



Biodegradace zemin kontaminovaných leteckým petrolejem v kombinaci s chemickou oxidací kolonové testy

- 1) Earth Tech CZ, s.r.o
- 2) EPS, s.r.o.

Monika Stavělová 1), Jiřina. Macháčková 1), V. Jagošová
2), M. Minařík 2)



Specifikace testované zeminy

- Zemina kontaminovaná leteckým petrolejem z lokality Hradčany
- Odběr zeminy jádrovým vrtáním v polovině června 2008
- Dva velkoobjemové vzorky, jeden ze sanačního pole B z okolí vrtu BZ-192 a druhý ze sanačního pole F z okolí vrtu FZ-156, každý cca 100 kg. Vzorky byly odebrány z částí sanačních polí s přetrvávající vyšší koncentrací leteckého petroleje
- Pole B – počáteční kontaminace NEL 14500 mg/kg suš.,
Pole F - počáteční kontaminace NEL 12500 mg/kg suš.



Laboratorní testy

- Během 6 týdnů po odběru zeminy bylo testováno několik modifikací chemické oxidace pro odstranění leteckého petroleje ze zeminy.
- K testování formou kolonových testů byly zvoleny tyto dvě nejúspěšnější metody:
- pro zeminu B metoda s persulfátem sodným aktivovaným Fentonovým činidlem (účinnost pro odstranění NEL 81%, výsledné pH=1, redox-potenciál Eh 755 mV)
- pro zeminu F oxidace pouze peroxidem vodíku, kdy byla dosažena překvapivě dobrá účinnost odstranění NEL – 86% (pH=5, Eh 522 mV).



Cíle kolonových testů

- Zjistit a porovnat možnosti
 - a) biodegradace v saturevané zóně a
 - b) biodegradace probíhající částečně v saturevané a částečně v nesaturevané zóně
 - c) chemické oxidace s persulfátem aktivovaným Fentonovým činidlem a
 - d) chemické oxidace s peroxidem vodíku
 - e) ověřit možnost použití následné stimulované biodegradace
 - f) včetně inokulace/bioaugmentace po aplikaci oxidačních činidel
 - g) sledovat změny mikrobiální density během testu ve všech kolonách



Specifikace kolon

- Odebrané vzorky zeminy byly po homogenizaci umístěny do 4 kolon po 50 kg. Kolony obsahující zeminu z pole B byly označeny B1 a B2, z pole F byly označeny F1 a F2
- Rozměry kolon jsou 35x35x75 cm, vrstva zeminy v kolonách zaujímal výšku 25 cm.
- Zemina byla zavodněna nekontaminovanou podzemní vodou z lokality tak, aby vodní sloupec dosahoval 10 cm nad zeminu
- Do každé kolony byly nadávkovány živiny (N,P,K).
- Do dna každé kolony byl instalován rošt pro rovnoměrný přísun vzduchu z kompresoru
- Kolony byly umístěny do sklepních prostor s teplotou 15 – 18 °C.

Legenda k následujícímu schématu kolonových testů

Legend:



column specification



aeration from the column bottom



sampling



19.8.

sampling date



timeout for finishing chemical oxidation



column input ( = four portions,  = one portion)



output the column

CHO.

chemical oxidation

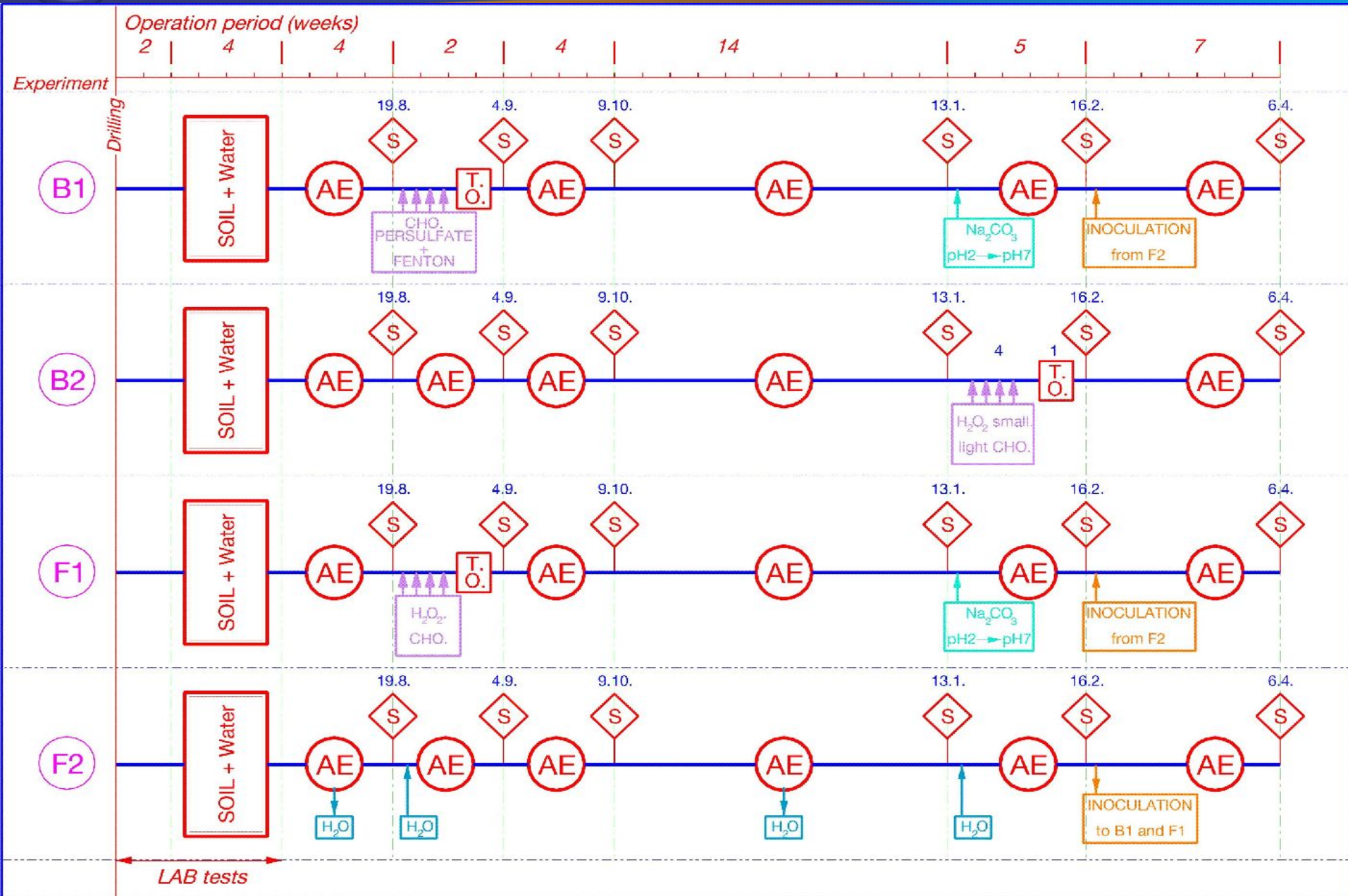
PERSULFATE

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

FENTON

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 15\% \text{H}_2\text{O}_2$

Detailní schéma testu





Přehled postupů testovaných na jednotlivých kolonách

- KOLONA B1


cíle: c), e), f), g)

1. Silná chemická oxidace persulfátem sodným aktivovaným Fentonovým činidlem, ox. Činidla dávkována během 1 týdne ve čtyřech dávkách
2. Aerace
3. Neutralizace sodou z pH 1,6 na pH 7
4. Aerace
5. Inokulace 3L kapaliny z kolony F2
6. Aerace

- KOLONA B2

cíle: a), e), g)

1. Aerace
2. Velmi mírná oxidace peroxidem vodíku. Přídavky malého množství peroxidu vodíku rozděleného do čtyřech dávek aplikovaných v týdenních intervalech
3. Aerace



Přehled postupů testovaných na jednotlivých kolonách - pokračování

- KOLONA F1

cíle: d), e), f), g)

1. Silná chemická oxidace peroxidem vodíku dávkovaným během 1 týdne ve čtyřech dávkách
2. Aerace
3. Neutralizace sodou z pH 1,9 na pH 7
4. Aerace
5. Inokulace 3L kapaliny z kolony F2
6. Aerace

- KOLONA F2

cíle: b), g)

1. Aerace saturovaná zóna
2. Aerace nesaturovaná zóna
3. Aerace saturovaná zóna
4. Aerace nesaturovaná zóna
5. Zdroj inokula (kapalina nad zemí) pro kolony B1 a F1
6. Aerace saturovaná zóna



Dávky oxidačních činidel do jednotlivých kolon – tj. na 50 kg kontaminované zeminy

- KOLONA B1 – celkem 500 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 250 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 10 L 15 % H_2O_2 . Aplikace ve čtyřech alikvótních dávkách během jednoho týdne
- KOLONA F1 – celkem 20 L 15 % H_2O_2 . Aplikace ve čtyřech alikvótních dávkách během jednoho týdne
- KOLONA B2 – celkem 160 mL 15 % H_2O_2 . Aplikace ve čtyřech alikvótních dávkách během čtyř týdnů



Vzorkování kolon

- Chemické analýzy

NEL v zemině u dna kolony

NEL v zemině na povrchu kolony

NEL v kapalině

BTEX v kapalině

- Mikrobiologické analýzy

Počet heterotrofů v zemině (dno kolony, povrch kolony)

Počet heterotrofů v zemině degradujících letecký petrolej (dno kolony, povrch kolony)

Počet heterotrofů v kapalině

Počet heterotrofů v kapalině degradujících letecký petrolej

Respirační testy

- Dno kolony – oblast pod dominantním vlivem aerace

- Povrch kolony – oblast pod dominantním vlivem oxidačních činidel



Vzorkování kolon – komentář k odběru vzorků

- 14.7. – umístění zeminy do kolon
- 28.7. – údaje o vstupní zemině z laboratorních testů; vstupní koncentrace pro kolonové testy je počítána jako aritmetický průměr z 14.7. a 28.7.
- 19.8. – po aeraci před aplikací ox. činidel do B1 a F1
- 4.9. – po ukončení chemické oxidace B1 a F1
- 9.10. – kontrola mikrobiální density po obnovení aerace v oxidačních a kontrolních neoxidačních kolonách
- 13.1. – stav po dlouhodobé aeraci, před neutralizací B1 a F1 sodou a před aplikací peroxidu vodíku do B2
- 16.2. - Stav kolon B1 a F1 před inokulací z kolony F2 a kontrola B2 po aplikaci peroxidu vodíku
- 6.4. – ukončení testu, závěrečné vzorkování



Vyhodnocení testu

- Celý test od získání zeminy, přes realizaci laboratorních testů až po ukončení kolonových testů trval celkem 42 týdnů
- Celková účinnost odstranění kontaminace v zeminách v jednotlivých kolonách na konci testu :
F1 (90%) > F2 (84%) > B1 (77%) > B2 (68%). U všech kolon bylo dosaženo sanačního limitu pro zeminy (NEL 5000 mg/kg suš.).
- Dno kolony – oblast pod dominantním vlivem aerace, povrch kolony – oblast pod dominantním vlivem oxidačních činidel. Při skončení testu byly na průřezu kolon zaznamenány zóny s nižší účinností, jak na povrchu, tak u dna kolon
- Po odeznění oxidace zbylé bakterie v kolonách opět kolonizovaly zeminu. Úprava pH zeminy po oxidaci je přínosná pro urychlení kolonizace.
- Pokud by byl problém s dočasným snížením pH na hodnotu cca 2 na lokalitě během sanace, je možné dlouhodobě dávkovat nízké dávky peroxidu a kontrolovat pH. Preferujeme ale razantnější a rychlejší oxidaci – je levnější



Vyhodnocení testu - pokračování

- Byla prokázána dobrá shoda laboratorních a kolonových testů. Účinnost pro persulfát aktivovaný Fentonem v labtestech byla 81%, pro peroxid 88% (v kolonách peroxid 90%, persulfát 77%).
- Pro pilotní test na lokalitě Hradčany, v rámci evropského výzkumného grantu, byla doporučena aplikace 15 % peroxidu vodíku. Očekávanými výsledky pilotního testu je:

sledování obnovy a změn půdní mikroflóry po vystavení stresovému faktoru (oxidace) metodami molekulární biologie

sledování kombinovaných účinků oxidace peroxidem vodíku a biodegradace v reálných podmínkách. Předpokládá se částečné zoxidování zbylé kontaminace, a tím zvýšení její biodostupnosti pro přítomnou mikrofloru. Dalším významným faktorem je intenzivnější nabohacení horninového prostředí kyslíkem, který je limitujícím faktorem biodegradace

- Dávkování peroxidu pro aplikaci na lokalitě vychází z výsledků kolonového testu. Zahájení prací na lokalitě bylo plánováno na červenec 2009
- Souhrn nejdůležitějších výsledků kolonových testů je uveden v následujících listech

Vývoj kontaminace během testu v koloně B1

Metoda	Vzorek	Datum odběru	Typ vzorku	NEL	sušina	podíl plochy kolony v řezu	Vážený průměr NEL
				mg/kg suš.	%	%	mg/kg suš.
Oxidace persulfátem + aerace + neutralizace + inokulace Odstraněno 77% NEL Finální prům. koncentrace 3477 mg/kg suš. NEL	BZ-192	14.7	původní zemina	13 000			
	BZ-192	28.7	původní zemina (labtest)	16 000			
	BZ-192/I	19.8	směsný vz. z kolony B1	18 000			
	BZ-192/I D	4.9	zemina ze dna kolony B1	12 000	86,7		
	BZ-192/I D1	9.10	zemina ze dna kolony B1	5 970	87,8		7695
	BZ-192/I D2	9.10	zemina ze dna kolony B1	9 420	87,1		
	BZ-192/I D1	6.4	zemina ze dna kolony B1	2640	85,4	50	5435
	BZ-192/I D2	6.4	zemina ze dna kolony B1	8230	81,8	50	
	BZ-192	14.7	původní zemina	13 000			
	BZ-192	28.7	původní zemina	16 000			
	BZ-192/I	19.8	směsný vz. z kolony I.	18 000			
	BZ-192/I P	4.9	zemina z povrchu kolony B1	6 600	91,0		
	BZ-192/I P1	9.10	zemina z povrchu kolony B1	3 740	85,2		4235
	BZ-192/I P2	9.10	zemina z povrchu kolony B1	4 730	89,0		
	BZ-192/I P1	6.4	zemina z povrchu kolony B1	676,00	79,6	50	1518
BZ-192/I P2	6.4	zemina z povrchu kolony B1	2360,00	81,5	50		

Vývoj kontaminace během testu v koloně B2

Metoda	Vzorek	datum odběru	Typ vzorku	NEL	sušina	podíl plochy kolony v řezu	Vážený průměr NEL
				mg/kg suš.	%	%	mg/kg suš.
Biodegradace/ aerace + mírná oxidace H₂O₂ + aerace	BZ-192	14.7	původní zemina	13 000			
	BZ-192	28.7	původní zemina	16 000			
	BZ-192/II	19.8	směsný vz. z kolony B2	9 600			
Odstraněno 68 % NEL	BZ-192/II D1	9.10	zemina ze dna kolony B2	15 600	86,5		8765
	BZ-192/II D2	9.10	zemina ze dna kolony B2	1 930	83,6		
	BZ-192/II D1	6.4	zemina ze dna kolony B2	17400	86,1	50	8994
	BZ-192/II D2	6.4	zemina ze dna kolony B2	588	83,6	50	
Finální prům. koncentrace 4710 mg/kg suš. NEL	BZ-192	14.7	původní zemina	13 000			
	BZ-192	28.7	původní zemina	16 000			
	BZ-192/II	19.8	směsný vz. z kolony B2	9 600			
	BZ-192/II P1	9.10	zemina z povrchu kolony B2	10 000	84,1		12500
	BZ-192/II P2	9.10	zemina z povrchu kolony B2	15 000	82,8		
	BZ-192/II P1	6.4	zemina z povrchu kolony B2	104	82,7	60	425
	BZ-192/II P2	6.4	zemina z povrchu kolony B2	1 970	84,5	40	

Vývoj kontaminace během testu v koloně F1

Metoda	Vzorek	datum odběru	Typ vzorku	NEL	sušina	podíl plochy kolony v řezu	Vážený průměr NEL
				mg/kg suš.	%	%	mg/kg suš.
Oxidace H₂O₂ + aerace + neutralizace + inokulace	FZ-156	14.7	původní zemina	12 000			
	FZ-156	28.7	původní zemina	13 000			
	FZ-156/I	19.8	směsný vz. z kolony F1	5 100			
	FZ-156/I D	4.9	zemina ze dna kolony F1	9 100	89,4		
Odstraněno 90 % NEL	FZ-156/I D1	9.10	zemina ze dna kolony F1	6 100	95,2		6285
	FZ-156/I D2	9.10	zemina ze dna kolony F1	6 470	88,4		
Finální prům. koncentrace 1280 mg/kg suš. NEL	FZ-156/I D1	6.4	zemina ze dna kolony F1	11300	89,2	15	1464
	FZ-156/I D2	6.4	zemina ze dna kolony F1	1450	84,7	85	
	FZ-156	14.7	původní zemina	12 000			
	FZ-156	28.7	původní zemina	13 000			
	FZ-156/I	19.8	směsný vz. z kolony F1	5 100			
	FZ-156/I P	4.9	zemina z povrchu kolony F1	5 200	89,6		
	FZ-156/I P1	9.10	zemina z povrchu kolony F1	4 560	88,0		4670
	FZ-156/I P2	9.10	zemina z povrchu kolony F1	4 780	87,6		
	FZ-156/I P1	6.4	zemina z povrchu kolony F1	1 160	78,8	50	1095
	FZ-156/I P2	6.4	zemina z povrchu kolony F1	1 030	80,0	50	

Vývoj kontaminace během testu v koloně F2

Metoda	Vzorek	Datum odběru	Typ vzorku	NEL	sušina	podíl plochy kolony v řezu	Vážený průměr NEL
				mg/kg suš.	%	%	mg/kg suš.
Střídavá biodegradace v aerobních i anaerobních podmínkách	FZ-156	14.7	původní zemina	12 000			
	FZ-156	28.7	původní zemina	13 000			
	FZ-156/II	19.8	směsný vz. z kolony F2	9 800			
Odstraněno 84 % NEL,	FZ-156/II D1	9.10	zemina ze dna kolony F2	3 110	85,3		3235
	FZ-156/II D2	9.10	zemina ze dna kolony F2	3 360	85,6		
	FZ-156/II D1	6.4	zemina ze dna kolony F2	436	85,1	50	3068
	FZ-156/II D2	6.4	zemina ze dna kolony F2	5 700	85,7	50	
	FZ-156	14.7	původní zemina	12 000			
	FZ-156	28.7	původní zemina	13 000			
Finální prům. koncentrace 2048 mg/kg suš. NEL	FZ-156/II	19.8	směsný vz. z kolony F2	9 800			
	FZ-156/II P1	9.10	zemina z povrchu kolony F2	3 670	81,8		3885
	FZ-156/II P2	9.10	zemina z povrchu kolony F2	4 100	84,6		
	FZ-156/II P1	6.4	zemina z povrchu kolony F2	458	83,8	60	1027
	FZ-156/II P2	6.4	zemina z povrchu kolony F2	4450	87,1	40	



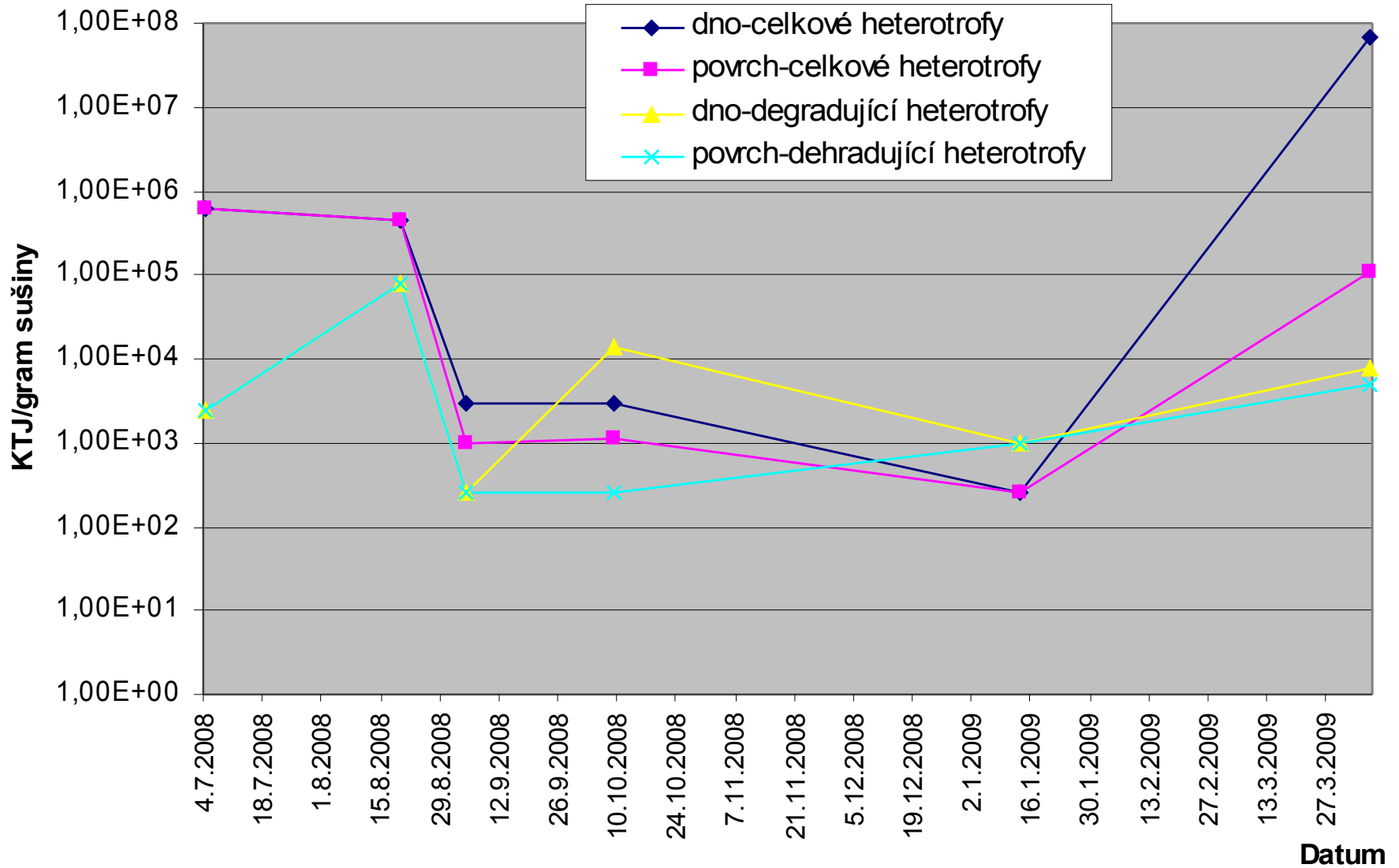
Vývoj NEL v kapalině kolon

Kolona	Datum odběru	NEL	Poznámka
		mg/l	
B1	4.9	2,00	
B1	9.10	16,00	
B1	6.4	4,03	zápach: (+)
B2	4.9	4,70	
B2	9.10	8,30	
B2	6.4	976,00	zápach: +++
F1	4.9	0,70	
F1	9.10	16,10	
F1	6.4	14,60	zápach: +
F2	4.9	2,10	
F2	9.10	4,60	
F2	16.2	134,00	INOKULUM
F2	6.4	19,70	zápach: ++

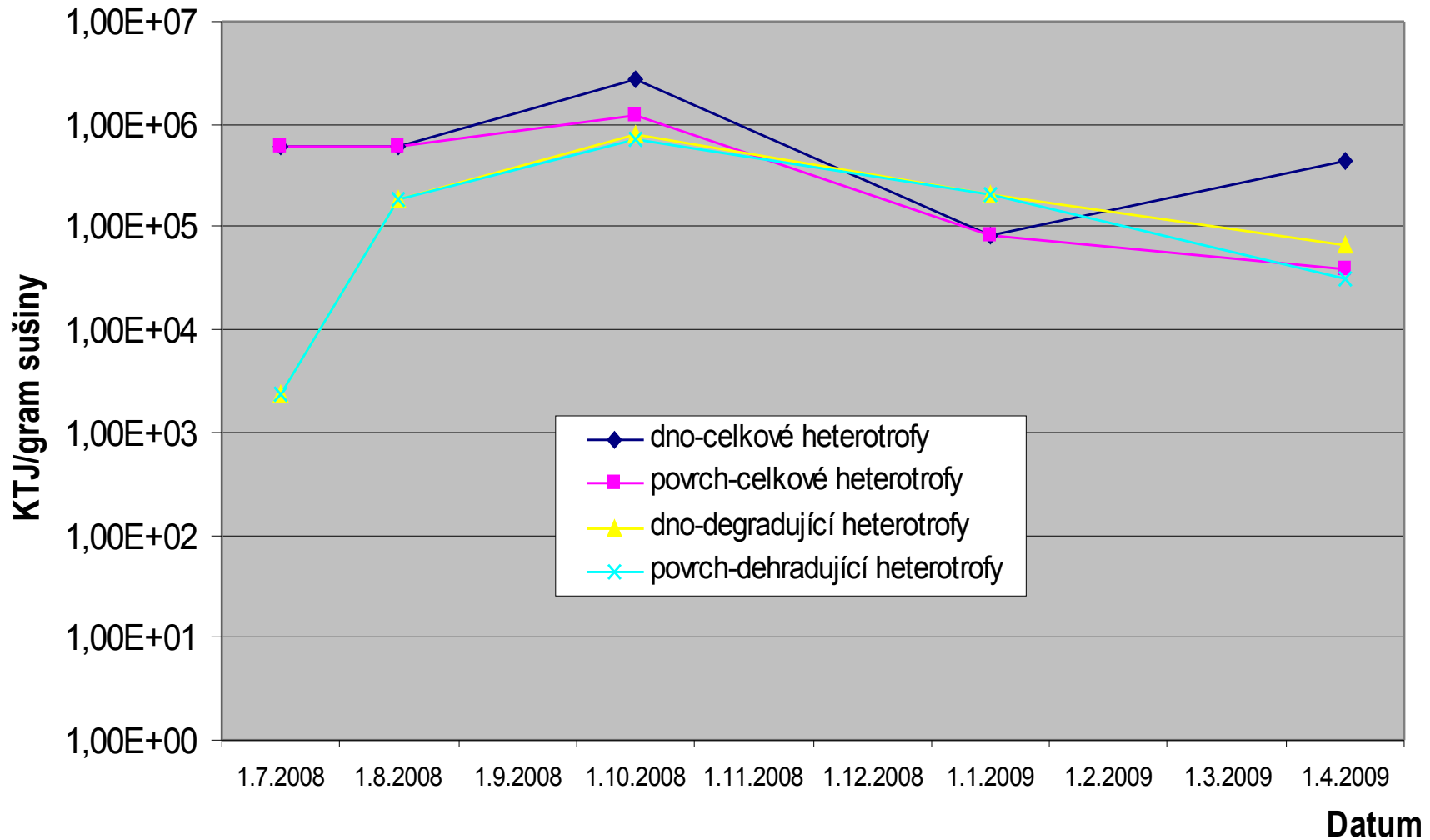
Vývoj BTEX v kapalině kolon

Kolona	Datum odběru	benzen	toluen	ethylbenzen	xylen	SUMA	
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	BTEX	
B1	04.09.08	<0,5	<0,5	<0,5	<2	<3,5	
B1	09.10.08	<0,5	1,40	4,00	17,20	22,60	
B1	06.04.09	<0,5	<0,5	<0,5	<1,7	<3,2	
B2	04.09.08	<0,5	0,92	<0,5	4,30	5,20	
B2	09.10.08	<0,5	<0,5	<4,6	10,00	10,00	
B2	06.04.09	málo vody pro analýzu - stanoveno pouze NEL					
F1	04.09.08	<0,5	3,80	7,20	33,00	44,00	
F1	09.10.08	<0,5	<0,5	0,90	8,20	9,10	
F1	06.04.09	<0,5	<0,5	<0,5	<1,7	<3,2	
F2	04.09.08	<0,5	<0,5	<0,5	<2	<3,5	
F2	09.10.08	<0,5	<0,5	<0,5	<1,7	<3,2	
F2	06.04.09	<0,5	<0,5	<0,5	<1,7	<3,2	

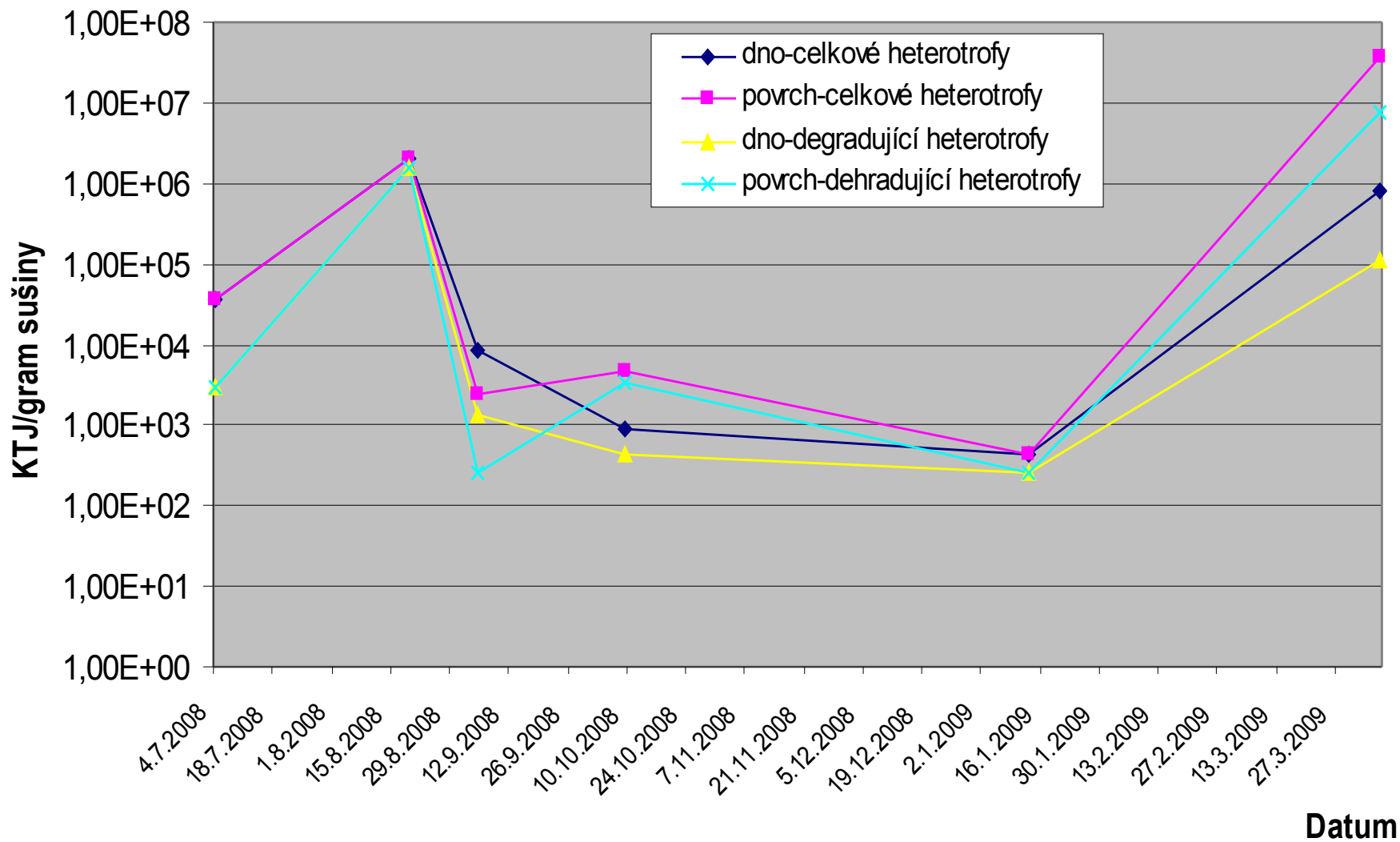
B1 - Mikrobiální densita v zemině



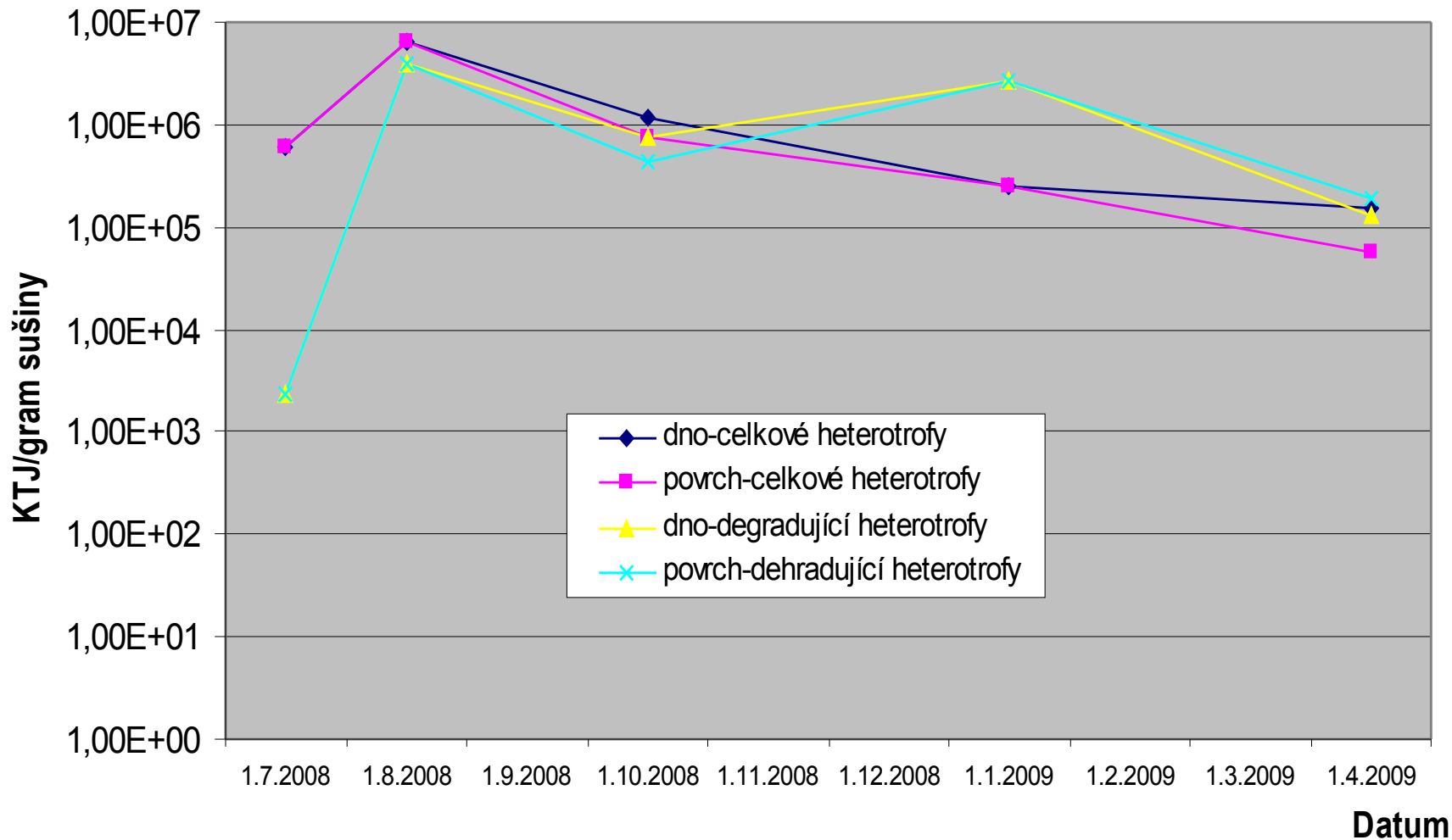
B2 - Mikrobiální densita v zemině



F1 - Mikrobiální densita v zemině



F2 - Mikrobiální densita v zemině





Porovnání mikrobiální density v zemině na počátku a po ukončení testu

Vzorek	Počáteční koncentrace mikroorganismů		Konečná koncentrace mikroorganismů	
	[KTJ/g sušiny]		[KTJ/g sušiny]	
	heterotrofní	degradující	heterotrofní	degradující
F1 dno	3,60E+04	3,00E+03	8,20E+05	1,10E+05
F1 povrch			3,80E+07	7,80E+06
F2 dno			1,50E+05	1,30E+05
F2 povrch			5,70E+04	1,90E+05
B1 dno	6,20E+05	2,40E+03	7,00E+07	7,80E+03
B1 povrch			1,10E+05	4,80E+04
B2 dno			4,50E+04	6,70E+04
B2 povrch			3,80E+04	3,10E+04



Mikrobiální densita v kapalině kolon při ukončení testu

	F1	F2	B1	B2	Jednotka
heterotrofní mikroorganismy	$9,0 \times 10^6$	$1,4 \times 10^5$	$1,4 \times 10^7$	$5,4 \times 10^6$	KTJ/ml
degradující mikroorganismy	$1,1 \times 10^6$	$5,0 \times 10^4$	$2,2 \times 10^6$	$2,0 \times 10^5$	KTJ/ml

Pro stanovení degradujících mikroorganismů byla jako zdroj uhlíku použita odčerpaná fáze z hladiny podzemní vody ze zájmové lokality

Fotodokumentace výsledků kolonových testů

- Sestava kolon B1, B2, F1 a F2

- Kolona F1 – vzorek zeminy ze dna kolony. Zřetelně jsou odlišitelná místa, kam proniklo oxidační činidlo – oxický režim (světlý písek) a místa v anaerobním režimu (černý písek). I v relativně homogenním materiálu se vytváří preferenční cesty.





Fotodokumentace výsledků kolonových testů - pokračování

- Kolona F1 – vzorky zeminy z povrchu, relativně homogenní oxidace v celém řezu kolony. NEL 1160 mg/kg suš. a 1030 mg/kg suš.
- Kolona F1 – vzorky zeminy ze dna. 85% povrchu tvořil světlý písek (NEL 1450 mg/kg suš.), ale 15 % povrchu tvořil černý písek NEL 11300 mg/kg suš.



Fotodokumentace výsledků kolonových testů - pokračování



- Kolona F2 – povrch
60% plochy řezu kolony aerobní zóna (NEL 458 mg/kg suš.), 40 % plochy anaerobní zóna (NEL 4450 mg/kg suš.)



- Kolona F2 – dno
50% plochy řezu kolony aerobní zóna (NEL 436 mg/kg suš.), 50 % plochy anaerobní zóna (NEL 5700 mg/kg suš.)

Fotodokumentace výsledků kolonových testů - pokračování

- Kolona B1 – povrch, celkem homogenní barva/oxické prostředí. Obsah NEL ve dvou vzorcích 676 mg/kg suš. a 2360 mg/kg suš.
- Kolona B1 – dno, celkem homogenní barva/oxické prostředí. Obsah NEL ve dvou vzorcích 2640 mg/kg suš. a 8230 mg/kg suš.





Fotodokumentace výsledků kolonových testů - pokračování

- Kolona B2 – povrch, 40 % plochy NEL: 1970 mg/kg suš, 60 % plochy NEL: 104 mg/kg suš.
- Kolona B2 – dno, 50 % plochy NEL: 588 mg/kg suš, 50 % plochy NEL : 17400 mg/kg suš.





Závěr

Kolona	Testované procesy	Odstraněno celkem NEL ze zeminy	Původní koncentrace NEL v zemině	Výsledná průměrná koncentrace NEL v zemině
F1	oxidace 15 % peroxidem, neutralizace, bioagumentace, aerace	84%	12 500 mg/kg suš.	2011 mg/kg suš
F2	střídání podmínek saturované a nesaturované zóny	80%	12 500 mg/kg suš.	2561 mg/kg suš
B1	oxidace persulfátem aktivovaným Fentonovým činidlem., neutralizace, bioagumentace, aerace	76%	14 500 mg/kg suš.	3477 mg/kg suš
B2	biodegradace, slabá oxidace, aerace	66%	14 500 mg/kg suš.	4922 mg/kg suš



Děkujeme za pozornost

