

# Biodegradace zeminy znečištěné ropnými uhlovodíky s nízkou mikrobiální respirační aktivitou

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

# Biodegradace zeminy znečištěné ropnými uhlovodíky s nízkou mikrobiální respirační aktivitou

## OBSAH

- Úvod
- Charakteristika kontaminované zeminy
- Stanovení dosažitelné účinnosti procesu biodegradace a upřesnění postupu úpravy technologických parametrů
- Provedení biodegradace v provozním měřítku, dosažené výsledky
- Závěr

# Biodegradace ropných uhlovodíků v zeminách

- **Biodegradace** je přirozený proces, při kterém jsou organické látky rozkládány mikroorganismy (zejména bakteriemi) v ideálním případě až na konečné produkty jako jsou oxid uhličitý a voda.
- Biodegradace je hojně využívána při **bioremediaci** (řízený technologický proces) zemin znečištěných ropnými uhlovodíky. Pro bioremediaci se nejvíce využívají bakterie schopné degradovat ropné uhlovodíky za aerobních či mikroaerofilních podmínek. Konečnými produkty biologické oxidace ropných uhlovodíků jsou oxid uhličitý a voda, dále bakteriální biomasa a energie.
- Bioremediaci lze využít v uspořádání *in-situ* i *ex-situ*.
- Hlavními parametry pro monitoring a řízení procesu biologického čištění zeminy jsou mikrobiální osídlení (aerobní heterotrofní bakterie, bakterie schopné degradovat ropné uhlovodíky), koncentrace makrobiotických prvků (zejména N a P), vlhkost, půdní vodní kapacita, pH, případně obsah doprovodné organiky.
- Pro bioaugmentaci se používají nepatogenní mikroorganismy (WHO, Risk Group I).
- Biologické technologie jsou hojně využívány pro čištění zemin od řady ropných produktů (motorová nafta, mazací, převodové a hydraulické oleje, chladicí a řezné emulze apod.).
- Biodegradaci lze kombinovat s dalšími fyzikálně-chemickými technologiemi pro zvýšení účinnosti (například s vymytím povrchově aktivními látkami, s chemickou oxidací).

## Charakteristika kontaminované zeminy s nízkou mikrobiální respirační aktivitou

- zemina z areálu dolů (těžba rud s obsahem Au, Ag, Cu, Pb, Zn) ve Västerbotten
- pH zeminy cca 3,5
- zvýšené koncentrace kovů (As 260 mg.kg<sub>suš.</sub><sup>-1</sup>, Pb 400 mg.kg<sub>suš.</sub><sup>-1</sup>)
- pro biodegradaci nízký obsah makrobiotických prvků (NH<sub>4</sub>-N < 5 mg.kg<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub>-N < 2 mg.kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>-P < 0,125 až 0,21 mg.kg<sup>-1</sup>)
- relativně dobré osídlení aerobními heterotrofními bakteriemi (řádově 10<sup>5</sup> KTJ.g<sub>suš.</sub><sup>-1</sup>), zastoupené bakterie degradující ropné uhlovodíky za aerobních podmínek
- nízká respirační aktivita autochtonních mikroorganismů (<10 μgO<sub>2</sub> .kg<sub>suš.</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)

# Laboratorní zkoušky intenzifikace procesu a stanovení maximální dosažitelné účinnosti biodegradace zeminy

## Metodika laboratorních zkoušek

Rychlost mikrobiální respirace pevného vzorku byla stanovena podle ČSN EN ISO 17155 [1] a s využitím systému OxiTop® Control.



Obrázek 1 Systém OxiTop® Control, výrobce WTW

- Systém OxiTop® Control zaznamenává změny tlaku ve srovnání s počátečním nulovým stavem.
- Pokud se kyslík v uzavřené vzorkové lahvi spotřebovává, vzniká podtlak.
- Tlaková změna je detekována a uložena v měřicí hlavici.
- Během respirace organismů se spotřebovává kyslík při současně produkci oxidu uhličitého, který je absorbován v absorpčním roztoku, změna tlaku v systému je pak způsobena pouze spotřebou kyslíku.
- Řídicí jednotka OxiTop® OC 110 sbírá hodnoty změn tlaku z měřících 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.
- Systém umožňuje na základě změn intenzity respirace hodnotit intenzitu aerobního biologického odbourávání organických látek a odhadnout relativně dobře i rychlost procesu.

# Posouzení možného inhibičního vlivu zvýšených koncentrací kovů a nízkého pH zeminy na respirační aktivitu přítomných mikroorganismů

Tabulka 1 – Výsledky substrátem indukované mikrobiální respirace

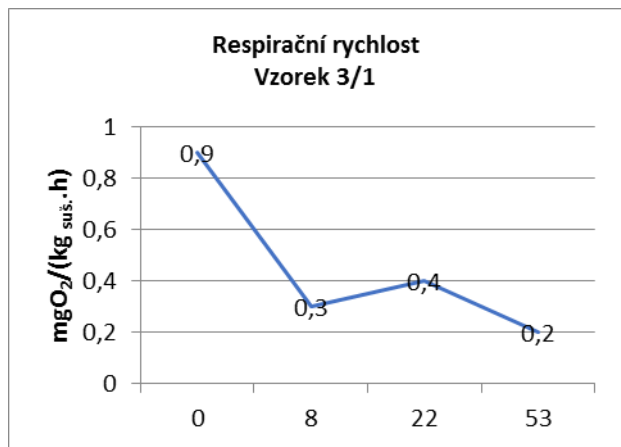
Vzorek	pH	Respirační rychlost v paralelách [ $\mu\text{gO}_2 \cdot \text{g}_{\text{suš}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]	Průměrná respirační rychlost [ $\mu\text{gO}_2 \cdot \text{g}_{\text{suš}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]	Sušina [%]
1	3,3	38,4	37,3	86,1
		36,8		
		36,7		
2	3,3	42,6	39,3	87,1
		36,1		
3	3,6	52,0	52,9	88,5
		55,4		
		51,4		

- Princip testu spočívá v přidavku snadno využitelného organického substrátu a minerálních živin do vzorku zeminy (glukosa, zdroj N, P, K) a sledování rychlosti respirace.
- Vzorek „3“ byl nejvíce znečištěn As, Pb a uhlovodíky C<sub>10</sub> až C<sub>35</sub>.
- **Závěr:** Směsná kontaminace kovů a ropných uhlovodíků v daném případě mikrobiální aktivitu významně negativně neovlivňovala. stanovená respirační aktivita přítomná mikrobiální populace byla neuspokojivá s ohledem na limitovaný čas pro biologické vyčištění zeminy.

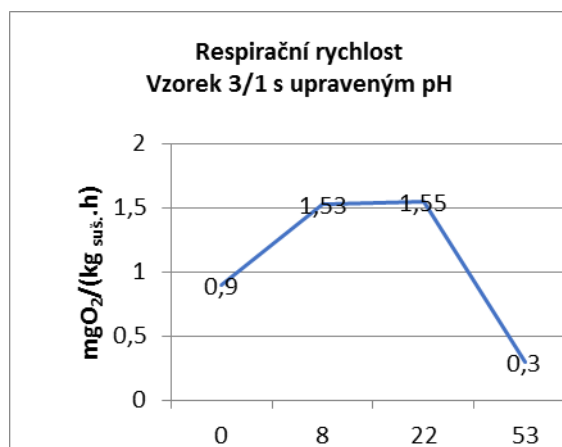
# Laboratorní zkoušky intenzifikace procesu a stanovení maximální dosažitelné účinnosti biodegradace zeminy

## Intenzifikace spočívala zejména v:

- inokulaci bakteriálním preparátem obsahujícím bakterie schopné degradovat ropné uhlovodíky s vysokou rychlostí a účinností
- zvýšení koncentrace minerálních živin N a P (specifický poměr N:P)
- zvlhčení
- Zkouška probíhala 53 dní jak za původního pH, tak i s pH zeminy upraveným na 6,0.



Obrázek 2– Rychlost respirace, vzorek 3/1



Obrázek 3 – Rychlost respirace, vzorek 3/1, úprava pH

# Laboratorní zkoušky intenzifikace procesu a stanovení maximální dosažitelné účinnosti biodegradace zeminy

Tabulka 2 - Dosažená účinnost biodegradace vybraných skupin alifatických uhlovodíků (po 53 dnech)

	Účinnost biodegradace	
	Vzorek 3	Vzorek 3 pH
Alifatické uhlovodíky C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	78,60 %	78,60 %
Alifatické uhlovodíky C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub>	62,40 %	80,58 %
Alifatické uhlovodíky C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub>	48,26 %	64,88 %
suma alifatických uhlovodíků C <sub>10</sub> -C <sub>35</sub>	54,85 %	71,70 %

Úprava pH zeminy zvýšila podstatně její respirační rychlost (Obrázek 1 a 2). Biodegradace probíhala v laboratorních podmínkách 53 dní. Celková účinnost biodegradace (pro sumu alifatických uhlovodíků C<sub>10</sub> – C<sub>35</sub>) byla 55 % pro zeminu bez úpravy pH a 72 % pro zeminu s úpravou pH.



# Laboratorní zkoušky intenzifikace procesu a stanovení maximální dosažitelné účinnosti biodegradace zeminy

## Shrnutí výsledků laboratorních zkoušek:

- Úprava pH zeminy zvýšila podstatně její respirační rychlost (Obrázek 2 a 3).
- Celková účinnost biodegradace (pro sumu alifatických uhlovodíků C<sub>10</sub> – C<sub>35</sub>) byla po 53 dnech 55 % pro zeminu bez úpravy pH a 72 % pro zeminu s úpravou pH.
- I přes některé nevyrovnané parametry zeminy, zejména zvýšené koncentrace As a Pb, byla biodegradace za aerobních podmínek technologie vhodnou technologií pro dosažení snížení koncentrací ropných uhlovodíků v zemině.
- Bioaugmentace a optimalizace podmínek spočívající v úpravě koncentrací minerálních živin, vzájemného poměru N:P (formy dusíku a fosforu dostupné pro bakterie) a úpravě vlhkosti vedla k požadovanému snížení koncentrací ropných uhlovodíků.
- Bez úpravy pH nebylo reálné dosáhnout splnění stanovených limitních koncentrací ropných uhlovodíků po biodegradaci ve vymezeném čase (4 měsíce).

# Dosažitelnost cíle biodegradace zeminy na základě výsledků laboratorně stanovené účinnosti biodegradace a stanovení reálných počátečních koncentrací vybraných kontaminantů.

Tabulka 3 – Dosažitelnost limitních hodnot zbytkových koncentrací ropných uhlovodíků při biodegradaci zeminy při hodnotě pH v rozmezí 3,3 až 3,6 (červeně je vyznačeno možné překročení sanačního limitu)

Skupiny uhlovodíků	Konzervativní odhad dosažitelné zbytkové koncentrace kontaminantů po biodegradaci			Progresivní odhad dosažitelné zbytkové koncentrace kontaminantů po biodegradaci		
	MAX počáteční koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	Stanovená účinnost procesu (%)	Předpokládaná výstupní koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	Průměrná počáteční koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	Stanovená účinnost procesu (%)	Předpokládaná výstupní koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )
Alifatické >C10-C12	910	62	342,16	510	62	191,854
Alifatické >C12-C16	1900	62	<b>714</b>	1089	62	409,37
Alifatické C5-C16	2800	62	<b>1053</b>	1625	62	<b>611</b>
Alifatické C16-C35	1200	48	621	674	48	348,59825
Aromatické >C10-C16	240	79	<b>51</b>	127	79	<b>27</b>

# Dosažitelnost cíle biodegradace zeminy na základě výsledků laboratorně stanovené účinnosti biodegradace a stanovení reálných počátečních koncentrací vybraných kontaminantů.

Tabulka 4 – Dosažitelnost limitních hodnot zbytkových koncentrací ropných uhlovodíků při biodegradaci zeminy po úpravě pH na cca 6,0 (červeně je vyznačeno možné překročení sanačního limitu)

Skupiny uhlovodíků	Konzervativní odhad dosažitelné zbytkové koncentrace kontaminantů po biodegradaci			Progresivní odhad dosažitelné zbytkové koncentrace kontaminantů po biodegradaci		
	MAX počáteční koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	Stanovená účinnost procesu (%)	Předpokládaná výstupní koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	Průměrná počáteční koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	Stanovená účinnost procesu (%)	Předpokládaná výstupní koncentrace (mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )
Alifatické >C10-C12	910	81	177	510	81	99
Alifatické >C12-C16	1900	81	369	1089	81	211
Alifatické C5-C16	2800	81	<b>544</b>	1625	81	316
Alifatické C16-C35	1200	65	421	674	65	237
Aromatické >C10-C16	240	79	<b>51</b>	127	79	<b>27</b>

## Provedení biodegradace v provozním měřítku

### Stručný postup:

- vytřídění velkých kamenů
- předúprava pro zvýšení pH (dle receptury stanovené s reálnými vzorky v laboratoři)
- provozní pomnožovací kultivace bakteriálního preparátu přímo na biodegradační ploše (fed batch, příprava cca 16 m<sup>3</sup> suspenze bakterií)
- specifické dávkování živin formou vodného roztoku (jednosložkové zdroje N a P pro dosažení požadovaného poměru)
- aplikace zeminy technologií umožňující důkladné zapravení suspenze bakterií spolu s roztokem zdrojů minerálních živin
- laboratorní kontrola procesu (odběr vzorků a stanovení sledovaných technologických parametrů) a řízení dle výsledků monitoringu
- opakované překopání pro zajištění dostupnosti kyslíku

## Provedení biodegradace v provozním měřítku



Obrázek 4 – Vytěžená kontaminovaná zemina



Obrázek 5 – Vytřídění kamenů ze zeminy před biodegradací



## Provedení biodegradace v provozním měřítku



Obrázek 6 – Technologie pro provozní kultivaci a zapravení bakteriálního preparátu spolu s makronutrienty do zeminy před bioremediací



Obrázek 7 – Počáteční ošetření kontaminované zeminy, zapravení bakteriálního preparátu s makronutrienty

## Výsledky biodegradace

Tabulka 5 – Zbytkové koncentrace ropných uhlovodíků v zemině po 120 dnech biodegradace

Skupiny uhlovodíků	Průměrná počáteční koncentrace	Průměrná výstupní Koncentrace*	Účinnost procesu	Účinnost při laboratorních testech	Limitní koncentrace
	(mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	(mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )	(%)	(%)	(mg.kg <sub>suš.</sub> <sup>-1</sup> )
Alifatické >C10-C12	510	<b>51</b>	90%	81%	500
Alifatické >C12-C16	1089	<b>182</b>	83%	81%	500
Alifatické C16-C35	674	<b>149</b>	79%	78%	1000
Aromater >C10-C16	127	<b>8,6</b>	93%	79%	15

Pozn.: \*Vypočteno ze stanovení zbytkových koncentrací v 11 odebraných vzorcích zeminy po biodegradaci.

## Závěr

- Výsledky laboratorních zkoušek byly efektivně využity pro provedení biodegradace v provozním měřítku.
- Účinnost procesu biodegradace při eliminaci ropných uhlovodíků v zemině za provozních podmínek byla srovnatelná s účinnostmi stanovenými v předcházejících laboratorních testech.



- V ošetřované zemině se podařilo zvýšit biodegradční aktivitu i přes některé nevyrovnané parametry (vysoké koncentrace As a Pb, nízké pH).
- Celkem bylo biodegradací vyčištěno metodou *on-site* v průběhu 120 dní 5000 tun kontaminované zeminy na stanovené limitní hodnoty zbytkové kontaminace.



# Děkuji Vám za pozornost !

**Robin Kyclt**

robin.kyclt@abitec.cz

Tel.: +420 296 792 224

www.abitec.cz