



TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Centre for Nanomaterials, Advanced  
Technologies and Innovation



# EXPERIMENTÁLNÍ VÝVOJ A LABORATORNÍ TESTOVÁNÍ TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ DŮLNÍCH VOD ZATÍŽENÝCH HEXACHLORCYKLOHEXANY A CHLORBENZENY

J. Macháčková 1), M. Černík 1), J. Nosek 1), J. Steinová 1), M. Stuchlík 1), L. Jiříčková 1), P. Hrabák 1), P. Kvapil 2), I. Šupíková 2)

*1) Technická univerzita v Liberci, 2) Aquatest a.s.*



# Lindan - $\gamma$ -hexachlorohexan

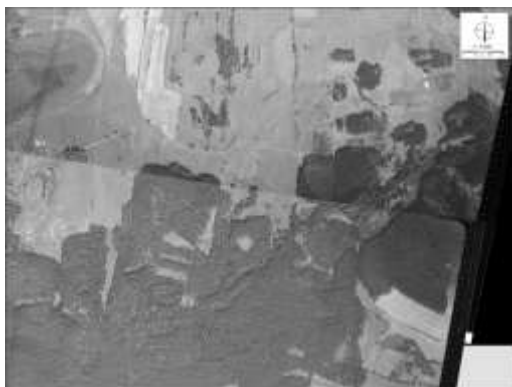
- Pesticid používaný místo DDT v druhé polovině 20. století
- Při výrobě na 1 tunu aktivního izomeru vznikalo 9 tun neaktivních izomeru
- Hromady toxického bílého prášku v místech výroby
- Výrobní odpady ukládány velmi neřízeně
- V roce 2009 zakázána výroba Stockholmskou konvencí - POP

# Česká lokalita – odval lomu Hájek

Souhrn faktů :

- odpady z výroby Spolany Neratovice, n.p. (*nejen HCH*)
- odpad různého charakteru (*sypký, kartony, plechové či kartonové soudky*)
- celkově zavezeno mezi lety 1966 – 1968 **přes 5 000 t** balastních odpadů
- 3 etapy závozu zavážení probíhalo do lomu s probíhající těžbou
- nebyla dohledána písemná ani obrazová dokumentace o místech s ukládáním

1961



1967



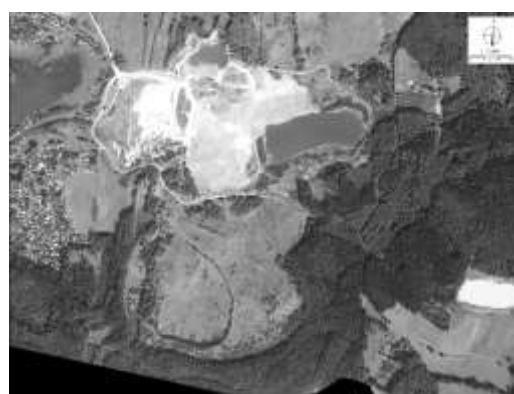
1969



1978



1998



2009



Pramen Ostrovského potoka – kontaminace HCH v úrovni 90 - 160  $\mu\text{g/l}$  a 300  $\mu\text{g/l}$ , vydatnost 2- 4 l/s

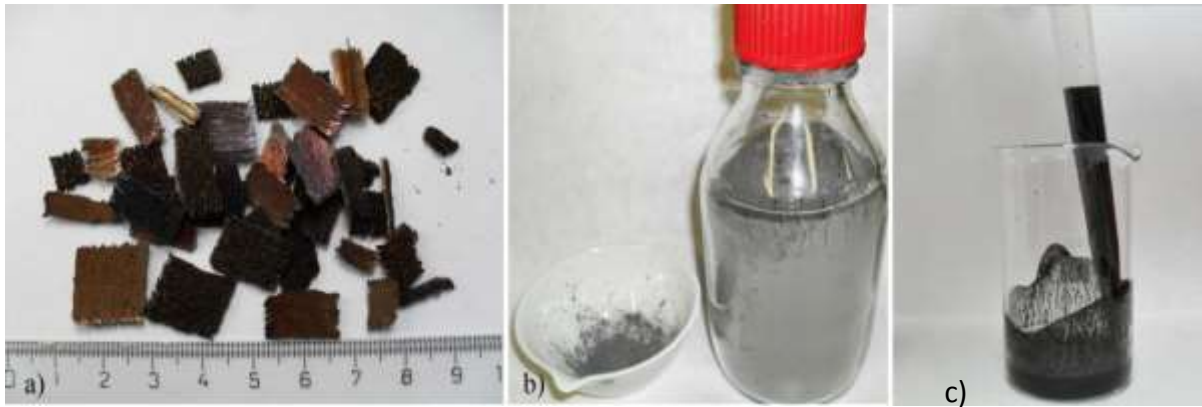


# Jak to vyčistit na 1 ng/l ?

- Rešerše
- Laboratorní testy vsádkové a kolonové
  - Testy redukce ( $\text{Fe}^0$  – nano, mikro, makro)
  - Testy oxidace ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ )
  - Testy sorpce (oxidy Fe, AU, Huminy - rašelina, zeolity)
  - kolonové testy chemické redukce a sorpčně - biodegradačních procesů

# TESTY REDUKCE

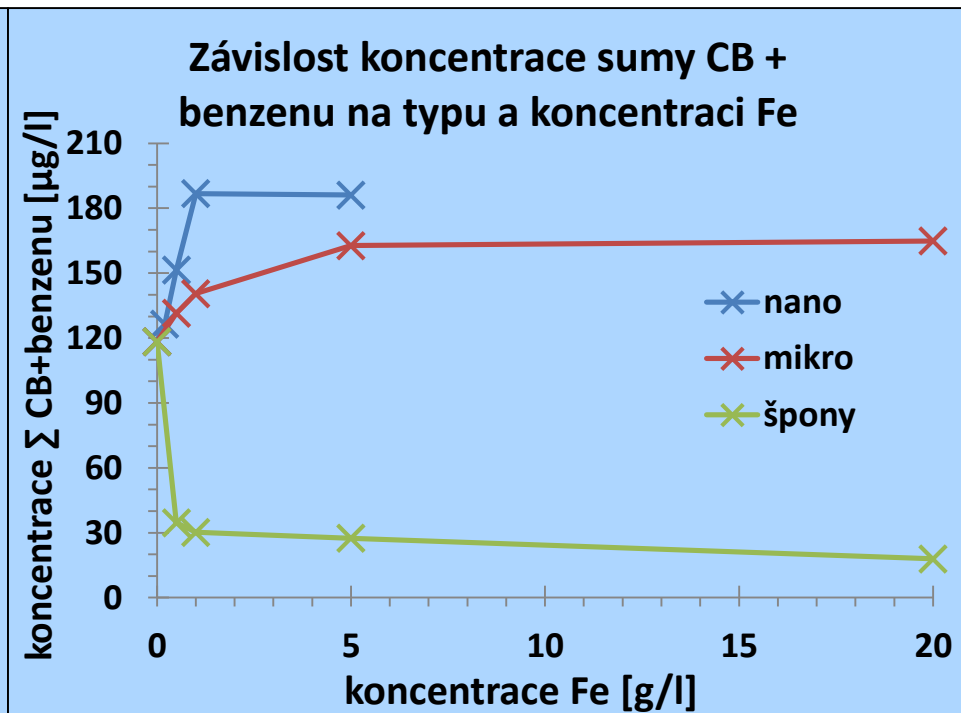
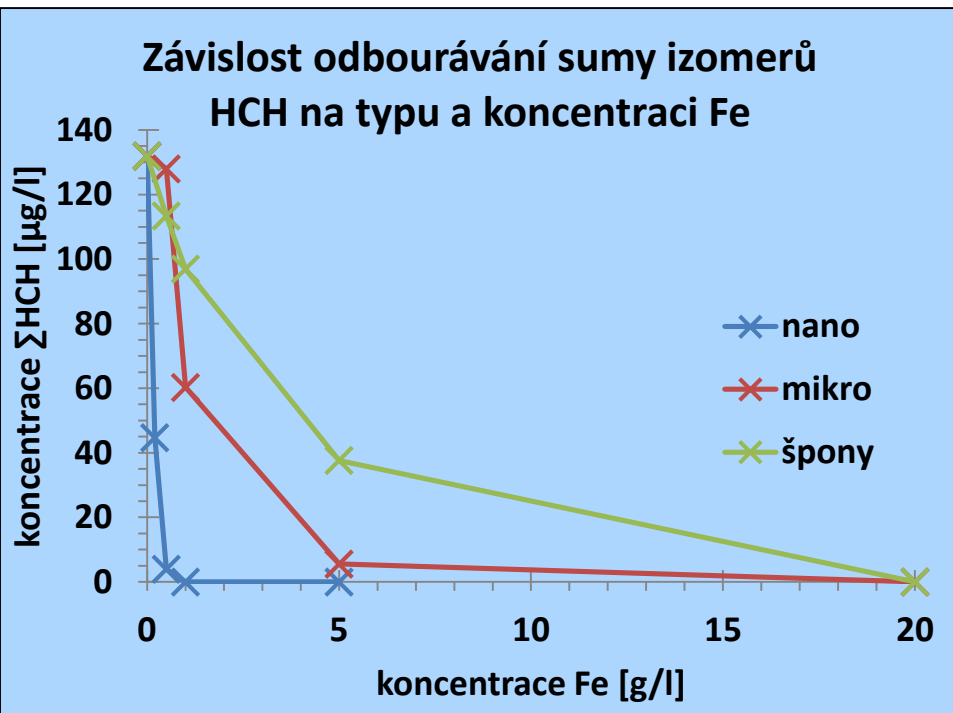
- 1) porovnání účinnosti nanoželeza (NANOIFER 25, NANOIRON), mikroželeza (MIKROSPHERES 200, BASF) a železných špon – vsádkový třepaný test, 1 l vody
- 2) Koncentrační a kinetický test s nanoželezem – vsádkový třepaný test, 1 l vody
- 3) Kolonový test s mikroželezem a šponami



a) makro železo (železné špony), b) mikroželezo (prášek), c) nanoželezo (suspenze)  
d) rotační třepačka se vzorky

# POROVNÁVACÍ TEST

- Porovnání účinnosti **nano** (0,2; 0,5; 1; 5 g/l) , **mikro** a **makro** (0,5; 1; 5 a 20 g/l) částic Fe
- Vsádkový třepací test, 1 l vody, doba trvání: 6 dní



# KOLONOVÝ TEST S MIKROŽELEZEM A ŠPONAMI

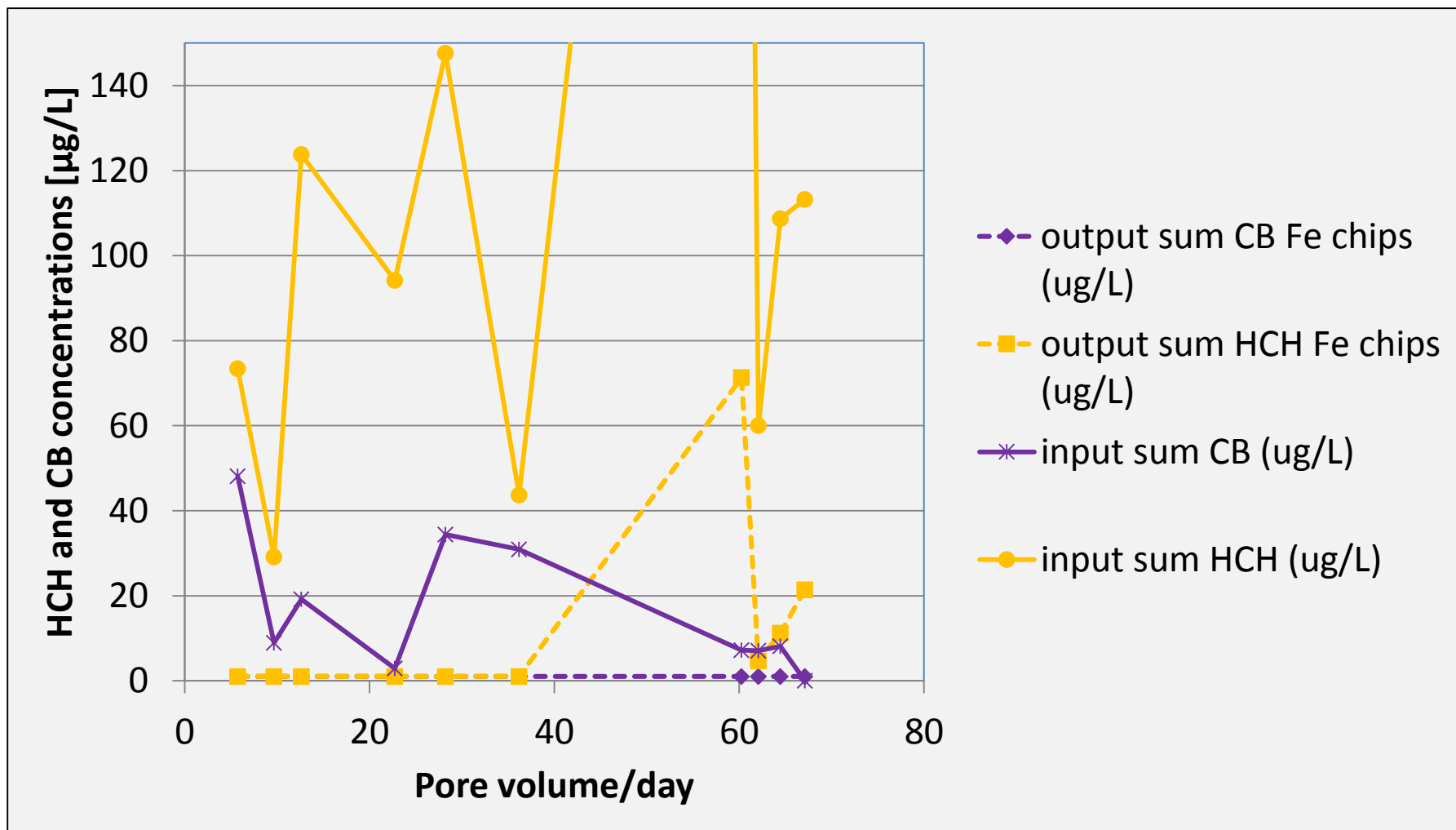




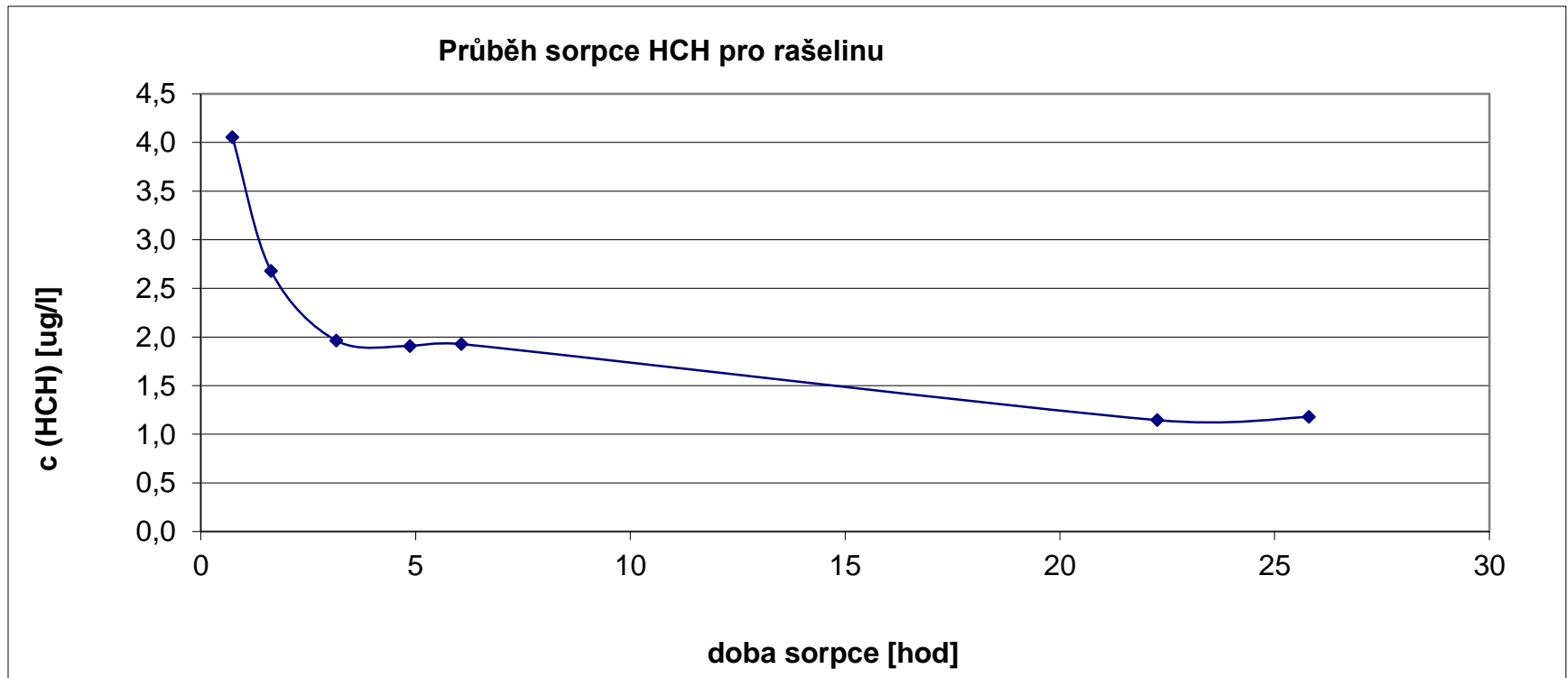
# KOLONOVÝ TEST S MIKROŽELEZEM A ŠPONAMI

ŠPONY																
					CHLORBENZENY (ug/l)							LINDANY (ug/l)				
Pore Volume	point	pH	ORPm. (mV)	Cond (uS/cm)	1,3,5-triCB	1,2,4-triCB	1,2,3-triCB	1,2,3,5+1,2,4,5-tetraCB	1,2,3,4-tetraCB	penta CB	hexa CB	a-HCH	b-HCH	g-HCH	d-HCH	e-HCH
5,74	IN	6,52	77	1557	< 1	33,0	15,1	< 1	< 1	< 1	< 1	40,9	35,7	35,9	82,8	48,0
	OUT	7,54	-332	1271	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
9,66	IN	6,59	72	1462	1,1	6,3	1,5	< 1	< 1	< 1	< 1	6,0	3,8	5,9	26,9	6,7
	OUT	7,45	-232	1405	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
12,63	IN	6,53	61	1538	1,5	15,0	2,7	< 1	< 1	< 1	< 1	14,0	8,8	14,4	70,5	16,1
	OUT	7,44	-196	1422	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
MIKRO																
					CHLORBENZENY (ug/l)							LINDANY (ug/l)				
Pore Volume	point	pH	ORPm. (mV)	Cond (uS/cm)	1,3,5-triCB	1,2,4-triCB	1,2,3-triCB	1,2,3,5+1,2,4,5-tetraCB	1,2,3,4-tetraCB	penta CB	hexa CB	a-HCH	b-HCH	g-HCH	d-HCH	e-HCH
5,55	IN	6,52	77	1557	< 1	33,0	15,1	< 1	< 1	< 1	< 1	40,9	35,7	35,9	82,8	48,0
	OUT	8,2	-339	1112	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
9,34	IN	6,59	72	1462	1,1	6,3	1,5	< 1	< 1	< 1	< 1	6,0	3,8	5,9	26,9	6,7
	OUT	7,94	-338	1125	9,5	25,0	11,2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	34,7	31,2
12,20	IN	6,53	61	1538	1,5	15,0	2,7	< 1	< 1	< 1	< 1	14,0	8,8	14,4	70,5	16,1
	OUT	7,86	-208	1114	< 1	3,6	1,4	< 1	< 1	< 1	< 1	1,9	< 1	< 1	3,2	2,5

# Kinetický test s makroželezem



# Sorpční izoterma - rašelina



vstupní koncentrace HCH 184,86 µg/l (suma)

**sorpční kapacita rašeliny 18 µg HCH/g rašeliny**

# Kolonové testy biologicko-sorpčních procesů

- únor – červen 2014 – kolonové testy biodegradace/sorpce – dokončení prací z roku 2013, ověření funkčnosti projektované náplně anaerobního mokřadu (konstrukce květen 2014)
- 2 kolony – podpora biodegradace a podpora biodegradace v kombinaci se sorpcí, pro podporu biodegradace použity rychle působící substrát (šrot) a dlouhodobý substrát (kukuřičné stědy)
  - kolona 1 – biodegradace/sorpce (substrát+rašelina)  
40% štěrk, 20% písek, 20%rašelina,20% substrát (1:1 obilný šrot : stědy kukuřičných palic), % hm.
  - kolona 2 – biodegradace (substrát)  
40% štěrk, 30% písek, 30% substrát viz výše

po úvodní adaptační fázi (3 týdny) byly kolony provozovány s postupně zvyšujícím se průtokem – 3, 6 a 12 pórových objemů/den (vzorkovány vždy triplikáty), na závěr byl průtok snížen opět na tři objemy/den, vzhledem k výraznému snížení účinnosti mezi prvním a druhým odběrem byl pak pokus ukončen

# Výsledky laboratorních zkoušek

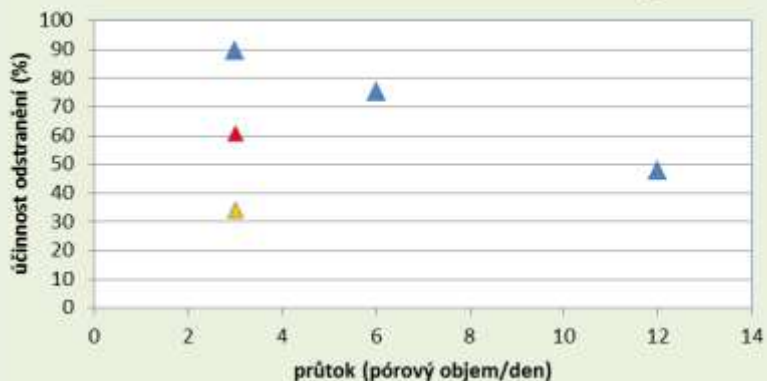
kolona 1 - náplň rašelina+substrát							
průtok (pórový objem kolony/den)	vstup suma vyšší chlobenzeny	výstup suma vyšší chlorbenzeny	účinnost chlorbenzeny (%)	vstup HCH suma	výstup HCH suma	účinnost HCH (%)	
3 ( vždy průměr tří stanovení)		49,0	5,1	90	108,5	41,6	62
6		44,1	11,0	75	97,5	43,9	55
12		14,5	7,6	48	66,6	43,8	34
3 (13.6.2014)		15,5	6,1	61	64,3	34,9	46
3 (23.6.2014)		21,0	13,9	34	67,5	43,7	35

kolona 2 - náplň substrát							
průtok (objem kolony/den)	vstup suma vyšší chlobenzeny	výstup suma vyšší chlorbenzeny	účinnost chlorbenzeny (%)	vstup HCH suma	výstup HCH suma	účinnost HCH (%)	
3		49,0	4,2	91	108,5	27,7	74
6		44,1	11,0	75	97,5	33,0	66
12		14,5	8,9	39	66,6	45,7	31
3 (13.6.2014)		15,5	10,5	32	64,3	40,4	37
3 (23.6.2014)		21,0	19,1	9	67,5	49,7	26

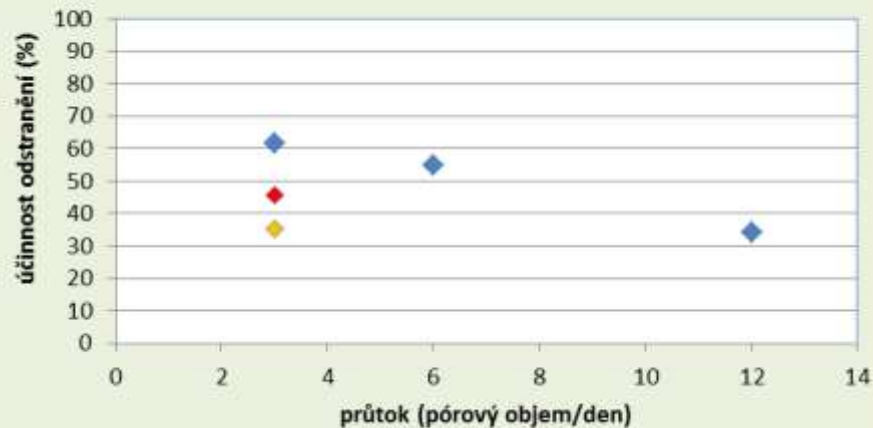
sorpce HCH na náplň kolony (mg/kg)	K1	K2
	13,49	9,27

obsah substrátu ve výstupu kolon (23.6.2014)	CHSKr (mg/l)	TOC (mg/l)	poznámka
vstup	11,4	4,6	
K1	22,3	6,6	při likvidaci bez zápachu
K2	32	10,9	při likvidaci sirovodíkový zápach

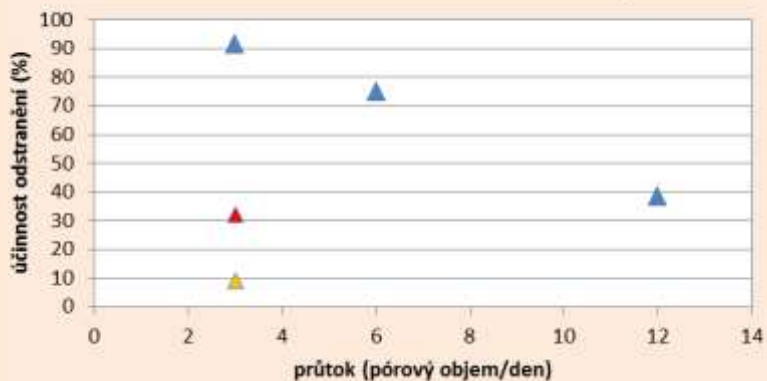
### Kolona 1 - RS - účinnost chlorbenzeny



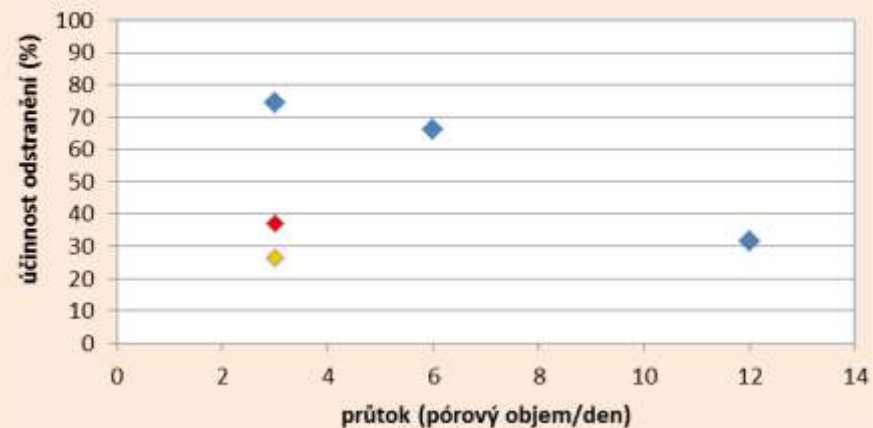
### Kolona 1 - RS - účinnost HCH



### Kolona 2 - S - účinnost chlorbenzeny



### Kolona 2 - S - účinnost HCH



sorpce na materiál kolony (bez šterku)	HCH (mg/kg)
K1	13,5
K2	9,3
sorpční kapacita rašeliny	18,0
sorpční kapacita AU	24,0

obsah substrátu ve výstupu	CHSKr (mg/l)
K1	22,3
K2	32

# Pilotní systémy

- N – A Přírodní mokřadní systém
- N - B Anaerobní biodegradační systém (bio redukce)
- N - C Remediační systém typu PRB (propustná reakční bariéra, železné špony)
- N - D Sorpční remediační systém
- Provozovány červenec 2014 – srpen 2015
- Sledována provozní účinnost při různé zátěži

# Účinnost systémů

čistící systém	účinná plocha (m <sup>2</sup> )	průtok (l/s)	CB účinnost (%)	HCH účinnost (%)
N-A přírodní mokřad	48,0	0,002 – 0,19	18 – 99	13 - 99
N-B bioredukce + mokřad	48,0	0,0005 – 0,24	43- 97	13 – 99
N-C reaktivní bariéry a sedimentace	24+48=72	0,003 – 0,239	56 - 99	30 - 98
N-D sedimentace a sorpce	48+29=77	0,009 – 0,90	34 - 95	5 - 98



účinnosti %	pilotní systém	průtok (l/s)		
		0,01	0,10	0,15
b-HCH	N-A	50	8	5
	N-B	80	50	35
	N-C	90	50 – 60	45
	N-D	80	60	55
d-HCH	N-A	90	45	25
	N-B	88	60	40
	N-C	95	50	40
	N-D	95	85	75
g-HCH	N-A	90	30	25
	N-B	90	58	48
	N-C	99	98	90
	N-D	90	85	70

Účinnost závislá  
na průtoku,  
systémy C a D  
poměrně robustní

## Principy funkce systémů

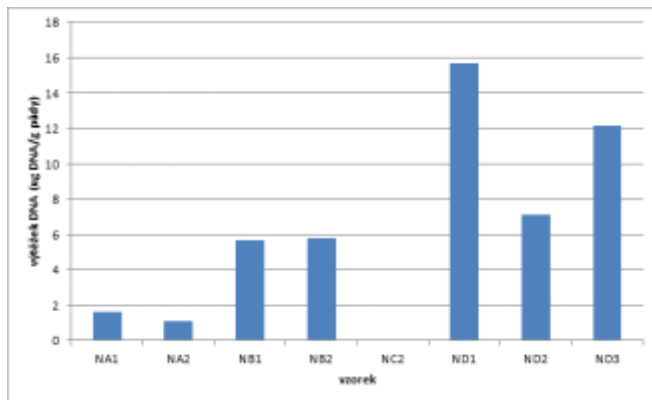
- Vzorkování náplní – duben 2015
- Obsahy HCH a CB – sorpce
- Nástroje molekulární biologie – biologické oživení
- Bilanční výpočty – kvantifikace nátoky kontaminantů a výtoku – co bylo systémem odstraněno

# Výsledky molekulárně-genetických analýz materiálu nádrží pilotních systémů a lesního mokřadu

vzorek	anoxické-anaerobní										aerobní		
	dehalorespirace - HCH používány jako akceptor elektronu					HCH mohou být používány jako C-zdroj, SRB bakterie mohou mít i dehalorespirační dráhy)					HCH používány jako C-zdroj		
	dehalogenační bakterie					sulfát redukující bakterie (SRB) (přítomnost enzymů)		denitrifikační bakterie (DNF) (přítomnost enzymů)			bakterie degradující HCH (přítomnost enzymů)		
	enzymy		bakterie s dehalorespirační aktivitou			dissimilatory sulphate reductase (dsrA)	adenosine-5'-phosphosulfate reductase (apsA)	nitrite reductase (nirS)	N2O reductase (nosZ)	nitrate reductase (nirK)	dehydrochlorinase (lin A)	haloalkane dehalogenase (lin B)	haloalkane dehalogenase (lin BRT)
	bvcA	vinylchlorid reductase (vcrA)	<i>Dehalobacter</i> sp. (Dre)	<i>Dehalococcoides</i> sp. (DHC-RT)	<i>Desulfotobacterium</i> sp. (Dsb)								
NA1	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
NA2	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
NB1	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
NB2	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
NC2	not det	not det	not det	not det	det	det	det	not det	not det	det	not det	not det	not det
ND1	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
ND2	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
ND3	not det	not det	det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
Mokřad les 1	not det	not det	not det	not det	not det	not det	not det	not det	not det	not det	not det	not det	det
Mokřad les 2	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
Mokřad les 3	not det	not det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
K-1 GHG	not det	not det	det	not det	det	det	det	not det	det	det	det	det	det
K-2 GHG	not det	not det	det	not det	det	det	det	det	det	det	det	det	det
poznámky k výsledkům qPCR	tyto enzymy nedetekovány, pravděpodobně nejsou dráhy aktivní		vyšší hodnoty <i>Dehalobacteru</i> u vzorků NB2 a ND1	u většiny vzorků na hranici detekce	vyšší hodnoty u ND1, ND2 a ND3	zdá se, že SRB je dost - především ve vzorcích NB1, NB2, ND1, ND2 a ND3		u vzorků ND1 (a také ND2 a ND3) lze vypočítat relativně vysokou aktivitu denitrifikačních bakterií			dle výsledků qPCR se zdá, že nejvíce bakterií degradujících lindany je ve vzorku ND1		

# Porovnání obsahu kontaminantů a biologických parametrů

typ nádrže	nádrž	Datum odběru	suma HCH	suma CB	suma HCH a CB	maximální sorpční kapacita HCH laboratorně	aerobní degradace (sledováno enzymaticky)	anaerobní degradace - HCH možný C-zdroj (sledováno enzymaticky)	anaerobní degradace - dehalorespirace (sledováno jako přítomnost dehalorespirujících bakterií)
			mg/kg sušiny	mg/kg sušiny	mg/kg sušiny	mg/kg suš.			
aerobní mokřad	N-A-1	22.4.2015	0,0	0,0	0,0		ano	ano	ano
	N-A-2	22.4.2015	0,0	0,0	0,0		ano	ano	ano
anaerobní mokřad	N-B-1	22.4.2015	50,2	8,6	58,9		ano	ano, vysoká aktivita SRB*	ano
	N-B-2	22.4.2015	24,0	9,1	33,1		ano	ano, vysoká aktivita SRB	ano, vyšší aktivita
redukce na železe	N - C - 2 - náplň	22.4.2015	0,1	2,4	2,5		ne	přítomny SRB a minimálně DNF**	ano - pouze 1 ze tří stanovovaných
	N - C - 2 - sediment	22.4.2015	0,2	1,2	1,4		neanalyzován		
sorpce na rašelině	N-D-1	22.4.2015	0,3	0,5	0,2	18,2	ano, maximum	ano, vysoká aktivita DNF a SRB	ano, vyšší aktivita
	N-D-2	22.4.2015	1,8	1,8	3,6	18,2	ano	ano, vysoká aktivita DNF a SRB	ano, vyšší aktivita
	N-D-3	22.4.2015	1,4	1,0	2,4	18,2	ano	ano, vysoká aktivita DNF a SRB	ano, vyšší aktivita



Výtěžky DNA ze vzorků náplní systémů

# Bilanční výsledek

systém	bilance odstraněných polutantů v jednotlivých systémech		bilance polutantů sorbovaných v jednotlivých systémech		rozdíl		% zbiodegradovaných(A,B,D) či chemicky rozložených (C) HCH, u CB lze předpokládat i těkání	
	suma CB	suma HCH	suma CB	suma HCH	suma CB	suma HCH	suma CB	suma HCH
	g v období srpen 2014 - duben 2015		g, vzorkování duben 2015		g			
systém A	144	52	0	0	144	52	100%	100%
systém B	170	92	15	64	155	28	91%	31%
systém C	144	87	33	2	111	84	77%	98%
systém D	315	160	3	3	312	157	99%	98%

## Množství kontaminantu odstraněný na jednotku objemu systému

systém	objem nádrže (m <sup>3</sup> )	suma CB	suma HCH	suma CB	suma HCH
		(g) v období srpen 2014 - duben 2015		(g/m <sup>3</sup> ) nádrže	
A	11	144	52	13	5
B	12,6	170	92	14	7
C	8,4	144	87	17	10
D	12,1	315	160	26	13

# Děkuji za pozornost



TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Institute for Nanomaterials, Advanced  
Technologies and Innovation

