

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace hůře odbouratelných organických kontaminantů

Robin Kyclt, Simona Vosáhlová, Vít Matějů, Sandra Pšeničková

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

Využívání laboratorních respiometrických zkoušek pro řízení biodegradace

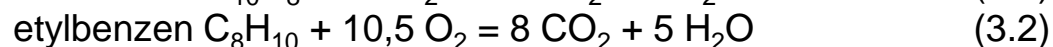
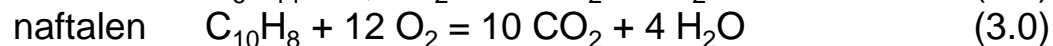
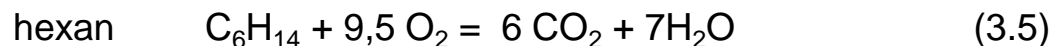
OBSAH

- Úvod
- Stanovení rychlosti respirace v půdě systémem OxiTop® Control
- Využití manometrické respirometrie při řízení procesu biodegradace
- Závěr

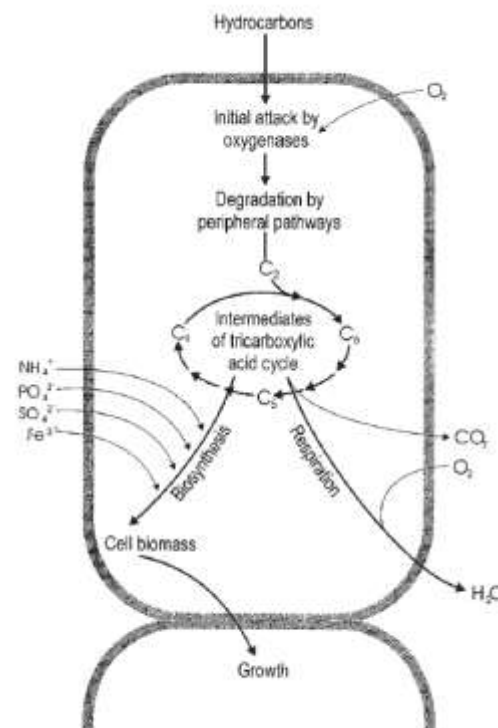
Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Biodegradace organických kontaminantů za aerobních podmínek

Příklady stechiometrie kompletní oxidace ropných uhlovodíků:



Pozn.: Čísla v závorce udávají teoretickou spotřebu kyslíku v gramech pro oxidaci 1 g daného kontaminantu



Obr. 1 Princip aerobní degradace uhlovodíků se zahrnutím růstu mikroorganismů
FRITSCHÉ W., HOFRICHTER M. (2000): Aerobic Degradation by Microorganisms, Jena, Germany

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Biodegradace v uspořádání *ex-situ* za aerobních podmínek, technologie ABI-1



Obr. 2 Technologie pro zapravení bakteriálního preparátu a minerálních živin do zeminy při biodegradaci



Obr. 3 Systém „biopile“



Obr. 4 Biodegradace na haldách

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Respirometrické zkoušky jako účinný nástroj řízení procesu biodegradace

- Rychlost procesu biodegradace v horninovém prostředí či vytěžené zemině prováděné za aerobních podmínek lze odhadnout z rychlosti spotřeby kyslíku v prostředí. Většina kyslíku je obvykle spotřebována mikroorganismy na biologickou oxidaci organických látek v zemině, tedy i organických kontaminantů.
- Měření rychlosti respirace lze využít i pro hodnocení efektivity prováděných technologických zákroků (například dodávka minerálních živin, podpora vymytí organické kontaminace, vlhčení, inokulace alochtonními bakteriemi, atd.)
- Při biodegradaci hůře odbouratelných organických kontaminantů jsou respirometrické metody účinným nástrojem monitoringu procesu biodegradace.

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Stanovení rychlosti respirace v půdě systémem OxiTop® Control

- Systém OxiTop® Control zaznamenává změny tlaku ve srovnání s počátečním nulovým stavem.
- Pokud se kyslík v uzavřené vzorkové lahvi spotřebovává, vzniká podtlak. Když se uvolňuje plyn, vzniká přetlak.
- Tlaková změna je detekována a uložena v měřící hlavici.
- Během respirace organismů se spotřebovává kyslík při současné produkci oxidu uhličitého, který je absorbován v absorpčním roztoku, změna tlaku v systému je pak způsobena pouze spotřebou kyslíku.
- Řídící 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.



Obr. 5 Systém OxiTop® Control, výrobce WTW

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Hlavní faktory omezující účinnost procesu biodegradace i při vyhovujících parametrech prostředí

- Zrnitostní složení ošetřované zeminy, obsah organiky
- Stáří kontaminace, sorpce v pórovitém prostředí, rozpustnost ve vodě
- Biologická dostupnost kontaminantů
- Kvalitativní složení kontaminace, obsah hůře biologicky odbouratelných podílů, jako jsou například vyšší větvené n-alkany s kvartérním uhlíkem, cykloalkany nebo polyaromatické uhlovodíky.

Pokud proces biodegradace neprobíhá s potřebnou rychlostí a účinností ani při relativně dobrých podmínkách, lze manometrickou respiometrii využít k určení technologických opatření, která povedou k zvýšení rychlosti biodegradace a požadovanému snížení koncentrací zbytkové kontaminace. Současně lze upřesnit, jaké k tomu bude potřeba vynaložit finanční náklady.

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Podmínky a základní parametry procesu biodegradace

- Aerobní biodegradace je technologie hojně využívaná pro eliminaci kontaminace zemin ropnými uhlovodíky.
- 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, zvyšování dostupnosti kontaminantů apod.
- Hlavní parametry procesu jsou:
 - ✓ osídlení aerobními heterotrofními bakteriemi a bakteriemi degradujícími ropné uhlovodíky
 - ✓ koncentrace makrobiotických prvků (zejména N a P)
 - ✓ pH
 - ✓ obsah vlhkosti, půdní vodní kapacita
 - ✓ aktuální koncentrace kontaminantů
 - ✓ doprovodné organické znečištění



Obr. 5 Kolonie aerobních heterotrofních bakterií

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Využití manometrické respirometrie při řízení biodegradace zemin kontaminovaných zvětralou kontaminací

- Po cca 6 měsících biodegradace klesly koncentrace ropných uhlovodíků o více než 50%, ale stále přesahovaly místně specifické limitní hodnoty, což bylo neobvyklé.
- V odebraných vzorcích zemin jsme provedli stanovení všech potřebných parametrů procesu a zahájili laboratorní zkoušky pro stanovení reálně dosažitelné účinnosti procesu s využitím manometrické respirometrie.
- Výsledky všech zkoušek sloužily i pro přesné stanovení technologických zákroků, které zajistí potřebné zvýšení účinnosti procesu biodegradace.

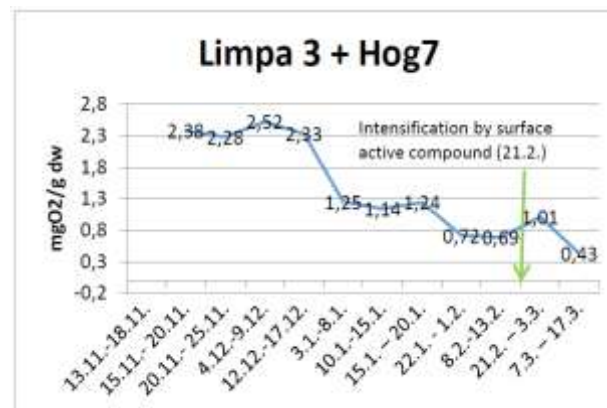
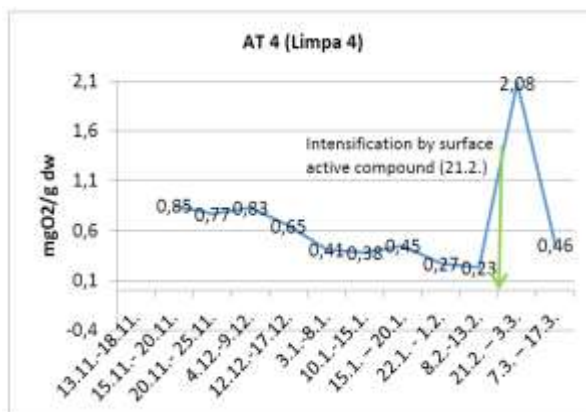


Obr. 6 Kontaminovaná zemina v průběhu biodegradace na haldách

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Měření respirační aktivity v průběhu laboratorních testů pro stanovení dosažitelné účinnosti biodegradace

- Vliv úpravy podmínek na průběh procesu tak byl sledován stanovováním hodnoty respirační aktivity po 4 dnech (**AT4**) v systému OxiTop se zkoušenými vzorky zemin, při teplotě regulované na 20°C.
- 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 biodegradční 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 společenství. Rychlost spotřeby kyslíku se ihned zvýšila. Testování pokračovalo dalších 41 dní. Průběh je graficky znázorněn na následujících grafech.



Obr. 7 Rychlost respirace v průběhu testu bioremediace v laboratorních podmínkách

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Dosažené účinnosti biodegradace zvětralé zbytkové kontaminace optimalizací podmínek procesu

Hodnoty dosažené účinnosti biodegradace vypočtené na základě zbytkových koncentrací alifatických uhlovodíků v zemině. Stanovení provedla externí akreditovaná laboratoř.

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 %

Pozn.: Intenzifikace = aplikace povrchově aktivní látky ABI-REM

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Optimalizace biodegradace zemin kontaminovaných zvětralou kontaminací na základě výsledků laboratorních zkoušek

- 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.
- Na základě výsledků bylo vypočteno potřebné dávkování zdrojů minerálních živin formou jednosložkových zdrojů amoniakálního dusíku, orthofosforečnanů, draslíku a hořčíku.
- Bylo upuštěno od optimalizace aplikací povrchově aktivní látky
- Proces byl dále intenzifikován v provozních podmínkách pouze změnou dávkování minerálních živin, úpravou vlhkosti a četnějším zapravováním vzdušného kyslíku do zemin až do splnění limitních hodnot (Tabulka 2).

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

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

Využívání laboratorních respirometrických zkoušek pro řízení biodegradace

Závěr

- Manometrickou respirometrii lze využít nejen pro výpočet rychlosti biodegradace, stanovené rychlosti spotřeby kyslíku lze s výhodami využívat pro hodnocení změn mikrobiální aktivity vyvolané řízenými technologickými zákroky v průběhu biodegradace.
- Proces biodegradace lze pak vyhodnocovat a řídit mnohem přesněji při znalosti vztahů mezi intenzitou respirace, prováděnými změnami technologických parametrů a vývojem zbytkových koncentrací organických kontaminantů.
- Manometrická respirometrie je dobrým a užitečným nástrojem pro řízení procesu biodegradace za aerobních podmínek.