

SLADKOVODNÍ KONTAMINOVANÉ SEDIMENTY JAKO CHEMICKÉ ČASOVANÉ BOMBY

JIRÍ FAJTL^a, RICHARD TICHÝ^b
a ROSTISLAV LEDVINA^a

^aZemědělská fakulta, ^bBiologická fakulta, Jihočeská univerzita, Studentská 13, 370 05 České Budějovice,
e-mail: fajtl@zf.jcu.cz, fajtl@uek.cas.cz

Došlo dne 30.VI.2000

Klíčová slova: mokřady, sediment, znečištění, retence, toxické kovy, chemická časovaná bomba, acidifikace, sanace, ceny

Obsah

1. Formy znečištění životního prostředí
2. Sediment v anaerobních podmínkách
3. Sediment v aerobních podmínkách
4. Dekontaminace sedimentu
 - 4.1. Imobilizační techniky
 - 4.2. Techniky mobilizující a odstraňující znečištění
 - 4.2.1. Extrakční čištění *in situ*
 - 4.2.2. Elektrolýza
 - 4.2.3. Klasifikace
 - 4.2.4. Techniky mikrobiálního louhování
 - 4.2.5. Fytoremediační technika
 - 4.3. Ceny vybraných sanačních technik
5. Závěr

1. Formy znečištění životního prostředí

Tlak naší civilizace na životní prostředí se, kromě jiného, projevuje ve zvyšujících se koncentracích nebezpečných látek ve vodách, v půdě, či v potravních řetězcích⁸. Některé, takzvané mikropolutanty, jsou přitom toxické již při velmi nízkých koncentracích, řádově ppm. Jde především o toxické kovy (Cd, Zn, Mn, Hg, Pb atd.) a organické mikropolutanty (PCB, PAH, rezidua pesticidů a ropných látek atd.). Forma jejich výskytu přitom může být bodová: například benzinové pumpy, výpustě a skládky jedovatých odpadů, anebo plošná – rozptýlená po velkých plochách v relativně nízkých, přesto však toxicky významných koncentracích.

Klíčová otázka pro životní prostředí vždy zní, nakolik je takové znečištění pohyblivé a zda dochází k přednostní akumulaci mikropolutantů v nějakých specifických složkách ekosystémů. Velmi častými receptory, tedy místy, kde se mikropolutanty akumulují, jsou sladkovodní sedimenty^{14,56,61}. Takové sedimenty se mohou vyskytovat jak v jezerech, rybnících a řekách, tak i v mokřadech a podobných zaplavených lokalitách. Takovéto lokality vznikají často cíleně i spontánně v blízkosti zdrojů znečištění či v plošně kontaminované kraji-

ně^{14,32,33}. Cílené zakládání mokřadů nebo kořenových čistíren odpadních vod se dokonce často navrhuje jako levná alternativa čištění málo či středně znečištěných vod. Otázkou ovšem zůstává, nakolik bude výsledný mokřadní sediment obsahovat nebezpečné látky.

2. Sediment v anaerobních podmínkách

Sedimenty představují významný receptor znečištění, zůstávají-li v anaerobních podmínkách. Důvody zachytu polutantů v sedimentech jsou především vysoký specifický povrch minerálních částic, vysoký obsah organické hmoty a specifické mikrobiální procesy, probíhající v anaerobním prostředí sedimentů⁶².

Vysoký povrch minerálních částic je významný především pro vazbu elektricky nabitých polutantů, zejména kationtů toxických kovů, jako jsou například Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, Mn. Je to proto, že většina přírodních minerálů má na svém povrchu permanentní negativní náboj. Nejjemnější velikostní frakce minerálních částic sedimentu obsahují díky svému vyššímu specifickému povrchu vyšší koncentrace toxických kovů než frakce hrubší⁴³. Tichý a Mejstřík⁵⁶ našli v kontaminovaném sedimentu cca 80 % z celkového obsahu kadmia vázaného právě nejjemnějšími minerálními frakcemi (<0,5 mm). Průběh sorpčních procesů je úzce ovlivňován hodnotami pH. S poklesem hodnot pH jsou kationty kovů desorbovány a uvolňovány do vodné fáze sedimentu³⁰. Vysoký povrch se také uplatňuje při vazbě elektroneutrálních polutantů, zejména organických sloučenin, a to především díky jejich hydrofobnímu charakteru²⁶.

Organická hmota je dalším významným faktorem ve vazbě polutantů na sediment, a to díky svému negativnímu elektrickému náboji umožňujícímu adsorpci, své komplexotvorné aktivitě a částečně hydrofobnímu (vodoodpudivému) povrchu.

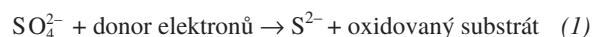
Adsorpční procesy jsou podstatné pro záchyt kationtů (jako je Ni, Cd, Cu, Zn, Mn atd.). Kapacita organické hmoty, především humusových látek, pro sorpci kationtů kovů je v zásadě limitována počtem negativně nabitých funkčních skupin, tedy disociovaných karboxylových skupin a hydroxyskupin⁵¹. Pokles hodnot pH však může vést k desorpci toxických kovů, které přecházejí do vodné fáze sedimentu⁴⁶.

Tvorba komplexů toxických kovů s organickými látkami probíhá ve srovnání s rychlostí adsorpčních procesů⁶ pomaleji. Stabilita vzniklých komplexů se mění podle komplexovaného kationtu, například komplexy Pb^{2+} a Cu^{2+} jsou poutány silněji než Cd^{2+} a Zn^{2+} , a je dále závislá zejména na hodnotách pH (cit.⁵²). Se zvyšujícími se hodnotami pH stoupá stabilita komplexů díky zvyšující se disociaci funkčních skupin, z nich zejména karboxylových⁴⁷.

Hydrofobnost je významná zejména pro záchyt nepolárních organických polutantů, například ropných látek, některých pesticidů, polyaromatických uhlovodíků, polycyklických bifenylů atd.^{3,24} Vazba organických polutantů na sediment je ovlivněna především množstvím a kvalitou organické

hmoty²⁰. Karickhoff a spol.²⁴ předvedl silnou závislost mezi vazbou hydrofobních organických polutantů na sediment a obsahem organické hmoty. Vliv dalších podmínek na vazbu organických polutantů, jako například pH, je možné pozorovat pouze u některých ionizovatelných organických molekul⁴⁸. Na druhé straně, organické polutanty se častou mohou ze sedimentu uvolňovat působením rozpustných organických látek (dissolved organic carbon: rozpuštěný organický uhlík). Mnozí autoři uvádějí, že vysoké koncentrace rozpuštěného organického uhlíku mohou výrazným způsobem mobilizovat toxické polutanty, jako jsou polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenylly apod.^{20,21,34}

Třetím významným faktorem v zachytu toxických kovů jsou specifické mikrobiální pochody probíhající v anaerobním prostředí vodních sedimentů, konkrétně proces redukce sulfátů⁶⁵:



Jde o pochod, při němž mikrobiální anaerobní společenstva rozkládají organické látky – jako mastné kyseliny, vyšší alkoholy, meziproducty rozkladu rostlinných a živočišných tkání atd. – a přitom redukuji sulfát na sulfid^{5,37}. Existence sulfidu s sebou přináší dva souběžné efekty:

- Vznikající sulfid vstupuje velmi ochotně do reakce s kationty kovů za vzniku nerozpustných sulfidů kovů, jako je pyrit (FeS_2), chalkopyrit (CuFeS_2), sulfid zinečnatý, kademnatý, rtuťnatý^{12,40}, které se v sedimentu vysráží¹³.
- Díky disociaci vody vzniká ze sulfidu hydrogensulfid, což je provázáno prudkou alkalizací, tedy vzestupem hodnot pH (cit.¹⁹):



Alkalizace prostředí pak vede ke zvýšení retenční schopnosti sedimentu pro toxické kovy⁶³; jednak se zvyšuje sorpce a komplexace, jednak se kovy imobilizují srážením jako uhličitany či hydroxidy¹.

Tím, že sladkovodní sedimenty akumulují toxické látky, se často stávají tzv. chemickou časovanou bombou. Koncept chemické časované bomby zahrnuje řetězec událostí, které mají za následek opožděný a nenadálý výskyt škodlivých efektů, zapříčiněných mobilizací chemických látek v sedimentu doposud pevně fixovaných⁵³. Navíc se v takovém sedimentu projevuje časové zpoždění mezi akumulací a opačnými efekty – mobilizací, a tyto efekty se objevují v časových úsecích poměrně krátkých ve srovnání s předchozí dobou akumulace¹⁵. Jestliže se sediment nachází v anaerobních podmínkách, akumuluje a pevně fixuje polutanty pomocí již dříve popsaných mechanismů, nedochází k jejich louhování do vodního prostředí. Náhlý pokles pH vody však může vést k mobilizaci zejména toxických kationtů kovů²⁵. Částice sedimentu mohou být také unášeny vodním tokem, například při povodňových situacích, a tak bývají transportovány do vzdálených míst oproti původnímu výskytu. Po opadu povodňové vlny se sediment z původně anaerobních podmínek dostává do podmínek aerobních, a ty nastartují aerobní chemické a mikrobiální procesy vedoucí k mobilizaci toxických kovů¹⁰. Podobná situace nastává také po odtěžení a provzdušnění sedimentu z rybníčního dna či říčního koryta, nebo při poklesu vodní hladiny na dané lokalitě¹⁴.

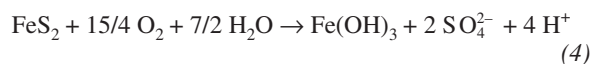
3. Sediment v aerobních podmínkách

Provzdušněním sedimentu se iniciuje řada chemických a mikrobiálních procesů. Nejdůležitějšími z pohledu mobilizace polutantů jsou: oxidace siřných a železnatých sloučenin a oxidace organické hmoty.

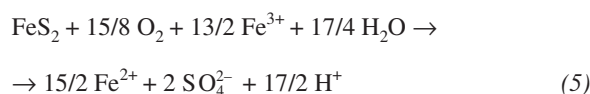
Oxidace siřných sloučenin, zejména sulfidických, vede k produkci kyseliny sírové^{19,59}:



Obdobně je oxidován i nejběžnější sulfidický minerál, pyrit. Při pH > 2,3 je možné jeho oxidaci popsat takto:



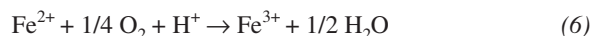
Tato reakce vede k acidifikaci prostředí, hodnoty pH prudce klesají. Při poklesu hodnot pH pod 2,3 je pak pyrit oxidován poněkud odlišným způsobem^{4,11}:



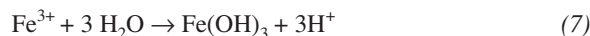
Hlavním důvodem rozdílné stechiometrie oxidace pyritu je zejména měnící se rozpustnost hydroxidu železitého, který se při pH > 2,3 nevyskytuje v roztoku¹³.

K výše uvedeným procesům dochází vždy vlivem spontánní chemické oxidace. Kromě toho však mohou být podstatně urychleny působením některých mikroorganismů, mezi nejznámější bakterie z této skupiny patří například rod *Thiobacillus sp.*²³ Van der Steen a spol.⁵⁰ zaznamenal podstatné zvýšení rychlosti (více než milionkrát) oxidace pyritu mikrobiálním procesem v porovnání s chemickou oxidací. Thiobacily jsou rodem autotrofních až obligátně heterotrofních bakterií, prosperujících v aerobních podmínkách v optimu hodnot pH 1–4 a rozmezí teplot obvykle 15–55 °C (cit.^{39,55}). Jejich výskyt byl však také prokázán v termálních pramenech při teplotách až 80–90 °C (cit.³⁹).

Oxidace železnatého iontu v aerovaném sedimentu probíhá podle reakce²³:



Po disociaci vody tvoří Fe^{3+} ion s OH^- iontem nerozpustný hydroxid železitý, volný H^+ ion pak dále okyseluje sediment²³:



Fe^{3+} ion, díky své vysoké oxidační schopnosti, také provokuje řadu oxidačních procesů, například značně urychluje mikrobiální oxidaci pyritu, reakce (5) (cit.^{11,13}).

Oxidací organické hmoty dochází ke snižování sorpční kapacity sedimentu, což vede k vyplavování sorbovaných a komplexovaných polutantů⁴⁶. Tento proces je pravděpodobně daleko pomalejší ve srovnání s oxidací sulfidů a železnatých iontů.

Aerace sedimentu povede také k degradaci organických polutantů. Tohoto jevu se široce využívá při aerobních dekon-

taminačních technikách, ať už jsou prováděny v suspenzních reaktorech či formou landfarmingu – průmyslového kompostování^{44,45}. Rychlost těchto degradačních procesů je však velmi rozdílná a nemůžeme ji nijak generalizovat. Obecně závisí na stupni provzdušnění, živinových poměrech, teplotě, přítomnosti degradujících mikroorganismů a přítomnosti eventuálních toxinů, potlačujících růst a aktivitu mikroflóry²⁸. Vzhledem k nedostatku patřičných údajů nemůžeme určit obecný vztah mezi uvolňováním a degradací organických polutantů; v dalším textu se zaměřujeme výhradně na toxické kovy.

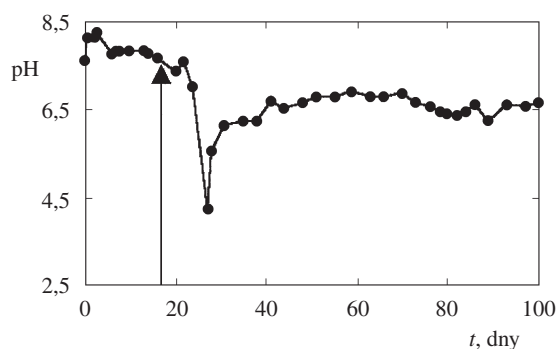
Po provzdušnění kontaminovaného sedimentu tedy dochází, zejména díky oxidaci sulfidických a železnatých sloučenin, k produkci kyseliny či volných vodíkových iontů, což vede k významnému poklesu hodnot pH sedimentu^{4,11,63}. V předchozí práci Fajtl a spol.¹⁴ jsme zjistili, že jen za 9 dní od provzdušnění kontaminovaného, původně anaerobního sedimentu, pocházejícího z mokřadu zatíženého kyselou důlní drenáží, klesla hodnota pH (měřená v perkolované kapalině) z původní hodnoty 7,9 na 4,2 (obr. 1) – šipka ukazuje dobu, kdy byl sediment provzdušněn. Tomuto poklesu pH pak odpovídala zvýšená koncentrace zinku 7 mg.l⁻¹, manganu 0,92 mg.l⁻¹ a železa 55,32 mg.l⁻¹ v kapalně fázi v době pH minima.

Maass a Miehl²⁹ sledovali chemické chování kontaminovaného sedimentu, pocházejícího z říčního koryta Labe, rovněž po jeho provzdušnění. Zjistili, že v delším časovém horizontu docházelo ke zvyšování koncentrace toxických kovů (zinku a kadmia) ve vodné fázi sedimentu a jejich koncentrace se měnila ve čtyřech různě dlouhých časových etapách (obr. 2). V první etapě klesla vodní hladina a sediment se postupně provzdušnil (doba trvání: několik dní). Ve druhé etapě došlo k plnému rozběhnutí aerobních procesů, majících za následek pokles hodnot pH. Tento pokles pH pak vedl k vyplavování toxických kovů do vodné fáze sedimentu (doba trvání: několik měsíců až roky). Ve třetí etapě probíhaly taktéž aerobní procesy. Redukované sírné a železnaté sloučeniny, nutné pro tvorbu kyseliny, byly však již zcela zoxidované. Další kyselina tedy nevznikala a hodnoty pH se stabilizovaly. Díky procesům neutralizace H⁺ (difúzně-limitovaná absorpce H⁺, rozpouštění solí atd.) mohlo případně dojít i ke zvýšení hodnot pH vedoucích ke stabilizaci či snížení koncentrace kovů v roztoku (doba trvání: 10–20 let). V poslední etapě se začala oxidovat organická hmota, která doposud sorbovala část celkového obsahu těchto kovů. Tím se opět zvyšovala jejich koncentrace v kapalně fázi sedimentu. Sediment se zároveň mírně okyseloval.

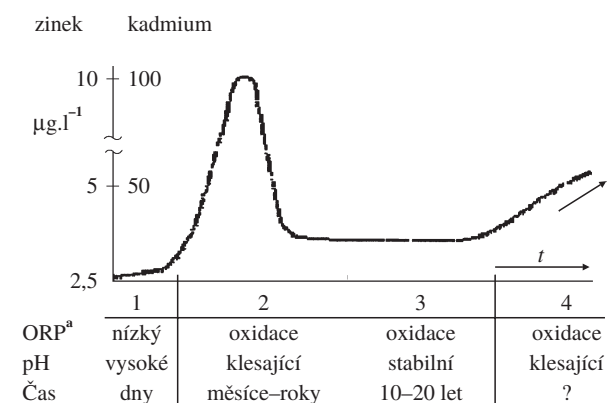
Neošetřovaný kontaminovaný sediment je tedy potenciálně nebezpečný materiál. Díky jeho značné citlivosti k jakýmkoli změnám, zejména k dříve popisovaným oxidačně redukčním, je nutné nakládat s ním šetrně, a vždy uvažovat o sanaci, očekáváme-li jeho provzdušnění, či po naplnění jeho retenční kapacity¹⁴.

4. Dekontaminace sedimentu

V zásadě existují dvě skupiny technik, kterými lze sanovat kontaminovaný sediment. První skupina spočívá v imobilizaci kontaminantů, odtud imobilizační techniky. Imobilizační techniky se mohou použít například v havarijních situacích, kdy je nezbytně nutné zastavit další pohyb znečištění. Jindy



Obr. 1. Změny hodnot pH modelového sedimentu po jeho provzdušnění¹⁴



^a ORP – oxidačně-redukční potenciál

Obr. 2. Změna mobility zinku a kadmia v hromadě kontaminovaného sedimentu z Labe po jeho provzdušnění²⁹

mohou zpomalovat vyplavování polutantů a umožnit tak bezpečné uložení fixovaného materiálu na skládce. Druhá skupina technik se zaměřuje na mobilizaci znečištění a jeho odstranění ze sedimentu. Tyto techniky lze souhrnně nazvat titulem techniky mobilizující a odstraňující znečištění.

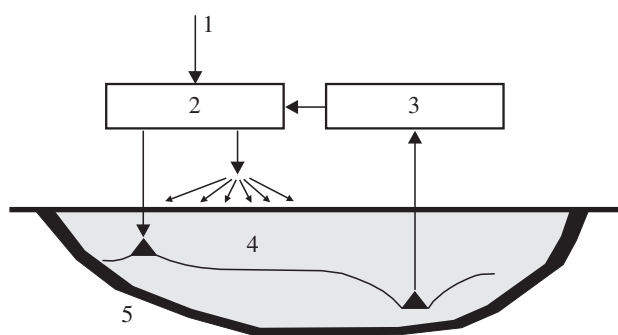
Obě zmíněné skupiny technik lze využít pro čištění sedimentu na svém původním místě výskytu: techniky *in situ*, nebo je možné sediment odtěžit, naložit a odvést jej k vlastnímu asanačnímu aparátu: techniky *ex situ*⁵⁴. O vlastní volbě pro *in situ* či *ex situ* techniku rozhodují ekologické, finanční a jiné podmínky. Lze však obecně říci, že techniky *in situ* jsou oproti technikám *ex situ*, spíše extenzivnějšího charakteru; probíhají déle, ovšem vyžadují nižší náklady.

4.1. Imobilizační techniky

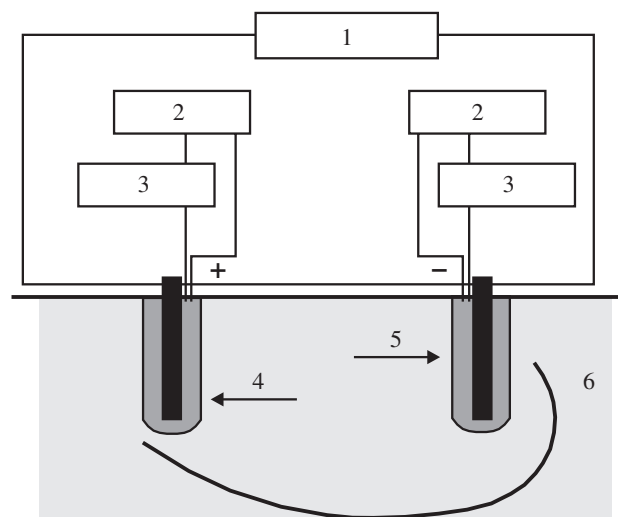
Toxické kovy v sedimentu je možné imobilizovat trojí cestou: fyzikální, chemickou a biologickou. Tyto metody se mohou mezi sebou prolínat a být součástí sanačních technik jak *in situ*, tak i *ex situ*. Fyzikální imobilizace je založena na zapouzdření toxických kovů v mechanicky stabilní matici. Toto zapouzdření pak brání jejich vyluhování ze sedimentu do okolí. Chemické imobilizační metody spočívají ve změně mobility toxických kovů v sedimentu například díky jejich ad-

Tabulka I
Chemické imobilizační metody⁵⁴

Proces	Princip
Adsorpce, iontová výměna, komplexace	Divalentní kationty kovů jsou vázány na přidané speciální sloučeniny: bentonit, jíly, humusové látky, organický odpad ^{16,45}
Úprava pH reakce	Kationty kovů jsou při stoupajících hodnotách pH stále méně mobilní (přidává se vápenec, apatit, atd.). To však neplatí pro toxické kovy v aniontové formě (například As), které jsou naopak se stoupajícím pH pohyblivější ^{16,41}
Srážení	Vede ke vzniku nerozpustných solí kovů, například uhličitánů nebo sulfidů ¹⁶



Obr. 3. *In situ* extrakční proces; 1 – přidavek HCl, EDTA, NTA atd., 2 – úprava roztoku, 3 – odstraňování kovů, 4 – vodní hladina, 5 – izolace



Obr. 4. Schéma elektrolizační techniky⁴⁴; 1 – zdroj stejnosměrného elektr. proudu, 2 – čištění roztoku, 3 – úprava roztoku, 4 – anionty, 5 – kationty, 6 – hranice čištění

sorpci, iontovýměně, srážení nebo komplexaci. Existuje však i několik technik, které kombinují fyzikální a chemické imobilizační metody^{43,44}. Biologickou cestou jsou toxické kovy v sedimentu imobilizovány specifickými mikrobiálními procesy⁵⁵.

Fyzikální imobilizační metody využívají nejčastěji vitrificačních a solidifikačních procesů:

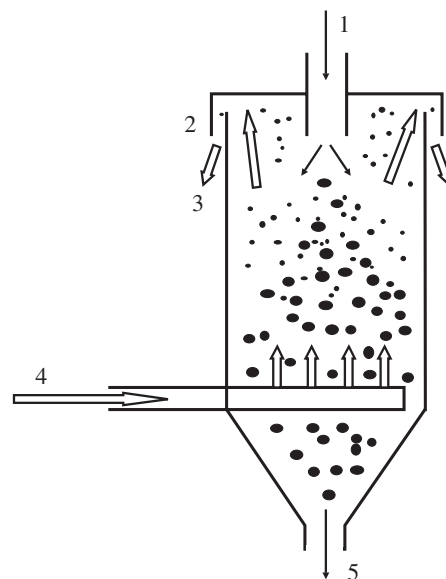
Vitrifikace (= zeskelnatění) spočívá v tavení sedimentu při teplotách okolo 1200 °C. Po přetavení je materiál zchlazen a toxické kovy jsou pak pevně imobilizovány v mechanicky stabilní matici – skle⁴².

Solidifikační procesy využívají speciálních solidifikačních materiálů, například směsi cementu a popílku. Po zatvrdnutí vytvoří cement mechanicky stabilní matici a navíc přidaný popílek působí jako chemický stabilizátor; udržuje hodnoty pH v zásadité oblasti⁴¹.

Chemické imobilizační metody využívají několik chemických procesů pro snížení mobility toxických kovů bez výrazných strukturálních změn sedimentu. Tabulka I nabízí nejvýznamnější chemické imobilizační metody.

Biologické imobilizační metody. Jednou z efektivních biologických imobilizačních metod je využití mikrobiálního procesu redukce sulfátů, který byl v praxi použit pro *in situ* imobilizaci zinku, rtuti a dalších toxických kovů v anaerobních sedimentech⁶⁵. Tento proces se značně zefektivňuje použitím sádrovce, který se rozpouští na vodní hladinu nad sediment, přičemž ovlivňuje chemické procesy ve dvou směrech. Po disociaci CaSO_4 je sulfátový anion elektronovým akceptorem v procesu redukce sulfátů a Ca^{2+} pak upravuje hodnoty pH, čímž zpětně optimalizuje prostředí pro procesy redukce sulfátů a umožňuje také vyšší poutání kovů dalšími mechanismy – adsorpcí, srážením, komplexací atd.^{1,17,63}

Jednou z alternativ je využití mokřadů, tedy anaerobních systémů, k fixaci a akumulaci znečištění. Avšak po naplnění retenční kapacity systému je nutné zatížený mokřad dále sanovat jednou z dostupných sanačních technik, viz dále.



Obr. 5. Schéma hydrocyklony⁴⁴; 1 – kontaminovaný sediment, 2 – výpusť, 3 – extrakční látka + jemné částice, 4 – přívod extrakční látky, 5 – čistý sediment

4.2. Techniky mobilizujících a odstraňujících znečištění

Tabulky II a III shrnují dostupné sanační techniky *ex situ* a *in situ*, které mobilizují a odstraňují toxické kovy ze sedimentu. Významné či perspektivní techniky jsou popsány detailněji.

4.2.1. Extrakční čištění *in situ*

Kontaminovaný sediment, který může být například součástí mokřadu, je nezbytné na vlastní sanační proces připravit. Tato příprava zahrnuje jeho odvodnění a vyhloubení povrchových příkopů či horizontálních nebo vertikálních vrtů v sedi-

mentu. Vlastní extrakční proces *in situ* (obr. 3) pak spočívá v infiltraci kapalných extrakčních látek do sedimentu. Kapalina, která perkolovala sedimentem, je odsávána čerpadlem, následně vyčištěna a znovu použita k proplavování sedimentu⁴³. Celý proces se opakuje až do požadovaného vyčištění sedimentu⁴⁹.

V zásadě lze použít následující extrakční látky:

- anorganické kyseliny (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ; $\text{pH} < 2$),
- organické kyseliny (máslenná, octová; $\text{pH} > 4$),
- komplexotvorné látky (chloridy, kyselina citronová, NTA, EDTA),
- kombinace kyselin a komplexotvorných látek,
- oxidační činidla (H_2O_2) (cit.^{43,44,60,62}).

Tabulka II

Dostupné sanační techniky *ex situ* pro čištění sedimentů kontaminovaných toxickými kovy²⁷

Techniky	Princip	Použití
Vakuová destilace	Při vysokých teplotách se kovy odpařují ze sedimentu. Kov pak odchází v kontaminovaném plynu, který se dále čistí ¹⁸ .	pro těkavé kovy (nejvíce Hg) a většinu organických polutantů
Klasifikace (fázová separace)	Sediment se nejčastěji separuje podle velikostních frakcí. Hrubé frakce, relativně čisté, se recyklují, jemné frakce jsou pak dále čištěny. Klasifikace může využívat gravimetrických metod, flotace, magnetických metod atd. ^{44,45,62}	pro všechny polutanty
Kyselá extrakce	Sediment se promíchá s minerálními (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) nebo organickými (octová, mléčná) kyselinami. Po extrakci se separuje pevná a kapalná fáze. Kontaminovaná kapalina s extraktantem se pak dále čistí, extrakční látka se znovu používá v čistícím procesu ^{22,62} .	pro kationty kovů ve vodném prostředí
Mikrobiální louhování	Kultivace mikrobiálních společenstev jako thiobacilů, které využívají redukováné sírny a železnaté sloučeniny pro svůj zdroj energie, vede k acidifikaci sedimentu a vyplavování kovů ^{54,55} .	pro kovy v sulfidické formě s výjimkou Pb
Alkalická extrakce	Princip je shodný s kyselou extrakcí, ale jako extraktanty se používají zásady ²⁷ .	pro anionty kovů (hlavně As)
Čištění s cheláty	Princip je opět shodný s kyselou extrakcí, extrakční látky – cheláty nebo komplexotvorné látky jako EDTA, DTPA, NTA. Cena těchto látek je ovšem podstatně vyšší ^{60,62} .	pro všechny kovy

Tabulka III

Sanační techniky *in situ* pro čištění toxických kovů ze sedimentů^{9,31,49}

Techniky	Princip	Použití
Propírání sedimentu	Na povrch sedimentu je nalévána voda, která sedimentem perkoluje, a vyplavuje tak kovy. Tato kapalina se sbírá, odsává čerpadlem, čistí a znovu nalévá na povrch sedimentu ^{43,44} .	pro kovy, které jsou rozpustné ve vodě; metoda je velmi zdlouhavá
Kapalná extrakce	Stejný princip jako předcházející metoda, navíc se do vody přidávají extrakční látky – kyseliny, cheláty, surfaktanty, solventy, atd. ^{43,44}	pro všechny kovy a některé organické polutanty
Elektroreklamační metody	V sedimentu se vytváří elektrický potenciál, a mobilizují se tak elektricky nabitě částice nebo sloučeniny. Elektroosmotickými jevy navíc dochází i k mobilizaci nenabitých sloučenin ^{38,43,44} .	pro všechny kovy i některé organické polutanty
Separace <i>in situ</i>	Odstraňují se vysoce kontaminované horizontální či vertikální vrstvy sedimentu ⁹ .	pro všechny polutanty

Odstranění toxických kovů z extrakční kapaliny se provádí pomocí

- srážení (NaOH , Na_2S),
- ultrafiltrace, mikrofiltrace,
- reverzní osmózy,
- elektrolyzy,
- iontové výměny,
- biologického čištění³⁵.

Někdy je nezbytné tyto techniky kombinovat, například po srážení následuje koagulace a mechanické odvodnění sedimentu.

Další krok v sobě zahrnuje recyklaci extrakční kapaliny. Kapalina je chemicky upravena na své původní fyzikálně-chemické parametry (pH, koncentrace extrakční látky) a pak znovu využita v extrakci^{43,44}.

4.2.2. Elektroklaenační techniky

Elektroklaenační techniky lze využít jak pro čištění sedimentu *in situ*, tak i pro *ex situ*. Do sedimentu se zavádí série anod a katod (obr. 4), každá z těchto sérií může mít vlastní sběrný okruh kapaliny nebo společný centrální. Po zapojení stejnosměrného elektrického proudu se vytváří elektrické pole usměrňující tok částic. Kontaminanty se ve vodném prostředí sedimentu pohybují díky elektrolyze (ionty, iontové komplexy) a elektroforéze (koloidy, malé jílovité částice) vždy směrem k opačně nabitým elektrodám. Elektroosmotickými procesy se navíc mobilizují i elektroneutrální částice, jako organické polutanty. Doba potřebná pro vyčištění sedimentu se pohybuje od několika týdnů až po měsíce^{43–45}.

4.2.3. Klasifikace

Klasifikace (= fázová separace částic) je jednou ze sanačních technik *ex situ*. Jejím smyslem je většinou oddělit od sebe jemné, značně znečištěné frakce od hrubých frakcí, relativně čistých^{43–45}. Sediment je možné klasifikovat například technikou separace na fluidním lůžku (obr. 5), využívající rozdílné rychlosti sedimentace hrubých a jemných částic sedimentu ve vodném prostředí. Kapalina vstupuje do systému spodem a stoupá laminárním prouděním vzhůru. Kontaminovaný sediment se přidává horní částí, hrubé částice pak klesají dolů, jemné jsou vyplavovány přepadem v horní části tělesa. Vylepšení tohoto principu představují hydrocyklony, které využívají odstředivou sílu namísto prosté gravitace.

Za zmínku stojí i další systémy fázové separace, využívající rozdílných povrchových vlastností částic (flotace) či jejich magnetických vlastností (magnetická separace)⁴³.

Po klasifikaci se čistí pouze nejjemnější frakce, jejichž podíl je v sedimentu menšinový. To značně snižuje výslednou cenu za sanaci sedimentu⁴⁴.

4.2.4. Techniky mikrobiálního louhování

Techniky mikrobiálního louhování, které se používají jako sanační techniky *ex situ*, jsou spíše okrajové, potřebují oproti většině standardních technik, delší čistící čas, ovšem příznivá může jejich být cena. Kontaminovaný sediment se odtěží, naloží, odváží a ukládá na speciální izolovanou podložku (obr. 6). Ve vzniklých hromadách či vrstvách se pak navodí vhodné podmínky pro aktivitu thiobacilů, například udržováním vlhkosti, dodávkou vzduchu či substrátu pro mikroby – elemen-

tární síry či odpadních železnatých sloučenin. To vše vede k významné acidifikaci sedimentu a následné mobilizaci toxických kovů^{54,55,57,58}. Na povrch sedimentu se pak rozprašuje kapalina, která se po perkolaci sedimentem sbírá, čistí a znovu dopravuje na povrch sedimentu (= technika promývání na hromadách). Celý proces se opakuje až do úplného vyčištění sedimentu⁴³.

4.2.5. Fytoremediační technika

Fytoremediace, tedy odstranění polutantů z kontaminovaného materiálu pomocí speciálních rostlin, které jsou schopny přijímat znečištění ve větších množstvích, je alternativní způsob pro extenzivní sanaci *in situ*. Využití tohoto postupu je velice diskutabilní, a to zejména vzhledem k úspěšnosti sanačního procesu a jeho délce (desítky let až století). Kontaminované rostliny je pak dále nutné sanovat vhodnou technikou *ex situ*, a tím se podstatně prodražuje i tento postup.

4.3. Ceny vybraných sanačních technik

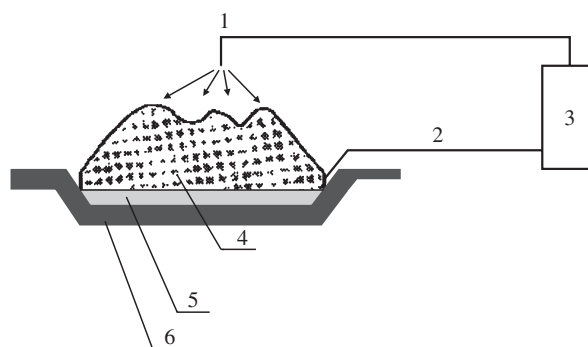
V následující tabulce IV předkládáme ceny vybraných sanačních technik *in situ* a *ex situ* v zemích EU. Výsledná cena za sanaci půdy či sedimentu je tedy součtem dílčích cen za operace spojené s nakládáním s takovýmto materiálem a ceny za vlastní sanaci.

Pejzl a Růžicka³⁶ prezentovali současné ceny v České republice spojené se sanací kontaminované půdy. V tabulce V předkládáme tyto ceny (totožné i pro čištění sedimentu) pro porovnání s dříve uváděnými cenami v zemích EU.

Z předchozích cenových porovnání technik *in situ* a *ex situ* je zřejmé, že výsledná cena sanačních technik *ex situ* může několikrát přesahovat cenu srovnatelné techniky *in situ*. Je to právě díky většímu počtu a náročnosti nutných operací po ukončení vlastního čistícího procesu. Snad právě kvůli vysokým cenám se v poslední době ve stále větší míře přechází právě k sanačním technikám *in situ*.

5. Závěr

Sedimenty mohou být chemickou časovanou bombou, a to i v relativně málo znečištěných oblastech. V anaerobních sedimentech se díky popisovaným chemickým a mikrobiálním



Obr. 6. Technika promývání na hromadách⁴⁴; 1 – rozprašování, 2 – odsávání, 3 – regenerace kapaliny, 4 – kontaminovaný sediment, 5 – drenážní systém, 6 – hydrogeologická izolace

procesům hromadí polutanty, jejich koncentrace se neustále zvyšuje, a sediment se tak stává chemickou časovanou bombou. Spouští, která tuto bombu může odstartovat, je například změna anaerobních podmínek na aerobní nebo překročení retenční kapacity sedimentu. Těmto nepříznivým efektům je třeba předejít a kontaminovaný sediment včas sanovat.

Tabulka IV

Ceny vybraných technik pro sanaci kontaminované půdy a sedimentu^{2,7,43}

Technika	Cena [USD.m ⁻³]	Sanační firma	Lit.
<i>In situ</i>			
Promývání	48–80	— ^a	7
	100–300	Scient. Ecol. Group	2
	150–250	Westinghouse Rem.	2
Provětrávání	5–50	— ^a	7
Extrakce <i>in situ</i>	100	— ^a	43
Extrakce parou	< 100	— ^a	44
<i>in situ</i>			
Bioremediace	48–80	— ^a	7
Biodegradace <i>in situ</i>	30–40	— ^a	43
Elektroreklamační metoda <i>in situ</i>	10–50	— ^a	44
<i>Ex situ</i>			
Vyzvednutí sedimentu a následná manipulace	15–30	— ^a	7
Zaplnění odtěžené lokality čistou půdou	15	— ^a	7
Skládování na zabezpečené skládce	100–500	— ^a	7
Spálení, pyrolýza	100–500	— ^a	7
Promývání	150–200	— ^a	7
	100–300	Scient. Ecol. Group	2
	150–250	Westinghouse Rem.	2
Bioremediace	150–500	— ^a	2
Bioremediace v suspenzním reaktoru	75–250	OHM Corporation	7
Průmyslové kompostování	30–600	Remediation	2
Extrakce a klasifikace <i>ex situ</i>	35–75	Techn.	2
	40–75	IT Corporation	2
		SBP Technologies	2
	50–150	— ^a	43
	160–900	Terra-Kleen Corp.	
	100–400	Res. Conservation	2
Extrakce solventy <i>ex situ</i>	75–400	CF System Corp.	2
Termální čištění <i>ex situ</i>	100–150	— ^a	43
	25–75	Soil Purification	2
	120–400	SoilTech ATP	2
	200–1000	Texarome, Inc.	2
Solidifikace	100–150	— ^a	43
Vitrifikace	> 250	— ^a	43
	600–1000	ReTech, Inc.	2

^a Jméno firmy není k dispozici

Tabulka V

Ceny za sanaci kontaminované půdy a sedimentu v ČR³⁶

Proces	Jednotka	Kč/jednotka
Odtěžení a naložení materiálu	m ³	50–100
Doprava materiálu	t.km	1,5–4,5
Navezení inertního materiálu	m ³	50–150
Podzemní těsnící stěna	m ³	3500–4000
Zemina či sediment znečištěný ropnými látkami		
Biodegradace <i>in situ</i>	m ²	100–300
Biodegradace <i>ex situ</i>	t	600–1000
Solidifikace	t	1500–4000
Termická úprava	t	4000–12000
Skládkování	t	900–2000
Zemina nebo sediment znečištěný kombinovanými polutanty (například ropnými látkami a toxickými kovy)		
Vodní pračka	t	3000–5000
Solidifikace	t	2000–6000
Skládkování	t	1200–3000

Využití mokřadů pro čištění některých vod obsahujících toxické kovy (důlní drenáž, průmyslové, komunální) se může v budoucnosti, vzhledem k nutnosti asanace, značně prodrazit. Vstupní náklady na zbudování mokřadu, jakož i jeho provozování, nejsou příliš vysoké. Regenerace mokřadu spojená se sanací sedimentu s sebou ovšem ponese právě největší finanční výdaje. Pokud pak sečteme veškeré náklady, může se tato technika ve skutečnosti jevit daleko méně lukrativní. V posledních letech se i ČR připojila ke světovému trendu čištění kontaminovaných vod v mokřadech; v současné době je jich v provozu na desítky. Protože jsme tyto mokřady zakládali v posledních letech, lze očekávat, že již během několika let se naplní jejich retenční kapacita (podle druhu a koncentrace polutantů), a i my se budeme muset vážně zabývat jejich sanací.

Otázky sanace sedimentů jsou aktuální na celém světě, můžeme očekávat, že i v České republice jim také v budoucnu bude věnována podstatně vyšší pozornost. Kontaminované sedimenty se nevyskytují jen v blízkosti silných zdrojů znečištění, ale mohou také představovat vážný problém v plošně znečištěných oblastech, výsypkách po těžbě uhlí či jiných nerostů, při revitalizaci toků a čištění říčních koryt a nádrží.

LITERATURA

1. Alloway B. J.: *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic Professional, London 1995.
2. Anonym: VISITT – Vendor Information System for Innovative Technologies. EPA/542-R-93-001. US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C. 1993.
3. Bourg A. C. M., Darmendrail D.: *Environ. Technol.* 13, 695 (1992).
4. Bruynesteyn A.: *J. Biotechnol.* 11, 1 (1989).
5. Buisman C. J. N., Geraats B. G., Ijsper P., Lettinga G.: *Biotechnol. Bioengineer.* 35, 50 (1990).
6. Bunzl K., Wolf A., Sansoni B.: *J. Soil Sci.* 27, 32 (1976).

7. Carrera P., Robertiello A., v knize: *Integrated Soil and Sediment Research: A Basis for Proper Protection* (Eijssackers H. J. P., Hamers T., ed.), str. 733. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1993.
8. Cibulka J., Domažlická E., Kozák J., Kubizňáková J., Mader P., Machálek E., Maňková B., Musil J., Pařízek J., Příša J., Pohunková H., Reisnerová H., Svobodová Z.: *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Praha, Academia 1991.
9. Cuperus J. G., Urlings L. G. C. M., van Vree H. B. R. J.: *Perspectieven voor in situ Saneringen*. TAUW InfraConsult B.V., Deventer 1992.
10. Darby D. A., Adams D. D., Nivens, W. T., v knize: *Sediment and Water Interactions* (Sly P. G., ed.), str. 343. Springer-Verlag, Berlin 1986.
11. Davis A. P., Hao O. J., Chen J. M.: *Chemosphere* 28, 6 (1994).
12. Dvorak D. H., Hedin R. S., Edenborn H. M., McIntire P. E.: *Biotechnol. Bioengineer.* 40, 609 (1992).
13. Evangelou V. P., Zhang Y. L.: *Environ. Sci. Technol.* 25, 2 (1995).
14. Fajtl J., Tichý R., Ledvina R.: *Sborník referátů z mezinárodní vědecké konference AGROREGION'97, Problematika současného zemědělství a případové studie*. Jihočeská univerzita, České Budějovice 1997.
15. Förstner U., v knize: *Biogeodynamics of Pollutants in Soil and Sediments* (Salomons W., Stigliani W. M., ed.), str. 247. Springer-Verlag, Berlin 1995.
16. van der Heijdt L. M., Kerkdijk H. N., Kroot M. P. J. M., Sonneveldt H. L. A., Zwolsman J. J. G., de Rooij N. M., Smits J. G. C., v knize: *Remediation and Isolation Techniques for Soils and Sediments* (Grotenhuis J. T. C., Lexmond M. J., Rogaar H., van der Heuvel-Pieper A. H., ed.), sv. 5, str. 249. Wageningen Agricultural Faculty, Wageningen 1996.
17. Hedin R. S., Walzlaf G. R., Nairn R. W.: *J. Environ. Quality* 23, 1338 (1994).
18. Henning R.: *Proceedings Int. Conf. Contaminated Soils 93* (Arendt F., Annokée-Bosman R., van der Brink W. J., ed.) *Berlin, May 1993*, str. 1305. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1993.
19. Ivanov M. V., v knize: *The Global Biogeochemical Sulphur Cycle* (Ivanov M. V., Freney J. R. (ed.), str. 449. Wiley, Chichester 1983.
20. Jaffé R.: *Environ. Pollut.* 69, 237 (1991).
21. Johnson W. P., Amy G. L.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 807 (1995).
22. Joziassse J., van Dijk F.: cit. 16, str. 9.
23. Karavaiko G. I.: *Microbiological Processes for the Leaching of Metals from Ores*, sv. 69. Centre of International Projects GKNT, Moscow 1985.
24. Karikhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A.: *Water Res.* 13, 241 (1979).
25. Kersten M.: *Dissertation*. Technische Universität Harburg-Hamburg, Hamburg 1989.
26. Kowalska M., Guler H., Cocke D. L.: *Sci. Total Environ.* 141, 223 (1994).
27. van de Leur G. J.: RIVM report no. 736102003. RIVM, Bilthoven 1990.
28. Lhotský R., Koranda K.: *Odpady 1997*(2), 11.
29. Maass B., Miehlisch G.: *Mitt. Dtsch. Bodenkunde Ges.* 56, 289 (1988).
30. Merrington G., Alloway B. J.: *Water Air Soil Pollut.* 73, 1 (1994).
31. Morgan P., Watkinson R. J.: *FEMS Microbiol. Rev.* 63, 277 (1989).
32. Müller G., Furrer R.: *Proceedings. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, sv. 2, str. 83. CEP Consult., Edinburgh 1995.
33. Müller G., Furrer R.: *Water Quality Int. (January/February) 1998*, 15.
34. Pardue J. H., Masscheleyn P. H., Delaune R. D., Patric W. H.: *Environ. Sci. Technol* 27, 875 (1993).
35. Patterson, J. W.: *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Butterworths Publishers, Boston 1985.
36. Pejzl M., Růžicka J.: *Odpady 1997*(2), 20.
37. du Preez L. A., Odendaal J. P., Maree J. P., Ponsonby M.: *Environ. Technol.* 13, 875 (1992).
38. Probststein R. F., Hicks R. E.: *Soil Sci.* 260, 498 (1993).
39. Pronk J.: *Dissertation*. Technical University Delft, Delft 1990.
40. Revis N. W., Elmore J., Edenborn H., Osborne T., Holdsworth G., Hadden C., King A., v knize: *Biological Processes, Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series* (Freeman H. M., Sferri P. R., ed.), díl 3, str. 97. US EPA, Lancaster 1991.
41. Roy A., Eaton H. C., Cartledge F. K., Tittlebaum M. K.: *Hazard. Waste, Hazard. Mater.* 8, 1 (1991).
42. Royer M. D., Selvakumar A., Gaire R.: *J. Air Waste Manage. Ass.* 42, 7 (1992).
43. Rulkens W. H.: *Med. Fac. Landbouw (Univ. Gent.)* 57, 4a (1992).
44. Rulkens W. H., Grotenhuis J. T. C., Tichý R., v: *Proceedings. Int. SETAC Conf. Heavy Metals, Problems and Solutions* (Salomons W. H., Förstner U., Madder P., ed.) *Liblice, October 1992*, str. 150.
45. Rulkens W. H., Grotenhuis J. T. C., Soczó E. R.: cit. 18, str. 1007
46. Salomons W., Stigliani W. M. (ed.): *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Risk Assessment of Delayed and Non-linear Responses*, str. 30. Springer-Verlag, Berlin 1995.
47. Schnitzer M., Hanson E. H.: *Soil Sci.* 109, 333 (1970).
48. Shimizu Y., Yamazaki S., Terashima Y.: *Water Sci. Technol.* 25, 41 (1992).
49. Staps J. J. M.: *International Evaluation of in-situ Bioremediation of Contaminated Soil and Groundwater* (RIVM report no. 738708006). RIVM, Bilthoven 1990.
50. van der Steen J. J. D., Doddema H. J., de Jong G.: *Uitloging van zware metalen uit afval-stromen met behulp van thiobacilli (Rapport 10)*, str. 10. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, The Netherlands 1992.
51. Stevenson F. J.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 665 (1976).
52. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry*, str. 443. Wiley, New York 1982.
53. Stigliani W. M., Anderberg S.: *Industrial Metabolism and the Rhine Basin. Options* (September) 1991.
54. Tichý R.: *In-situ Remediation of Soils Contaminated with Heavy Metals. A Feasibility Study Directed to Extensive Techniques* (Final report of UEK) Czech Republic, June 1993.
55. Tichý R., Janssen A., Grotenhuis J. T. C., Lettinga G., Rulkens W. H.: *Biores. Technol.* 48, 221 (1994).

56. Tichý R., Mejstřík V.: *Environ. Rev.* 4, 4 (1996).
57. Tichý R., Rulkens W. H., Grotenhuis J. T. C., Nýdl V., Cuypers C., Fajtl J.: *Proceedings Int. Symp. Land Restoration, IAWQ, July 1997*, str. 124.
58. Tichý R., Lens P., Grotenhuis J. T. C., Bos P.: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 28, 1 (1998).
59. Truper H. G., v knize: *Studies in Inorganic Chemistry* (Muller A., Krebs B., ed.), str. 351. Elsevier, Amsterdam 1984.
60. Tuin B. J. W., Tels M.: *Environ. Technol.* 12, 178 (1991).
61. Turekian K. K., Wedepohl K. H.: *Bull. Geol. Soc. Am.* 72, 175 (1961).
62. U.S. EPA: *Innovative Treatment Technologies: Semi-annual Status Report*, EPA/540/2-91/001 (3rd ed.) U.S. EPA, Washington D. C. 1991.
63. Veselý J.: *Vestn. Česk. Geol. Ústavu* 70, 3 (1995).
64. Ward E. J., Winfrey M. R.: *Adv. Aquat. Microbiol.* 3, 141 (1985).
65. Wasay S. A.: *J. Environ. Sci. Health, Part A* 28, 2 (1993).

J. Fajtl^a, R. Tichý^b, and R. Ledvina^a (^a*Agricultural Faculty, ^bBiological Faculty, South-Bohemian University, České Budějovice*): **Contaminated Freshwater Sediments as Chemical Delayed-Action Bombs**

The pollution of environment with various micropollutants, in particular toxic metals, often leads to their accumulation in different components of ecosystems, for example in freshwater sediments. The freshwater sediments interact with agricultural production of future, whether by floods or by disposing of dredged sediments on agricultural soil. Answers to the following questions are sought in the review: 1. How do anaerobic freshwater sediments accumulate different pollutants? 2. What happens to the anaerobic sediments if they become aerobic, for example due to floods, which lower the water level? 3. Which soil remediation techniques can be used for treatment of contaminated sediments? The review of feasible principles includes also description of their technological applications and a comparison of costs. Special attention is paid to the implications of these phenomena on wetland systems for water treatment, which are increasingly used at remote places and small agricultural enterprises. However, the impacts of contamination of the wetlands on their overall economy is not yet known.

Technický slovník naučný

Právě vychází první svazek *Technického slovníku naučného A–Č*.

Kniha má 416 stran formátu A5, tvrdou laminovanou vazbu, obsahuje cca 500 černobílých ilustrací a barevnou přílohu. Cena 390 Kč. ISBN 80-86044-17-3.

Vydavatel Encyklopedický dům, s.r.o., bližší informace na www.encyklopedie.cz.

Projekt

Celkový rozsah díla	cca 350 AA
Počet svazků	7–8
Počet stran ve svazku	cca 500
Počet čb ilustrací	cca 3 000
Barevná příloha	8–16 stran v každém svazku
Formát	A5; 2 sloupcová sazba
Počet hesel	cca 42 000
Průměrná délka hesla	6 řádků po 50 typech

Časový harmonogram

Zahájení prací	září 1998
Autorské práce	průběžně, ukončení prosinec 2002
Redakční práce	průběžně, prosinec 2003
Vydání 1. svazku	2001
Vydání 8. svazku	prosinec 2004

