

NOVÉ MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ POLUTANTŮ ZE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A VYUŽITÍ MULTIFUNKČNÍHO PERMEABILNÍHO BARIÉROVÉHO SYSTÉMU – MULTIBARIÉRY

IVANA MELENOVÁ a KATEŘINA DEMNEROVÁ

Ústav biochemie a mikrobiologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo 10.8.01, přepracováno 18.9.03, přijato 24.11.03.

Klíčová slova: odstraňování polutantů, multibariérový systém

Obsah

1. Úvod
2. Důsledky znečištění životního prostředí
 - 2.1. Možnost šíření kontaminace do podzemních vod a životního prostředí
 - 2.2. Sledování výskytu kontaminantů, jejich množství a cesty odbourávání
 - 2.3. Toxický vliv xenobiotik na lidský organismus
3. Způsoby dekontaminace
 - 3.1. Čištění životního prostředí metodami prováděnými *ex situ*
 - 3.1.1. Odstraňování kontaminantů z odpadních vod metodou *ex situ*
 - 3.1.2. Čištění podzemní vody metodou *ex situ*
 - 3.2. Čištění podzemní vody novými metodami aplikovanými *in situ* – aktivní bariérový systém
 - 3.2.1. Použití zeolitů jako bariéry pro sorpci těžkých kovů
 - 3.3. Multifunkční permeabilní bariérový systém (MPB)
 - 3.3.1. Důvod zavádění MPB
 - 3.3.2. Princip technologie MPB
4. Závěr

1. Úvod

Životní prostředí je v současné době díky lidské činnosti znečištěno celou řadou různých cizorodých látek. Znečištění biosféry chemickými škodlivinami dosáhlo v posledním období stavu, který představuje reálné ohrožení všech organismů žijících na Zemi¹. Působení těchto látek na živé organismy a jejich biologickým důsledkům je věnována stále větší pozornost.

Odstraňování polutantů z kontaminovaných míst je možné provádět chemickými nebo fyzikálními procesy, či kombinací obou procesů. To je většinou ekonomicky i časově náročné a dochází přitom k větším zásahům do životního prostředí ve srovnání s možností využití přiro-

zenějších biologických způsobů k odstraňování polutantů². Jejich přímá aplikace však v jistých případech není možná, a proto se přistoupilo k budování tzv. bariér, které umožňují dekontaminaci ekosystému na základě fyzikálně-chemické aktivity, jako například chemické reduktivní dechlorinace nebo sorpce, či na základě biologické aktivity mikroorganismů přímo v místě znečištění, tj. *in situ*³. Tím se snižují finanční náklady na předchozí přípravu kontaminovaných vod či půd k jejich následnému zpracování v případě užití jiných metod prováděných *ex situ*.

2. Důsledky znečištění životního prostředí

2.1. Možnost šíření kontaminace do podzemních vod a životního prostředí

Řada dostupných publikací se zabývá problémy kontaminace podzemních vod znečištěných průsakem toxických látek z průmyslových odpadů.

Je prokázáno, že na migraci organických polutantů skrze podloží skládek odpadů se podílejí především procesy jako advekce (přliv vzduchových mas v horizontálním směru), difuze a retardace. Při sledování distribuce kontaminantů vyloužených do podzemní vody ze skládky bylo zjištěno, že část anorganických solí a kovů obsažených ve výluhu (Fe, Mn, SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) je zadržena ve vrstvě podloží, což vede k ucpání pórovité vrstvy a snížení permeability⁴. Proces difuze je však především závislý na koncentračním spádu mezi kontaminanty ve vodě prosakující ze skládky a v podzemní vodě⁵.

U moderních skládek odpadů se předchází nekontrolovanému znečištění potenciálně nebezpečnými látkami vhodným podložím navrženým především z přírodních materiálů s nízkým filtračním koeficientem. Bohužel nemáme pouze skládky moderní a migraci kontaminantů není zabráněno bezpečnou bariérou proti filtraci výluhu do vodního podloží. Freeze and Cherry⁶ publikovali, že dokonce skládky založené Římany někdy před 2000 lety stále způsobují kontaminaci průsakem látek vylouhovaných do vody.

Navíc je známo, že tři složky ekosystému, vzduch, voda a půda, jsou přísně propojeny a vzhledem k horizontálnímu i vertikálnímu přenosu kontaminantů mají problémy plynoucí z kontaminované půdy a odpadů dopad nejen na společenství žijící na pevné zemi, ale také na druhy žijící ve vodě. Bylo zjištěno, že vodní výluhy kontaminovaných půdních vzorků jsou genotoxické, z čehož vyplývá, že kontaminovaná zemina může ohrozit rovnováhu ve vodním prostředí, kde je zvýšená biodostupnost polutantů, a tak záporný vliv na jednotlivé biotické složky zajišťující přírodní procesy a rovnováhu může být vyšší⁷.

2.2. Sledování výskytu kontaminantů, jejich množství a cesty odbourávání

V životním prostředí jsou zastoupeny ve velkém počtu jak přírodní látky, tak stále přibývajících syntetické chemikálie, které, ačkoliv nemusejí být v určité denní dávce akutně toxické, při dlouhodobém působení mohou mít škodlivé účinky. Izolace a identifikace takového počtu organických sloučenin představují velmi složitou záležitost. Mnoho ve vodě rozpustných a těkavých složek, které se nejčastěji vyskytují v místech znečištění, jako je benzen, toluen a xylen, je vysoce toxických, a proto jsou u nich povoleny jen velmi nízké hladiny znečištění vody⁸. Literatura poskytuje velké množství informací o vysokém znečištění benzenem, toluenem, ethylbenzenem, *m*- a *p*-xyleny (BTEX, cit.^{8–10}), perchlorethylenem (PCE, cit.¹¹), trichlorethylenem (TCE, cit.^{12,13}), As (cit.^{10,14}), Zn (cit.^{10,15}).

Laboratorní studie se vesměs zabývají zjišťováním koncentrace kontaminantů v půdě, ve spodní vodě a ovzduší před a po testované degradaci xenobiotik, což však k úplnému posouzení jejich reálných negativních důsledků nestačí. Je známo, že některé meziprodukty a produkty degradačních drah xenobiotik jsou toxičtější než výchozí látky a mohou svými vlastnostmi a schopností bioakumulace ohrozit prostředí i člověka stejně, nebo dokonce více, než výchozí látky¹⁶. Z těchto důvodů je nutné k problematice dekontaminace životního prostředí přistupovat odpovědněji, kdy nestačí jen sledovat množství odbourané chemické látky, ale je nutné studovat také degradační dráhy metabolismu, znát produkty i intermediáty, k jejichž vzniku dochází během degradačních procesů, a dobu jejich přeměny na konečné produkty metabolické dráhy. Vedle této analýzy je samozřejmě nutné sledovat i toxicitu metabolitů.

2.3. Toxický vliv xenobiotik na lidský organismus

Účinek xenobiotika na člověka je ovlivněn složitými vztahy mezi jednotlivými orgány organismu. Hlavní faktory, určující výsledný efekt, jsou dávka a doba expozice. Důležitý je i životní styl jedince a jeho dispozice¹⁷.

Prokazatelně karcinogenní účinky mají polyaromatické uhlovodíky (3,4-benzpyren, 1,2-benzanthracen a jejich deriváty obsažené v dehtu a výfukových plynech), které mají přímou souvislost se vznikem průduškového karcinomu¹⁸.

Nejčastěji bývají postižena játra, a to pro jejich výsadní postavení v metabolismu xenobiotik, dále jsou to plíce a ledviny. V důsledku exponenciálního šíření nově syntetizovaných látek se v posledních desetiletích stále objevují nové formy nádorového bujení a zvyšuje se frekvence jejich výskytu¹⁹.

Některé karcinogeny jsou zároveň i silnými teratogeny. Způsob a vliv působení látek na poškození vývoje plodu je značně závislý na stadiu vývoje lidského zárodku. Mezi látky s prokázanou teratogenitou patří například po-

lychlorované bifenyly (zakrnění zárodku, toxemie aj.), sloučeniny olova (potrat, degenerace zárodku), DDT (předčasný porod), sloučeniny rtuti (prenatální mortalita) a další²⁰.

Kromě negativního vlivu xenobiotik na vnitřní orgány je stále tíživějším problémem také nežádoucí účinek těchto látek na imunitní systém, jehož nejrozšířenějším efektem je hypersenzitivita (alergie), často zapříčiněná hapteny²¹.

Dalšími nebezpečnými látkami jsou neurotoxiny, látky negativně působící na nervový systém, které mohou způsobovat deprese, hypertermii, snížení tělesné hmotnosti, srdeční arytmií, změny rychlosti dýchání, poškozenou motoriku a třes, ztrátu paměti a další syndromy²².

Bylo provedeno mnoho odborných studií zaměřených na mutagenitu a toxicitu podzemní vody a xenobiotik organického původu ze sedimentů vodních zdrojů pitné vody^{23–26}. Epidemiologické studie prokázaly souvislost mezi genotoxicitou pitné vody a zvýšeným rizikem rakoviny. Většina těchto studií byla zaměřena na chlorované produkty. Výsledky ukazují na potenciální vliv mutagenity pitné vody na lymfom, rakovinu slinivky břišní²⁷, a rakovinu močového měchýře, konečníku, ledvin a žaludku^{28–31}.

3. Způsoby dekontaminace

Většina výzkumných prací je dnes zaměřena na monitorování a výzkum přibližně 200 z více než 60 000 komerčních chemikálií, z nichž mnoho je zastoupeno v pevných městských odpadech¹.

Evropská ekonomická společnost European Economic Community a americká agentura US Environmental Protection Agency stanovily 129 hlavních polutantů vyskytujících se v životním prostředí^{32,33}.

V posledních letech byla zajištěna schopnost různých mikrobiálních druhů biodegradovat celou řadu těchto látek^{34–38}. Ze 129 hlavních polutantů je 41 snadno degradovatelných a dalších 29 lze odbourávat speciálními bakteriálními druhy za stanovených podmínek³⁹. Pokud je účinná, je biodegradace z ekonomického hlediska velmi výhodná metoda pro jejich efektivní odstraňování⁴⁰.

3.1. Čištění životního prostředí metodami prováděnými *ex situ*

Pro dekontaminaci ekosystému se používají chemické, fyzikální či fyzikálně-chemické způsoby odstraňování organických polutantů a těžkých kovů. Ty však na rozdíl od biodegradace většinou nelze aplikovat *in situ* a jejich ekonomická náročnost bývá často vyšší. Při jejich aplikaci také dochází k větším zásahům do životního prostředí⁴¹.

Jedním z velkých problémů na počátku 21. století je pro celou evropskou společnost znečištění spodních vod, které jsou ze 70 procent hlavním zdrojem pitné vody v Evropě⁴². Pro účely konzumace je vyžadována vysoká kvalita přírodní vody a vhodný zdroj. Nicméně, vodní podloží není, i přes přírodní fyzikální a geochemické bariéry, dostatečně chráněno před průsakem povrchové konta-

minace a polutanty se dostanou až k němu⁴³. K znečištění dochází v různých místech či celých oblastech vlivem různých průmyslových technologií, např. zaměřených na elektroniku, automobilovém průmyslem (těžké kovy, rozpouštědla), ke kontaminaci dochází také na zemědělských polích (nitráty, herbicidy, pesticidy) a na skládkách⁴⁴. Je zjištěno, že z mnoha starých skládek často prosakují škodlivé látky do spodních vod. Jejich odstranění spočívá opět v kombinaci fyzikálních, chemických a biologických procesů. Řada těchto technologií, jako např. tzv. „pump & treat“ (nejprve odebrat a poté čistit) je příliš časově náročná a nákladná. Vyčištění některých zdrojů pitné vody by tak vyžadovalo dobu až 150 let^{43,44}.

3.1.1. Odstraňování kontaminantů z odpadních vod metodou *ex situ*

Odpadní vody znečištěné činností průmyslu obsahují často vysoké koncentrace nežádoucích chemických látek. Pokud se v takových průmyslových odpadních vodách vyskytují také snadněji biologicky odbouratelné substráty, přítomné mikroorganismy metabolizují přednostně tento odpad a toxické sloučeniny proudí dál v nezměněné formě. Mnoho toků odpadních vod znečištěných syntézami organických chemikálií obsahuje bohužel vysoké koncentrace solí (nad 20 % w/v) a vykazuje extrémní pH, což vede k inhibici mikrobiálního růstu⁴⁰.

Extrakční membránový bioreaktor (EMBR) je jednou z možností jak zpracovat organické polutanty v odpadních vodách, které obsahují vysoké koncentrace anorganických látek. Pro zpracování takových odpadních vod byla navržena metoda využívající kombinace kapalinové extrakce a membránového bioreaktoru⁴⁰.

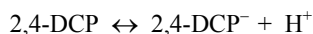
Konkrétní využití EMBR lze uvést na příkladu zpracování odpadních vod obsahující chlorofenol. Ten se používá při chemických syntézách barviv, farmaceutik a látek využívaných v zemědělství. Odpadní vody z těchto syntéz obsahují vysoké koncentrace solí, stejně jako zbytkové množství organických či chlorovaných organických sloučenin. Jako hlavní polutant je uváděn 2,4-dichlorofenol (2,4-DCP) a jeho koncentrace v odpadních vodách vypouštěných do životního prostředí je v USA i v Evropě striktně regulována povolenou hodnotou pro vypouštění maximálně 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ denně a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ jako čtyřdenní průměr.

Jednotlivé kroky procesu odstraňování chlorofenolů z odpadní vody jsou založeny na skutečnosti, že:

- využívá se ve vodě nerozpustného rozpouštědla, které slouží jako bariéra zamezující vstupu solí a kyselin z odpadní vody do bioreaktoru, kde by měly inhibující účinek,
- díky své aciditě jsou chlorofenoly snadno extrahovatelné z kyselé odpadní vody, ve které po této extrakci zůstává nízká koncentrace chlorofenolu (<100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$),
- dvě hydrofilní keramické membrány ovlivňují oddělení emulze olej/voda a oddělení biomasy. Každá membrána

na je řízena pro daný účel v opačném směru, tak, že jedna filtrace funguje jako zpětný tok druhé a naopak, což snižuje znečištění membrán.

Tento proces lze použít také pro zpracování jiných odpadních vod obsahujících především organické polutanty, které jsou buď kyselé nebo zásadité. Postup lze zjednodušeně přiblížit popsáním funkce čtyř součástí EMBR. V první, extrakční jednotce, dochází k extrakci kyselých organických polutantů z kyselé odpadní vody (2,4-DCP, 5% (w/w) chlorid sodný (NaCl), $\text{pH}<1$) do ve vodě nerozpustného organického rozpouštědla. Voda již bez vyextrahovaných polutantů (rafinát) je filtrován přes hydrofilní mikrofiltrační membránu, která minimalizuje ztrátu organických látek ve formě kapiček (2,4-DCP, 5% (w/w) NaCl, $\text{pH}<1$). Extrakt je pumpován do druhé, míchací jednotky, kde jsou organické polutanty převáděny do zásadité vodné fáze bez koncentrovaných anorganických solí. Gradient pH mezi vodnou fází v extrakční a míchací jednotce, je velmi důležitý. Například 2,4-DCP je rychle převáděn z organické do vodné fáze po přidání hydroxidu sodného. 2,4-DCP rychle disociuje



v alkalickém prostředí a jeho koncentrace v rafinátu je vně míchací jednotky (emulze olej ve vodě, bez NaCl, pH kolem 12) mnohem vyšší než v upravované vodě. V rafinátu nyní nejsou přítomny žádné soli. Organické kapičky z rafinátu z míchací jednotky jsou odfiltrovány hydrofilní keramickou membránou a do bioreaktoru jsou vedeny jen organické polutanty. Tato membrána současně slouží k udržení bakterií v bioreaktoru. Organické polutanty slouží bakteriím jako zdroj uhlíku a energie, doplňují se tak, aby byly neustále přítomny ve vhodné koncentraci a za vhodného pH a teploty jsou odbourávány.

3.1.2. Čištění podzemní vody metodou *ex situ*

Byla popsána a aplikována řada metod a technologií na ochranu podzemních vod před jejich znečištěním. Již bylo zmíněno, že tzv. „pump-and-treat“ technologie, spočívající v odčerpání a následné úpravě podzemní vody, není jako způsob dekontaminace prováděný *ex situ* příliš časově výhodný a je i finančně náročnější. Přesto se však ve speciálních případech používá⁴⁵.

Nevýhodou této metody je i fakt, že rozpustnost a ředící rychlost ve vodě rozpustných částic v místě znečištění je nízká. Proto problémy s kontaminací jsou dlouhodobé a je nevhodné je řešit „pump-and-treat“ technologií. Tradičním způsobem remediace pro povrchově kontaminované půdy je vykopání a následné zpracování nebo likvidace odpadu. Avšak fyzické zpracování takového odpadu a ekonomické podmínky často zabíhají možnosti provedení prací vedoucích k odstranění celého kontaminovaného povrchu. Jsou nezbytně nutné náhradní technologie, ale ne mnoho *in situ* technologií je zatím dostupných⁸.

3.2. Čištění podzemní vody novými metodami aplikovanými *in situ* – aktivní bariérový systém

Odstraňování polutantů ze životního prostředí je komplexní proces a pro praktické aplikace je v řadě případů výhodné využívat kombinaci jak fyzikálních a chemických, tak i biologických procesů. K realizaci takového systému lze využít vybudování bariéry *in situ*⁴⁶, neboli tzv. aktivního bariérového systému (ABS).

Při transformaci polutantů metodou *in situ* s použitím ABS dochází k minimálnímu narušení ekosystému. Lokálně do místa znečištění, řeky, moře či jiného vodního systému, je umístěn aktivní bariérový systém, pomocí něhož se dekontaminuje znečištěné prostředí na principu buď biologické nebo fyzikálně-chemické aktivity takové bariéry.

V případě technologie založené na principu využití biologické aktivity je bariéra tvořena vhodným nosným materiálem, na který se přichytí přirozená mikroflóra prostředí, která spolu s izolovanými degradačními kmeny vytváří biofilm zajišťující degradaci dané perzistentní chemické látky přímo ve vodě.

Příkladem odstranění specifického polutantu v místě znečištění může být odstranění těžkých kovů⁴⁷ či jiné kontaminace z kontaminované vody použitím zeolitů. Dále pak možnost dechlorace PCE na dichlorethylen (DCE) následovaná kompletní redukční dechlorací⁴⁸, která byla nově popsána a úspěšně zavedena. Spočívá v provedení vrtu a zavedení systému pracujícím na principu mikrobiální degradace pomocí mikroorganismu *Dehalococcoides* sp.

Již tedy byly vyvinuty a jsou používány bariéry, které po instalaci do proudu kontaminované vody zachycují, degradují nebo odstraňují rozpustné polutanty, které v proudu podzemní vody procházejí přes bariéru. Možnosti použití jsou obvykle zúženy na odstranění jednotlivé látky, jako je tomu v případě methylterc.butyletheru (MTBE, cit.⁴⁹). Bariérové systémy jsou tedy zatím sestaveny vždy speciálně pro odbourávání jednoho polutantu, a proto jsou nedostačující pro vody znečištěné směsí polutantů^{3,46,49}.

Jako příklad bariéry pracující na principu fyzikálně-chemických vlastností je níže uvedeno využití zeolitů pro sorpci kontaminantů.

3.2.1. Použití zeolitů jako bariéry pro sorpci kontaminantů ve vodě

Aktivní bariérový systém neboli reaktivní geochemická bariéra na bázi přírodních zeolitů může být použita pro jakýkoliv typ kontaminovaného sedimentu. Fyzikální charakteristika zeolitických materiálů, jako je velikost a hustota zrn, umožňuje jejich použití ve vodě. Zeolity sestávají z již sedimentovaných zrn a jako takové jsou odolné vůči erozi při použití pod vodou.

Zeolity jsou krystalizované hydratované aluminosilikáty alkalických prvků a alkálií. V současné době se ko-

merčně využívají čtyři typy přírodních zeolitů⁴⁶. Jsou to klinoptilolit ($(\text{Na}_4, \text{K}_4) (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, chabazit $(\text{Na}_2, \text{Ca})_6 (\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$, mordenit $\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{xH}_2\text{O}$ a phillipsit $(\text{Na}, \text{K})_{10} (\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$.

Jejich pozoruhodná kationaktivní kapacita umožňuje efektivní odstraňování kationtů těžkých kovů. Tato jejich vlastnost vyplývá z unikátní krystalové struktury zeolitických minerálů, která je tvořena konstrukcí z čtyřstěnů oxidu křemičitého, kde každý atom kyslíku je sdílen dvěma přilehlými čtyřstěny.

Zeolity inhibují uvolňování kontaminantů ze sedimentů do povrchových vod, aniž by byl narušen kontakt mezi sedimentem a vodou. Přírodní zeolity mají schopnost demobilizace velkého množství kationtových polutantů jejich sorpcí nebo precipitací a jsou schopné demobilizovat nepolární organické (např. chlorované uhlovodíky) a anorganické kontaminanty (např. chromany a arsenany) pokud je povrch zeolitů předem upraven pomocí kationaktivních surfaktantů.

Poněvadž je pro pokrytí rozsáhlých ploch sedimentů potřeba velké množství materiálu, pro technologické využití jsou vhodné již zmíněné zeolity, které splňují následující požadavky:

- nízká cena,
- aktivní retence kontaminantů,
- fyzikální a chemická stabilita,
- dostatečná vodivost kapaliny.

3.3. Multifunkční permeabilní bariérový systém (MPB)

Reaktivní stěny a biobariéry jsou používány pro odstranění specifického polutantu, ale např. skládkové průsaky obsahují směsi polutantů (AOX – adsorbable organic halogens, extrahovatelné organické halogenderiváty), těžké kovy, organická rozpouštědla, jiné organické produkty jako pesticidy aj.), které není možno zpracovat pomocí jednoduché bariéry založené jen na fyzikálně-chemickém nebo na biologickém způsobu odstraňování těchto látek. Tyto směsi polutantů mohou být zpracovávány kombinací obou systému vedoucích k vytvoření MPB.

3.3.1. Důvody realizace MPB

Je velmi složité zhodnotit riziko spojené s xenobiotiky, poněvadž jednotlivé a kombinované biologické vlivy většiny z nich jsou stále neznámé. Optimální přístup k problému posouzení nebezpečí rozšíření xenobiotik je měření jejich vlivu na biologický organismus (biomarker) jako odpovědi na hladinu mikropolutantů ve vodním prostředí²⁴.

Pro kontaminované podzemní vody se v Americe a Kanadě velmi rozšířilo použití reaktivních bariér^{50–52} a technologie byla úspěšně aplikována na odstranění různých kontaminantů včetně chlorovaných alifatických uhlovodíků⁵³, remediaci Cr(VI) (cit.⁵⁴) a úpravu kyselých odpadů z těžby rud^{55,56}.

Vzhledem k faktu, že nejen v přírodě USA a Kanady se vyskytuje většinou několik znečišťujících chemických látek pohromadě, je třeba také v Evropě navrhnout a vytvořit takové multifunkční permeabilní bariéry (MPB, MULTIBARIERY), u kterých budou kombinovány různé principy technologie dosavadních bariérových systémů, tj. zpracování směsi polutantů založené na fyzikálně-chemické aktivitě (chemická reduktivní dechlorinace, sorpce) i na biologické aktivitě (biofilm, nosný materiál).

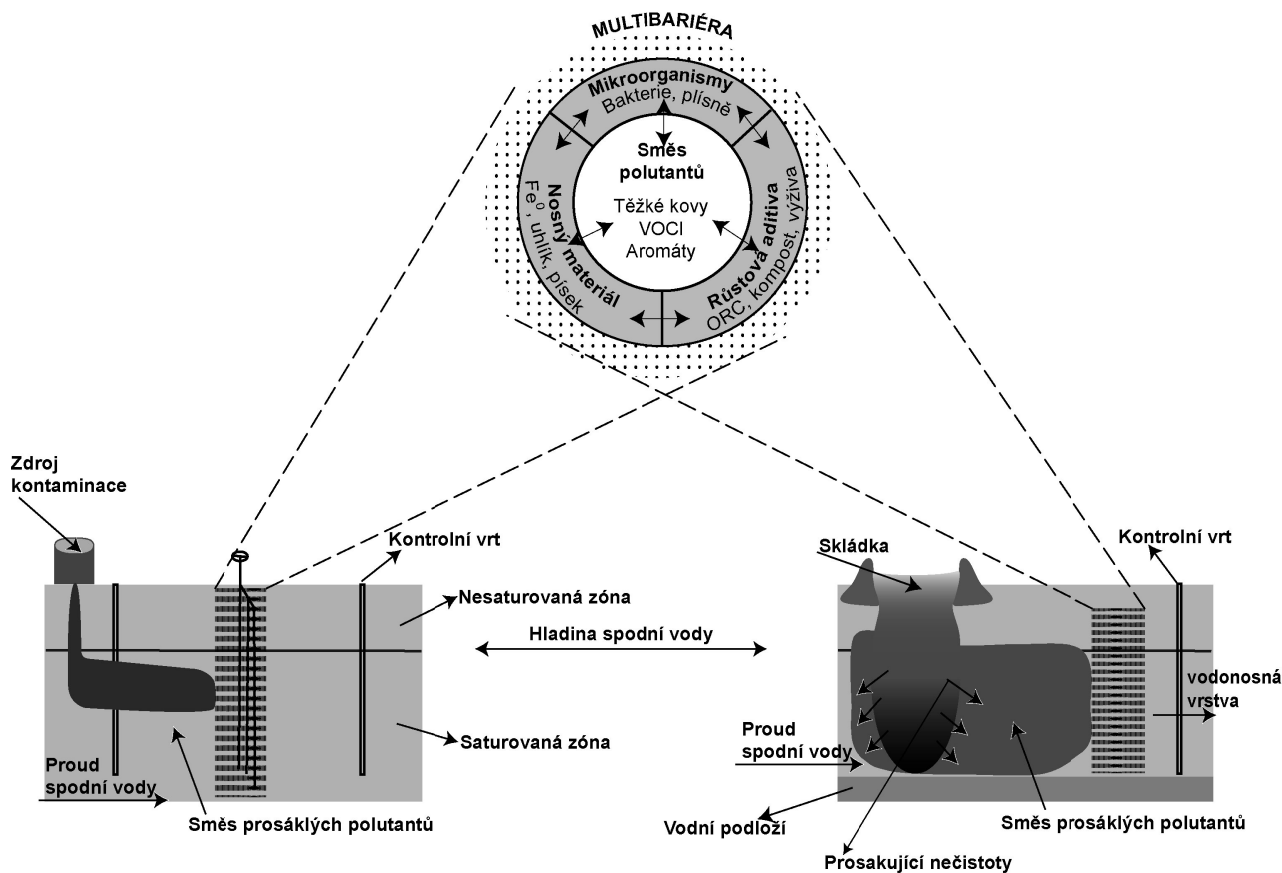
Výhodou tohoto způsobu remediacie je jeho nízká cena a šetrnosť, vzhľadom k tomu, že dojde pouze k malému zásahu do životného prostredia. Remediacie spočíva v provedení vertikálneho vrtu a výstavbe svislé stěny, tvořené aktivním permeabilním bariérovým systémem, přes který protéká proud spodní vody. Tím je také omezeno další šíření kontaminantů.

3.3.2. Princip technologie multifunkčních permeabilních bariér

Podpovrchovou permeabilní reaktiví bariéru pro úpravu vody z průsaku z odpadu uhelného dolu popisuje např.

publikace⁵⁰. Technologie spočívá v zavedení vertikální stěny s reaktivním médiem do proudu kontaminované podzemní vody pro odstranění nebo alespoň přeměnu kontaminantů z podzemní vody *in situ*. Reaktivní médium je polopropustné vzhledem ke směru proudu podzemní vody a jak voda vlivem přirozeného hydraulického spádu protéká přes bariéru, různé fyzikální, chemické a mikrobiologické procesy vedou k odstranění kontaminace. Tyto procesy mohou zahrnovat precipitaci, sorpci, oxidačně-redukční děje, fixaci nebo degradaci.

Na evropském projektu MPB pracuje již několik evropských laboratoří a cílem projektu je navržení systému tvořeného třemi hlavními částmi. Mikrobiálními kmeny schopnými degradovat vybraná xenobiotika, specifickými nosiči, na kterých jsou mikroorganismy naneseny, a materiálem působícím chemicky či fyzikálně na polutanty tak, aby byly bakteriím lépe přístupné, či aby materiál reakcí s perzistentní látkou vyvolal její přeměnu na méně toxickou nebo netoxickou látku. Tento systém by měl ve svém konečném složení vytvořit bariéru, jejíž hlavní funkce by spočívala v zabránění dalšímu rozšiřování kontaminace nebezpečnými látkami do okolí. Celý projekt vytvoření



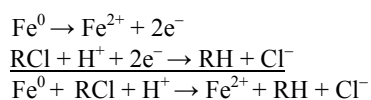
Obr. 1. Technologie multibariéry a její použití při zpracování kontaminace ze skládkového průsaku

multibariérového systému pro úpravu podzemních vod znečištěných směsí polutantů má několik dílčích cílů. Izolovat a charakterizovat mikroorganismy vhodné pro použití v multibariérovém systému a porozumět metabolickým procesům probíhajícím při biodegradaci kontaminantů, včetně identifikace produktů probíhající biodegradace, biosorpcce či bioprecipitace. V rámci charakterizace mikroorganismů musí být prováděno také měření toxicity různých polutantů, a to jak ekotoxicity, tak genotoxicity^{57,58}.

V první řadě budou izolovány indigenní mikroorganismy vyskytující se v kontaminovaném prostředí a bude ověřena jejich schopnost degradovat vybraná xenobiotika. Dále budou jednotlivé kmeny taxonomicky určeny a na základě jejich degradačních vlastností budou vybrány ty, které prokáží nejlepší schopnosti z hlediska růstu i degradace. V další fázi bude sledován metabolismus jednotlivých látek vybranými mikrobiálními kmeny a vznik metabolitů s cílem především určit jejich ekotoxicitu a genotoxicitu ve srovnání s výchozími látkami. Paralelně budou probíhat pokusy pro studium vlastností vybraných mikroorganismů při vazbě na specifické nosiče (zeolity, písek, nevalentní železo), jež by měly spoluvytvářet bariérový systém.

Pro vytvoření MPB se vyžaduje takový koncept, který umožní efektivní navazující interakce a slučitelnost mikrobiálních a fyzikálně-chemických klíčových komponent systému, a sice mikrobiálního konsorcia biofilmu a nosného materiálu. Ten slouží jednak jako nosič biofilmu a také jako reaktivní materiál (viz obr. 1).

Části nosného materiálu může být například železo s nulovou valencí pro indukci redukční dechlorinace VOCl (těžké organické chlorované látky) a AOX. Tím plní funkci reakční bariéry působící chemicky jako redukční systém vedoucí k dechlorinaci, což lze zjednodušeně vyjádřit reakcí :



Tato reakce probíhá za anaerobních podmínek, avšak systém může pracovat také za aerobních podmínek ve svrchních vrstvách bariéry, a proto bude nutné zajistit přísun kyslíku k fungujícímu systému. Toho lze docílit dodáváním tzv. ORC (oxygen release compounds), sloučenin uvolňujících kyslík (např. peroxidy) nebo přímým zavedením stlačeného vzduchu.

Také bakterie, které se používají k testování degradace v laboratořích, pracují většinou za přístupu kyslíku a je tedy třeba vytvořit aerobní podmínky pro jejich činnost při použití biobariéry, která je tvořena další částí nosného materiálu. Takového, který je vhodný pro vytvoření biofilmu schopného degradovat organické sloučeniny BTEX a minerální oleje. Kromě kyslíku je nutno dodávat také substráty, nebo akceptory elektronů infiltrovat do materiálu bariéry pro stimulaci bakteriální aktivity k následné degradaci organického skeletu dechlorovaných polutantů a jiných nechlorovaných látek.

Poslední částí nosného materiálu může být sorpční materiál (např. kompost, uhlík) pro částečné odstranění těžkých kovů, pesticidů a polychlorovaných bifenylů (PCB).

4. Závěr

Více než 90 % organických látek přítomných ve výluzech ze skládek městských pevných odpadů není identifikováno a jejich vliv na lidské zdraví není dosud prozkoumán¹.

V mnoha zemích představuje podzemní voda hlavní zdroj pitné vody, avšak rostoucí znečištění vodního podloží vede k nezbytnosti efektivního řešení problému chemické kontaminace²⁵. Podzemní voda je fundamentální zdroj, který by měl být chráněn jak pro současné, tak budoucí využití. Hraje nejen významnou roli v zabezpečení dostatku pitné vody pro populaci, zemědělství, průmysl, ale závisí na ní i kvalita vody v řekách⁴⁵.

Tento článek pojednává o problému šíření kontaminantů do životního prostředí a o jejich průsaku do spodních vod hlavně ze skládek. Shrnuje jisté možnosti odstraňování polutantů z odpadních a podzemních vod a zaměřuje se především na nové metody dekontaminace podzemní vody a jejich výhody. Význam použití MPB spočívá v cenově příliš nenáročném provádění dekontaminace životního prostředí a také ve využití takového způsobu remediacce znečištěných oblastí, který nevyžaduje rozsáhlé zásahy do ekosystému.

LITERATURA

1. Lee G. F., Jones R. A.: Long – Term Public Health and Environmental Protection. Notes for Short Course on Landfills and Groundwater Quality, v knize: *Municipal Solid Waste Management*, University Extension, University of California, Davis 1992.
2. Chen W., Brühlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: Curr. Opin. Biotechnol. 10, 137 (1999).
3. Zhao H., Nagy K. L., Waples J. S., Vance G. F.: Environ. Sci. Technol. 34, 4822 (2000).
4. Radenkova-Yaneva M., Kostakeva E., Toshev D.: Water Sci. Technol. 32, 215 (1995).
5. Lo I. M. C.: Water Sci. Technol. 33, 145 (1996).
6. Freeze R. A., Cherry, J. A.: Ground Water 27, 458 (1979).
7. Békaert C., Rast C., Ferrier V., Bispo A., Jourdain M. J., Vasseur P.: Organic Geochemistry 30, 953 (1999).
8. Groundwater Research Centre: *Research Plan 1998–2000*. http://www.isva.dtu.dk/grc/plan_1998–2000.htm
9. Bright M. I., Thornton S. F., Lerner D. N., Tellam J. H.: Waste Management and Research, 18, 198 (2000).
10. Haynes D., Johnson J. E.: Marine Pollution Bull. 41, 267 (2000).
11. Villarante N. R., Armenante P. M., Quibuyen T. O., Fava F., Kafkewitz D.: App. Microbiol. Biotechnol.

- 55, 239 (2001).
12. Yeager C. M., Bottomley P. J., Arp D. J.: *App. Environ. Microbiol.* **67**, 2107 (2001).
13. Hashimoto A., Iwasaki K., Nakasugi N., Nakajima M., Yagi O.: *Clean Products and Processes* **2**, 167 (2000).
14. Nikolaidis N. P., Dobbs G. M., Lackovic J. A.: *Water Res.* **37**, 1417 (2003).
15. Villaescusa I., Casas M., Martinez M., Murat J.C.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **64**, 729 (2000).
16. do Nascimento Filho I., von Muhlen C., Schlossler P., Caramao E. B.: *Chemosphere* **50**, 657 (2003).
17. Knejzlik Z., Ruml T.: *Chem. Listy* **93**, 607 (1999).
18. Gold L. S., Slone T. H., Manley N., Bernstein L.: *Environ. Health Perspect.* **93**, 233 (1991).
19. Maronpot R.R.: *Chemical Carcinogenesis*, v knize: *Handbook of Toxicologic Pathology*, kap.7. Futura Publishing, San Diego 1991.
20. Deleranki M. J., Holinger M. A.: *CRC Handbook of Toxicology*, kap. 12. CRC Press, London 1995.
21. Towfighi J., v knize: *Experimental and Clinical Neurotoxicology*. Williams and Wilkins, Baltimore 1980.
22. Abou – Donia M.B., v knize: *Neurotoxicology*. CRC Press, Boca Raton 1992.
23. Haider, T., Sommer, R., Knasmüller, S., Eckl, P., Pribil, W., Cabaj, A., Kundi, M.: *Water Res.* **36**, 25 (2002).
24. Picer M., Kovač T., Britvič S., Picer N.: *Chemosphere* **44**, 1673 (2001).
25. Guzzella L., Feretti, D., Monarca, S.: *Water Res.* **36**, 4307 (2002).
26. Monarca S., Zanardini, A., Feretti, D., Dalmiglio, A., Falistocco, E., Manica, P., Nardi, G.: *Water Res.* **32**, 2689 (1998).
27. Koivusalo M., Vartiainen T., Hakulinen T., Pukkala E., Jaakkola J. J. K.: *Arch. Environ. Health* **50**, 269 (1995).
28. Koivusalo M., Jaakkola J. J. K., Vartiainen T.: *Environ. Res.* **64**, 90 (1994).
29. Koivusalo M., Jaakkola J. J. K., Vartiainen T., Hakulinen T., Karjalainen S., Pukkala E., Tuomisto J.: *Am. J. Public Health* **84**, 1223 (1994).
30. Koivusalo M., Pukkala E., Vartiainen T., Jaakkola J. J. K., Hakulinen T.: *Cancer Causes Control.* **8**, 192 (1997).
31. Koivusalo M., Vartiainen T.: *Rev. Environ. Health* **12**, 81 (1997).
32. National Resources Defence Council, Inc. v. Train, 8 ERC 2120, 2122-29, D.D.C., 1976.
33. Communication from the commission to the council on dangerous substances which might be included in list I of council directive 76/464/EEC, *European Economic Community*, 1982.
34. Gibson D. T.: *Microbial Degradation of Organic Compounds*. Marcel Dekker, New York 1984.
35. Smith M. R.: *Biodegradation I*, 191(1990).
36. Commandeur L. C. M., Parsons J. R.: *Biodegradation I*, 207 (1990).
37. Polnish E., Kneifel H., Franzke H., Hofmann K.: *Biodegradation* **2**, 193 (1992).
38. Golovleva L. A., Zaborina O., Pertsova R., Baskunov B., Schurukhin Y., Kuzmin S.: *Biodegradation* **2**, 201 (1992).
39. Tabak H. H., Quave S. A., Mashni C. I., Barth E. F.: *J. Water Pollut. Control Fed.* **53**, 1503 (1981).
40. Liu W., Howell J. A., Arnot T. C., Scott J. A.: *J. Membrane Sci.* **181**, 127 (2001).
41. Sergeev V. I., Shimko T. G., Kuleshova M. L., Maximovich N. G.: *Water Sci. Technol.* **34**, 383 (1996).
42. Chen W., Brühlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: *Curr. Opin. Biotechnol.* **10**, 137 (1999).
43. Roux J. C.: *Sci. Total Environ.* **171**, 3 (1995).
44. Bright M. I., Thornton S. F., Lerner D. N., Tellam J. H.: *Waste Manage. Res.* **18**, 198 (2000).
45. Memon B. A., Azmeh M. M.: *Environ. Geology* **40**, 1424 (2001).
46. Jacobs P. H., Förstner U.: *Water Res.* **33**, 2083 (1999).
47. Sergeev V. I., Shimko T. G., Kuleshova M. L., Maximovich N. G.: *Water Sci. Technol.* **34**, 383 (1996).
48. Pijls Ch. G. J. M., Marnette E. C. L., Volkering F., van Loon A. D.: *Stimulation of Reductive Dechlorination in Combination with Bioaugmentation*. Consoil 2003, Gent 2003.
49. Thomson Bruce E., Finfrock Deborah J., McHaley Curtis P.: *J. Environ. Sci. Health, Part A* **34** (2), 263 (1999).
50. Amos P. W., Younger P. L.: *Water Res.* **37**, 108 (2003).
51. US Environmental Protection Agency, 1995. In situ remediation technology status report: treatment walls. Technology Status Report. EPA542-K-94-004.
52. Gavaskar A. R., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J., O'Sullivan P.: *Permeable Barriers for Groundwater Remediation: Design Construction and Monitoring*, 1. vyd. Battelle Press, Columbus 1998.
53. McMahon P. B., Dennehy K. F., Sandstrom M. W.: *Ground Water* **37**, 396 (1999).
54. Vidic R. D., Pohland F. G.: *Technology evaluation report*, TE-96-01, 1996.
55. Blowes D. W., Ptacek C. J., Bain J. G., Waybrant K. R., Robertson W. D.: *Proceedings of Sudbury '95–Mining and the Environment* **3**, 979 (1995).
56. Benner S. G., Blowes D. W., Ptacek C. J.: *Groundwater Monitoring Remediat* **17**, 99 (1997).
57. Rölling W. F. M., van Breukelen B. M., Braster M., Goeltom M. T., Groen J., van Verseveld H. M.: *Microbial Ecol.* **40**, 177 (2000).
58. Schwieger F., Tebbe Ch. C.: *Appl. Environ. Microb.* **64**, 1 (1998).

I. Melenová and K. Demnerová (Department of Biochemistry and Microbiology, Institute of Chemical Technology, Prague): **New Possibilities of Pollutant**

Removal from the Environment and Use of a Multifunctional Permeable Barrier System – Multibarrier

Some *ex situ* methods for removing pollutants from the environment are listed and compared with the methods used for *in situ* treatment. Active and multifunctional barrier systems and advantages of their possible use for reme-

diation of polluted groundwater are described. Permeable, undersurface reactive barriers for remediation of groundwater pollution and contamination employ a vertical wall of reactive media, installed in a contaminated groundwater flow, to remove or treat groundwater contaminants *in situ*. The systems show many advantages, such as lower costs and lower impact on the environment.

**POKROKY V CHROMATOGRAPHII
A ELEKTROFORÉZE 2005****&****CHIRANAL 2005**

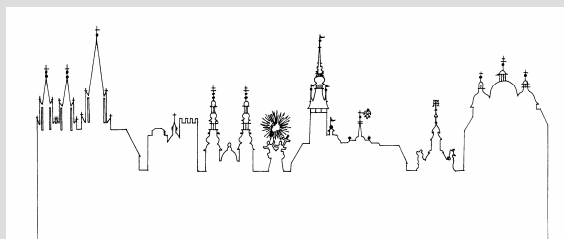
Konference „Pokroky v chromatografii a elektroforéze“ navazuje na pravidelná setkání českých a slovenských chemiků rozvíjejících a využívajících chromatografické a elektroforetické techniky.

TENTO ROČNÍK KONFERENCE S MEZINÁRODNÍ ÚČASTÍ JE VĚNOVÁN 70. NAROZENINÁM PROFESORA ZDEŇKA STRÁNSKÉHO A KONÁ SE POD PATRONACÍ REKTORKY UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI A ČESKÉ SPOLEČNOSTI CHEMICKÉ.

JDE O SETKÁNÍ PRACOVNÍKŮ Z VYSOKÝCH ŠKOL, ÚSTAVŮ ZÁKLADNÍHO VÝZKUMU A ODBORNÍKŮ Z PRAXE.

SEKRETARIÁT KONFERENCE:

DR. JURAJ ŠEVČÍK
UNIVERZITA PALACKÉHO
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE
TRÍDA SVOBODY 8
771 46 OLMOUC
ČESKÁ REPUBLIKA
INTERNET E-MAIL: SEVCIK@PRFNW.UPOL.CZ
HTTP://CHIRANAL.UPOL.CZ
TEL.: 736 768 133, 585 634 416
FAX: 585 634 433



OLMOUC
7. - 10. ÚNORA 2005

VEŠKERÉ PODROBNÉ INFORMACE A AKTUALITY JSOU UVEDENY NA [HTTP://CHIRANAL.UPOL.CZ](http://chiranal.upol.cz)