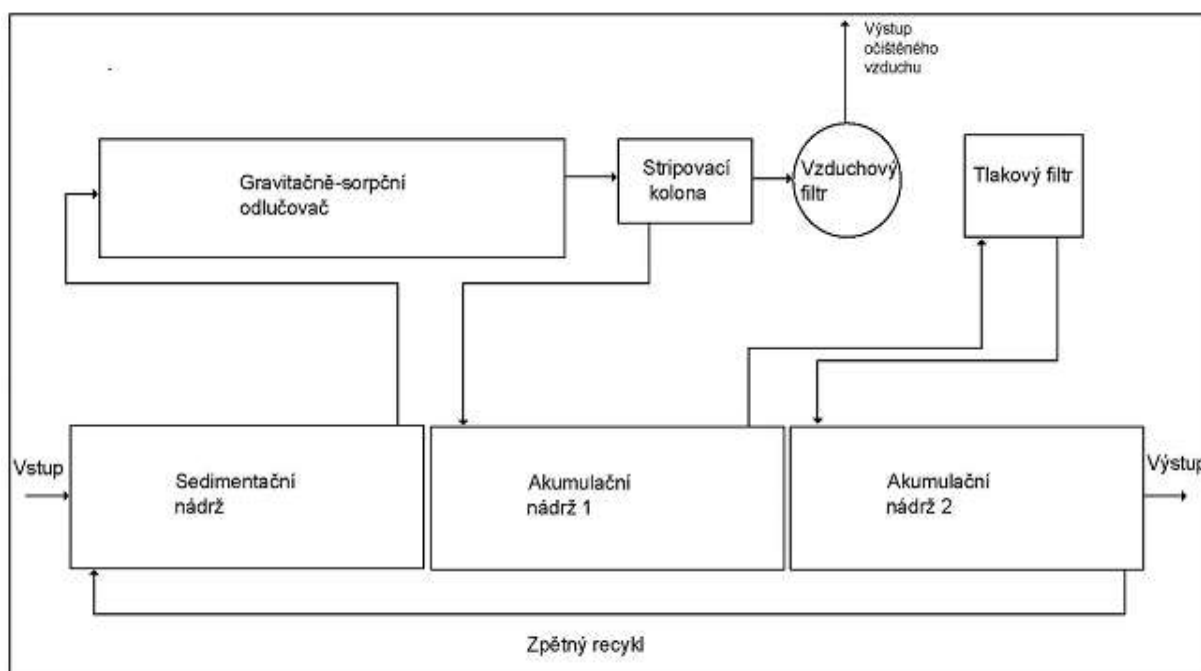
Sanační práce probíhaly v navzájem provázaných krocích za využití následujících metod:

- odtěžení zemin v oblasti SEVEROZÁPAD,
- sanační (stavební) čerpání podzemní vody – zbytková kontaminace podzemních vod v prostoru těžební jámy,
- ochranné sanační čerpání – hydraulická bariéra v oblastech SEVEROZÁPAD a JIHOZÁPAD,
- promývání PAL a aplikace ISCO,
- monitoring provozu sanačních center SIP a ISCO.

### Odtěžení zemin v oblasti SEVEROZÁPAD, včetně sanačního (stavebního) čerpání podzemních vod

Odtěžování zemin bylo realizováno v období listopad až prosinec 2019, kdy bylo z areálu odvezeno k odstranění on situ celkem 701,59 t kontaminovaného materiálu.

Během odtěžby kontaminovaných zemin byla ke snížení hladiny podzemní vody odčerpávána podzemní voda z výkopu těžební jámy a po přečištění na sanační stanici SIP byla voda vypouštěna do kanalizace. V průběhu odtěžby zemin a zavážení těžební jámy v oblasti SEVEROZÁPAD bylo odčerpáno celkem 1 802 m<sup>3</sup> podzemní vody.



Obr. 2.: Základní schéma SIP centra

### Ochranné sanační čerpání – hydraulická bariéra v oblastech SEVEROZÁPAD a JIHOZÁPAD

K čerpání podzemní vody z vrtů ochranné hydraulické bariéry bylo přistoupeno v prosinci 2019. Čerpání podzemní vody je realizováno kontinuálně po celé popisované období. V popisovaném období bylo z vrtů ochranného sanačního systému HB-01 až HB-07 odčerpáno a přečištěno celkem 33 255 m<sup>3</sup> podzemní vody.

## **Promývání PAL a aplikace ISCO**

### *Promývání PAL v oblasti SEVEROZÁPAD*

Po dokončení sanace kontaminovaných zemín (odtěžba, rekultivace) bylo v oblasti SEVEROZÁPAD přistoupeno k promývání horninového prostředí povrchově aktivní látkou PAL (nepěňivý Reoclean). Promývání bylo realizováno prostřednictvím SIP centra v aplikačních vrtech AS-01 až AS-03 a PV-222. Jednotlivé intervaly aplikace, koncentrace roztoku PAL a aplikovaná množství byly průběžně optimalizovány na základě vyhodnocení průběžných dat sanačního monitoringu.

V oblasti SEVEROZÁPAD bylo v souladu s projektem realizováno celkem 16 aplikačních cyklů aplikace PAL. V průběhu aplikací PAL (31. 1. – 19. 5. 2020) bylo do horninového prostředí tlakově zasáknuto celkem 1 142,4 m<sup>3</sup> roztoku, pro jehož přípravu bylo použito celkem 8 000 l PAL (Reoclean).

### *Aplikace ISCO*

Ve všech čtyřech oblastech probíhala v popisovaném období aplikace ISCO. Pro aplikaci ISCO byl roztok MFČ připravován jako cca 5% smícháním odpovídajícího množství 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, vody, síranu železnatého a kyseliny citronové. Jednotlivé intervaly aplikace, koncentrace roztoku ISCO a aplikovaná množství byly průběžně optimalizovány na základě vyhodnocení dat ze sanačního monitoringu.

Z důvodu možného vzniku par kontaminantů a plynů při reakcích probíhajících při aplikaci modifikovaného Fentonova činidla byl v prostorech aplikace odsáván půdní vzduch. Odsávané vzdušniny byly čištěny na vzduchových filtrech s aktivním uhlím. Každý jednotlivý cyklus ventingu v prostoru ISCO centra byl projektován na 3 dny, venting v rámci SIP centra byl prováděn kontinuálně.

V oblasti VÝCHOD bylo v popisovaném období provedeno celkem 41 aplikačních cyklů, během kterých se spotřebovalo 359,2 m<sup>3</sup> Fentonova činidla, v oblasti JIH celkem 29 cyklů s aplikací 69,5 m<sup>3</sup> MFČ, v oblasti JIHOZÁPAD 26 cyklů se zasakováním celkem 120,3 m<sup>3</sup> modifikovaného Fentonova činidla a v oblasti SEVEROZÁPAD proběhly po ukončení aplikace PAL a projektované dvouměsíční přestávce tři aplikační cykly s celkovou spotřebou 10,5 m<sup>3</sup> MFČ.

## **Provozní monitoring v oblastech aplikace PAL a ISCO**

V souladu s projektem byly v průběhu sanačních prací prováděny odběry vzorků k laboratorním analýzám a terénní měření.

### *Provozní monitoring v oblasti aplikace PAL*

V průběhu realizace promývání horninového prostředí v oblasti SEVEROZÁPAD byly v souladu s projektem zjišťovány obsahy nepolárních extrahovatelných látek a tenzidů v podzemní vodě.

### *Provozní monitoring v oblastech aplikace ISCO*

Za účelem dokumentace aplikace ISCO v jednotlivých oblastech byly prováděny analýzy (alkalita, Fecelk., Ferozp.). Výsledky těchto rozborů byly zohledněny v návrhu parametrů jednotlivých cyklů (množství použitého činidla, interval mezi cykly). Vyhodnocení analýz probíhalo v korelaci s terénními měřeními (t, pH, obsah Fentonova činidla, O<sub>2</sub>, ORP).

Z výsledků terénních měření vyplynuly následující obecné závěry:

- Po provedení aplikací ISCO v jednotlivých etapách je v podzemní vodě patrný pokles pH, jako důsledek obsahu kyseliny citronové a částečně i síranu železnatého, které jsou součástí Fentonova činidla. Pro efektivní průběh Fentonovy oxidace je optimální, aby se pH reakce pohybovalo v rozmezí hodnot 2–4.
- Nárůst hodnot redox potenciálu (Eh) svědčí o silném oxidačním prostředí v podzemní vodě, které je důsledkem právě probíhající či nedávno proběhlé reakce ISCO. Nárůst koncentrací

rozpuštěného kyslíku rovněž svědčí o proběhlé oxidaci, kdy v konečné fázi Fentonovy reakce se přítomný peroxid rozkládá na kyslík a vodu.

- Na základě vyhodnocení terénních měření pomocí jodoškrobových papírků je upravován interval mezi jednotlivými aplikacemi ISCO. Jodoškrobovými papírky je detekována přítomnost oxidačního činidla, v tomto případě peroxidu vodíku. Není-li již dále přítomnost peroxidu vodíku v aplikačních vrtech detekována a současně je pozorován pokles Eh, nárůst pH a měřené vysoké hodnoty rozpuštěného kyslíku, je to signál pro provedení dalšího aplikačního kola.
- Obecně pozorovaný pokles hodnoty KNK4.5 ve vzorcích podzemních vod odebraných den po aplikaci ISCO je stejně jako pokles pH způsoben přítomností kyseliny citronové, která je součástí Fentonova činidla.
- Nárůst koncentrací  $Fe_{celk.}$  i  $Fe_{rozp.}$  po každé aplikaci ISCO (ve srovnání s měřeními před aplikacemi) je důsledkem aplikace katalyzátoru  $Fe^{2+}$  v podobě  $FeSO_4$ , který je součástí Fentonova činidla.

Všechny výše uvedené závěry vypovídají o tom, že na lokalitě dochází v pravidelných intervalech k provádění ISCO v podobě Fentonovy oxidace. Na základě výše uvedených sledovaných parametrů je proces řízen operativně tak, aby bylo co možná nejefektivnějším způsobem dosaženo předem stanovených hodnot sanačních limitů.

### Závěry a vyhodnocení

Z dosavadních výsledků vyplývá, že v současné době v areálu Jihočeské plynárenské, a.s. přetrvává znečištění zejména v oblastech:

- V oblasti VÝCHOD, kde probíhá aplikace ISCO, přetrvává kontaminace podzemní vody benzenem ve vrtu HV-315 a naftalenem ve vrtech HV-315 a HV-316.
- V prostoru vrtu HB-04, který byl projektován jako součást systému vrtů pro vybudování hydraulické bariéry, přetrvává kontaminace vody (ropné látky stanovené jako  $C_{10}$ - $C_{40}$ , NEL, benzen, xylen, naftalen benzo(a)pyren). Z výsledků průzkumných prací v této oblasti, prováděnými na základě změny závazku ze smlouvy č. 2, vyplývá, že se jedná nejspíše o plošné omezené ložisko kontaminantu v této oblasti.

### Použitá literatura

- [1] ŘEŽÁBEK, P., JURNEČKOVÁ, R. et al.: (2019): Sanační práce ve společnosti Jihočeská plynárenská, a.s. Realizační projekt – doplněk č.1. Sanační část. GEOTest, a.s., Brno
- [2] ŘEŽÁBEK, P., JURNEČKOVÁ, R. et al.: (2019): Sanační práce ve společnosti Jihočeská plynárenská, a.s. areál České Budějovice. Roční zpráva období červen 2019 – srpen 2020. GEOTest, a.s., Brno
- [3] BAŤHA P. (2013): Předsanační doprůzkum v areálu společnosti Jihočeská plynárenská, a.s. České Budějovice – Závěrečná zpráva, DEKONTA a.s., Praha.
- [4] PÁNEK, F. (2016): zadávací dokumentace sanačního zásahu v areálu společnosti Jihočeská plynárenská, a.s. České Budějovice, FANEKO, s.r.o., Litvínov

# AUTOKALIBRAČNÍ SYSTÉM VČASNÉHO VAROVÁNÍ PŘED ÚČINKY VZTLAKU PODZEMNÍCH VOD PŘI POVODNI – JAKO NOVÝ PRVEK PROTIPOVODŇOVÉ OCHRANY

**Jaroslav Nosek<sup>1</sup>, Tomáš Pluhař<sup>1</sup>, Vratislav Žabka<sup>1</sup>, Roman Špánek<sup>1</sup>, Martin Mikeš<sup>2</sup>**

1) *Technická univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály pokročilé technologie a inovace,*

*Studentská 2, 461 17 Liberec 1, ČR, e-mail: [jaroslav.nosek1@tul.cz](mailto:jaroslav.nosek1@tul.cz)*

2) *EKOHYDROGEO Žitný s.r.o., Světská 1418, 198 00 Praha 14*

## **Abstrakt**

V příspěvku je prezentována technologie monitorovacího/varovného systému, který se na základě průběžného měření hladin podzemní a povrchové vody v minimálně dvou monitorovacích objektech na dané lokalitě (v toku a minimálně jednom vrtu) automaticky učí z průběhu změny hladiny podzemní vody poznávat rizikové situace, na které tak umí s předstihem upozornit a minimalizovat tak možné škody způsobené povodňovými stavy, respektive vztlakem podzemních vod. Systém je složen z autonomních jednotek pro měření hladiny vody s obousměrnou komunikací, které zasílají měřená data na server, kde jsou data kontinuálně vyhodnocována a kde jsou realizovány pokročilé vyhodnocovací funkce. Systém je vyvíjen v rámci VaV projektu č. TH03030500, Technologické agentury ČR výzvy Epsilon, kdy je v rámci projektu ověřován na třech pilotních lokalitách s dostatečně odlišnými charakteristikami a různým typem povodňové ochrany.

## **Klíčová slova**

Varovný systém; vztlak podzemní vody; povodeň; autokalibrace.

## **Technologie měření hladiny**

Základním prvkem monitorovacího/varovného systému jsou sondy umožňující měření hladiny vody (podzemní ve vrtech a povrchové v toku) a bezdrátový přenos dat k centrální řídicí jednotce. Z pohledu celkového řešení systému je klíčovým prvkem sond obousměrná komunikace s nadřazeným řídicím systémem tak, aby bylo možné upravovat parametry měření a reagovat na aktuální situaci (tj. konkrétně měnit frekvenci zaslání dat dle dynamiky měřených hladin). Z pohledu reálného nasazení systému jsou dalšími klíčovými parametry sond tzv. „low-power“ mód a jejich velikost. To umožňuje dlouhodobý stabilní provoz s napájením z akumulátorů bez nutnosti síťového napájení a široké možnosti nenápadné instalace přímo do tělesa vrtů.

V rámci vývoje sond byly testovány dvě architektury s různou technologií komunikace s nadřazeným řídicím systémem (GSM a 433 MHz protokol). Oba zvolené komunikační protokoly měly své výhody a nevýhody projevující se na vybraných lokalitách. V průběhu vývoje se však ukázalo, že GSM komunikační protokol najde širší uplatnění a finální řešení tedy využívá tento.

Finální realizace sond využívá polyamidového pouzdra s řídicím, GSM modulem a napájením, na který je napojena sonda s hydrostatickým senzorem k měření hladiny podzemní vody, který využívá automatickou kompenzaci na atmosférický tlak pomocí kapiláry. Průměr těla sondy je 5 cm s délkou 15 cm. Napájení je realizováno pomocí třech alkalických baterií, kdy je průběžně sledován jejich stav a lze je jednoduše vyměnit. Tělo je přichyceno na robustním nerezovém prvku, který umožňuje jednoduché umístění sondy do tělesa vrtu. Zařízení umožňuje připojení externí GSM antény a její vyvedení mimo těleso vrtu pro zajištění kvalitního signálu. Přesnost použitého senzoru měření piezometrického tlaku je 0,2 % z měřicího rozsahu (senzor využívá 10bitový A/D převodník). Pro konfiguraci je sonda vybavena 3,5 mm jackem s 4pólovým konektorem, umožňující sériovou komunikaci s PC. Finální řešení tedy využívá pro napájení tři alkalické AA baterie, s testovanou výdrží na uložení cca 10 000 hodnot (cca 100 zaslání dat na server) – odpovídá typickému provozu na cca. 0,5 roku. Toto řešení bylo zvoleno s ohledem na dostatečnou kapacitu a zároveň jednoduchost výměny v případě potřeby.

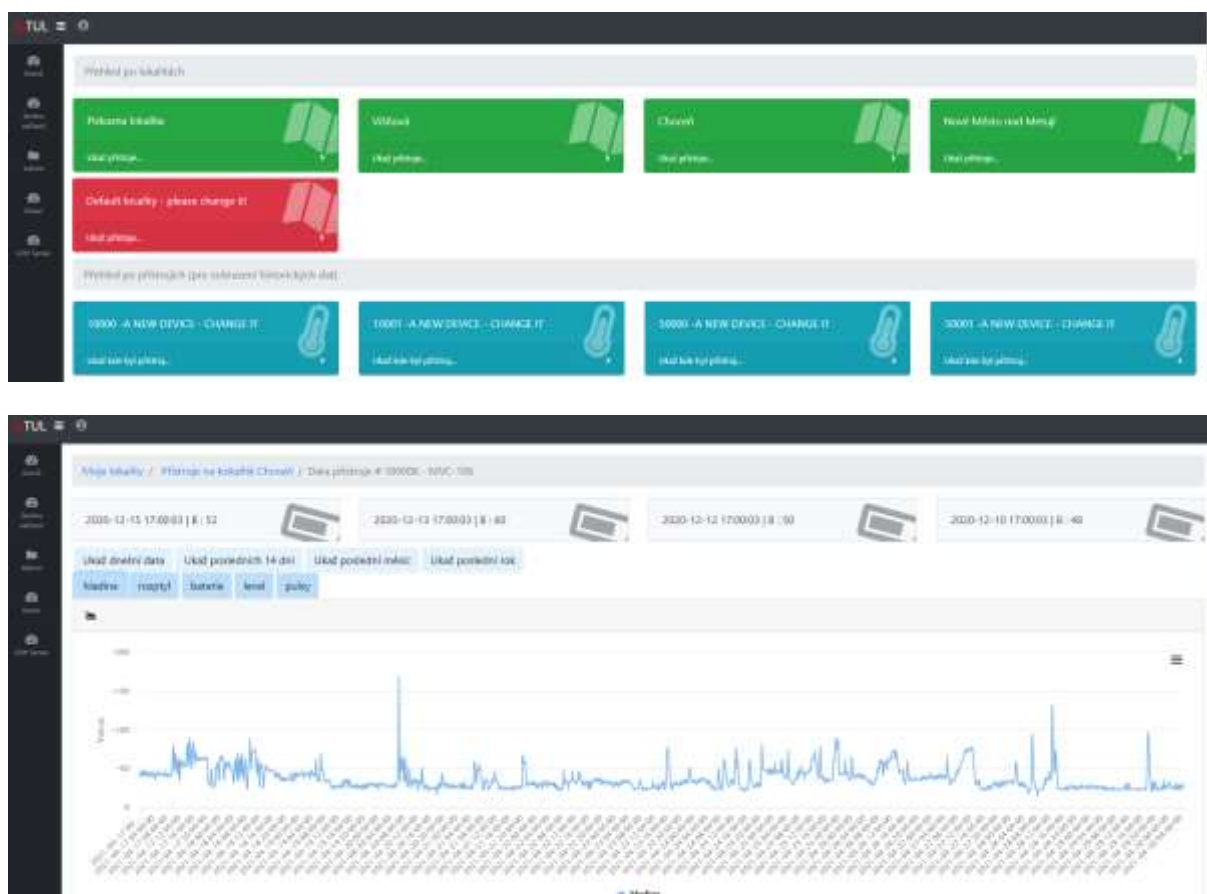




**Obr. 1.:** Vlevo: sonda pro měření hladiny vody s GSM komunikací a akumulátorovým napájením; vpravo: příklad instalace na lokalitě do vrtu – detail umístění externí antény.

### Správa dat a vyhodnocovací a řídicí funkce

Již při vývoji a ověření monitorovacího/varovného systému v rámci výzkumného projektu, je systém v pilotním režimu provozován na třech lokalitách. Na každé lokalitě je instalováno pět sond pro měření hladin podzemní vody ve vrtech a jedna sonda pro měření hladiny povrchového toku. I s relativně malou frekvencí měření je nutné zpracovávat poměrně velké datové řady naměřených dat. Za účelem jasné metodiky zpracování a databázového nakládání s daty byl vyvinut systém „ioTUL“ – Aplikace pro správu a monitorování zařízení pro měření geofyzikálních dat, který toto umožňuje a ve kterém jsou implementovány vyhodnocovací a varovné funkce.



**Obr. 2.:** Systém pro databázovou správu geofyzikálních dat – „ioTUL“.

Základní funkcí navrhovaného systému včasné ochrany před elevací hladiny podzemní vody v důsledku povodňových stavů je algoritmus automatické kalibrace modelu prostředí dané lokality, a tedy predikce měřených průběhů dat hladin. Tento postup tak umožňuje odhalit potenciálně nebezpečné stavy a reagovat na ně s předstihem. Obecným smyslem implementovaného algoritmu řízení je tedy odhad predikce hladiny sledovaného vrtu podle vývoje hladiny v libovolném množství vzorových vrtů. Přičemž řídicí algoritmus je nastaven tak, že jedním (případně i jediným) vzorovým vrtem může být sledovaný vrt. Principem je prohledání časové řady přes všechny historické úseky

dané délky a jejich porovnání se současným stejně dlouhým úsekem. Z ohodnocení všech úseků je pak vybrána množina nejpodobnějších průběhů, která je následně algoritmicky zpracována a je využita pro odhad budoucího vývoje a predikci potenciálně nebezpečného stavu. Použitý algoritmus je robustní a je možné ho zobecněně použít pro libovolné časové řady bez ohledu na veličiny a jednotky. Vybrané řady spolu nemusí mít žádný vztah, ale čím silnější vazba mezi řadami je a čím větší je časový posun mezi vzorovými a sledovanou řadou, tím lepší může být následná predikce.

### **Shrnutí**

V rámci předkládaného příspěvku jsou prezentovány výsledky vývoj technologie monitorovacího /varovného systému, umožňujícího na základě průběžného měření hladin podzemní a povrchové vody v záplavových oblastech rozpoznat potenciálně nebezpečné stavy a s předstihem na ně upozornit. Vyvinutý systém je v pilotním režimu ověřován na třech testovacích lokalitách a v rámci příspěvku budou prezentovány dosavadní dlouhodobé zkušenosti s jeho reálným provozem.

### **Poděkování**

Tato práce vznikla za finanční podpory jednak TAČR v rámci projektu TH03030500 „Autokalibrační systém včasného varování před účinky vztlaku podzemních vod při povodni jako nový prvek protipovodňové ochrany“.

# EXPERIMENTÁLNE ŠTÚDIUM VYBRANÝCH STABILIZAČNÝCH ČINIDIEL A ICH ÚSPEŠNOSŤ PRI FIXÁCII KONTAMINANTOV (As, Sb, Zn a Pb) V STABILIZOVANÝCH NATÍVNYCH PÔDNYCH SUBSTRÁTOCH

**Tomáš Faragó, Zuzana Májeková**

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie, Ilkovičova 6,  
842 15 Bratislava, [tomas.farago@uniba.sk](mailto:tomas.farago@uniba.sk)*

## Souhrn

Predkladaná práca sa zaoberá skúmaním účinnosti stabilizačných činidiel nZVI (nulavalentné nanoželezo), AMO (oxid amorfného mangánu), BC (biochar), nZVI/BC, prírodný a syntetický zeolit v kontaminovaných pôdach z hľadiska ich dlhodobej účinnosti a tiež posúdením transformácií použitých stabilizačných činidiel v pevných substrátoch vzoriek pôd.

**Kľúčová slova:** stabilizácia, metaloidy, kontaminované pôdy, nZVI/BC, AMO, zeolit

## Summary

This work presented here deals with the study of the stability of particles of nZVI (nanoscale zerovalent iron), AMO (amorphous manganese oxide), BC (biochar), nZVI/BC, natural and synthetic zeolite in contaminated soils focused on their long-term effectiveness, as well as an assessment of transformations of used stabilizing agents and their consequences in the composition of soil samples.

**Keywords:** stabilization, metaloids, contaminated soils, nZVI/BC, AMO, zeolite

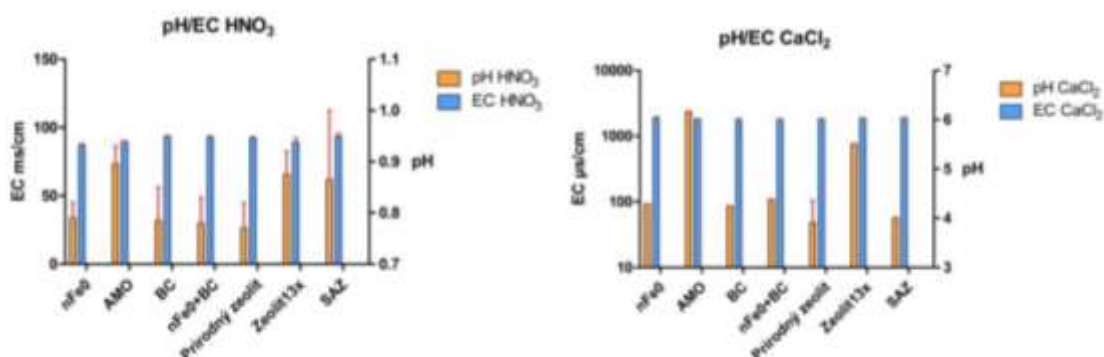
## Úvod

Množstvo lokalít, ktoré sú negatívne ovplyvnené znečistením časom stále narastá, no až v posledných rokoch sa začala rozvíjať snaha o ich elimináciu. Technológie na odstránenie kontaminácie sú však mnohokrát pre danú krajinu finančne nedostupné alebo priveľmi zložité. Riešením by mohli byť práve vhodné stabilizačné materiály a činidlá, ktoré vďaka vysokej účinnosti a nízkym nákladom umožnia efektívnu sanáciu znečistených lokalít. Jedným z takýchto materiálov je napríklad biochar (BC), ktorý by zároveň riešil otázku zelených odpadov, keďže jeho výroba je práve z takýchto materiálov a je teda finančne dostupný. Zeolity sa taktiež môžu využívať ako sorbenty pre prvky najmä vďaka ich jedinečným štruktúrnym vlastnostiam. Keďže jeho výskyt je v prostredí bežnejší a výroba syntetických zeolitov jednoduchá, patrí taktiež medzi finančne dostupnejšie materiály. Ďalšími stabilizačnými činidlami, s ktorými prebiehajú viaceré štúdie zaoberajúce sa stabilizáciou prvkov a ktoré preukázali vyššiu účinnosť, sú napr. AMO alebo nZVI. Výskum týchto materiálov trvá len pomerne krátku dobu, preto je nutné ich testovanie a vykonávanie laboratórnych experimentov predtým, ako by mali byť aplikované in situ, teda priamo do prostredia.

Cieľom práce bolo vykonať experimentálne štúdium, ktoré by prispelo k poznaniu vybraných stabilizačných materiálov a ich úspešnosti pri fixácii kontaminantov a to najmä z dlhodobého hľadiska. V rámci dynamických a statických experimentov sa pomocou extrakčných činidiel lúhovali prvky nafxované na stabilizačné materiály a zo vzniknutých výluhov sa analyzovalo zloženie, z ktorého sa zistila miera destabilizácie, teda miera vylúhovateľnosti prvkov zo stabilizačných činidiel, a teda aj ich samotná účinnosť. Keďže v prostredí, ktoré je kontaminované (najmä opustené banské areály, odkaliská a pod.) sa bežne vyskytujú vody s rôznou kyslosťou a zložením, použilo sa viacero extrakčných činidiel, ktoré majú za úlohu vytvoriť rôzne podmienky, vrátane rôznej hodnoty pH. Činidlá, ktoré sa použili: destilovaná voda, ktorá bola najmiernejším z extrakčných činidiel, ďalej  $\text{CaCl}_2$ , a  $\text{HNO}_3$ , ktorá bola najagresívnejšia.

## Metodika

Pevná vzorka určená pre náš experiment bola odobraná z jedného miesta v areáli opusteného Sb ložiska Poproč (PO4 – nad štôľňou AGNES). Z odberného miesta bolo pomocou kopanej pôdnej sondy odobraných 1 kg vzorky, z hĺbky 5 - 20 cm bez nadložnej organickej vrstvy. Vzorka sa nechala vysušiť pri laboratórnej teplote a následne bola homogenizovaná a presitovaná cez sito s priemerom oka < 2 mm. Merania obsahov chemických prvkov prebiehali v laboratóriu firmy GEOTest a.s. v Brne, obsahy vybraných chemických prvkov v pevnej vzorke boli stanovené metódou XRF. Chemická analýza získaných výluhov sa uskutočnila v ČZU v Prahe, kde s použitím ICP-MS (Elan 9000 DRce) boli vo výluhoch stanovené koncentrácie sledovaných prvkov (As, Sb, Cd, Pb). Hodnoty teploty, pH a mernej elektrolytickej vodivosti (EC) v získaných výluhoch (Obr. 1) sa merali pomocou prístroja WTW Multi 350i. Koncentrácie rozpusteného organického/anorganického uhlíka (DOC/DIC) boli stanovené pomocou analyzátora uhlíka TOC-L CPH. Pre stabilizačné experimenty boli použité nasledovné produkty (sorbenty): nZVI, AMO, BC, nZVI/BC, prírodný zeolit (klinoptilolit), syntetický zeolit - 13X a vyseparovaná frakcia bentonitu – SAZ-1.



Obr. 1: Hodnoty pH, (EC) a teploty vo výluhoch jednotlivých stabilizačných činidiel

## Výsledky a diskusia

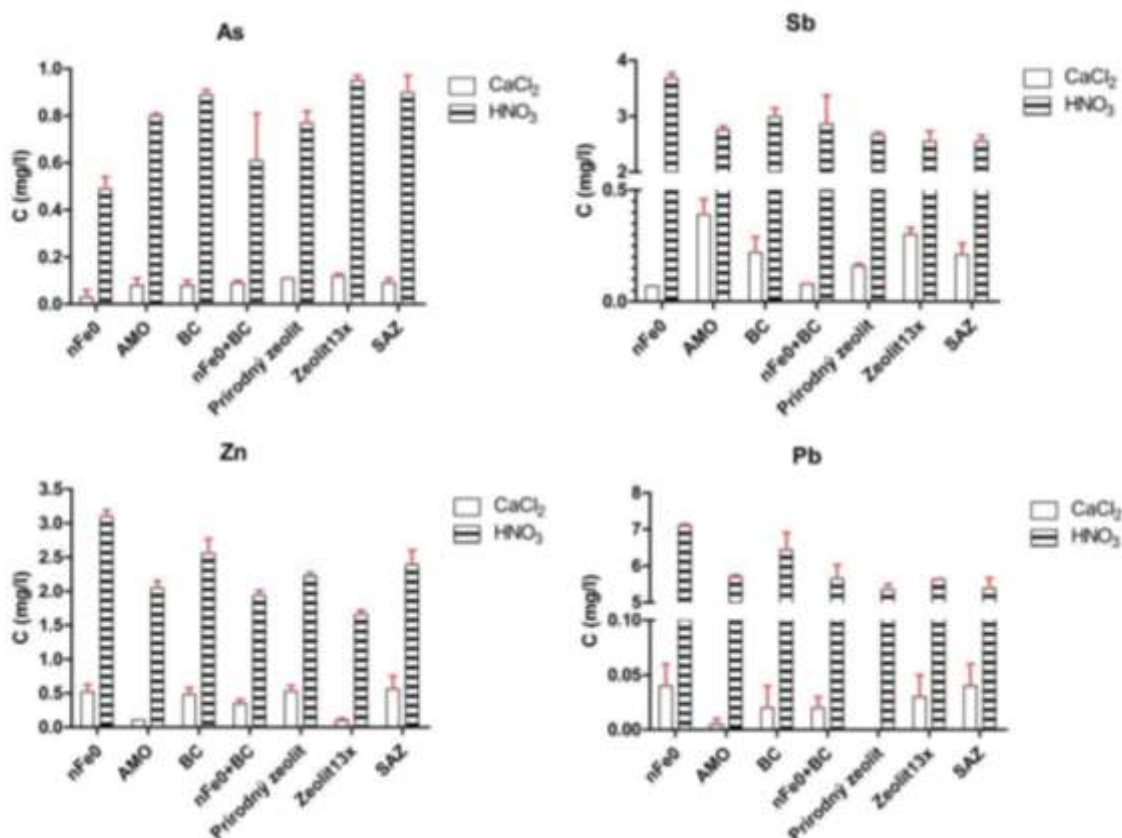
Vzorka PO4 v Poproči má typickú kyslú pôdnu reakciu ( $pH_{H_2O} \sim 4.45$  a  $pH_{KCl} \sim 3.30$ ) a vyznačuje sa vysokou frakciou hrubozrnnnej frakcie. Z výsledkov celkových koncentrácií PTSP nameraných v pôvodných vzorkách (Tab. 1) môžeme jednoznačne konštatovať významnú kontamináciu pôdy arzénom, antimónom, olovom a zinkom v záujmovej oblasti, najmä v bezprostrednej blízkosti bývalých štôľní.

Tabuľka 1: Základné fyzikálno-chemické vlastnosti pevnej vzorky

Vzorka	$pH_{H_2O}$	$pH_{KCl}$	TOC (%)	Fe	Cu	Zn	As	Sb	Pb
PO4	$4.45 \pm 0.05$	$3.30 \pm 0.02$	$2.83 \pm 0.03$	$31311 \pm 220$	$18 \pm 1$	$74 \pm 3$	$94 \pm 10$	$1300 \pm 71$	$92 \pm 7$

Statickými extrakčnými experimentami [1] po stabilizácii sa nám podarilo dokázať, že najúčinnjším stabilizačným sorbentom pre stabilizáciu sledovaných prvkov na skúmanej lokalite je nZVI. Výrazne neefektívne sa nám preukázali syntetické zeolity – zeolit 13X a SAZ – 1. V prípade činidla AMO sa tiež nepreukázala veľká účinnosť. Jedinou výnimkou bol prvok Zn, kedy boli účinné všetky činidlá viac ako vzorka bez stabilizačného činidla. Počas experimentov sa vo všetkých prípadoch zvýšila hodnota pH oproti výluhom bez pridaného činidla (prirodená atenuácia), okrem vzorky s pridaným sorbentom - prírodný zeolit. V tomto prípade boli hodnoty pH ešte nižšie. Najvýraznejšie zlepšenie hodnôt pH malo stabilizačné činidlo AMO. Tieto hodnoty avšak mali už výraznejší zásaditý charakter, čo by mohlo v praxi spôsobiť rozklad organickej hmoty. Tým by došlo k ďalšiemu uvoľneniu kontaminantov, ktoré by boli na túto hmotu naviazané. V rámci stabilizačných činidiel, ktorých účinnosť sme pre vybrané prvky sledovali sme zistili (Obr. 2), že pri extrakcii s  $CaCl_2$  hodnoty vo výluhu nepresahovali  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ , okrem

Zn, čo je relatívne dobrá hodnota, no stále vyššia ako udáva Nariadenie vlády SR č. 491/2002 Z. z. [2]. Pri  $\text{HNO}_3$  boli koncentrácie vo výluhoch pre statické experimenty prirodzene vyššie (najväčšie množstvo dosahovalo Pb). Nadväznosť na zmenu hodnôt pH nebola evidentná pri As, Sb ani Pb. Naopak Zn vykazoval veľkú závislosť od zmeny pH a to aj pre statické aj pre dynamické experimenty. V rámci statických experimentov sme zistili, že použitie AMO a prírodného zeolitu zvyšuje hodnoty pH, ktoré pri týchto čínišliach dosahovalo najvyššie hodnoty. Pre dynamické experimenty sme pri destilovanej vode pozorovali kontinuálny nárast pH, ktorý nebol ovplyvnený prítomnosťou Ca, no mohol byť spôsobený úbytkom S vo výluhu. V tomto prípade bolo najvyššia hodnota pH spôsobená prídavkom BC. Pri  $\text{HNO}_3$  bola naopak hodnota pH najvyššia v prípade aplikácie nZVI. Pri porovnaní desorpcie prvkov sme pri kolónových experimentoch zistili, že miera vylúhovateľnosti z referenčnej vzorky je voči ostatným čínišliam väčšia, i keď nedosahuje vždy najväčšiu koncentráciu prvkov vo výluhu. Pri sledovaných prvkoch (As, Sb, Zn, Pb) boli čínišli, ktoré boli na stabilizáciu menej vhodné, pretože miera vylúhovateľnosti bola z týchto čínišiel väčšia ako z referenčnej vzorky, avšak rozdiel nebol príliš veľký. Tak isto boli rozdiely hodnôt koncentrácie z referenčnej vzorky v rámci jednotlivých odberov nižšie (napr. pri Sb s destilovanou vodou), na rozdiel od ostatných prvkov, ktorých koncentrácia sa líšila pri jednotlivých odberoch výraznejšie (napr. As s destilovanou vodou). Vzhľadom na výsledné hodnoty môžeme teda povedať, že destabilizácia bola relatívne úspešná.



Obr. 2: Množstvo sledovaných prvkov vo výluhoch jednotlivých stabilizačných čínišiel

## Záver

Výsledky práce poukazujú na to, že pre všetky prvky bolo celkovo najvýhodnejšie a najúspešnejšie nZVI ako stabilizačné čínišle, a to tak pre destabilizáciu s destilovanou vodou, ako aj s  $\text{HNO}_3$ . Najnižšia desorpcia z nZVI bola pritom pozorovaná pre Sb s oboma extrakčnými čínišliami, no úspešná bola aj extrakcia As a Pb, keďže ich množstvo vo výluhu z nZVI bolo v porovnaní s ostatnými prvkami relatívne malé. Zinok sa naopak odlišoval od ostatných a špeciálne pre tento prvok by bolo najvhodnejším adsorpčným čínišlom AMO. Okrem nZVI bolo relatívne úspešné aj nZVI/BC. Výsledné koncentrácie poukazujú na to, že aj keď v prípade spomínaného nZVI a nZVI/BC bola stabilizácia úspešnejšia, je potreba tieto čínišli naďalej zlepšovať a vyvíjať, pretože koncentrácie prvkov vo výluhoch nespĺňovali

limity určené Nariadením vlády SR č. 491/2002 Z. z., a preto by ich aplikácia do prostredia nebola zatiaľ vhodná. Tak isto je nutné realizovať štúdie vplyvu daných stabilizačných činidiel na mikroorganizmy a rastliny, aby bola ich budúca aplikácia nie len účinná, ale aj bezpečná.

#### **Použitá literatúra**

- [1] **EN 12457-2, 2002:** Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
- [2] **Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 491/2002 Z. z.**, ktorým sa ustanovujú kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.

#### **Podakovanie**

Práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci projektu APVV-17-0317 Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi.

## OBSAH

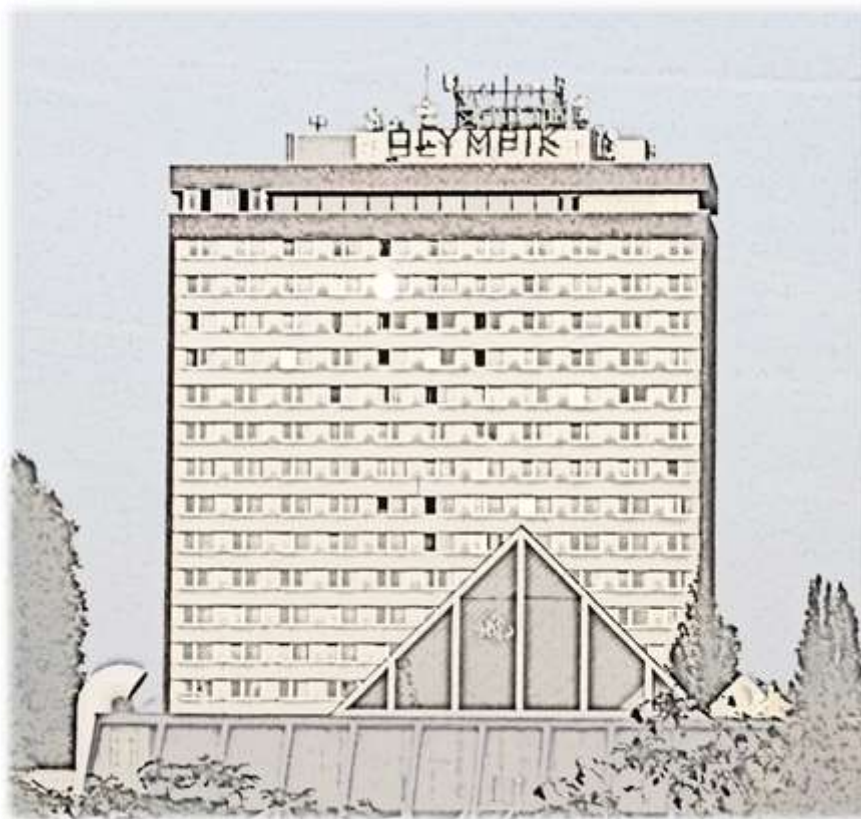
	strana
Alexandra Skopcová, Š. Mikundová <b>Implementace Směrnice 2004/35/ES o odpovědnosti za životní prostředí v souvislosti s prevencí a nápravou škod na životním prostředí v českém i mezinárodním kontextu</b>	5
Jan Gruntorád <b>Nový metodický pokyn MŽP pro práci se systémem SEKM 3 – co je nového?</b>	9
Zdeněk Suchánek, J. Řeřicha, J. Krhovský <b>Stav realizace projektu Národní inventarizace kontaminovaných míst</b>	17
Lukáš Čermák <b>OPŽP - Programovací období 2014-2020 vs. 2021-2027</b>	24
Karel Waska, J. Kamas, M. Šrámek, K. Horák, M. Minařík, V. Píštěk, B. Bodác, Z. <b>Nové perspektivy sanací v prostředí petrochemického průmyslu</b>	26
Martina Siglová, Ph.D., P. Beneš, K. Waska, R. Ježdík, M. Minařík <b>Může být biotechnologie prakticky použitelným nástrojem pro eliminaci pesticidů z vod?</b>	33
Robin Kyclet, S. Vosáhllová, V. Matějů, S. Pšeničková <b>Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace hůře odbouratelných organických kontaminantů</b>	39
Jan Bartoň, Z. Macka, R. Hadacz, L. Polách, I. Šupíková, P. Brůček <b>Eliminace vlivu přítoku podzemních vod do tělesa výsypky s obsahem balastních izomerů HCH</b>	43
Robin Kyclet, V. Matějů, S. Vosáhllová, S. Pšeničková, M. Strejček, J. Šuman, A. Zubrová, O. Uhlík, VŠCHT Praha, J. Kozák, H. Bartáková, <b>Biologická transformace a degradace polychlorovaných dibenzo-<i>p</i>-dioxinů a dibenzofuranů</b>	49
Peter Šottník, L. Jurkovič, O. Brachtýr, T. Faragó, J. Vozár, J. Čopan <b>Prieskum a návrh sanácie environmentálnej záťaže Pezinok – Rudné bane – odkaliská</b>	57
Petr Kubizňák <b>Sanační zásah na lokalitě hlavního závodu společnosti PARAMO a.s.</b>	63
Dagmar Bartošová <b>Sanace nesaturované zóny staré galvanovny bývalého podniku Jihlavan, státní podnik</b>	69
Vendula Cencerová <b>Sanace saturované zóny v oblasti staré galvanovny bývalého podniku Jihlavan, státní podnik</b>	73

Marián Petrák	
<b>Zpracování analýzy rizik pro bývalé skládky odpadů v k. ú. Budislav</b>	75
Roman Nedbal	
<b>Analýza rizik vlivu zdrojů kontaminace v katastru městysu Křižanov na podzemní a povrchové vody</b>	81
Hana Jambrichová	
<b>Nápravná opatření k odvrácení škod způsobených vlivem staré ekologické zátěže bývalé skládky Vlčí důl v k. ú. Zásmuky na podzemních a povrchových vodách</b>	86
Zuzana Rošková, L. McGachy, R. Škarohlíd	
<b>Siderofory a jejich environmentální aplikace</b>	91
Martin Židek	
<b>Mapování antropogenní kontaminace sedimentů přehradních nádrží v povodí Váhu</b>	99
<b>POSTEROVÁ SEKCE</b>	
Petr Řežábek, R. Jurnečková	
<b>Sanační práce v areálu společnosti Jihočeská plynárenská, a.s. v Českých Budějovicích</b>	105
Jaroslav Nosek, T. Pluhař, V. Žabka, R. Špánek, M. Mikeš	
<b>Autokalibrační systém včasného varování před účinky vztlaku podzemních vod při povodni - jako nový prvek protipovodňové ochrany</b>	110
Tomáš Faragó, Zuzana Májeková	
<b>Experimentálne štúdium vybraných stabilizačných činidiel a ich úspešnosť pri fixácii kontaminantov (As, Sb, Zn a Pb) v stabilizovaných natívných pôdnych substrátoch</b>	113



## AUTORSKÝ REJSTRÍK

Helena	<b>Bartáková</b>	49	Martina	<b>Siglová</b>	33
Jan	<b>Bartoň</b>	43	Alexandra	<b>Skopcová</b>	5
Dagmar	<b>Bartošová</b>	69	Michal	<b>Strejček</b>	49
Petr	<b>Beneš</b>	33	Zdeněk	<b>Suchánek</b>	17
Boris	<b>Bodác</b>	26	Radek	<b>Škarohlíd</b>	91
Ondřej	<b>Brachtýr</b>	57	Peter	<b>Šottník</b>	57
Petr	<b>Brůček</b>	43	Roman	<b>Špánek</b>	110
Vendula	<b>Cencerová</b>	73	Jáchym	<b>Šuman</b>	49
Lukáš	<b>Čermák</b>	24	Irena	<b>Šupíková</b>	43
Jozef	<b>Čopan</b>	57	Ondřej	<b>Uhlík</b>	49
Tomáš	<b>Faragó</b>	113	Simona	<b>Vosáhlová</b>	39, 49
Jan	<b>Gruntorád</b>	9	Jaroslav	<b>Vozár</b>	57
Roman	<b>Hadacz</b>	43	Karel	<b>Waska</b>	26, 33
Karel	<b>Horák</b>	26	Andrea	<b>Zubrová</b>	49
Hana	<b>Jamrichová</b>	86	Vratislav	<b>Žabka</b>	110
Richard	<b>Ježdík</b>	33	Martin	<b>Židek</b>	99
Ľubomír	<b>Jurkovič</b>	57			
Romana	<b>Jurnečková</b>	105			
Jiří	<b>Kamas</b>	26			
Josef	<b>Kozák</b>	49			
Jan	<b>Krhovský</b>	17			
Petr	<b>Kubizňák</b>	63			
Robin	<b>Kyclt</b>	39, 49			
Zdeněk	<b>Macka</b>	43			
Zuzana	<b>Májeková</b>	113			
Vít	<b>Matějů</b>	39, 49			
Lenka	<b>McGachy</b>	91			
Martin	<b>Mikeš</b>	110			
Šárka	<b>Mikundová</b>	5			
Miroslav	<b>Minařík</b>	33			
Roman	<b>Nedbal</b>	81			
Jaroslav	<b>Nosek</b>	110			
Marián	<b>Petrák</b>	75			
Vlastimil	<b>Píštěk</b>	26			
Tomáš	<b>Pluhař</b>	110			
Libor	<b>Polách</b>	43			
Sandra	<b>Pšeničková</b>	39, 49			
Zuzana	<b>Rošková</b>	91			
Jaroslav	<b>Řeřicha</b>	17			
Petr	<b>Řežábek</b>	105			



**Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o.  
Píšťovy 820, 537 01 Chrudim  
tel. +469 682 303  
ekomonitor@ekomonitor.cz,  
seminare@ekomonitor.cz  
www.ekomonitor.cz**

**ISBN 978-80-88238-20-1**