

Pilotní test sanace in-situ metodou biologické reduktivní dehalogenace

Říjen 2007

Vojtěch Musil, Lenka Wimmerová, Jan Němeček

Základní informace

- Pilotní test realizován s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu (program IMPULS – ev. č. projektu FI-IM2/086)
- Realizátoři firmy DEKONTA, a.s. a ENACON s.r.o.
- Grantový projekt realizován v letech 2006 – 2008
- Pilotní test realizován na lokalitě ELTON v Novém Městě nad Metují
- Pilotní test zahájen v červenci 2007
- Předpokládané ukončení pilotního testu v březnu 2008

Popis lokality

- Lokalita historicky kontaminovaná směsí chlorovaných uhlovodíků, především PCE a TCE
- Na lokalitě se nacházejí dva kolektory podzemní vody; kontaminací je zasažen dominantně spodní kolektor podzemní vody
- Zasažený kolektor podzemní vody se nachází v spodnoturonských slínovcích (částečně i cenomanských pískovcích); hladina podzemní vody značně kolísá (cca 8 – 30 m p.t.), báze kolektoru v hloubce cca 40 m
- Kolektor má výrazně puklinový charakter se značně rozdílnými hodnotami koeficientu filtrace (K_f) s ověřenými hodnotami mezi $1,7 \cdot 10^{-4}$ a $2,4 \cdot 10^{-7}$ m/s
- Na lokalitě probíhala v 90. letech sanace metodou čištění a čerpání podzemní vody a ventingu nesaturované zóny
- Sanace vedla k snížení kontaminace v nesaturované zóně; sanace saturované zóny nebyla úspěšná

Výsledky předchozích průzkumů I.

- Na lokalitě proběhly několikrát průzkumné práce; 1988 – zjištění kontaminace, zahájení sanace; 90. léta – nové vrtné práce a rozšíření sanačních prací; 2004 – monitoring vrtů pro účely zadání zpracování AR; 2006 – doprůzkum pro účely vypracování AR
- V rámci průzkumných prací byla realizována karotáž vybraných vrtů a geofyzikální průzkum; v rámci těchto prací byla upřesněna litologie, identifikovány převládající směry proudění podzemní vody a výrazné vodivé struktury (zlomy, pukliny) sloužící jako prioritní cesty odvodnění lokality
- Chlorované uhlovodíky byly detekovány ve vodárenských vrtech NM-1, NM-2 (ukončení jímání surové vody) a vrtech v oblasti Litá (LT2, LT4, LT6 atd.)
- Maximální zjištěná koncentrace PCE v ohnisku znečištění: 13 000 µg/l (1988), 34 083 µg/l (1998), 11 300 µg/l (2004) a 24 000 µg/l (2006); vysoké koncentrace byly zjištěny také u TCE, *cis*-1,2-DCE. V roce 2006 byly detekovány i relativně vysoké koncentrace VC – 350 µg/l (2006)

Výsledky předchozích průzkumů II.

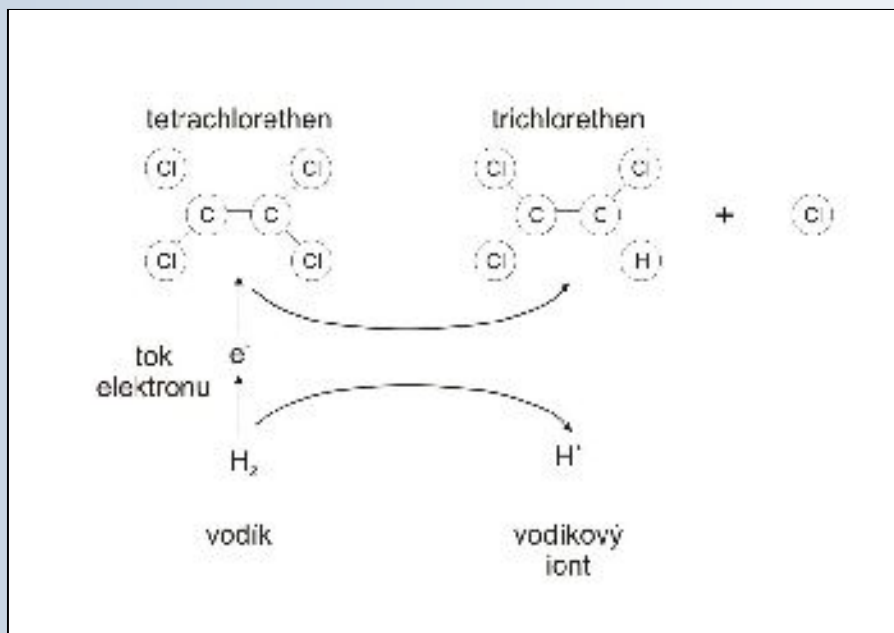
- Byly detekovány i další chlorované uhlovodíky – *trans*-1,2-DCE, 1,1-DCE a 1,2-DCA
- V ohnisku znečištění byla ověřena přítomnost ethanu a methanu
- Lokalita byla na základě hydrogeologických, geochemických a mikrobiologických dat zhodnocena pomocí metodiky ESTCP - 1998 a systémem SINAS –2001
- Na základě tohoto hodnocení se jako klíčová jeví propustnost kolektoru, ostatní podmínky pro průběh procesu biologické reduktivní dechlorace jsou vesměs uspokojující

Princip metody biologické redukční dehalogenace I.

- Degradace chlorovaných rozpouštědel probíhá za různých fyzikálně-chemických podmínek. Využití organické látky jako primárního substrátu pro bakteriální růst je pravděpodobně nejvýznamnějším biologickým mechanismem rozkladu běžných chlorovaných rozpouštědel.
- Klíčovou roli při dechloraci chlorovaných látek hraje vodík jako donor elektronu. Pro přirozenou atenuaci ethenů je zásadní rovněž přítomnost specifického druhu mikroorganismu schopného dechlorace (přímé nebo kometabolické) a relativní množství látek generujících vodík s ohledem na množství chlorovaných ethenů, které mají být redukovány. Princip biologické redukční dechlorace je založen na reakci, při které je chlorované rozpouštědlo akceptorem elektronu a atom chloru v jeho molekule je nahrazen atomem vodíku. Pokud se jedná o biologickou reakci, kdy organismy využívají substrát jako zdroj energie a uhlíku pro svůj růst, reakce se nazývá biologickou redukční dechlorací (jinak také halorespirací). Během halorespirace je vodík využíván přímo jako donor elektronu. Vodík se v horninovém prostředí vytváří fermentací mnoha druhů organických látek, včetně ropných uhlovodíků nebo přírodních organických látek.

Princip metody biologické reductivní dehalogenace II.

- Zvodněný kolektor je zpravidla charakteristický nedostatkem přirozeného organického uhlíku. Řízená reductivní dechlorace je tedy založená na dodání organických substrátů jako např. mléčnan nebo kyselina mléčná, máselnan nebo kyselina máselná, octan, syrovátka, melasa, fruktóza, laktóza, methanol/octan, ethanol, benzoan sodný, HRC™ (obchodní značka produktu založeného na esteru polymléčnanu), jedlé oleje, mulč nebo chitin.

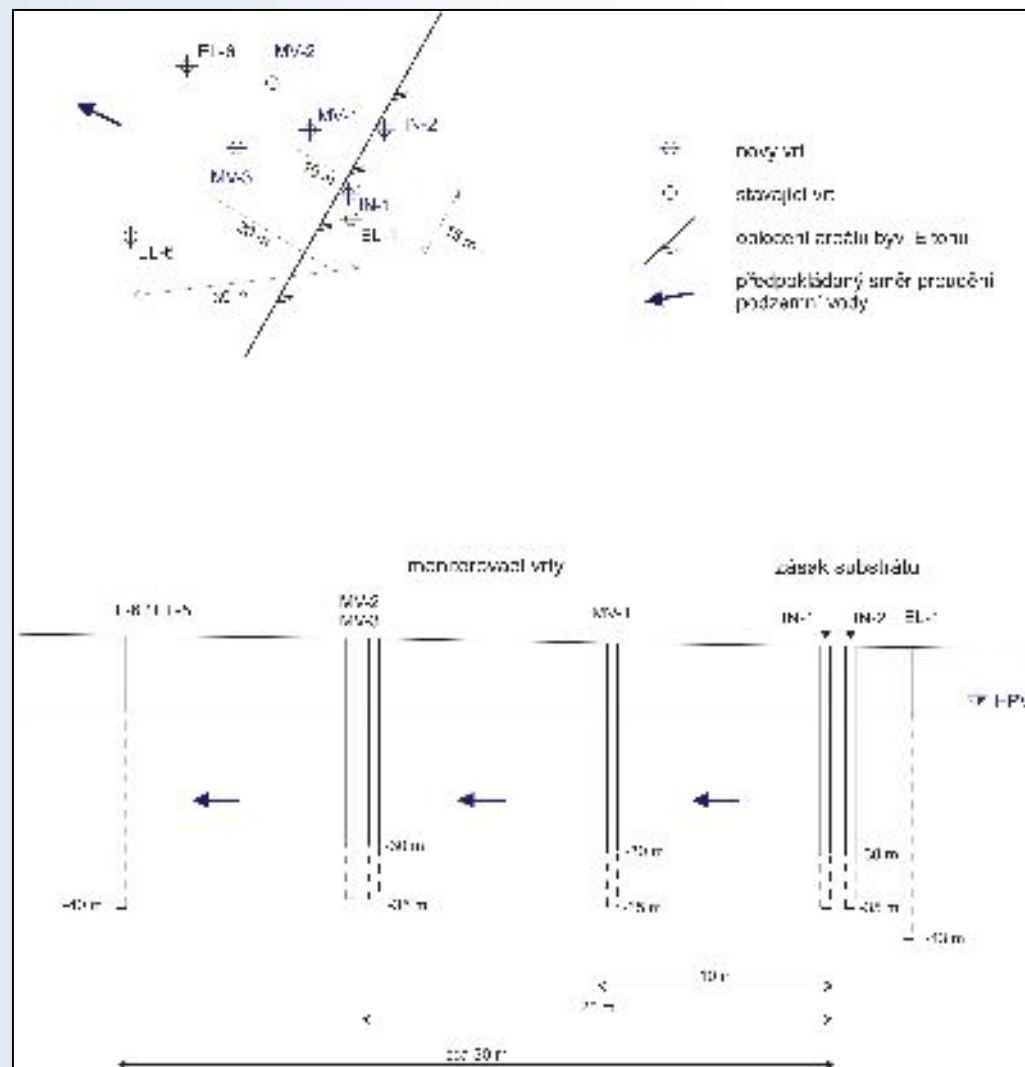


Průběh pilotního testu I.

- Pilotní test bude realizován po dobu cca 8 měsíců
- Proces biologické reduktivní dehalogenace je podporován injektáží směsi syrovátky a řepné melasy v poměru 100:1
- Injektováno by mělo být celkem 15 m³ této směsi s měsíční frekvencí
- Vzorky podzemní vody z monitorovacích a injektážních vrtech jsou odebírány jednou měsíčně
- V odebraných vzorcích jsou analyzovány: PCE, TCE, *cis*-1,2,-DCE, *trans*-1,2-DCE, 1,1-DCE, VC, ethen, ethan, methan, TOC, Fe²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ a Br⁻ (stopovač)
- V rámci bakteriálního screeningu jsou sledovány koncentrace psychrofilních bakterií, suma anaerobních bakterií a suma síran redukujících bakterií
- Přímo v terénu jsou měřeny fyzikálně-chemické parametry: rozpuštěný kyslík, T, konduktivita, ORP, pH
- Pro lepší identifikaci směru a rychlosti proudění byl do injektážních vrtů zasáknut stopovač NaBr
- Průběh testu je vyhodnocován na základě výsledků monitoringu a s ohledem na tyto výsledky je dále upravován

Průběh pilotního testu II.

- Pilotní test byl zahájen v červenci 2007
- Do současnosti proběhly tři aplikace směsi syrovátky a řepné melasy; v rámci první aplikace se povedlo zasáknout 3,4 m², druhé 1,5 m³ a třetí 0,7 m³ směsi
- V současné době jsou k dispozici dva sady výsledků monitoringu (třetí je právě zpracováván)



Průběžné výsledky – chemické analýzy

EL1		7/2007	8/2007	9/2007
ethen	[µg/l]	132	68,1	120
ethan	[µg/l]	55,7	234	530
methan	[µg/l]	240	1 530	4 200
TOC	[mg/l]	12,4	2 243	1 860
NO ₃ -	[mg/l]	0,04	0,14	0,54
SO ₄ ²⁻	[mg/l]	34,8	50,7	47,8
Cl-	[mg/l]	227	368	45,4
Fe+	[mg/l]	4,48	58,3	69,1
Mn+	[mg/l]	1,12	17,4	15,8

- K nejvýraznějším změnám došlo v injektážních vrtech
- Výrazný je nárůst koncentrace rozpuštěných plynů
- Nárůst koncentrace Fe²⁺ a Mn²⁺
- U většiny vrtů došlo k poklesu NO₃⁻
- Ve většině případů došlo k nárůstu koncentrace Cl⁻ a VC

Parametr		IV1			IV2			EL1		
		7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007
suma CIU	[µg/l]	1442	697	1326	439	295	1084	2795	2126	1758

Parametr		MV1			MV2			MV3		
		7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007
suma CIU	[µg/l]	134	51	95	703	372	645	1667	1597	1257

Průběžné výsledky – bakteriální screening

- Před inokulační směsí syrovátky a melasy byla bakteriální aktivita v místě pilotního testu minimální
- Po první aplikaci směsi došlo ke zvýšení obsahu bakteriálních kmenů
- Vysoké koncentrace aerobních i anaerobních bakterií ukazují na přechodné (anoxické) podmínky; tento stav byl potvrzen i dalšími monitorovanými parametry podzemní vody

Parametr	IV1			IV2		
	7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007
Počet psychofilních bakterií* [CFU.ml-1]	0	2,00E+02	1,60E+04	20	<1,00E+02	2,40E+05
Počet anaerobních bakterií** [CFU.ml-1]	0	7,40E+04	3,90E+03	0	8,00E+04	4,50E+03
Počet SRB*** [CFU.ml-1]	0	<1,00E+02	0	0	<1,00E+02	0
Parametr	EL1			MV1		
	7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007
Počet psychofilních bakterií* [CFU.ml-1]	2,10E+03	1,00E+05	1,20E+05	6,00E+01	3,30E+05	9,70E+04
Počet anaerobních bakterií** [CFU.ml-1]	0	5,90E+04	3,70E+03	0	5,20E+03	2,20E+03
Počet SRB*** [CFU.ml-1]	0	<1,00E+02	0	0	<1,00E+02	0
Parametr	MV2			MV3		
	7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007
Počet psychofilních bakterií* [CFU.ml-1]	1,20E+04	3,60E+05	8,60E+04	1,20E+03	2,60E+05	7,40E+04
Počet anaerobních bakterií** [CFU.ml-1]	0	2,30E+03	2,40E+03	0	2,70E+03	1,50E+03
Počet SRB*** [CFU.ml-1]	0	<1,00E+02	0	0	<1,00E+02	0

Průběžné výsledky – monitoring fyzikálně-chemických podmínek

- Po aplikaci směsi syrovátky a melasy došlo ke snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku a také k poklesu ORP, případně setrvání na jeho původních hodnotách
- Došlo k výraznému snížení pH
- V souvislosti s aplikací směsi se zvýšily hodnoty konduktivity

Vrt		IV1			IV2			EL1		
Datum		7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007
O (mg/l)	[mg/l]	3,01	6,07	0,9	0,99	1,33	1,03	0,76	0,57	0,64
pH		8,98	5,63	5,58	10,36	4,39	3,83	5,64	5,73	4,46
T	[°C]	11,79	15,6	10,8	12,49	14,7	11,5	11,36	15,6	11,8
Konduktivita	[mS/cm]	1 173	4 480	3 960	3 538	5 190	3 810	1 342	4 000	4 440
ORP	[mV]	-120,6	76	-12	212	149	19	-103	73	-18

		MV1			MV2			MV3		
Datum		7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007	7/2007	8/2007	9/2007
O (mg/l)	[mg/l]	2,16	5,44	0,51	0,68	1,42	0,5	0,7	1,1	0,61
pH		9,26	10,34	8,89	6,05	7,95	6,9	5,67	7,61	7,37
T	[°C]	11,26	15,8	10,5	11,23	13,5	10,6	11,31	14,3	11
Konduktivita	[mS/cm]	1 670	938	841	1 700	1 349	1 404	962	774	753
ORP	[mV]	-124,2	-192	-135	-55,9	-54	-98	-45,4	-35	-28

Průběžné výsledky – stupeň dechlorace

Výpočet stupně dechlorace podle:

$$\frac{[TCE] + 2[cis - DCE] + 3[VC] + 4[ethen]}{4 \times ([PCE] + [TCE] + [cis - DCE] + [VC] + [ethen])} \times 100\%$$

Kde [kontaminant] představuje molární koncentrace (mmol/l) jednotlivých kontaminantů

EL1		7/2007	8/2007	9/2007
PCE	[µg/l]	38,2	148	37,5
TCE	[µg/l]	9,51	24,3	29
cis-1,2-DCE	[µg/l]	2 080	1 060	731
vinylchlorid	[µg/l]	661	887	955
ethen	[µg/l]	132	68,1	120
stupeň dechlorace		63,13023	64,91148	71,02144
MV3		7/2007	8/2007	9/2007
PCE	[µg/l]	1 160	1 170	853
TCE	[µg/l]	192	191	143
cis-1,2-DCE	[µg/l]	169	70,6	95,2
vinylchlorid	[µg/l]	86,4	87,4	85,4
ethen	[µg/l]	0,1	0,1	0,1
stupeň dechlorace		19,65689	16,73003	20,86988

- **Nejvýraznější nárůst stupně dechlorace u injektážních vrtů byl detekován ve vrtu EL1 – nárůst o 7,9 %**
- **V monitorovacích vrtech jsou výsledky zatím rozkolísané, výjimku tvoří vrt MV3 – nárůst o 1,2 %**

Závěr

- Pilotní test je krátce po zahájení, proto v současné době není možné prezentovat konkrétní závěr z realizace tohoto testu
- V injektážních vrtech, především pak ve vrtu EL1, došlo k výrazným změnám fyzikálně-chemických podmínek; dochází zde k výraznému nárůstu produktů biologického rozkladu chlorovaných uhlovodíků a k nárůstu stupně dehalogenace
- Změny v monitorovacích vrtech jsou zatím velmi nevýrazné
- V důsledku aplikace směsi syrovátky a řepné melasy došlo k výraznému nárůstu počtu bakteriálních kmenů v místě realizace pilotního testu
- Průběh testu bude dále upraven na základě výsledků kvartálního monitoringu, který je realizován v těchto dnech