

Některá omezení využitelnosti syrovátky jako dekontaminačního média

Markéta SEQUENSOVÁ, Ivan LANDA
Fakulta životního prostředí, ČZU, Praha
marketasq@seznam.cz, landa@fzp.cz

Abstrakt

Sanační technologie využívající syrovátky jsou běžně ověřovány nejen v zahraničí, ale i v ČR. V laboratorních podmínkách byla studována průniková schopnost syrovátky s cílem stanovení podmínek určujících vyprojektování sanačních systémů v závislosti na hydrogeologických podmínkách vybrané lokality. Zajímavé je, že v laboratorních zkouškách s jemně zrnitými a středně zrnitými písky je průniková schopnost syrovátky za daných testovaných podmínek vyšší než nanoželeza a nižší (což se očekávalo) než v případě chloridových iontů.

ÚVOD

S ohledem na skutečnost, že v rámci systematických sanačních prací byly klasickými sanačními metodami vyčištěny téměř všechny těmito metodami sanovatelné lokality, je pozornost a rozpracování nových sanačních postupů, které by zrychlily a hlavně zlevnily očistné práce na ekologických zátěžích, kde je stávající dynamika sanací relativně nízká. Proto je věnována pozornost rozpracování a ověření nových postupů, např. využití nanočástic a v našem případě i syrovátky.

Syrovátka¹ se používá v rámci biologické reduktivní dechlorace (BRD), což je sanační metoda založená na anaerobní biodegradaci chlorovaných organických látek. Chlorované uhlovodíky jsou vysoce oxidované látky, které je řada anaerobních mikroorganismů schopna využívat jako akceptor elektronu při metabolických procesech a postupně transformovat až na netoxické látky. Princip metody BRD spočívá v aplikaci organického substrátu do kontaminované zvodně s cílem vytvořit reaktivní zónu (princip bioreaktor in-situ), v níž dotovaný organický substrát slouží jako zdroj uhlíku pro autochtonní mikroflóru. V průběhu rozkladu dotovaného do horninového prostředí substrátu dojde k vyčerpání kyslíku (vznik anaerobních podmínek) z vodného prostředí. Tím vzniknou anaerobní podmínky vhodné pro účinnou reduktivní anaerobní mikrobiální dechloraci. Při dotaci substrátu se využívá buď tlaková či gravitační infiltrace do speciálních vrtů nebo v případě aktivních clon (bariér) přímo do její aktivní části (ESTCP, 2002; MŽP, 2007).

Organické substráty používané pro podporu dehalogenace a vzniku anaerobních podmínek tvoří vedlejší produkty zpracování mléka a mléčných výrobků (syrovátka) a nebo „čistě“ chemické látky (sloučeniny). Do první kategorie patří např. rychle biologicky rozložitelné látky jako je syrovátka. Využívají se i melasa, silážní šťáva a kvasničný extrakt. Mohou se využívat i látky s vyšším poločasem rozkladu, jako jsou sušená syrovátka, chitin a organické mulče aj.. Druhá kategorie zahrnuje například laktát, propionát, vodík, ethanol, methanol a emulgované jedlé oleje (Macháčková, 2005). Přitom např. ethanol při denitrifikaci in situ, byl v ČR poprvé využit na lokalitě Nový Bydžov v roce 1991-1992 (Landa I., Tůma W., 1996).

Syrovátka se používá čerstvá a nebo sušená ve formě 5-50% vodného roztoku. Je dobré ji aplikovat s frekvencí několikrát ročně, doba setrvání preparátu ve zvodni je 1-12 měsíců (Henry, 2004 in MŽP 2007). Je prokázáno, že doba transformace chlorovaných uhlovodíků při aplikaci syrovátky závisí na schopnosti jejího průniku do zvodně tj. na propustnosti kolektoru, a dále pak na rychlosti rozvoje autochtonní dechlorující mikroflóry. Významná je i koncentrace chlorovaných uhlovodíků, které jsou buď volné a nebo vázány na zeminu. Uvádí

¹ Syrovátka je tekutina zbývající po sražení mléka při sýření (syrovátka sladká) nebo při výrobě tvarohu kysáním (syrovátka kyselá). Obsahuje vodu, mléčný cukr, bílkoviny, mléčnou kyselinu, vitamíny skupiny B.

se, že čas, za který proběhne dechlorace znečištění se pohybuje od 16 do 48 měsíců (MŽP, 2007). Podle zkušeností ze sanačních prací se domníváme, že rozhodující jsou i přijaté sanační limity, které buď vedou ke zkrácení či naopak prodloužení sanačních prací.

Hlavní kritéria pro vyprojektování účinných sanačních systémů jsou v první řadě hydrogeologické, geochemické a biologické podmínky. Nejvýznamnější jsou hodnoty rychlosti proudění, mocnost kolektoru, vliv přetékání, vzdálenost k recipientu, migrační parametry (rozptyl, sorpce), hydrochemické podmínky (pH, Eh, složení vody) včetně přítomnosti organických látek, mikrobiální oživení. Jak uvádí (Macháčková, 2005) důležitý je i výběr vhodného způsobu dotace substrátu (syrovátky), dostupnost a obslužnost lokality a finanční možnosti investora.

Syrovátku při biologické reduktivní dechloraci lze využít nejen pro chlorované uhlovodíky, ale i Cr⁶⁺. Zkušenosti z lokality Emerville v Kalifornii, kde byla využita syrovátka k čištění podzemní vody znečištěné šestimocným chromem uvádí např. Rynk (2004).

Historie

Provozní testování metody podporované reduktivní dehalogenace bylo v ČR poprvé zahájeno zřejmě v roce 2000. Technologie byla ověřována např. na starých ekologických zátěžích Monroe Hodkovic, ABB Jablonec, Technolen Lomnice, Autodíly Jablonec a Polygraph Blatná (MŽP, 2007). Detailní výsledky prací, které by umožnily přesně vyhodnotit obecně platné zkušenosti však nejsou zatím k dispozici.

Z analýzy výše uvedené literatury vyplývá, že BRD může být za určitých podmínek ekonomicky výhodnější a technologicky méně náročná než jiné sanační metody (např. sanační čerpání). V současnosti se jedná o již prověřenou sanační technologii, aplikovanou ve světě na více než 500 lokalitách, která má při dodržení technologických postupů dobrou sanační účinnost (MŽP, 2007).

Nevýhody

Nevýhodou této technologie je, že je relativně náročnější na dobu sanace, minimální doba je dva roky. Také z hlediska monitorování se jedná o náročnější technologii, neboť je třeba sledovat větší počet parametrů. Při výběru heterotrofního substrátu pro úpravu redoxních podmínek v podzemní vodě je třeba pečlivě zvažovat jejich vlastnosti a nejenom cenu a náklady na vlastní sanaci. Prakticky je významné, že syrovátka může obsahovat vysoký podíl fosfátů, vápníku, síranů a dalších organických solí, které mohou způsobit dodatečné zatížení podzemní vody (Matějů, 2008). Zkušenosti (Landa, 1992) ukazují, že při aplikaci organických substrátů může dojít k namnožení i patogenních mikroorganismů, které je nutno následně, zvláště v případě lokalit v blízkosti zdrojů pitné vody, eliminovat, např. čerpanou vodu je nutno ozonizovat, využívat UV záření atp.. Látky používané ke stimulaci BRD jsou z pohledu vodního zákona tzv. závadné a pro jejich aplikaci do kolektoru je tedy nutné získat výjimku příslušného vodohospodářského úřadu.

METODIKA

Pro testování průnikových schopností (migračních vlastností) syrovátky byly použity kolonové zkoušky. Testování proběhlo na dvou typech zemin a to na jemně zrnitých (vzorek III) a středně zrnitých písčích (vzorek IV).

Při kolonovém experimentu byly použity skleněné válcové kolony (válece) o délce 38 cm o vnitřním průměru 4,5 cm připevněné na stojanu. Dno kolony bylo opatřeno skelnou tkaninou, na kterou byla nasypána přibližně centimetrová vrstva skleněných kuliček o průměru 5 mm.

Na takto připravený základ byla uložena 18 cm vysoká vrstva zeminy v případě vzorku III V případě vzorku IV byla vysoká 16 cm. Různé výšky zemin byly experimentálně na základě předchozích zkušeností. Byly voleny tak, aby průtočné množství nabývalo hodnot, které umožňují průběžné měření tj. aby voda neprotékala příliš rychle nebo pomalu. Při zásypu a zhutňování byla zemina nasypána do vrstvy vody, tak aby byla zajištěna dobrá saturace a tím se omezilo přítomnost vzduchových bublin, které zkreslují dynamiku proudění. Navíc tím bylo vyloučeno případné zvrstvení vlivem rozdílné rychlosti sedimentace různě velkých částic. Na takto připravenou vrstvu zeminy byla po tyčince nalita odstátá voda (odstátá pitná voda z vodovodu) do výšky 34 cm ode dna kolony tak, aby nedošlo ke zvíření částic a k nežádoucímu vzniku vrstvičky jemných částic na povrchu testovaného vzorku zeminy.

V definované konstantní výšce nad povrchem náplně byla udržována hladina přiváděné kapaliny, která zajišťovala stálý tlak na náplň kolony. Kapalina byla doplňována z kádiny ve výšce 40 cm nad kolonou. Proteklá kapalina byla zachytávána pod kolonami do kádín a čerpadlem přiváděna opět na vstup do systému. Tak bylo zachováno co nejkonstantnější složení systému. Pro každou kolonu byly použity cca 3 litry vody, které protékaly systémem do doby, dokud průtok nebyl konstantní. Poté byla voda v koloně nad vrstvou zeminy vypuštěna a nahrazena roztokem chloridu sodného o koncentraci 1g/l. Jde o prakticky se nesorbující stopovač, který se používá pro jednoduchost určení koncentrace (na základě vodivosti), nízké pořizovací náklady a jednoduchost přípravy aplikačního roztoku.

Po konstrukci koncentračních křivek chloridů (změna koncentrace v čase) byl do kolony stejným způsobem impulsně (jednorázově) aplikován roztok syrovátky o koncentraci 5 g/l (Obr.1). Použitá koncentrace odpovídala hodnotám používaným v praxi sanačních prací. K přípravě roztoku syrovátky byla použita sušená syrovátka, kdy byl roztok připraven v baňce o objemu 500 ml tak, aby došlo k úplnému převedení sušené syrovátky do roztoku. Roztok syrovátky byl cca 10 minut homogenizován ultrazvukem. Objem dotačního roztoku byl 400 ml a po jeho protečení kolonou byl obnoven přítok původního cirkulátu. Roztok proniklý kolonou byl zachytáván v odměrného válci. Průběžně byla měřena doba, za kterou proteklo 10 ml roztoku. Prodlevy mezi jednotlivými měřeními byly minimální, obzvláště v počáteční fázi testu. Zachycený objem byl poté přelit do předem zvážených baňek o objemu 50 ml a zvážen, což umožnilo následně dopočítat hodnoty průtoku. Z každého zachyceného vzorku bylo napipetováno 5 ml do 50 ml baňky a zbytek byl dolit demi vodou, teprve takto zpracované vzorky bylo možno podrobit analýze TOC přímo v laboratoři.

VÝSLEDKY A DISKUSE

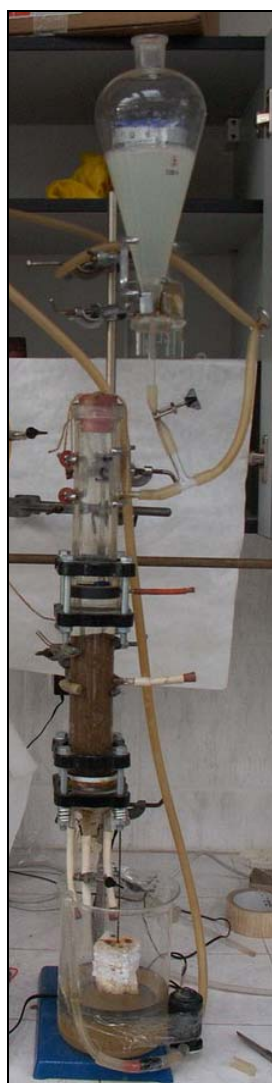
Výsledky měření jsou na obr. 2 a 3, na nichž jsou patrné změny koncentrace chloridů a syrovátky v čase po jejich průtoku kolonou se vzorkem zeminy III a IV (jemnozrnné a středně zrnité písky). Z křivek je patrné, že zatímco dotační roztok syrovátky měl koncentraci 5 g/l, maximální naměřená koncentrace na výstupu z kolony byla u obou vzorků přibližně shodná. U vzorku zeminy III dosahovala 3,5 g/l a u zeminy IV pak 3,4 g/l. V případě zeminy III se koncentrace TOC po ukončení dotace roztoku a obnovení přítoku cirkulátu (pitné vody) ustálila cca za 25 minut na hodnotě 0,009 g/l, tedy téměř na původní hodnotě TOC před dotací syrovátky. V případě zeminy IV se hodnota TOC ustálila za cca 20 minut na 0,043 g/l (pozařová hodnota TOC před dotací syrovátky byla 0,007g/l).

ZÁVĚR

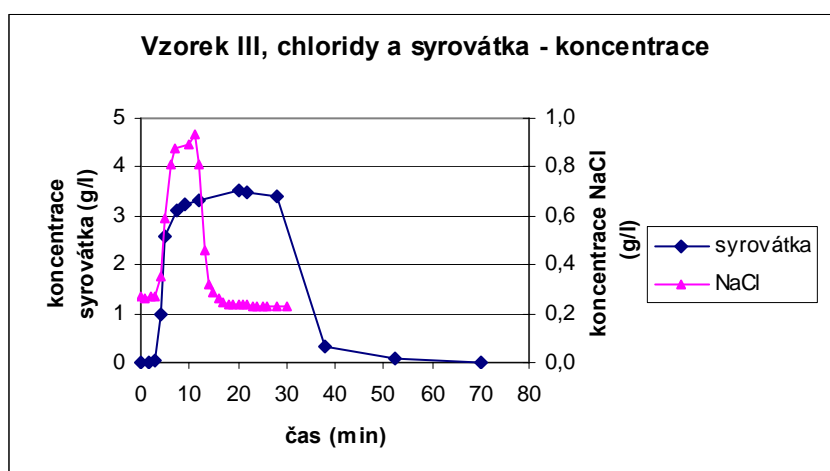
Z uvedených testů vyplývá prakticky velmi významná skutečnost a to, že syrovátka v daných testovaných případech prošla zeminou výrazně lépe než nanoželezo, avšak stále o něco hůře

než nesorbující se chloridy. Tento poznatek nebyl před zahájením testů předpokládán, neboť se očekávalo, že nanoželezo díky menší velikosti částic oproti molekulám organických sloučenin tvořících syrovátku, bude vykazovat výrazně vyšší průnikovou schopnost. Znamená to, že za stejných hydrogeologických atp. podmínek bude průnik syrovátky větší tj. na větší vzdálenost než průnik nanoželeza.

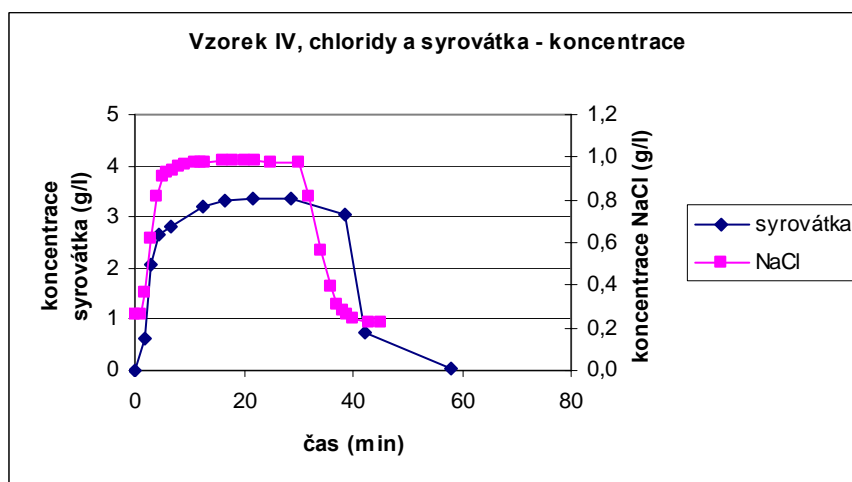
Předběžné výsledky ukazují, že syrovátka bude procházet středně zrnitými a jemně zrnitými zeminami řádově lépe než nanoželezo, avšak stále o něco hůře než chloridy, které jsou obecně považovány oproti syrovátce za látky s výrazně nižší sorpční schopností. Vezmeme-li v úvahu i skutečnost, že účinnost nanoželeza v horninovém prostředí díky „stárnutí“ při sanaci relativně rychle klesá (uvádí se, že poklesne téměř na nulové hodnoty za cca 1 – 2 měsíce) a jeho cena je vysoká a dostupnost ve větších množstvích nanoželeza zatím na trhu je výrazně nízká, pak lze považovat další výzkumné práce s využitím syrovátky za perspektivnější.



Obr. 1. Dotace roztoku syrovátky do kolony



Obr. 2. Koncentrační křivky chloridů a syrovátky ve vzorku III.



Obr. 3. Koncentrační křivky chloridů a syrovátky ve vzorku IV.

Poděkování

Děkujeme vedení Ústavu chemie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze za možnost provádět experimenty v jejich laboratořích a především Ing. Petru Benešovi za metodickou pomoc.

Literatura

- Landa, I. (1992): Využití metod denitrifikace in situ s využitím ethanolu. Lokalita Nový Bydžov.- MS Ecoland
- Landa I., Tůma W. (1996): Využití metod in situ.- časopis EKO, Ekologie a společnost, č.4
- Macháčková, J. (2005): Biologická reduktivní dehalogenace chloroethenů in situ. Dostupné z: http://centrum-sanace.cs.cas.cz/index.php?content=publication/s1_machackova.pdf&lang=cs%20-
- Matějů, V. (2008): Využití přirozené atenuace při sanacích starých ekologických zátěží. [cit. 2008-02-14].Dostupné z: <http://www.waste.cz/waste.php?clanek=02-05/sanace-atenuace.htm>
- Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst. MŽP, 2007. Dostupné z: [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJGFKKCVTC/\\$FILE/MP_reduktivni_tehnologie_def.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJGFKKCVTC/$FILE/MP_reduktivni_tehnologie_def.pdf)
- Rynk, R. (2004): Bioremediation with cheese whey, v BioCycle, vol. 45, no. 2, s. 26-28.
- Technical Protocol for Using Soluble Carbohydrates to Enhance Reductive Dechlorination of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons. Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP), USA, 2002. Dostupné z: <http://www.estcp.org/viewfile.cfm?doc=CU-9920-PR-01.pdf>